

УДК 666.76

МУЛЛИТОКОРУНДОВЫЙ ОГНЕУПОР НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО ВЫСОКО- ГЛИНОЗЕМИСТОГО ШАМОТА

А.С. Рыщенко

Аспирант

Кафедра охраны труда и окружающей среды*

Контактный тел.: 050-401-37-07

E-mail: Vash.84@mail.ru

Т.Д. Рыщенко

Кандидат технических наук, доцент, декан
градостроительного факультета

Харьковская национальная академия городского
хозяйства

ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 707-33-14, 095-770-60-53

Я.Н. Питак

Доктор технических наук, профессор, заместитель
заведующего кафедрой

Кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и
эмалей*

Контактный тел.: (057) 707-63-92

E-mail: pyarn1@rambler.ru

*Национальный технический университет "Харьковский
политехнический институт"

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Розглянуто процес виробництва вогнетривкого матеріалу і високоглиноземистого шамоту. Проведено дослідження по отриманню шамоту, вибору його оптимального гранулометричного складу

Ключові слова: мулітокорундовий, високоглиноземистий, шамот

Рассмотрен процесс производства муллитокорундового огнеупорного материала и высокоглиноземистого шамота. Проведены исследования по получению шамота, подбору его оптимального гранулометрического состава

Ключевые слова: муллитокорундовый, высокоглиноземистый, шамот

The processes of production of mullite corundum refractory material and high alumina chamotte are considered. The researches to obtaining of chamotte, selection of his optimal granulometric composition were carrying out

Key words: mullite corundum, high alumina, chamotte

1. Введение

Существующее положение в экспортной конъюнктуре металлопродукции, где весомая доля экспорта приходится на продукцию низкого разделения (сырье и полуфабрикаты), определило главное стратегическое направление развития металлургии – повышение конкурентоспособности продукции за счет улучшения ее качества, уменьшения энерго- и материалоемкости производства, использования новых технологических решений.

В значительной степени на качество получаемого стального слитка влияет качество огнеупорных изделий, употребляемых при выплавке и разливе стали.

Учитывая стратегическое направление развития горно-металлургического комплекса Украины – повышение качества металла, который выплавляется, и технической характеристики металлопродукции, задача улучшения качества применяемых огнеупорных материалов является актуальной. Учитывая

современную проблему острого дефицита топливно-энергетических ресурсов в Украине, и нехватку дорогостоящего сырья, является целесообразным изготовление муллитокорундовых изделий с использованием отечественного сырья [1 – 5].

Для усовершенствования производства муллитокорундовых огнеупоров предложено использование более качественного сырья, высокоглиноземистого шамота собственного производства, что позволит повысить плотность и прочность изделий.

2. Экспериментальная часть

Поскольку при производстве муллитокорундовых огнеупоров используется привозной шамот марки МКС-72, для снижения себестоимости готовой продукции и для использования огнеупорной глины местного месторождения было решено синтезировать высокоглиноземистый шамот, отвечающий требованиям шамота марки ШМК-77.

Таблица 2

Сравнительная характеристика полученного высокоглиноземистого шамота и шамота марки МКС-72

Свойство	МКС-72	Полученный высокоглиноземистый шамот
Массовая доля, %		
Al ₂ O ₃ , не менее	72	79
Fe ₂ O ₃ , не более	1,5	1,1
Дополнительная линейная усадка при температуре 1600°С, %, не более	3,0	1,0
Прочность при сжатии, МПа	30	34
Огнеупорность, °С	1730	1800
Температура начала размягчения, °С	1500	1630
Водопоглощение, %	5	4

В качестве исходных сырьевых материалов для получения высокоглиноземистого шамота были использованы глина огнеупорная марки ДН-1 и технический глинозем марки Г-00. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	п.п.л.
Глина огнеупорная ДН-1	51,59	32,25	0,74	0,78	2,45	1,05	1,19	0,01	9,94
Технический глинозем марки Г-00	0,02	99,74	0,02	0,02	0,16	0,02	–	–	0,02

Технология получения высокоглиноземистого шамота. Огнеупорную глину предварительно измельчали в фарфоровой мельнице с уралитовыми шарами до остатка на сите 006 не более 5 мас. %. Далее проводили тонкий помол технического глинозема до крупности зерен ниже 2 – 3 мкм при ограниченном количестве крупных зерен (крупнее 3 – 5 мкм). Сырьевую смесь готовили совместным перемешиванием в течение 1 часа. Полученную сырьевую смесь брикетировали в виде образцов – цилиндров диаметром и высотой 20 мм.

Обжиг брикетов проводили в силитовой лабораторной печи при температуре 1550°С и изотермической выдержке при максимальной температуре 2 часа.

После обжига полученные брикеты измельчали на щековой дробилке.

Фазовый анализ полученного высокоглиноземистого шамота определяли на дифрактометре ДРОН-3М. Штрих-рентгенограмма шамота приведена на рис. 1.

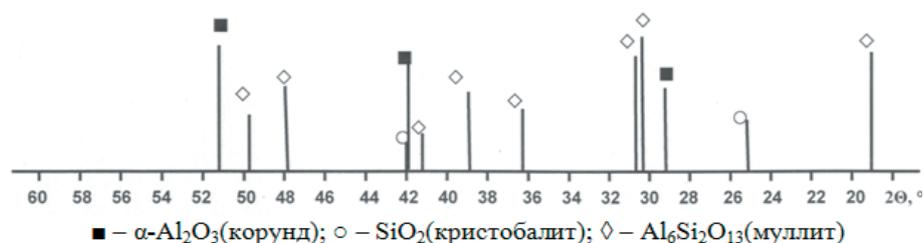


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма высокоглиноземистого шамота

Установлено, что основными фазами полученного высокоглиноземистого шамота являются муллит Al₆Si₂O₁₃, корунд α-Al₂O₃ и высокотемпературный кристобалит SiO₂.

Сравнительная характеристика свойств полученного высокоглиноземистого шамота и используемого в настоящее время шамота марки МКС-72 приведена в табл. 2.

Таким образом, на основе данных табл. 2 установлено, что полученный высокоглиноземистый шамот отвечает требованиям, предъявляемым к шамоту марки ШМК-77.

При проведении экспериментов в качестве связки использовалась глина марки ДН-1. Перед проведением экспериментов для более равномерного распределения глины между частичками шамота ее подвергали одновременному подсушиванию и размалыванию в сушильном барабане до остатка на сите 006 не более 1 мас. %.

В качестве наполнителя использовался полученный высокоглиноземистый шамот.

Состав шихты для получения муллитокорундового огнеупорного материала: 90 масс. % высокоглиноземистого шамота и 10 масс. % глины ДН-1.

Поскольку высокоглиноземистые изделия с содержанием глины-связки в количестве 0 – 20 масс % готовя по многоступенчатой технологии, в результате чего свободный кремнезем глины и глинозем крупных зерен наполнителя разрыхляют изделия, образуя

вторичный муллит, то для предупреждения разрыхления к глине-связке необходимо добавлять достаточное количество тонкомолотой фракции высокоглиноземистого наполнителя или дисперсного глинозема. В этом случае образование вторичного муллита также происходит, но без разрыхления изделий, поскольку последнее компенсируется усадкой тонкодисперсной массы.

В состав массы тонкомолотый технический глинозем вводили в количестве 7 масс. % свыше 100%. Образцы изготавливались методом полусухого прессования.

Для увлажнения шихты до влажности 4% использовался стандартный раствор ЛСТ.

Нами предложен следующий 3-х фракционный состав шамота: фракция с размером зерен 3 – 2 мм, фракция с размером 2 – 0,5 мм, фракция с размером зерен < 0,5 мм.

Оптимизация количественного соотношения фракций наполнителя проводилась с помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента [6 – 7].

Для описания зависимости свойств изделий от количественного соотношения фракций наполнителя использовали полином неполного третьего порядка. Оптимизацию проводили за следующими критериями: прочность при сжатии, открытая пористость, кажущаяся плотность [8 – 10].

Для расчета поверхности оптимизации использовалась программа Statistica 7.0.

Матрицы планирования экспериментов по критериям прочность при сжатии, открытая пористость, кажущаяся плотность приведены в табл. 3 – 5.

Таблица 3

Матрица планирования эксперимента для оптимизации прочности при сжатии

Коэффициент полинома	Фракции наполнителя			Предел прочности при сжатии, МПа
	x ₁ (3 – 2 мм)	x ₂ (<0,5 мм)	x ₃ (2 – 0,5 мм)	
η ₁	1	0	0	30
η ₂	0	1	0	38,8
η ₃	0	0	1	40,3
η ₁₂	0,5	0,5	0	43,3
η ₂₃	0,5	0	0,5	50,7
η ₁₃	0	0,5	0,5	48
η ₁₂₃	0,33	0,33	0,33	53,9

Таблица 4

Матрица планирования эксперимента для оптимизации открытой пористости

Коэффициент полинома	Фракции наполнителя			Открытая пористость, %
	x ₁ (3 – 2 мм)	x ₂ (<0,5 мм)	x ₃ (2 – 0,5 мм)	
η ₁	1	0	0	17,8
η ₂	0	1	0	16,2
η ₃	0	0	1	15,4
η ₁₂	0,5	0,5	0	16,7
η ₂₃	0,5	0	0,5	16
η ₁₃	0	0,5	0,5	16,6
η ₁₂₃	0,33	0,33	0,33	16,1

По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, которые отображают зависимость свойств муллитокорундовых образцов от количественного соотношения фракций наполнителя (шамота).

Таблица 5

Матрица планирования эксперимента для оптимизации кажущейся плотности

Коэффициент полинома	Фракции наполнителя			Кажущаяся плотность, г/см ³
	x ₁ (3 – 2 мм)	x ₂ (<0,5 мм)	x ₃ (2 – 0,5 мм)	
η ₁	1	0	0	2,48
η ₂	0	1	0	2,26
η ₃	0	0	1	2,13
η ₁₂	0,5	0,5	0	2,32
η ₂₃	0,5	0	0,5	2,21
η ₁₃	0	0,5	0,5	2,29
η ₁₂₃	0,33	0,33	0,33	2,28

Уравнения регрессий, а также построенные по результатам выполненных расчетов и математической обработки данных симплексные диаграммы «состав – свойство» с проекциями линий одинакового уровня для прочности при сжатии, открытой пористости и кажущейся плотности образцов приведены на рис. 2 – 4.

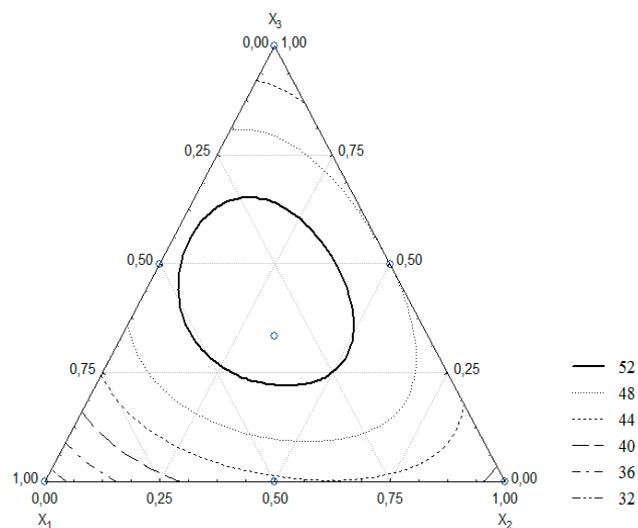


Рис. 2. Диаграмма «состав – прочность при сжатии» муллитокорундовых изделий, МПа

Уравнение регрессии имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma = & 30 \cdot X_1 + 38,8 \cdot X_2 + 40,3 \cdot X_3 + 35,6 \cdot X_{12} + \\ & + 62,2 \cdot X_{13} + 33,8 \cdot X_{23} + 78,6 \cdot X_{123} \end{aligned}$$

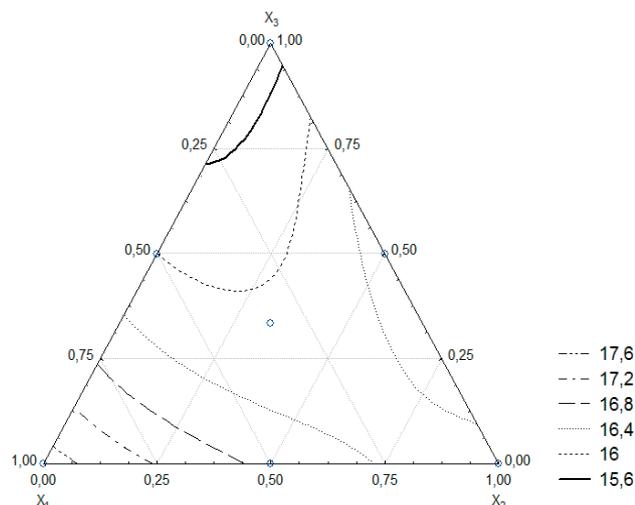


Рис. 3. Диаграмма «состав – открытая пористость» муллитокорундовых изделий, %

Уравнение регрессии имеет вид:

$$Y_p = 17,8 \cdot X_1 + 16,2 \cdot X_2 + 15,4 \cdot X_3 - 1,2 \cdot X_{12} - 2,4 \cdot X_{13} + 3,2 \cdot X_{23} - 8,7 \cdot X_{123}$$

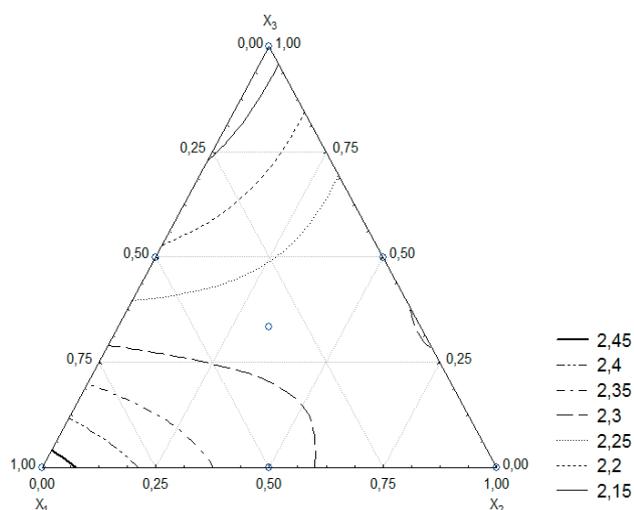


Рис. 4. Диаграмма «состав – кажущаяся плотность» муллитокорундовых изделий, г/см³

Уравнение регрессии имеет вид:

$$Y_p = 2,48 \cdot X_1 + 2,26 \cdot X_2 + 2,13 \cdot X_3 - 0,2 \cdot X_{12} - 0,38 \cdot X_{13} + 0,38 \cdot X_{23} + 0,33 \cdot X_{123}$$

Из результатов расчета видно, что для получения высокоглиноземистых муллитокорундовых изделий высокой прочности, плотности и однородности, необходима смесь, которая состоит из трех фракций наполнителя со следующим количественным соотношением размеров зерен:

- фракция 3 – 2 мм – 10 – 40%
- фракция 2 – 0,5 мм – 10 – 50%
- фракция < 0,5 мм – 30 – 60%

Именно такое соотношение смежных фракций наполнителя обеспечивает изделиям прочность при сжатии более 50 МПа, кажущуюся плотность более 2,22 г/см³ и открытую пористость менее 16%.

Все дальнейшие исследования муллитокорундовых изделий выполнялись с учетом оптимального гранулометрического состава наполнителя.

Таким образом, шихта для изготовления высококачественного муллитокорундового огнеупора должна состоять из таких материалов:

- высокоглиноземистый шамот марки ШМК-77 – 90 мас.%
- со следующим соотношением смежных фракций наполнителя:
 - фракция 3 – 2 мм – 15 ± 5%
 - фракция 2 – 0,5 мм – 35 ± 5%
 - фракция < 0,5 мм – 50 ± 5%
- глина огнеупорная Новорайского месторождения марки ДН-1 – 10 мас.%
- тонкоизмельченный технический глинозем марки Г-00 – 7 мас.% сверх 100%
- ЛСТ до влажности 4%.

Полученный методом полусухого прессования и обожженный при температуре 1500°С муллитокорундовый огнеупор характеризуется следующими техническими свойствами (табл. 6)

Таблица 6

Основные технические характеристики полученного огнеупорного материала

Параметр	Значение	
	заводские изделия	исследованные изделия
Массовая доля Al ₂ O ₃ , мас. %	72	79
Предел прочности, МПа		
при сжатии	30	52
при изгибе	18	34
Огнеупорность, °С	1730	1800
Температура начала деформации под нагрузкой 2 МПа, °С	1500	1630
Дополнительная усадка при 1600°С (выдержка 2 часа), %	1	1
Открытая пористость, %	18	16

3. Выводы

В результате проведенных математических и экспериментальных исследований можно сделать такие выводы:

- оптимизирован фракционный состав высокоглиноземистого шамота для изготовления огнеупорных изделий,
- с использованием синтезированного высокоглиноземистого шамота (марки ШМК-77) разработаны составы и технология муллитокорундового огнеупора.

Литература

1. Семченко Г.Д. Вогнетривкі вироби для футерування теплових технологічних агрегатів [Текст]: навч. посіб. / Г.Д. Семченко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – 176 с.
2. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок [Текст]: Справочное издание: В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров / И.Д. Кашеев и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 663 с.
3. Перепелицын В.А., Грищенко Е.Е. Классификация свойств огнеупоров [Текст] / В.А. Перепелицын, Е.Е. Грищенко // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 25.
4. Кашеев И.Д. Химическая технология огнеупоров [Текст]: учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
5. Лифшиц М.А. Огнеупоры в черной металлургии [Текст] / М.А. Лифшиц. – М.: Металлургия, 1990. – 267с.
6. Рыщенко А.С. Оптимизация составов масс муллитокорундовых стопорных трубок с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента [Текст] / А.С. Рыщенко, Я.Н. Питак, И.А. Остапенко // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2010. – Вип. 22. – С. 38 – 43.
7. Рыщенко А.С. Оптимизация составов масс огнеупоров на основе муллитокорунда различного зернового состава и спеченного корунда [Текст] / А.С. Рыщенко, Я.Н. Питак, В.А. Гончарова // II международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», (Харьков, 23 – 24 марта 2011 г.) / НТУ «ХПІ»: тезисы докладов. – Х., 2011. – С. 14.
8. Ахназарова С.Л. Методы оптимизация эксперимента в химической технологии [Текст] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 328 с.
9. Семенов С. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии [Текст]: учебно-методическое пособие./ С.А. Семенов. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2001 г. – 93 с.
10. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 2009. – 279с.