

Ю. В. Харибіна, Я. М. Пітак, О. Я. Пітак  
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”,  
кафедра технології кераміки вогнетривів, скла та емалей

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗВИПАЛЬНИХ МУЛІТОКОРУНДОВИХ ВОГНЕТРИВІВ

© Харибіна Ю. В., Пітак Я. М., Пітак О. Я., 2015

Показано перспективи розроблення безвипальних мулітокорундових вогнетривів для одержання високоякісних конкурентоспроможних вогнетривів для теплових агрегатів. Досліджено і проаналізовано результати експерименту. Показано, як впливає ортофосфорна кислота на властивості зразків мулітокорундових вогнетривів після термообробки та високотемпературного випалу. Встановлено, що перспективним для отримання безвипальних високоглиноземистих вогнетривів з підвищеними експлуатаційними властивостями є застосування ортофосфорної кислоти як зв'язувального компонента та вогнетривкої глини як глинистої складової.

**Ключові слова:** безвипальні мулітокорундові вогнетриви, вогнетривка глина, каолін, спечений корунд, ресурсозбереження.

The prospects of the unburnt mullite-corundum refractories development for competitive refractory materials for thermal units are shown. The results of the experiment were investigated and analyzed. The influence of orthophosphoric acid on the properties of mullite-corundum refractory samples after heat treatment and high-temperature firing was shown. It was established that orthophosphoric acid as a phosphate binder component and refractory clay as a clay component are considered to be the most promising components for unburnt high-alumina refractories with high performance properties.

**Key words:** unburnt refractories, refractory clay, sintered alumina, orthophosphoric acid, resource conservation.

**Вступ.** Технічний поступ у виробництві вогнетривких матеріалів сьогодні набув динамічного розвитку. Однією з причин цього є конкретна зацікавленість підприємств і фірм, які займаються випуском продукції для металургії. Сучасна концепція розвитку вогнетривкої галузі загалом полягає в переході на виробництво ресурсощадних вогнетривів нового покоління, що відрізняються підвищеною екологічною безпекою і зносостійкістю, а також підвищують якість кінцевої продукції. У зв'язку з цим реконструкція вогнетривкового виробництва в напрямку організації виробництва таких вогнетривів має актуальне значення, особливо зараз, в умовах енергетичної та економічної кризи [1].

Доцільність створення вогнетривів нового покоління зумовлена насамперед зростаючими вимогами споживачів, а також необхідністю поліпшення умов служби вогнетривів. Ці вогнетриви повинні забезпечувати також зниження енергетичних витрат. Ресурсозбереження під час виробництва та застосування вогнетривів досягають зниженням енергетичних, матеріальних і трудових витрат. У світовій практиці значну увагу звертають на розширення застосування нових високоякісних вогнетривів різного складу.

Основною метою вогнетривкої галузі промисловості України є забезпечення металургії, енергетичної, хімічної, будівельної індустрії якісними вітчизняними вогнетривами. Роль вогнетривких виробів у сучасних технологіях дуже важлива, тому розроблення та освоєння нових

вогнетривів здійснюються одночасно із впровадженням нових технологічних процесів. Рентабельність металургійних, будівельних технологій різко зростає з підвищенням терміну служби вогнетривкого футерування, оскільки процес виготовлення і заміни на нове доволі дорогий [2].

Сьогодні існує велика кількість вогнетривких матеріалів, які відповідають високим вимогам споживачів, але загалом очевидна тенденція до застосування дешевших сировинних матеріалів для виробництва вогнетривких і термостійких матеріалів, які здатні утримувати необхідні експлуатаційні характеристики [3].

Тому сьогодні триває активний пошук методів збільшення стійкості футерування теплових агрегатів з одночасним підвищенням ефективності його використання.

**Постановка задачі.** Об'єктом дослідження у цій роботі є розроблення ефективних складів безвипальних високоглиноземистих вогнетривів, які дадуть змогу знизити швидкість зносу робочого футерування теплових агрегатів з метою підвищення терміну служби вогнетривів, а також скорочення питомих витрат на їх виробництво.

Пріоритетним напрямом у зниженні питомих витрат на вогнетриви є розвиток вогнетривких матеріалів на основі альтернативних джерел сировини, що є більш дешево і доступно за нинішніх умов економічної та енергетичної кризи нашої країни.

Високоглиноземисті вогнетриви є одними з найвикористовуваніших вогнетривів, вживаних для кладки різних теплових агрегатів. Традиційні високоглиноземисті вогнетривкі матеріали не завжди відповідають сучасному рівню вимог до їх надійності і довговічності.

Допомогти вирішити це завдання має виробництво нових безвипальних вогнетривів на основі бою мулітокорундових виробів, з використанням глинистого і фосфатного зв'язуючих. У виробництві мулітокорундових вогнетривів беруть за основу глинозем або боксит, що не завжди сприяє отриманню високоякісних вогнетривів.

Безвипальні вогнетривкі вироби на фосфатних зв'язках мають доволі високі вихідні фізико-механічні характеристики без застосування високотемпературного випалу. Властивості вогнетривких виробів за первинної термообробки за температур до 400 °С під час їх виробництва забезпечують необхідні щільність, монтажну міцність та пористість вогнетривких виробів [1, 4].

Одним з перспективних напрямків у розвитку виробництва вогнетривких виробів є розроблення безвипальних високоглиноземистих вогнетривів на фосфатних зв'язках. Для виготовлення таких вогнетривів виключається високотемпературний випал, скорочуються технологічні витрати і собівартість кінцевої продукції. За своїми експлуатаційними властивостями безвипальні вогнетриви на фосфатних зв'язках не тільки не поступаються традиційним, але часто і перевершують їх [6, 7].

Однією з не менш важливих особливостей у формуванні структури вогнетривких виробів, як відомо, є глиниста сировина в складі вогнетривких мас. Глиниста складова взаємодіє з ортофосфорною кислотою вже за нормальних температур, хоча схоплювання і твердіння відбувається тільки при нагріванні. Введення в масу глинистих добавок дає змогу істотно збільшити міцність вогнетривкого бетону як після попередньої низькотемпературної термообробки, так і при температурах експлуатації. Крім того, глиниста сировина покращує формувальні властивості бетонної суміші.

Однією з характерних особливостей ортофосфорної кислоти є асоціація її молекул у складі мас, внаслідок чого утворюються стійкі водневі зв'язки. Саме утворення цих зв'язків і схильність фосфорних кислот і фосфорнокислих сполук до полімеризації і поліконденсації призводять до появи в'язучих властивостей [5].

Хімічний склад глинистого компонента, концентрація та інші фізико-хімічні характеристики фосфатного зв'язуючого визначають властивості безвипальних вогнетривких виробів. Тому вкрай важливою проблемою є вивчення впливу глинистих і фосфатних зв'язок на властивості безвипальних вогнетривів – як за нормальної температури, так і під час термообробки. Це спричинено різним механізмом твердіння, що впливає на характеристики міцності готової продукції.

Отже, розроблення складів безвипальних високоглиноземистих вогнетривів, зокрема мулітокорундових, із застосуванням як основи бою відповідних виробів, що були у використанні, є актуальним завданням. Так само необхідно отримати експериментальні дані про вплив кількості фосфатного зв'язуючого на властивості виробів як після сушки, так і після високотемпературного випалу [8, 9].

**Матеріали та методика експерименту.** З метою проведення досліджень властивостей п'яти різних складів безвипальних високоглиноземистих вогнетривів використовували спечений корунд, бій мулітокорундових виробів, глину вогнетривку марки ДН-2. Як зв'язуючу речовину застосовували ортофосфорну кислоту термічну, марки Б – технічна ( $H_3PO_4$ ). Всі склади містили: бій мулітокорундових виробів у кількості 60 мас. %, спечений корунд – 20 мас. %, глина вогнетривка – 20 мас. %. Кількість ортофосфornoї кислоти додавали понад 100 % і змінювали від 5 до 13 мас. % (склади 1–5, рис. 1–3) з кроком 2 %.

Готували масу в такій послідовності: у змішувач завантажували всі сухі компоненти і після перемішування протягом 3 хвилин масу зволожували розчином 65 % ортофосфornoї кислоти, перемішуючи до отримання однорідної маси. Загальний час приготування 7–10 хвилин. Питомий тиск формувань 30 МПа. Температура термообробки – 300 °С, температура випалу – 1380 °С.

Дослідження фазового складу виконано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М.

**Результати та їх аналіз.** Дані проведених досліджень розроблених складів мулітокорундових зразків наведено на рис. 1–3.

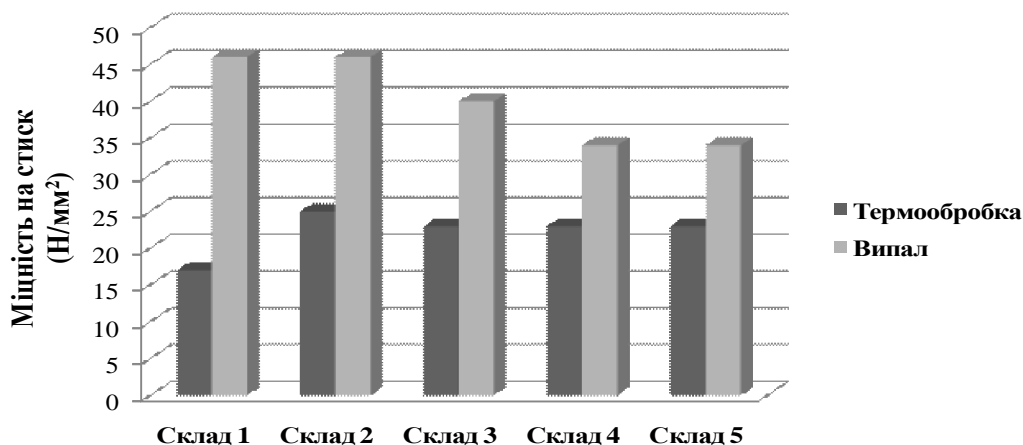


Рис. 1. Межа міцності на стиск складів мулітокорундових зразків

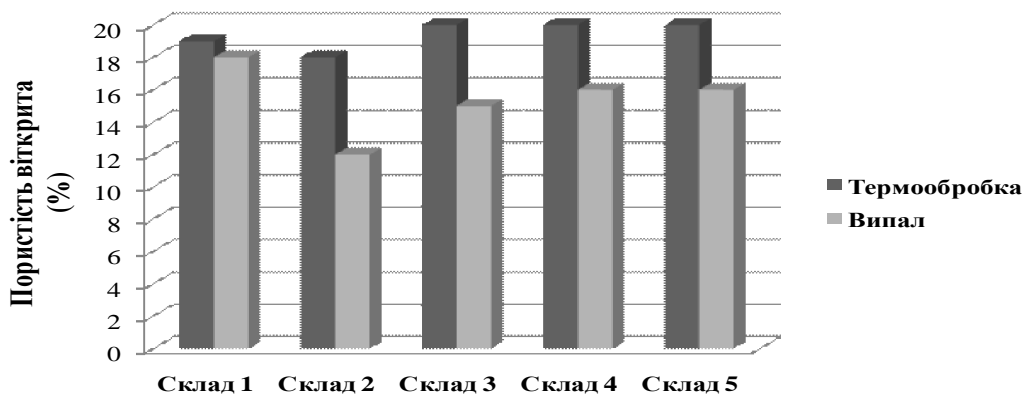


Рис. 2. Відкрита пористість складів мулітокорундових зразків

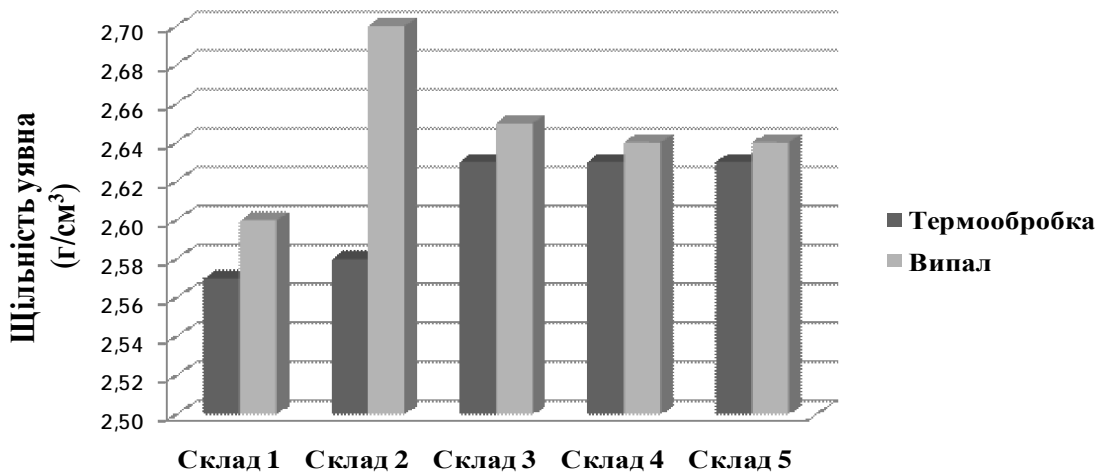


Рис. 3. Уявна щільність складів мулітокорундових зразків

Порівнюючи характеристики міцності отриманих безвипальних мулітокорундових зразків, можна зробити висновок, що максимальну межу міцності при стисненні, мінімальну пористість і максимальну уявну щільність має склад № 2, що містить 7 мас. % ортофосфорної кислоти. Найнижчі показники міцності мають склади № 4 і 5, що містять 11 і 13 мас. % ортофосфорної кислоти.

Для суміші складу № 2 було проведено рентгенофазове дослідження, результати якого наведено на рис. 4.

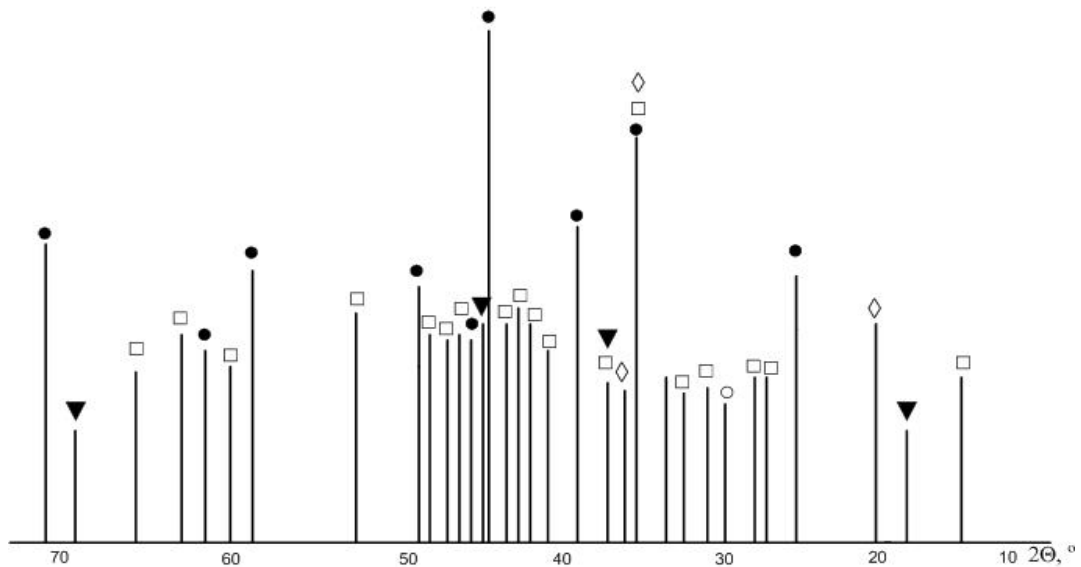


Рис. 4. Штрих-рентгенограма складу № 2 мулітокорундового зразка:

● – корунд; □ – муліт; ◇ – кристобаліт; ▼ – шпінель; ○ – кварц

Із даних, наведених на рис. 4, випливає, що отриманий вогнетривкий матеріал містить такі фази, як муліт, корунд, кристобаліт, шпінель та кварц.

Використання при виготовленні безвипальних мулітокорундових вогнетривів як основу бою мулітокорундових виробів, а також ортофосфорної кислоти як фосфатної зв'язуючої сполуки, сприяло отриманню високих фізико-механічних показників отриманих зразків мулітокорундового матеріалу.

**Висновки.** Проведені дослідження складів безвипальних мулітокорундових зразків показали, що використання бою мулітокорундових виробів, спеченого корунду, вогнетривкої глини, а також ортофосфорної кислоти відкривають перспективу отримання безвипальних мулітокорундових вогнетривів для металургійних підприємств з нижчою собівартістю.

Рентгенофазовий аналіз готових зразків мулітокорундового вогнетривкого матеріалу показав, що основними фазами є муліт, корунд, кристобаліт, шпінель, кварц, які сприяють отриманню мулітокорундових виробів із підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Застосовуючи вторинні компоненти, можна отримати вогнетривкий матеріал з високими фізико-механічними показниками за одночасного зниження витрат на виробництво безвипальних мулітокорундових вогнетривів внаслідок застосування бою мулітокорундових виробів, що є сьогодні одним із головних напрямків зниження собівартості виробництва вогнетривких матеріалів.

1. Харыбина Ю. В., Питак Я. Н., Питак О. Я. Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках // *Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – X: НТУ "ХПІ". – 2014. – № 7 (1050). – С. 141 – 146. 2. Можжерин А. В., Мусевич В. А., Дука А. П., Маргишвили А. П., Пайвин А. А., Казаков В. В. Эволюция дизайна и стойкости футеровки 150-т сталеразливочного ковша // *Новые огнеупоры.* – 2009. – №1. – С. 5 – 14. 3. Семченко Г. Д. Вогнетривкі вироби для футерування теплових технологічних агрегатів: навч. посіб.– Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – 176 с. 4. Шаяхметов У. Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. - Уфа: РИЦ "Старая Уфа", 2001. – 150 с. 5. Соколова С. В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидрооксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2004. – № 9. – С. 29–31. 6. Кащеев И. Д. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочное издание: В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров. – М.: Интермет Инжениринг, 2000. – 663 с. 7. Очагнова И. Г. Направления развития мировой огнеупорной промышленности // *Новые огнеупоры.* – 2006.– №7. – С. 79 – 81. 8. Перепелицын В. А., Грищенко Е. Е. Классификация свойств огнеупоров // *Новые огнеупоры.* – 2004. – № 6. – С. 25. 9. Пыриков А. Н., Вильданов С. К., Лиходиевский А. В. Некоторые аспекты использования огнеупорных материалов и их отходов в промышленности // *Новые огнеупоры.* – 2010. – № 4. – С. 107– 109.