

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-112-120

^{1,*}Фетюхина Е.Г., ¹Шарова Н.В., ²Парагузов П.А.¹ООО «Прайм», г. Ульяновск

Россия, 432002, Ульяновск, ул. Кролюницкого, 13-25

2ООО «Сталкер», г. Ульяновск

Россия, 432027, г. Ульяновск, ул. Докучаева 24-6

*E-mail: kato-cat@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД И ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИСИЛИКАТОВ

Аннотация. Актуальность разработки нового способа получения формованных безобжиговых огнеупорных материалов продиктована необходимостью их импортозамещения при условии использования для их изготовления доступного сырья, а также необходимостью снижения энергозатрат и повышения экологичности производства. В этих целях были получены и испытаны образцы формованных огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высокомолекулярных полисиликатов. Отмечено, что цеолитсодержащие породы – общераспространенное полезное ископаемое, поэтому разрабатываемая технология может легко масштабироваться, в том числе на европейской части России, тогда как традиционное огнеупорное сырье сосредоточено на периферии РФ. Огнеупорные формованные изделия, полученные безобжиговым методом, могут быть востребованы в металлургической, энергетической и химической промышленности. Показано, что из цеолитсодержащей породы методом полусухого прессования можно получать формованные огнеупорные изделия. Разработан состав смеси для получения огнеупорных формованных изделий на основе цеолитсодержащей породы, высокомолекулярных полисиликатов и ортофосфорной кислоты. Определены технические характеристики полученных образцов: прочность огнеупорных изделий, плотность, огнеупорность, остаточная прочность образцов после их нагрева до температуры применения, водопоглощение и открытая пористость образцов, пределы допускаемых отклонений размеров, показатели внешнего вида изделий.

Ключевые слова: цеолитсодержащие породы, полисиликаты, огнеупоры формованные, безобжиговая технология, физико-механические свойства.

Введение. Сегодня безобжиговые методы получения огнеупорных и теплоизоляционных материалов – общемировая тенденция, связанная с необходимостью снижения себестоимости продукции и производственных энергозатрат, повышения экологичности производства при одновременном улучшении эксплуатационных характеристик огнеупоров, в связи с возрастающими потребительскими требованиями. Основная задача при разработке новых технологий получения огнеупоров – снижение удельных расходов на производство, что достигается уменьшением температуры обжига или отказом от обжига, использованием недорогих видов сырья, упрощением технологических операций [1].

Актуальность разработки нового способа получения формованных безобжиговых огнеупорных материалов продиктована экономическими причинами: необходимостью замещения импортной продукции на российском рынке продукцией российского производства с использованием местного доступного сырья. На рынке огнеупоров бокситы, магнезиты и хромовое сырье уже являются дефицитом, поэтому разработка

огнеупорных материалов на основе других видов сырья является актуальной задачей [2].

Мировое производство огнеупорных материалов и изделий по разным международным источникам оценивается на уровне 46–52 млн. т в год, причем более половины объема производства принадлежит китайской огнеупорной промышленности [3, 4]. Огнеупорная продукция наиболее востребована для процессов черной металлургии (преимущественно для доменного и сталеплавильного производства), но также и для производства строительных материалов. Огнеупорные формованные изделия применяются в промышленности для проведения металлургических процессов (плавка, отжиг, обжиг, испарение и дистилляция), конструирования печей, высокотемпературных агрегатов [5].

Производители огнеупоров, компании-гиганты, в связи с сильным истощением отечественной сырьевой огнеупорной базы, решают вопросы нехватки сырья закупкой импортного сырья, что влияет на конечную стоимость и без того недешевого продукта. В связи с этим, особую актуальность приобретает вовлечение в хозяйственный оборот, с целью производства высококачественных огнеупоров, природного сырья –

кремнеземсодержащих горных пород, в том числе, цеолитов.

Огромный потенциал и перспективу быстрой коммерциализации имеет использование в качестве основного огнеупорного сырья природных цеолитсодержащих пород. Цеолитсодержащие породы – общераспространенное полезное ископаемое, поэтому разрабатываемая технология может легко масштабироваться, в том числе на европейской части России, тогда как традиционное огнеупорное сырье сосредоточено на периферии РФ. Так, 70 % огнеупоров производится в Уральском федеральном округе [6].

Разрабатываемый способ позволяет получать формованные огнеупорные изделия на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов. Известны аналогичные огнеупорные материалы, например, пористый огнеупорный материал на основе аморфного кремнезема и алюминиевой пудры [7], футеровочный материал на основе диатомита, каолина и извести [8, 9], высокотемпературные теплоизолирующие материалы на основе вермикулита [10]. Аналогичные шамотные легковесные огнеупоры изготавливают из первичных каолинов [11].

В связи с этим, целью работы стала разработка способа получения формованных безобжиговых огнеупорных материалов на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов

В задачи работы входило:

1. Определение состава смеси для формирования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов, обеспечивающего максимальную прочность готовых изделий и показатель огнеупорности более 1580 °С.

2. Выбор способа формирования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов, обеспечивающего максимальную прочность готовых изделий.

3. Определение физико-механических параметров опытных образцов огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов.

Методология. Объектом исследования являлись формованные огнеупорные изделия, полученные на основе цеолитсодержащей породы Юшанского месторождения Майнского района Ульяновской области, которая применялась в

виде гранул 0,5–2,0 мм и в виде тонкодисперсного порошка с размером частиц до 45 мкм; высококомодульных полисиликатов, плотностью 1,36–1,4 г/см³ и с кремниевым модулем 2,8–3,0; ортофосфорной кислоты технической, с мас. долей ортофосфорной кислоты не менее 73 %, по ТУ 2142-002-00209450-95. Ортофосфорную кислоту применяли в качестве фосфатного связующего для огнеупорных изделий совместно с тонкодисперсной цеолитсодержащей породой для максимальной эффективности химической реакции [12].

Исследование состояло из трех этапов:

1. Определение состава смеси для формирования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов, обеспечивающего максимальную прочность готовых изделий и показатель огнеупорности более 1580 °С.

2. Выбор способа формирования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов, обеспечивающего максимальную прочность готовых изделий.

3. Определение физико-механических параметров опытных образцов огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов.

Для определения состава смеси для формирования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высококомодульных полисиликатов, были приготовлены смеси с разным соотношением «связующее – цеолитсодержащая порода, активированная раствором ортофосфорной кислоты», из смесей получены образцы формованных огнеупорных изделий, определены их основные параметры и их соответствие требованиям к огнеупорным изделиям общего назначения.

Смеси различались между собой по соотношению компонентов и по массовому соотношению химических элементов.

Соотношение химических элементов в пересчете на оксиды в смесях приведено в таблице 1. Было составлено три варианта составов смесей, из каждого состава методом полусухого формования были изготовлены по 10 образцов формованных изделий кубической формы с ребром 100 мм.

Таблица 1

Химический состав смесей на основе цеолитсодержащей породы для получения огнеупорных изделий

Химический состав смеси	Массовая доля оксида в составе смеси, мас. %		
	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3
SiO ₂	67	70	82
Al ₂ O ₃	25	23	13
CaO	4	3	1
K ₂ O+Na ₂ O	2	2	2
Fe ₂ O ₃ +MgO+TiO ₂	1,2	1,2	1,2
P ₂ O ₅	0,8	0,8	0,8

Для получения формовочной смеси сухие компоненты смешивали в лабораторном смесителе, добавляли расчетные количества высокомолекулярных полисиликатов и раствор 25 % ортофосфорной кислоты, полученную полусухую смесь укладывали в формы, смазанные разделительной смазкой, и подвергали вибропрессованию на лабораторной установке. В процессе прессования в формы добавляли смесь и выравнивали ее до получения кубических образцов с ровной гранью. Полное уплотнение смеси на виброустановке характеризовалось прекращением оседания смеси, выравниванием ее поверхности и прекращением выделения пузырьков воздуха. Для обеспечения давления на поверхности смеси устанавливали пригруз, обеспечивающий давление (4 кПа) и вибрировали до прекращения оседания пригруза дополнительно 5-10 с. Образцы высушивали до постоянного веса в течение 76 часов.

Сравнивали физико-механические показатели для образцов, полученных из формовочных смесей № 1, 2, 3. Для полученных образцов определяли прочность, плотность, огнеупорность, остаточную прочность после нагрева до температуры применения, водопоглощение.

Прочность огнеупорных изделий оценивали по пределу прочности при осевом сжатии согласно ГОСТ 10180-90. Использовали образцы в виде куба с ребром 100 мм. Образцы нагружали до разрушения при постоянной скорости нарастания нагрузки (0,05±0,01) МПа/с.

Определение плотности образцов огнеупорных изделий, изготовленных из трех видов смесей, проводили согласно ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности».

Огнеупорность образцов определяли согласно ГОСТ 4069-69 (СТ СЭВ 979-78) «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности».

По результатам испытаний для изготовления формованных огнеупорных изделий безобжиговым методом была выбрана смесь № 2.

Для определения остаточной прочности образцов после их нагрева до температуры применения (1400 °С) изготавливали образцы из смеси состава № 2, затем нагревали в электрической печи до температуре применения (1400 °С) с выдержкой при данной температуре 4 ч. Скорость подъема температуры устанавливали следующую: до 200 °С – 50 °С/ч, до 400 °С – 100 °С/ч, до 600 °С – 150 °С/ч, до 1000 °С – 200 °С/ч. Затем образцы охлаждали и испытывали на прочность при комнатной температуре.

Определение водопоглощения образцов, изготовленных из смеси № 2, проводили в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ 2409-

2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

После выбора состава смеси, для определения способа формования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высокомолекулярных полисиликатов, образцы огнеупорных изделий получали из смеси № 2 четырьмя способами: 1. Полусухое прессование при постоянном давлении 15 МПа; 2. Полусухое прессование с вибрированием; 3. Полусухое прессование с вибрированием и предварительным подпрессовыванием (по 10 образцов для каждого способа полусухого прессования). 4. Полусухое прессование с вибрированием при постоянном давлении 4 кПа - способ, которым первоначально получали образцы при выборе состава формовочной смеси.

При изготовлении образцов со стандартными размерами 230×114×65 мм в смесь для формования, при постоянном перемешивании в смесителе, добавляли воду до достижения влажности смеси 15 %. Образцы изготавливали следующим образом.

Способ 1. Полусухое прессование при постоянном давлении. Смесь дозировали в 5-гнездовые формы на поддоне и помещали на площадку прессования пресса ПТ-11. Прессование проводили при давлении 15 МПа в течение 3 с.

Способ 2. Полусухое прессование с вибрированием. Смесь дозировали в 5-гнездовые формы на поддоне и помещали на площадку прессования пресса ПТ-11. Прессование проводили при давлении 15 МПа и виброударном воздействии частотой 50 рад/с в течение 3 с.

Способ 3. Полусухое прессование с вибрированием и предварительным подпрессовыванием. Смесь дозировали в 5-гнездовые формы на поддоне и помещали на площадку прессования пресса ПТ-11. Проводили предварительную подпрессовку смеси при давлении 5 МПа в течение 2 с. Прессование проводили при давлении 15 МПа и виброударном воздействии частотой 50 рад/с в течение 3 с.

Способ 4. Полусухое прессование с вибрированием. Смесь дозировали в 5-гнездовые формы на поддоне и помещали на площадку прессования пресса ПТ-11. Прессование проводили при давлении 4 кПа и виброударном воздействии частотой 50 рад/с в течение 10 с.

После поднятия форм изготовленные сырьевые изделия оставляли на поддоне, высушивали в течение 76 часов при атмосферной влажности, после чего проводили испытания параметров формованных огнеупорных изделий.

Полученные образцы проверяли на соответствие требованиям к огнеупорным изделиям,

приведенным в ГОСТ 390-2018 «Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения. Технические условия», ГОСТ 4069-69 (СТ СЭВ 979-78) «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности», ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», в том числе, проверяли:

- пределы допускаемых отклонений размеров;
- показатели внешнего вида изделий;
- прочность на сжатие по пределу прочности при осевом сжатии в виде куба;
- огнеупорность;
- открытую пористость.

Основная часть. Были изучены свойства связующего на основе цеолитсодержащей породы. В качестве вяжущего при изготовлении образцов огнеупорных изделий использовали тонкодисперсный цеолитовый порошок, модифицированный ортофосфорной кислотой. Известен минеральный состав цеолитсодержащей породы: примерно в равных соотношениях в составе представлены клиноптилолит, монтмориллонит и опал-кристобалит-тридимитовая фаза, кроме того, в составе присутствуют кварц и кальцит [13]. Поскольку цеолитсодержащая порода содержит достаточное количество монтмориллонитовых глин, она может быть использована в качестве связующего при изготовлении изделий, а большое количество аморфного кремнезема в составе цеолитсодержащей породы, модифицированного добавкой ортофосфорной кислоты, обеспе-

печивает достаточную огнеупорность связующего. Аморфный кремнезем является катализатором процесса отверждения соединений алюминия и фосфора [14]. Считается, что фосфат алюминия, образующийся в процессе реакции, образует жаростойкую матрицу формованного изделия [15]. Кроме того, в состав связующего добавлялись высокомолекулярные полисиликаты – для обеспечения дообжиговой прочности изделия и увеличения реакционной поверхности реагирующих при обжиге веществ – аморфного кремнезема и ортофосфорной кислоты. Появляющиеся в результате реакции полимерные соединения кремния и фосфора обеспечивают высокую огнеупорность изделий.

В целях оптимизации состава смеси для получения формованных огнеупорных безобжиговых изделий подбирали различные варианты соотношения компонентов на основании их химического состава. Ориентируясь на данные по химическому составу алюмосиликатных огнеупоров [16, 17], из цеолитсодержащей породы, высокомолекулярных полисиликатов и ортофосфорной кислоты были составлены три варианта смесей для формования огнеупорных изделий. Соотношение химических элементов (в пересчете на оксиды) в смесях приведено в таблице 1.

Из смесей №№ 1-3 получали образцы формованных огнеупорных изделий методом полусухого прессования. Затем полученные образцы высушивали и определяли их объемную плотность и прочность на сжатие, и выбирали состав смеси, из которого получены наиболее прочные образцы. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Объемная плотность и прочность на сжатие образцов формованных огнеупорных изделий, полученных из трех видов смесей

№ образца	Объемная плотность, кг/м ³		Прочность на сжатие, МПа	
	$\bar{x} \pm \Delta$	$C_v, \%$	$\bar{x} \pm \Delta$	$C_v, \%$
Образцы из смеси № 1	1621,0±0,8	0,05	12,5±0,2	1,5
Образцы из смеси № 2	1626,0±0,7	0,04	12,7±0,2	1,7
Образцы из смеси № 3	1621,5±0,6	0,04	12,65±0,3	1,9

Было установлено, что наиболее прочные образцы были получены из смеси № 2, их средняя прочность в высушенном состоянии составила 12,7 МПа при объемной плотности 1626 кг/м³.

Для определения эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий проводили определение остаточной прочности образцов из смеси № 2 после их предварительного нагрева до температуры применения (1400 °С). Остаточная прочность образцов после нагрева до температуры применения должна составлять не менее 80

% от начальной прочности образцов огнеупорных изделий. Было установлено, что остаточная прочность образцов по результатам 10 параллельных испытаний - не менее 87 %. Таким образом, остаточная прочность полученных образцов огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащей породы является достаточной для эксплуатации изделий при температуре 1400 °С, и составляет 87 %.

Было установлено, что огнеупорность образцов из смеси № 2 составляет 1620 °С, а их водопоглощение – 10,7 %. Полученные из смеси данного состава образцы имеют плотность (объемную массу) 1626 кг/м³, прочность на сжатие 12,7 МПа, огнеупорность 1620 °С и водопоглощение 10,7 %. Прочность изделий при нагреве в процессе эксплуатации будет расти, поскольку реакция оксидов алюминия и кремния с фосфорной кислотой происходит в результате нагрева [18].

Кроме того, большое влияние на конечную прочность оказывает способ формования изделий. Поэтому с целью изучения влияния на характеристики изделий способа формования из смеси состава № 2 четырьмя различными способами полусухого прессования получали опытные образцы и проверяли их соответствие требованиям ГОСТ 390-2018 по следующим показателям: отклонения размеров; показатели внешнего вида; прочность на сжатие; огнеупорность; водопоглощение.

Преимущества метода полусухого прессования заключаются в получении изделий с точными геометрическими размерами, однородных по плотности и пористости, прочных и стабильных по физико-химическим свойствам [19]. Основные операции метода полусухого прессования – подготовка исходных компонентов, приготовление шихты (смеси для формования) смешивание, укладка в формы, вибропрессование или прессование без вибрирования, выгрузка из форм и сушка получившихся изделий [20].

Выбор способа полусухого прессования проводили по соответствию характеристик изделий, полученных способами №№ 1–4 из смеси состава № 2, требованиям ГОСТ 390-2018.

Отклонения размеров огнеупорных изделий, полученных четырьмя способами полусухого прессования, по длине, ширине и высоте не превысили параметров, установленных ГОСТ. Поскольку отклонения по длине были не более 3 мм, по ширине и высоте – не более 2, данные изделия можно отнести к 1 классу огнеупорных изделий по ГОСТ 390-2018 «390-2018 Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения. Технические условия».

В результате испытаний было установлено, что изделия, полученные способом № 1 имеют высокую трещиноватость – более 30 трещин шириной менее 1 мм и наличие трещин шириной более 1 мм, что не соответствует требованиям ГОСТ 390-2018. Поэтому в дальнейших испытаниях образцы, полученные способом № 1, не участвовали, и способ № 1 не рассматривался больше, как рабочий. Образцы, полученные способами №№ 2-4 (прессование с вибрированием)

соответствовали требованиям ГОСТ 390-2018 по показателям внешнего вида.

Для образцов, полученных способами №№ 2-4, определяли прочность на сжатие. Прочность образцов, полученных способом № 3, соответствует требованиям ГОСТ 390-2018 (изделия марки ПКВ) и составляет 13,4 МПа. Прочность образцов, полученных способами №№ 2–4, составляет 12,9 МПа и 12,8 МПа соответственно, что не удовлетворяет требованиям ГОСТ 390-2018 к изделиям марки ПКВ, прочность которых должна быть не менее 13 МПа. Кроме того, количество трещин (показатель внешнего вида) на поверхности образцов оказалось наименьшим для образца № 3. Так, например, количество трещин до 1 мм для образцов, полученных способом № 2 – в среднем, 15 шт. на изделие, для образцов, полученных способом № 4, в среднем – 13 шт. на изделие, а для образцов, полученных способом № 3 – 7 шт. на изделие.

Определяли огнеупорность и открытую пористость образцов, полученных способом №3. Установлено, что огнеупорность образцов составляет 1620 °С, а открытая пористость – 23 %, что соответствует ГОСТ 390-2018 для изделий марки ПКВ

Таким образом, было установлено, что получение формованных огнеупорных изделий методом полусухого вибропрессования с предварительной подпрессовкой из гранулированной активированной цеолитсодержащей породы, цеолитсодержащей породы в виде тонкодисперсного порошка, высокомолекулярных полисиликатов и ортофосфорной кислоты позволяет получать изделия с минимальным количеством внешних дефектов и соответствующие требованиям к изделиям марки ПКВ подгруппы II по ГОСТ 390-2018 по отклонениям размеров, показателям внешнего вида, прочности на сжатие и огнеупорности. Оптимальные параметры процесса прессования огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высокомолекулярных полисиликатов: полусухое прессование при давлении 15 МПа в течение 3 с. с подпрессовкой при 5 МПа в течение 2 с. и виброударным воздействием частотой 50 рад/с. Разрабатываемые формованные огнеупорные изделия относятся к полукислым безобжиговым огнеупорам и могут применяться как огнеупоры общего назначения, для различных тепловых агрегатов.

Выводы:

1. Показано, что из цеолитсодержащей породы методом полусухого прессования можно получать формованные огнеупорные изделия. Разработан состав смеси для получения огне-

упорных формованных изделий на основе цеолитсодержащей породы, высокомодульных полисиликатов и ортофосфорной кислоты.

2. Установлено, что по физико-химическим параметрам – огнеупорности, прочности на сжатие, отклонениям размеров, показателям внешнего вида, водопоглощению и открытой пористости полученные образцы огнеупорных изделий соответствуют ГОСТ 390-2018.

3. Определены физико-механические параметры полученных огнеупорных изделий:

Предел прочности при сжатии, МПа – 13,4;

Огнеупорность, °С – 1620;

Открытая пористость, % – 23.

Источник финансирования. Грант в рамках реализации проекта № 43196 при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Щедрин М.П., Щербакова Н.Н. Перспективы потребления, развития производства и разработки новых видов огнеупорных материалов для стекольной промышленности // Вестник СГТУ. 2007. № 1. С. 58–62.
- Baaske A. et al. Refractory raw materials--developments, trends, availability // S ahl und Eisen: Zeitschrift fuer die Herstellung und Verarbeitung von Eisen und Stahl. 2011. No. 4. С. 32–39.
- Аксельрод Л.М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы // Новые огнеупоры. 2017. No. 11. С. 3–14. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-11-3-14.
- Chinas Refractories Production and International Trade/ M.Xin, S.Pan, L.Fu e.a // China's Refractories. 2011. No. 3. P. 1–5.
- Минаев Д., Рябов И., Костюченко С. Огнеупорный рынок // Металлоснабжение и сбыт. 2012. № 7–8. С.116–121.
- Мягков А.С. Перспективы развития Российских предприятий по производству огнеупоров // Управление экономическими системами: электронный научный журнал. 2013. № 6. [Электронный ресурс]. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: <http://uecs.ru/uecs54-542013/item/2215-2013-06-24-06-41-56> (дата обращения: 28.08.2019)
- Пат. 10358, Республика Беларусь, МПК7 С 04В 35/66, С 04В 35/65, С 04В 38/02. Пористый огнеупорный материал / Дятлова Е. М., Какошко Е. С., Богинский Л. С., Саранцев В. В., Подболотов К. Б.; заявитель и патентообладатель Белорусский государственный технологический университет. No 20060979; заявл. 05.10.06; опублик. 28.02.2008, Бюл. № 2. 7 с.
- Пат. 1722002 СССР, МПК С04В 26/04 91995.01) В28В 1/52 (195.01). Сырьевая смесь для изготовления футеровочного теплоизоляционного материала / Ключников А.П., Иванов В.Г., Никитин В.М., Завода В.М., Шпаков В.И., Пихутин И.А., Севрюков В.С., Юхнович З.З., Маликова М.Г.; заявитель и патентообладатель Красноярский металлургический завод им. В.И. Ленина. No 4655465/33; заявл. 27.02.1989. опублик. 18.05.1991, Бюл. № 1. 5 с.
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A., Shembel N.L., Simonov-Emel'yanov I.D., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of high-porous SiC ceramics from polymeric composites based on diatomite powder // J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50. No. 2. Pp. 733–744. DOI: 10.1007/s10853-014-8633-1.
- Nagibin G.E., Proshkin A.V., Levchenko A.A., Kolosova M.M., Sbitnev A.G., Rezinkina O.A., Vshivkov A.Yu. Analysis of the properties of heat insulation materials based on Tatar deposit vermiculite // Refract Ind Ceram. 2009. No. 50. Pp. 77–81.
- Руми М.Х., Ирматова Ш.К., Файзиев Ш.А., Мансурова Э.П., Уразаева Э.М., Зуфаров М.А., Арушанов Г.М. Обогащенные первичные каолины Узбекистана как сырье для шамотных легковесных огнеупоров // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 8–11. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-8-11.
- Хлыстов А.И., Власова Е.М. Получение штучных прессованных огнеупоров на основе ортофосфорной кислоты и минеральных шламов // Молодой ученый. 2017. № 1.1. С.163–165.
- Убаськина Ю.А., Парагузов П.А., Шарова Н.В., Панкратова Е.В. Исследование отдельных эксплуатационных свойств лабораторных образцов сорбирующего матричного материала на основе природного цеолита для иммобилизации радионуклидов // Глобальная ядерная безопасность. 2017. № 4 (25). С.48–59.
- Илларионов И.Е., Стрельников И.А. Теплоизоляционные металлофосфатные смеси и методы их применения в литейном производстве // ТиТМП. 2017. №1 (20). С. 27–30.
- Кошкин Г.А., Батрашов В.М. Разработка безобжигового ультралегковесного жаростойкого материала на основе модифицированного фосфатного связующего и отходов промышленности Пензенской области // Вестник ПензГУ. 2016. № 3 (15). С. 48–52.
- Мойзис Е.С., Капустин Е.С., Илюхин М.А. Разработка и применение новых высокоэффективных конструкционных огнеупорных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 11/12. С. 34–37.

17. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Структурное модифицирование жаростойких композитов растворами фосфатов // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика. Материалы региональной 59-ой научно-технической конференции, Самара. 2002. С. 157–159.

18. Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Петрова Н.В., Журавлев А.Ф., Моляков А.А., Макаров С.Г. Металлофосфатные связующие и смеси, особенности их отверждения // Вестник

ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2012. № 4 (76). С. 262–265.

19. Драпалюк М. В. Технология бетона полусухого формования для элементов гидротехнических сооружений // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта. 2009. № 27. С. 178–180.

20. Тарасов В.Н. Шлегель И.Ф. Теоретические аспекты полусухого прессования // Строительные материалы. 2005. № 10. С. 28–19.

Информация об авторах

Фетюхина Екатерина Геннадьевна, ведущий специалист ООО «Прайм». E-mail: kato-cat@mail.ru. Россия, 432002, Ульяновск, ул. Кролюницкого, 13-25.

Шарова Наталья Вячеславовна, генеральный директор ООО «Прайм». E-mail: ns.new.73@mail.ru. Россия, 432002, Ульяновск, ул. Кролюницкого, 13-25.

Парагузов Павел Александрович, генеральный директор ООО «Сталкер». E-mail: post.continental@gmail.com. Россия, 432027, г. Ульяновск, ул. Докучаева 24-6.

Поступила в сентябре 2019 г.

© Фетюхина Е.Г., Шарова Н.В., Парагузов П.А., 2019

^{1,*}*Fetuhina E.G.*, ¹*Sharova N.V.*, ²*Paraguzov P.A*

¹LLC "Prime"

Russia, 432002, Ulyanovsk, st. Krolunitskogo, 13-25

²LLC "Stalker"

Russia, 432027, Ulyanovsk, Dokuchaeva st. 24-6

*E-mail: kato-cat@mail.ru

SYNTHESIS OF MOULDED REFRACTORY PRODUCTS BASED ON ZEOLITE-BEARING ROCKS AND HIGH-MODULUS SILICATES

Abstract. The development of a new method for producing molded non-fired refractory materials is necessary to replace imported products with Russian-made products based on locally available raw materials, as well as increasing requirements to reduce energy costs and increase environment-friendly manufacturing. Samples of molded refractory products are obtained and tested on the basis of zeolite-containing rocks and high-modulus polysilicates. Zeolite-containing rocks are a common mineral, so the technology can be easily scaled, including in the European part of Russia, while traditional refractory raw materials are concentrated on the periphery of the Russian Federation. The strength and fire-resistant properties of these samples are due to the presence of phosphorus-silicate bonds. The type of binding is a chemical reaction based on the interaction of phosphates, alkaline silicates and other salts. Refractory molded products obtained by the non-burning method will be in high demand in the metallurgical, energy and chemical industries, and the use of available natural raw materials for their production is a guarantee of economic benefits for their manufacture and use. The technical characteristics of the obtained samples are determined: strength of refractory products, bulk mass, fire resistance, residual strength of samples after their heating to the application temperature, water absorption of samples, limits of permissible deviations of sizes, indicators of the appearance of products.

Keywords: zeolite-containing rocks, polysilicates, molded refractories, non-burning technology, physical and mechanical properties

REFERENCES

1. Shchedrin M.P., Shcherbakova N. N. Consumption, production development and designing aspects of new refractory products used in glass industry [Perspektivy potrebleniya, razvitiya proizvodstva i razrabotki novykh vidov ognepurnykh materialov

dlya stekol'noj promyshlennosti]. Vestnik SGTU. 2007. No. 1. Pp. 58–62. (rus)

2. Baaske A. Refractory raw materials - developments, trends, availability. Stahl und Eisen: Zeitschrift fuer die Herstellung und Verarbeitung von Eisen und Stahl. 2011. No. 4. Pp. 32–39.

3. Aksel'rod L.M. Iron and steel industry, refractory materials: reality and estimates [Chernaya

metallurgia, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы]. *New Refractories*. 2017. No. 11. Pp. 3–14. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-11-3-14. (rus)

4. Xin M., Pan S., Fu L. e. a *Chinas Refractories Production and International Trade. China's Refractories*. 2011. No. 3. Pp. 1–5.

5. Minaev D., Ryabov I., Kostyuchenko S. *Refractory market [Ogneupornyj rynek]. Metallosnabzhenie i sbyt*. 2012. No. 7–8. Pp. 116–121. (rus)

6. Myagkov A.S. *Prospects of development of Russian enterprises for the production of refractories [Perspektivy razvitiya Rossijskikh predpriyatij po proizvodstvu ogneuporov]. Upravlenie ekonomicheskimi sistemami: elektronnyj nauchnyj zhurnal*. 2013. No. 6. Adobe Acrobat Reader. URL: <http://uecs.ru/uecs54-542013/item/2215-2013-06-24-06-41-56> (date of treatment: 28.08.2019) (rus)

7. Dyatlova E.M., Kakoshko E.S., Boginskij L.S., Sarancev V.V., Podbolotov K.B. *Porous refractory material*. Patent RB, no. 20060979, 2008.

8. Klyuchnikov A.P., Ivanov V.G., Nikitin V.M., Zavoda V.M., SHpakov V.I., Pihutin I.A., Sevryukov V.S., Yuhnovich Z.Z., Malikova M.G. *Raw mix for production of lining heat-insulating material*. Patent RF, no. 4655465/33, 1991.

9. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A., Shembel N.L., Simonov-Emel'yanov I.D., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. *Preparation of high-porous SiC ceramics from polymeric composites based on diatomite powder*. *J. Mater. Sci*. 2015. Vol. 50. No. 2. Pp. 733–744. DOI: 10.1007/s10853-014-8633-1.

10. Nagibin G.E., Proshkin A.V., Levchenko A.A., Kolosova M.M., Sbitnev A.G., Rezinkina O.A., Vshivkov A. Yu. *Analysis of the properties of heat insulation materials based on Tatar deposit vermiculite*. *Refract Ind Ceram*. 2009. No. 50. Pp. 77–81.

11. Rumi M.H., Irmatova Sh.K., Fajzиеv Sh.A., Mansurova E.P., Urazaeva E.M., Zufarov M.A., Arushanov G.M. *Enriched primary kaolins of Uzbekistan as a raw material for chamotte lightweight refractories [Obogashchennye pervichnye kaoliny Uzbekistana kak syr'e dlya shamotnyh legkovesnyh ogneuporov]. Novye ogneupory (New Refractories)*. 2019. No. 3. Pp. 8–11. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-8-11 (rus)

12. Hlystov A. I., Vlasova E. M. *Production of piece pressed refractories based on phosphoric acid and mineral slurries [Poluchenie shtuchnyh pressovannyh ogneuporov na osnove ortofosfornoj kisloty i mineral'nyh shlamov]. Molodoj uchenyj*. 2017. No. 1.1. Pp. 163–165. (rus)

13. Ubas'kina Yu.A., Paraguzov P.A., Sharova N.V., Pankratova E.V. *The Research of Selected Operational Properties of Sorbing Matrix Material Laboratory Samples on the Base of Natural Zeolite for Radionuclide Immobilization [Issledovanie*

otdel'nyh ekspluatacionnyh svoystv laboratornyh obrazcov sorbiruyushchego matrichnogo materiala na osnove prirodnoogo ceolita dlya immobilizacii radionuklidov]. *Global nuclear safety*. 2017. No. 4(25). Pp. 48–59. (rus)

14. Illarionov I.E., Strel'nikov I.A. *Heat-insulating metal-phosphate mixtures and methods of their application in foundry [Teploizolyacionnye metallofosfatnye smesi i metody ih primeneniya v litejnom proizvodstve]. Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2017. No. 1 (20). Pp. 27–30. (rus)

15. Koshkin G.A., Batrashov V.M. *Development of non-burning ultra-lightweight heat-resistant material based on modified phosphate binder and industrial waste of the Penza region [Razrabotka bezobzhigovogo ul'tralepkovesnogo zharostojkogo materiala na osnove modifitsirovannogo fosfatnogo svyazuyushchego i othodov promyshlennosti Penzenskoj oblasti]. Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2016. No. 3 (15). Pp.48–52. (rus)

16. Moyzis E.S., Kapustin R.D., Iluhin M.A. *Development and application of new high-performance constructional refractory materials [Razrabotka i primeneniye novykh vysokoeffektivnykh konstrukcionnyh ogneupornyh materialov]. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2015. No. 11/12. Pp. 34–37. (rus)

17. Hlystov A.I., Sokolova S.V. *Structural modification of heat-resistant composites with phosphate solutions [Strukturnoe modifitsirovanie zharostojkikh kompozitov rastvorami fosfatov]. Aktual'nye problemy v stroitel'stve i arhitekture. Obrazovanie. Nauka. Praktika. Materialy regional'noj 59-oj nauchno-tekhnicheskoy konferencii, Samara*. 2002. Pp. 157–159. (rus)

18. Illarionov I.E., Strel'nikov I.A., Petrova N.V., Zhuravlev A.F., Molyakov A.A., Makarov S.G. *Metallophosphates binders and mixtures, the features of their cure [Metallofosfatnye svyazuyushchie i smesi, osobennosti ih otverzhdeniya]. Vestnik ChPGU im. I. Ya. Yakovleva*. 2012. No. 4 (76). Pp. 262–265. (rus)

19. Drapalyuk M.V. *Technology of semi-dry concrete forming for elements of hydraulic structures [Tekhnologiya betona polusuhogo formovaniya dlya elementov gidrotekhnicheskikh sooruzhenij]. Nauka i progress transporta. Vestnik Dnepropetrovskogo nacional'nogo universiteta zheleznodorozhnogo transporta*. 2009. No. 27. Pp. 178–180. (rus)

20. Tarasov V.N., Schlegel I. F. *Theoretical aspects of semi-dry pressing [Teoreticheskie aspekty polusuhogo pressovaniya]. Stroitel'nye materialy*. 2005. No.10. Pp. 28–19. (rus)

Information about the authors

Fetuhina, Ekaterina G. Leading specialist of LLC “Prime” E-mail: kato-cat@mail.ru. Russia, 432002, Ulyanovsk, st. Krolunitskogo, 13-25.

Sharova, Natalia V. General Director of LLC “Prime” E-mail: ns.new.73@mail.ru. Russia, 432002, Ulyanovsk, st. Krolunitskogo, 13-25.

Paraguzov, Pavel A. General Director of LLC “Stalker” E-mail: post.continental@gmail.com. Russia, 432027, Ulyanovsk, Dokuchaeva st. 24-6

Received in September 2019

Для цитирования:

Фетюхина Е.Г., Шарова Н.В., Парагузов П.А. Получение формованных огнеупорных изделий на основе цеолитсодержащих пород и высокомодульных полисиликатов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 12. С. 112–120. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-112-120

For citation:

Fetuhina E.G., Sharova N.V., Paraguzov P.A. Synthesis of moulded refractory products based on zeolite-bearing rocks and high-modulus silicates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 12. Pp. 112–120. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-12-112-120