

КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННО-СТОЙКИЕ УГЛЕСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Приведены результаты разработки оптимальной технологии получения периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУО) путем введения в периклазовый огнеупор углерода и антиокислителей различными путями — прессованием или вакуумной пропиткой каменноугольным кеком. Определены зоны футеровки, в которых применение ПУО рационально. Огнеупоры ПУО испытаны и внедрены в шлаковом поясе отражательной печи на Красноуральском медеплавильном комбинате, а огнеупоры ХПТ, пропитанные угольным кеком, — в футеровке вельц-печей Челябинского электроцинкового завода и Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. Применение такой футеровки увеличило кампанию агрегатов на 40–45 %.

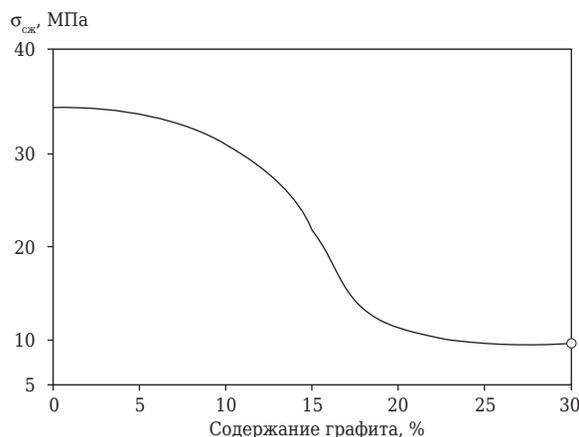
Ключевые слова: графит, химическая связка, периклазоуглеродистые огнеупоры (ПУО), термический удар, антиокислительная добавка, вельц-печь, отражательная печь.

В связи с интенсификацией технологических процессов в цветной металлургии и необходимостью переработки все более бедных руд и концентратов остро стоит вопрос об увеличении срока службы тепловых агрегатов и о связанной с этим проблеме повышения стойкости их футеровки. Улучшение свойств футеровки может быть достигнуто путем применения более стойких к шлакам и расплавам огнеупоров, путем введения в их состав различных углеродсодержащих добавок и связок [1]. Авторами проведено исследование, касающееся разработки периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУО). Изучено влияние различных добавок (антиокислителей, химических связок и глазурей) на физико-механические свойства ПУО. Рассмотрена зависимость работоспособности ПУО от состава шлака, технологических параметров, типа атмосферы и температурного режима работы агрегатов.

Образцы изготавливали на основе тонкомолотого периклазового порошка; в качестве углеродсодержащей добавки в шихту вводили такой наименее подверженный окислению углеродный материал, как чешуйчатый графит, в количестве от 0 до 30 %. Образцы диаметром и высотой 20 мм прессовали под давлением 120 МПа. Анализ свойств полученных ПУО показал, что увеличение содержания углерода не привело к росту открытой пористости образцов, но ухудшило их прочностные

показатели. При определении зависимости предела прочности при сжатии обожженных образцов от содержания в них углерода установлено, что прочность образцов резко снижается при содержании графита более 10 % (см. рисунок).

В то же время испытания ПУО на устойчивость к шлакам цветной металлургии показали, что добавка 10–15 % углерода обеспечивает их повышенные термостойкость и шлакоустойчивость. Для снижения неблагоприятного воздействия графита на прочностные характеристики изделий были изготовлены ПУО из периклаза различной степени измельчения. Оптимальный фракционный состав шихты для изготовления ПУО с достаточными прочностью, термостойкостью и шлакоустойчивостью включает 30 % периклаза фракции 3–1 мм, 15–25 % мельче 1 мм, 30 % тонкомолотой фрак-



Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ периклазоуглеродистых огнеупоров от содержания в них графита

✉
А. В. Гуляева
E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

Таблица 1. Характеристика* периклазоуглеродистых огнеупоров в зависимости от применяемого связующего

Связующее	Состав, %	Образцы после сушки				Образцы после обжига			
		П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	температура обжига, °С	П, %	ρ, г/см ³	σ _{сж} , МПа	потери массы при обжиге, %
СДБ (лигносульфонат)	MgO 90 C 10	31,82	2,32	11,7	1500 (в засыпке)	22–25	2,48	34,7	18,0
Жидкое стекло (ЖС) Na ₂ O · SiO ₂ · mH ₂ O (ρ = 1,35 г/см ³)	MgO 90 C 10 ЖС 6	—	2,60	17,4–19,0	1100 (в засыпке)	26,7	2,77	20,5	17,0
Полифосфат натрия (NaPO ₃) _n (ρ = 1,45 г/см ³)	MgO 85 C 10 Na(PO ₃) _n 5	5,50	2,86	21,8–24,0	1500 (в засыпке)	18,5	2,8	6,3–10,5	5,6
СДБ + (NaPO ₃) _n	MgO 90 C 10	—	—	25–27	1200	25–28	2,6–2,7	18,5	3,5–9,0
СДБ + АХФС	MgO 85 C 15	39,40	12,15	18,3	1500 (в засыпке)	—	—	8,3	13,0
Бакелит БЖ-3	MgO 85 C 15	6,50	12,82	47–48	1000	16–18	2,72	6,5–10,0	14,0
Бакелит БЖ-3	MgO 75 C 10 SiC 15	6,10	2,72	35,5–37,0	1500 (в засыпке)	10,8	—	6,6–16,1	9,2
Бакелит БЖ-3	MgO 85 C 15	4,9–5,3	12,73	36–48	1000	15–18	2,6–2,7	14,8	8,3
Бакелитовый лак ЛБС-1	MgO 85 C 10 Mg 5	12–14	2,78	21,0–22,5	1500 (в засыпке)	18,0	2,69	21,0	2,81
Бакелит БЖ-3 + СДБ	MgO 90 C 10	11–13	2,49	41,1–44,0	800 (в засыпке)	15,5	2,36	6,4	5,5

* П — открытая пористость; ρ — кажущаяся плотность; σ_{сж} — предел прочности при сжатии.

Таблица 2. Результаты действия различных антиокислительных добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров

Содержание основных компонентов, мас. %	Потери массы, %	σ _{сж} , МПа	
		при 20 °С	после обжига
Периклаз 75 C 20 Al 5 Na(PO ₃) _n 5	14,0	25–28	17,0 (1500 °С)
Периклаз 85 C 15 Mg _{мет} 5	8,8	48,0	14,8 (800 °С)
Периклаз 85 C 10 SiC 6	9,2	37,0	16,1 (1500 °С)
Периклаз 85 C 15 BN 5	8,5	31,3	18,3 (1000 °С)

* При нагреве до температуры 1500 °С.

ции мельче 0,063 мм и 10–15 % естественного графита фракции мельче 0,1 мм. Кроме того, исследовали влияние различных химических связок (лигносульфоната — СДБ, полифосфата натрия, алюмохромфосфатной связки (АХФС), жидкого стекла, бакелита и бакелитового лака)

на физические и керамические свойства ПУО после сушки и обжига (табл. 1).

Из минеральных связок наибольший интерес представляет полифосфат натрия, введение которого способствует увеличению прочности и плотности изделий, а также одновремен-

Таблица 3. Состав и свойства различных ПУО

Показатели	Контрольная партия комбината «Магнезит»		Полупромышленная партия НТМК состав 3*2	ПУО Японии	
	состав 1*1	состав 2*1		фирмы «Кавасаки сэйтэцу»	фирмы «Кюсю тайкорэнга»
<i>Состав, мас. %</i>					
Плавленый периклаз фракции, мм:					
3–1	30	30	–	–	–
<1	25	15	–	–	–
<0,063	30	30	–	–	–
Магнетитовый порошок фракции 3–0,5 мм	–	–	51	–	–
Бой и лом изделий ПХС и ХМ фракции <3 мм	–	–	20	–	–
Тонкомолотая смесь (50 % хромита, 50 % магнезита) фракции <0,063 мм	–	–	15	–	–
Графит	10	10	9	–	–
Карбид кремния:					
№ 4 зеленый	–	10	–	Без добавок антиокислителя	С добавкой Mg _{мет}
12Н черный 54С	–	–	5		
Раствор полифосфата натрия (1,32 г/см ³)	6	–	–		
Бакелит БЖ-3	–	6	–		
Смесь бакелита с лигносульфонатом ЛСН 2:1	–	–	5,5 (сверх 100 %)		
<i>Свойства ПУО</i>					
После сушки:					
σ _{сж} , МПа	21,7	35,5	25,9	40,4	32,7
П, %	5,5	6,1	13,0	3,1	3,9
ρ, г/см ³	2,86	2,77	2,72	2,72	2,75
Температура обжига, °С	1500	1500	1500	1200	1400
После обжига:					
σ _{сж} , МПа	10,5	16,1	–	18,4	10,3
П, %	18,5	10,8	–	12,4	19,6
ρ, г/см ³	–	2,8	–	2,71	2,52
*1 Размер изделий 230×115×65 мм, усилие прессования ≥ 110 МПа.					
*2 Размер изделий 464×155×75 мм, усилие прессования 70–95 МПа.					

но служит защитой от окисления углерода. В дальнейших опытах применяли связующие из бакелита (БЖ-3) и бакелитового лака (ЛБС-1), имеющие коксовый остаток более 50 %, что способствует увеличению термостойкости и прочности изделий при высоких температурах. Хранение безобжиговых огнеупоров на бакелитовой связке более надежно, так как при сушке происходит полимеризация бакелита и образуется защитная пленка. В связи с тем что бакелит является дефицитным и дорогостоящим сырьем, исследовали возможность использования комбинированного связующего — смеси бакелита и СДБ, так как СДБ имеет значительный коксовый остаток (~50 %). В результате проведенных исследований определено опти-

мальное соотношение связующих компонентов (бакелита и СДБ) 2 : 1 и 1 : 0. Пористость образцов после сушки соответственно 13 и 11 %, предел прочности при сжатии соответственно 41 и 44 МПа.

При изготовлении огнеупоров в состав шихты вводили добавки, препятствующие выгоранию графита: легкоокисляющиеся металлы (алюминий, магний), карбид кремния, хромит, нитрид бора. В табл. 2 представлены результаты определения влияния различных антиокислительных добавок на свойства ПУО. Обнаружено, что при использовании в качестве добавки карбида кремния на материале образуется непроницаемая защитная пленка диоксида кремния, предотвращающая окисление. Петрографиче-

Таблица 4. Технологические свойства магниезильных огнеупоров

Марка изделия	Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	$\sigma_{сж}$, МПа	P , %	Абразиво-стойкость, г/см ²	Скорость износа огнеупора, 10 ⁻² м/ч
ХП	3–5	25,0–26,0	20–23	0,36–0,68	0,029
ПХС	4–6	30,0–34,0	16–20	0,4–0,9	0,012
ХПТ	6–8	25,0–30,0	18–20	0,20–0,29	0,011
ПХПП	3–4	39,0–42,0	14–15	0,18–0,20	0,010
МПМ	1–3	50,0–60,0	14–17	0,44–0,48	0,031
ХПТ (пропитанные пеком)	9	76,2–116,8	2,35–2,68	0,10–0,15	0,005

ский анализ образца огнеупора с добавкой 5 % Mg показал, что пропитка его шлаком происходит на глубину не более 0,2 мм; графит сохраняется во всей пробе. Исследования показывают, что при добавлении в огнеупоры легкоокисляющихся металлов или карбида кремния степень их окисления при высоких температурах снижается. Однако при температурах ниже 1000 °С эффективность этих добавок невелика, что требует дополнительного введения низкотемпературных добавок, в частности борсодержащих [2]. Толщина обезуглероженного слоя в периклазоуглеродистых изделиях с борсодержащей добавкой меньше, чем в тех же огнеупорах с добавками алюминия или карбида кремния, т. е. изделия обладают повышенной устойчивостью к окислению.

На основании результатов исследований была изготовлена контрольная партия ПУО в количестве 1 т на комбинате «Магнезит» и полупромышленная партия в количестве 10 т на огнеупорном производстве Нижнетагильского металлургического комбината. Данные о составе и свойствах полученных огнеупорных отечественных и зарубежных изделий приведены в табл. 3. В результате сравнения изделий контрольных и полупромышленной партий выявлены различия свойств огнеупоров в зависимости от давления их прессования. Испытания ПУО в лабораторных и приближенных к промышленным условиям показали их высокую устойчивость к термическим ударам.

Промышленные испытания ПУО контрольной партии на основе плавного периклаза с добавкой 10 % графита на бакелитовой связке проводили в печи Ванюкова Опытно-экспериментального металлургического завода «Гинцветмета», г. Рязань, в течение одной кампании. Огнеупоры устанавливали в наклонной части шлакового перетока совместно с огнеупорами марки ПХПУ. Износ огнеупоров марки ПХПУ составил 30 мм, ПУО 100 мм; ПУО почти полностью растворились в шлаке вследствие сильного взаимодействия между углеродом огнеупора и шлаком. Барботирование газа вну-

три печи способствует повышению разъедания ПУО шлаком с высоким содержанием Fe₂O₃, что соответствует данным японских исследователей [3, 4]. Следовательно, использование ПУО непосредственно в футеровке шлаковой зоны печи Ванюкова нецелесообразно.

Огнеупоры состава 3 (см. табл. 3) испытывали в шлаковом поясе отражательной печи Красноуральского медеплавильного комбината. Как показали результаты исследований, на участках контакта со шлаком ПУО обеспечили повышенную на 40–45 % стойкость. В процессе промышленных испытаний отмечалась малая глубина пропитки ПУО шлаком; сколы и отслаивания не наблюдались. Фазовый состав в приконтактных зонах также существенно изменился, но масштаб изменений не столь велик. В незначительных по мощности зонах активного взаимодействия как с металлошлаковым, так и со шлаковым расплавами наблюдались вынос магния из огнеупора и привнос кремния, алюминия и кальция. Никель не входил в состав никаких новообразующихся фаз. Большая устойчивость ПУО объясняется присутствием в их составе углерода, препятствующего взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами. В результате проведенных исследований выявлены возможные области применения ПУО в агрегатах цветной металлургии, разработаны оптимальные составы и технология изготовления изделий.

Введение углерода в стандартные огнеупорные изделия для футеровки агрегатов цветной металлургии также рассматривали авторы настоящей статьи. С этой целью 60 т стандартных огнеупоров, а именно ХПТ, были пропитаны углеродсодержащим пеком с применением вакуума на Новосибирском электродном заводе. Пропитанные пеком огнеупоры имеют высокую стойкость к коррозии шлаками и абразивному износу, повышенную термостойкость, обеспечивающую прочность огнеупоров при периодическом режиме работы. Стойкость к коррозии обуславливается несмачиваемостью углерода шлаками. Добавка углерода умень-

шает зону пропитки огнеупоров шлаками и, следовательно, замедляет процесс коррозии. Абразивная стойкость обеспечивается фрикционными свойствами графита (табл. 4). Огнеупоры были поставлены на Челябинский электролитный цинковый завод и Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат для футеровки вельц-печей. Увеличение стойкости футеровки вельц-печей составило 35–40 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По уровню физических показателей разработанные и изготовленные контрольные и полупромышленные партии периклазоуглеродистых огнеупоров близки к показателям изделий ведущих зарубежных фирм. Показано, что ПУО

Библиографический список

1. Периклазоуглеродистые огнеупорные изделия: обзор. М., 1985. 36 с. (Сер. «Огнеупорное производство». Обзорн. информ. / М-во черн. металлургии СССР. Черметинформация, вып. 1).
2. **Ishibashi Taneso, Vto Shigetoshi, Kitai Tsuneo.** Изучение окисления углеродсодержащих кирпичей // Тайкабуцу. Refractories. — 1984. — Т. 36, № 322. — С. 646–650.
3. **Naruse, Y.** Влияние барботирования газа на разьедание магнезитоуглеродного кирпича / Y. Naruse,

целесообразно применять в агрегатах со слабоокислительной и восстановительной атмосферой типа отражательных, вельц-печей и печей обжига электродного производства, в которых они могут обеспечить увеличение стойкости футеровки без дополнительных затрат на 40–45 %.

Установлено, что ПУО не пригодны для применения в зонах печей с активным окислительным потенциалом (фурменные зоны конвертеров, печей Ванюкова) вследствие недостаточной окислительной стойкости. Огнеупоры (ХПТ), пропитанные пеком, увеличили стойкость футеровок вельц-печей на 35–40 %.

Таким образом, при минимальных затратах появилась возможность довольно значительно повысить стойкость футеровки отражательных и вельц-печей.

Sh. Fusimoto, Y. Kamata, Y. Yoshitomo // Тайкабуцу. Refractories. — 1983. — Т. 35, № 307. — Р. 455–459.

4. **Словиковский, В. В.** Разработка углеродсодержащих огнеупоров для агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, Е. Л. Ваулина, Т. А. Данилова [и др.] // Цветная металлургия. — 1990. — № 2. — С. 14–17. ■

Получено 11.05.15

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК 2015
Härtereikongress
Heat Treatment Congress

НК 2015 – конференция и выставка по термообработке

28–30 октября 2015 г.

г. Кёльн, Германия



Тематика

- Влияние цепной реакции на тепловую обработку
- Свойства и применение закалки
- Неразрушающий контроль
- Инновации в области материаловедения, термообработки, производства и технологических процессов

www.hk-awt.de