

УДК 669.713.7:621.3.036.5]:658.583

ВЫБОР И РАЗРАБОТКА КЛАДОЧНОГО СОСТАВА ДЛЯ МОНТАЖА И РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ МАГНИЕВОГО ДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ИЗ КАЛИЕВОГО ФТОРФЛОГОПИТА

Эффективность огнеупорных изделий из новых усовершенствованных огнеупорных материалов достигается в том случае, если при их монтаже и ремонте используется кладочный состав, свойства которого обеспечивают аналогичный уровень термостойкости в агрессивной среде электролизера, что и материал изделий. В статье установлен оптимальный компонентный состав кладочной смеси для монтажа футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита. Доказано, что показателем, позволяющим характеризовать пригодность кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из калиевого фторфлогопита, является отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе.

Ключевые слова: тугоплавкий силикат, электролиз, фторфлогопит, кладочный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Электролитический способ производства цветных металлов является наиболее распространенным в мире, по различным оценкам, на его долю приходится до 47 % всех производимых цветных металлов. Электролитический способ производства является основным способом получения магния в России, США и других странах. Объем мирового потребления магния в форме различных легких магниевых сплавов возрастает на 5–10 %/год начиная с 2005 г., данная тенденция является устойчивой и сохраняется на настоящее время. В отрасли производства первичного магния существует глобальная конкуренция. Лидирующее положение по производству магния занимает Китай, однако в данной стране в силу особенностей сырьевой базы основным способом производства магния является процесс Пиджена, заключающийся в восстановлении доломита ферросилицием (данный процесс менее технологичный и ресурсоемкий и, как следствие, менее затратный). В таких экономических условиях конкурентоспособность электролитического способа производства магния, являющегося основным для России, может

быть обеспечена путем снижения эксплуатационных затрат. Исследования показывают, что повышение рабочей силы тока диафрагменного магниевого электролизера позволит снизить себестоимость первичного магния на 8–9 % [1]. Однако увеличение силы тока сопряжено с повышением температуры процесса и сокращением срока службы электролизера за счет ускоренного износа футеровки. Следовательно, интенсификация электролитического процесса экономически выгодна при условии увеличенной работоспособности футеровки.

В работах авторов [2–4] рассматривается возможность повышения работоспособности магниевых диафрагменных электролизеров за счет использования огнеупорных изделий из калиевого фторфлогопита. Он представляет собой продукт переплавки безжелезистого оксидного сырья с кремнефтористым калием, по структуре является слюдокристаллическим материалом, состоит из трех структурных составляющих: калиевого фторфлогопита (80–90 %), аксессуарных элементов (5–10 %) и стеклофазы (2–8 %).

Аналитические и экспериментальные исследования в производственных условиях доказывают, что изделия из фторфлогопита способны поддерживать работоспособность электролизера дольше, чем изделия из традиционных огнеупоров, на 35–40 %. Огнеупорные изделия из калиевого фторфлогопита выдерживают эксплуатационные нагрузки в рабочей среде магниевого электролизера в течение 30 мес без



А. М. Игнатова
E-mail: iampstu@gmail.com

утраты основных характеристик. Работоспособность калиевого фторфлогопита обеспечивается следующими характеристиками:

- общая пористость в среднем 9,8 %, при этом доля замкнутых пор составляет не менее 77 % от общего объема пор, это обеспечивает низкий уровень пропитки изделий электролитом, что предохраняет их от растрескивания в процессе эксплуатации;
- склонность к пропитке электролитом при 750 °С составляет от 1,1 до 1,5 %;
- теплопроводность в интервале 200–900 °С составляет 1,35–1,88, Вт/(м·°С), при этом выдержка в натриево-калиевом электролите при 750 °С в течение 20 ч незначительно влияет на этот показатель;
- удельное сопротивление в интервале 20–750 °С составляет 3100–0,01 МОм·м.

Указанная эффективность изделий из калиевого фторфлогопита достигается в том случае, если при монтаже и ремонте футеровки электролизеров свойства кладочного состава обеспечивают аналогичный уровень термостойкости в агрессивной среде электролизера, что и материал изделий. Актуальной задачей является поиск кладочного состава, обеспечивающего эффективность работы изделий из калиевого фторфлогопита.

Цель настоящего исследования — выбор и разработка кладочного состава для монтажа и ремонта футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор огнеупорного компонента кладочной смеси проводят исходя из того, что он должен максимально соответствовать материалу футеровки по показателям термического расширения, для того чтобы в процессе эксплуатации не происходило отслаивание материала кладочных швов от изделий. В ряде разработок [5] указано, что эффективно вводить в состав кла-

дочных смесей огнеупорный материал самих изделий. Опираясь на эти исследования были составлены экспериментальные композиции составов кладочных смесей с содержанием дисперсного фторфлогопита в количестве 5–40 % (дисперсность 0,15–0,25 мм). В качестве связующего для приготовления кладочной массы магниевого электролизера использовали жидкое стекло плотностью 1,4–1,5 г/см³. Для того чтобы сравнить основные эксплуатационные характеристики экспериментальных составов с традиционными, в исследовании рассматривается также состав без дисперсного фторфлогопита. В табл. 1 представлен состав экспериментальных кладочных смесей. В табл. 2 представлен химический состав сложных компонентов кладочных смесей.

На основе представленных смесей были изготовлены кладочные растворы. В качестве растворителя использовали водную глиняную суспензию, с содержанием глинистого компонента в пересчете на сухое вещество в количестве 8–10 %, температура воды при приготовлении суспензии составила 45 °С [6]. Для регулирования консистенции в качестве загустителя в смесь добавляли ортофосфорную кислоту в количестве до 3 мас. %.

Из кладочных растворов были изготовлены образцы кубической формы с ребром 20 мм для определения термоставоустойчивости и предела прочности при сжатии.

Кладочные растворы были использованы для соединения образцов из калиевого фторфлогопита. Использовали образцы в форме плашки размерами 20×40×60 мм, толщина швов соединения составила (2±0,3) мм. Для оценки образцов устанавливали только показатель термоставоустойчивости.

Так как кладочные смеси используют также для ремонтных работ, были проведены испытания по определению возможности использования кладочных растворов в качестве замазочного материала для корректирования дефектов

Таблица 1. Состав экспериментальных кладочных смесей

Компонент	Содержание, мас. %					
	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4	состав 5	состав 6
Кислотоупорный порошок	65	60	45	40	30	25
Хризотилловый асбест	2	2	2	2	2	2
Жидкое стекло	30	30	30	30	30	30
Кремнефтористый натрий Na ₂ [SiF ₆]	3	3	3	3	3	3
Фторфлогопит дисперсностью 0,15 мм	0	5	20	25	25	40

Таблица 2. Химический состав сложных компонентов экспериментальных кладочных смесей

Компонент	Содержание, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	F	S	P ₂ O ₅
Кислотоупорный порошок	55–67	1–2	10–18	15–22	2–3	1–3	6–12	10–17	0	0	0
Фторфлогопит	39–42	0,04–0,06	9,00–9,70	0,05–0,15	0,04–0,47	7,20–8,90	0,80–3,20	27,2–29,2	9,35–11,67	не более 0,01	не более 0,01

футеровки. Данные испытания проводили на образцах цилиндрической формы диаметром 50 и высотой 100 мм, получаемых литьем в графитовые формы. В цилиндрических образцах образовавшиеся усадочные раковины были расширены до диаметра 30 и глубины 50 мм. Такие искусственные дефекты заполняли массами на основе экспериментальных составов. После высушивания устанавливали терморасплавостойчивость образцов, заполненных кладочными массами.

Для каждого испытания было изготовлено по 10 комплектов образцов. Все образцы растворов, соединений и коррекции дефектов перед испытаниями были высушены при 105 °С в течение 7 ч.

Испытания по определению терморасплавостойчивости [7] проводили по следующей методике: образцы погружали в расплав рабочего электролита (660 °С) на 30 мин, затем они 30 мин находились на воздухе (20±5 °С). После каждой теплосмены проводили осмотр состояния образцов. Состав электролита, мас. %: MgCl₂ 10–12, KCl 44–50, NaCl 40–45, CaF₂ 3–4, MgO 0,05–0,1. При оценке терморасплавостойчивости экспериментальных составов в качестве материала замазки отдельно фиксировали количество теплосмен до начала разрушения, отслоения замазки и другие изменения. Определение предела прочности при сжатии кладочного шва выполняли в соответствии с ГОСТ 21436–2004.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены результаты испытаний по определению свойств кладочных масс на основе экспериментальных составов кладочных смесей и соединений, полученных с их помощью. Для того чтобы охарактеризовать компонентный состав кладочных смесей в совокупности использовали отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала *S*.

Терморасплавостойчивость кладочных масс и соединений на их основе практически не отличается по значениям. При визуальном осмотре образцов соединений после разрушения установлено, что трещины расположены в материале шва (рис. 1).

Установлено, что цилиндрические образцы с помещенной во внутреннюю полость кладочной смесью в процессе испытаний по мере увеличения количества теплосмен претерпевали последовательные изменения. Эти изменения могут рассматриваться как стадии разрушения, было выявлено пять характерных стадий: вспучивание, выкрашивание, трещиноватость, сколообразование и непосредственно разрушение (рис. 2).

Количество теплосмен, соответствующее началу той или иной стадии разрушения в соответствии с отношением массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала, представлено в табл. 4.

На рис. 3, а показана зависимость, характеризующая связь величины предела прочности материала кладочного состава при сжатии и отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.



Рис. 1. Образцы соединений изделий из калиевого фторфлогопита после испытаний на терморасплавостойчивость

Таблица 3. Свойства кладочных масс на основе экспериментальных составов

Показатель	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Предел прочности при сжатии, МПа	6,8±0,2	8,9±0,3	10,5±0,2	15,7±0,1	19,8±0,3	16,7±0,3
Терморасплавостойчивость масс, теплосмены	5±0,3	7±0,4	8±0,2	14±0,1	16±0,1	15±0,1
Терморасплавостойчивость соединений, теплосмены	5±0,4	7±0,6	8±0,4	14±0,5	15±0,4	14±0,1
<i>S</i>	0,03	0,08	0,29	0,38	0,61	0,75

Таблица 4. Количество теплосмен, соответствующее стадиям разрушения

Стадия разрушения	Количество теплосмен при значении <i>S</i>					
	0,03	0,08	0,29	0,38	0,61	0,75
Вспучивание	2	5	7	7	7	6
Выкрашивание	8	10	11	11	11	10
Трещиноватость	12	14	15	15	15	14
Сколообразование	14	18	20	20	20	19
Разрушение	21	28	31	40	40	35



Рис. 2. Внешний вид цилиндрических образцов с наполнением из кладочной смеси на разных стадиях повреждения: *а* — вспучивание; *б* — выкрашивание; *в* — трещиноватость; *г* — сколообразование; *д* — разрушение

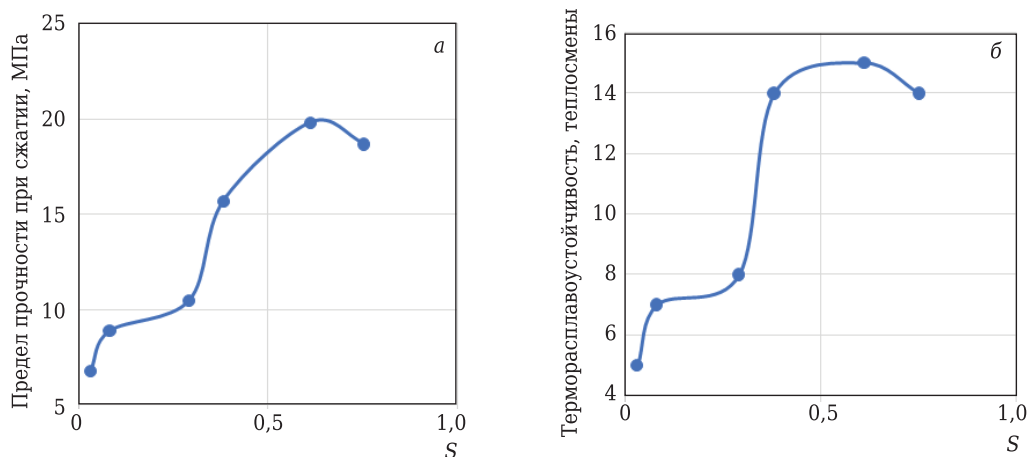


Рис. 3. Зависимости, характеризующие связь отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала в составе кладочной смеси с основными эксплуатационными характеристиками: *а* — предел прочности при сжатии; *б* — терморасплавоустойчивость

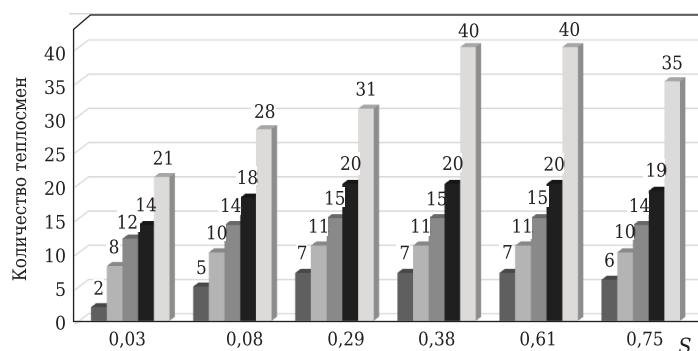


Рис. 4. Динамика разрушения образцов калиевого фторфлогопита, заполненных кладочной смесью: ■ — вспучивание; ■ — выкрашивание; ■ — трещиноватость; ■ — сколообразование; ■ — разрушение

На рис. 3, б показана зависимость, характеризующая связь величины терморасплавоустойчивости составов и соединений на их основе и отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.

На рис. 4 показана динамика разрушения образцов изделий, заполненных кладочной смесью, в зависимости от величины отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.

Наилучшие показатели эксплуатационных характеристик соответствуют составу с содержанием фторфлогопита дисперсностью 0,15–0,25 мм в количестве 35 %. При этом все составы кладочных смесей с содержанием мелкодисперсного фторфлогопита обладают эксплуатационными характеристиками, превосходящими показатели материала на основе кислотоупорного порошка. Зависимость преде-

ла прочности при сжатии кладочного состава от отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала указывает, что при увеличении показателя отношения свыше 0,6 рост сменяется выраженным плато с тенденцией к снижению (см. рис. 3, б).

Наилучшие показатели при оценке динамики разрушения образцов калиевого фторфлогопита, заполненных кладочными массами на основе экспериментальных составов, прослеживаются у составов 4 и 5 с содержанием фторфлогопита дисперсностью 0,15–0,25 мм в количестве 25–35 % и отношением массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала в диапазоне 0,4–0,6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен оптимальный компонентный состав кладочной смеси для монтажа футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита, мас. %: кислотоупорный порошок 30, жидкое стекло плотностью 1,4–1,5 г/см³ 30, хризотилловый асбест 2, кремнефтористый натрий 3, фторфлогопит дисперсностью 0,15–0,25 мм 35. Показателем, позволяющим характеризовать пригодность кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из калиевого фторфлогопита, является отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе; его оптимальное значение составляет 0,6.

Библиографический список

1. **Татакин, А. Н.** Электролитическое получение магния на графитовом катоде / А. Н. Татакин, В. Н. Бойцева, Ю. В. Борисоглебский [и др.] // Цветные металлы. — 2001. — № 3. — С. 63, 64.
2. **Игнатов, М. Н.** Исследование анизотропии фторфлогопита методами матричного и динамического наноиндентирования / М. Н. Игнатов, А. М. Игнатова, М. В. Юдин [и др.] // Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых. — 2011. — С. 55, 56.
3. **Игнатова, А. М.** Исследование стойкости огнеупорных материалов к пропитке в хлоридных расплавах / А. М. Игнатова, М. В. Юдин // Химия. Экология. Урбанистика. — 2019. — Т. 2. — С. 303–306.
4. **Игнатова, А. М.** Исследование терморасплавоустойчивости литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа / А. М. Игнатова, М. В. Юдин // Химия. Экология. Урбанистика. — 2019. — Т. 2. — С. 307–311.
5. **Игнатова, А. М.** Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов

на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита / А. М. Игнатова, М. Н. Игнатов, Д. В. Корост [и др.] // Вестник Пермского университета. Геология. — 2013. — Т. 19, № 2. — С. 56–64.

6. **Завёрткин А. С.** Разработка состава футеровки индукционных печей из первоуральского кварцита и практика его применения / А. С. Завёрткин // Труды Кольского научного центра РАН. — 2015. — № 5, Т. 31. — С. 112–119.

7. **Квон, С. С.** Выбор глинистой связки огнеупорной массы для футеровки разливочных ковшей / С. С. Квон, В. Ю. Куликов, А. М. Достаева [и др.] // Вестник ИРГТУ. — 2018. — Т. 139, № 8. — С. 131–142.

8. **Патрин Р. К.** Повышение эффективности ресурсосбережения при производстве алюминия электролизом на основе использования футеровочных материалов катода : дис. ... канд. техн. наук. СПб, 2015. — 127 с. ■

Получено 04.12.20

© А. М. Игнатова, М. В. Юдин, 2020 г.