

О. Н. Пицик (✉), А. А. Платонов

ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка, Челябинской обл., Россия

УДК 666.762:666.762.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ НА КЛИНКЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Проведено тестирование высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, пропитанных разными видами импрегнатов, на устойчивость к воздействию цементного клинкера. Определена глубина и степень пропитки изделий. Исследовано изменение структуры огнеупорных материалов после испытаний. Установлено, что пропитка тиглей алюмосодержащим или углеродсодержащим агентом замедляет проникновение агрессивных компонентов в изделие, снижая глубину и площадь пропитки. Подтверждено положительное влияние пропитки на клинкероустойчивость огнеупоров периклазошпинельного состава.

Ключевые слова: периклазошпинельные огнеупоры, импрегнирование, устойчивость к воздействию цементного клинкера.

Успешное применение периклазошпинельных огнеупоров производства Группы «Магнезит» во вращающихся печах по производству цементного клинкера основано на многолетних исследованиях изделий до и после эксплуатации, а также систематическом мониторинге огнеупоров в конкретных условиях службы. В последние годы значительно увеличилась доля предприятий, преимущественно использующих альтернативное топливо в качестве экономически более выгодного варианта энергоносителя. Это позволяет снизить себестоимость целевой продукции и сократить накопление отходов в регионах. К сожалению, при использовании альтернативных видов топлива возникает повышенная нагрузка на огнеупорную футеровку. В качестве агрессивных компонентов выступают сульфаты, карбонаты или хлориды щелочных металлов. Физическое воздействие заключается в выделении солей из газовой фазы, которые впоследствии конденсируются и проникают в структуру огнеупора с увеличением объема, создавая внутренние напряжения. При химическом воздействии составляющие огнеупора вступают в реакцию с солями щелочных металлов. Длительность межремонтного периода вращающихся печей определяется интенсивностью взаимодействия футеровки с обжигаемым мате-

риалом в зоне спекания. Процессы в зоне спекания можно условно разделить на 3 группы:

- взаимодействие с образованием новых минералов или жидкой фазы (растворение или коррозия контактной части огнеупоров);
- проникновение жидкой фазы клинкера и продуктов взаимодействия вглубь огнеупоров по порам (инфильтрация);
- механический износ огнеупоров потоками газов или расплавами (эрозия) [1].

Огнеупоры серии RMAG с индексом Т (Тор), разработанные на Саткинской производственной площадке (ООО «Группа «Магнезит»), предназначены для работы в экстремально тяжелых условиях, в основном в печах сухого способа производства (табл. 1).

Для усиления противодействия агрессивным компонентам клинкера структура огнеупора должна быть защищена от проникновения щелочей без значительного изменения его минералогического состава. В качестве одного из возможных способов защиты поры изделия дополнительно можно заполнить суспензией или химическим раствором, с которым должны будут вступать в реакцию соли щелочных металлов. В настоящей работе в качестве импрегната использовали алюмосодержащий агент (А) или углеродсодержащий агент (С). Алюмосодержащий раствор, заполнивший поры, в процессе службы при нагревании разлагается с образованием активного Al_2O_3 : $Al_2(OH)_n \rightarrow H_2O \uparrow + A \downarrow + Al_2O_3$ (где А — кислотный остаток), который, в свою очередь, будет реагировать с компонентами клинкера. Согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы $CaO-Al_2O_3$ (рис. 1), при температурах обжига клинкера во вращающейся печи первоочередно будут обра-



О. Н. Пицик
E-mail: opitsik@magnezit.com

Таблица 1. Характеристика высокочистых периклазошпинельных огнеупоров серии RMAG группы Т

Параметр	Марка									
	RMAG T1	RMAG T11	RMAG T1Z	RMAG T12	RMAG T1C	RMAG T2	RMAG T21	RMAG T2Z	RMAG T3	RMAG T31
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	60	60	60	75	55	60	70	60	55	70
Открытая пористость, %	15,0	15,0	15,0	14,4	14,6	15,0	15,0	15,0	15,0	15,9
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,00	3,00	3,05	3,03	3,04	3,00	3,00	3,00	2,99	2,96
Температура деформации под нагрузкой, °С, по:										
ГОСТ 4070-2014	>1700	>1700	>1700	1700	1690	1680	>1700	1700	1670	1680
ИСО 1893-2005	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	>1700	1700
Термостойкость, теплосмены:										
1300 °С – вода	25	15	25	10	27	25	15	25	25	15
950 °С – воздух	>100	>80	>100	80	>100	>100	>80	>100	>100	>80
Теплопроводность, Вт/(м·К), при 1000 °С	3,1	3,0	3,0	3,7	3,5	3,1	3,0	3,0	3,1	3,1
Относительное удлинение, %, в интервале 20–1000 °С	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3
Массовая доля, %:										
MgO	86,0	88,0	85,5	94,5	88,0	87,5	90,0	85,5	87,1	89,0
Al ₂ O ₃	12,0	10,0	11,0	3,6	6,3	10,2	7,5	11,0	10,5	7,7
SiO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,32	0,5	0,4	0,6	0,5
CaO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,73	1,0	0,7	1,0	1,0
Fe ₂ O ₃	0,6	0,6	0,6	0,8	2,2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
ZrO ₂	–	–	1,8	–	–	–	–	1,0	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	2,1	–	–	–	–	–

зовываться высококальциевые алюминаты типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (с температурой разложения 1535 и 1415 °С соответственно).

Поры огнеупора заполняются алюминатами кальция, кристаллизующимися в направлении уменьшения градиента температур, препят-

ствуя дальнейшему прохождению агрессивных газов и компонентов клинкера вглубь структуры. Выбор типа углеродсодержащего агента обусловлен тем, что, помимо уменьшения смачиваемости поверхности футеровки, после окисления его в атмосфере печи образуется коксовый остаток, частично заполняющий крупные поры либо изолирующий мелкие.

Перед пропиткой, независимо от применяемого агента, изделия подогревали до 50–60 °С. Пропитку агентом С проводили в специальной камере с вакуумированием: создавали разрежение (~0,08 Н/мм²) и подавали импрегнат с выдержкой изделий в течение 2 ч. Пропитку агентом А проводили простым погружением изделий в емкость с раствором определенной плотности с выдержкой (до прекращения выделения пузырьков воздуха). Все пропитанные изделия термообработывали при 220 °С. Зафиксировано значительное уменьшение коэффициента газопроницаемости огнеупоров после пропитки (табл. 2).

Одним из оперативных способов определения клинкероустойчивости огнеупоров, позволяющих оценить степень полноты химического взаимодействия его с реагентами, является тигельный (статический) метод, с помощью которого проведено исследование устойчивости структуры высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, пропитанных разными видами импрегната, к воздействию корродиентов. Для проведения испытаний из изделий изготавливали тигли прямоугольной формы с высверливанием в центре несквозного отверстия (рис. 2). Подготовленные образцы-тигли заполняли веществом

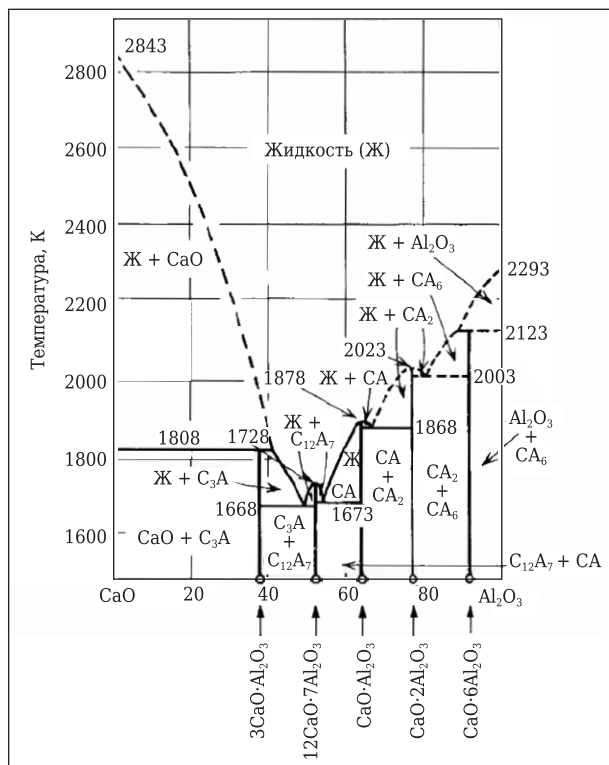


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 2. Показатели свойств образцов до и после пропитки

Образцы	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Коэффициент газопроницаемости, мкм ²
Непропитанные	79,8	15,2	3,00	0,294
Среднее	65,6	15,8	2,97	0,293
Пропитанные А	72,7	15,5	2,99	0,294
Среднее	73,2	10,7	3,05	0,035
Пропитанные С	69,3	10,5	3,06	0,035
Среднее	71,3	10,6	3,06	0,035
Пропитанные С	173,6	8,1	3,07	0,013
Среднее	195,8	7,2	3,09	0,011
Среднее	184,7	7,7	3,08	0,012

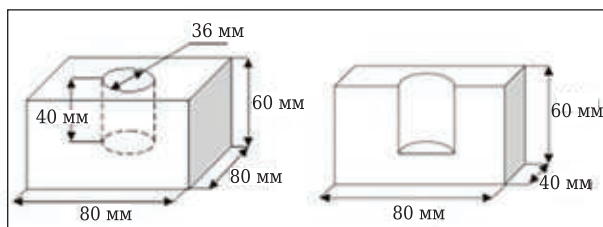


Рис. 2. Схематичное изображение образцов-тиглей до распиливания (а) и в распиле (б)

— корродиентом. Пропитанные образцы тестировали в сопоставлении с непропитанными.

В качестве корродиента для проведения теста применяли смесь сырьевой муки с цементного завода с солями K_2SO_4 и $NaCl$ (в соотношении, мас. % 80:10:10). Химический состав сырьевой муки,

мас. %: MgO 2,30, Al_2O_3 7,16, SiO_2 18,60, CaO 66,9, Fe_2O_3 3,90, Na_2O 0,43, K_2O 0,99; $\Delta m_{прк}$ — 35,1 %.

Образцы-тигли с корродиентом обжигали одновременно, в идентичных условиях, при максимальной температуре 1680 °С. При установке в печь отверстия накрывали защитными крышками из материала тигля (толщиной 10 мм). Все тигли после обжига имели целостный вид (рис. 3). В рабочих отверстиях образцов сохранился реагент в виде спекшейся массы цилиндрической формы. Самое большое количество остаточного реагента наблюдается в тиглях, пропитанных углеродсодержащим импрегнатом. При этом в обоих случаях реагент контактирует с огнеупором только в нижней части рабочего отверстия (рис. 4), где наблюдается изменение окраски образцов до темно-коричневого цвета. Во время распиловки реагент скололся (рис. 5).

Для проведения петрографических исследований обожженные тигли распиливали по центру вдоль вертикального сечения на две равные части и готовили аншлифы. Мощность образовавшейся в образцах рабочей зоны (зоны коррозии и пропит-

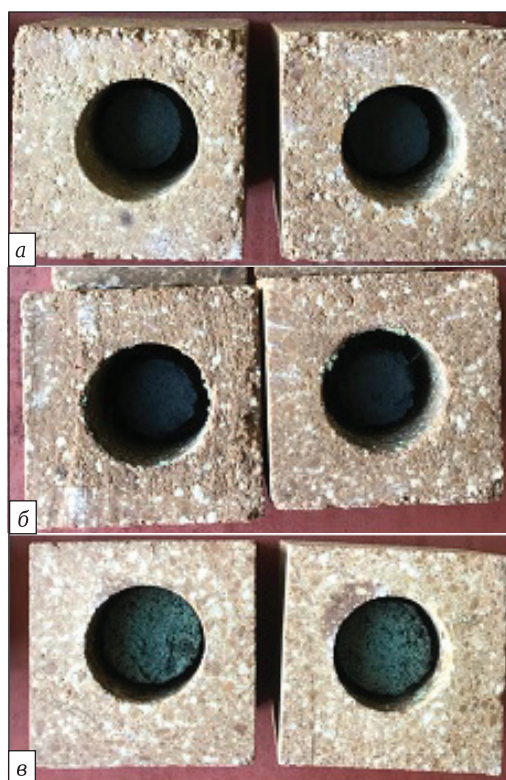


Рис. 3. Фото образцов-тиглей после обжига: а — тигли без пропитки; б — тигли, пропитанные агентом А; в — тигли, пропитанные агентом С

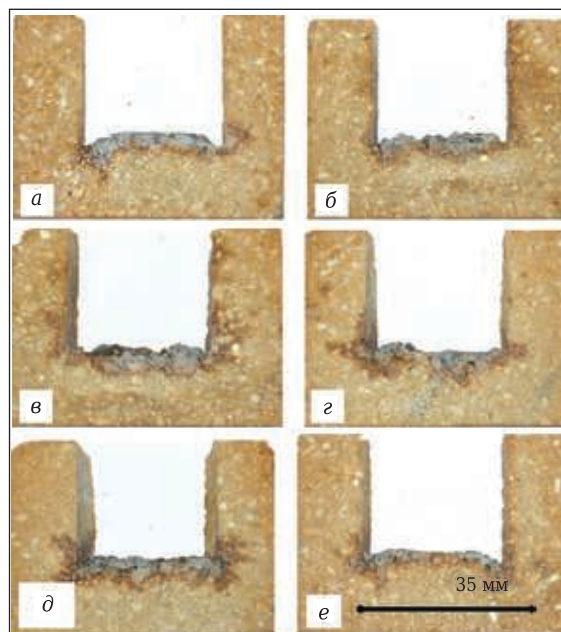


Рис. 4. Тигли в распиле после теста: а, б — непропитанные; в, г — пропитанные агентом С; д, е — пропитанные агентом А

ки) после испытания на клинкероустойчивость определяли с помощью оптического микроскопа Olympus BX53M и вручную переносили на снимки

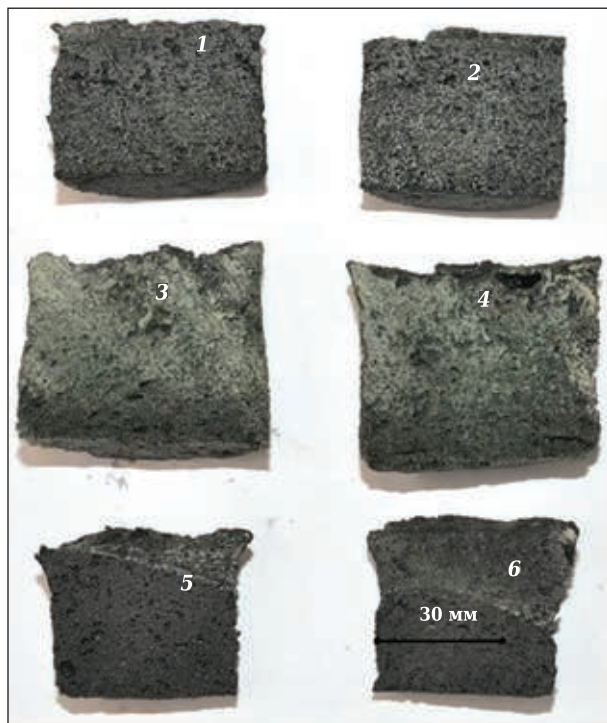


Рис. 5. Реагент из тиглей периклазошпинельного состава после испытания (в распилах): 1, 2 — из тигля, пропитанного агентом А; 3, 4 — из тигля, пропитанного агентом С; 5, 6 — из непропитанного тигля

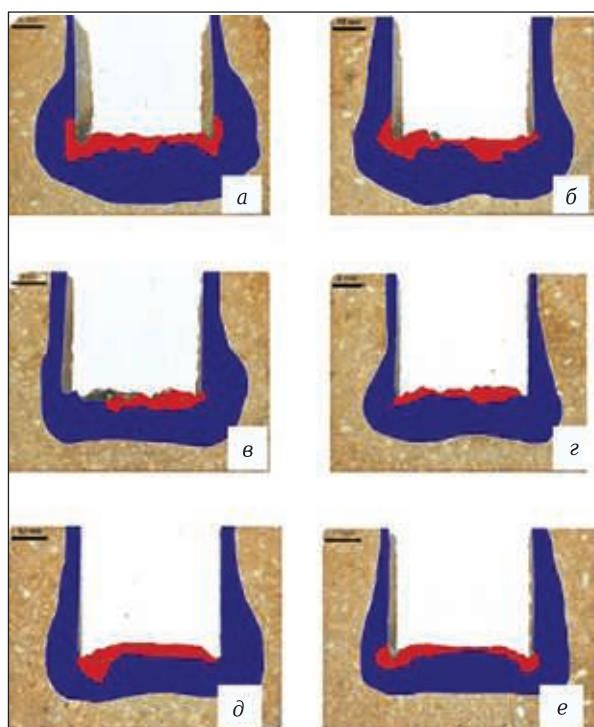


Рис. 6. Тигли после теста в разрезе (■ — зона коррозии; ■ — зона пропитки): а, б — непропитанные тигли; в, г — пропитанные агентом С; д, е — пропитанные агентом А

поверхности распила. Глубину выделенных зон измеряли с использованием программного продукта Image-Pro через каждые 3 мм по дну и по боковым сторонам внутреннего отверстия. Оценку площади пропитки и исследование микроструктуры измененных зон (рис. 6) осуществляли с помощью электронного микроскопа Tescan.

При микроскопическом исследовании тиглей после испытания выделены следующие зоны:

- рабочая, разделяющаяся на подзоны по минерально-фазовому составу и пористости:
 - зона коррозии — область непосредственно контакта огнеупора со шлаком;
 - зона пропитки, образованная ввиду пропитки огнеупора вторичными минералами;
- наименее измененная зона — наиболее удаленная от рабочей контактной поверхности.

Предварительно пропитанные образцы характеризуются меньшим значением глубины рабочей зоны ~10–11 мм по сравнению с неимпрегнированным образцом, значение для которого составило 15 мм (табл. 3).

Механизм взаимодействия корродиента с компонентами структуры образцов-тиглей идентичен и заключается в проникновении высококальциевого силиката по открытому поровому пространству, что приводит к частичной коррозии зерен алюмомагниевого шпинели (АМШ) с последующим образованием новых пропитывающих фаз (алюмината кальция, браунмиллерита, Na–К алюмосиликата).

Образующиеся в образцах после теста на клинкероустойчивость зоны имели особенности минерально-фазового состава (табл. 4, рис. 7) и поровой структуры (табл. 5, рис. 8).

При идентичном начальном содержании АМШ во всех огнеупорах, в рабочей зоне пропитанных образцов содержание ее несколько выше по сравнению с непропитанными, т. е. импрегнирование замедлило коррозию зерен шпинели. В пропитанных огнеупорах фаза высококальциевого силиката более сконцентрирована в зоне коррозии; в непропитанных образцах она мигрирует глубже — в зону пропитки. Для огнеупоров, пропитанных импрегнатами, наиболее устойчивых к коррозии по результатам теста, характерно

Таблица 3. Площадь и глубина рабочей зоны в образцах после теста

Показатель	Образцы		
	непропитанные	пропитанные агентом А	пропитанные агентом С
Глубина рабочей зоны, мм, в том числе:	14,6	10,8	10,6
зоны коррозии	3,9	3,1	2,8
зоны пропитки	10,7	7,7	7,8
Площадь рабочей зоны, %, в том числе:	34,2	27,4	26,5
зоны коррозии	4,9	3,8	3,5
зоны пропитки	29,3	23,6	23,0

Таблица 4. Минерально-фазовый состав образцов после теста

Показатель	Образцы		
	непропитанные	пропитанные агентом А	пропитанные агентом С
АМШ:			
наименее измененная зона	15–16	15–16	15–16
рабочая зона	~12	~14	~14
Алюминаты кальция:			
наименее измененная зона	~3	~3	~3
зона пропитки	~7	~5,5	~4,5
зона коррозии	~6	~4	~3
Высококальциевый силикат:			
наименее измененная зона	2–3	1–2	1–2
зона пропитки	2–3	1–2	1–2
зона коррозии	~1	2–4	2–3
Браунмиллерит:			
наименее измененная зона	–	–	–
зона пропитки	<2	<1	<1
зона коррозии	<10	7–8	6–8
Na–K алюмосиликат:			
наименее измененная зона	<1	<1	<1
зона пропитки	<3	<2	<2
зона коррозии	<2	~1	<1
Сумма силикатов и алюминатов:			
наименее измененная зона	~7	~5,5	~5
зона пропитки	~13	~9,5	~9
зона коррозии	~17	~15	~13,5

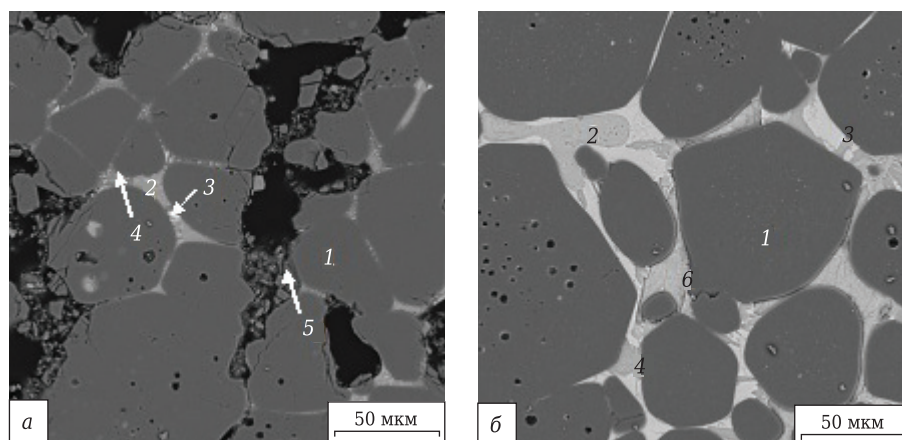


Рис. 7. Типичная структура зоны пропитки (а) и зоны коррозии (б) рабочей зоны образцов после клинкероустойчивости: 1 — периклаз; 2 — алюминат кальция; 3 — браунмиллерит; 4 — Na–K алюмосиликат; 5 — АМШ; 6 — высококальциевый силикат. РЭМ. Детектор BSE. $\times 1000$

меньшее содержание новообразованных соединений (силикатов и алюминатов кальция, браунмиллерита, Na–K алюмосиликата) по всем зонам

(коррозии, пропитки и наименее измененной). В непропитанных содержание силикатов и алюминатов в данных зонах максимально.

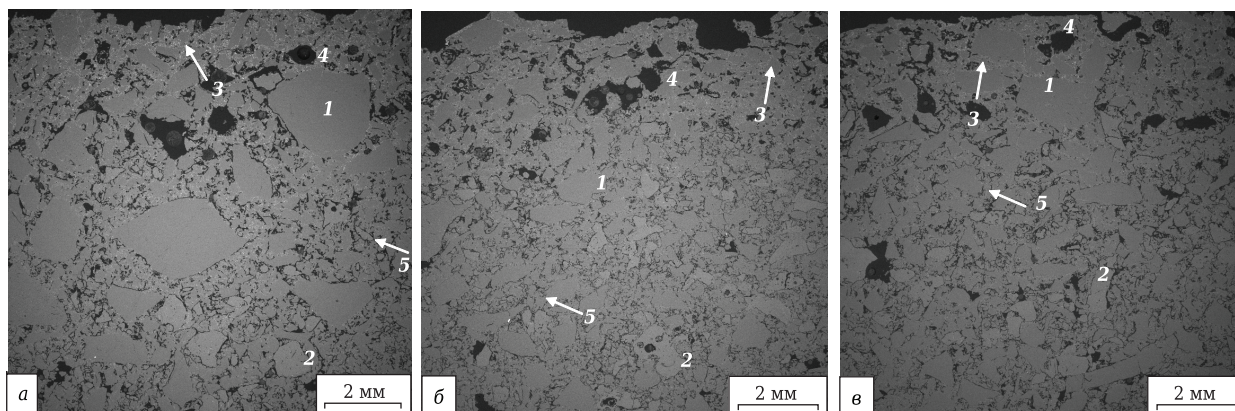


Рис. 8. Общая микроструктура тиглей без пропитки (а), с пропиткой реагентом С (б) и А (в) после теста: 1 — периклаз; 2 — АМШ; 3 — браунмиллерит + вторичные компоненты пропитки; 4 — поры от коррозии АМШ; 5 — открытые сообщающиеся поры. РЭМ. Детектор BSE. $\times 20$

Таблица 5. Поровая структура матрицы образцов после теста в рабочей зоне

Вид пор	Поры в образцах					
	непропитанных		пропитанных агентом А		пропитанных агентом С	
	мкм	%	мкм	%	мкм	%
<i>Зона пропитки</i>						
Закрытые, изолированные	4–5	<100	2–3	<70	2–3	<40
Открытые:						
сообщающиеся, тупиковые	5,5	<70	6	<70	6	<50
усадочные, кольцевые	3,3	<100	3,5	<40	3	<50
крупные	1–2	<250	1–2	<250	1–2	<200
Общая открытая пористость, %	15		13,5		13	
<i>Зона коррозии</i>						
Закрытые:						
неправильной формы	6–8	<800	4–5	<1000	6–9	<800
удлиненные извилистые	4–5	<100	4–6	<100	2–4	<100
Общая открытая пористость, %	12		10		10	

Рабочая зона, разделенная на две подзоны (рис. 7):

– зона коррозии (темно-коричневого цвета) характеризуется полным растворением пленок и зерен АМШ в пропитывающей высококальциевой силикатной массе с образованием крупных пор 400–800 мкм. Вторичными продуктами растворения АМШ являются браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ и алюминат кальция $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$. В целом выделенная зона плотная, границы между шихтовыми компонентами трудно различимы. Минералы пропитки в виде пленок шириной до 20 мкм наблюдаются повсеместно, как в зернах периклаза, так и в матрице;

– зона пропитки образовалась за счет заполнения открытого порового пространства новообразованными минералами (алюминатом кальция, реже Na–K алюмосиликатом), мигрирующими из зоны коррозии. Характеризуется сохранением зерен и частично пленок АМШ. К структурным особенностям можно отнести образование тупиковых окончаний у открытых сообщающихся пор.

Наименее измененная зона характеризуется частичной заменой силикатной составляющей на компоненты пропитки, по микроструктуре практически соответствует типичному огнеупору до испытания.

Реагент представлен преимущественно кристаллами высококальциевого силиката размером 20–50 мкм, реже деформированными кристаллами алюмината кальция 20–70 мкм, пленками браунмиллерита и Na–K алюмосиликата.

Анализ результатов петрографического исследования показал, что при сопоставимой доле открытых пор разного вида во всех тиглях в матрице рабочей зоны пропитанных образцов они имеют меньший размер, а общая открытая пористость импрегнированных образцов в рабочей зоне несколько меньше по сравнению с непропитанными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование тиглей, изготовленных из высокочистых периклазошпинельных огнеупоров, предварительно пропитанных разными видами импрегната, в сопоставлении с непропитанными образцами после теста на клинкероустойчивость к выбранному корродиенту показало, что предварительная пропитка тиглей алюмосодержащим (А) или углеродсодержащим (С) агентами приостанавливает и замедляет проникновение агрессивных компонентов в структуру изделия, снижая глубину и площадь пропитки.

Несмотря на то, что механизм защиты структуры при использовании импрегнатов А и С различен (взаимодействие активного Al_2O_3 с первоочередным образованием кристаллизующихся высококальциевых алюминатов или заполнение пор кокосовым остатком), мощность рабочей зоны пропитанных образцов-тиглей периклазошпинельного состава сопоставима и составляет ~11 мм по сравнению с данным показателем ~15 мм на непропитанных образцах. Это говорит об эффективности предварительной пропитки, как перспективного метода, позволяющего уменьшить интенсивность проникновения агрессивных компонентов в структуру огнеупоров.

Библиографический список

1. Шубин, В. И. Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М.: Стройиздат 1975. — 186 с.
2. Аксельрод, Л. М. Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицик, И. Г. Маряев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 10–14. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-1-10-14>. ■

Получено

© О. Н. Пицик, А. А. Платонов, 2021 г.