

Д. т. н. А. З. Исагулов², д. т. н. И. Д. Кашеев¹, Е. А. Сидорина² (✉),
К. т. н. К. Г. Земляной¹

¹ ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

² Карагандинский технический университет,
г. Караганда, Республика Казахстан

УДК 666.762.1:669.183.579

ПОВЕДЕНИЕ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ КОКСОГАЗОВОЙ ВАГРАНКИ ПРИ ПЛАВКЕ ЧУГУНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛОМА АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА. Часть 2*

Исследованы образцы шамотного огнеупора после службы в шахте и горне коксогазовой вагранки при плавке чугуна со сфероидальным графитом с использованием в качестве восстановителя углеродистых отходов электролизного производства алюминия. Установлено, что в процессе эксплуатации шамотного огнеупора его структура изменяется под действием коррозионных факторов, специфичных для каждой зоны вагранки. С корродиентами в первую очередь взаимодействуют силикаты огнеупора (стеклофаза, кварц). Вторичная муллитизация в процессе эксплуатации огнеупора проходит весьма активно, что связано с минерализующим действием фторсодержащих паров печной атмосферы. В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности при сжатии огнеупора, и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате в футеровке горна огнеупор разрушается сначала механически, а потом химически, растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. Стеклофаза изделий пропитывается оксидами железа с их восстановлением в структуре огнеупора под действием печной атмосферы.

Ключевые слова: коксогазовая вагранка, футеровка, алюмосиликатные изделия, коррозионная стойкость, муллитобразование.

В промышленности примерно половина огнеупоров разрушается вследствие недостаточной химической стойкости. Огнеупоры взаимодействуют с разными корродиентами: шлаками, металлами, газами. Одной из причин разрушения огнеупоров корродиентами является растворение [1], при котором на поверхности контакта образуется слой продуктов взаимодействия (коррозия огнеупора). Те частицы, которые по каким-то причинам не успевают раствориться, удаляются затем вместе с продуктами взаимодействия (эрозия огнеупора).

Агрессивность шлака во многом зависит от активности ионов. Наибольшая активность свойственна ионам свободного кислорода. Ионы

фтора и щелочей дополнительно увеличивают агрессивность шлака, снижая его вязкость и температуру плавления.

В части 1 статьи [2] показано, что срок службы шамотных изделий в условиях коксогазовой вагранки при выплавке чугуна с шаровидным графитом при использовании в качестве науглероживателя углеродистых отходов электролизеров производства алюминия менее 7 сут. При этом огнеупоры приобретают выраженное зональное строение. Химический состав образцов до и после эксплуатации, а также ваграночного шлака приведен в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что:

- в результате плавки чугуна с шаровидным графитом в вагранке получается шлак с модулем основности 0,13, т. е. весьма кислый, что обуславливает необходимость высокой температуры перегрева для обеспечения его текучести при сливе. Следует отметить также низкое содержание щелочных оксидов (0,091 мас. %) несмотря на их высокое содержание в углеродистой части шихты. Это указывает на испарение щелочей и фтора в процессе получения чугуна;

- химические составы зон шамотного огнеупора после службы в шахте и горне близки и содержат в рабочей зоне количество SiO_2 , от-

* Часть 1 опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 9 за 2021 г.



Е. А. Сидорина
E-mail: elena.sidorina.78@mail.ru

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов

Образец	Содержание, мас. %								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	S	MnO
До службы	37,7	54,3	3,75	0,71	0,58	0,27	1,59	0,008	0,024
Шлак ваграночной плавки	18,16	50,26	12,93	0,091	10,18	1,03	1,28	0,15	2,218
После службы в шахте:									
корочка рабочей зоны (оплавленная)	26,4	61,6	5,34	0,21	1,95	0,20	1,52	0,35	0,154
рабочая зона	29,61	57,12	4,22	0,66	1,04	0,29	1,85	0,19	0,126
переходная зона	35,25	51,72	3,96	0,71	0,54	0,31	2,16	0,16	0,068
пропитанная зона	38,62	50,44	3,12	1,19	0,27	0,47	2,27	0,14	0,016
После службы в горне:									
корочка рабочей зоны (оплавленная)	3,45	67,27	11,08	0,69	13,17	1,21	2,23	0,15	0,721
рабочая зона	37,36	52,49	4,79	0,80	0,43	0,31	1,94	0,06	0,041
переходная зона	25,11	65,92	4,72	1,20	0,49	0,40	1,44	0,29	0,036
пропитанная зона	37,22	51,81	3,34	0,86	0,31	0,36	1,95	0,02	0,03

вечающее содержанию его в шлаке. В целом поведение огнеупора зависит в основном от содержания компонентов Al₂O₃, SiO₂ и Fe₂O₃ в соответствии с диаграммой состояния Al₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ в области температур, отвечающих плавке металла (чугуна).

Образцы шамотного огнеупора после службы в горне и шахте вагранки имеют черный цвет вследствие насыщения структуры оксидами железа и сажистым углеродом, выделение которого идет по реакции Бела: 2CO $\rightleftharpoons$ CO₂ + C. Реакция выделения сажистого углерода происходит в объеме шамотного огнеупора пористостью

22 % и ускоряется катализаторами (оксидами железа) [3]. Фазовый состав исходного шамотного огнеупора и ваграночного шлака показан на рис. 1 и приведен в табл. 2.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что минеральной основой исходного шамотного огнеупора являются муллит и кристобалит (кварц) при умеренном содержании стеклофазы анортитового состава. Небольшое количество корунда свидетельствует об использовании в шихте огнеупора высокоглиноземистой добавки для повышения содержания муллита в матрице изделия. Шлак ваграночной плавки практически полностью состоит из стеклофазы железо-алюминат-кремнеземистого состава (фаялит + альмандин + анортит).

Фазовый состав шамотного изделия по зонам после службы в шахте и горне вагранки приведен в табл. 3. Видно, что в процессе эксплуатации огнеупора количество стеклофазы возрастает до 30–35 %, ее состав меняется преимущественно с анортитового на анортит-фаялитовый. При этом в огнеупоре повышается содержание оксидов железа (в виде ферритов кальция и силикатов железа) и снижается со-

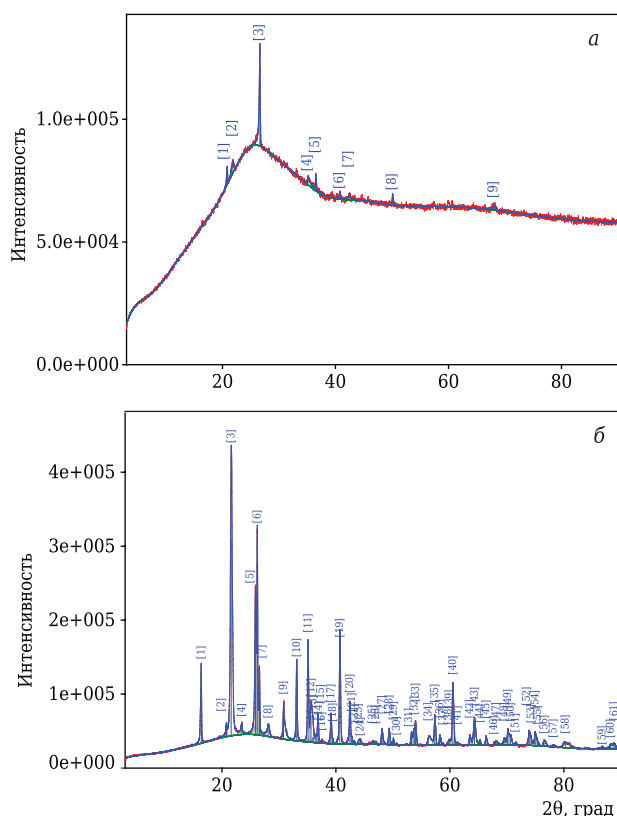


Рис. 1. Рентгенограммы ваграночного шлака (а) и исходного шамотного огнеупора (б)

Таблица 2. Фазовый состав ваграночного шлака и исходного шамотного огнеупора

Фаза	Формула	Содержание фазы, мас. %	
		в шлаке	в огнеупоре ШБ
Стеклофаза	–	70–80	20–25
Корунд	Al ₂ O ₃	–	2–4
Муллит + железистый гранат	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ + Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	–	50–55
Кристобалит	SiO ₂	2–4	22–25
Фаялит	Fe ₂ (SiO ₄)	5–7	1–2
Волластонит	CaSiO ₃	2–5	–
Анортит	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	–	3–5
Магнетит + вюстит	Fe ₃ O ₄ + FeO	2–4	До 1
Ферриты кальция	Ca(Fe ₂ O ₄) + (Ca, Fe)O	2–6	–

Таблица 3. Фазовый состав огнеупора после службы в шахте и горне вагранки

Фаза	Формула	Содержание фазы, мас. %, в зоне					
		шахты			горна		
		корочка рабочей зоны	рабочая зона	пропитанная зона	корочка рабочей зоны	рабочая зона	пропитанная зона
Стеклофаза	—	30–35	30–35	25–30	До 40	30–35	25–30
Ранклинит	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	2,3	0,9	1,0	—	5,1	1,0
Геленит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7)$	—	1,1	—	—	1,1	Следы
Муллит	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	38,0	42,0	47,0	17,0	12,0	22,5
Кристаллит	SiO_2	14,0	19,0	19,0	9,0	11,0	12,0
Фаялит	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$	1,7	0,1	0,2	0,70	2,0	2,0
Ферриты кальция	$\text{Ca}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$	1,7	—	2,8	0,20	11,0	Следы
Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	4,0	3,4	—	0,04	12,0	20,0
Вюстит	FeO	—	—	—	32,0	0,7	Следы
Гематит	Fe_2O_3	1,5	—	—	0,6	2,0	6,0

держание огнеупорных фаз (муллита и кристобалита) даже с учетом вторичной кристаллизации муллита. Общее содержание внедренных фаз составляет от 9,0 % в корочке рабочей зоны до 2,8 % в пропитанной зоне.

После службы в горне вагранки фазовый состав огнеупора меняется в большей степени. Корочка рабочей зоны огнеупора практически полностью состоит из шлакового гарнисажа: стеклофазы ферритового состава (до 40 %) и вюстита (32,0 %) с остатками огнеупорных фаз — муллита (17,0 %) и кристобалита (9,0 %). Пропитанные зоны также отличаются повышенным содержанием ферритовых фаз (стеклофазы и кристаллических) и существенным снижением содержания первичных огнеупорных фаз — муллита и кристобалита.

В процессе эксплуатации шамотных огнеупоров в футеровке вагранки изменяются не только их физико-химические свойства, но и структура как на макро-, так и на микроуровне. Исходная макроструктура изделий состоит из связующей криптокристаллической массы (матрицы) и более крупных зерен шамота, небольшого числа мелких зерен корунда и кристобалита (заполнители различной дисперсности). Матрица обожженного шамотного изделия представлена криптокристаллической связующей массой силикатного стекла и дисперсных зерен шамота, окруженных тончайшими бесцветными каемками метастабильного кристобалита.

Воздействие высокой температуры, восстановительной атмосферы и CO, проникающей в поры, окрашивают изделия и футеровку в темный цвет. Наиболее измененная часть структуры огнеупора в шахте и горне вагранки — корочка рабочей зоны — состоит из огнеупора, рекристаллизованного под действием фтористых минерализаторов и пропитанного шлаком. Рабочая поверхность изделий покрыта слоем шлака толщиной 2–5 мм и изношена равномерно, а в зоне горна, кроме того, наблюдаются

интенсивное растрескивание структуры и проникновение в трещины и поры расплава шлака и металла.

При большом увеличении (рис. 2) видно, что образец сложен из отдельных зерен шамота и кварца, разделенных микротрещинами, частично заполненными стеклофазой с высоким коэффициентом отражения. Часть зерен пропитана продуктами плавки и превратилась в стеклообразную криптокристаллическую массу.

Переходная зона в изделиях подвергается меньшим структурным изменениям, чем рабо-

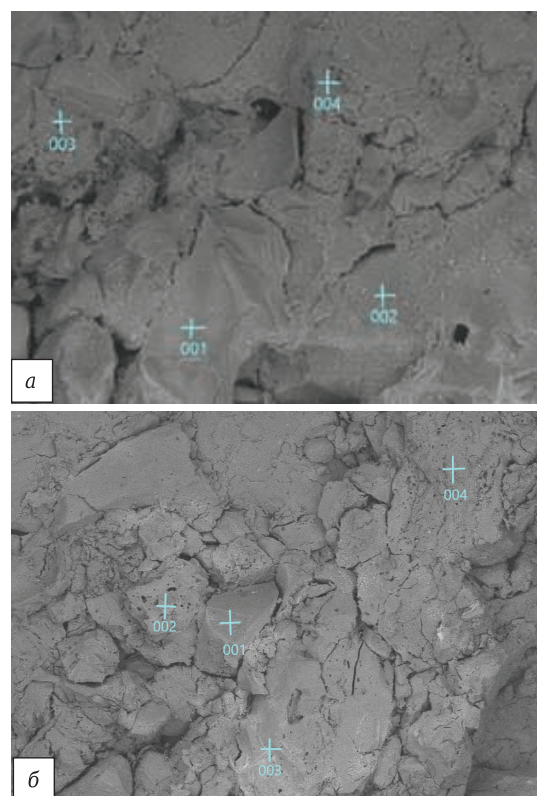


Рис. 2. Микроструктура образца рабочей зоны огнеупора после службы в шахте (а) и в горне (б) вагранки с точками химического анализа. $\times 190$. Отраженные электроны

чая, поэтому часть зерен находится на стадии перерождения и растворения в стеклофазе; последняя содержит включения с высоким коэффициентом отражения (металл либо низшие оксиды металла). На поверхности зерен и стеклофазы наблюдаются тонкодисперсные частицы сажистого углерода. Поры имеют неправильную форму и частично (до 50 %) заполнены стеклофазой.

Наименее измененная зона шамотного огнеупора после службы в горне и шахте более плотная, окрашена в темно-серый цвет вследствие проникновения сажистого углерода. Структура огнеупора не нарушена; наблюдаются отдельные мелкие зерна корунда.

Представленные образцы были отобраны от шамотных изделий, изготовленных по классической технологии многошамотного огнеупора, с повышенным содержанием в глине (связке) Al_2O_3 , который вводили в виде глинозема в смесь совместного помола. Посторонних включений в изделия до службы не обнаружено. В процессе эксплуатации изделия подвергались воздействию высоких температур и их резким перепадам. В шлаке ваграночной плавки и в изделиях после эксплуатации фторсодержащих фаз не обнаружено, щелочесодержащие фазы присутствуют в аномально малом количестве. Это указывает на преимущественное удаление фтористых и щелочных компонентов из углеродного лома алюминиевого производства с печной атмосферой из зон выше футерованного пояса.

Механизм износа огнеупора в шахте и в горне вагранки различается. В шахте на огнеупор воздействует в основном газовая фаза: пары щелочей, возможно, фтористых соединений, восстановительная атмосфера, приводящая к образованию сажистого углерода по всему объему футеровки. На рабочую поверхность воздействуют также активные низшие оксиды металлов и появляющаяся металлическая фаза. Все это приводит к интенсивному химическому износу шамотного огнеупора с образованием большого количества железосодержащей стеклофазы с низкой температурой плавления. С корродиентами в первую очередь взаимодействуют силикаты огнеупора (стеклофаза, кварц); вторичная муллитизация в процессе эксплуатации идет весьма активно, что связано с минерализующим действием фторсодержащих паров печной атмосферы.

В горне на огнеупор воздействуют механические нагрузки, превышающие предел прочности при сжатии огнеупора, и химические нагрузки со стороны расплавов металла и низкоосновного шлака. В результате в футеровке горна огнеупор разрушается сначала механи-

чески, а потом химически, растворяясь с контактной поверхности в низкоосновном шлаке. Стеклофаза пропитывается оксидами железа с восстановлением последних в структуре огнеупора под действием печной атмосферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность формирования структуры шамотных огнеупоров в шахте и горне вагранки заключается в следующем:

- постоянство содержания муллита в разных зонах шамотных изделий (см. табл. 3) и некоторое повышение его содержания в пропитанной зоне, несмотря на различающиеся условия службы;

- отсутствие щелочных и фторидных фаз в зонах изделий вследствие большого парциального давления газов (паров) в порах и в структуре шамотного огнеупора, а также миграции этих газообразных фаз в рабочее пространство вагранки с последующим удалением их с печными газами;

- дополнительное образование муллита в некоторых зонах, обусловленное его синтезом из глинозема, не прореагировавшего в процессе изготовления шамотных огнеупоров. При этом соединения фтора и фтор играют роль минерализаторов в алюмосиликатной массе шихты при службе огнеупоров.

Таким образом, шамотные огнеупоры после службы в шахте вагранки при выплавке чугуна с шаровидным графитом с использованием в качестве углеродистой составляющей фторсодержащего лома электродов пропитываются как газовой, так и жидкой фазой с последующей перестройкой структуры. В горне изделия, кроме того, насыщаются расплавами чугуна и шлака, под действием которых огнеупор изнашивается не только химически, но и механически.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Исагулов, А. З.** Поведение шамотной футеровки при плавке чугуна в коксогововой вагранке с использованием лома анодов электролизного производства. Часть 1 / А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев, Е. А. Сидорина, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2021. — № 9. — С. 3–8.
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с. ■

Получено 28.04.21

© А. З. Исагулов, И. Д. Кащеев,
Е. А. Сидорина, К. Г. Земляной, 2021 г.