

К. т. н. В. В. Словиковский, А. В. Гуляева (✉),

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.3:662.8.056.2:[66.041.043.1

**ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТОВ
ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ПУТЕМ ПРОПИТКИ
ОГНЕУПОРОВ СВЯЗУЮЩИМИ**

Приведены результаты лабораторных исследований повышения стойкости футеровки конвертеров, вельц-печей, печей РТП путем пропитки огнеупоров футеровки связующими компонентами. Описаны условия эксплуатации опытной футеровки и характер ее разрушений. Внедрение предложенных мероприятий позволит увеличить стойкость футеровки агрегатов цветной металлургии в 1,4–1,6 раза.

Ключевые слова: футеровка тепловых агрегатов, пропитка огнеупоров, алюмохромфосфатная связка (АХФС), высокоогнеупорный клей, шлако-штейновый расплав, пековый кокс.

Невысокая стойкость футеровки агрегатов цветной металлургии требует улучшения свойств огнеупоров путем их пропитки растворами разнообразных связующих.

• Проведены лабораторные исследования пропитки огнеупоров разными фосфатными связками: ортофосфорной кислотой, алюмофосфатной и алюмохромфосфатной (АХФС). Пропитанные образцы огнеупоров прокаливали при 800–900 °С, а затем определяли их свойства. Установлено, что лучшей пропитывающей способностью обладает АХФС. Плотность пропитанного фосфатами магнезиального огнеупора при этом возрастает (рис. 1), его пористость уменьшается, термостойкость повышается в 3 раза [1–4].

Далее были проведены исследования оптимальной плотности фосфатных связующих. Кинетика пропитки огнеупора АХФС показала, что кажущаяся плотность огнеупора, пропитанного АХФС оптимальной плотности (1,55 г/см³, рис. 2), выше, чем непропитанного, а его открытая пористость снижается от 22 до 13 % (табл. 1). Таким образом, применение АХФС позволяет повысить стойкость футеровки теплового агрегата на 30–40 %. В то же время крупные зерна пропитанного огнеупора находятся в оболочке сухого фосфатного связующего, что препятствует взаимодействию воды с оксидом магния огнеупора.

Параллельно было показано, что прочность пропитанного фосфатом огнеупора примерно на 30 % выше, чем у исходного материала. АХФС

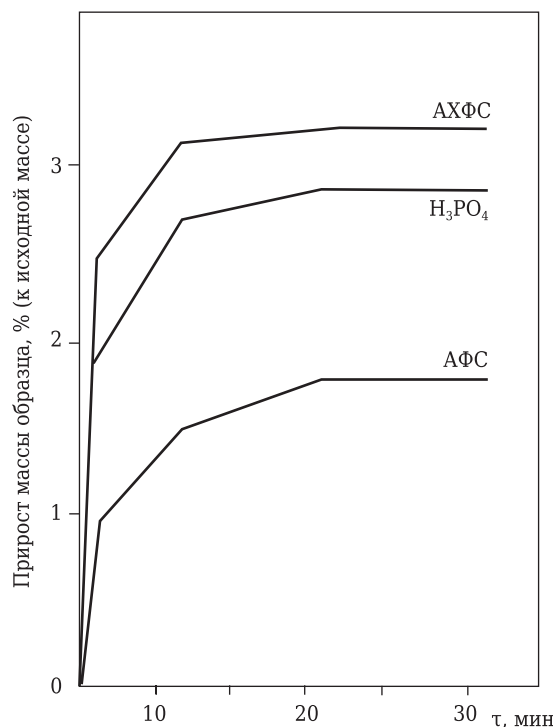


Рис. 1. Кинетика пропитки образцов огнеупоров фосфатами

была выбрана из целого ряда связок, так как она лучше заполняет поры (см. рис. 2). Дополнительная предварительная пропитка АХФС увеличивает стойкость магнезиального огнеупора при гидратации, при этом его предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ после выдержки в воде в течение 1, 15 и 30 сут составляет 27,7, 25,2 и 23,0 МПа соответственно. Кроме того, установлено, что термостойкость огнеупора, пропитанного АХФС, в 3,5 раза выше, чем непропитанного.

Таким образом, пропитка спеченных изделий магнезиального состава фосфатными



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

связками увеличивает влагостойкость, термостойкость и механическую прочность изделий. Пропитанные фосфатной связкой магнезиальные изделия целесообразно применять в наиболее изнашиваемых частях футеровки, таких как фурменная зона конвертеров, шлаковый пояс РТП, шпуровые узлы электропечей и т. д.

• Авторы настоящей статьи предложили высокоогнеупорный клей на основе корундового заполнителя, АХФС и огнеупорной глины. Состав клея: 50 % корундового заполнителя фракции 0,5–0,063 мм, 40 % АХФС, разбавленной водой до плотности 1,25 г/см³, 10 % огнеупорной глины с содержанием Al₂O₃ не менее 28 % [5–10]. Для получения требуемой плотности связки поставляемую на предприятия АХФС разводят водой в соотношении 1:1. Физико-механические показатели клея: огнеупорность не ниже 1770 °С, термостойкость 24 воздушные тепло-смены, предел прочности при сдвиге не менее 6,5 МПа, растекаемость 70–90 мм, осадка конуса не менее 11 см, линейная усадка 0 при температуре службы 1230 °С, 1,6 % при 1400 °С, 2,0 % при 1600 °С, кажущаяся плотность не менее 1,8 г/см³, открытая пористость не менее 23 %, $\sigma_{сж}$ не менее 35 МПа. Расход клея 5–6 % на 1 м³ си-фонных трубок.

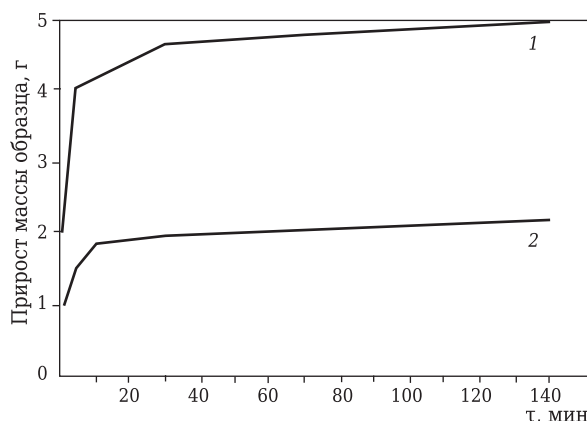


Рис. 2. Кинетика пропитки образцов магнезиальных огнеупоров АХФС плотностью 1,55 (1) и 1,33 г/см³ (2)

Таблица 1. Зависимости степени пропитки от ее продолжительности и открытой пористости образцов магнезиальных огнеупоров

Образец	Выдержка в штейне, мин	Температура штейна, °С	Степень насыщения огнеупора штейном, об. %	Открытая пористость, об. %
1	4	1100	7,2	13,6±0,9
2	15	1100	9,1	13,6±0,9
3	30	1100	9,9	13,6±0,9
4	60	1100	10,3	13,6±0,9
5	4	1350	13,5	13,6±0,9
6	15	1350	13,7	13,6±0,9
7	30	1350	13,9	13,6±0,9
8	60	1350	14,3	13,6±0,9

Порядок приготовления клея: сначала в смеситель заливают 80 % АХФС, потом отдельными порциями добавляют расчетное количество заполнителя и глины. Длительность перемешивания 6–8 мин. Доводку клея осуществляют добавлением оставшегося связующего. Клей изготавливают в смесителе принудительного действия (растворомешалка, бетономешалка, турбулентный смеситель). В качестве заполнителя могут быть использованы материалы, не требующие дополнительного помола или имеющие низкую стоимость, например отходы абразивных заводов (Косулинского и Челябинского). Несмотря на то, что в отходах имеются примеси железа и карбида кремния, это не ухудшает физико-механические свойства клея.

• В состав медных и никелевых штейнов не входит химически связанная вода, в результате чего пористость огнеупора в процессе службы не увеличивается и не происходит его механического разупрочнения. Кроме того, в огнеупоре не образуются две разнородные зоны (пропитанная и наименее измененная), значительно различающиеся по ТКЛР, а следовательно, и по величине напряжений, что обуславливает увеличение стойкости огнеупора.

Температура и длительность пропитки магнезиальных огнеупоров в шлако-штейновом расплаве определяется максимально возможным заполнением их пор; дальнейшее увеличение продолжительности выдержки практически не влияет на пористость огнеупоров. Выдержка магнезиальных огнеупоров, пропитанных расплавом штейна, в кварцевом песке снижает возникающие в них разрушающие напряжения, в результате чего происходит их равномерное распределение по всему объему огнеупора.

Для пропитки образцов магнезиальных огнеупоров использовали медный штейн состава, мас. %: Cu 32,0–37,0, Fe 29,0–34,0, S 26,0–30,0, а также никелевый штейн следующего состава, мас. %: Ni 17,0–8,0, Fe 53,0–55,0, S 25,0–27,0. Штейн плавил в графитовых тиглях в нейтральной атмосфере печи Таммана. Расплав нагревали до 1350 °С, в него опускали обожженные и предварительно взвешенные образцы магнезиальных огнеупоров в виде кубов с ребром 30 мм. Длительность пропитки изменяли в пределах 20–60 мин. Затем образцы помещали в кварцевый песок до полного охлаждения. Зависимости степени пропитки от ее продолжительности и открытой пористости образцов магнезиальных огнеупоров приведены в табл. 1.

Известно, что вязкость расплавов резко изменяется в интервале 1000–1300 °С, а при дальнейшем повышении температуры практически не изменяется. Поскольку выше 1400 °С происходят выгорание сернистой составляющей штейна и увеличение энергозатрат на подогрев расплава, оптимальная температура пропитки огнеупора составляет 1300–1400 °С.

Степень пропитки зависит от ее длительности. Оптимальная длительность пропитки 15–39 мин. При дальнейшем увеличении длительности пропитки насыщение расплавом штейна происходит в результате растрескивания изделия, что нежелательно. Использование предлагаемого способа пропитки магнезиальных огнеупоров улучшает их теплофизические свойства и увеличивает срок службы, а следовательно, и межремонтный период примерно в 2 раза. В результате снижаются затраты на ремонт, увеличивается выпуск продукции, улучшаются условия труда.

Установлено, что зона, пропитанная шлакоштейновым расплавом, и наименее измененная зона огнеупора имеют разные физико-механические и теплофизические свойства (см. табл. 1), что приводит к возникновению на границе этих зон напряжений, превышающих прочность огнеупора футеровки при ее службе. Из-за образования зональности в структуре огнеупора

в процессе его службы футеровку конвертеров в период их вынужденных простоев подогревают до температур не ниже 800 °С.

Была разработана технология пропитки магнезиальных огнеупоров никелевыми и медными штейнами и определены физико-механические и теплофизические свойства пропитанных изделий в лабораторных условиях. Установлено, что пропитанные штейном магнезиальные изделия обладают улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами по сравнению с исходными изделиями. Результаты исследований, приведенные в табл. 2, 3, свидетельствуют, что наименьшим износом от воздействия шламового расплава обладают периклазохромитовые изделия ПХПП на основе плавного зерна, а наибольшим — плотные магнезитовые изделия. По стойкости к шлакам исследуемые огнеупоры можно расположить в следующий ряд: ПХПП–ПХС–МХС–ХП–МП. Огнеупоры, предварительно

Таблица 2. Скорость износа образцов огнеупорных изделий в конвертерных шлаках медеплавильного производства

Марка огнеупора	Отношение к испытанию* ¹	Основной огнеупорный компонент	Доля огнеупорного компонента* ²	Объем, 10 ⁻⁶ м ³		Износ гипотетического объема компонента, 10 ⁻⁶ м ³	Рабочая поверхность образца, контактирующая с реагентом, 10 ⁻⁴ м ²	Скорость износа образца, 10 ⁻⁴ м/ч
				образца* ²	огнеупорного компонента			
МП	До	MgO	0,92	20,4	18,7	14,1	44,4	0,053
	После		0,38–0,44	10–18	4,51			
ХМ	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,41	11	15,45	9,45	43,8	0,036
	После		0,75	20,6	4,51			
МХС	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,36–0,48	14–17	16,7	10,1	45,2	0,037
	После		0,40	15				
ПХПП	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,83	20,2	18,1	8,75	44,6	0,033
	После		0,42–0,49	14–16				
	До		0,44	15	10,4			
	После		0,89	20,4				
	До		0,53–0,58	14–19				
	После		0,55	17				

*¹ Длительность испытания 6 ч.

*² В числителе — наименьшее и наибольшее значения, в знаменателе — среднее значение по результатам пяти испытаний.

Таблица 3. Скорость износа образцов огнеупорных изделий с предварительной пропиткой штейном в конвертерных шлаках медеплавильного производства

Марка огнеупора	Отношение к испытанию* ¹	Основной огнеупорный компонент	Доля огнеупорного компонента* ²	Рабочий объем образца* ² , 10 ⁻⁶ м ³	Содержание компонента в рабочем объеме, 10 ⁻⁶ м ³	Износ образца по содержанию компонента, 10 ⁻⁶ м ³	Рабочая поверхность образца, контактирующая с реагентом, 10 ⁻⁴ м ²	Скорость износа образца, 10 ⁻⁴ м/ч
МП	До	MgO	0,90	20,8	18,7	13,2	45,2	0,049
	После		0,40–0,46	12–18	5,46			
ХМ	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,42	13	15,5	8,8	44,6	0,033
	После		0,76	20,4	6,7			
МХС	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,39–0,50	15–18	1575	10,1	45,2	0,037
	После		0,42	16	8,0			
ПХПП	До	MgO + Cr ₂ O ₃	0,84	20,8	18,2	7,8	44,8	0,035
	После		0,44–0,52	15–19	10,4			
	До		0,47	17				
	После		0,89	20,5				
	До		0,54–0,60	15–20				
	После		0,58	18				

*¹ Длительность испытания 6 ч.

*² В числителе — наименьшее и наибольшее значения, в знаменателе — среднее значение по результатам пяти испытаний.

пропитанные штейном, по шлакоустойчивости отличаются от исходных огнеупоров и имеют лучшие показатели [11–16].

Присутствие в огнеупоре разных по свойствам зон обуславливает необходимость принудительного подогрева футеровки конвертеров во время вынужденных простоев до температуры 800–900 °С.

• Авторы исследовали также введение углерода в стандартные огнеупорные изделия для футеровки агрегатов цветной металлургии. С этой целью 60 т стандартных огнеупоров ХПТ были пропитаны пековым коксом с применением вакуума на Новосибирском электродном заводе. Пропитанные пеком огнеупоры обладали высокой стойкостью к коррозии шлаками и абразивному износу, а также повышенной термостойкостью, обеспечивающей прочность огнеупоров при периодическом режиме работы.

Стойкость к коррозии обуславливается несмачиваемостью углерода шлаками. Пропитанные огнеупоры были поставлены на Челябинский электролитный цинковый завод и Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат для футеровки вельц-печей.

Библиографический список

1. **Словиковский, В. В.** Изучение пропитки фосфатами огнеупорных изделий с целью повышения их эксплуатационных свойств (тезисы) / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Сб. трудов III Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 2013 г. — С. 245–247.
2. **Словиковский, В. В.** Пропитка фосфатами огнеупорных изделий для улучшения их эксплуатационных свойств : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 71.
3. **Дементьева, О. Н.** Внедрение огнеупорных растворов на основе алюмохромфосфатного связующего во вращающихся печах Ачинского глиноземного комбината / О. Н. Дементьева, В. У. Землянко, В. А. Копейкин // Цветная металлургия. — 1976. — № 3. — С. 51, 52.
4. **Будников, П. П.** Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. — М. : Металлургия, 1971. — 192 с.
5. **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.
6. **Словиковский, В. В.** Эффективные углеродсодержащие футеровки для высокотемпературных агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2013. — № 4. — С. 43–46.
7. Периклазоуглеродистые огнеупорные изделия ; обзор. информ. / Мин-во черной металлургии СССР. Вып. 1. (Серия «Огнеупорное производство»). — М. : Черметинформация, 1985. — С. 36.
8. **А. с. 1087494 СССР.** Способ изготовления магнезиальных изделий / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, С. И. Нагорных, И. П. Сидоров, А. А. Козубенко ; заявл. 19.07.82 ; опубл. 23.04.84, Бюл. № 15.

Увеличение стойкости футеровки из огнеупоров ХПТ составило 35–40 %. Применение «ленточной» схемы кладки с использованием огнеупоров ХПТ и ПХПП позволило увеличить стойкость футеровки вельц-печей на 25–30 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и испытана технология пропитки стандартных желобковых изделий магнезиального состава в промышленных условиях Уфалейского никелевого комбината. Испытания показали, что изделия пропитываются по всему сечению, большие протекания штейна отсутствуют, после пропитки и отжига нарушения структуры изделия не наблюдаются [5–7]. Таким образом, вышеприведенные мероприятия позволили повысить стойкость футеровки вельц-печей Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината, Челябинского электроцинкового завода, Карагандинского металлургического завода и Ачинского глиноземного завода в 1,5–2,0 раза без существенного увеличения затрат на ремонт футеровки тепловых агрегатов [5–10].

9. **Naruse, Y.** Effect of gas bubbling on magnesia-carbon brick erosion / Y. Naruse, Sh. Fusimoto, Y. Kamata, Y. Yoshitomo // Taikabutsu. Refractories. — 1983. — Vol. 35, № 307. — P. 455–459.

10. **Владимиров, В. С.** Технологические приемы повышения эффективности футеровок тепловых агрегатов в металлургии / В. С. Владимиров, М. А. Илюхин, И. А. Карпунин [и др.] // По всей стране. — 2003. — № 3. — С. 5–8.

11. **Панфилов, Р. А.** Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками / Р. А. Панфилов // Отрасл. тематич. сб. науч. тр. / Всесоюз. ин-т огнеупоров. — 1976. — Вып. 16. — С. 107–109.

12. **Якушев, В. К.** Процессы разрушения футеровок тепловых агрегатов / В. К. Якушев. — Алма-Ата : Наука КазССР, 1987. — 204 с.

13. **Тэн, Э. Б.** Определение смачиваемости / Э. Б. Тэн, А. М. Михайлов // Огнеупоры. — 1974. — № 5. — С. 7–15.

14. **Pitak, N. V.** Wetting of refractories by molten steel and slag / N. V. Pitak, N. L. P'yanykh // Refractories. — 1965. — Vol. № 6. — P. 243–248.

15. **Путак, Н. В.** Смачивание огнеупоров расплавленной сталью и шлаком / Н. В. Путак, Н. Л. Пьяных // Огнеупоры. — 1965. — № 5. — С. 31–37.

16. **Зайцев, В. Я.** Смачивание жидкими сульфидами твердой шихты и влияние этого фактора на некоторые пирометаллургические процессы / В. Я. Зайцев, А. В. Ванюков, В. П. Быстров // Цветные металлы. — 1965. — № 12. — С. 44–49.

17. **Левашов, Е. А.** Физико-химические технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М. : БИНОМ, 1999. — 176 с. ■

Получено 14.07.21

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2022 г.