

УДК 66.041.49.043.1.67

ЭФФЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФУТЕРОВКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Проведено изучение влияния углеродных материалов на физико-механические свойства огнеупоров, разработаны методы пропитки огнеупоров магнезиального состава углеродными материалами, исследованы способы защиты углеродных материалов от окисления, определены зоны футеровки, в которых рационально применение углеродных материалов. Футеровки с применением углеродных материалов испытаны и внедрены в агрегатах цветной металлургии. По результатам работы разработаны технология производства периклазоуглеродистых огнеупоров, комбинированная кладка, пропитка изделий коксовым пекком. Углеродсодержащие огнеупоры и покрытия прошли промышленные испытания на ряде предприятий и внедрены в отражательных, рудно-термических и вельц-печах, горизонтальных конвертерах. Применение углеродсодержащих огнеупоров и покрытий в футеровках агрегатов цветной металлургии увеличивает кампанию агрегатов на величину от 30 до 200 %.

Ключевые слова: углеродсодержащий огнеупор, комбинированная футеровка, скользящий слой, периклаз, периклазохромит, вельц-печь, рудно-термическая печь.

Углерод прочно занимает первое место среди всех огнеупоров вследствие его наиболее высоких шлако-, металло-, термоустойчивости при повышенных температурах службы. С учетом того, что около 70 % существующих огнеупоров изнашиваются путем шлакоразъедания, углеродсодержащие и углеродные огнеупоры, как самые износоустойчивые, в настоящий период получают наибольшее развитие. Основным реагентом, разрушающим огнеупоры в службе, является кислород; в процессе службы происходит оксидизация огнеупоров. Поэтому предотвращение оксидизации огнеупоров путем развития антиоксидантных процессов является основой повышения износоустойчивости периклазоуглеродистых огнеупоров нового поколения. Углеродизация огнеупоров представляет собой сочетание двух взаимосвязанных процессов: науглероживания — введения углерода в огнеупоры при их производстве — и стабилизации углерода — предотвращения выхода углерода из огнеупора в процессе службы. Поэтому процессы науглероживания и стабилизации углерода в магнезиальных огнеупорах определяются прежде всего технологическими параметрами их производства, а затем — условиями службы огнеупоров.

Углерод вводят в магнезиальные огнеупоры в основном в двух видах по отдельности или при их сочетании:

— твердом — бой электродов, кокс, пек, отходы графитации, карбиды, графит, связующее фенольное порошкообразное (СФП), углеродные во-

локна и др. Лучшими видами являются СФП и графит;

— жидком — жидкий лигносульфонат технический (ЛСТ), различные смолы (каменноугольная, фенольная, фурановая, синтетические смолы), битум, деготь и др.

Нами проведено исследование по разработке технологии производства периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУО) с учетом условий службы футеровок в агрегатах цветной металлургии. Изучено влияние различных добавок: антиокислителей, химических связей и глазурей на физико-механические свойства получаемых периклазоуглеродистых огнеупоров. Рассмотрена зависимость эксплуатационных характеристик ПУО от состава шлака, технологических параметров, типа атмосферы и температурного режима работы агрегата [1].

При определении зависимости предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ от содержания углерода в огнеупоре установлено, что $\sigma_{сж}$ резко падает, если количество графита в материале более 10 % (рис. 1). С целью снижения неблагоприятного воздействия графита на $\sigma_{сж}$ изделий были изготовлены ПУО из периклаза различной степени измельчения. Оптимальный фракционный состав шихты для изготовления ПУО с достаточной прочностью, термостойкостью и шлакоустойчивостью включает 30 % периклаза фракции 3–1 мм и 15–20 % 1–0 мм, 30 % тонкомолотой фракции $\leq 0,063$ мм, 10–12 % природного графита $< 0,1$ мм.

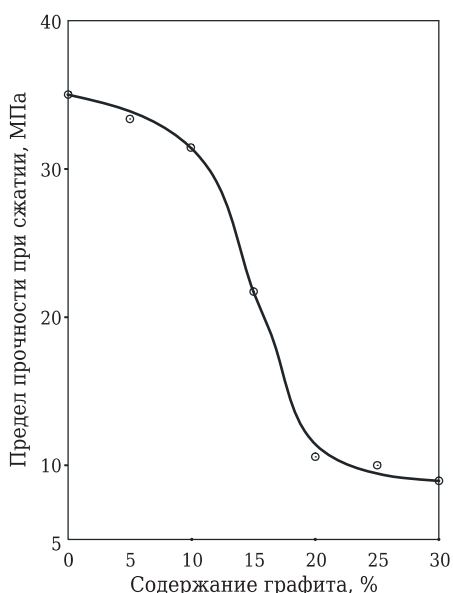


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии перикалазоуглеродистых огнеупоров от содержания графита

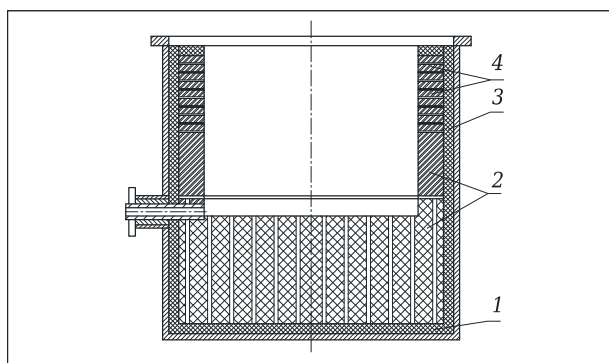


Рис. 2. Схема комбинированной футеровки рудно-гермической печи: 1 — углеродистая набивка; 2 — углеродистые блоки; 3 — хромомagneзитовая засыпка; 4 — шамотные огнеупоры

Кроме того, было исследовано влияние различных химических связей: лигносульфоната (сульфитно-дрожжевой бражки), полифосфата натрия, хромалюмофосфатной связки; жидкого стекла, бакелита и бакелитового лака на физические и керамические свойства ПУО после сушки и обжига. Из минеральных связей наибольший интерес представляет полифосфат натрия, введение

которого способствует увеличению прочности и плотности изделия, служит защитой от окисления.

В результате проведенных исследований определено, что оптимальное соотношение связующих компонентов бакелита и сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) равно 2:1. После сушки открытая пористость изделий 10–12 %, предел прочности при сжатии 41–44 МПа.

При изготовлении огнеупоров в состав шихты вводили добавки, препятствующие выгоранию графита: легкоокисляемые металлы (алюминий, магний), карбид кремния, хромит, нитрит бора. Обнаружено, что при использовании в качестве добавки карбида кремния образуется непроницаемая защитная пленка диоксида кремния, предотвращающая окисление. При добавлении в огнеупоры легкоокисляющихся металлов или карбида кремния степень их окисления при высоких температурах (1200–1400 °С) снижается.

На основании полученных результатов исследований были изготовлены полупромышленные партии ПУО в ОАО «Комбинат «Магнезит» (г. Сатка Челябинской обл.) в количестве 1 т и на огнеупорном производстве ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (г. Нижний Тагил) в количестве 10 т. Огнеупоры испытывали в шлаковом поясе отражательной печи Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревда). При эксплуатации ПУО по сравнению с огнеупорами марки ПХС обеспечили стойкость, повышенную на 30–40 %. По уровню физико-механических показателей разработанные огнеупоры полупромышленных партий близки к изделиям ведущих зарубежных фирм.

Для рудно-гермической печи для получения германия СП «Ангренэнергоцветмет» (г. Ангрен) нами была разработана комбинированная футеровка. Традиционная футеровка печи состояла из хромомagneзитовых и шамотных изделий и имела низкую стойкость — срок службы 2–3 мес [2], которая обусловлена агрессивностью продуктов плавки германийсодержащего сырья (см. таблицу).

На рис. 2 показана схема усовершенствованной футеровки печи. Подина выложена из углеродистых блоков высотой 1600 мм. Высота блоков определена из расчета удаления точки, в которой происходит застывание расплава, т.е. при данной

Химический состав продуктов плавки* германийсодержащего сырья, %, СП «Ангренэнергоцветмет»

Материал	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	S _{общ}	Zn	Pb	As
Сульфиднометаллический сплав (королёк)	48,89	16,48	6,32	25,82	1,28	1,10	0,03	0,02
Шлак	58,96	2,98	17,98	18,78	0,85	0,33	0,025	0,002

* Температура плавки 1350–1450 °С.

высоте расплав в случае проникновения его по швам успеет застыть, не попав под блоки.

Швы между блоками заполнены самоспекающейся углеродистой пастой. Увеличением толщины футеровки подины и заполнением швов пастой обеспечили монолитность подины и предотвратили проникновение расплава под блоки, а также всплытие подины. Срок службы футеровки рудно-термической печи во время промышленных испытаний составил 16 мес, т. е. был увеличен в 2,5 раза. Опыт применения усовершенствованной футеровки может быть распространен на электропечи цветной металлургии, например, испытанная схема футеровки может быть применена в подинах электропечей свинцового производства.

Интерес представляет опыт применения графитового слоя в футеровке печи РКЗ-4,5 в ОАО «Побужский никелевый завод» (г. Побужье). Исследования проводили с целью снять термонапряжения, возникающие между футеровками подины и стен в месте их контакта и ведущие к разрушению футеровок. Скользящий слой позволяет подине при эксплуатации расти без разрушения ее в месте контакта (рис. 3). Во время промышленных испытаний аварийных случаев в этом узле опытной футеровки не было.

Рассматривалось также введение углерода в стандартные огнеупорные изделия для футеровок агрегатов цветной металлургии. С этой целью 60 т стандартных хромитопериклазовых термостойких (ХПТ) огнеупоров были пропитаны углеродсодержащим пеком в ОАО «Новосибирский электродный завод» (г. Новосибирск) и поставлены ОАО «Челябинский электролитный цинковый завод» (г. Челябинск) и ОАО «Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат» (г. Усть-Каменогорск) для футеровки вельц-печей. Была выполнена комбинированная «ленточная» футеровка из периклазохромитовых (ПХС) огнеупоров и хромитопериклазовых термостойких (ХПТ), пропитанных углеродсодержащим пеком, с 25-го по 40-й метр. Испытания показали, что стойкость опытных футеровок на 30–40 % выше.

Долговечность футеровки металлургических агрегатов часто достигается периодическим нанесением на ее поверхность торкрет-масс способом факельного торкретирования; прием, используемый в черной металлургии. Попытка перенести опыт, приобретенный в черной металлургии, в цветную металлургию не имела успеха, так как температура эксплуатации футеровок в этой отрасли значительно ниже и ее недостаточно для припекания известных торкрет-масс к поверхности кладки. Возникла задача — снизить температуру спекания торкрет-покрытий для возможности использования для тепловых агрегатов цвет-

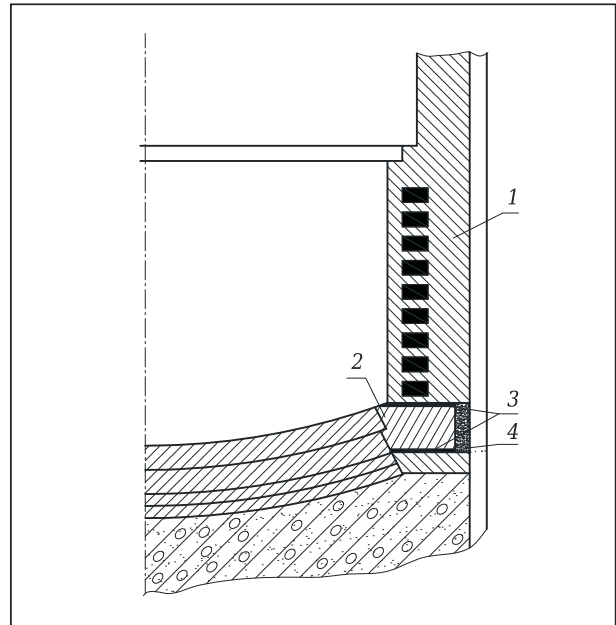


Рис. 3. Схема выполнения скользящего слоя рудно-термической печи ОАО «Побужский никелевый завод»: 1 — охлаждаемая футеровка; 2 — неохлаждаемый узел; 3 — слой графита; 4 — компенсационный пояс

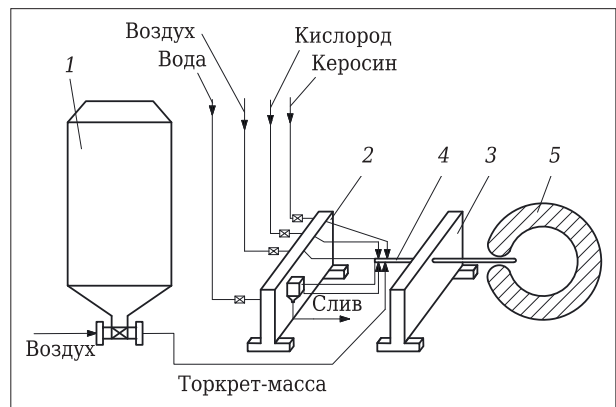


Рис. 4. Схема полупромышленной торкрет-установки: 1 — бункер-питатель; 2 — узел управления; 3 — защитный экран с механизмом перемещения фурмы; 4 — торкрет-фурма; 5 — конвертер

ной металлургии. В результате проведенных исследований разработан оптимальный состав торкрет-массы, отличающийся от известных тем, что с целью снижения температуры спекания торкрет-покрытия она содержит кварцит при следующем соотношении компонентов, мас. %: пековый кокс 22, кварцит 25, хромитопериклаз 53.

Торкрет-массу приготавливали следующим способом: 20–25 % пекового кокса смешивали с 20–30 % кварцита и 50–53 % хромитопериклаза. Крупность помола ≤ 80 мкм. Торкрет-массу наносили в разогретой до 1400–1500 °С камере на разогретые изделия ПХС факелом, имеющим темпе-

ратуру 1700–1800 °С. При достижении толщины торкрет-покрытия 10 мм напыление прекращали. Затем проводили испытание на прочность. Прочность торкрет-покрытия на сжатие 9,8 МПа, на скалывание 4,1 МПа, что в 2 раза превышает показатели торкрет-покрытия на основе хромитопериклаза. Пористость 18–25 %, кажущаяся плотность 2,4–2,6 г/см³, предел прочности при сжатии 30–40 МПа, рабочая температура 1300–1400 °С. Торкрет-масса данного состава может быть нанесена при горячих ремонтах футеровки вельц-печей и горизонтальных медно-никелевых конвертеров методом факельного торкретирования, при этом кампания агрегатов продлевается на 30–50 %. Нами разработана полупромышленная торкрет-установка производительностью до 2 кг/мин [4]. Схема установки представлена на рис. 4. В результате проведенных испытаний установлена толщина торкрет-покрытия от 10 до 70 мм. Также была разработана и испытана торкрет-масса, содержащая в качестве специальной добавки термитную смесь в количестве от 5 до 12 %. Для расплавления частиц требуется небольшое время вследствие экзотермической реакции между алюминием и оксидом железа. Поскольку частицы торкрет-массы находятся в факеле непродолжительное время, часть частиц термитной смеси не успевает прореагировать в факеле и, попадая на футеровку, взаимодействует с ней, образуя тугоплавкие соединения — магнезиоферрит и сложный шпинелид. В результате образования этих соединений как в футеровке, так и в торкрет-покрытии получено прочное сцепление торкрет-покрытия с футеровкой в виде единого монолита.

Характеристика торкрет-покрытия на основе хромитопериклазового состава, термитной смеси и коксика, нанесенного методом факельного торкретирования: открытая пористость 17–25 %, кажущаяся плотность 3,1–3,3 г/см³, предел прочно-

сти при сжатии 25 МПа, рабочая температура 1300–1500 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение углеродсодержащих огнеупоров и покрытий в футеровках высокотемпературных агрегатов цветной металлургии увеличивает их стойкость от 30 до 200 %. Применять углеродсодержащие огнеупоры целесообразно в агрегатах со слабоокислительной и восстановительной атмосферой, т. е. в отражательных, вельц-печах, рудно-термических печах. Скользящий графитовый слой на стыке футеровок стен и подины рудно-термических печей предотвращает аварийные остановки ввиду возможности достаточного перемещения футеровки подины по отношению к футеровке стен. Торкрет-массы с добавлением коксика эффективны для увеличения стойкости футеровок горизонтальных конвертеров медно-никелевого производства.

Библиографический список

1. **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.
2. **Словицкий В. В.** Комбинированная футеровка рудно-термической печи // *В. В. Словицкий, Г. А. Фоминцева, Ю. И. Рожин* [и др.] // Огнеупоры. — 1989. — № 1. — С. 52–55.
3. **Словицкий, В. В.** Процесс факельного торкретирования для восстановления и защиты футеровок агрегатов медно-никелевого производства / *В. В. Словицкий, В. М. Гомоюнов, Ю. И. Рожин* // Огнеупоры. — 1989. — № 11. — С. 25–28.
4. **А. с. 1694548 СССР** / В. В. Словицкий, Л. М. Гомоюнов, Ю. И. Рожин, Е. И. Ежов, О. А. Рыжов, В. Н. Дудников. — № 4153462/23-Ц 155687 ; заявл. 13.11.86 ; опубл. 01.08.91, Бюл. № 30. ■

Получено 04.02.13

© В. В. Словицкий, А. В. Гуляева, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**RIO 2013
CARBON**

14-19 JUL, 2013
COPACABANA, RIO DE JANEIRO, BRAZIL

Первая всемирная конференция по углероду (CARBON RIO 2013)
14-19 июля 2013 г.
г. Рио-де-Жанейро, Бразилия