

К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹, И. Г. Маряев², А. А. Платонов²

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.32.017:620.193.93;66.041.57

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ШЛАКО- И КЛИНКЕРОУСТОЙЧИВОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ

В ООО «Группа «Магнезит» разработано оборудование и внедрен новый метод испытания шлако- и клинкероустойчивости огнеупорных изделий на высокотемпературной установке барабанного типа. Метод позволяет дать объективную оценку эффективности применения огнеупоров в качестве футеровочного материала для тепловых агрегатов.

Ключевые слова: огнеупоры, шлакоустойчивость, клинкероустойчивость, динамический метод испытаний, вращающаяся печь барабанного типа.

Износостойчивость футеровки вращающихся печей зависит от многих факторов: состава и структуры используемых огнеупоров, конструкции и качества кладки, геометрических размеров печи, технологических и теплотехнических режимов ее работы, состава обжигаемой шихты, образования и сохранения защитной обмазки (гарнисажа) [1]. Оценку влияния некоторых факторов, таких как, например, особенности конструкции печи, ее геометрические размеры и качество кладки, можно провести заранее или свести их негативное воздействие к минимуму за счет оптимизации режима работы печи [2]. Оценку других факторов (интенсивность образования гарнисажа и химическую коррозию огнеупоров), имея только «гостированные» данные физико-механических показателей огнеупоров (химический состав — основные оксиды, открытая пористость, предел прочности при сжатии при комнатной температуре, температура начала размягчения, термостойкость, остаточные изменения размеров при 1600 °С), можно провести только ориентировочно и не всегда точно. Поэтому была поставлена и решена задача по разработке нового метода для оценки служебных показателей огнеупоров еще до их использования у потребителя. Прототипами разрабатываемой методики являются «Rotary kiln test» (www.difk.de) и американский стандарт [3].

Для оценки характера взаимодействия огнеупоров с шихтами вращающихся печей в ООО «Группа «Магнезит» разработан и внедрен новый метод исследования клинкеро- и шлакоустойчивости огнеупорных материалов. Испытания проводятся в лабораторной вращающейся печи, оборудованной кислородно-газовой горелкой, обеспечивающей нагрев до 1700 °С. Печь состоит из

двух частей цилиндрической формы: стационарно закрепленного на направляющих роликах холодильника и съемной части, предназначенной для установки испытуемого тигля. Холодильник подключен через цепную передачу к электродвигателю, позволяющему плавно менять частоту вращения печи в достаточно широком диапазоне — от 0,2 до 7 об/мин. Внутренний объем холодильника футерован теплоизоляционными изделиями и имеет центральное отверстие диаметром 50 мм для выброса отработанных газов и ввода термопреобразователя. Термопара — платино-родиевая, подключенный к ней контроллер температур автоматически записывает температурные режимы проведения испытаний. Регулирование скорости нагрева и поддержание стационарных режимов работы осуществляются в ручном режиме.

Внутренний объем печи позволяет провести установку тигля, состоящего из 12 образцов. Из предоставленных на испытания изделий изготавливают образцы трапециевидальной формы размерами 230×(78/57)×40 мм. Далее из исследуемых образцов монтируется общий тигель, состоящий из 12 сегментов. Швы в тигле заполняют мертелем или собирают его насухо, высушивают при 110 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. В каждом тигле обязательно используется один стандартный образец, принятый в качестве эталона (определенная марка изделия, отобранная от одной партии в большом количестве). Данные по клинкероустойчивости стандартного изделия используют для получения возможности сопоставления результатов различных испытаний.

Перед проведением испытания устанавливают тигель в съемную часть лабораторной печи, внутри на металлическом кожухе печи размеща-



Рис. 1. Печь в режиме разогрева, регулировка интенсивности работы газовой горелки

ется асбестовый лист, оставшееся пространство между стенкой печи и испытуемыми образцами заполняется огнеупорной массой. На торцевых концах печи помещают блоки из периклазохроми- тового бетона, фиксирующие огнеупорный набор- ный тигель. Объем внутреннего пространства печи после завершения футеровочных работ со- ставляет 7 дм³. В полностью собранную печь уста-

навливают термопару, к рабочему каналу печи подводят газовую горелку (рис. 1). Первоначаль- но производят непрерывный плавный разогрев печи до рабочих температур 1500–1700 °С, ско- рость подъема температуры 10–15 °С/мин. После достижения требуемых температур осуществляют порционную загрузку клинкерного материала. Масса одновременно введенного клинкера 0,3–1,0 кг. Выдержка печи при рабочей темпе- ратуре после каждой стадии загрузки составляет 30 мин. После завершения стадий введения клин- кера производят несколько циклов с резким пони- жением и повышением температуры для модели- рования процессов получения огнеупорами тер- мических ударов. После завершения испытаний печь самопроизвольно охлаждается до 60–50 °С, затем наборный тигель извлекают из печи и раз- бирают на отдельные образцы (рис. 2).

Методика в настоящее время отработана для оценки клинkerоустойчивости огнеупорных изде- лий цементных марок как периклазошпинельно- го, так и периклазохромитового состава, в том числе и на воспроизводимость. По разработанной методике выполнено тестирование на клинkerо- устойчивости изделий в первую очередь произ-



Рис. 2. Образцы изделий после испытания и разборки тигля

водства ООО «Группа «Мagneзит» к цементному клинкеру ЗАО «Катавский цемент».

Условия проведения испытаний: рабочая температура 1700 °С, частота вращения печи 5 об/мин,

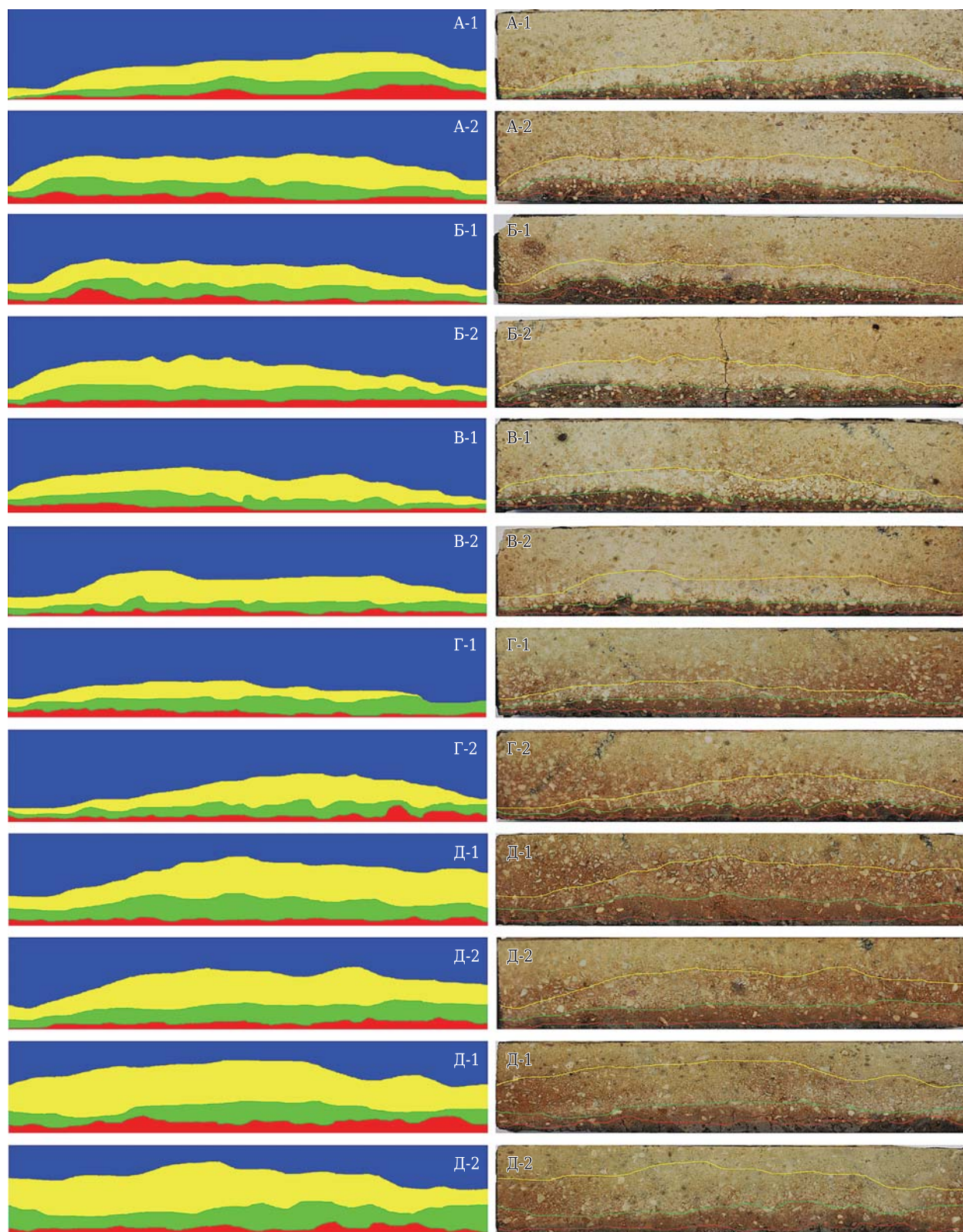


Рис. 3. Внешний вид распилов изделий после проведения теста на устойчивость к клинкеру ЗАО «Катавский цемент», а также определения площади зональной пропитки: ■ — рабочая зона пропитки ларнитом и браунмиллеритом; ■ — горячая зона пропитки алюминатом кальция и ларнитом; ■ — переходная зона пропитки ларнитом и алюминатами, образование калиевого β-глинозема; ■ — холодная (наименее измененная) зона

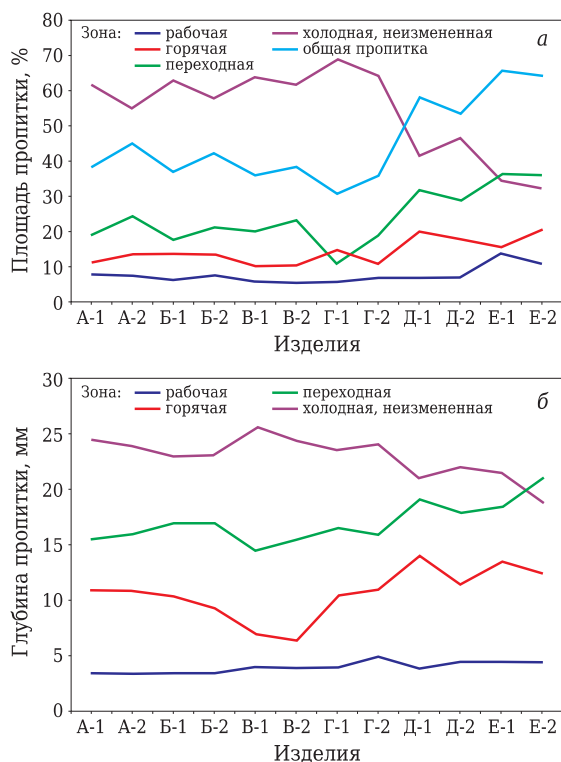


Рис. 4. Площадь (а) и глубина (б) пропитки изделий по зонам, а также площадь и толщина холодной зоны

пятикратное термоциклирование 1700 – 1000 – 1700 °С после проведения последней загрузки клинкера. Длительность испытания 14 ч. Клинкер для испытания — сырьевая мука ЗАО «Катавский цемент» и сульфат калия, смешанные в соотношении 8:2 (8 частей сырьевой муки и 2 части K_2SO_4) и упакованные в брикеты по 100 г. Общая масса клинкера 3 кг. В качестве исследуемых образцов выступали изделия для цементных вращающихся печей шести различных марок. Из изделий одной марки изготавливали и устанавливали по два образца в положение один против другого. Каждое изделие, прошедшее испытание, по длине распиливали алмазной пилой на две половины (рис. 3). Поверхность распила фотографировали для дальнейшей оценки площади образующейся зональности (рис. 4). Из одной половинки образца изготавливали аншлиф для исследований степени перерождения внутренней структуры изделия. Интенсивность пропитки огнеупора реагентами, формирующимися в печи (жидкими и газообразными), в сочетании с процессами образования новых фаз и коррозии исходных компонентов огнеупора рассматривается как первая стадия процесса износа огнеупора в службе. Процесс представляет также интерес для оценки условий формирования обмазки (гарнисажа). Площади пропитки определяли на цифровых фотографиях с помощью программ обработки изображений.

Глубину пропитки оценивали на электронном микроскопе. С помощью энергодисперсионного анализатора определяли химический состав холодной наименее измененной зоны, а также границы изменения состава пропитки (см. таблицу). Исследование огнеупоров, проведенное на растровом электронном микроскопе, показало, что все образцы имеют близкий механизм взаимодействия клинкера с огнеупором. Следует отметить наличие интенсивной пропитки порового пространства изделий клинкерным материалом, частичную коррозию зерен алюмомagneзиальной шпинели на глубину до 5 мм, образование вторичных силикатов в изделиях некоторых марок. По составу пропитки можно выделить четыре зоны различного состава, диагностируемых даже визуально:

- рабочую зону черного цвета, которая начинается непосредственно от рабочей поверхности, контактирующей с налипшим на нее гарнисажем, и имеет глубину до 15 мм; в поровом пространстве диагностируются ларнит и браунмиллерит, в малой степени — алюминаты кальция;

- горячую зону темно-коричневого цвета, которая следует за черной зоной. Четкого разделения зон на контакте нет. В пропитке этой зоны наблюдается большое количество алюминатов кальция, содержание силиката кальция незначительно, браунмиллерит отсутствует (мощность зоны зависит от марки изделия);

- переходную зону от бело-серого до светло-бежевого цвета, которая следует за коричневой зоной. Контакт зон достаточно четкий, визуально выделяется хорошо. Зона содержит в основном ларнит и в меньшем количестве алюминаты кальция; наблюдается также образование калиевого β -глинозема и натриево-калиевого алюмосиликата;

- наименее измененную (холодную) зону, которая в зависимости от марки изделия имеет различные цвета — от коричневого до бежевого и следует за бело-серой зоной, имеет четкий переход. В зоне зафиксированы незначительные выделения сульфата калия, максимальное содержание которого фиксируется на расстоянии 20–25 мм от горячего края.

Анализируя полученные данные по глубине пропитки, ее интенсивности и концентрации мигрирующих ионов, а также площади пропитки, все изделия можно расположить в следующий ряд от наиболее стойких марок к менее стойким: наиболее стойкие — изделия марки В; далее идут изделия марок А и Б (с добавкой циркония) с примерно равными показателями и изделие марки Г; несколько хуже показатели изделия марки Д; самая

Характеристика пропитываемых образцов (по зонам) после теста на клинкероустойчивость

Показатели	Зона			Примечание
	рабочая	горячая	переходная	
Цвет зоны	Черный	Темно-коричневый	Светло-серо-бежевый	Разделены условно, так как цвет зон разных марок изделий различается
Фазы, пропитывающие огнеупор	Ларнит, браунмиллерит	Алюминат кальция, ларнит	Ларнит, алюминат кальция, β-глинозем	Сульфат калия —
Пропитка клинкером вглубь от рабочей поверхности изделий марки	Глубина пропитки, мм / площадь пропитки, %			Площадь холодной зоны, %
А-1	3–4/8	10–12/11	15–16/19	62
А-2	3–4/8	10–12/13	16/24	55
Б-1	3–4/6	10–11/13	16–18/18	63
Б-2	3–4/8	9–10/13	16–18/21	58
В-1	3–5/6	6–8/10	14–15/20	64
В-2	3–5/5	6–7/10	15–16/23	62
Г-1	3–5/6	9–12/14	16–17/11	69
Г-2	5/6	10–12/11	15–17/18	65
Д-1	4/7	13–15/20	18–20/32	41
Д-2	4–5/7	10–13/18	17–19/29	46
Е-1	4–5/14	13–14/16	18–19/36	34
Е-2	4–5/12	12–13/20	20–22/36	32

В зоне пропитки черного цвета практически полностью отсутствуют цирконаты кальция, в остальных части изделия они сохранились в полном объеме

Как и у изделий марки А, в зоне черного цвета полностью отсутствуют цирконаты кальция. Во всей остальной части изделия они сохранились в полном объеме

В области пропитки черного цвета происходит коррозия зерен алюмината магnezийной шпинели

Состав пропитки и примерное соотношение фаз для всех марок огнеупора одинаковы

Характер пропитки и основные фазы полностью идентичны периклазошпинельным изделиям, рассмотренным выше

интенсивная пропитка, наибольшая насыщаемость силикатами зафиксированы у изделий марки Е.

Следует отметить, что динамический метод определения клинкеро- и шлакоустойчивости на базе вращающейся лабораторной печи дает достоверные и хорошо воспроизводимые результаты. Испытуемые образцы, как и в промышленных печах, подвержены комплексному воздействию агрессивных факторов: высокой температуры, циклических малоамплитудных (50–150 °С) колебаний температуры при каждом обороте печи, химическому воздействию компонентов клинкера и воздействию различных механических нагрузок вследствие динамических условий испытания (изменения частоты вращения печи при порционных загрузках шихты, технологические остановки при смене баллонов, термические удары в диапазоне 1000–1700 °С и т. д.). По нашему мнению, освоенная методика — более информативна, чем иные известные методики определения клинкеро- и шлакоустойчивости, как динамические, так и статические.

Результаты испытаний служат для объективного прогнозирования эффективности применения того или иного огнеупора в качестве футеровочного материала для вращающихся печей. Для

каждого клиента ООО «Группа «Магнезит» можно осуществить подбор продуктов и решений, наиболее соответствующих конкретным условиям службы.

В настоящее время в стадии освоения методики выполнения шлакоустойчивости огнеупорных материалов, рекомендуемых к применению (в том числе разрабатываемых в исследовательских подразделениях в России, Словакии, Китае) специалистами ООО «Группа «Магнезит» для различных агрегатов черной и цветной металлургии.

Библиографический список

1. **Перепелицын, В. А.** Аномальный износ футеровки вращающейся печи для обжига портландцементного клинкера / В. А. Перепелицын, И. Г. Марясев, Л. Д. Бочаров, А. А. Платонов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 2. — С. 33–39.
2. **Шубин, В. И.** Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М.: Стройиздат, 1975. — 182 с.
3. Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials // ASTM C 874–99. ■

Получено 10.01.13

© Л. М. Аксельрод, И. Г. Марясев,
А. А. Платонов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Unitecr 2013

**13-й Всемирный конгресс
и объединенная международная конференция
по огнеупорам**

г. Виктория, Канада • 10–13 октября 2013 г.



Тематика:

- Расширенные испытания огнеупоров
- Передовые методы исследований и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для черной промышленности
- Сырьевые материалы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Огнеупоры для нефтехимии
- Переработка лома огнеупоров
- Экономия энергии за счет дизайна футеровки
- Системы бескислородных огнеупоров
- Огнеупоры для химических процессов
- Развитие основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, защита окружающей среды, рециклинг огнеупоров

<http://www.expoclub.ru>