

К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹(✉), О. Н. Пицик², И. Г. Маряев²,
О. А. Маряева², В. А. Устинов²

¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

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

УДК 666.762.3:66.041.57.043.1

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Описана методика динамического моделирования клинкероустойчивости огнеупоров периклазошпинельного состава производства Группы Магнезит. Исследована микроструктура огнеупоров после проведения испытаний, определена степень устойчивости новых видов огнеупоров к воздействию корродиента.

Ключевые слова: периклазошпинельный огнеупор, вращающиеся цементные печи, клинкероустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Успешное применение огнеупоров периклазошпинельного состава производства Группы Магнезит во вращающихся печах для получения цементного клинкера, работающих как по сухому способу, так и по мокрому, основано на многолетних исследованиях, а также на систематическом мониторинге службы огнеупоров в конкретных условиях. Это позволяет совершенствовать требования к новым материалам и технологические процессы производства. Для конкретных условий эксплуатации в различных зонах печей выбор огнеупоров определяется комплексом характеристик. Это сочетание критериев оценки химических процессов и термомеханической нагрузки, наблюдающихся в процессе обжига цементного клинкера [1].

Обычно ресурс эксплуатации футеровки вращающихся печей (длительность межремонтного периода) определяется ее стойкостью в зоне спекания. Разработаны две серии новых типов периклазошпинельных огнеупоров для этой зоны:

- ПШПЦ 86Е, ПШПЦ 86АЕ, ПШПЦ 86N;
- ПШПЦ 832, ПШПЦ 832а-1, ПШПЦ 851, ПШПЦ 831, ПШПЦ 852.

Огнеупоры производятся на Саткинской производственной площадке Группы Магнезит и эксплуатируются на многих цементных заводах; остаются востребованными также серийные изделия марок ПШПЦ 81 и ПХЦ.

Оценка пригодности тех или иных огнеупорных материалов для конкретных условий службы оценивается с использованием более десятка показателей, включая многоплановый анализ структуры огнеупорного материала [2]. Как известно, образование гарнисажа на рабочем слое футеровки, особен-

но в зоне спекания, начинается с миграции жидкого расплава в структуру огнеупора. Жидкий расплав взаимодействует с огнеупорным материалом, образуя интерслой, который препятствует разрушению огнеупорного материала на большую глубину [3].

При проведении комплекса исследований, направленных на дальнейшее совершенствование огнеупорного материала, разработана и внедрена новая методика динамического моделирования процесса клинкероустойчивости. Динамический способ определения устойчивости огнеупоров к воздействию цементного клинкера позволяет получить результаты в условиях, более приближенных к реальным по сравнению с тигельным методом, использующимся ранее [1].

ДИНАМИЧЕСКОЕ ИСПЫТАНИЕ НА КЛИНКЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ

Прототипами разработанной методики являются «Rotary kiln test» (www.difk.de) и американский стандарт [4]. Из испытуемых изделий каждой марки были изготовлены образцы трапециевидальной формы размерами 220×78×57×40 мм (угол 15°), которые были попарно вмонтированы в лабораторную вращающуюся печь, оборудованную кислородно-газовой горелкой (рис. 1).

В процессе испытания печь разогревали от температуры окружающей среды (10 °С) до максимальной температуры 1700 °С (±15 °С) за 3 ч 25 мин со скоростью 8–11 °С/мин. Перед началом разогрева в печь загружали шлам в количестве 0,5 кг. Проведено 7 термоциклов (охлаждение – выдержка – нагрев – выдержка) с добавлением шлама после каждого термоцикла. Общая длительность испытания 16 ч 10 мин, количество загруженного в печь шлама 4 кг. В качестве основы корродирующего агента использовали сырьевой шлам, отобранный на предприятии ОАО «Вольскцемент». Химический состав шлама, мас. %: Al₂O₃ 3,0, SiO₂ 12,8, CaO



Л. М. Аксельрод
E-mail: lakselrod@magnezit.com



Рис. 1. Барабанная печь в режиме разогрева. Регулировка интенсивности работы газовой горелки

41,8, Fe_2O_3 3,9, K_2O 0,6, Na_2O 0,2, S 0,3; $\Delta m_{\text{прк}}$ 34,1 %. Минерально-фазовый состав сырьевого шлама (по данным рентгенофазового анализа с использованием дифрактомера X'tra фирмы ARL), мас. %: кальцит (CaCO_3) 82–85, кварц 10–12, Fe_2O_3 2–3, глинистые минералы 2–4 (в основном мусковит $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$).

Для увеличения агрессивности реагента использовали добавку K_2SO_4 к сырьевому шламу (в соотношении 2 : 8). Тест на клинкероустойчивость проведен для усовершенствованных выбранных марок изделий ПШат-1, ПШПЦ 86АF и ПШПЦ 832а-1; последняя марка характеризуется минимизированным содержанием Cr_2O_3 (2–4 %) и обладает повышенной склонностью к образованию обмазки. Апробирован также огнеупор марки ПШПЦ 81а-1 (производится с 2013 г.) как усовершенствованная марка изделий ПШПЦ 81 (производится с 1989 г.). Основные физико-химические показатели тестируемых материалов приведены в табл. 1.

После завершения испытания футеровка была разобрана. На рабочей поверхности изделий после испытаний (рис. 2) обнаружен гарнисажный слой следующего состава, мас. %: трехкальциевый (Ca_3SiO_5) и двухкальциевый (Ca_2SiO_4) силикаты 83–84, браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ 12–15, а также периклаз и трехкальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ по

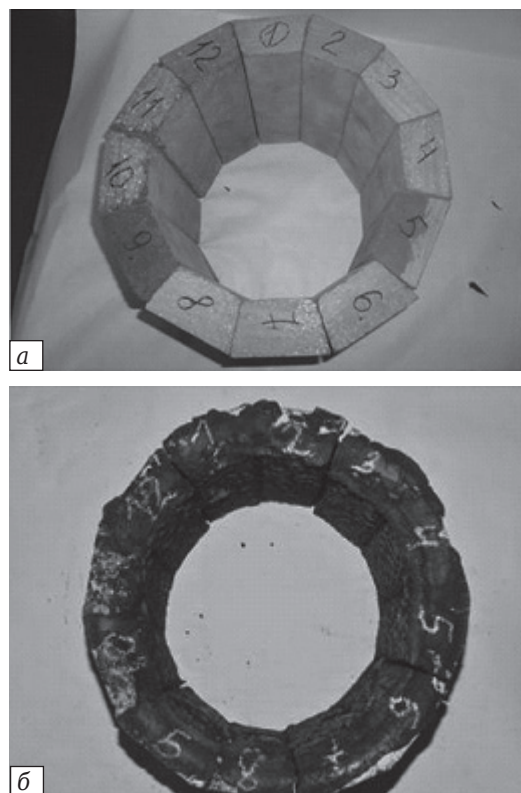


Рис. 2. Образцы до (а) и после испытаний (б)

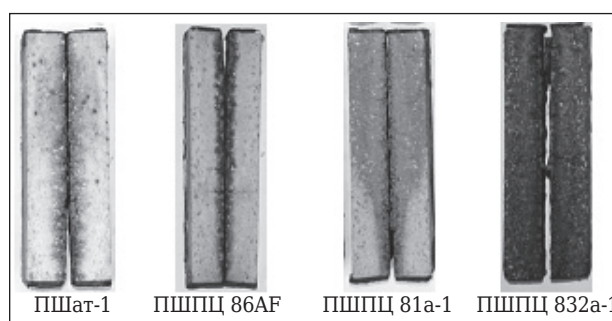


Рис. 3. Вид образцов в разрезе после теста

1–2 %. В продольном разрезе образцов наблюдается цветовая зональность: 1–2 мм — слой гарнисажа темно-коричневого или черного цвета, зона про-

Таблица 1. Характеристика периклазошпинельных изделий

Показатели	ПШПЦ 86АF	ПШПЦ 832а-1	ПШПЦ 81а-1	ПШат-1
Массовая доля, %:				
MgO	86,0	84,0	84,7	86,4
Al ₂ O ₃	10,9	6,0	10,2	11,3
SiO ₂	0,71	1,80	1,70	0,31
ZrO ₂	–	–	–	~1
Cr ₂ O ₃	–	3,0	–	–
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,00	3,00	2,94	3,05
Открытая пористость, %	15,5	15,0	17,0	14,4
Предел прочности при сжатии, МПа	66	65	70	57,1
Температура начала размягчения, °С (ГОСТ 4070–2000)/(ИСО 1893–89 при T ₀₅)	>1680/>1700	1630/1610	1560/1570	>1680/>1680
Термостойкость (1300 °С – вода/воздух), теплосмены	24/>30	20/>30	17/>30	30/>30
Теплопроводность при 1300 °С, Вт/(м·К)	3,27	3,35	3,34	3,06
Газопроницаемость, мкм ²	0,259	0,586	0,380	0,256

Таблица 2. Минерально-фазовый состав образцов в зоне пропитки (рабочая подзона)

Компонент	Содержание компонента, %, в образцах огнеупора			
	ПШат-1	ПШПЦ 86AF	ПШПЦ 832a-1	ПШПЦ 81a-1
Периклаз	69–70	70–72	72–73	74–75
Алюмомагнезиальная шпинель (АМШ)	17–18	12–14	4–6	11–12
Хромшпинелид	–	–	4–7	–
Силикаты:				
двухкальцевый	2–4	2–3	2–4	3–4
мервинит	1–2	1–2	2–4	1–2
Алюминат кальция	2–3	4–5	4–5	3–5
Цирконат кальция	~1	–	–	–
Браунмиллерит	1–2	1–2	1–3	1–2
Щелочные алюмосиликаты	1–2	4–5	3–5	3–4

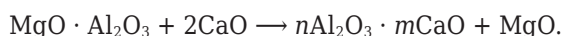
питки коричневого цвета и зона светло-бежевого цвета на холодном конце огнеупора (рис. 3).

Зона пропитки представлена следующими подзонами: рабочей (минерально-фазовый состав указан в табл. 2), горячей и переходной, образование которых обуславливает глубинная пропитка порового пространства расплавом клинкера и фазами его взаимодействия с компонентами огнеупора (мервинит, алюминат кальция, щелочные (K, Na) алюмосиликаты). Вследствие заполнения порового пространства пропитывающими компонентами подзоны имеют уплотненную микроструктуру по сравнению с образцами до испытаний.

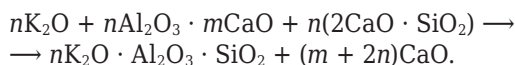
Рабочая подзона контактирует непосредственно с гарнисажем. В зависимости от состава изделия ее мощность колеблется от 3–4 (для изделий ПШПЦ 86 и ПШат-1) до 7 мм (для изделий ПШПЦ 832a-1). Пропитывающими компонентами в рабочей подзоне являются двухкальцевый силикат (белит), реже браунмиллерит, иногда алюминат кальция (рис. 4); при этом отмечено полное отсутствие пленок и зерен АМШ или хромита в матрице.

Горячая подзона — темно-коричневого цвета, следует за рабочей подзоной без четкой границы между ними. Она пропитана вторичными алюминатами кальция и в меньшей мере щелочными алюмосиликатами. Образованию алюминатов

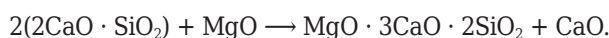
кальция способствуют процессы коррозионного разъедания зерен и пленок АМШ $MgO \cdot Al_2O_3$ (и хромита при наличии его в составе) непосредственно при контакте с компонентами гарнисажа (рис. 5), описанные химической реакцией



Образованию щелочных алюмосиликатов способствует взаимодействие избытка оксидов щелочных металлов (K_2O) с силикатной и алюминатной фазами по общей химической реакции



Переходная подзона — от бело-серого до светло-бежевого цвета, следует за горячей подзоной. Основными пропитывающими компонентами являются вторичный мервинит, реже щелочные алюмосиликаты (рис. 6). Процесс образования вторичного мервинита можно представить в виде реакции взаимодействия двухкальцевого силиката с периклазом:



Холодная зона — наиболее удаленная зона от контактной, рабочей поверхности. В поровом пространстве зоны образцов обнаружены следы

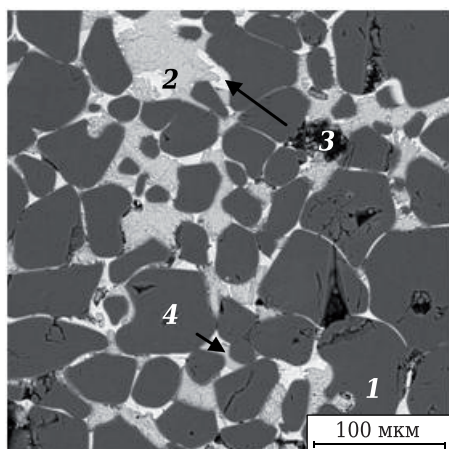


Рис. 4. Микроструктура зоны пропитки (рабочая подзона) изделий ПШПЦ 81a-1 после испытаний: 1 — периклаз; 2 — двухкальцевый силикат; 3 — браунмиллерит; 4 — алюминат кальция

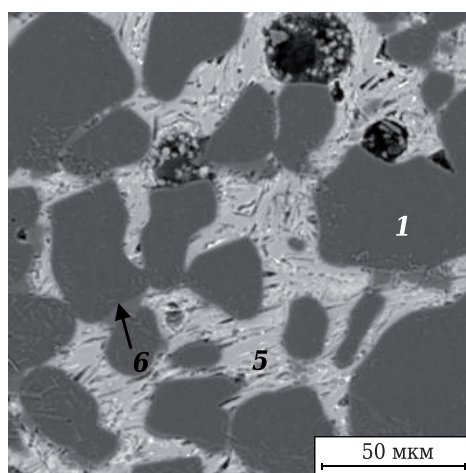


Рис. 5. Микроструктура зоны пропитки (горячая подзона) изделий ПШПЦ 81a-1 после испытаний: 1 — периклаз; 5 — алюминат железа; 6 — АМШ (пленки)

водорастворимых солей сульфата калия, проникшие по поровому пространству с газовыми потоками в процессе испытаний [5].

Площадь пропитки изделий марки ПШат-1 составляет 46,5 %, аналогичный показатель у изделий ПШПЦ 86АФ составляет 49,1 %. Глубина пропитки, согласно диаграмме (рис. 7), также минимальна для изделий ПШат-1 и составляет около 19,0 мм, что сопоставимо с уровнем данного показателя у изделий ПШПЦ 86АФ. Усовершенствованные армированные огнеупоры ПШПЦ 81а-1 и ПШПЦ 832а-1 характеризуются практически идентичным уровнем площади (52–53 %) и глубины пропитки (21–23 мм). Коррозионный износ зерен шпинели наблюдается только в рабочей подзоне и на участках контакта огнеупора с гарнисажем. Взаимодействие идет через матрицу: вначале проникает газовая фаза, затем по порам, поверхность которых активирована и смачиваемость повышена, силикаты проникают вглубь структуры.

Таким образом, наиболее устойчивыми к воздействию применяемого в качестве корродиента шлама являются изделия марки ПШат-1. Минимальная пропитка огнеупора компонентами гарнисажа вглубь обусловлена его структурными особенностями — наибольшим количеством мелких изолированных пор (4–6 %) при минимальном содержании открытых сообщающихся и канальных пор, что подтверждается наименьшими показателями открытой пористости изделий (14–15 %) и газопроницаемости 0,256 мкм² (см. табл. 1). Присутствующие в матрице прослойки цирконата кальция, образовавшиеся при взаимодействии цирконийсодержащего компонента с двухкальциевым силикатом и свободной известью, создают дополнительный барьер разъеданию и проникновению агрессивных компонентов вглубь огнеупора.

Учитывая основные особенности микроstructures изделий после испытаний, по устойчивости к воздействию корродиента их можно условно разделить на 2 группы: ПШат-1, ПШПЦ 86АФ → ПШПЦ 832а-1, ПШПЦ 81а-1. Сформированная уплотненная матрица основных огнеупоров обуславливает повышение их коррозионной устойчивости [5], что подтверждается полученными данными (см. рис. 7).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Проведена оптимизация вещественного и зернового составов традиционных периклазошпинельных огнеупоров. Принципиально была поставлена задача уменьшить склонность огнеупора к пропитке активными компонентами расплава клинкера и повысить его эластичность и термостойкость. Комбинация материалов (периклаза и плавленной шпинели) различного качества с подбором оптимального фракционного состава в основе огнеупора, а также усовершенствованный специальный состав матрицы позволяют получить в обжиге износостойкую структуру с вы-

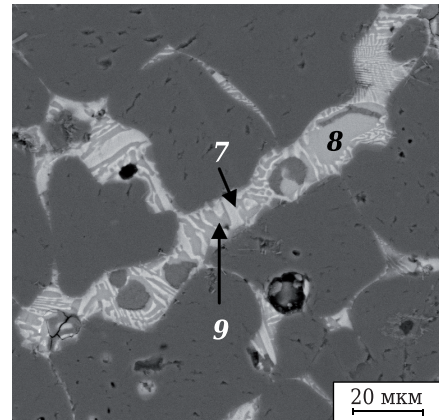


Рис. 6. Микроструктура переходной подзоны изделий ПШПЦ 81а-1 после испытаний: 7 — мервинит; 8 — калиевый алюмосиликат; 9 — натриевый алюмосиликат

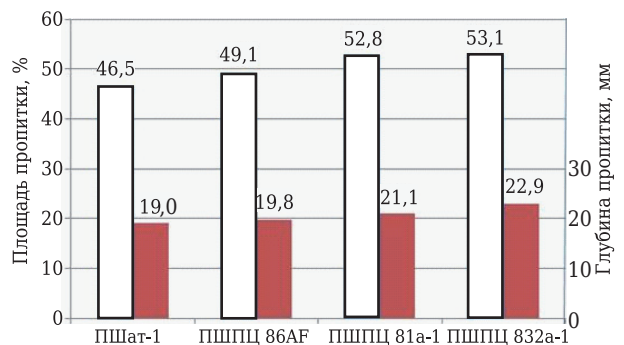


Рис. 7. Площадь пропитки (□) и глубина пропитки (■) изделий после проведения теста

сокой степенью защиты от термомеханических нагрузок. Отличительной особенностью новой итерации цементных марок изделий является повышенная термостойкость, превышающая в 1,5 раза ранее получаемые аналогичные показатели.

Для прогнозирования поведения огнеупора при взаимодействии с цементным клинкером выполнен комплекс исследований структуры изделий до и после испытаний на клинкероустойчивость. Минимальное количество примесей в сочетании с высокотемпературным обжигом гарантирует образование в изделиях прямой связи. Особенностью изделий ПШат-1 является также высокочистая матрица с прямой шпинельной связью, усиленная присутствием цирконата кальция, который образуется в процессе высокотемпературного обжига изделий; присутствие Cr_2O_3 в изделиях ПШПЦ 832а-1 способствует формированию гарнисажа на рабочем слое футеровки. В процессе службы во вращающихся печах обжига цементного клинкера подобная композиционная матрица огнеупора в сочетании с оптимальным соотношением зерен наполнителя обеспечивает ему высокую степень защиты против химической коррозии и абразивного износа.

Высокие показатели термостойкости (>30 водяных теплосмен) в сочетании с повышен-

ной температурой деформации под нагрузкой (>1680 °С) позволяют огнеупору успешно противостоять термомеханическим нагрузкам. Новый вид продукции характеризуется высокими показателями свойств, сопоставимыми с характеристиками импортных огнеупоров.

Усовершенствованные периклазошпинельные огнеупоры используются на ряде предприятий с 2013 г. Первая футеровка зоны обжига вращающейся печи обжига цементного клинкера по сухому способу (диаметр 4,4 и длина 52 м) с использованием изделий марки ПШПЦ 86АФ показала стойкость более 500 сут (ООО «Южно-Уральская ГПК»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены лабораторные исследования клинкероустойчивости периклазошпинельных изделий производства Группы Магнезит динамическим методом в печи барабанного типа с применением в качестве корродирующего агента смеси шлама предприятия ОАО «Вольскцемент» с добавкой 20 % K_2SO_4 . Результаты исследования особенностей микроструктуры огнеупоров после испытаний на клинкероустойчивость показали высокую степень сопротивления изделий ма-

рок ПШат-1, ПШПЦ 86АФ, ПШПЦ 81а-1 и ПШПЦ 832а-1 к воздействию корродиента. Применение новых материалов и конструктивных решений позволяет увеличить межремонтный период эксплуатации вращающихся печей и улучшить технико-экономические показатели их работы.

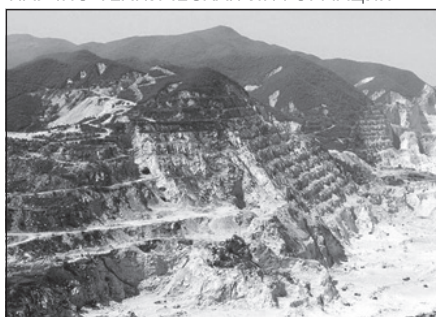
Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Новые огнеупорные материалы ООО «Группа Магнезит» / Л. М. Аксельрод, В. А. Устинов, О. Н. Пицик [и др.] // Цемент и его применение. — 2011. — Май – июнь. — С. 72–77.
2. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgia, 1982. — 208 с.
3. **Шубин, В. И.** Футеровка цементных вращающихся печей / В. И. Шубин. — М. : Стройиздат, 1975. — 70 с.
4. Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials // ASTM C874–99.
5. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : справочник ; под ред. И. Д. Кашеева. Кн. 2 : Служба огнеупоров. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 656 с. ■

Получено 10.05.16

© Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицик, И. Г. Марясев,
О. А. Марясева, В. А. Устинов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017

Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магнезитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.informed.com

