# К. т. н. Л. М. Аксельрод<sup>1</sup> (<sup>[]</sup>), к. т. н. Т. В. Ярушина<sup>2</sup>, И. Г. Марясев<sup>2</sup>, И. В. Привалов<sup>2</sup>, А. Л. Андриевских<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

<sup>3</sup> ТОО «Dalmond», г. Павлодар, Казахстан

УДК 666.762.452:669.531.5].017:620.169.1

# ИЗНОС ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Обсуждена современная методика совершенствования структуры хромитопериклазового огнеупора, основанная на анализе коррозионного воздействия реакционной шихты, обжигаемой в вельц-печи. Установлено, что износ огнеупоров в процессе службы проходит по фронтальной схеме через ряд последовательных преобразований микроструктуры. На основе результатов исследований коррозии огнеупорных изделий шлаком фаялитового состава разработана технология изготовления хромитопериклазовых огнеупоров, более устойчивых к компонентам вельцуемого материала.

**Ключевые слова:** хромитопериклазовые огнеупоры, вельц-печь цинкового производства, настылеобразование, шлакоустойчивость.

#### введение

Вельц-процесс применяется для извлечения цинка путем возгонки в виде паров в процессе переработки цинксодержащих сырьевых материалов [1]. В основе вельц-процесса лежит процесс восстановления оксида цинка углеродом выше 1000 °С. Пары цинка увлекаются образующимися в печи газами и улавливаются в виде пыли, обогащенной оксидом из возгона металла [2, 3]. Футеровка вельц-печи подвергается химическому воздействию реакционной массы перерабатываемого материала, а также термомеханическим нагрузкам.

Вельц-печь условно можно разбить на пять характерных зон [4, 5]:

- <u>Зона сушки</u>. Поступающий в зону сушки нагретый до 750-1000 °C газ разогревает шихту примерно до 150 °C. Происходит удаление физической и химически связанной влаги. Теплопередача осуществляется конвекцией и радиацией, газ не вступает в реакцию с компонентами шихты. Длина зоны ориентировочно 7 м.

- Зона разложения сульфатов и карбонатов. Вельцуемый материал нагревается до 700 °С. Сульфаты цинка, железа, карбонаты кальция, магния разлагаются до оксидов. Температура газа в объеме печи и у поверхности шихты достигает 1000-1250 °С. Перенос тепла из газа в

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

материал и в огнеупор футеровки происходит преимущественно радиацией. Протяженность зоны порядка 20 м.

- <u>Восстановительная зона</u>. Оксиды металлов и продукт сгорания топлива — диоксид углерода восстанавливаются твердым топливом шихты. Температура шихты достигает 900 °C, температура газа 1250 °C.

- Реакционная зона. Процессы горения, газификации углерода кокса и окисления оксидов железа развиваются с формированием высокотемпературного газового потока, протекают реакции замещения и обмена с образованием штейновых и шлаковых фаз. Образовавшиеся ранее восстановленные формы оксидов металлов подвергаются окислению кислородом воздуха и парами воды, поступающими из зоны охлаждения клинкера. Температура газов максимальна и составляет 1300 °C. Температура материала также достигает максимального значения и составляет 1250 °C.

- <u>Зона охлаждения клинкера</u>. Завершаются процессы формирования клинкера с понижением температуры до 1150–1200 °С.

На протяжении последнего десятилетия в процессе совместной работы специалистов Группы «Магнезит» и различных предприятий производства цинка выполнен комплекс исследовательских работ, позволивший существенно увеличить стойкость футеровки. В основу исследований положена общепринятая методика оценки стойкости к воздействию соответствующего реагента при определении шлакоустойчивости в лабораторных условиях с использованием динамического метода и анализа результатов службы огнеупоров в печном агрегате [6, 7]. До 2010 г. в футеровке вельц-печей использовали огнеупоры марок ХПТ и ХПТУ [8], затем изделия марки ГМХП-2; в настоящее время используют плотные изделия марки ГМХП-2SP. Стойкость изделий последовательно возросла от 90 до 270 сут.

#### КОМПОНЕНТЫ РЕАКЦИОННОЙ ШИХТЫ И ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО ИЗНОСА

В вельц-процессе принимают участие три основных компонента: цинксодержащая шихта, твердый углеродный восстановитель и кислород воздуха. С учетом качества основного сырья для максимального извлечения целевых продуктов и удаления настылей вводят флюсы (например, известьсодержащий шлам). В вельц-печах цинковых заводов перерабатываются шихты преимущественно двух видов: на основе цинкового кека и на основе окисленной руды. Переработке подвергаются также цинксодержащие граншлаки, огарки, дроссы, грубые возгоны с пылевых камер и др.

В цинковом кеке отмечается высокое содержание серы, которая в процессе вельцевания частично переходит в газовую фазу, а частично способствует образованию штейна и гарнисажа в печи. В шихте также присутствует до 1 % оксидов щелочных металлов (K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O). Определенный вклад во взаимодействие обжигаемой шихты с футеровкой вносит и второй компонент реакционной шихты — восстановитель, в качестве которого используется коксовая мелочь, зольность которой составляет 13–19 %.

Реакционная шихта загружается во вращающуюся печь и перемещается к зоне выгрузки, претерпевая физико-химические превращения. Помимо возгонки цинка и свинца происходит интенсивное восстановление соединений железа. Наблюдается частичное разжижение клинкера с ростом доли железосиликатного расплава. При 1100–1250 °С фаялит и составляющие штейна находятся в жидкой фазе, их плотность выше, чем у кокса, поэтому расплав попадает в слой, омывающий футеровку, и пропитывает ее. Состав пропитывающего расплава кислый основность (CaO/SiO<sub>2</sub>) <1,87.

В системе SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO минимальной температурой плавления 1093 °С и минимальной вязкостью 20 Па·с при 1300 °С обладают смеси с силикатным модулем CaO/SiO<sub>2</sub> = 1÷1,3 и железосиликатным модулем CaO/(SiO<sub>2</sub> + FeO) = 0,1÷0,2 [9, 10]. На диаграмме состояния частной системы Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> отражена полная растворимость чистых компонентов форстерита (точка плавления 1890 °С) и фаялита (точка плавления 1205 °С). Это означает, что будет наблюдаться растворение MgO в низкоплавком фаялите, если кристаллы периклаза не будут защищены, например, оболочками хромшпинелида. Из этого вытекает и особая роль вторичного шпинелеобразования в структуре огнеупора. Вторичные хромшпинелиды обладают большей сопротивляемостью к реакциям с фазами инфильтрации, защищая кристаллы периклаза от агрессивных компонентов, улучшая внутреннее сцепление и уменьшая процессы инфильтрации [7, 11]. Важными механизмами коррозии являются растворение силиката с образованием избыточного модифицированного форстерита типа (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub> и образование сложных шпинелидов (Mg,Fe,Zn)(Fe,Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Последние при охлаждении распадаются на вторичные шпинелиды, фиксируемые при исследовании аншлифа.

В процессе вельцевания шихты на основе цинкового кека имеет место диффузия газообразного SO<sub>2</sub> в поры огнеупора. Вероятно, окисление SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> при 760 °С вряд ли заметно скажется на процессе износа. Но низкое парциальное давление SO<sub>3</sub> может привести к образованию MgSO<sub>4</sub>. В процессе службы огнеупор может вступать в реакцию с SO<sub>3</sub>:

 $Ca_2Fe_2O_5 + 2SO_3 + MgO \rightarrow 2CaSO_4 + MgFe_2O_4,$  $Ca_2SiO_4 + 2SO_3 + MgO \rightarrow 2CaSO_4 + MgSiO_4.$ 

Вопрос взаимодействия хромшпинелидов огнеупора футеровки с серосодержащими газами достаточно подробно изложен в литературе (например, в [11]).

# НАСТЫЛЕОБРАЗОВАНИЕ

Механизм настылеобразования во вращающихся печах, в которых реализован вельц-процесс, описан в статье [12]. На основании литературных данных и опыта специалистов Группы «Магнезит» механизм настылеобразования можно представить в виде последовательных стадий:

1. Образование расплава в шихте с увеличением ее объема и смачивание этим расплавом более холодной, чем расплав, поверхности футеровки.

2. Налипание частично расплавленных частиц шихты на смоченную расплавом разогретую поверхность футеровки. Проникновение расплава (пропитка) в структуру огнеупорного материала по порам, что закрепляет расплав на поверхности футеровки и одновременно способствует его обогащению в контактной зоне тугоплавкими компонентами с последующим отвердеванием при температуре большей, чем на рабочей поверхности огнеупора (подробности в разделе «Тестирование на шлакоустойчивость»). Со временем глубина проникновения расплава в огнеупор увеличивается и определяется как температурой плавления расплава, так и распределением температуры по толщине футеровки.

3. Изменение фазового и химического составов налипшего на футеровку расплава за счет насыще-

ния тугоплавкими составляющими, в том числе из огнеупора, восстановление вюстита до металлического железа, сульфидирование и окисление сконденсированного на футеровке цинка.

4. Переход основной массы сконденсированного на футеровке материала в тугоплавкое состояние — настыль (гарнисаж).

На настылеобразование существенно влияют температура футеровки, так как она в основном определяет температуру соприкасающихся с ней частиц шихты, и температура газового потока. Для снижения настылеобразования необходимо максимально снизить градиент температур футеровки, вельцуемой шихты и газового потока. Это возможно за счет применения огнеупоров с пониженной теплопроводностью, а также за счет установки теплоизолирующего слоя между рабочим слоем футеровки и металлическим корпусом печи в зоне образования настыли (начало реакционной зоны).

### РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ

Разработка хромсодержащего огнеупора с более совершенной микроструктурой основана на известном положении о меньшей по сравнению с периклазом растворимости хромсодержащей шпинели в расплаве фаялитового состава [8, 9] и повышении стойкости огнеупорного материала со снижением содержания оксида кремния в огнеу-

поре и увеличением доли высокотемпературных силикатов [13]. Низкая теплопроводность также является ключевым фактором для службы огнеупора в реакционной зоне, так как при низкой теплопроводности изделий можно достичь остаточной толщины футеровки до 50 мм. В табл. 1 и 2 представлены характеристики хромитопериклазовых огнеупоров, в том числе традиционно применявшихся до 2010 г. изделий марки ХПТУ. новой итерации огнеупоров марки ГМХП-2 (разработка 2010 г.) и марки ГМХП-2SP (разработка 2013 г.).

В процессе высокотемпературного обжига между составляющими компонентами огнеупоров, периклазом и хромитом проходят диффузно-обменные процессы. Ионы Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, а также Fe<sup>2+</sup> насыщают зерна периклаза с образованием на их поверхности каемок твердых растворов хромшпинелида сложного состава с общей формулой (Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Хромшпинелид находится в межзеренном пространстве в виде прослоек толщиной до 10 мкм.

Из табл. 2 видно, что для изделий марки ГМХП-2SP характерно повышенное качество контактов как между зернами наполнителя и матричным компонентом, так и между составляющими компонентами внутри матрицы. Совершенствование матричной части огнеупора позволило снизить не только открытую пористость и газопроницаемость огнеупора, но и долю крупных сообщаю-

#### Таблица 1. Характеристика хромитопериклазовых огнеупоров

Показатели	ХПТУ	ГМХП-2	ГМХП-2SP
Массовая доля (на про-			
каленное вещество), %:			
MgO	61,7	55,6	57,6
$Cr_2O_3$	19,3	21,4	18,9
SiO <sub>2</sub>	4,85	3,43	2,57
CaO	1,62	1,30	2,30
Предел прочности при	47,4	75,0	82,5
сжатии, МПа			
Открытая пористость, %	20,1	17,0	15,5
Газопроницаемость, мкм <sup>2</sup>	0,819	0,582	0,347
Теплопроводность,			
Вт/(м·K), при:			
400 °C	3,66	3,00	2,93
800 °C	3,16	2,85	2,67
1300 °C	2.83	2.60	2 48

#### Таблица 2. Микроструктурные характеристики хромитопериклазовых огнеупоров

	, ,	-	-				
Показатели		ГМХП-2		ГМХП-2SP			
Тип и качество*1 керамических связей							
Зерно	Прямая		*	**			
периклаза +	Мостовидная	** *					
матрица	Через хромшпинелид	* *			*		
	Через силикаты		* **				
Общая оценка	а качества связи <sup>*1</sup>	Удовл.		Хорошее			
Зерно хроми-	Прямая		**	*	**		
та + матрица	Мостовидная		**	*			
	Через силикаты		*	**			
Общая оценка	а качества связи <sup>*1</sup>	Уд	Удовл.		Хорошее		
Частицы	Прямая		_		**		
матрицы	Мостовидная		*	*			
	Через хромшпинелид		*		**		
	Через силикаты	**		**			
Общая оценка качества связи		Удовл.		Хорошее			
	Поровое пространс	тво в матр	ичной части о	гнеупора			
Виды пор		Размер,	Количество,	Размер,	Количе-		
		MKM	%	МКМ	ство, %		
Закрытые, мелкие, изолированные		10-30	2–3	20-50	5-6		
Открытые, сообщающиеся, изгибаю-		До 60*²	До 60 <sup>*2</sup> 10–12	До 50* <sup>2</sup>	8-9		
щиеся (ширина, мкм)		10-30		20-40			
Открытые, крупные с ответвлениями		До 400	3-4	До 200	2-4		
Открытые, кольцевые прерывистые		10 - 40	3–4	20-40	2–3		
Сумма открытых пор, %		17–19		14–15			
Общая открытая пористость, %		20-22		19–20			
* <sup>1</sup> Оценка качества связей: * — удовлетворительное (удовл.) 30–50 %; ** — хорошее 50–80 %.							
*2 В числителе — максимальный размер; в знаменателе — преобладающий.							

# ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

щихся пор, отвечающих за пропитываемость структуры расплавом. Можно предположить, что уменьшение доли открытых сообщающихся пор малого сечения делает изделие марки ГМХП-2SP менее подверженным пропитке компонентами шлака. Задача совершенствования структуры путем снижения газопроницаемости и увеличения доли прямых связей была успешно решена.

#### РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОРПУСА ПЕЧИ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ В ТЕЧЕНИЕ КАМПАНИИ

Выполнили расчет температуры поверхности корпуса печи в реакционной зоне в течение предполагаемой кампании при условии использования изделий марки ГМХП-2SP с учетом следующих исходных данных: толщина рабочего слоя футеровки 230 мм, толщина теплоизоляционного слоя из изделий ША-1 114 мм, теплопроводность изделий ША-1 1,12 ВТ/(м·К), толщина металлического корпуса печи 40 мм, теплопроводность корпуса печи 38 ВТ/(м·К), теплопроводность настыли 2,0 ВТ/(м·К), толщина настыли 50 мм.

#### Методика расчета

Определяем температуру на границах раздела слоев, полагая, что наружная температура корпуса печи 100 °С. Принимаем среднюю температуру материала 1250 °С. Далее вычисляем среднюю температуру слоев для определения теплопроводности λ при полученных температурах. Затем рассчитываем плотность теплового потока *д*. Согласно рассчитанной плотности теплового потока уточняем значение температур на границе раздела слоев футеровки. Далее определяем уточненные значения средних температур на границе раздела слоев футеровки для определения теплопроводности при полученных температурах. Определяем уточненное значение плотности теплового потока. Затем повторяем процедуру определения уточненного значения плотности теплового потока. Определяем расхождение между двумя последними значениями плотности теплового потока. Если разница в значениях меньше 5 %, то последние значения распределения температур по толщине футеровки являются верными. Если разница превышает 5 %, то процедуру определения уточненного значения плотности теплового потока повторяем. Результаты расчетов для футеровки, включающей арматурный слой из шамотных из-

### Таблица 3. Результаты расчетов

Износ футеровки, %	Пллотность теплового потока, Вт/(м²·К)	Температура корпуса печи, °С
0	5729	230
20	6354	241
40	7027	253
60	7893	267
80	9000	287

делий марки ША-1 и рабочий слой из изделий марки ГМХП-2SP по мере его износа, представлены в табл. 3; λ огнеупора ГМХП-2SP при 1300 °C составляет 2,48 Вт/(м·К).

Расчеты показали, что при использовании изделий марки ГМХП-2SP, даже при износе 80 % (максимальный износ футеровки на данном участке согласно практическим данным не превышает 20 % в течение 12 мес), максимальная температура корпуса печи не превысит 290 °C. Предельная допустимая температура корпуса составляет 350 °C.

# ТЕСТИРОВАНИЕ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Динамические методы оценки взаимодействия агрессивных реагентов с огнеупорным материалом в настоящее время считаются наиболее информативными [7, 14, 15], естественно, в сочетании с петрографическими исследованиями огнеупора после службы и иными методами исследований. Разработана методика моделирования процесса внедрения расплава реакционной шихты в структуру огнеупора в лабораторной печи барабанного типа, которая успешно используется в исследовательской части Группы «Магнезит» для оценки процессов взаимодействия огнеупорного материала с расплавами шлаков, клинкеров и иных агрессивных жидких реагентов при высоких температурах, при реальных температурах службы огнеупоров.

Тестовые испытания хромитопериклазовых изделий марок ГМХП-2 и ГМХП-2SP проводили в лабораторной печи барабанного типа (рис. 1) в сравнении с огнеупорами ХПТУ, а также А и Б других производителей. После завершения теста оценивали площадь и глубину пропитки расплавом и степень перерождения внутренней структуры изделий с использованием растрового электронного микроскопа фирмы «Филипс», Голландия, оснащенного микрозондовыми спектрометрическими приставками, позволяющими определять практически все элементы в



Рис. 1. Лабораторная печь для определения шлакоустойчивости

исследуемой точке аншлифа, и оптического бинокулярного стереомикроскопа «МZ-Аро» фирмы «Лейка», Австрия, адаптированного с цифровой камерой системы анализа изображений. В качестве корродиента использовали шихту, доставленную с завода УК МК ТОО «Казцинк».

Внутри печи размещен тигель, сформированный из образцов (12 шт.) огнеупоров трапецеидальной формы размерами 230×(78/57)×40 мм. Тигель фиксируется в корпусе высокоогнеупорной массой. Частота вращения печи от 0,2 до 7 об/мин. Газокислородная горелка позволяет нагревать материал, размещаемый в полости тигля, до 1700 °С. В печи установлена термопара. Масса единовременно введенной шихты до 1 кг. После каждых 30 мин испытания в тигель загружаются новые порции шихты. Длительность испытания по заданному режиму термоци-

клирования 850-1450 °С (5 циклов) 19 ч 25 мин.

#### МИКРОСТРУКТУРА ФУТЕРОВКИ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

Мощность зон в огнеупорах после тестового испытания в лабораторной печи барабанного типа определяли визуально, подтверждая видимую глубину пропитки исследованиями под микроскопом, затем переносили результаты замеров на снимки поверхности распила для определения площади пропитки и ее глубины. Площадь пропитки и ее глубину рассчитывали с помощью программного продукта Image-Pro 64. Глубину пропитки замеряли по всей площади распила, замер через каждые 6 мм, отбрасывая с каждого края по 12 мм (рис. 2). Результаты приведены в табл. 4.

По уменьшению стойкости к воздействию фаялитового шлака в условиях лабораторных испытаний изделия располагаются в следующий ряд: ГМХП-2SP ≈ ГМХП-2 → А → ХПТУ → Б. Наибольшую устойчивость к фаялитовому шлаку в лабораторных испытаниях проявили изделия марок ГМХП-2SP и ГМХП-2. Площадь и глубина пропитки этих изделий практически идентичны и составляют 10,5 % и 4,2 мм соответственно для марки ГМХП-2SP и 10,9 % и 4,3 мм соответственно для марки ГМХП-2. Следует отметить, что на



Рис. 2. Снимки поверхности распила и глубины пропитки: красное — шлаковая корочка; желтое — зона пропитки; синее — наименее измененная зона

Габлица 4. Рез	ультаты тести	рования в лабо	раторной	печи ба	рабанного т	ипа
					•	

	-	-				
Monro	Площадь зоны, %		Глубина пропитки, мм			
марка изделия	пропитки	наименее измененной	минимальная	максимальная	средняя	
ГМХП-2	10,5	89,5	1,2	6,4	4,3	
ГМХП-2SP	10,9	89,1	2,7	6,3	4,2	
А	16,0	84,0	2,7	8,9	6,2	
ХПТУ	16,2	83,8	2,9	9,1	6,3	
Б	22,0	78,0	4,6	13,5	9,2	

изделиях марки ГМХП-2 зафиксирована горизонтальная трещина между зоной пропитки и холодной зоной.

#### ИСПЫТАНИЕ В СЛУЖБЕ ИЗДЕЛИЙ МАРКИ ГМХП-2SP

В вельц-печи цеха вельцевания одного из предприятий производства цинка проведена апробация в службе опытно-промышленной партии изделий марки ГМХП-2SP производства Группы «Магнезит». Из изделий была выполнена футеровка печи от 11 по 62 м. Толщина рабочего слоя футеровки составила 300 мм. В качестве теплоизоляции и арматурного слоя использовали шамотные изделия ША-1 толщиной 114 мм. Кладка печи разделена на 12 панелей. Между панелями выполнен термокомпенсационный шов. Кроме того, на каждом изделии использовали термокомпенсационную прокладку толщиной 2 мм. Кладку выполняли без применения мертеля.

Ранее вельц-печь футеровали огнеупорами марки ГМХП-2. При этом средняя стойкость футеровки в реакционной зоне от 30 до 42 м составляла 181 сут. Стойкость огнеупоров марки ГМХП-2SP при прочих равных условиях эксплуатации составила 275 сут. Соответственно стойкость печи увеличилась на 33 %. Температура корпуса печи на момент остановки 325–350 °С, остаточная толщина футеровки 50 мм. По завершении кампании эксплуатации печи были отобраны изделия для исследований.

#### ИЗМЕНЕНИЯ В ОГНЕУПОРНОМ МАТЕРИАЛЕ В РАБОЧЕМ СЛОЕ ФУТЕРОВКИ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ВЕЛЬЦ-ПЕЧИ

По сравнению с образцом до службы в микроструктуре наименее измененной зоны отработанного изделия обнаружены следующие изменения (рис. 3), обусловленные продолжающимися процессами массопереноса в условиях длительного воздействия высоких температур:

 размеры кристаллов периклаза в зернах увеличились от 20-120 до 40-140 мкм;

- максимальный размер зерен хромруды уменьшился от 700 до 500 мкм, из зерен хромита удалился феррохромшпинелид, присутствовавший в виде тонких игл толщиной до 10 мкм;

 размеры диффузионных микровключений хромшпинелида на периферии зерен спеченного периклаза уменьшились от 5 до 2 мкм, в частицах периклаза тонкомолотой составляющей от 8 до 4 мкм;

 ширина силикатных и хромшпинелидных пленок между частицами тонкомолотой составляющей увеличилась от 20 до 30 мкм;



Рис. 3. Микроструктура наименее измененной зоны изделия марки ГМХП-2SP: *а* — до службы; *б* — после службы; *1* — периклаз, *2* — хромит, черное — поры. ×100

размер мелких изолированных пор увеличился от 60 до 80 мкм, но их количество осталось неизменным (4-5 % по сравнению с 3-4 % в образце до службы); размер сообщающихся пор уменьшился от 60 до 50 мкм, их количество увеличилось от 7-9 до 10-12 %;

- общая открытая пористость огнеупора возросла от 19-20 до 20-23 %.

Таким образом, можно констатировать, что химическое воздействие реакционной шихты на микроструктуру огнеупоров проходит по фронтальной схеме по этапам:

1. Проникновение газообразного SO<sub>2</sub> в поры огнеупора, окисление до SO<sub>3</sub> с образованием сульфата магния и в дальнейшем модифицированного легкоплавкого форстерита типа (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>.

2. Образование на границах зерен периклаза сложных шпинелидов (Mg,Fe,Zn)(Fe,Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, защищающих их от коррозии.

3. Трансформация трехвалентного в двухвалентное и металлическое железо из-за низкого парциального давления кислорода в порах огнеупора с образованием микропор закрытого типа и уменьшением объема (эффект Киркендалла). Как следствие — образование микротрещин, параллельных каналу печи, в рабочем слое футеровки и последующее скалывание фрагментов по этим трещинам.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные изменения огнеупора под воздействием корродиента в образцах после тестовых испытаний в лабораторной вращающейся печи корреспондируют с аналогичными структурными изменениями в образцах футеровки после промышленных испытаний хромитопериклазовых огнеупоров марки ГМХП-2SP. Установлено, что процесс износа огнеупоров в вельц-печи проходит по фронтальной схеме через ряд последовательных преобразований микроструктуры. Важнейшим преимуществом огнеупоров марки ГМХП-2SP являются их низкие теплопроводность и газопроницаемость структуры, а также проявление в процессе службы защитных свойств матрицы за счет образования сложных шпинелидов  $(Mg,Fe,Zn)(Fe,Al,Cr)_2O_4$  на границах зерен периклаза, предохраняющих их от коррозии.

#### Библиографический список

1. **Гусев, Ю. П.** ТОО «Казцинк»: расширение, модернизация, инновационное развитие / Ю. П. Гусев // Горный журнал. — 2011. — № 9. — С. 15-18.

2. **Козлов, П. А.** Вельц-процесс / П. А. Козлов. — М. : Руда и металлы, 2002. — 176 с.

3. *Assis, G.* Emerging pyrometallurgical process for zinc and lead recovery from zinc-bearing waste materials / *G. Assis //* 37th Zinc and Lead Processing Symposium (CIM Meeting), 16-19 Calgary, Canada, August 1998. P. 243-265. 4. http://www.valo-res.com

5. **Паньшин, А. М.** Теплофизические особенности процесса вельцевания шлаковых компонентов во вращающейся печи. Часть 2 / А. М. Паньшин, В. И. Матюхин, П. А. Козлов, О. В. Матюхин // Цветные металлы. — 2015. — № 1. — С. 23–26.

6. *Parry, R. A.* The product development process for smelter refractories a text book and practice perspective / *R. A. Parry, T. Courtney, P. Knupfer, N. McEwan //* The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Refractories 2010 Conference. — P. 87–100.

7. *Gregurek, D.* Wear of basic refractories in the nonferrous metals industry / *D. Gregurek, C. Majcenovic, A. Spanring, M. Kirschen* // 56th International Colloquium on Refractories, 2013, September 25th and 26th, 2013, EUROGRESS, Aachen, Germany. — P. 162–167.

8. *Словиковский, В. В.* Эффективные высокостойкие футеровки вельц-печей / *В. В. Словиковский, А. В. Гуляева* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 3–7.

(ч) торовин воляц не теп / В. В. Словановский, И. В. Ту ляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 3–7. Slovikovskii, V. V. Effective highly resistant waelz kiln linings / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — Р. 277–280.

9. *Стрелов, К. К.* Структура и свойства огнеупоров / *К. К. Стрелов.* — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.

10. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / *Й. Алленштейн* [и др.]; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. — М. : Интермет инжиниринг, 2010. — 392 с. 11. *Fotoyi, N. Z.* Interaction of MgO-MgR<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*R*: Al, Cr, Fe) with SO<sub>2</sub>-containing gasess / *N. Z. Fotoyi, R. H. Eric* //Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Iohannesburg, 6–9 march 2011. — P. 373–388.

12. **Козлов, П. А.** Настылеобразование в вельц-печах при переработке различных видов окисленного сырья / П. А. Козлов // Цветные металлы. — 2015. — № 5. — С. 27–30.

13. Lange, M. Wear of magnesia-chrome refractory bricks as a function of matte temperature / M. Lange, A. M. Garbers-Craig, R. Cromarty // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. — 2014. — Vol. 114,  $N_{\rm e}$  4. — P. 341–346.

14. *Gregurek, D.* High performance refractory brands for the nonferrous metal industry / *D. Gregurek, A. Spanring, S. Breyner, A. Ressler* // RHI Bulletin. — 2012. — № 2. — P. 50–54.

15. **Gregurek**, **D**. Innovative magnesia-chrome fused grain material for non-ferrous metals refractory applications / D. Gregurek, T. Prietl, S. B. Breyner, A. Ressler, N. M. Berghofer // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Platinum, 2012. — C. 251–260 (электронный адрес статьи http://www.saimm.co.za/ Conferences/Pt2012/251-260\_Gregurek.pdf) ■

Получено 30.08.16 © Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев, И. В. Привалов, А. Л. Андриевских, 2016 г.

<section-header>