

К. т. н. **В. В. Словицкий, А. В. Гуляева** (✉)ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.76:669.1.043.1

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ КЛАДКИ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

Изучены причины малой стойкости футерной зоны конвертеров и реакционной зоны вращающихся печей, разработаны способы пропитки стандартных огнеупоров различными связками, а также эффективные огнеупорные массы, клеи, торкрет-массы и конструкции кладок. Предложена конструкция торкрет-установки. Испытание и внедрение вышеприведенных мероприятий позволили увеличить стойкость футеровки конвертеров и вращающихся печей в 1,5–2,0 раза на предприятиях цветной металлургии, снизить количество ремонтов и потери цветных металлов.

Ключевые слова: огнеупорные изделия, футеровка, кладочные растворы, шлакоустойчивость, «элемент кладки», пропитка огнеупоров фосфатными связками и штейном, теплопроводные огнеупорные массы, высокотемпературный клей, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), торкрет-масса.

Расход отечественных огнеупоров на 1 т стали в целом по стране остается достаточно высоким и примерно в 4 раза превышает уровень расхода огнеупоров, закупаемых в промышленно развитых странах. В настоящее время разрабатываемые для металлургии отечественные огнеупорные материалы уступают по стойкости в среднем в 1,5–2,0 раза лучшим импортным образцам [1]. Необходимо разработать эффективные огнеупорные материалы, используя новые методы определения их свойств во время эксплуатации.

Основное предназначение кладочного раствора — предохранение футеровки или металлического корпуса печи от химического и температурного воздействия реагентов плавки. Применение кладочных растворов обеспечивает:

- снятие термических напряжений в кладке во время эксплуатации агрегата, которые превышают прочность огнеупорных изделий (рис. 1) [2];
- препятствие проникновению реагентов плавки в швы футеровки, что сокращает поверхность контакта огнеупор – расплав в 8–12 раз, исключает попадание расплава на кожу агрегата, т. е. создание аварийной ситуации, что особенно важно при переработке материалов с низкой вязкостью, содержащих цинк, свинец, сурьму, германий и т. д.;
- образование монолита корпуса, окатов футеровки и огнеупорных изделий, что резко

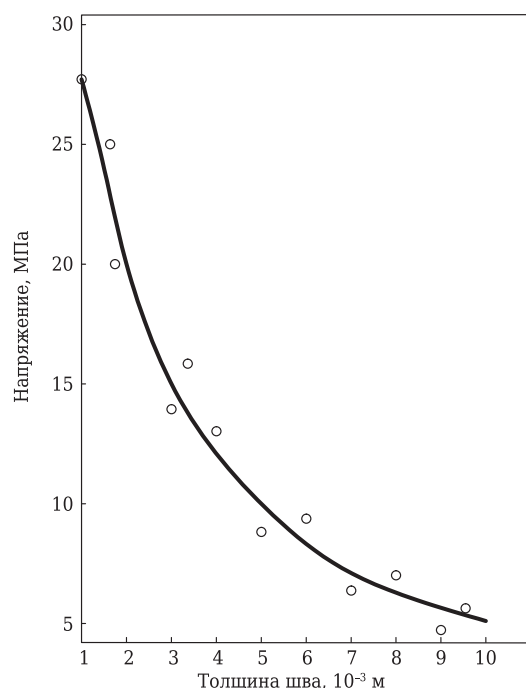


Рис. 1. Зависимость величины температурных напряжений, возникающих в огнеупорной кладке, от толщины связующих швов

уменьшает возможность выпадения отдельных элементов кладки, приводящих к разрушению больших участков футеровки;

- возможность охлаждать систему кладка – раствор и нагревать с большей скоростью (в 2–3 раза) без потери механической прочности футеровки (рис. 2), что особенно важно в агрегатах периодического действия (горизонтальные конвертеры, вращающиеся печи, ковши);
- уменьшение выбросов газов из агрегатов через кладку, когда печь работает под давлени-



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaeva2012@yandex.ru

ем, и препятствие разбавлению газов, идущих на производство различных кислот.

В настоящее время футеровка агрегатов цветной металлургии производится до 80 % без применения растворов и защитных покрытий, что приводит к большому количеству ремонтов, расходу дорогостоящих огнеупорных изделий, уменьшению коэффициента загрузки агрегата, нарушению экологии предприятия, аварийным ситуациям. Применяемые кладочные растворы, такие как шамотный мертель, магнезиальный мертель на жидком стекле, имеют ограниченную номенклатуру и физико-химические свойства, не отвечающие условиям службы футеровки агрегатов цветной металлургии. Основная сложность заключалась в разработке оптимальных составов и отсутствии достоверных критериальных методов исследования этого вида огнеупорных материалов. Поэтому авторами настоящей статьи была разработана методика для определения шлакоустойчивости огнеупорных масс и кладочных растворов.

Шлакоустойчивость огнеупорных масс, используемых в качестве кладочных растворов, определяли следующим образом: огнеупорный камень разделяли на две равные части, в центре одной из них просверливали отверстия диаметром $35 \cdot 10^{-3}$ – $50 \cdot 10^{-3}$ м. Обе части камня своими ложковыми поверхностями соединяли между собой с помощью исследуемого раствора конкретного состава. В сквозное отверстие одной из половин камня засыпали навеску шлака, который является определяющим для данного процесса плавки. Такой «элемент кладки» загружали в печь и нагревали до 1300–1500 °С. О степени шлакоустойчивости исследуемой массы судили по отношению диаметра отверстий к диаметру шлакового пятна, которое фиксируется после разделения сопрягающихся частей камня по окончании эксперимента. Примеры оценки шлакоустойчивости огнеупорного рас-



Рис. 2. Нарушение сплошности структуры хромомagneзитовых огнеупоров в зависимости от скорости их нагрева и толщины защитного слоя

твора по диаметру шлакового пятна приведены в табл. 1. Наиболее стойким раствором по отношению к медному конвертерному шлаку является состав 7 (см. табл. 1) с плавленным периклазохромитовым заполнителем на ортофосфорной кислоте. Предлагаемая методика оценки шлакоустойчивости связующих швов позволила сформулировать основные требования, предъявляемые к огнеупорным массам, и разработать несколько видов огнеупорных составов.

Часто в процессе эксплуатации огнеупорные изделия или элементы кладки раствор – огнеупорные изделия подвергаются воздействию многократно повторяющихся нагрузок, как механических, так и термических, возникающих в периодической работе агрегата. Исследования механических свойств огнеупорных изделий подразделялись на два этапа. При исследовании влияния вибрации на механические свойства огнеупорной кладки, т. е. когда изменения знака воздействующей нагрузки осуществлялось в течение долей секунды, использовали стандартное оборудование — пульсаторы. Периодические воздействия механических усилий на огнеупорную кладку во многих металлургических агрегатах значительно отличаются от условий проведения экспериментов на пульсаторах. В этой связи необходима информация получали на установке, позволяющей в широких пределах изменять уровень и период воздействующих усилий (рис. 3).

Таблица 1. Оценка шлакоустойчивости огнеупорных растворов

Номер состава	Состав огнеупорного раствора		Шлакоустойчивость огнеупорной массы после обжига при температуре, °С			
	огнеупорный заполнитель	связка	1100	1200	1300	1400
1	Хромомagneзитовый порошок	–	34	39	52	78
2	»	Жидкое стекло	28	31	34	42
3	»	Ортофосфорная кислота	26	30	33	40
4	»	Мазут	30	34	42	66
5	Периклазохромитовый порошок из плавленных материалов	–	30	37	48	72
6	То же	Жидкое стекло	28	31	35	42
7	»	Ортофосфорная кислота	30	30	34	41
8	»	Мазут	31	34	43	66

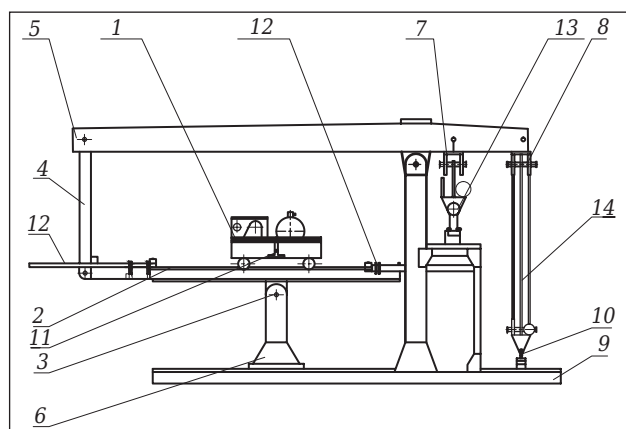


Рис. 3. Установка для определения прочности огнеупорных материалов при воздействии многократно повторяющейся знакопеременной нагрузки: 13 — образец из бетона; 14 — образец из огнеупорных изделий с раствором; остальные обозначения — в тексте

Система нагружения представляет собой тележку 1 (см. рис. 3), состоящую из двигателя, редуктора и сменных нагрузочных плит. Перемещение тележки 1 осуществляется по направляющей раме 2, связанной через шарнир 3 со стойкой 4, установленной на жесткой раме 5. Направляющая рама 2 посредством тяги 6 и рычага 7 приводит в действие узлы захвата 8 и 9, предназначенные для коротких и длинных образцов. Для ликвидации перекосов при нагружении узлы захвата 8 и 9 снабжены шарниром 10. Уровень нагрузки, который определяется перемещением тележки 1 по направляющей раме 2, устанавливается с помощью выдвигного микровыключателя 11 и передвижного ограничителя 12. Такая система позволяет задавать программу работы реверсивного двигателя в широких пределах.

При исследовании механических свойств футеровки «элемент кладки» состоял из пяти чередующихся образцов огнеупора размерами $(120 \times 60 \times 20) \cdot 10^{-3}$ м с прослойкой связующего раствора толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м. Действие механических и температурных напряжений на огнеупорные изделия сопровождается нарушением их структуры и, как следствие, снижением механической прочности и шлакоустойчивости. Степень нарушения первоначальной сплошности определяли с помощью неразрушающего метода контроля с использованием ультразвукового прибора УКБ-1М. Сущность метода заключается в том, что чем плотнее и однороднее среда, тем выше скорость прохождения ультразвука. Отношение скорости прохождения ультразвука в изделиях до испытания и после приложения ультразвука, т. е. после образования микротрещин, выражалось через коэффициент сплошности (см. рис. 2). Применение данной методики позволяет рассматривать нарушение структуры «элемента кладки» по всему сечению, анализировать и

подбирать толщину растворного шва, скорость нагрева для конкретного вида раствора, огнеупорного изделия.

Использование вышеприведенных способов оценки эффективности кладочных растворов и защитных покрытий дополнительно к традиционным способам позволило разработать ряд оптимальных составов для растворов, огнеупорных масс, торкрет-покрытий, защитных обмазок применительно к каждой группе тепловых агрегатов с учетом конкретных условий службы футеровки [3, 4]. Причем исходными материалами для таких составов могут служить техногенные отходы абразивного производства, черной металлургии, стекольной промышленности, промышленности строительных материалов с достижением при этом высоких физико-механических свойств огнеупорных материалов. Поэтому стоимость защитных обмазок колеблется от 500 до 1500 руб./т. Если учитывать, что расход кладочного раствора составляет 5–6 % объема кладки, то затраты на усовершенствование футеровки минимальны при их большой эффективности. Разработанные огнеупорные материалы имели следующие физико-механические свойства: пористость 18–25 %, кажущуюся плотность 2,7–3,3 г/см³, рабочую температуру 1300–1500 °С, предел прочности при сжатии 35–50 МПа/м². Применение растворов, мертелей и клеев позволит продлить срок эксплуатации тепловых агрегатов на 25–30 %, сократить количество текущих и капитальных ремонтов футеровки агрегатов и получить тем самым ощутимый экономический эффект.

Авторами разработан ряд приемов улучшения качества отечественных изделий путем их пропитки фосфатными связками, медно-никелевыми штейнами, а также защиты футеровки современными кладочными растворами, теплопроводящими засыпками, применением горячих ремонтов путем факельного торкретирования торкрет-массами нового поколения, применения СВС-материалов, а также создания комбинированных схем кладки из огнеупорных изделий с различными физико-механическими свойствами. Проведение этих мероприятий при сравнительно малых объемах и материальных затратах позволяет повысить стойкость футеровки в 1,5–2,0 раза, т. е. сократить затраты на текущие и капитальные ремонты, увеличить выпуск продукции, уменьшить потери дорогостоящих материалов (медь, никель, цинк, свинец).

В горизонтальных конвертерах цветной металлургии широко применяются стойкие магнезиальные огнеупоры. Однако магнезиальный огнеупор склонен к гидратации при контакте как с влагой воздуха, так и с водой при аварийных прорывах кессонов и обладает малой термостойкостью (2–3 теплосмены 1300 °С – вода) (рис. 4) [3]. Авторами настоящей статьи проведены ис-

следования по улучшению этих свойств путем пропитки стандартных магниезиальных изделий (ПХСО) фосфатными связками — алюмохром-фосфатной АХФС, ортофосфорной кислотой, алюмофосфатной АФС (рис. 5). Оптимальной связкой можно считать АХФС, уменьшающую пористость огнеупора до 3,5 %, увеличивающую $\sigma_{сж}$ на 30 % и термостойкость огнеупора, пропитанного АХФС, в 3,84 раза — до 8–9 теплосмен (табл. 2). Пропитанные АХФС изделия были установлены в надфурменной зоне конвертера на Кировоградском медеплавильном комбинате, продолжительность кампании при этом увеличилась до 20 %. Пропитанные АХФС огнеупоры целесообразно применять в фурменной зоне медных и никелевых конвертеров, в штейновом поясе РТП, в шпуровых узлах электропечей. Технология пропитки огнеупора включает помещение огнеупора в АХФС на 0,5 ч и прокаливание при 850–900 °С. АХФС производится на опытном заводе УНИХИМа (г. Екатеринбург) или на хром-пиковом заводе (г. Ревда).

Перспективна также пропитка огнеупоров магниезиального состава медным или никелевым штейном для повышения стойкости кладки. Установлено, что пропитанная шлакоштейновым расплавом рабочая и наименее измененная зоны огнеупоров имеют различные физико-механические и термофизические свойства, что приводит к напряжениям на границе этих зон и уменьшает срок службы футеровки. Это обуславливает необходимость принудительного подогрева футеровки конвертеров во время вынужденных простоев до температур 800–900 °С. Для ликвидации зональности огнеупоров в процессе эксплуатации была разработана технология пропитки магниезиальных огнеупоров никелевыми и медными штейнами и определены физико-механические и термофизические свойства пропитанных изделий в лабораторных условиях. Установлено, что пропитанные штейном магниезиальные изделия по сравнению с исходными обладают улучшенными физико-механическими и термофизическими свойствами. Разработана и испытана технология пропитки стандартных желобковых изделий магниезиального состава в промышленных условиях Уфалейского никелевого комбината. Испытания показали, что магниезиальные изделия пропитываются по всему сечению, больших подтеков штейна нет, после пропитки и отжига нарушений структуры изделий не наблюдалось.

Авторами настоящей статьи были разработаны высокостойкие набивные массы и растворы [4–6], а также конструкция кладки для защиты фурменного пояса, предусматривающая выдвижение надфурменной и подфурменной зон на 60 мм путем замены надфурменного и подфурменного кирпича длиной 460 мм на кирпич длиной 520 мм, что обеспечивает хорошее

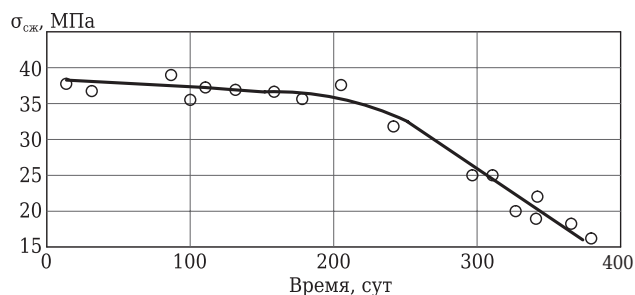


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ магниезиального огнеупора от продолжительности контакта огнеупоров с влажной средой

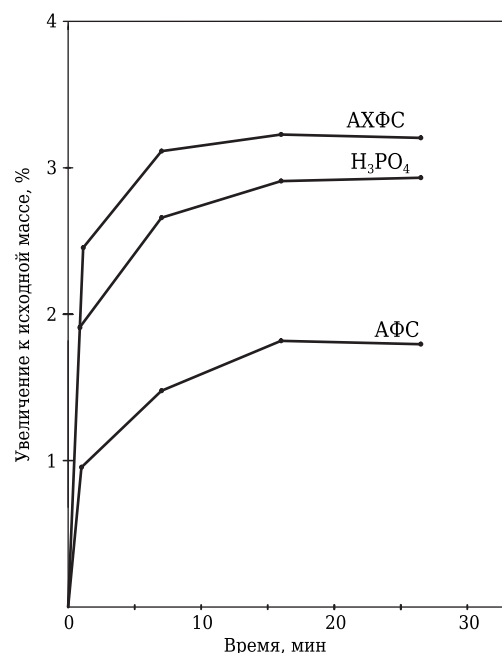


Рис. 5. Кинетика пропитки магниезиальных огнеупоров фосфатами

Таблица 2. Термостойкость огнеупора магниезиального состава

Образец огнеупора	Количество теплосмен до разрушения образца		Примечание
	исходного	пропитанного АХФС	
ПСХО-1	2	10	Термостойкость образцов, пропитанных АХФС, выше в 8,7:2,5 = 3,48 раза
ПСХО-2	3	9	
ПСХО-3	3	7	
ПСХО-4	2	9	

крепление защитной огнеупорной массы любого состава (рис. 6). Для защиты фурменного пояса медно-никелевых конвертеров была разработана огнеупорная масса с использованием отходов гранита следующего состава, мас. %: SiO_2 57–65, Na_2O 4–10, MgO 0,5–15,0, Al_2O_3 13–15, K_2O 1,5–3,0, CaO 1,5–3,0, FeO 1,0–2,0. В качестве связующей добавки применено жидкое стекло при следующем соотношении компонентов, мас. %: магниезиальный материал 65–70, углеродсодержащий материал 20–30, отходы гранитного производства

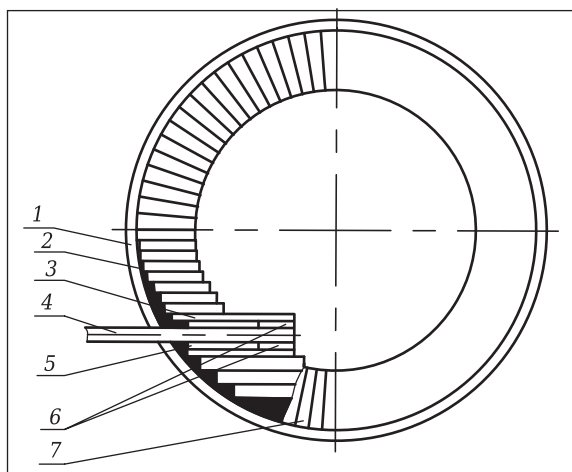


Рис. 6. Футеровка фурменного пояса горизонтальных конвертеров с защитой от термоударов: 1 — металлический корпус; 2 — теплопроводящая засыпка; 3 — надфурменные и подфурменные огнеупоры; 4 — фурменная трубка; 5 — огнеупорные изделия; 6 — специальная набивная масса; 7 — основная кладка

4,5–10, жидкое стекло (сверх 100 %) 4–10. Совместная добавка в огнеупорную массу отходов гранитного производства и жидкого стекла приводит к формированию защитного слоя вокруг зерен углеродсодержащего материала.

Одним из направлений увеличения стойкости футеровки явилась разработка составов теплопроводных набивных масс, которые отводят излишнее тепло из кладки, уменьшают перегрев огнеупора, повышают градиент температур по сечению футеровки, уменьшают тем самым зону пропитки огнеупора реагентами плавки, что ведет к снижению образования сколов при периодической работе тепловых агрегатов. Для повышения теплопроводности в массу на основе хромитопериклазового порошка вводили чугунный порошок фракции мельче 5 мм с жидким стеклом при следующем соотношении компонентов, %: хромитопериклазовый порошок 18–37, чугунный порошок 56–75, жидкое стекло 6–8 [7]. Конструкция футеровки фурменного пояса (см. рис. 6) с применением таких огнеупорных масс и конструкций испытана и внедрена на Медногорском медно-серном комбинате в 80-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,5 раза, на Кировоградском медеплавильном комбинате в 40-т конвертерах, на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате в 12-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,3–1,4 раза, на Алавердинском металлургическом комбинате в 40-т конвертерах с повышением стойкости кладки в 1,4 раза [8].

Для футеровки вращающихся печей был разработан огнеупорный клей, который представляет собой комплект сухой смеси и жидкого связующего. Клей предназначен для склеивания кладки футеровки высокотемпературных тепловых агрегатов черной и цветной металлургии, состоящей из огнеупорных изделий

алюмосиликатного и магнезиального составов. Максимальная температура службы огнеупорного клея 1800 °С. Физико-механические показатели клея: огнеупорность не ниже 1770 °С, термостойкость не менее 24 воздушных тепло-смен, предел прочности при сдвиге не менее 6,5 МПа, растекаемость не менее 70–90 мм, осадка конуса не менее 11 см, линейная усадка менее 1 %, кажущаяся плотность не менее 2,2 г/см³, открытая пористость не более 27 %, предел прочности при сжатии не менее 35 МПа. Огнеупорный клей отличается от стандартного тщательно подобранными вещественным и фракционным составами, что обеспечивает ему более высокие физико-механические и химические свойства и малый расход при кладке футеровки (5–6 % на 1 м³ кладки с промазкой горизонтальных и вертикальных швов кладки) [9]. Клей испытан и внедрен в футеровке вращающихся печей Челябинского электроцинкового завода, Усть-Каменогорского свинцово-цинкового и Лениногорского комбинатов. Размеры печей 5×70 и 3,6×50 м, кампания печей при применении клея удлинилась на 25–30 %.

На принципах СВС-технологии авторами настоящей статьи разработаны составы и способы получения кладочных растворов, бетонов, набивных масс и торкрет-масс для факельного торкретирования. При температуре рабочей поверхности футеровки при разогреве агрегата 800–900 °С начинается процесс спекания кладочного раствора с образованием обожженного керамического шва с линейной скоростью 2–3 мм/с [8]. Керамический шов получается от рабочей поверхности до кожуха печи, при этом футеровка сваривается в монолит. Синтезированные материалы имеют огнеупорность 1850–2100 °С, предел прочности при сжатии до 85 МПа, плотность 2,5–3,2 кг/см³, ТКЛР 5–13 °С⁻¹. Кладочные швы, произведенные по СВС-технологии, обладают высокими термостойкостью, шлакоустойчивостью, абразивостойкостью и хорошими теплоизоляционными свойствами [10, 11]. СВС-материалы в качестве кладочных швов успешно прошли испытания на Карагандинском металлургическом, Усть-Каменогорском свинцово-цинковом, Ачинском глиноземном комбинатах и в ПО «Караганда цемент».

Долговечность футеровки вращающихся печей часто достигается периодическим нанесением на охлажденную поверхность кладки различных огнеупорных защитных покрытий в виде торкрет-масс. Традиционным способом является ремонт методом полусухого торкретирования. Недостатками этого метода являются большой отскок торкрет-массы (до 50 %) ввиду слабой адгезии, отсутствие спекания между торкрет-массой и футеровкой, присутствие в массе воды, что вызывает эрозию и коррозию кладки, а также делает невозможным применение тор-

кретирования при горячем ремонте кладки при 800–900 °С. Перспективным и высокоэффективным является ремонт футеровки вращающихся печей методом факельного торкретирования, при котором торкрет-масса расплавляется в факеле с температурой 1800–2100 °С при нанесении на ремонтируемые участки футеровки с температурой рабочего оката 900–1200 °С. Схема установки факельного торкретирования показана на рис. 7.

Таким образом, целесообразно создать ряд участков по производству предлагаемых огнеупорных материалов и торкрет-установок для проведения горячих ремонтов. Для этого следует определиться с необходимым объемом огнеупорных материалов. Их объем занимает 5–6 % общего объема кладки, стоимость сравнительно низкая, а стойкость футеровки увеличивается в 1,5–2,0 раза.

Библиографический список

1. **Владимиров, В. С.** Технологические приемы повышения эффективности футеровок тепловых агрегатов в металлургии / В. С. Владимиров, М. А. Илюхин // Ко всей стране. — 2003. — Март, № 5 (366). — С. 5–7.
2. **Словиковский, В. В.** Экспресс-методы определения свойств огнеупорных материалов во время их эксплуатации / В. В. Словиковский, О. А. Коняева, В. П. Плещев // Цветные металлы. — 2010. — № 12. — С. 29–31.
3. **Словиковский, В. В.** Технологические свойства магнезиальных огнеупоров / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, О. Д. Демина // Цветная металлургия. — 1984. — № 9. — С. 71–73.
4. **Словиковский, В. В.** Физико-механические процессы, вызывающие термонапряжения в футеровке фурменного пояса, и способы их снижения в конвертерах цветной металлургии / В. В. Словиковский // Цветные металлы. — 2011. — № 12. — С. 32–34.
5. **А. с. 1349422 СССР.** Футеровка фурменного пояса горизонтального конвертера / В. В. Словиковский, В. В. Гомоюнов, А. А. Козубенко, В. С. Максимов. — № 3946181/22-02 ; заявл. 21.08.85 ; опубл. 1987, Бюл. № 40.
6. **А. с. 1584319 СССР.** Огнеупорная масса / В. В. Словиковский, В. В. Чунаев, А. А. Козубенко, Б. Ф. Малков, А. М. Халемский. — № 4036277/29033(038734) ; заявл. 14.03.86 ; опубл. 1990, Бюл. № 29.
7. **Словиковский, В. В.** Способы оценки эффективных растворов и защитных покрытий для кладки футеровки тепловых агрегатов / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2009. — № 7. — С. 34–36.
8. **Slovikovskii, V. V.** Methods for evaluating effective mortars and protective coatings for laying a heating unit lining / V. V. Slovikovskii // Refractories

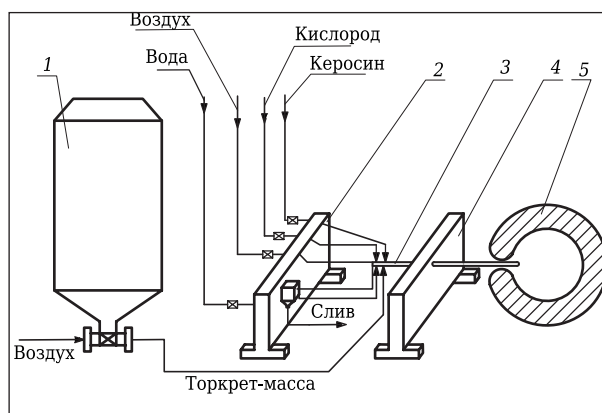


Рис. 7. Схема полупромышленной торкрет-установки: 1 — бункер-питатель торкрет-массы; 2 — узел управления; 3 — торкрет-фурма; 4 — защитный экран; 5 — конвертер

and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 4. — P. 273–275.

8. **А. с. 1087494 СССР.** Способ изготовления магнезиальных изделий / В. В. Чунаев, В. В. Словиковский, С. И. Нагорных, И. П. Сидоров, А. А. Козубенко. — № 3473876/29-33 ; заявл. 19.07.82 ; опубл. 23.04.84, Бюл. № 15.

9. **Словиковский, В. В.** Применение огнеупорного клея и растворов для футеровки тепловых агрегатов цветной металлургии : сб. трудов научно-технической конференции «Совершенствование гидродинамики газовых потоков промышленных печей с интенсификацией тепловых и технологических процессов и улучшение экологической обстановки в районах размещения металлургических предприятий» / В. В. Словиковский, Ю. И. Рожин, В. И. Ерошкина, А. Н. Мальшева. — Свердловск : Свердловское областное управление союза НИО СССР, 1990. — С. 60, 61.

10. **Пат. 2001035 Российская Федерация.** Огнеупорная масса для приготовления огнеупорных изделий / Чистополова Н. Н., Лялин В. К., Гладышева М. С., Игошев А. В., Словиковский В. В. ; опубл. 15.10.93.

11. **Словиковский, В. В.** Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 4–7.

Slovikovskii, V. V. Effective application of SHS-materials in the thermal vessels' linings in nonferrous metal industry / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3. ■

Получено 18.03.17

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2017 г.