А. М. Клюшников¹(⊠), **К. В. Пикулин**¹, к. т. н. **В. В. Беляев**², д. т. н. **Е. Н. Селиванов**¹, д. т. н. **А. Б. Лебедь**³, к. т. н. **Л. Ю. Удоева**¹

¹ ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.453.043.1:669.331

СТРУКТУРА ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОСЛЕ СЛУЖБЫ В ПЕЧАХ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ

Изучены химический и минеральный составы периклазохромитовых огнеупоров до и после отработки межремонтного срока в футеровке печи, перерабатывающей сульфидное сырье. Показано, что запыленные газы воздействуют на состав и структуру огнеупоров; происходит насыщение поверхностного слоя компонентами пыли и газа. Медь, цинк и свинец проникают на глубину до 5 мм, в то время как повышенное содержание серы, связанное с образованием сульфатов Fe₁₂S₁₁O₅₁, MgSO₄ и PbSO₄, прослежено в слое толщиной 20 мм. Отработавшие огнеупоры могут быть использованы для выполнения футеровочных работ в неответственных узлах тепловых агрегатов и печей, а также как огнеупорный порошок для изготовления торкрет-масс.

Ключевые слова: периклазохромитовые огнеупоры, сернистый ангидрид, плавильные печи, сульфат магния.

введение

а ряде металлургических предприятий Уральского региона медные концентраты перерабатывают по схеме, включающей их обжиг, отражательную плавку огарка и конвертирование штейна. Плавка ведется при сжигании энергоносителя в окислительных условиях с коэффициентом избытка воздуха α = 1,05÷1,10 при температуре в рабочем пространстве печи 1300-1500 °C. Загружаемый в печь огарок крупностью менее 0,1 мм содержит продукты частичного окисления концентрата и флюсы: Cu₂S. FeS₂, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, ZnS, PbS, As₂S₃, Sb₂S₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Cu₂O, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, PbSO₄, CuSO₄, ZnSO₄, ZnFe₂O₄, CuFe₂O₄, CuFeO₂, CaCO₃, MgCO₃. В ходе плавки образуются штейн, шлак и отходящие газы. В газовой фазе присутствуют N₂, SO₂, SO₃, O₂, CO, CO₂, возгоняемые металлы и соединения, а также твердые частицы шихты [1, 2].

Ранее проводилось детальное изучение результатов воздействия на хромомагнезитовые огнеупоры футеровки отражательных печей агрессивных продуктов плавки медных концентратов [2]. Основное внимание при изучении стойкости огнеупоров уделено их взаимодействию со шлаковыми [3, 4], металлическими [5] и штейновыми

> ⊠ А. М. Клюшников E-mail: amk8@mail.ru

расплавами [4, 6]. Разрушение огнеупоров рассматривают [7] с точки зрения их растворения при контакте со шлаками, термического скалывания за счет большого числа теплосмен или пропитывания шлаками (штейнами) с последующей утратой потребительских свойств в связи с образованием фаз, имеющих весьма различающиеся коэффициенты термического расширения (КТР). Ряд работ посвящен оценке влияния печных газов на деградацию свойств магнезиальных огнеупоров, однако этот вопрос рассмотрен без учета пылевой составляющей газовой фазы [8] или в сочетании с действием расплавов применительно к конкретным пирометаллургическим агрегатам [5, 9]. В связи с этим требуют уточнения особенности совместного воздействия на футеровку медеплавильных печей корродиентов, находящихся в газообразном состоянии и в виде аэрозолей.

В настоящей статье рассмотрены некоторые аспекты изменения состава и свойств периклазохромитовых огнеупоров, работающих в среде запыленных сернистых (до 3,5 об. % SO₂) газов, отвечающих плавке в отражательных печах продуктов обжига медных концентратов. Цель работы — оценка изменений в химическом и фазовом составах огнеупоров в зонах футеровки (стены и свод), не контактирующих с расплавами.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования взяты образцы периклазохромитовых изделий марки М-ПХС-2 до и

³ НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., Россия

после межремонтного цикла. Образцы исследовали методами химического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Пробы материала отбирали высверливанием с глубины 0–2, 2–5, 5–10 и 10–20 мм от поверхности. Для получения минералографических и микрорентгеноспектральных данных от отработавшего огнеупора был отделен фрагмент, представляющий собой пирамиду, образованную тремя гранями изделия (рис. 1).



Рис. 1. Точки отбора разноглубинных проб и направления (*A*, *Б* и *B*) электронного зондирования по поверхности углового среза изделия

Химический состав образцов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре «S4 Explorer», фазовый состав — на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-2» (Си *К*_α-излучение) с идентификацией фаз по базе данных ICDD 2013. Элементный состав фаз оценивали микрорентгеноспектральным методом на растровом электронном микроскопе «JSM-59000 LV» и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре «Oxford Inca Energy 200». Сканирование вели по внутренней поверхности (срезу) изделия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе анализа данных о химическом составе (табл. 1) отмечено соответствие как исходного, так

и отработавших срок службы образцов требованиям к периклазохромитовым изделиям марки ПХСУ, применяемым для кладки свода печи, по таким показателям, как массовая доля MgO и Cr₂O₃. Близки к регламентируемым показатели содержания SiO₂, CaO и Al₂O₃. Следует отметить, что массовая доля железа в образцах находится на высоком уровне и составляет (в пересчете на Fe₂O₃) от 8,7 до 11,8 %. Такое содержание этого элемента присуще изделиям, поставляемым заводом-изготовителем, что отрицательно влияет на технологические свойства огнеупоров.

Изменение химического состава по глубине отработавшего огнеупора (рис. 2, а, б) указывает на значительные колебания по содержанию примесей (серы, меди, цинка и свинца), количество которых нормативными требованиями не регулируется. Так, на глубине 2 мм от поверхности огнеупора (грань I) содержание меди составляет 0,22 %, свинца 0,67 %, цинка 0,11 %. На глубине 10 мм массовая доля цветных металлов снижается до значений, не превышающих 0,05 %, а в 20 мм от поверхности остаются лишь следы примесей. Подтверждены данные [5, 8] о взаимодействии компонентов периклазохромитовых огнеупоров с сернистым ангидридом. Если на глубине 2 мм от поверхности огнеупора (грань I) содержание серы достигает 5,7 %, то на глубине 20 мм оно снижается до 0,4 % (см. рис. 2). Массовая доля Fe_{обш} и SiO₂ сохраняет высокие значения (9 % Fe₂O₃ и 5 % SiO₂) во всех исследованных зонах.

Для грани *II* отработавшего огнеупора тенденция изменения содержания перечисленных примесей сохраняется (см. рис. 2, *в*, *г*). При этом на фоне меньшего проникновения в огнеупор серы, объясняемого ограниченностью контакта с пылегазовой фазой из-за особенностей его пространственного расположения в кладке печи, прослеживается неравномерность химического состава по Fe_{общ} и SiO₂.

Таблица 1. Химический состав огнеупора* до и после службы в кладке печи

Глубина отбора				Сод							
пробы (см. рис. 1)	MgO	Cr_2O_3	Fe _{общ}	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Cu	Zn	Pb	S	Основные фазы
До службы											
<2 мм от грани I	68,4	11,7	7,6	3,0	1,7	3,4	0,04	0,03	_	0,02	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄
2–20 мм от грани I	67,5	12,3	8,3	2,6	1,8	3,1	0,03	0,03	_	0,01	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄
<2 мм от грани II	68,8	11,9	7,4	2,8	1,7	3,6	0,03	0,03	_	0,02	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄
2–20 мм от грани II	68,8	11,0	7,0	3,7	2,2	3,4	0,02	0,02	_	0,01	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄
После службы											
<2 мм от грани I	53,2	11,1	6,8	4,9	2,9	2,6	0,22	0,11	0,67	5,70	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , MgSO ₄ , Fe ₁₂ S ₁₁ O ₅₁
2–5 мм от грани I	62,5	11,2	6,8	4,9	2,9	2,7	0,07	0,04	0,05	2,35	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , MgSO ₄
5–10 мм от грани I	65,7	12,2	6,8	4,5	2,7	3,1	0,03	0,03	_	0,70	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
10–20 мм от грани I	66,7	10,7	6,2	5,6	2,9	3,7	-	-	-	0,40	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , CaMgSiO ₄
<2 мм от грани II	67,8	11,3	6,6	4,5	2,7	3,2	0,04	0,02	-	0,33	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, MgSO ₄
2–5 мм от грани II	66,5	11,7	6,9	5,2	3,1	3,0	0,03	0,02	_	0,23	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
5–10 мм от грани II	65,6	12,3	7,1	5,2	3,1	3,0	0,03	0,03	_	0,10	MgO, (Mg,Fe)(Cr,Fe) ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
10–20 мм от грани II	64,7	11,9	7,0	6,1	3,5	3,0	-	-	-	0,10	MgO, $(Mg,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, $CaMgSiO_4$
* В исходном образце содержится, мас. %: до 0,2 TiO ₂ , 0,2 V ₂ O ₅ , 0,5 Na ₂ O, 0,1 MnO.											



Рис. 2. Изменение содержаний ряда компонентов в глубину от граней *I* (*a*, *б*) и *II* (*b*, *c*) образца огнеупора после службы в кладке печи

Массовая доля MgO и $\rm Cr_2O_3$ сохраняется на уровне их содержания в исходном изделии.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) подтвердили. что образцы состоят из периклаза и хромшпинелидов переменного состава (Mg,Fe)(Cr,Fe)₂O₄. Заметного различия по макрокомпонентам огнеупоров до и после службы в кладке печи не выявлено. Основная фаза (хромшпинелид) изменяется по составу за счет изоморфного замещения Mg²⁺ на Fe²⁺, причем содержание железа уменьшается от 7,4 до 6,2 абс. % по мере продвижения вглубь образца. По данным [2], внедрение Fe²⁺ в катионную подрешетку хромшпинелидов является причиной разбухания зерен, что ведет к растрескиванию изделия. В процессе эксплуатации огнеупора за счет взаимодействия входящих в него компонентов происходит образование гроссуляра Са₃Al₂Si₃O₁₂ и монтичеллита CaMqSiO₄. До глубины 5 мм (грань I отработавшего изделия) прослеживаются рефлексы MqSO₄, синтез которого можно объяснить [2, 8, 10] проникновением печного газа по трещинам и межзеренным границам вглубь огнеупора и взаимодействием сернистого ангидрида с периклазом по реакции MgO + SO₂ + $0.5O_2 \rightarrow$ → MgSO₄. По грани *II* сульфат магния обнаружен лишь до глубины 2 мм. Кроме того, выявлена фаза состава $Fe_{12}S_{11}O_{51}$ (6 $Fe_2O_3 \cdot 11SO_3$), образование которой возможно в результате реакций между компонентами огнеупора и пылегазовыми потоками в поровом пространстве: $FeO_x + SO_2 + O_2 \rightarrow$ \rightarrow Fe₁₂S₁₁O₅₁ и Mg(Cr,Fe)₂O₄ + SO₂ + O₂ \rightarrow Fe₁₂S₁₁O₅₁ + + MgCr₂O₄. На поверхности образца выявлены также рефлексы англезита PbSO₄, который, являясь одним из продуктов обжига медного концентрата, вносится с пылью в межзеренное пространство огнеупора и оседает в его порах.



Рис. 3. Дифрактограммы образцов огнеупоров до (*a*) и после службы в кладке печи (*б*): 1 — MgO; 2 — (Mg,Fe)(Cr,Fe)₂O₄; 3 — Ca₃Al₂Si₃O₁₂; 4 — MgSO₄; 5 — Fe₁₂S₁₁O₅₁; 6 — PbSO₄

Энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) образца отработавшего изделия по направлению A показывает (рис. 4, табл. 2), что его основу составляют твердые растворы на основе периклаза и хромшпинелидов переменного состава (Mg,Fe)(Cr,Fe,Al)₂O₄, в которых обогащенные MgO агрегатные зерна (1,5–2,0 мм) содержат небольшие (0,2–0,5 мм) включения, близкие по составу к FeCr₂O₄. На поверхности зерен обнаружено повышенное содержание серы, связанное с образованием MgSO₄.



Рис. 4. Микроструктура и точки 1–29 ЭДС анализа по направлениям *А*, *Б* и *В* (см. рис. 1) от поверхности образца огнеупора после службы в кладке печи

Torre			Содера	кание, м	1ac. %		Форуу (по сууст)	
точка	Mg	Al	Si	Ca	Cr	S	Fe	Фазы (расчет)
1	22,8	2,9	5,5	15,4	7,8	-	9,2	33 CaMgSiO ₄ , 28 MgO, 17 FeCr ₂ O ₄ , 9 CaAl ₂ O ₄ , 7 CaO, 7 Fe ₃ O ₄
2	54,3	2,5	-	0,3	3,3	-	-	71 MgO, 22 MgCr ₂ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄ , 2 CaAl ₂ O ₄
3	47,9	1,9	-	-	5,3	-	7,1	70 MgO, 10 FeCr ₂ O ₄ , 15 Fe ₃ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄
4	46,1	2,5	0,1	0,3	6,1	-	7,4	75 MgO, 12 FeCr ₂ O ₄ , 7 MgAl ₂ O ₄ , 6 Fe ₃ O ₄
5	45,8	2,0	-	0,3	7,0	-	7,5	74 MgO, 15 FeCr ₂ O ₄ , 7 Fe ₃ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄
6	29,0	1,3	-	-	-	18,1	3,4	68 MgSO ₄ , 25 MgO, 6 FeAl ₂ O ₄ , 1 Fe ₃ O ₄
7	6,4	4,6	-	0,3	46,8	-	9,2	50 MgCr ₂ O ₄ , 37 FeCr ₂ O ₄ , 9 Al ₂ O ₃ , 4 Cr ₂ O ₃
8	43,8	2,1	-	-	7,6	-	9,6	71 MgO, 16 FeCr ₂ O ₄ , 7 Fe ₃ O ₄ , 6 MgAl ₂ O ₄
9	48,7	2,0	-	-	4,1	-	7,4	79 MgO, 8 FeCr ₂ O ₄ , 7 Fe ₃ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄
10	45,0	2,7	-	-	5,9	-	9,1	73 MgO, 13 FeCr ₂ O ₄ , 8 Fe ₃ O ₄ , 7 MgAl ₂ O ₄
11	51,8	2,4	-	-	-	-	7,5	85 MgO, 8 FeAl ₂ O ₄ , 7 Fe ₃ O ₄
12	48,3	1,9	-	-	4,3	-	7,9	79 MgO, 9 FeCr ₂ O ₄ , 8 Fe ₃ O ₄ , 4 MgAl ₂ O ₄
13	41,4	2,0	-	-	9,9	-	10,2	67 MgO, 21 FeCr ₂ O ₄ , 6 Fe ₃ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄
14	42,4	2,8	-	-	8,7	-	9,0	68 MgO, 19 FeCr ₂ O ₄ , 6 Fe ₃ O ₄ , 8 MgAl ₂ O ₄
15	41,5	2,6	-	-	8,7	-	10,5	67 MgO, 19 FeCr ₂ O ₄ , 7 MgAl ₂ O ₄ , 4 Fe ₃ O ₄
16	33,9	2,4	-	0,3	13,7	-	14,8	57 MgO, 31 FeCr ₂ O ₄ , 7 MgAl ₂ O ₄ , 5 Fe ₃ O ₄
17	22,8	3,9	-	-	23,2	-	16,3	51 FeCr ₂ O ₄ , 36 MgO, 11 MgAl ₂ O ₄ , 2 Fe ₃ O ₄
18	7,7	7,0	-	0,3	42,5	-	9,0	36 FeCr ₂ O ₄ , 36 MgCr ₂ O ₄ , 18 MgAl ₂ O ₄ , 10 Cr ₂ O ₃
19	7,4	5,3	0,3	0,3	43,5	-	10,1	41 FeCr ₂ O ₄ , 25 MgCr ₂ O ₄ , 17 MgAl ₂ O ₄ , 16 Cr ₂ O ₃
20	22,7	0,6	18,6	14,8	-	-	0,5	50 CaMgSiO ₄ , 36 Mg ₂ SiO ₄ , 12 MgO, 1 FeAl ₂ O ₄
21	2,1	-	-	0,4	2,0	0,6	50,6	53 Fe ₃ O ₄ , 42 FeCr ₂ O ₄ , 3 MgO, 1 CaSO ₄ , 1 MgSO ₄
22	14,7	0,6	1,2	9,1	4,3	-	3,7	45 MgSO ₄ , 31 CaSO ₄ , 15 MgO, 9 FeCr ₂ O ₄ , 2 Fe ₃ O ₄
23	8,4	1,7	-	3,9	29,8	1,1	24,2	64 FeCr ₂ O ₄ , 11 Fe ₃ O ₄ , 13 MgO, 5 MgAl ₂ O ₄ , 4 CaSO ₄ , 4 CaO
24	7,8	4,6	-	-	44,8	-	10,0	40 FeCr ₂ O ₄ , 38 Cr ₂ O ₃ , 12 MgAl ₂ O ₄ , 10 MgO
25	42,7	2,9	0,2	-	7,9	-	9,1	70 MgO, 17 FeCr ₂ O ₄ , 9 FeAl ₂ O ₄ , 4 Fe ₃ O ₄
26	17,1	1,1	10,5	16,7	0,3	6,3	5,8	34 CaMgSiO ₄ , 30 Mg ₂ SiO ₄ , 26 CaSO ₄ , 8 Fe ₃ O ₄ , 2 MgO
27	52,6	2,2	-	1,0	1,1	-	4,5	84 MgO, 6 MgAl ₂ O ₄ , 5 CaFe ₂ O ₄ , 3 Fe ₃ O ₄ , 2 FeCr ₂ O ₄
28	47,8	2,1	-	-	5,4	-	6,9	79 MgO, 12 FeCr ₂ O ₄ , 7 FeAl ₂ O ₄ , 1 Fe ₃ O ₄
29	11,9	6,5	_	0,4	27,4	1,2	18,9	58 FeCr ₂ O ₄ , 15 MgO, 6 Fe ₃ O ₄ , 5 MgAl ₂ O ₄ , 5 MgSO ₄

Таблица 2. Состав фаз в точках локального ЭДС-анализа (см. рис. 4)

В образце обнаружен монтичеллит CaMgSiO₄, который входит в состав цемента [2], связывающего зерна периклаза. Результаты ЭДС-анализа по направлению *Б* также выявили преобладание твердых растворов оксидов на основе периклаза и хромшпинелидов, однако в этом направлении их зерна, расположенные по границам насыщенных MgO трещиноватых массивов (0,5–2,0 мм), имеют меньшие размеры (0,1–0,3 мм) и встречаются в большем количестве. В направлении *В* на фоне аналогичной структуры выявлен отмеченный ранее [2] рост массовой доли серы в глубину от поверхности. Ее высокое содержание (до 6 %) связано с микротрещинами и объясняется образованием MgSO₄ и CaSO₄ [2, 8] в ходе взаимодействия газовой фазы с MgO и CaO.

Таким образом, обобщение результатов измерений, выполненных различными методами, позволяет заключить, что отработавшие срок службы в футеровке свода и стен печи периклазохромитовые огнеупоры, не контактировавшие со штейношлаковыми расплавами, сохраняют первоначальный внешний вид, но претерпевают изменения в химическом и фазовом составах. Содержание в них основных компонентов на глубине до 20 мм не вполне соответствует требованиям нормативных документов, регламентирующих химический состав высокоогнеупорных материалов для футеровки печей и конвертеров цветной металлургии. В процессе эксплуатации в кладке печи огнеупоры фактически подвергаются обжигу в агрессивной пылегазовой среде, в результате чего происходят насыщение поверхностного слоя вредными примесями и их миграция в глубокие слои огнеупора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе эксплуатации в кладке печи периклазохромитовые огнеупорные изделия подвержены некоторым структурным и химическим изменениям. Массовая доля MgO, Cr₂O₃, SiO₂, CaO и Al₂O₃ меняется незначительно. Рабочая поверхность огнеупора насыщается цветными металла-

Библиографический список

1. Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья: учебник для вузов / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. — Челябинск : Металлургия, Челяб. отд., 1988. — 432 с.

2. Огнеупорное производство : справочник : в 2 т. Т. 2 ; под ред. Д. И. Гавриша. — М. : Металлургия, 1965. — 584 с.

3. Щекина, Т. И. Сравнительное исследование устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров при их взаимодействии с расплавами никелевого производства (экспериментальные данные). 1. Поведение хромитопериклазовых огнеупоров в присутствии металлошлакового и шлакового расплавов / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Т. Н. Курбыко [и др.] // Новые огнеупоры. — № 11. — 2014. — С. 31-43.

Shchekina, T. I. Comparative study of chromitepericlase and periclase-carbon refractory stability during reaction with nickel production melts (experimental data). 1. Behavior of chromite-periclase refractories in the presence of metal-slag and slag melts / T. I. Shchekina, A. M. Batanova, T. N. Kurbyko [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2015. -Vol. 55, Ne 6. -P. 526-528.

4. **Кожин, В. Г.** Повышение стойкости футеровки пирометаллургических агрегатов ОАО «Святогор» / В. Г. Кожин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов // Новые огнеупоры. — 2003. — № 10. — С. 22–25.

Kozhin, V. G. Improving the refractory lining durability of pyrometallurgical plants in service at the Svyatogor Joint-Stock Co / V. G. Kozhin, V. V. Belyaev, E. N. Selivanov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 228–231.

5. **Кильский, А.** Изучение коррозии периклазохромитовых огнеупоров для футеровки медеплавильных конвертеров / А. Кильский, Л. Обшинска, Й. Мондкевич ми и серой, содержание которых достигает максимальных значений (мас. %: 0,22 Cu; 0,67 Pb; 0,11 Zn и 5,7 S) на глубине около 2 мм. На глубине 20 мм количество цветных металлов снижается (до следов), однако повышенный уровень загрязнения серой (до 0,4 %) сохраняется.

Основными фазами огнеупоров являются периклаз и хромшпинелиды. В процессе эксплуатации огнеупора преобладание этих фаз сохраняется, однако их высокотемпературное взаимодействие между собой ведет к увеличению количества гроссуляра и монтичеллита, а с аэрозолями шихты — к некоторому обогащению огнеупора железом. Действие печных газов является причиной появления в образцах сульфатов — MgSO₄ и Fe₁₂S₁₁O₅₁. За счет пыли и возгонов в поры изделий вносится PbSO₄.

Комплексное действие высокотемпературных серосодержащих технологических газов, возгонов и пыли огарка медных концентратов является основной причиной деградации огнеупорной кладки отражательных печей, не контактирующей с расплавами. Изменение состава огнеупоров предполагает отклонения в теплофизических и механических характеристиках, что требует дополнительных исследований.

// Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 11/12. — С. 73-76.

6. *Селиванов, Е. Н.* Пропитывание периклазохромитовой футеровки никелевым штейном / *Е. Н. Селиванов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1995. — № 6. — С. 28, 29.

Selivanov, E. N. Impregnation of a periclasechromite lining with nickel matte / *E. N. Selivanov* // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 6. — P. 191–193.

7. *Кащеев, И. Д.* Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / *И. Д. Кащеев.* — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.

8. *Fotoyi, N. Z.* Interaction of MgO–MgR₂O₄ (R: Al, Cr, Fe) with SO₂-containing gasses / *N. Z. Fotoyi, R. H. Eric //* Southern African Institute of Mining and Metallurgy. — Johannesburg, 6–9 March 2011. — P. 373–388.

9. Аксельрод, Л. М. Исследование износа хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельцпечи цинкового производства // Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев, В. Л. Нечунаев // Цветные металлы. — 2016. — № 12. — С. 14–19.

10. *Аксельрод, Л. М.* Износ хромитопериклазовых огнеупоров в реакционной зоне вельц-печи цинкового производства / *Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, И. Г. Марясев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 5–11.

Aksel'rod, L. M. Chromite-periclase refractory wear in zinc production waelz kiln reaction zone / *L. M. Aksel'rod, T. V. Yarushina, I. G. Maryasev* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 563–568.

Получено 26.04.17 © А. М. Клюшников, К. В. Пикулин, В. В. Беляев, Е. Н. Селиванов, А. Б. Лебедь, Л. Ю. Удоева, 2017 г.