

А. С. Заверткин, В. И. Тяганова

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ ДЛЯ ТЕПЛОАККУМУЛЯТОРОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧЕЙ

В статье представлены результаты изучения физико-механических свойств материалов системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ при использовании различных связующих. Установлено, что разработанные составы могут найти применение при футеровке теплоаккумуляторов СТЭ типа «Печь», разливочных ковшей для чугуна и цветных сплавов, а также при футеровке верхней части тигля индукционных печей при выплавке чугуна и цветных на основе меди сплавов вместимостью до 1 т, разливочных чаш для производства сушильных цилиндров бумагоделательных машин.

Изделия из теплоизоляционных материалов сокращают потери тепла, обеспечивают экономию топлива и электроэнергии, обуславливают устойчивые режимы эксплуатации тепловых агрегатов (ТА), повышают безопасность условий труда.

Постановка задач и методика исследования

В работе ставились задачи:

- 1) уточнение условий службы ТА и процесса износа огнеупорно изолирующей футеровки;
- 2) выбор состава материала футеровочных изделий с целью отказа от дорогостоящих материалов, корунда, периклаза, карбида кремния и др. и замены их более доступными отечественными материалами, разработанными на основе сырья и техногенных материалов местного производства, с целью исключения дальних перевозок;
- 3) изучение влияния различных связующих добавок по сравнению с глиной на технические свойства футеровки.

С целью выяснения влияния на свойства изделий с широко известным связующим – глиной вводили от 10 до 20% жидкого натриевого стекла плотностью 1300 кг/м^3 , а также портландцемент в количестве от 15 до 30%. Массу для прессования готовили влажным способом. Изготовление лабораторных образцов и испытываемых в производственных условиях изделий проводилось из порошка шамота зернистостью $< 3 \text{ мм}$. Фазовые и структурные соотношения изучались с помощью микроскопа МИН-8. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН при $\text{Cu K}\alpha$ излучении. В качестве внутреннего эталона использовался алюминий. Перемешивание компонентов огнеупорной массы про-

изводилось на бегунах лабораторного типа модели 018, прессование образцов выполнялось на прессе ПГ-18 с последующей сушкой в печах МП-2У. Образцы подвергались термической обработке в силитовых печах КО-14 в атмосфере воздуха при 1000, 1200, 1300 °С в течение 1 и 2 ч. Фазовые и структурные соотношения изучали в образцах футеровочных масс после обжига и эксплуатации промышленных изделий. Сравнение и расчет содержания отдельных фаз проводили в сопоставлении с эталонными образцами муллита, кварца, кристобалита и тридимита. При исследовании в качестве заполнителей и связующих применяли:

шамотный порошок производства Боровичского огнеупорного завода (поставка на АО «Петрозаводскмаш» и НПО «Тулачермет»).

Связующие: жидкое стекло $\rho = 1300 \text{ кг/м}^3$, $M = 2,8-3,0$; портландцемент М-400, Пикалевский глиноземный комбинат (г. Пикалево Ленинградской обл.); высокоглиноземистый цемент, содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 - 72\%$ (московская фирма «Консолит»);

глина огнеупорная (г. Боровичи), содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 - 32\%$; бентонит польский (поставка на АО «Петрозаводскмаш»), содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 - 16,5\%$; кварцевый песок 3-4 К - 0,315, месторождение Струги Красные, Новгородская обл. (поставка на АО «Петрозаводскмаш»), содержание $\text{SiO}_2 - 94-96\%$.

Образцы были изготовлены методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 30 МПа. Изделия и образцы готовили из полифракционных порошков. В качестве крупномолотой составляющей применяли порошок шамота с размером зерен от 3,0 до 0,1 мм в количестве от 80 до 90%. Количество зерен $< 0,1 \text{ мм}$ составляло 10–12%.

Обсуждение результатов исследования

В результате проведенных исследований была выяснена зависимость свойств образцов и промышленных изделий от зернового состава наполнителя, давления прессования, типа связующего и его количества в составе футеровочной массы, а также температуры обжига и времени выдержки образцов при максимальной температуре.

Влияние зернового состава на пористость и предел прочности при сжатии образцов из футеровочных масс следует из табл. 1.

Таблица 1

Влияние зернового состава на пористость и предел прочности при сжатии образцов из футеровочных масс

| Размер основной монофракции, мкм | Соотношение основной монофракции и связки, % | Открытая пористость, % | Предел прочности при сжатии, МПа |
|----------------------------------|--|------------------------|----------------------------------|
| 1300–1000 | 70 : 30 | 32,1 | 28,0 |
| | 60 : 40 | 28,3 | 33,0 |
| 1000–500 | 70 : 30 | 32,0 | – |
| | 60 : 40 | 29,1 | 54,0 |
| 500–250 | 70 : 30 | 32,5 | 50,0 |
| 250–150 | 70 : 30 | 32,1 | 73,0 |
| 150–100 | 70 : 30 | 32,0 | 90,0 |
| 100–50 | 70 : 30 | 32,3 | 118,0 |

Как показали исследования, для получения плотной упаковки образца этого количества зерен <0,1 мм недостаточно. Образцы с таким зерновым составом имеют низкую механическую прочность. К повышению прочности образцов после спекания приводит увеличение количества фракции <0,1 мм от 25 до 30%. Присутствие тонкозернистого компонента с неправильной формой зерен, что характерно в условиях производства, вызывает большее расширение футеровочной массы, в результате чего происходит снижение механической прочности и увеличение пористости образцов. Во многокомпонентных смесях кажущаяся плотность зависит главным образом от соотношения между грубозернистым и тонкозернистым компонентами, причем промежуточный компонент имеет очень малое значение. На спекание оказывает влияние также форма частиц. Массы, имеющие различную форму частиц, спекаются при обжиге неоднозначно. Образцы, изготовленные из порошков несферической

формы зерен, претерпевают, при прочих равных условиях, в пять раз большую усадку в сравнении с образцами, изготовленными из сферических частиц.

Одним из основных материалов, содержащих глинозем и применяемых в литейном производстве в качестве связующего, является огнеупорная глина. К богатому глиноземом природному сырью относятся три минерала – кианит, силлиманит и андалузит группы дистена с содержанием Al_2O_3 63,1% (табл. 2) (Кайнарский, 1969).

Несомненный практический интерес для названных задач представляют концентраты кианита и дистен-силлиманита, содержащие по сравнению с шамотом и огнеупорной глиной значительно большее количество глинозема. Концентраты, полученные из кейвских и хизоваарских кианитов, могут найти применение при производстве футеровочных и ремонтных масс для тепловых агрегатов. Важным свойством кианита является его переход в муллит при обжиге. Муллит может применяться в службе до 1850 °С, отличается устойчивостью к большим тепловым нагрузкам, обладает высокой термостойкостью и низким термическим коэффициентом линейного расширения, удовлетворительной теплопроводностью, устойчивостью к химическому и абразивному воздействию.

В табл. 3–5 приведены исследованные нами составы и технологические свойства футеровочных масс со связующими: огнеупорной глиной (ОГ), бентонитом (Б), высокоглиноземистым цементом (ВГЦ) и портландцементом (ПЦ). Зависимости физико-механических свойств исследованных составов от температуры обработки приведены на рис. 1–5. Рентгенограммы даны на рис. 6.

Таблица 2

Область устойчивости различных силикатов алюминия при атмосферном давлении, твердость, плотность и изменение объема при нагревании (Кайнарский, 1969, с. 216)

| Минерал | Кристаллохимическая формула | Область устойчивости при атмосферном давлении, °С | Твердость по МООСУ | Плотность, кг/м ³ | Увеличение объема при нагревании, % |
|------------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Дистен (кианит) | $Al_2(SiO_4)O$ | <1100–1200 | 6,0–7,5 | 3,53–3,68 | 16–18 |
| Силлиманит | $Al(AlSiO_5)_x^1$ | <1300–1400 | <6,5–7,5 | 3,23–3,27 | 7–8 |
| Андалузит | $AlAl(SiO_4)O$ | <1350 | 7,0–7,5 | 3,13–3,16 | 3,0–5,4 |
| Муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) | $Al(Al_{1,25}Si_{0,75}O_{4,875})_x^1$ | <1910 | 6,0–7,0 | 3,1 | – |
| Прагит ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) | $Al(Al_{1,40}Si_{0,60}O_{4,8})_x^1$ | <1910 | 7,58 | 3,16 | – |

Таблица 3

Составы и свойства огнеупорных смесей

| Номер смеси | Компоненты смеси, мас. % | | | | | Примечание |
|------------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------|-----------|----------------------------|--|
| | Шамотный порошок | Огнеупорная глина | Жидкое стекло | Бентонит | Кварцевый песок | |
| 1 | 85 | 15 | – | – | – | В знаменателе приведены значения после вторичной обработки образца |
| 2 | 85 | 15 | 10 | – | – | |
| 3 | 85 | – | – | 15 | – | |
| 4 | 70 | 20 | – | – | 10 | |
| Физико-механические свойства смеси | | | | | | |
| | Температура обработки, °С | $\sigma_{сж.}$, МПа | \dot{G} , % | W, % | ρ , кг/м ³ | |
| 1 | 900/1200 | 2,04/3,41 | 44,2/47,3 | 25,8/26,4 | 1710/1790 | |
| | 1100/1200 | 1,73/2,80 | 47,3/49,4 | 27,0/28,5 | 1750/1730 | |
| 2 | 900/1200 | 0,31/7,58 | 48,9/41,3 | 32,2/23,8 | 1520/1740 | |
| | 1100 | 2,29 | 45,6 | 29,3 | 1540 | |
| 3 | 900/1200 | 1,82/3,05 | 38,8/– | 21/7/– | 1790/– | |
| | 1100 | 3,57 | 40,9 | 22,9 | 1790 | |
| 4 | 900/1200 | 0,61/0,76 | 47,4/– | 29,8/– | 1590/– | |
| | 1100/1200 | 1,04/1,07 | 48,0/49,4 | 29,6/28,5 | 1620/1730 | |

Таблица 4

Составы и свойства огнеупорных смесей с шунгитсодержащей добавкой

| Номер смеси | Состав смеси, мас. % | | | | |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------|--|---|---------------------|
| | Шамотный порошок | Огнеупорная глина | Бентонит | Шунгитовая пудра | Вода |
| 1 | 85 | 15 | – | – | 12,0 |
| 2 | 85 | – | 15 | – | 15,0 |
| 3 | 80 | 20 | – | 0,4 | 12,7 |
| 4 | 80 | – | 20 | 0,2 | 19,2 |
| 5 | 80 | – | 20 | 2,0 | 15,0 |
| Технологические показатели смеси | | | | | |
| | Температура обработки, °С | Потери веса, % | Объемный вес до т. о., кг/м ³ | Объемный вес после т. о., кг/м ³ | Изменение объема, % |
| 1 | 900 | 2,4 | 1410 | 1380 | +0,3 |
| | 1100 | 2,5 | 1410 | 1380 | +0,7 |
| | 1200 | 0,2 | 1380 | 1390 | –1,7 |
| 2 | 900 | 1,8 | 1520 | 1490 | +0,5 |
| | 1100 | 2,0 | 1520 | 1480 | +0,8 |
| | 1200 | 0,6 | 1490 | 1480 | –0,6 |
| 3 | 900 | 3,8 | 1470 | 1420 | +0,2 |
| | 1100 | 4,0 | 1480 | 1440 | –0,9 |
| | 1200 | 4,2 | 1480 | 1410 | –1,2 |
| 4 | 900 | 3,8 | 1460 | 1430 | –0,6 |
| | 1100 | 4,0 | 1460 | 1420 | –0,4 |
| | 1200 | 4,2 | 1460 | 1460 | –1,8 |
| 5 | 900 | 4,0 | 1570 | 1520 | –1,3 |
| | 1100 | 4,2 | 1560 | 1510 | –1,6 |
| | 1200 | 4,5 | 1550 | 1500 | –1,3 |

Примечание. Первичная температурная обработка – при 900 °С, в дальнейшем – при 1100 °С.

Таблица 5

Составы и свойства огнеупорных масс с цементом

| Номер смеси | Состав смеси, мас. % | | | | | Примечание |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------------|--|---|---------------------|--|
| | Шамотный порошок | Высокоглиноземистый цемент | Портландцемент, М-400 | Шамотный мертель | Вода | |
| 1 | 75 | 25 | – | – | 12,5 | Способ приготовления смесей составов 1, 2, 5: смешивание сухих компонентов, прессование на копре, сушка при 200 °С, 3 ч |
| 2 | 75 | – | 25 | – | 14,4 | |
| 3 | 80 | 20 | – | – | 18 | |
| 4 | 80 | – | 20 | – | 14 | |
| 5 | 80 | – | – | 20 | 12 | |
| Технологические показатели смеси | | | | | | Способ приготовления составов 3 и 4: заливка смеси в форму, пропарка при 80 °С, 4 ч (Ø обр. составов 3 и 4/2 – 36 мм, остальных – 50 мм) |
| | Температура обработки, °С | Потери веса, % | Объемный вес до т. о., кг/м ³ | Объемный вес после т. о., кг/м ³ | Изменение объема, % | |
| 1 | 300 | 0,75 | 1450 | 1450 | –0,3 | |
| | 900 | 2,3 | 1450 | 1430 | 0 | |
| | 1100 | 2,5 | 1450 | 1400 | –1,6 | |
| | 1200 | 4,0 | 1440 | 1630 | –15,2 | |
| 2 | 300 | 0,8 | 1500 | 1510 | –0,5 | |
| | 900 | 1,9 | 1500 | 1490 | –1,1 | |
| | 1100 | 2,5 | 1450 | 1450 | +0,4 | |
| 3 | 300 | 1,0 | 1670 | 1640 | 0 | |
| | 900 | 1,2 | 1720 | 1650 | –1,5 | |
| | 1100 | 1,7 | 1750 | 1690 | +1,3 | |
| 4/1 | 1200 | 2,0 | 1750 | 1640 | +4,1 | |
| | 1100 | 4,3 | 1580 | 1530 | –0,6 | |
| 4/2 | 1200 | 3,6 | 1520 | 1440 | +2,3 | |
| | 900 | 2,5 | 1720 | 1780 | –6,5 | |
| 5 | 1100 | 3,2 | 1750 | 1690 | –0,2 | |
| | 1200 | 3,2 | 1740 | 1590 | +6,0 | |
| | 900 | 1,5 | 1430 | 1380 | +1,8 | |
| | 1100 | 1,8 | 1440 | 1410 | +0,6 | |
| | 1200 | 1,9 | 1440 | 1420 | –0,1 | |

Проведенные исследования показали следующее. Замена огнеупорной глины на бентонит улучшает физико-механические свойства образцов после термической обработки при 1100 °С. Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) увеличивается в 2 раза. При этом

снижается пористость (G) и водопоглощение (W), а кажущаяся плотность (ρ) увеличивается (табл. 3, составы 1 и 3) (рис. 1–4).

Введение в смесь с огнеупорной глиной (ОГ) жидкого стекла в количестве 10% позволило уве-

личить $\sigma_{сж}$ более чем в 2 раза за счет увеличения муллита (кристаллическая форма), а также образования стеклофазы при термообработке образцов (состав 2) (рис. 6) (Ангоненко и др., 2008). Увеличение муллита и стеклофазы способствовало улучшению физико-технических свойств образцов огнеупорной смеси, а именно: возрастанию ρ и снижению показателей G и W (состав 2) (рис. 1–6).

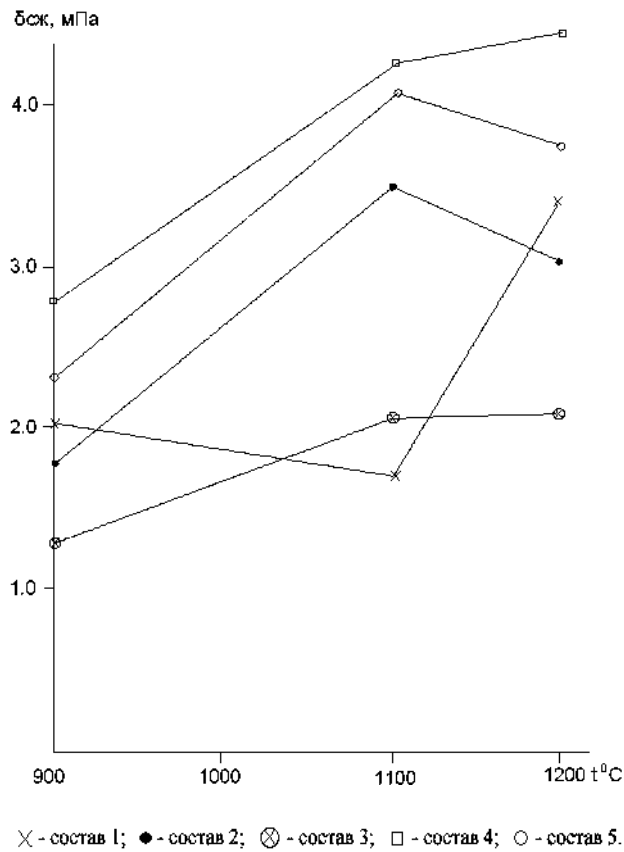


Рис. 1. Зависимость прочности огнеупорных смесей с шунгитсодержащей добавкой

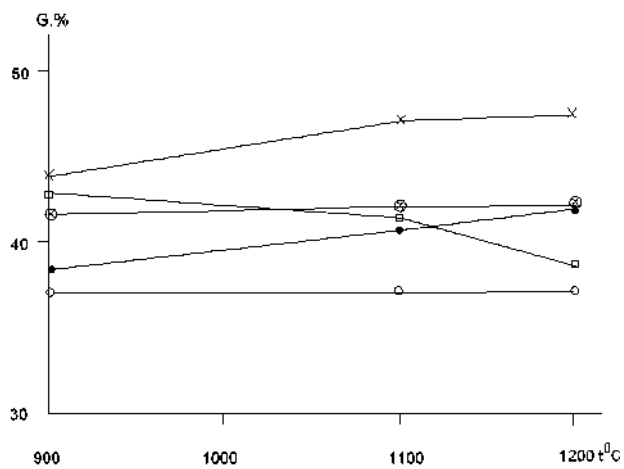


Рис. 2. Зависимость пористости огнеупорных смесей с шунгитсодержащей добавкой:

усл. обозн. см. на рис. 1

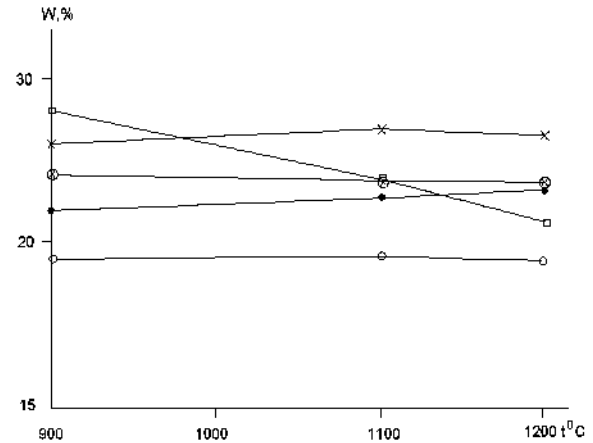


Рис. 3. Зависимость водопоглощения огнеупорных смесей с шунгитсодержащей добавкой:

усл. обозн. см. на рис. 1

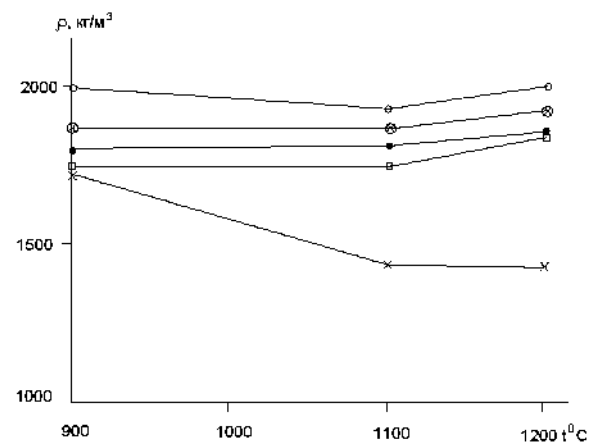


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности огнеупорных масс с шунгитсодержащей добавкой:

усл. обозн. см. на рис. 1

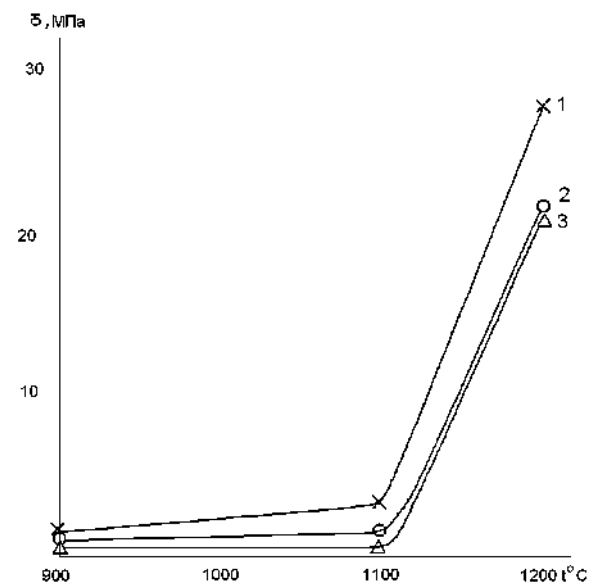


Рис. 5. Зависимость прочности огнеупорных масс с цементом:

1 – состав 1 (диаметр образца – 36 мм); 2 – состав 2 (диаметр образца – 36 мм); 3 – состав 3 (диаметр образца – 50 мм)

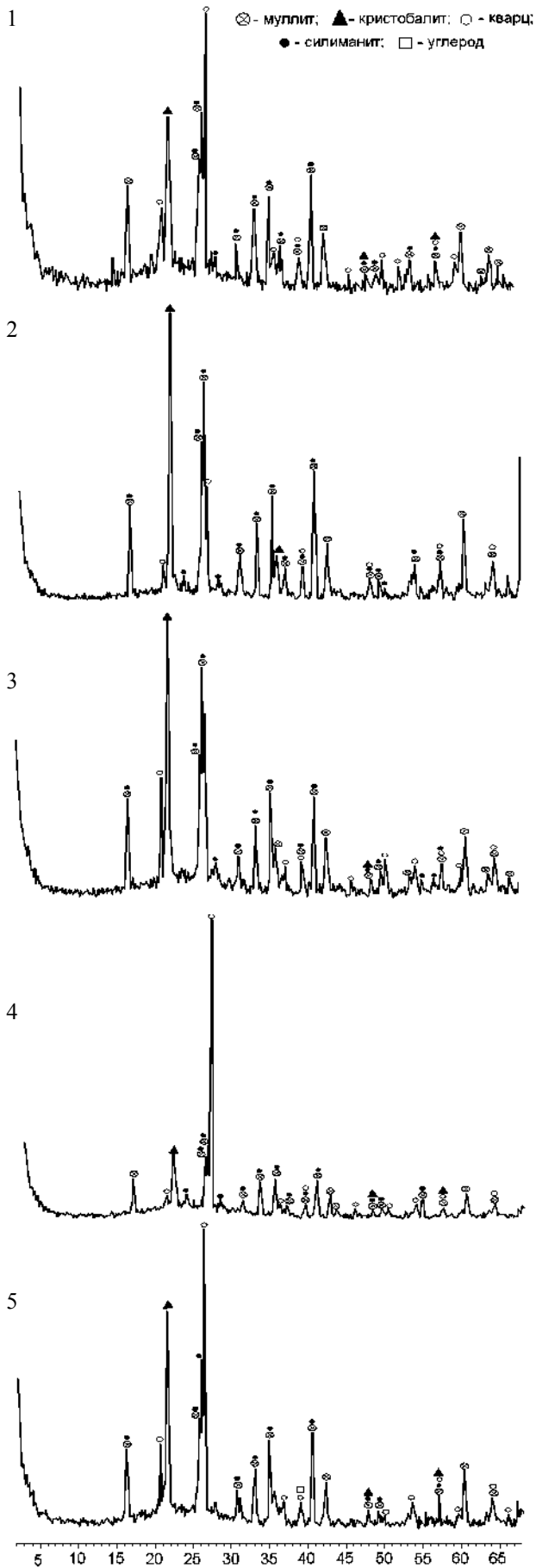


Рис. 6. Рентгенограммы огнеупорных масс составов 1–5

Частичная замена шамотного порошка на кварцевый песок приводит к снижению технологических свойств футеровки (состав 4). При этом наблюдается повышенная осыпаемость. Тем не менее на практике применяется футеровка сталеразливочных ковшей на основе шамотного порошка – 50% и кварцевого песка – 43%, но с добавлением жидкого стекла ($\rho = 1280\text{--}1320 \text{ кг/м}^3$) в количестве 7%.

Шунгитовый порошок в смесь вводили в виде бентонито-шунгитовой суспензии. Добавка шунгитовой пудры с содержанием углерода 30% составляла 0,2–4,0 мас. % от суммарного содержания компонентов шихты. После сушки образцов последние подвергались обжигу при 900, 1100, 1200 °С в течение 2 ч (табл. 4, составы 3–5).

Кажущаяся плотность образцов с добавкой шунгитовой пудры выше, чем у смесей без нее (рис. 4). Отмечается рост прочности образцов смесей с добавкой шунгитового порошка до 1100 °С, а при более высокой температуре следует ее снижение, по-видимому, за счет интенсивного выгорания углерода (рис. 1). На водопоглощение введение такого количества шунгитового порошка не оказывает существенного влияния, однако отмечается незначительный рост пористости (рис. 2).

Исходя из рентгенограммы, основными минералами исследованных огнеупорных масс с связующими огнеупорной глиной и бентонитом и добавкой шунгита являются муллит, силлиманит, кварц, кристобалит и незначительное количество углерода (рис. 6). При минералогическом исследовании состава с шунгитсодержащей добавкой (табл. 4, состав 3), проведенном на микроанализаторе TESCAN, были обнаружены новообразованные волокнистые частицы, по форме похожие на «нанотрубки», следующего химического состава: С – 64,69%, N – 10,30%, O – 15,48%, S – 4,12%, Cl – 0,43%, K – 2,40%, Cr – 2,58% (рис. 7).

Предполагаемое образование SiC в смесях с шунгитовой добавкой рентгенографическим методом обнаружено не было. Однако, как показали ранее проведенные исследования на НПО «Тулачермет», с увеличением температуры обжига или при длительной службе футеровочной массы с шунгитом образование SiC значительно повышается, увеличивая износоустойчивость желобов доменных печей (Заверткин и др., 1988).

Для кладочного раствора топок каминов и печей применяются в качестве связующего ВГЦ, портландцемент (ПЦ) и шамотный мертель (смесь шамотного порошка – 75% и огнеупорной глины – 25%). Нами были исследованы составы с перечисленными связующими (табл. 5). Были получены смеси с ВГЦ и ПЦ с высоким показателем прочности при 1200 °С, что согласуется с данными других исследователей. Значительное упрочнение образцов с ВГЦ и ПЦ начинается в интервале 1100–1200 °С (рис. 5). Футеровочные массы с мертелем имели низкие физико-механические показатели ввиду

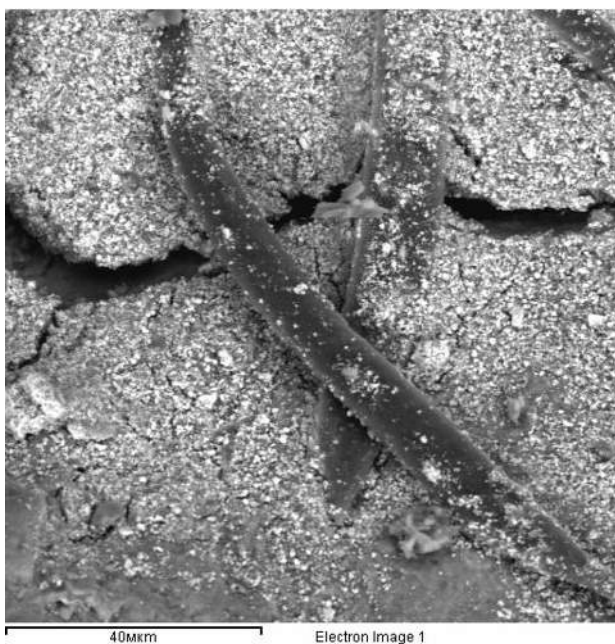


Рис. 7. Волокнистые образования в смеси огнеупорной глины с шунгитом ($t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

недостаточной температуры обжига (необходима температура $1400\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

По результатам проведенных лабораторных и производственных испытаний составов огнеупорных масс на основе шамотного порошка для промышленного применения могут быть рекомендова-

ны составы для сталеразливочных ковшей вместимостью до 1 т, а также для ковшей той же вместимости, применяемых при разливке чугуна и цветных сплавов на основе меди. Кроме этого, данные составы могут быть рекомендованы для футеровки и ремонтных масс сливных желобов индукционных печей вместимостью от 1 до 25 т.

Составы на высокоглиноземистом цементе и жидком стекле могут быть рекомендованы для футеровки и ремонта разливочных чаш при заливке сушильных цилиндров на АО «Петрозаводскмаш».

Выводы

1. Состав на жидком стекле ($\rho = 1280\text{--}1320\text{ кг/м}^3$) с добавкой кремнефтористого натрия 1% и шунгита в количестве 2% обеспечивает получение теплоизоляционных и огнеупорных изделий, приготовленных на основе шамотного порошка с механической прочностью, необходимой для транспортировки изделий.

2. Свойства теплоизоляционных материалов на основе шамота и связующих: огнеупорной глины, бентонита, портландцемента – позволяют рекомендовать их для применения в футеровке теплоаккумуляторов СТЭ типа «Печь» и для футеровки разливочных ковшей для чугуна и цветных сплавов.

3. Производственные испытания составов на жидком стекле, высокоглиноземистом и портландцементе дали положительные результаты при футеровке теплоаккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

Ангоненко Л. А., Семченко Г. Д., Тищенко С. В. и др. Влияние вида и количества антиоксидантных добавок на свойства материалов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC--C}$ // Новые огнеупоры. 2008. С. 28–31.

Заверткин А. С., Тяганова В. И., Туктамышев И. Ш. Высокоэффективная футеровка с шунгитом для желобов

доменных печей // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1988. С. 43–45.

Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М., 1969. 350 с.