

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ, ПЕЧЕЙ ОБЖИГА АНОДОВ И ПРОКАЛКИ ГЛИНОЗЕМА.

© Скурихин В.В., ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров».

1. Огнеупоры для электролизеров по получению первичного алюминия.

1.1. Краткая характеристика футеровки электролизера.

Применение высокоэффективной теплоизоляции электролизеров – одно из важнейших направлений снижения удельных энергетических затрат при производстве первичного алюминия. Практика показала, что выбор оптимальной конструкции футеровки ванн электролизеров позволяет обеспечить [1]:

- Снижение теплопотерь в окружающую среду, что позволяет использовать более низкое рабочее напряжение в ванне;
- Поддержание оптимального температурного режима процесса электролиза;
- Компенсацию температурных деформаций, возникающих при разогреве электролизеров, без нарушения целостности футеровки;
- Защиту стального кожуха электролизеров от локальных перегревов;
- Снижение риска создания аварийных ситуаций по прорыву расплавленного металла и электролита;
- Существенное повышение срока службы электролизеров.

Выбор теплоизоляционных материалов для электролизеров определяется спецификой условий их службы: большой продолжительностью компаний футеровок при довольно высокой рабочей температуре (~ 960 °С), наличием агрессивной среды, значительными статическими механическими нагрузками [2]. Средний срок службы футеровки катодной части электролизеров за рубежом составляет 70-90 месяцев, на российских заводах – в 1,5-2,0 раза меньше.

Типичная схема футеровки цоколя электролизеров на российских алюминиевых заводах приведена на рис. 1. На самом верху располагаются катодные углеграфитовые

блоки, стыки между которыми забиваются углеродистой набивной массой. Непосредственно под катодными блоками располагается барьерный слой из шамотных изделий, препятствующий проникновению расплавов электролита и алюминия в теплоизоляционные слои. Теплоизоляция электролизера выполняется, как правило, мелкоштучными пенодиатомитовыми изделиями, что не позволяет получить под углеродистыми блоками ровную «постель» и обеспечить между ними швы заданных размеров. В процессе службы, в результате взаимодействия шамотного огнеупора барьерного слоя с расплавом фторида натрия, проникающего по швам и дефектам структуры углеродистых катодных блоков, образуются алюмосиликаты натрия – нефелин (при избытке кремнезема в огнеупоре) или альбит (при избытке глинозема в огнеупоре)



С другой стороны, в результате взаимодействия расплава алюминия, получаемого в электролизере, и фторида натрия криолита, образуются пары натрия



которые также взаимодействуют с оксидами алюминия и кремния огнеупора барьерного слоя, образуя алюмосиликаты натрия – нефелин (при избытке глинозема в огнеупоре) или альбит (при избытке кремнезема в огнеупоре)



Образование альбита является предпочтительным процессом, так как при этом образуется вязкий стеклообразный барьерный слой, препятствующий проникновению как жидких, так и газообразных компонентов химического взаимодействия. Температура появления расплава при этом снижается до 856 °С. Считается, что для обеспечения высокой стойкости как к фторидам, так и к расплаву алюминия отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в таких ма-

териалах не должно быть меньше 0,85 (полукислые алюмосиликатные огнеупоры) [3], а содержание SiO_2 в пределах 53-70 % (Сильян).

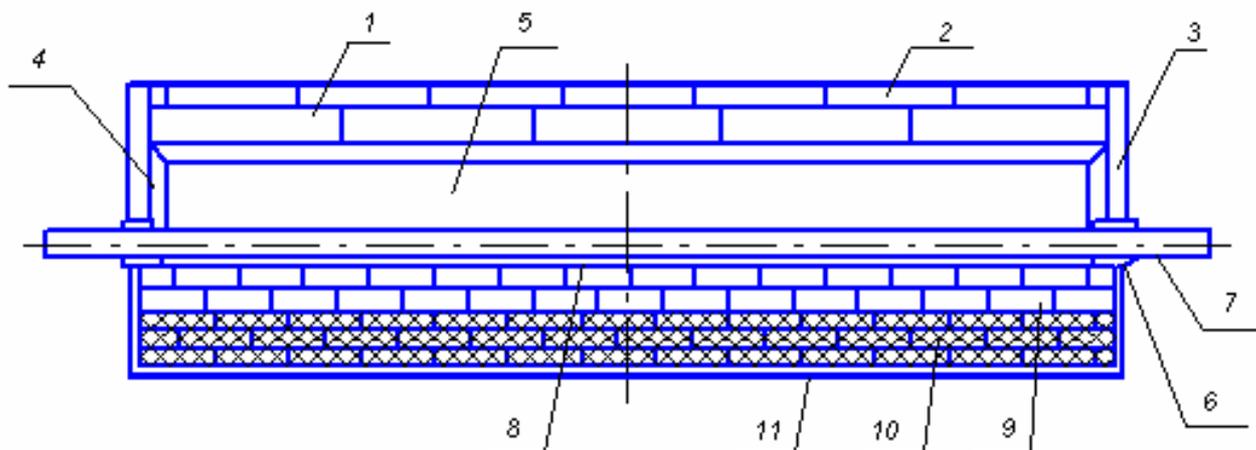


Рис. 1. Типичная схема футеровки электролизера для получения первичного алюминия на российских алюминиевых заводах.

Условные обозначения: *Анодная часть*: 1 – анодные углеродистые блоки, 2 – теплоизоляция анода; 3 – боковые углеродистые или карбидкремниевые блоки, 4 – набивная углеродистая масса; *Катодная часть*: 5 – катодные углеродистые блоки, 6 – изоляция токоподвода, 7 – алюминиевый токоподвод (блумс), 8 – слой сухой барьерной смеси, 9 – барьерный слой (шамотные изделия), 10 – теплоизоляционный слой (пендиатомитовые изделия), 11 – стальной кожух катода.

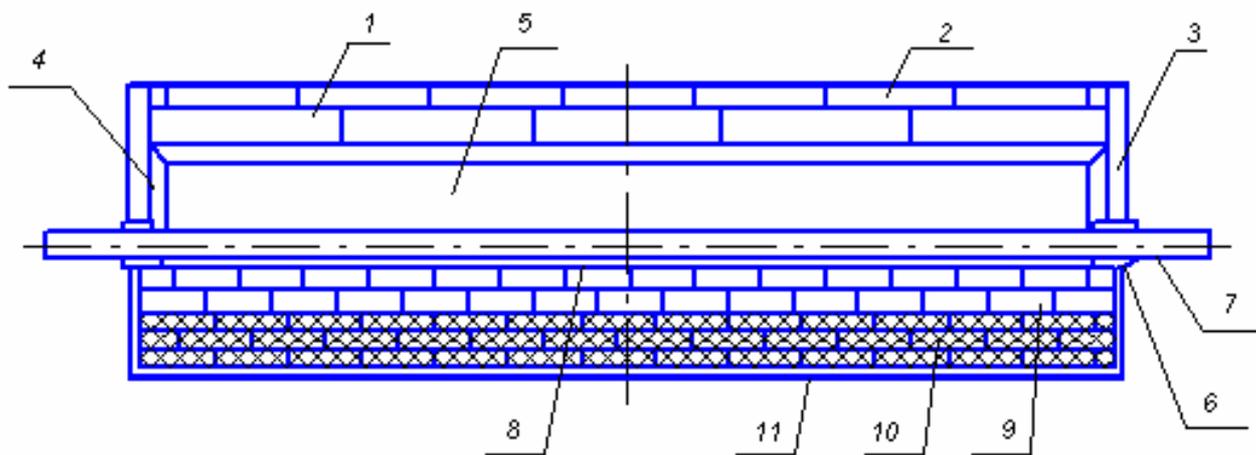


Рис. 2. Схема футеровки электролизера для получения первичного алюминия с применением вермикулитовых теплоизоляционных изделий ИТОМ.

Условные обозначения: *Анодная часть*: 1 – анодные углеродистые блоки, 2 – теплоизоляция анода (изделия ИТОМ-440); 3 – боковые углеродистые или карбидкремниевые блоки, 4 – набивная углеродистая масса; *Катодная часть*: 5 – катодные углеродистые блоки, 6 – изоляция токоподвода, 7 – алюминиевый токоподвод (блумс), 8 – слой сухой барьерной смеси, 9 – барьерный слой (полукислые плотные изделия), 10 – теплоизоляционный слой (изделия ИТОМ-620), 11 – стальной кожух катода.

Таким образом, пары натрия и фторидов, диффундируя в барьерный и теплоизоляционный слои вызывают изменения их химического и фазового составов, что приводит к разбуханию и росту шамотных изделий и спеканию и усадке теплоизоляционных пенидиатомитовых изделий, которые, теряя прочность, в конечном итоге, вызывают разрушение катодной футеровки и выходу электролизера из строя.

1.2. Барьерные материалы.

Главное предназначение цоколя состоит в поддержании оптимального теплового состояния катодов электролизеров. Надо отметить, что нижняя теплоизоляционная часть конструкции цоколя электролизера является уязвимым местом, материалы которой из-за своей высокоразвитой структуры подвергаются наибольшему воздействию со стороны проникающих агрессивных компонентов электролитической ванны и веса вышерасположенной конструкции. Поэтому самые лучшие теплоизоляционные материалы неэффективны, пока не защищены барьерами.

Исследовательским центром ОАО «БКО» для барьерного слоя разработаны плотные шамотные огнеупоры с повышенным содержанием SiO_2 и мелкопористой структурой (таблица 1). Повышенное, по сравнению с шамотными огнеупорами, содержание SiO_2 благоприятствует образованию вязкого расплава альбита с малой проникающей способностью. Низкая пористость и преобладание пор малого размера снижают инфильтрацию щелочных соединений вглубь огнеупора. Все это способствует повышению стойкости огнеупорной кладки катодной части электролизера.

Таблица 1. Свойства плотных шамотных изделий с повышенным содержанием SiO_2 .

№№ пп	Наименование показателя	Материал 1	Материал 2
1.	Массовая доля оксидов, %		
	Al_2O_3	30,0	29,8
	SiO_2	64,1	65,1
2.	Пористость открытая, %	10,6	11,1
3.	Предел прочности при сжатии, Н/мм^2	102,6	83,9
4.	Распределение пор по размерам, %		
	< 5 мкм	37,18	50,3

	5-10 мкм	34,44	19,13
	10-20 мкм	18,42	20,46
	20-50 мкм	6,75	1,84
	50-100 мкм	3,07	6,15
	> 100 мкм	0,14	2,12

Кроме того, ОАО «БКО», имея опыт производства шамотных изделий для доменных печей, располагает парком оборудования для механической обработки изделий (шлифования) с выведением отклонений по кривизне не более 0,2 мм, а по размерам изделий $\pm 0,5$ мм. Упаковка изделий с плюсовыми и минусовыми отклонениями по размерам производится отдельно.

1.3. Теплоизоляционные материалы.

Созданные исследовательским центром ОАО «БКО» вермикулитовые теплоизоляционные материалы, названные интегрированными теплоизоляционными огнеупорными материалами (ИТОМ) [4-6], показывают свою конкурентоспособность в сравнении как с традиционными шамотными и пенидиатомитовыми, так и с вермикулитовыми, предлагаемыми отечественными и зарубежными производителями. Для определения технических показателей свойств интегрированных теплоизоляционных высокотемпературных материалов были изготовлены изделия с различной кажущейся плотностью, которые подвергли тестовым испытаниям. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.. Основные технические показатели свойств разработанных теплоизоляционных изделий.

№ п/п	Наименование показателя	Значения показателей для изделий марки				Метод определения или наименование прибора
		ИТОМ-440	ИТОМ-620	ИТОМ-860	ИТОМ-1000	
1.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	420-500	600-640	850-900	1000-1100	ГОСТ 24468-80
2.	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	0,9-1,0	1,0-1,4	1,4-1,7	2,0-2,4	ГОСТ 4070.2-97
3.	Пористость открытая, %	80-82	75-78	65-68	62-65	ГОСТ 2409-95
4.	Остаточные изменения размеров при нагреве, %					
	Усадка, выдержка 2 часа при 1150 °С	1,4-1,5	1,2-1,4	1,1-1,3	1,0-1,2	ГОСТ 5402.2-2000

	Усадка, выдержка 8 часов при 900 °С	0,2	Данных не имеется			
5.	Температура начала размягчения, °С					ГОСТ 4070-2000
	Под нагрузкой 0,05 Н/мм ²	1109	1119	1135	1140	
	Под нагрузкой 0,04 Н/мм ²	1120	-	-	-	
	Под нагрузкой 0,06 Н/мм ²	-	1118	-	-	
	Под нагрузкой 0,08 Н/мм ²	-	-	1117	-	
	Под нагрузкой 0,1 Н/мм ²	-	-	-	1108	
6.	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м×К)					ГОСТ 12170-85
	При средней температуре 200 °С	0,090	0,120	0,183	0,230	
	При средней температуре 380 °С	0,120	0,139	0,194	0,250	
7.	Термостойкость, теплосмен (1000 °С-воздух)	> 100	> 100	> 100	> 100	ГОСТ 4071.2-94

Изменения линейных размеров изделий марки ИТОМ-440 приведены при нагревании и охлаждении приведены на графике (рис. 3). Изделия ИТОМ-440 отличаются объемопостоянством: изменения линейных размеров после выдержки в течение 8 часов при температуре 900 °С не превышает 0,2 %, при первом нагревании коэффициент термического линейного расширения $\alpha_{20-900^{\circ}\text{C}} = 10,1 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹, относительное удлинение при температуре 900 ° не превышает 0,9 %. При последующих нагревах остаточных изменений размеров практически не наблюдается. Предельная температура эксплуатации, определённая как по температуре начала размягчения, так и по величине дополнительной линейной усадки, составляет 1100 °С.

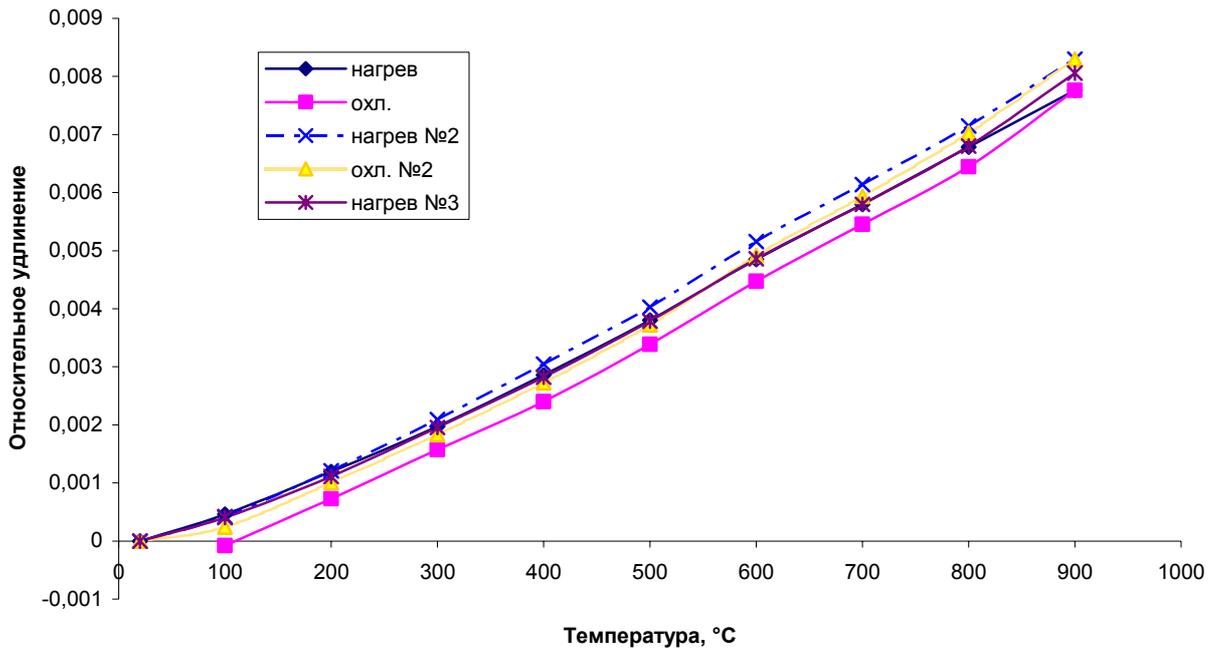


Рис. 3. Относительные изменения размеров изделий ИТОМ-440 при нагревании.

Сравнительные данные по свойствам вермикулитовых теплоизоляционных изделий ОАО «БКО» [6] и других производителей [2] приведены на диаграммах (рис. 4-9).

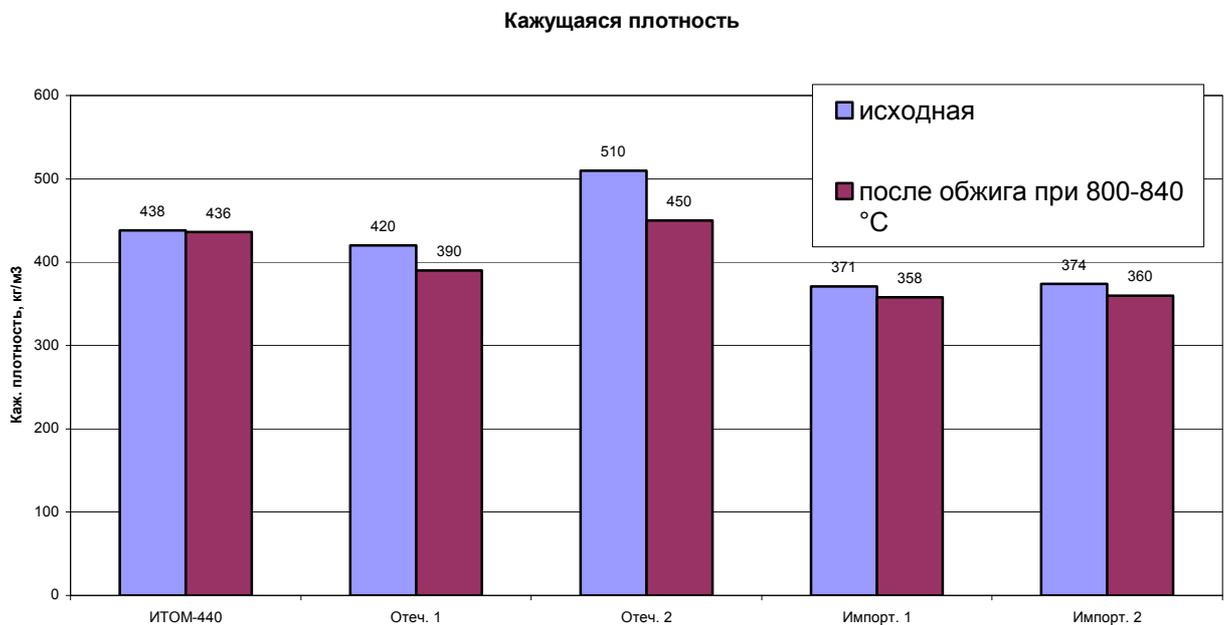


Рис. 4. Сравнительная диаграмма кажущейся плотности теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

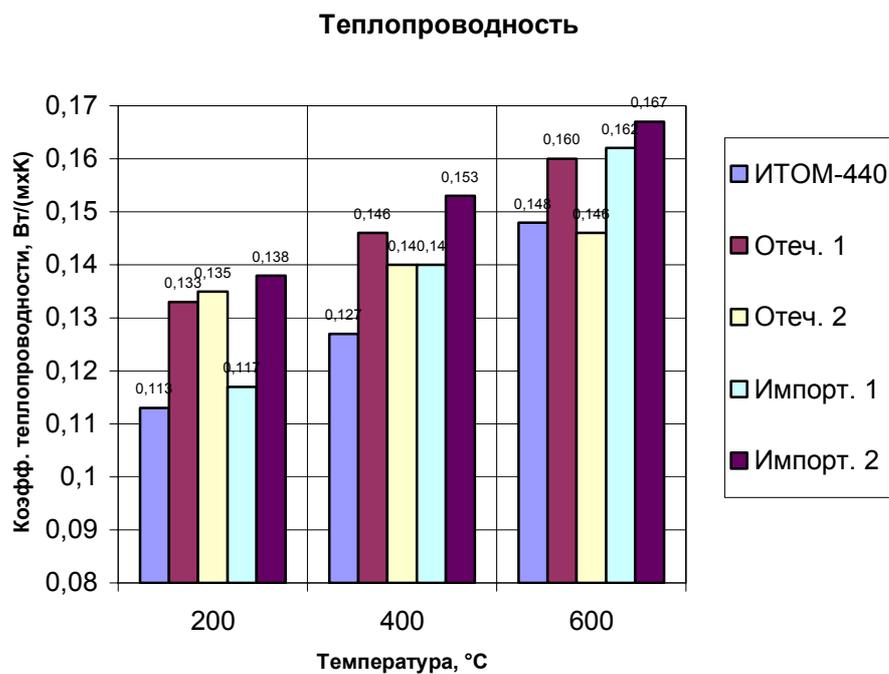


Рис. 5. Сравнительная диаграмма теплопроводности теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

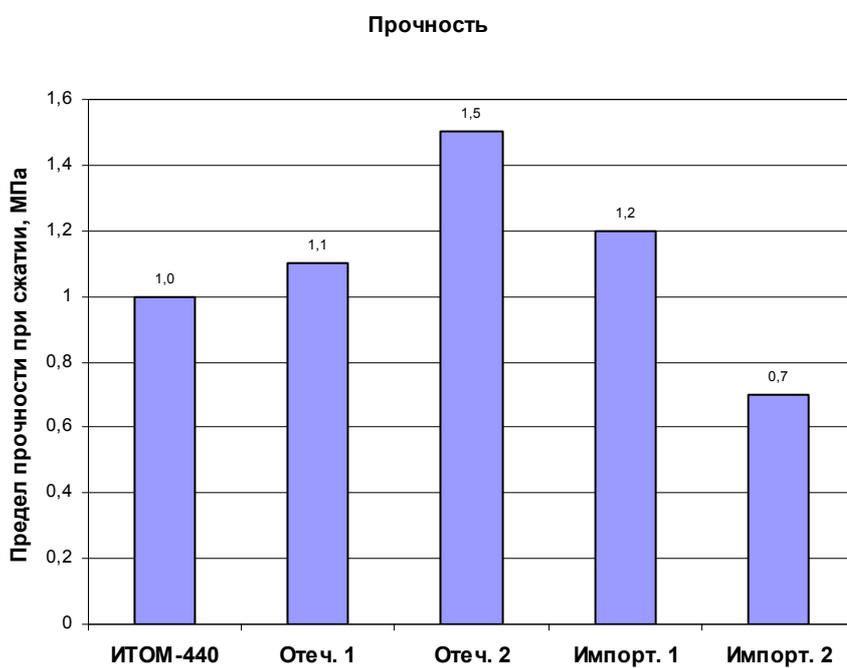


Рис. 6. Сравнительная диаграмма прочности теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

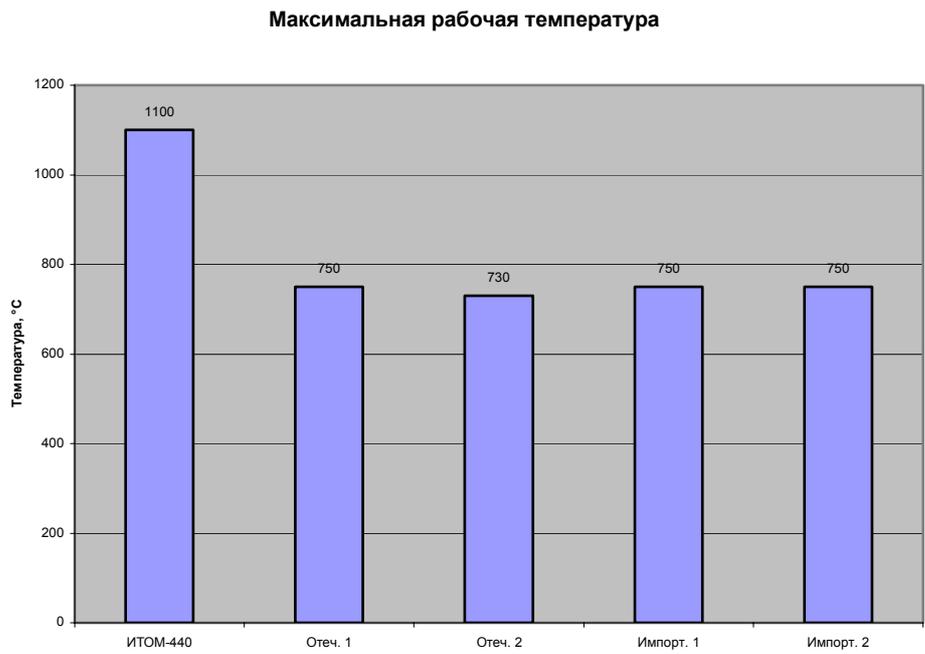


Рис. 7. Сравнительная диаграмма максимальной температуры применения теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

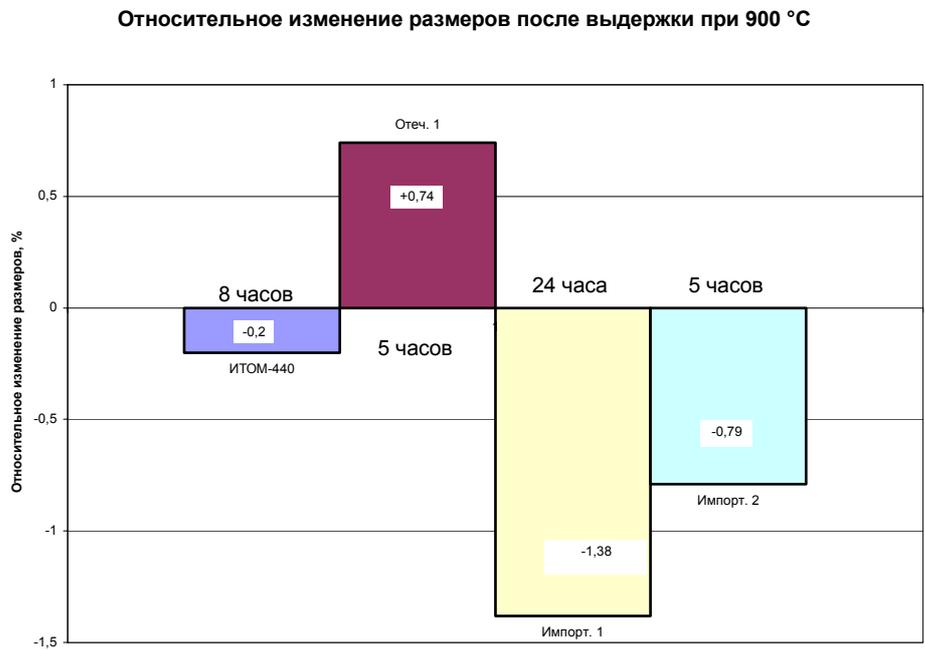


Рис. 8. Сравнительная диаграмма относительного изменения размеров после выдержки 8 часов при 900 °C теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

Коэффициент термического расширения

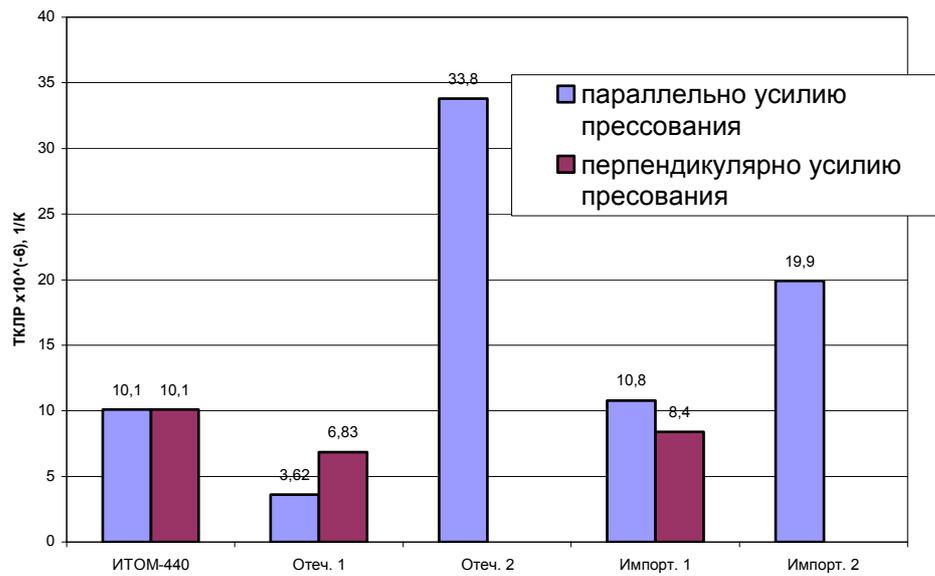


Рис. 9. Сравнительная диаграмма ТКЛР в интервале 20-750 °С теплоизоляционных вермикулитовых изделий.

Расчетные кривые изменения температуры по толщине кладки цоколя электролизера при применении традиционных и предлагаемых огнеупорных материалов приведены на диаграмме (рис. 10).

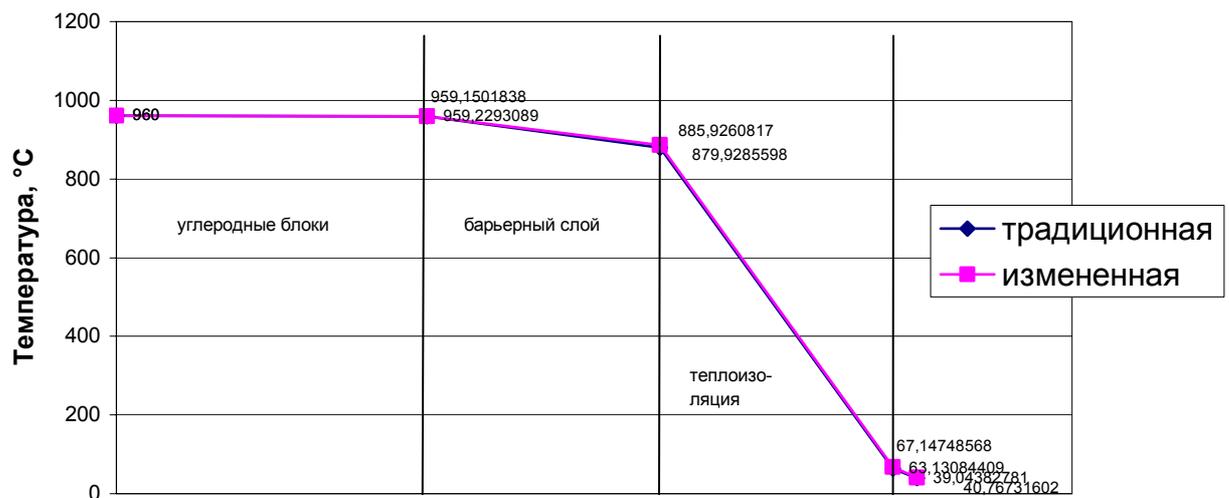


Рис. 10. Кривые изменения температуры по толщине кладки цоколя при использовании традиционных и новых теплоизоляционных материалов.

2. Огнеупоры для печей обжига анодов.

Для условий службы огнеупоров в печах обжига анодов характерны не только повышенная (до 1500 °С) температура, но и наличие восстановительной среды (СО) в печном пространстве. Как известно, при наличии СО в газовой среде печи накладывает ограничения на содержание оксидов железа в огнеупорном материале и его пористость. В ГОСТах заложено требование – не более 1,5 % Fe₂O₃. Желательно иметь не более 1,0 %. Пористость – не более 24 %, необходимо менее 20 %.

Статистический анализ содержания оксида железа в муллитовых изделиях марки МЛС-62, произведенный по результатам паспортизации изделий выпущенных в 2002-2003 годах, показал, что около 68 % продукции имеют содержание Fe₂O₃ менее 1,0 %, а около 65 % - пористость менее 20,0 %. Таким образом, имеются все предпосылки для выпуска изделий МЛУ-62 с пористостью менее 20,0 % и содержанием Fe₂O₃ менее 1,0 %. В практике ОАО «БКО» есть опыт выпуска изделий МЛС-62 с повышенными требованиями по пористости и прочности (таблица 3).

Применение вместо муллитокорундового шамота минералов группы силлиманита (кианита и андалузита) при изготовлении муллитовых изделий МЛС-62 позволило повысить физико-химические характеристики изделий до уровня МЛУ-62 и термомеханические характеристики до уровня изделий МКС-90 (таблица 3). Кианит перед использованием требует предварительного обжига при температуре 1450-1500 °С для исключения роста изделий в обжиге.

Таблица 3. Технические характеристики высокоглиноземистых изделий.

№№ пп	Наименование показателя	МЛС-62 ГОСТ	МЛС-62 ОАО БКО	МЛУ-62 ОАО БКО
1.	Массовая доля, %			
	Al ₂ O ₃	≥ 62	66,7-68,9	65,0
	Fe ₂ O ₃	≤ 1,5	0,92-0,98	0,81
2.	Пористость открытая, %	≤ 24	19,2-20,0	15,7-16,3
3.	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	≥ 25	65,4-72,9	63,2-68,4
4.	Остаточные изменения размеров при 1600 °С, %	≤ 0,4 (при 1500 °С)	0,1 (при 1500 °С)	0,2 (при 1600 °С)

5.	Температура начала размягчения, °С	≥ 1450 °С	1490	1720
6.	Предел прочности при изгибе при 1400 °С, Н/мм ²	Не норм.	3,50	5,74
7.	Термостойкость, теплосмен (1300 °С – вода)	≥ 3	6-8	50

Низкое содержание оксида железа, объемопостоянство изделий МЛС-62 и МЛУ-62 ОАО «БКО» и их хорошая высокотемпературная прочность (см. таблицу 3) позволяют прогнозировать высокую стойкость в печах обжига анодов. Аналогичные изделия рекомендованы словацкими проектантами и специалистами ОАО «БКО» для кладки печей по обжигу графитовых электродов Нвочеркасского, Челябинского и Новосибирского электродных заводов.

3. Огнеупоры для печей прокалики глинозема.

3.1. Шамотные и муллитокремнеземистые изделия.

ОАО «БКО» традиционно выпускает шамотные изделия для футеровки вращающихся печей цементной промышленности марки ШЦУ. Качество изделий подтверждается Сертификатом Госстандарта России, удостоверяющего, что применительно к изделиям алюмосиликатным и другим видам продукции система управления качеством ОАО «БКО» соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-96 (ИСО 9001:1994), чем не могут похвастаться другие огнеупорные заводы. Характеристики изделий приведены в таблице 4.

Таблица 4. Технические характеристики изделий марки ШЦУ.

Наименование показателей	Значения показателей	
	по ГОСТ	Типичный
1. Массовая доля Al ₂ O ₃	свыше 32	38,8
2. Огнеупорность, °С	не ниже 1710	1729
3. Доп. линейная усадка (рост), %	не более 0,3	0,09 усадка
при температуре, °С	1400	0,14 рост
4. Температура начала размягчения, °С	не ниже 1370	1394
5. Пористость открытая, %	не более 20	18,1
6. Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	не менее 25	38,5
7. Термическая стойкость, вод. теплосмены	не ниже 4	10,7

Кроме того, в последнее время, мы освоили выпуск муллитокремнеземистых изделий марки МКРЦ и муллитовых изделий марки МЛЦ по тому же ГОСТу (таблица 5).

Таблица 5. Технические характеристики изделий марок МКРЦ и МЛЦ.

Наименование показателей	Значения показателей	
	МКРЦ	МЛЦ
1. Массовая доля Al_2O_3 , не менее	45	62
2. Огнеупорность, °С, не ниже	1750	1800
3. Доп. линейная усадка, %, не более	0,5	0,4
при температуре, °С	1400	1500
4. Температура начала размягчения, °С, не ниже	1400	1450
5. Пористость открытая, %, не более	22	24
6. Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	30	25
7. Термическая стойкость, вод. теплосмены (1300 °С - вода), не менее	4	3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Исследовательским центром ОАО «БКО» разработан ряд конкурентоспособных огнеупорных материалов, применение которых в алюминиевой промышленности могло бы привести к повышению стойкости тепловых агрегатов: электролизеров, печей обжига анодов, прокаточных печей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Ахтямов Р.Я.* Применение вермикулитовых материалов при изоляции ванн электролизеров // Цветные металлы. – 1997. – № 4 – с. 54-56.
2. *Каплан Ф.С., Аксельрод Л.М., Пучкевич Н.А., Юрков А.Л.* О выборе теплоизоляционных материалов для алюминиевых электролизеров // Новые огнеупоры. – 2003. – №10. – с. 26-33.
3. *Сенников С.Г., Бурцев А.Г., Ахмедов С.Н.* Огнеупоры для катодов алюминиевых электролизеров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 10. – с. 22-31.
4. *Суворов С.А., Скурихин В.В.* Оптимизация пластичных свойств связующих глин с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента / Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. - № 10. – с. 36-42.
5. *Суворов С.А., Скурихин В.В.* Высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе вермикулита / Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. - № 12. – с. 39-44.
6. *Суворов С.А., Скурихин В.В.* Физико-химические исследования и свойства интегрированных высокотемпературных теплоизоляционных материалов. – Новые огнеупоры. – 2004. - № 2. – с. 18-24.