

Высокоглиноземистые огнеупоры с повышенным техническим ресурсом на основе андалузита.

© к.т.н. Мигаль В.П., к.т.н. Маргишвили А.П., к.т.н. Скурихин В.В., Коваленко А.А.
(ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров»)

АННОТАЦИЯ

В ОАО «БКО» проведены разработки по высокоглиноземистым изделиям на основе андалузита. Установлено, что применение андалузита позволяет повысить высокотемпературные характеристики и термостойкость изделий, что позволяет повысить их технический ресурс. Приведены результаты исследований.

Ключевые слова: высокоглиноземистые огнеупоры, андалузит, муллит.

Высокоглиноземистые огнеупоры являются одними из наиболее используемых. Традиционные высокоглиноземистые материалы, изготавливаемые на основе глинозема или боксита не отвечают современному уровню требований по надежности и долговечности. Одним из решений данной задачи является – производство новых огнеупоров на основе андалузита. Такие качества андалузита, как высокая чистота, достаточная стабильность объема, низкая пористость, активная муллитизация, низкая теплопроводность все это обосновывает его использование при производстве высококачественных огнеупоров [1].

Предпочтительность использования в составе огнеупорных изделий андалузита в сравнении с высокоглиноземистым шамотом обусловлена физико-химическими особенностями этого материала. Андалузит является естественным «муллитообразователем». При высокотемпературном обжиге он преобразуется в муллит, а избыточный кремнезем образует сравнительно низкое количество стеклофазы, обладающей высокой вязкостью и сконцентрированной в капиллярных порах зерна [2] (рис. 1). Таким образом, после обжига огнеупоры на основе андалузита становятся совершенно новыми материалами, состоящими из первичного и вторичного муллита и небольшого количества высоковязкой стеклофазы, что обеспечивает новые свойства огнеупоров, не сравнимые со свойствами высокоглиноземистых огнеупоров других видов.

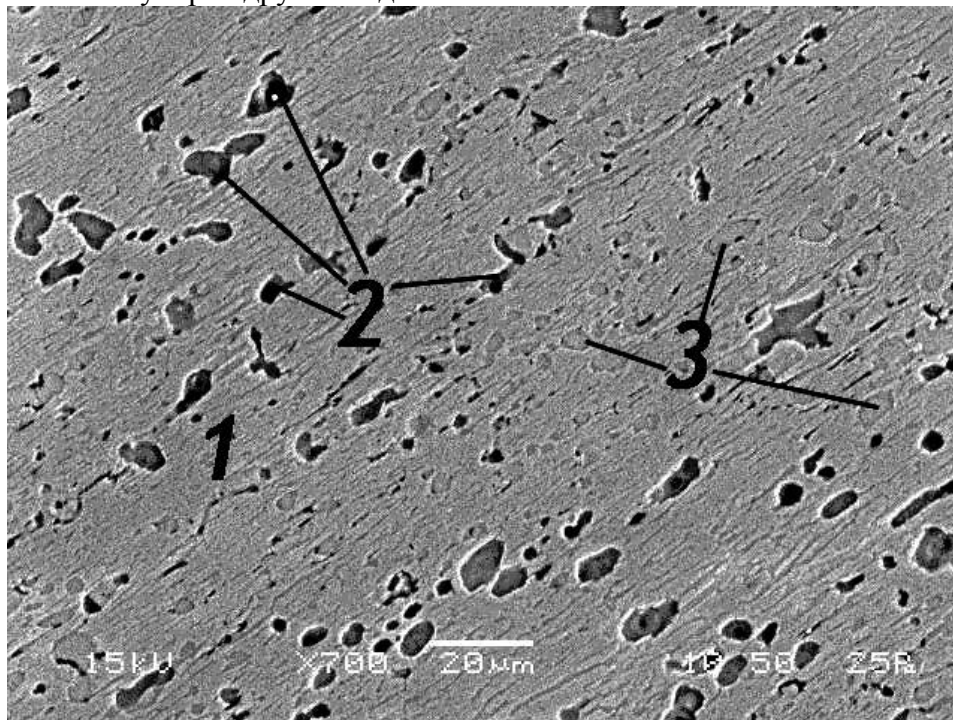


Рис. 1 – Фрагмент микроструктуры зерна обожженного андалузита. Стеклофаза локализована в капиллярных порах зерна. Условные обозначения: 1 – муллит, 2 – поры, 3 - стеклофаза

В настоящее время для кладки воздухонагревателей и лещади доменных печей, футеровки сталковшей, передвижных миксеров и печей обжига анодов широко используются отечественные муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры марок МКВ-72, МЛС-62, МКС-72, МЛЛД, на основе высокоглиноземистого шамота, изготавливаемого из глинозема и каолина. Для этих огнеупоров характерно наличие значительного количества стекла (рис.2), характеризующегося пониженной вязкостью при высоких температурах, его неравномерностью распределения, что способствует снижению высокотемпературной прочности изделий под нагрузкой, плохому сопротивлению растрескиванию из-за развития микронапряжений, обуславливаемых термическими ударами.

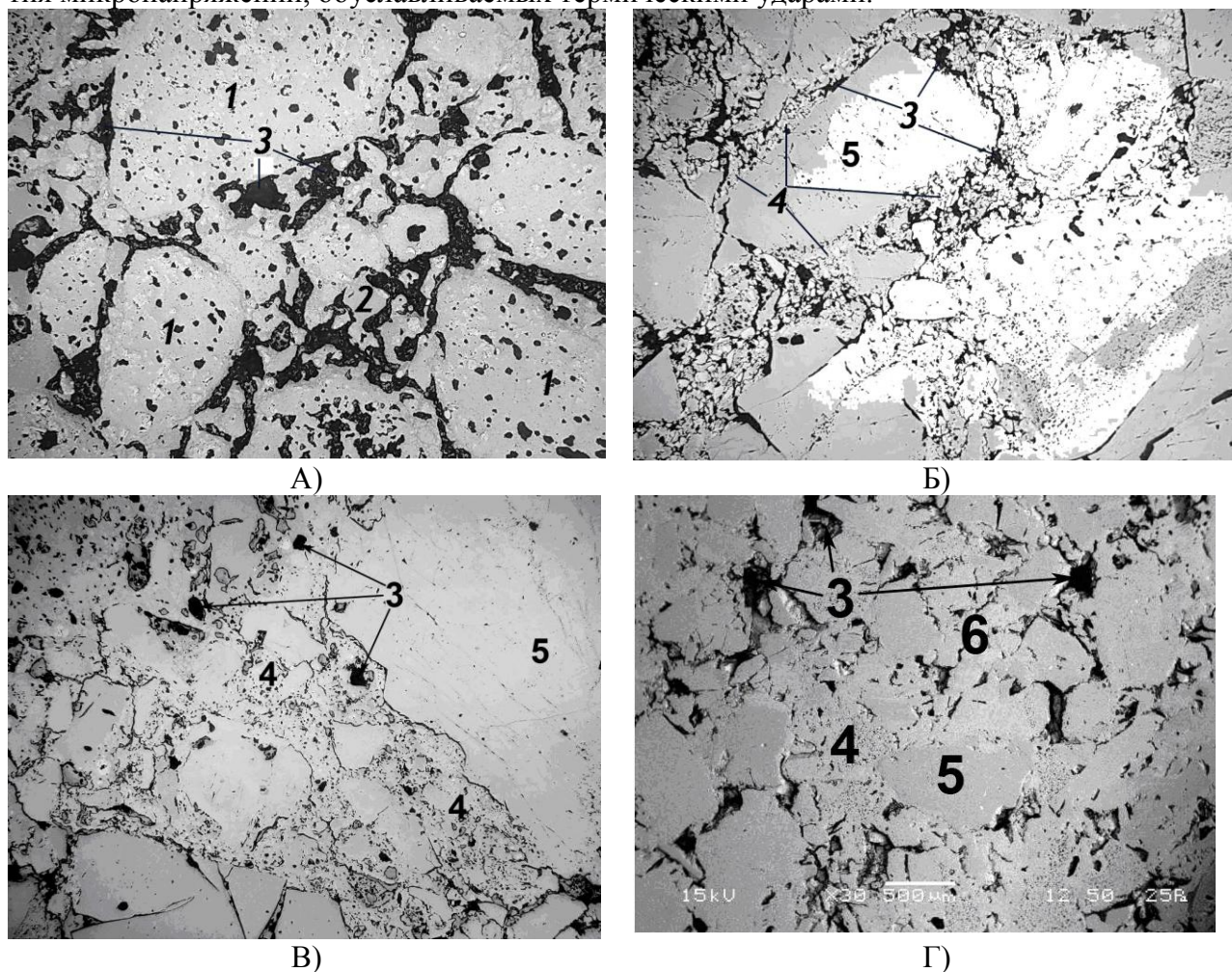


Рис.2 – Фрагменты микроструктуры образцов изделий ($\times 30$).

- а) изделия МЛС-62
- б) изделия DRL-150
- в) изделия МЛУТ-62
- г) изделия МЛУТ-69

Специалистами ОАО «БКО» разработаны и внедрены в производство высокоглиноземистые изделия марок МЛУТ-62, МЛУТ-69, МКП-72, изготавливаемые на основе андалузита, которые могут быть использованы для футеровки передвижных миксеров, чугуновозных и сталеразливочных ковшей; верхнего конуса и верхней части шахты доменной печи; а также печей обжига анодов, как открытого, так и закрытого типов (рис.3).

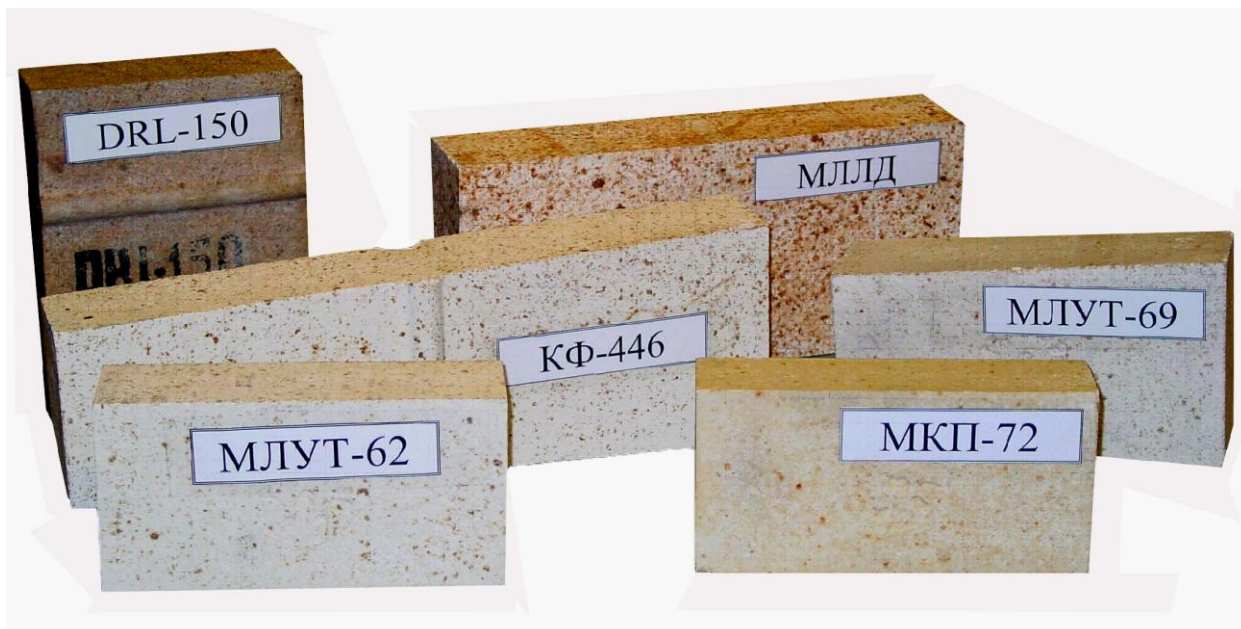


Рис. 3 – Внешний вид андалузитовых изделий производства ОАО «БКО»

Физико-химические показатели выше указанных изделий приведены в таблице 1.

Использование андалузита позволяет получить плотную однородную структуру с низкой открытой пористостью. Низкая пористость изделий в зернистой части обеспечивается тем, что каждое зерно представляет собой монокристалл, а в связке – за счет того, что кремнеземистая стеклофаза, образовавшаяся при первичной муллитизации андалузита, при взаимодействии с тонкомолотым глиноземом образует сеть кристаллов вторичного муллита (реакция идет с увеличением объема), заполняющего имеющееся свободное пространство (рис. 3, б-г). Низкая пористость обеспечивает очень малую глубину проникновения в футеровку расплавленного металла и шлака и в связи с этим замедляет хорошо известный цикл скалывания. Этот цикл является наиболее важным процессом для ковшевых изделий и типичным для высокоглиноземистых огнеупоров и изделий на основе боксита. В тех же условиях андалузитовые изделия подвергаются медленной и стабильной эрозии, что позволяет обеспечить экономичную работу футеровки без скалывания. Эффект «керамического связывания», как со стороны тонкомолотых компонентов, так и заполнителя, создающий полностью муллитизированную структуру, гарантирует высокую химическую стойкость против основных шлаков, а также высокое сопротивление механическому износу, что позволяет избежать проблем в области зоны падения струи на днище и стенах. Небольшое расширение андалузита в службе дает положительный эффект уплотнения швов между изделиями и устранения трещин, предотвращая просачивания шлака [1].

По сравнению с огнеупорами на основе боксита или высокоглиноземистого шамота, огнеупоры на основе андалузита за счет его высокой чистоты имеют в своем составе более низкое содержание примесей, которые складываются из оксидов железа, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. В андалузите оксид железа сгруппирован в стеклофазе в виде железистых алюмосиликатов, не взаимодействующих с СО [3]. Низкая концентрация и особенность распределения оксида железа в андалузите способствуют повышению стойкости изделий в восстановительной среде печного пространства доменных печей, печей обжига анодов. Как известно, наличие СО в газовой среде печи накладывает ограничения на содержание оксидов железа в огнеупорном материале и его пористости. Оксиды железа, находящиеся в огнеупоре, являются катализаторами конверсии СО, свободный углерод откладывается в порах, образует карбиды алюминия, железа, что приводит к их растрескиванию и разрушению.

В процессе эксплуатации изделия в печах для обжига анодов подвергаются воздействию щелочей, которые присутствуют в сжигаемом топливе, в коксовой забивке анодных камер и в повторно используемых анодных огарках. Инфильтрация оксида натрия, присутствующего в анодах, и его взаимодействие с огнеупорами ведут к увеличению содер-

жания жидкой фазы, которая в свою очередь приводит к снижению термомеханических характеристик. Фторид алюминия и фторид натрия, также присутствующие в анодах (падающие в аноды из огарков), при температуре 950°C – 1050°C переходят в газообразное состояние, проникают по канальным сообщающимся порам огнеупорного материала и взаимодействуют с оксидом кремния, образуя при этом газообразный тетрафторид кремния, разрушающий поверхность огнеупорных материалов. [4]. Изделия на основе андалузита, выпускаемые на ОАО «БКО» обладают высокой устойчивостью к воздействию щелочей и фтора.

Оптимизация зернового и компонентного состава в изделиях марок МЛУТ 62, МЛУТ-69, МКП-72 позволили создать равномерную, плотную структуру огнеупора с изолированной мелкой пористостью (рисунок 2). По результатам проведенного ртутно-порометрического анализа на установке PASCAL – 140 и PASCAL – 240 (таблица 2) средний диаметр пор в изделиях МЛУТ-62, МЛУТ-69 в 2,5 раза меньше размера пор, чем в изделиях марки МЛС-62, в изделиях марки МКП-72 – 2 раза и составляют 9,6; 8,2; и 11,7 мкм соответственно. Плотная структура огнеупоров обеспечивает высокую коррозионную стойкость.

Таблица 2. Результаты ртутной порометрии.

Наименование показателя	Значение				
	МЛУТ-62	МЛУТ-69	МКП-72	МЛЛД	МЛС-62
Общая пористость, %	11,21	14,84	15,21	12,45	17,10
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,64	2,65	2,56	2,63	2,51
Средний диаметр пор, мкм	9,63	8,23	11,65	11,73	21,64
Распределение пор по размеру, %					
< 5 мкм	28,13	25,99	15,79	23,27	4,49
5-20 мкм	49,77	56,81	60,68	35,11	40,90
> 20 мкм	22,10	17,20	23,53	41,62	54,61

Создание новых конструкций воздухонагревателей, в частности бесшахтных, потребовало разработки технологии производства огнеупоров с минимальной скоростью ползучести и максимально высокой термостойкостью.

Для кладки воздухопроводов горячего дутья на ОАО «БКО» разработаны и внедрены изделия на основе андалузита марки DRL-150 (рис. 2), обладающие низкой скоростью ползучести. Скорость ползучести в интервале 15...25 часов составляет 0,003 %/час, в интервале 25...50 часов – 0,002 %/час. Ползучесть при температуре 1500°C в течение 50 часов составляет 0,6 %. Сравнение ползучести андалузитовых изделий марок МЛУТ-62 и DRL-150 с традиционно выпускаемыми муллитокорундовыми и корундовыми изделиями марок МКВ-72 и КС-95 приведено на рис. 4. Малая ползучесть и низкая скорость ползучести изделий с применением андалузита обусловлена малым количеством стеклофазы, её высокой вязкостью, и формированием плотной структуры за счет реакции тонкодисперсного глинозема со стеклом, обогащенным кремнеземом и вытесненным наружу из первоначального зерна андалузита, с образованием вторичного муллита.

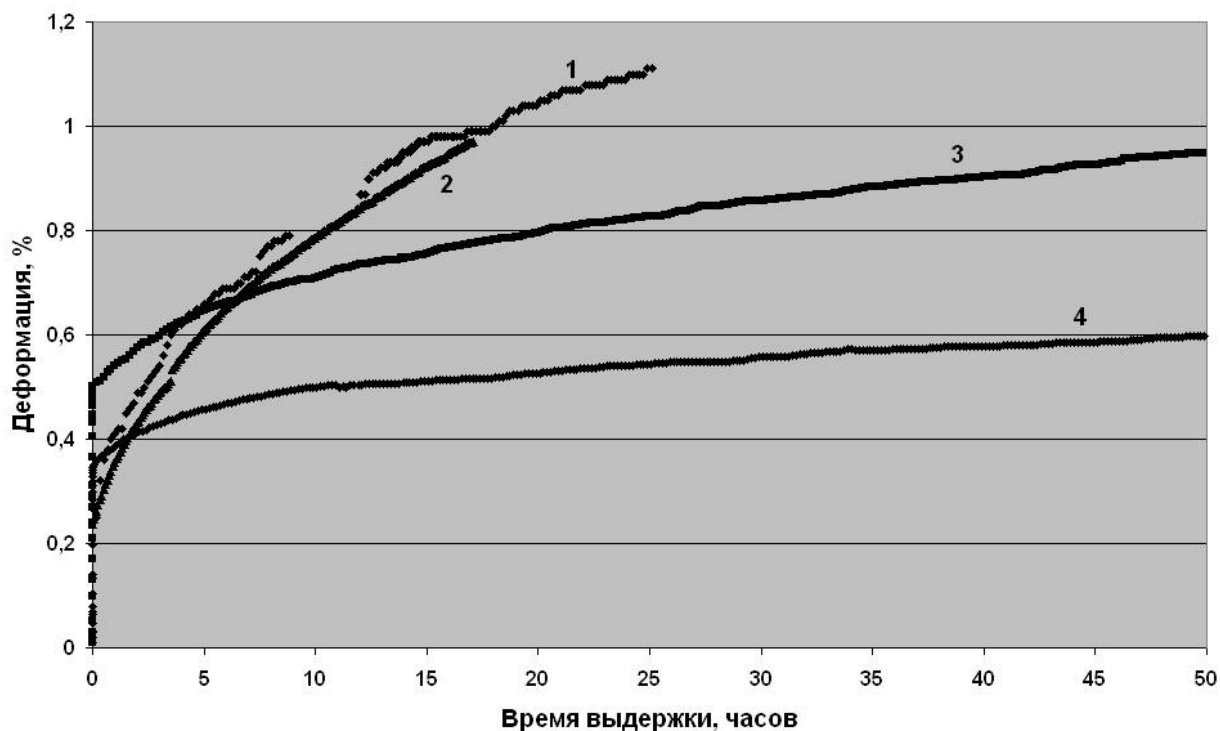


Рис. 4 – Ползучесть при сжатии (крип) традиционных муллитокорундовых и корундовых изделий в сравнении с муллитовыми и муллитокорундовыми изделиями на основе андалузита.

Условные обозначения: 1 – муллитокорундовые изделия МКВ-72, 2 – корундовые изделия КС-95, 3 – муллитовые изделия МЛУТ-62 на основе андалузита, 4 – муллитокорундовые изделия DRL-150 на основе андалузита.

Для форкамер бесшахтных воздухонагревателей разработаны муллитокремнеземистые изделия марки КФ-446 (рис. 2). В сочетании с высокой механической прочностью и низкой пористостью изделия марки КФ-446 обладают высокой устойчивостью к термударам. Изделия при открытой пористости менее 16 % и предела прочности при сжатии более 50 Н/мм² выдерживают более 100 водяных теплосмен (1300 °С – вода).

Изделия, содержащие андалузит, характеризуются низким термическим расширением и как следствием более высокой термостойкостью. Это объясняется более высоким содержанием муллита и низким содержанием кристобалита. И наоборот, изделия на основе шамота, боксита и электрокорунда имеют более низкую термостойкость и как следствие более высокую вероятность образования микротрещин на рабочей поверхности футеровки во время службы и ее разрушение из-за проникновения металла и шлака вглубь изделий.

В футеровке горна и лещади доменной печи огнеупоры постоянно подвергаются воздействию расплава чугуна и шлака (горн), а также газов, щелочей и цинка при температуре, достигающей 1800 °С и выше, при этом они должны противостоять этим факторам в течение всей кампании печи.

В настоящее время для футеровки горна и лещади доменной печи используются высокоглиноземистые изделия марки МЛЛД.

Изделия марки МЛЛД в процессе эксплуатации подвергаются агрессивному воздействию чугуна, шлака и газов, в связи с чем к ним предъявляются более высокие требования – низкая открытой пористости и высокая прочность. Для производства муллитовых изделий для лещади доменной печи с более жесткими требованиями на Боровичском комбинате огнеупоров разработана и внедрена технология изготовления изделий марки МЛЛД (рис. 2) на основе андалузита. Низкая пористость андалузитовых изделий получена не за счет стеклофазы или расплавленных примесей, или эвтектической жидкости, как в случае обычных глиноземистых огнеупорных изделий, а благодаря плотной сети кристал-

лов муллита. Низкая пористость подтверждается результатами проведенного ртутно-порометрического анализа на установке PASCAL – 140 и PASCAL – 240 (таблица 2). Средний диаметр пор в изделиях – 11,73 мкм. Поэтому андалузитовые изделия обеспечивают более высокое сопротивление химическим воздействиям, чем другие высокоглиноземистые изделия.

В таблице 1 приведены технические характеристики ряда марок огнеупорных изделий, применяющихся для футеровки сталковшей, воздухонагревателей доменных печей, передвижных миксеров и печей обжига анодов, отечественного и импортного производства. По показателям свойств разработанные огнеупоры марок МЛУТ-62, МЛУТ-69, МКП-72, МЛЛД, КФ-446 и DRL-150 на основе андалузита значительно превосходят продукцию, изготовленную на основе высокоглиноземистого шамота.

Подводя итог вышесказанному, ОАО «БКО» освоило производство высокоглиноземистых андалузитовых для тепловых агрегатов черной и цветной металлургии и могут использоваться для футеровки сталковшей, воздухонагревателей доменных печей, передвижных миксеров, а также печей обжига анодов. Такие свойства огнеупоров при высоких температурах, как сопротивление ползучести, деформация под нагрузкой, термостойкостью в сочетании с малым необратимым расширением, низкой пористостью и низкой теплопроводностью гарантируют хорошую службу огнеупоров на основе андалузита в агрегатах черной и цветной металлургии, особенно при непосредственном контакте с расплавленными чугуном и сталью. Исключается риск скалывания, просачивания расплава в поверхностные слои футеровки и образования настывлей, а также обеспечивается продолжительная служба огнеупорной кладки вследствие равномерного и медленного износа. Изделия характеризуются высокими физико-, термомеханическими и теплофизическими свойствами, коррозионной устойчивостью, что обеспечивает их высокий технический ресурс. Использование высокостойких андалузитовых изделий в тепловых агрегатах черной и цветной металлургии позволит обеспечить безаварийную, надежную эксплуатацию.

Изделия, содержащие андалузит, обладают гораздо меньшей плотностью, нежели изделия на основе электрокорунда, что является еще одним плюсом с экономической точки зрения.

Система обеспечения качества продукции, действующая в ОАО «БКО», обеспечивает контроль продукции, начиная от первоначальной стадии проектирования до поставки готовой продукции: контроль сырьевых материалов, технологических параметров производства, окончательное тестирование и отправка готовой продукции. ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» осуществляет послепродажный сервис, включающий инженеринговое сопровождение, лабораторные исследования и постоянный контакт с потребителем, что позволяет совершенствовать производство материалов для будущих проектов.

Библиографический список:

1. Применение андалузитовых огнеупоров в черной металлургии / П. Дюбрей, Э. Филари, В.М. Соболев // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. - № 6. – с.
2. Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах / П. Хуберт // Новые огнеупоры. – 2004. - № 4. – с.
3. Новые огнеупорные материалы для алюминиевой промышленности / С.В.Энтин, Г.С.Россихина, Н.С. Мамонова // Новые огнеупоры. – 2006. - № 4. – с.109
4. Юрков А.Л. Огнеупоры и углеродные катодные материалы для алюминиевой промышленности. – Красноярск: Бона компани. – 2005. - с.238.

Таблица 1 - Технические характеристики изделий.

Показатели	Импортные андалузитовые изделия			Отечественные высокоглиноземистые изделия						Изделия андалузитовые производства ОАО «БКО».					
	1	2	3	МЛЛД	МКС-72	МКВ-72	МЛС-62	МЛА-64	МЛСА-64	МЛУТ-62	МЛУТ-69	МКП-72	МЛЛД	КФ-446	DRL-150
Массовая доля, %:															
Al ₂ O ₃	45	50	59	63	72	72	62	64	64	62	69	73	63	57	84
Fe ₂ O ₃	1,5	1,2	1,2	1,2	1,5	1,2	1,5	1,4	1,3	1,1	1,0	1,2	1,0	1,3	1,0
Na ₂ O+K ₂ O	0,4	0,4	0,4				1,0	0,5	0,5	0,5	0,4	-	-	-	-
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,20	2,30	2,50				-	-	2,45	2,60	2,70	2,70	2,55	2,40	2,85
Открытая пористость, %	16	16	16	16	24	21/24	24	20	21	14	15	16	15	16	16
Предел прочности при сжатии, МПа	40	45	60	70	30	50/30	25	37	35	60	90	80	80	50	90
Дополнительная линейная усадка, при температуре, °С, выдержке	±0,2 1400 (5 ч)	±0,1 1400 (5 ч)	±0,2 1450 (5 ч)	0,2 1500 (2 ч)	1,0 1600 (2ч)	0,8 1600 (2ч)	0,4 1500 (2 ч)	0,28 1600 (2 ч)	0,3 1600 (5 ч)	+0,1 1500 (2 ч)	+0,1 1500 (2 ч)	+0,1 1600 (2 ч)	+0,1 1500 (2 ч)	+0,3 1500 (2 ч)	+0,1 1600 (2 ч)
Температура начала размягчения, °С	1500	1530	1630	1500 (0,4Н/мм ²)	1500	1550	1450	1520	1500	1700	1700	1700	1660 (0,4Н/мм ²)	1500	1700
Термостойкость, т/см	30	30	30	-	-	-	-	5	10	25	30	-	30	100	10
Теплопроводность, Вт/(м·К)	1,7-2,4	1,7-2,3	1,8-2,4	-	-	-	-	-	-	1,7-1,9	1,7-1,9	1,9	-	1,94	2,27
Ползучесть при сжатии при 1500°С и выдержке 50 часов, %	-	-	-	-	-	1,11	-	-	-	-	0,95	-	-	-	0,6

Примечания:

1. Для изделий МКВ-72 открытая пористость и предел прочности при сжатии приведены дробью: числитель – для насадочных изделий, знаменатель – для стеновых.
2. Для изделий МКВ-72 ползучесть при сжатии приведена при 1440 °С.