

Инж. САДУАКАСОВ А.

Исследование службы огнеупоров  
в меднорафинировочных печах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель — доктор  
технических наук, профессор  
Р. Л. ПЕВЗНЕР

АЛМА-АТА  
1955

Работа выполнена в лаборатории огнеупоров Института архитектуры, строительства и стройматериалов Академии наук Казахской ССР.

94693.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
А. Н. Киргивской ССР

## 1. Задача и методика исследования

XIX съезд партии поставил большие задачи перед работниками металлургической промышленности в части повышения производительности существующих тепловых агрегатов, интенсификации металлургических процессов, использования скрытых резервов и т. д. Одним из скрытых резервов металлургии является повышение производительности печей путем продления их кампании и сокращения времени простоя на ремонте. Поэтому изучение условий службы огнеупоров в металлургических печах, установление причин и характера их износа, изыскание способов продления кампании печи представляет большой теоретический и практический интерес.

Изучению огнеупоров после их службы в печах черной металлургии посвящены многочисленные работы, среди которых особенно следует отметить работы Д. С. Белянкина, уделявшего большое внимание динасу. Исследованию же службы огнеупоров в цветной металлургии, в частности, в отражательных печах, конвертере, ретортах для цинка и т. д. посвящено меньшее число работ. Среди них следует отметить исследования Б. В. Иванова, Р. Л. Певзнера, Н. И. Воронина, А. А. Бабаджана и Ф. Я. Муратова, Т. В. Демиховой, Олдрайта и Шредера и др. Что же касается службы огнеупоров в меднорафинировочных печах, то этот вопрос в литературе освещен весьма недостаточно. Имеется всего одна работа Б. В. Иванова, А. И. Цветкова и И. М. Шумило, посвященная петрографическому изучению (с привлечением химического анализа) отработанного динаса. Авторами установлено образование в кирпиче при службе 3 зон и показано обогащение рабочей поверхности окислами меди. Относительно быстрый износ динаса в кладке меднорафинировочной печи и замена его в последнее время основными огнеупорами (хромомagneзитовыми и магнезитовыми), позволяющая продлить кампанию печи, потребовала специального изучения вопроса службы различных огнеупоров в этих агрегатах и установления их причин износа.

Целью настоящего исследования являлось: 1) изучить условия службы и характер износа динаса, шамотного, магнезитового и хро-

момагнезитового огнеупоров в кладке меднорафинировочной печи (на примере Балхашского медеплавильного завода); 2) установить физико-химические изменения, происходящие в этих видах огнеупоров при службе в наиболее характерных местах кладки, и 3) на основе обобщения результатов исследования дать пояснения некоторым наиболее важным процессам, обуславливающим их износ в службе.

Исследование проводилось, в основном, на материалах завода. Одновременно были поставлены некоторые дополнительные лабораторные эксперименты для уточнения тех или иных деталей изучаемого вопроса. В частности, исследовано взаимодействие различных огнеупоров с окислами меди при рабочих температурах меднорафинировочных печей ( $1400^{\circ}\text{C}$ ).

Для определения объемного веса, кажущейся пористости, механической прочности при сжатии, огнеупорности, деформации под нагрузкой при высокой температуре и химического состава, были применены стандартные методы испытания. Для служивших кирпичей эти показатели определялись по видимым зонам, установленным в продольном разрезе их. Изучение минералогического состава огнеупоров проводилось в поляризационном и металлографическом микроскопах. С целью определения фазового состава служившего хромомагнезитового огнеупора был использован и рациональный химический анализ (избирательное растворение свободных  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в 20% растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Исследование устойчивости и характера взаимодействия различных огнеупоров при воздействии на них окислов меди при высоких температурах проводилось тремя методами: 1) определением температуры деформации конусов смеси; 2) плоскостно-контактным методом, принятым для оценки шлакоустойчивости материалов и 3) электроплавкой окислов меди в углублениях кирпичей (лунки диаметром 60 мм и глубиной 40 мм).

Сущность первого метода заключалась в определении огнеупорности смеси, состоящей из порошка кирпича (шамотного, динасового, магнезитового, хромомагнезитового) с добавкой окислов меди в количествах 3, 5, 8, 10, 20 и 30%, причем смеси предварительно прессовались при давлении  $500 \text{ кг/см}^2$  и обжигались при  $1400^{\circ}\text{C}$  с 4-х часовой выдержкой при конечной температуре.

При применении плоскостно-контактного метода из неслуживших кирпичей выпиливали кубики с длиной ребер 20 мм, а из химически чистых  $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$  прессовали цилиндрики весом 10 г. (диаметр 10 мм). Затем эти цилиндрики устанавливали на кубики и нагревали их до температуры  $1400^{\circ}\text{C}$  (выдержка 4 часа). Устойчивость против воздействия окислов меди оценивали по изменению объема и состоянию контактной поверхности образцов.

Третий метод аналогичен с методом определения шлакоустойчивости огнеупоров тигельным способом.

## 2. Техническая характеристика огнеупоров и условия их службы в меднорафинировочных печах

На Балхашском заводе применяются наиболее распространенные в практике меднорафинировочные печи отражательного типа периодического действия. Скорость подъема температуры при разогреве печи равна  $25^{\circ}\text{C/час}$  с замедлением ее до  $12,5^{\circ}\text{C/час}$  в интервале до  $300^{\circ}\text{C}$ . Выдержки (до 6 час.) устанавливаются в областях  $500\text{—}600^{\circ}\text{C}$  и  $900^{\circ}\text{C}$ . Максимальная скорость разогрева, достигающая  $100\text{—}125^{\circ}\text{C/час}$ , наблюдалась при  $600\text{—}800^{\circ}\text{C}$  и соответствовала начальному моменту пуска форсунок. В разогретую до температуры  $1300^{\circ}\text{C}$  печь загружаются твердый скрап (оборотный материал после электролитического рафинирования) и жидкая черновая медь, содержащая до 99,0% меди, 10—12% которой при процессе окисления переходит в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Твердый холодный скрап при загрузке в печь, создавая на пути пламени преграду, обуславливает «поджог» свода и в то же время вызывает резкие колебания температуры плавильного пространства. В период дразнения в печь загружаются сырые шесты, выделяющие большое количество водяных паров.

В конвертерной черновой меди из руды содержится весьма незначительное количество примесей (всего от 1,02% до 0,06%). Основными компонентами шлака являются медь (металлическая и в форме окислов), окислы железа,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Кроме них в незначительном количестве присутствуют  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{S}$ . Максимальное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,24%) наблюдается в шлаках периода плавления и является результатом не полного удаления компонентов пустой породы в предшествующих процессах отражательной плавки и бессемерования. Содержание  $\text{SiO}_2$  по периодам плавки изменяется сравнительно мало, тем не менее наибольшее количество кремнезема (22,79%) отмечено в шлаке периода плавления. Наличие  $\text{SiO}_2$  в шлаке объясняется не только присутствием в черновой меди компонентов пустой породы, но также, повидимому, и износом динасовой кладки печи.

Температура плавильного пространства при нормальной работе печи обычно не превышает  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Рафинировочные печи Балхашского завода отапливаются мазутом и в виду периодичности их действия в них имеют место довольно резкие колебания температуры между отдельными плавками (охлаждение с последующим быстрым нагревом). Эти печи в начальный период работы (1952 г.) целиком выкладывались из динаса, по всем показателям отвечающим требованию II класса (ГОСТ 4157—48), но содержащим до 30% неперерожденного кварца. Кампания печей при кладке из такого динаса не превышала 1,5—2 месяцев, при этом обычно разрушались стены, свод и аптейк (вертикальная часть борова). Быстрый износ динаса, частые ремонты печей отрицательно отражались на ритмичность работы цеха и вызвали необходимость замены (начало 1953 г.) его основными огнеупо-

рами. В настоящее время кладка меднорафинировочных печей на БМЗ осуществляется в следующем порядке.

а) Стены с внутренней стороны на 1—1,5 кирпича выкладываются обычным хромомagneзитовым огнеупором марки Хм-1, отвечающим требованиям ГОСТ 5351-50. В начале для этой цели, применяли магнезитовый огнеупор марки М-1 (ГОСТ 4689-49), который в службе показал низкую стойкость из-за малой термостойкости.

б) Свод форкамеры выкладывается из термостойкого хромомagneзитового огнеупора марки Хм-3.

в) В стенах форкамеры и вертикальной части борова (аптейк) для футеровки обычно используются нормальные хромомagneзитовые кирпичи, бывшие в службе.

г) Главный свод из-за сравнительно большого его пролета (около 5 м) остался динасовым, но для кладки его часто вместо прежнего 380 мм кирпича применяют 460 мм сводовый динас. Все эти мероприятия привели к продлению кампании печи почти в 2 раза. При этом кампания печи стала определяться, в основном, сроком службы арочного динасового свода.

### 3. Характеристика служивших шамотного, динасового, магнезитового и хромомagneзитового огнеупоров

Шамотный кирпич был отобран из свода после непродолжительной его службы (4 дня). Даже за такой весьма короткий срок службы он имел заметный износ и приобрел слабовыраженную зональность с количеством зон равным трем. I зона по всем показателям не отличалась от несслужившего кирпича и составляла большую часть образца. II зона длиной 10—20 мм по цвету несколько светлее и уплотнена. Кажущаяся пористость ее равна 27,7% вместо 28,90% в I зоне. Огнеупорность ее на 40°C ниже таковой I зоны. Однако, образцы как из I, так и из II зоны по минералогическому составу не отличались от несслуживших кирпичей и состояли из мелкокристаллического (размерами 1—2 м) муллита,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , цементированного бурым малопрозрачным стеклом. III зона длиной около 20—30 мм соответствует обогащенной части кирпича и имеет черный цвет, обусловленный присутствием окислов меди. Окислы меди уплотняли кирпич. Кроме того, они, взаимодействуя с  $\text{SiO}_2$  и др. примесями и проникая в кирпич по трещинам, порам и пустым промежуткам вокруг зерен шамота, образуют тонкие прожилки (шириной до 1 м, редко доходящей до 2—3 м). Эти прожилки, представленные в виде неправильной сетки, расчленяют муллитовую массу кирпича и снижают огнеупорность образцов на 300 с лишним градусов. В образцах из III зоны окислы меди встречаются в виде куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и тенорита ( $\text{CuO}$ ). На рабочей поверхности шамотного кирпича обнаружены сталактиты длиной 5—10 мм.

Образцы динасового кирпича, отобранные из кладки свода и стен рафинировочной печи, после службы отличаются друг от друга степенью износа; но несмотря на это у всех образцов рабочая поверхность «ноздреватая». В продольном разрезе кирпича в отличие

от данных Б. В. Иванова и др. нами отмечено образование не трех, а пяти зон. Следует отметить, что более изношенные кирпичи имеют менее выраженную зональность. I зона имела обычный светложелтый цвет и по всем показателям не отличалась от несслужившего кирпича (табл. 1).

Таблица 1

Зоны	Химический состав, %								Кажущаяся пористость, %	Огнеупорность, °C
	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cu}$		
V	65,86	0,38	0,50	1,10	0,60	сл.	сл.	26,30	15,20	1730
IV	73,26	0,52	1,07	1,40	2,40	сл.	сл.	17,85	4,80	1710
III	74,79	0,42	2,22	1,75	4,42	сл.	сл.	14,10	8,10	1690
II	94,84	1,30	—	0,40	2,12	сл.	0,36	—	21,90	1710
I	95,22	1,20	—	0,54	2,12	сл.	сл.	—	22,40	1650

II зона длиной от 15 до 40 мм имела желто-коричневую окраску. Кирпичи по данной зоне раскалывались даже при незначительных ударах. Отмечено небольшое уплотнение (пористость 21,90% вместо 22,40% в I зоне) и накопление во II зоне  $\text{SO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В III зоне, длиной до 50 мм (цвет темносерый, переходящий в более холодной части до серого), отмечено еще большее уплотнение (кажущаяся пористость 8,10%) с одновременным обогащением окислами меди (в основном теноритом —  $\text{CuO}$ ), а также  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  и частично  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (в результате их миграции из более горячей части кирпича). В цементирующей массе образовались кристаллы египетской сини ( $\text{CuO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) и геденбергита ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ). Начиная от III зоны, оставшиеся в неизменном виде зерна кварца перерождаются через промежуточный метакристобалит в тридимит. Этот процесс наилучшего развития достигает в образцах из V зоны. Отличительной особенностью образцов из IV зоны (длина ее около 30—40 мм) является их высокая плотность (пористость 4,8%). В этой зоне свободные окислы меди встречаются в основном в виде закиси. В цементирующей массе египетская синь отсутствует, но геденбергит в этой зоне все еще сохраняется. V зона длиной до 30 мм (кажущаяся пористость = 15,20%) в основном состоит из двух компонентов:  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Содержание меди в этой зоне достигает до 26,30%, а  $\text{SiO}_2$  до 65,86%. Кремнезем представлен войлокообразными сростками крупнокристаллического тридимита. Нетридимитизированных зерен кварца сохранилось очень мало, но их поверхность покрыта трещинками, заполненными метакристобалитом. Геденбергит отсутствует. Промежутки между кристаллами тридимита заполнены купритом. В самых краевых частях кирпичей встречаются корольки меди.

Процесс перерождения кварца в тридимит при обжиге или службе динаса в кладке меднорафинировочной печи в присутствии ми-

нерализаторов происходит через промежуточное растворение и может быть представлен следующим образом. При нагреве динаса силикатный расплав, содержащий окислы минерализаторов, расплавляясь, обволакивает зерна кварца и по трещинкам проникает во внутрь их. В участках зерен кварца, контактирующих с расплавом, происходит перерождение кварца в метастабильный  $\alpha$ -кristобалит. В результате вокруг зерен и обломков кварца образуется пограничный слой из метакристобалита. Толщина этого слоя зависит от природы минерализатора, продолжительности и температуры его воздействия. Так, например, толщина пограничного слоя вокруг зерен кварца в обожженном обыкновенном динасе достигает 20  $\mu$ , а в динасе отработанном в кладке меднорафинировочной печи — 45  $\mu$ . Микроскопическое изучение показывает, что метакристобалитовое вещество пограничного слоя содержит в растворенном виде силикатный расплав. Концентрация последнего в пограничном слое в направлении к зернам кварца падает. В дальнейшем метакристобалит растворяется в расплаве — минерализаторе. Из раствора вследствие низкой своей растворимости выделяется тридимит. Такая картина перерождения кварца в тридимит особенно отчетливо наблюдается в отработанном динасе из кладки меднорафинировочной печи.

При службе по высоте кладки стен хромомагнезитовые огнеупоры изнашиваются неодинаково и всю стену по состоянию поверхности и степени износа кирпича можно разделить на 4 пояса. I пояс соответствует уровню металлической ванны и подвержен физико-химическому, а также механическому воздействию расплавленной металлической ванны. II пояс (0,17—0,20 м), изношенный в большей степени, соответствует шлаковому уровню и подвержен воздействию шлака; поверхность его также размытая и плотная. III (0,60—0,70 м) и IV пояса (до 0,55 м) соответствуют части стен (по вертикали) от шлакового уровня до пяты свода и подвержены физико-химическим и механическим воздействиям дымовых газов и паров; поверхность их шероховатая, причем шероховатость кладки IV пояса выражена больше.

Из четырех исследованных видов огнеупоров хромомагнезитовый кирпич, независимо от места его отбора, отличается наибольшей длиной отдельных зон и особенно обогащенной части в целом (до 160—180 мм). Рабочая поверхность кирпичей по толщине увеличилась приблизительно на 10 мм. В продольном разрезе их обнаружены 4 зоны, причем в нем отсутствовала характерная для других видов огнеупора так называемая, «неизменная» зона. I зона по сравнению с неслужившим кирпичом несколько уплотнена и содержит меньшее количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

Таблица 2

Пояс отбора в кладке стен	Зоны	Кажущаяся пористость %	Химический состав, %							
			$\text{Cr}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	CuO	Сумма
IV	I	20,46	13,70	50,24	11,80	15,66	5,58	3,02	сл.	100,00
	II	15,14	14,28	49,36	11,16	13,26	5,86	2,12	4,28	100,32
	III	1,64	12,23	36,10	10,53	10,08	3,30	2,28	27,68	102,20
	IV	4,82	11,32	34,69	5,09	3,32	17,54	1,00	27,50	100,56
III	I	12,62	21,18	50,74	13,43	8,07	5,80	2,49	0,38	101,09
	II	13,50	18,94	47,16	13,57	6,02	5,66	2,24	7,64	101,23
	III	1,81	14,59	37,74	10,37	5,69	4,78	2,08	24,75	100,00
	IV	4,29	15,03	35,24	5,60	3,25	15,38	0,94	24,56	100,00
II	II	13,95	16,54	47,02	13,16	12,36	4,86	3,08	2,98	100,00
	III	3,02	13,34	36,88	12,44	9,98	4,16	1,90	21,90	100,60
	IV	3,09	12,56	36,82	6,22	10,42	13,20	1,64	19,56	100,42
I	I	15,14	12,08	48,80	14,64	16,09	5,18	3,02	0,41	100,22
	II	6,20	16,96	46,80	11,80	13,12	4,78	1,48	4,82	99,76
	III	4,63	14,44	42,41	10,02	11,89	4,90	0,70	16,81	101,17
	IV	1,99	12,18	36,00	7,97	9,01	11,38	1,32	22,32	100,18

Окись хрома (в среднем до 4,60%) мигрировала в соседний динасовый кирпич. Зоны IV, III и II обогащены окислами меди. Максимальное обогащение наблюдалось, как правило, в образцах IV и III зон. В кирпичах четвертого и третьего поясов содержание меди в III и IV зонах почти одинаково, в кирпичах II пояса степень обогащения медью больше в III зоне, а в кирпичах I пояса — в IV зоне. Почти аналогичное же явление наблюдается и в изменении плотности кирпича. Изменение пористости по зонам кирпича в зависимости от пояса отбора проб хорошо видно из табл. 2. Наименьшее содержание меди приходится на наиболее изношенный кирпич из второго пояса. Кроме того при службе за счет продуктов износа динасового свода и пода, а также огнеупорного мертеля хромомагнезит обогащался  $\text{SiO}_2$  и в незначительной степени  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и CaO. Наибольшее обогащение последними окислами наблюдается в кирпичах шлакового уровня. Кремнеземом в основном обогащаются образцы в IV зоне.  $\text{SiO}_2$  в этой зоне связан в форстерит ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), содержание которого достигает 53—54% (вместо 5% в I зоне), а количество периклаза уменьшилось до 7—8% (вместо 50% в I зоне). Степень обогащения кирпичей  $\text{SiO}_2$  увеличивается в направлении от первого пояса к четвертому. Хромит в образцах I зоны отработанного кирпича по своим оптическим свойствам не отличался от такового в неслужившем кирпиче и состоял из различной величины изометрических зерен хромшпинелидов, сцементированных силика-

тами. В образцах же из II зоны наблюдалось более заметная дифференциация обломков хромита на хромшпинелид и силикаты с последующей их перекристаллизацией. В образцах III и IV зон обломки хромита заканчивают свою дифференциацию и перекристаллизацию и состоят только из одного, весьма плотного сростка шпинелида, не имеющего спайности. Эти абсолютно темные в проходящем свете кристаллические сростки шпинелидов в образцах III и IV зон в отраженном свете имели окраску (сероватую), отличающуюся от окраски измененного хромита из I зоны (желтоватой). Кроме этого окраска сростков была неоднородной, краевые части по сравнению с центральной частью имели более светлую окраску. Отражательная способность описываемых сростков на много меньше, чем таковая обломков хромита из I зоны. Все это дает основание считать, что дифференцированные и перекристаллизованные хромитовые обломки в образцах III и IV зон отработанного хромомagneзитового огнеупора представляют собой твердый раствор хромшпинелидов измененного состава, включающий в себя шпинелиды меди типа  $CuCr_2O_4$  (хромид меди)  $CuFe_2O_4$  (феррит меди) и др. Однако эти новообразования также как и увеличение в I зоне количества форстерита не снижают заметно огнеупорности хромомagneзитовых изделий.

Свободные окислы меди, проникая в промежутки между округлыми зернами периклаза, содержащего вкрапленность  $MgFe_2O_4$ , выделяются в разрывах поверхности и по трещинкам спайности его. Они также обволакивают зерна хромита.

Износ термостойкого хромомagneзитового кирпича несколько отличается от описанного. Рабочая поверхность термостойкого хромомagneзита при службе в своде форкамеры разрыхлялась, в результате чего легко выкрашивалась пальцем. В продольном разрезе его наблюдаются 3 зоны. Отмечено обогащение кирпича окислами меди и  $SiO_2$  (табл. 3).

Таблица 3

Зоны	Химический состав, %							
	$Cr_2O_3$	MgO	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	CaO	CuO	Сумма
III	5,85	42,82	6,22	6,89	10,36	0,52	27,82	100,48
II	5,86	51,52	6,38	6,68	3,00	1,16	26,83	101,43
I	8,04	70,06	7,65	8,47	4,62	2,28	0,31	101,43

Содержание в нем MgO и CaO увеличивается в направлении от горячего конца к холодному, а содержание  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в этом направлении, наоборот, уменьшается. Наблюдение за состоянием кладки, а также замеры остаточной длины служивших хромомagneзитовых кирпичей подтвердили хорошую устойчивость этого вида огнеупора в условиях работы меднорафинировочных печей. Тот незначительный износ хромомagneзитового кирпича, повидимому, объясняется расклинивающим воздействием жидкотекучих окис-

лов меди. Последние, проникая в кирпич по порам, насыщают его рабочую поверхность до определенного предела. Одновременно они стремятся войти между зернами и по мере скопления обволакивают их. Сила сцепления этих зерен и их связность при этом уменьшаются, в результате поверхностный слой кирпича приобретает некоторую подвижность и он, размягчаясь, как бы распускается (увеличение толщины рабочей поверхности примерно на 10 мм). В кирпичах I и II поясов этот слой в дальнейшем размывается жидким шлаком или металлом, а в кирпичах из области воздействия дымовых газов, сдувается последним (поэтому рабочая поверхность кирпичей IV и III поясов шероховатая). Что же касается сочетания хромомagneзитовых стен с арочным динасовым сводом, имеющего место на практике Балхашского завода, то его следует признать не совсем удачным. Основанием для такого утверждения может служить слишком большая разность в их стойкости. Динасовый арочный свод из-за низкой своей стойкости ограничивает степень эффективного использования хромомagneзитовых стен, поэтому его следует заменить другой конструкцией.

Мagneзитовые кирпичи при службе с рабочей поверхности также обогащались окислами меди,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , причем длина обогащенной части весьма незначительная (15—20 мм). Рабочая поверхность их покрыта сетью различно направленных трещин. Некоторые образцы магнезита еще при службе скалывались по этим трещинам. В продольном разрезе служившего магнезита наблюдаются слабо выраженные 3 зоны. I зона по всем показателям совпадает с неслужившим кирпичом. II зона длиной 15—20 мм несколько уплотнена (табл. 4), но наиболее уплотненной является III зона (длина ее 10—15 мм); уплотнение III зоны является следствием выше отмеченного обогащения ее окислами меди и др. полуторными окислами. В образце из III зоны светлого периклаза в виде изолированных групп осталось, примерно 5% вместо 90% в неслужившем кирпиче. Большинство изотропных, округлых и изометричных зерен периклаза имеют желтую окраску с зеленоватым оттенком. Показатель светопреломления их значительно выше 1,78, а количество доходит примерно до 70%. Такое изменение в зернах периклаза, по нашему мнению, объясняется как влиянием окислов меди, так и других реагентов, поступающих, например, из глиняного раствора. Количество форстерита в данной зоне достигало 15% вместо максимальных 10% в неслужившем кирпиче.

Таблица 4

Зоны	Кажущаяся пористость, %	Химический состав, %						
		MgO	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	CuO	Сумма
I	20,42	—	—	—	—	—	—	101,70
II	20,05	93,82	2,16	2,31	1,13	2,28	сл.	100,81
III	13,56	73,06	8,74	2,47	2,09	1,08	12,77	—

Таким образом, основным видом износа магнезитового огнеупора в меднорафинировочных печах является скалывание его с рабочей поверхности. Химическое разъедание окислами меди здесь почти не имеет места, о чем свидетельствует сохранение служившими магнезитовыми кирпичами формы, длины и даже четкости ребер.

#### 4. Изучение взаимодействия различных видов огнеупоров с окислами меди

Определение температуры деформации конусов из смеси шамота и окислов меди показывает, что огнеупорность шамота при добавлении окислов меди снижается, причем такое снижение тем больше, чем выше количество добавки. Аналитически снижение огнеупорности изделий с добавкой окислов меди характеризуется приближенной формулой  $O = k \cdot p$

где  $O$  — снижение огнеупорности шамотных изделий в °С

$p$  — процентное содержание окислов меди в общем весе смеси

$k$  — коэффициент пропорциональности.

Петрографическим изучением образцов шамотных изделий с окислами меди установлено, что низкотемпературный расплав, содержащий окислы меди, не способствует росту муллитовых сростков; муллит не растворяется в расплаве и не вступает с ним в химическую реакцию. Поэтому под микроскопом наблюдается тесная механическая смесь двух мелкозернистых масс в виде микрококкитов: первая из них — темная, а вторая — бесцветная с показателем преломления близким к муллиту. Темная масса, повидимому, представляет собой низкотемпературное соединение  $SiO_2$  и др. примесей с окислами меди. При 20% содержании окислов меди в препарате отчетливо наблюдались кристаллы куприта в поперечном сечении в виде квадрата. С уменьшением количества добавки исчезают кристаллы куприта и увеличивается количество агрегатных скоплений бесцветных микрококкитов муллита, имеющих волнообразное или веерообразное погасание.

При обжиге до 1400°С образцы шамота с окислами меди давали усадки. Разрушение шамотного образца от воздействия окислов меди плоскостно-контактным методом происходит с поверхности, т. е. окислы меди проникают на незначительную глубину. Характер разрушения их почти аналогичен износу шамота в своде промышленных печей.

На основе изложенного считаем возможным представить следующую картину износа шамотного огнеупора в меднорафинировочных печах. При температуре 1400°С на поверхность кирпича поступают жидкотекучие окислы меди, которые проникают в массу кирпича по трещинам, порам и пустым промежуткам вокруг зерен шамота. По мере проникновения окислы меди взаимодействуют с размягченным при этой температуре силикатным стеклом кирпича, образуя более низкотемпературный расплав. В результате огнеупорность образцов обогащенной части кирпича снижается на триста градусов и он подвергается сравнительно быстрому износу. Микрозернистые же кри-

сталлики муллита, равномерно распространенные в стеклофазе и вступающие во взаимодействие ни с расплавом ни с окислами меди, при службе также не растут в размерах и не образуют в черепке твердого кристаллического скелета. Поэтому зерна муллита легко вымываются и уносятся стекающим в ванну низкотемпературным расплавом. Кроме этого отсутствие явления миграции влечет за собой быстрое образование на рабочей поверхности шамотного кирпича эвтектики со сравнительно низкой концентрацией окислов меди.

Вследствие нерастворимости (или весьма низкой растворимости) муллита в окислах меди следует ожидать, что муллитовые огнеупоры в кладке меднорафинировочной печи покажут сравнительно лучшие результаты по стойкости.

Огнеупорность динаса при добавке окислов меди до 30% не снижается (1680—1710°С). Образцы с 30 и 20% окислами меди после обжига до 1400°С состоят из крупнокристаллического тридимита и значительного количества кристаллов (кубов) — кристобалита с показателем преломления 1,490. Обе минеральные формы кремнезема сцементированы непрозрачным стеклом. В шлифе нетридимитизированного кварца не обнаружено, что дает основание отнести окислы меди к группе минерализаторов. Причем минерализующее действие окислов меди зависит от добавленного количества их. Например, в образце, содержащем всего 3% окислов меди встречается неперерожденный кварц и в нем кристаллы тридимита развиты слабо. Это обстоятельство является ярким подтверждением того, что тридимитизация кварца в присутствии минерализаторов происходит через промежуточное растворение кварца в расплаве (непрозрачном стекле, образованном из окислов меди,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $FeO$  и др. примесей) и в силу различной растворимости метакристобалита и тридимита. При обжиге до 1400°С образцы динаса с окислами меди показали расширение, а при испытании плоскостно-контактным методом они разъедались насквозь.

На основе изложенного, по нашему мнению, представляется возможным отметить следующий процесс, протекающий в рабочей части динаса при службе его в меднорафинировочных печах. На рабочую поверхность динаса, нагретую в кладке меднорафинировочной печи до температуры 1400°, из печной атмосферы попадает жидкотекучая закись меди.  $Cu_2O$  вступает во взаимодействие с бурым стеклом, составляющим цементную массу кристаллической части динаса, растворяет его и образует с ним более низкотемпературный расплав.  $Cu_2O$  взаимодействует также с кварцем, ускоряет процесс его перерождения в метакристобалит. Далее метакристобалит растворяется в  $Cu_2O$ , а из раствора вследствие низкой растворимости при данных условиях выделяется тридимит. Растворение кварца с последующим выделением тридимита происходит также при прямом взаимодействии его с новообразованным низкотемпературным расплавом. Под влиянием существующего перепада температуры и капиллярных сил происходит диффузия расплава вглубь кирпича. Температура расплава по мере продвижения его вглубь кирпича постепенно понижается. Одновременно расплав обогащается флюсующи-

ми окислами ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.), содержащиеся в самом динасовом черепке. Последние снижают температуру затвердевания расплава и способствуют более глубокому его проникновению. На определенной глубине кирпича состав и температура расплава совпадают с теми их значениями, при которых начинает кристаллизоваться геденбергерит ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ). Эта глубина в нашем случае соответствует IV зоне, где было обнаружены кристаллы геденбергита и сравнительно высокое содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$ . Однако, кристаллизация геденбергита в IV зоне только начинается, но полностью не заканчивается. Она даже не получает здесь особенного развития. Массовое выделение геденбергита совершается в основном в III зоне. В температурных условиях, соответствующих III зоне, закись меди неустойчива и потому переходит в окись. Это обстоятельство влечет за собой выделение из указанного расплава минерала египетской сини ( $\text{CuO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Отмеченное нами максимальное скопление в III зоне  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$  является отображением этих физико-химических процессов. Избыток  $\text{CuO}$  выделяется в виде самостоятельной фазы. При дальнейшем понижении температуры (до эвтектической точки) и изменении состава весь расплав затвердевает.

Пока в теле кирпича происходят описанные физико-химические процессы на его рабочую поверхность непрерывно поступают новые порции закиси меди. Последняя, продвигаясь вглубь, вымывает и увлекает с собой оставшиеся флюсующиеся окислы в более отдаленные холодные участки динаса. Наконец, наступает такой момент, когда горячая зона почти полностью освобождается от флюсов, и потому состоит, в основном, только из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При этом горячая поверхность динаса насыщается закисью меди до определенного количества и после этого начинается, так называемый, нормальный износ. С поступлением из атмосферы печи закиси меди концентрация ее на рабочей поверхности динаса все увеличивается. Она обволакивает отдельные кристаллы твердой фазы и разъединяет их. При этом их сила сцепления понижается, поэтому они легко сдуваются или смываются печными реагентами, т. е. кирпич постепенно начинает изнашиваться. На место исчезнувшего слоя обнажается новый слой. В связи с этим все описанные выше процессы возобновляются и совершаются на новом участке кирпича. При этом выделившиеся ранее минералы: геденбергерит, египетская синь и эвтектика расплавляются и, продвигаясь вглубь, выделяются на новом месте снова и в том же порядке. Растворение кварца в  $\text{Cu}_2\text{O}$  приводит к уменьшению в динасе количества твердой фазы и, следовательно, к уменьшению упругости формы и объема кирпича. Кристаллизация из раствора тримита увеличивает количество твердой фазы, причем более устойчивой к химическим и температурным воздействиям, чем кварц. Что касается миграции флюсующих окислов в более холодные участки, то ее следует оценить как своеобразную меру самозащиты динаса, противодействующую одностороннему воздействию температуры и расплавленных реагентов, так как вследствие этой миграции рабочая поверхность динаса обогащается кремнеземом и тем самым сохраняется ее огнеупорность и химиче-

ская устойчивость. Перерождение же низкотемпературной модификации кремнезема в высокотемпературную относится к группе реакций, также приводящей к ослаблению влияния внешних воздействий.

## 5. Выводы.

1. Продолжительность службы динаса в кладке меднорафинировочных печей сравнительно низка и составляет 2—4 месяца. В износе динаса определенное значение имеет растворение кремнезема, как в расплаве, образуемом окислами меди,  $\text{SiO}_2$  и др. примесями, так и в окислах меди, причем в этих расплавах в температурной области устойчивости тримита наилучшей растворимостью обладает метакристобалит, худшей — тримит. Однако из этого нельзя заключать, что хорошо тримитизированный динас в условиях службы в меднорафинировочной печи покажет лучшие результаты по стойкости, чем слабонерожденный, т. к. нормальный износ этого вида огнеупора в указанных печах в конечном счете сводится к расклинивающему воздействию окислов меди.

2. Шамотные огнеупоры в условиях службы меднорафинировочных печей показывают наихудшие результаты по стойкости. Основным видом износа этого вида кирпича является расплавление его в результате образования в нем обильного количества низкотемпературного расплава путем взаимодействия окислов меди со стеклом, богатым кремнеземом. Кристаллическая часть шамотного огнеупора, представленная микрококкитами муллита, не сохраняет упругости формы и объема кирпича, хотя муллит не вступает в химическое взаимодействие с окислами меди и не растворяется в них.

3. Магнезитовый огнеупор по сравнению с другими видами обладает отличной устойчивостью против воздействия окислов меди. Однако, в условиях службы меднорафинировочных печей БМЗ он показал неудовлетворительную стойкость в результате его низкой термоустойчивости. Основным видом износа магнезитового кирпича при этом было скалывание его с рабочей поверхности крупными кусками.

4. Из четырех изученных видов огнеупоров в условиях службы меднорафинировочных печей БМЗ наилучшие результаты по стойкости показали и поэтому завоевали предпочтение хромомagneзитовые огнеупоры. Однако, степень их использования в кладке стен печи на БМЗ ограничивается быстро разрушаемым динасовым арочным сводом. Необходимо поэтому этот свод или заменить другой конструкцией, обеспечивающей стойкость, соответствующую продолжительности службы хромомagneзитовых стен, или изыскать пути использования хромомagneзитовых стен в течение не менее двух кампаний по своду, или же, наконец, продлить срок службы динасового свода с помощью передового метода горячего ремонта, как торкретирование применяемого на БМЗ. Основным видом износа хромомagneзитового огнеупора в условиях службы меднорафинировочных печей является расклинивающее действие жидкотекучих



окислов меди. Последние, проникая в кирпич, насыщают его до определенного предела. Затем, обволакивая обломки хромита и периклаза, а также кристаллы форстерита, они преодолевают их силу сцепления между собой и придают тем самым рабочей поверхности черепка некоторую подвижность. Размягченный слой затем подвергается эрозийному воздействию реагентов печи.

5. Слабоперерожденный динас и тем более обыкновенный шамотный огнеупор — оба эти вида огнеупора, обладающие обычными техническими характеристиками, не могут быть рекомендованы в качестве рационального огнеупорного материала для кладки меднорафинировочных печей. Однако, в дальнейшем, необходимо провести работу по испытанию в условиях меднорафинировочных печей их передовых разновидностей, как высокоплотный тридимитизированный динас и высокоплотный шамотный огнеупор, содержащий повышенное содержание глинозема и обожженный при более высоких температурах. Одновременно необходимо провести исследовательские работы по определению возможности применения в кладке меднорафинировочных печей других видов огнеупоров. Имеется основание полагать, что в этом отношении хорошие результаты по стойкости покажут муллитовые и форстеритовые огнеупоры. Необходимо испытать также доломитовые огнеупоры.

94693.

