

АНОМАЛЬНЫЙ ИЗНОС ФУТЕРОВКИ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

В. А. Перепелицын, доктор геолого–минералогических наук,
ОАО «Восточный институт огнеупоров», **И. Г. Марясев, Л. Д. Бочаров, А. А. Платонов,**
ООО «Группа Магнезит»

Износостойчивость футеровки вращающихся цементных печей зависит от многих факторов: состава и структуры используемых огнеупоров, конструкции и качества кладки, геометрических размеров печи, технологических и теплотехнических режимов её работы, состава обжигаемой шихты, образования и сохранения защитной обмазки (гарнисажа). В настоящее время средняя стойкость футеровки в зоне спекания по всем отечественным вращающимся печам составляет 230 – 240 суток [1].

Зона спекания представляет собой наиболее высокотемпературный участок печи, в котором происходит жидкофазное спекание клинкера при максимальной температуре 1450–1500°C [2]. При этом, температура газового потока (факела) может достигать 1600–1800°C [1]. В связи с жёсткими температурными и физико–химическими условиями службы для футеровки зоны спекания в нашей стране применяют высокоогнеупорные термостойкие изделия периклазошпинелидного и периклазошпинельного состава. При этом, в печах большого диаметра предпочтение отдаётся экологически безопасным изделиям периклазошпинельного состава.

С целью определения механизма и причин износа нами выполнено комплексное исследование ПШПЦ–изделий после кратковременной аварийной службы в футеровке зоны спекания вращающейся печи ОАО «Щуровский Цемент». В статье приведены основные результаты материаловедческой экспертизы характера и процессов аварийного разрушения огнеупоров.

Объектами исследования были зональные образцы отработанных изделий марки ПШПЦ–29 производства ОАО «Комбинат» Магнезит» с остаточной длиной от 90 до 230 мм. Изделия были

извлечены из футеровки после недельной эксплуатации во вращающейся печи длиной 185 м и диаметром 5 м.

Макрохарактеристика образцов. Первый образец (№ Б–230) сохранил исходную длину 230 мм, на рабочей поверхности имеется слой гарнисажа (обмазки). В продольном срезе по окраске и макростроению выделяются следующие зоны:

1) неизменная – коричневого цвета, толщиной около 110 мм;

2) переходная – светлых тонов, толщиной около 95 мм, состоящая из двух подзон: холодной, примыкающей к неизменной зоне, толщиной около 45 мм, желтовато–серого цвета (обозначена П1) и горячей, контактирующей с рабочей зоной, толщиной около 50 мм, голубовато–серой окраски (обозначена П2);

3) рабочая – темной окраски, плотного строения, толщиной около 25 мм.

Внешняя поверхность рабочей зоны покрыта слоем прочного спеченного гарнисажа черного цвета, толщиной 45 – 50 мм.

На боковой длинной плоскости кирпича видны черные пленки, обладающие высокой магнитной восприимчивостью. Эти пленки покрывают только одну ребровую плоскость кирпича в районе рабочей и переходных зон.

Второй образец (№ М–90). В продольном разрезе по центру и макростроению можно выделить следующие зоны: 1) неизменную, толщиной 60 – 70 мм светло–коричневого цвета; 2) переходную, толщиной около 15 мм, более темной коричневой окраски и 3) рабочую – толщиной около 10 мм, темно–коричневого, почти черного цвета.

Рабочая поверхность также покрыта слоем черного Гарнисажа толщиной 30 – 35 мм. Гарнисаж не магнитен.

В результате визуального осмотра образцов до и после продольного распила установлено

следующее:

–в образце М–90 темные налеты кладочного материала отсутствуют. Неизменная зона кирпича имеет низкую механическую прочность (крошится в руках), крупные зерна (заполнитель) легко отделяются от матрицы (тонкомола);

–в образце Б–230 все зоны характеризуются высокой механической прочностью. В районе переходной зоны образовалась макротрещина толщиной около 0,1 мм.

Химический состав образцов

Химический состав зон образцов ПШПЦ–изделий после службы в течение 6 суток приведен в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что суммарное содержание главных флюсующих примесей ($\text{CaO}+\text{SiO}_2$) в неизменных и рабочих зонах находится на од-

ном уровне у обоих образцов: соответственно 3,6 и 10,8 мас. %, что свидетельствует о равном времени контакта с реагентами печи и о пропитке расплавленными компонентами цементного клинкера. Химический состав Гарнисажа заметно отличается от обычного портландцементного клинкера более высоким содержанием MgO . Химический состав неизменных зон соответствует составу исходных изделий марки ПШПЦ согласно ТУ 1579–006–00190495–98.

Минералогический состав образцов после службы

Определение минералогического состава выполнено методами петрографического и рентгенофазового анализа. Микроскопический анализ осуществляли в аншлифах с использованием диа-

Таблица 1

Химический состав образцов ПШПЦ–29 ОАО «Комбинат Магнезит» (после 6 суток эксплуатации во вращающейся печи)

Показатель	Ед. изм.	Образцы							
		ПШПЦ–29 ОАО «Комбинат Магнезит»							
		6180 (Б–220)				6182 (М–90)			
		1 холод- ный конец	2 белая зона	3 зона про- питки	4 Гарнисаж (обмазка)	1 холод- ный конец	2 зона про- питки	3 Гарнисаж (обмазка)	
MgO	%, мас.	80,60	82,30	72,20	4,72	81,40	71,40	4,09	
Al_2O_3		12,87	11,66	13,20	5,09	12,48	11,31	3,80	
SiO_2		1,68	2,11	2,99	21,50	2,09	2,39	23,20	
CaO		1,87	1,39	7,85	64,00	1,51	8,30	64,60	
Fe_2O_3		2,19	0,00	1,11	2,81	1,98	0,00	1,14	
S			0,00	0,00	0,017		0,017	0,009	
FeO			2,25	1,39	0,68		6,28	1,49	
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$					0,08/0,24			0,10/0,50	
TiO_2				0,10					
B_2O_3				0,06					
$\Delta m_{\text{прк}}$			0,35	0,10	0,53	0,67	0,45	0,03	0,67

гностического химического травления.

Минералогический (фазовый) состав зон изделий приведен в табл. 2, 3.

Неизменные зоны образцов после службы имеют в целом примерно одинаковый качественный и количественный фазовый состав, практически не отличающийся от исходных ПШПЦ-изделий. Главным минералом является периклаз. Содержание шпинели приблизительно в 6–7 раз меньше. Примесные соединения представлены форстеритом $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и монтичеллитом $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ с явным преобладанием последнего. Суммарное содержание силикатов в этих зонах 5–8 мас. %.

В переходных зонах суммарное содержание силикатов увеличивается примерно в 1,5–2,0 раза. При этом их фазовый состав изменяется в направлении повышения основности CaO/SiO_2 : форстерит исчезает полностью, по мере приближения к рабочей зоне увеличивается содержание мервинита $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и ларнита $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Количество шпинели здесь уменьшается почти в 2

раза, а периклаза – на 5–8 % масс.

Вследствие интенсивного привнесения легкоплавких компонентов клинкера (эвтектики в системе $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) количество силикатных и легкоплавких алюминатных фаз увеличивается до 20–25 масс. %, а суммарное содержание высокоогнеупорных минералов (периклаз+шпинель) снижается до 54–75 масс. %. Фазовый состав силикатных фаз приближается к составу клинкера. Несмотря на такой фазовый состав, расчетная огнеупорность рабочих зон сохраняется на достаточно высоком температурном уровне ~ 1900–1950 °С.

Минералогический состав Гарнисажа практически идентичен составу обжигаемого клинкера и отличается от последнего повышенным содержанием периклаза и извести.

Микроструктура образцов после службы

Оба образца в результате воздействия эксплуатационных факторов претерпели ряд фазо-

Таблица 2

Минералогический состав образца ПШПЦ-изделия № Б-220

Минералы (соединения)		Содержание, % масс.				
Название	Формула	Неизменная зона	Переходная зона		Рабочая зона	Гарнисаж (обмазка)
			а	б		
Периклаз	MgO	80–83	75–80	72–75	54–70	–
Шпинель	MgAl_2O_4	12–15	12–15	5–8	3–5	–
Монтичеллит + форстерит	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	5–8	8–11	3–5	–	–
Мервинит	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	–	–	2–4	1–3	–
Ларнит	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	–	–	2–4	10–12	25–30
Алит	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	–	–	–	10–15	45–50
Алюминаты кальция	$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	–	3–5	5–10	12–15
Известь	$\text{CaO} + \text{Ca}[\text{OH}]_2$	–	–	–	1–2	5–8
Прочие	$\text{MgFe}_2\text{O}_4, 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.	< 1,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	3–5

во–структурных превращений. Характер и интенсивность этих процессов в изученных образцах несколько различаются.

В образцах Б–220 микроструктура неизменной и переходной зон более плотная, с меньшим развитием технологической (первичной) пористости и эксплуатационной (вторичной) микротрещиноватости.

Более высокая микротрещиноватость образца М–90 обусловлена более интенсивным воздействием термического удара в процессе службы данного огнеупора или меньшей термической стойкостью этого образца.

О термоударном генезисе микротрещин, особенно в образце М–90, наглядно свидетельствует характер их локализации, а именно рассечение ими не только матрицы, но и крупных более прочных зерен заполнителя, состоящего из плавленной шпинели и плотноспеченного периклаза. В результате развития сетки микротрещин переходная зона образца М–90 имеет пониженную механическую прочность. Переходная зона расчленена сеткой микротрещин на отдельные фрагменты размером от 1–2 до 5–6 мм.

Переходная зона образца Б–220 в отличие от

М–90 не имеет такой развитой микротрещиноватости. Тем не менее, как упомянуто выше, здесь также имеются трещины как макро–, так и микроскопических размеров аналогичного термического генезиса. Отличительной особенностью данного образца является также светлая окраска переходной зоны, что обусловлено сохранением примесных оксидов железа преимущественно в высокотемпературной закисной форме FeO, растворенной в периклазе в виде твердого раствора магниевуююститового (Mg, Fe²⁺)O состава. В образце М–90 примесные и привнесенные оксиды железа находятся в виде Fe₂O₃, связанного в магнизоферрит MgFe₂⁺³O₄.

Увеличение содержания силикатов в переходных зонах обусловлено термокапиллярным массопереносом собственного примесного (в основном монтичеллитового) силикатного расплава по градиенту температур до изотермы его затвердевания (~1350 °С). Дополнительная рекристаллизация периклаза в этих зонах незначительная.

Рабочие зоны обоих образцов характеризуются более плотной и монолитной микроструктурой. Это обусловлено одновременным протеканием нескольких процессов: капиллярной и диффузионной миграцией реагентов печи, интенсивным

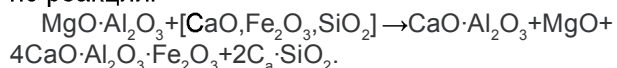
Таблица 3

Минералогический состав образца ПШПЦ–изделия № М–90

Минералы (соединения)		Содержание, масс. %			
Название	Формула	Неизменная зона	Переходная зона	Рабочая зона	Гарнисаж (обмазка)
Периклаз	MgO	80–83	75–80	65–75	–
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	12–15	8–10	5–8	–
Монтичеллит + форстерит	CaO·MgO·SiO ₂ + 2MgO·SiO ₂	5–8	10–12	–	–
Ларнит	β–Ca ₂ SiO ₄	–	–	5–8	30–40
Алит	3CaO·SiO ₂	–	–	2–5	50–55
Мервинит	3CaO·MgO·2SiO ₂	–	1–3	3–5	–
Алюминаты кальция	12CaO·7Al ₂ O ₃ + 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	–	–	8–10	5–8
Известь	CaO+Ca(OH) ₂	–	–	–	3–5
Прочие	MgFe ₂ O ₄ , 3CaO·Al ₂ O ₃ и др.	< 1,0	< 2,0	< 2,0	2–3

дополнительным спеканием с участием жидкой фазы в количестве до 25 % (объемных), а также заполнением пор и микротрещин клинкерным расплавом. В результате этих процессов пористость рабочих зон не превышает 3–5 %.

В локальных участках скопления клинкерного расплава в рабочей зоне наблюдается химическое взаимодействие шпинели с реагентами по реакции:



По коррозионной устойчивости к расплаву клинкера периклаз значительно превосходит шпинель MgAl_2O_4 . Продуктами взаимодействия шпинели с портландцементным клинкером являются алюминаты кальция, браунмиллерит и вторичный периклаз.

Благодаря наличию жидкой фазы, хорошо смазывающей огнеупоры, происходит прочная адгезия Гарнисажа к рабочей поверхности футеровки.

Малое развитие термических микротрещин в рабочих зонах, вероятно, связано с термопластичностью их вещества вследствие наличия легкоплавких соединений в количестве более 20 % (объемных).

Микроструктура гарнисажа в основном аналогична портландцементному клинкеру и отличается от него более высокой пористостью и наличием корродированных зерен периклаза (до 5 %).

Термические свойства образцов

С целью получения дополнительной информации о характере износа футеровки определены термическая стойкость и огнеупорность образцов.

Определение термической стойкости выполняли на нестандартных образцах, вырезанных из неизменных зон, путем циклирования: нагревания образцов до 1300 °С, а затем охлаждения на воздухе или в воде.

Результаты определения термостойкости:

Образец Б–220 10 теплосмен (воздух) + 2 теплосмены (вода),

Образец М–90 10 теплосмен (воздух) + 1 теплосмена (вода).

Гарнисаж обоих образцов показал огнеупорность более 1750 °С. Начало плавления их – около 1420 °С.

Механическую прочность не определяли в связи с дефицитом материала.

Заключение

Огнеупорная футеровка вращающихся цементных печей в процессе службы подвергается воздействию высокой температуры, циклических малоамплитудных (50–250 °С) её колебаний при каждом обороте агрегатов, химическому воздействию компонентов обжигаемых материалов во всех агрегатных состояниях и различным механическим нагрузкам вследствие динамических условий службы.

1. Анализ данных петрографических и материаловедческих исследований позволяет сделать вывод, что главным механизмом износа футеровки в цементной печи является термическое скалывание вследствие возникновения внутренних механических напряжений, превышающих предел прочности ПШПЦ–изделий. Как известно, существуют три группы источников механических напряжений: 1) собственно механические нагрузки (статические и динамические), 2) термические удары и 3) вторичные фазовые (структурные) превращения [5]. В нашем случае термическая природа внутренних напряжений подтверждается всей совокупностью макро– и микроструктурных особенностей образцов ПШПЦ – изделий.

Известно, что термическая стойкость (ТС) определяется рядом физических и термомеханических свойств огнеупоров: механической прочностью (σ), теплопроводностью (λ), модулем упругости (E), коэффициентом термического расширения (α) [6]:

$$TC = \frac{\sigma \cdot \lambda}{E \cdot \alpha}$$

В этой формуле величина σ колеблется в широких пределах в зависимости от вида прочности (на сжатие, растяжение, кручение и др.) и температуры материала. Предел прочности при сжатии в холодном состоянии ($\sigma_{сж}$) ПШПЦ–изделий производства ОАО «Комбинат «Магнезит» изменяется в широком диапазоне: от 101,0 до 35,7 Н/мм², то есть различается почти в 3 раза. Прочность при высоких температурах (1400–1600 °С) у магнезиальных огнеупоров снижается в 3 – 8 раз.

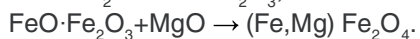
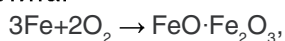
У хрупких материалов наиболее опасны термические напряжения при резком охлаждении, так как при этом тело испытывает деформацию

на разрыв. Известно, что прочность на разрыв у огнеупоров почти на порядок ниже предела прочности при сжатии: $\sigma_p \approx 0,1 \sigma_{сж}$. При температуре службы σ_p ПШПЦ может уменьшиться до критической величины (менее $0,7 \text{ Н/мм}^2$). Такая низкая прочность особенно опасна при резком охлаждении футеровки с толстым слоем Гарнисажа, когда суммируются термические и механические разрывные напряжения. Максимальные силы разрыва совпадают с моментом вращения в верхнем положении корпуса печи.

Периклазошпинельные изделия в сравнении с другими магнезиальными огнеупорами имеют наиболее высокий температурный коэффициент линейного (и объемного) расширения (ТКЛР) [1] (рис. 3). В связи с этим ПШПЦ–огнеупоры в наибольшей степени испытывают объемные изменения при термоциклировании и подвержены термическому скалыванию.

2. Как отмечено выше, на боковой стороне поверхности образца Б–220, сохранившего практически исходную длину, имеется тонкий черный слой ферромагнитного вещества, прочно сваренного с огнеупором. Толщина этого покрытия не превышает $0,2 - 05 \text{ мм}$. В образце М–90 такое покрытие отсутствует.

Специальным петрографическим исследованием установлено, что вещество покрытия представляет собой продукт окисления стальных пластин Fe_3O_4 и взаимодействия его с периклазом с образованием твердого раствора типа магнетита:



Расчетная температура плавления твердого раствора находится в интервале $1590 - 1750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сведения о влиянии стальных пластин на стойкость футеровки вращающихся печей противоречивы. Положительное воздействие заключается в сваривании кирпичей в монолитные блоки по механизму ферромертеля. Отрицательное влияние обусловлено значительным увеличением объема при полном окислении железа ($\Delta V = 150 - 173 \%$), что вызывает возникновение структурных напряжений сжатия горячих зон кирпича. Сравнение остаточной длины образцов ПШПЦ–огнеупоров позволяет однозначно сказать, что в данном случае влияние стальной прокладки на стойкость кирпи-

ча положительное.

3. Из 8 типичных главных видов износа магнезиальных огнеупоров в тепловых агрегатах наибольшее значение во вращающихся печах имеют термическое скалывание, химическое разъедание, структурное разупрочнение и абразивный износ [7].

В нашем случае роль коррозионного (химического) износа незначительная, так как взаимодействию подвергались только шпинель на контакте рабочей поверхности с гарнисажем. На долю этого вида износа приходится не более $5 - 7 \%$ в общем балансе разрушения футеровки.

Следов абразивного износа в изученных образцах не установлено.

Таким образом, на основании материаловедческой экспертизы выявлено, что главной причиной аварийной службы футеровки является недопустимо высокая скорость изменения температуры в печи, особенно в период охлаждения в интервале от рабочей температуры $1500 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ до $500 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом главный механизм разрушения футеровки – термическое скалывание происходил не вследствие обычных малоамплитудных колебаний температуры при каждом обороте вращения печи ($50 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$), а в результате не менее двухкратного резкого охлаждения с амплитудой не менее $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Главной причиной аварийной службы ПШПЦ–изделий является резкое охлаждение футеровки от рабочей температуры до $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Основным механизмом аварийного износа футеровки является термическое скалывание.

3. Изделия марки ПШПЦ не обладают достаточной стабильностью термомеханических свойств: механической прочностью, термостойкостью и др.

4. Для радикального повышения износоустойчивости футеровки вращающихся печей цементной, химической и огнеупорной промышленности необходимо использовать особо эффективные СВС–мертели. На ОАО «Комбинат Магнезит» целесообразно организовать производство и комплектную поставку этих мертелей вместе с ПШПЦ–изделиями.

5. Потребителям ПШПЦ–изделий рекомендуется избегать резких охлаждений футеровок большой амплитуды.