ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООГНЕУПОРНОГО ХРОМО-ДОЛОМИТОВОГО МАТЕРИАЛА И БЕТОНА И ИСПЫТАНИЕ ИХ В СЛУЖБЕ

П. П. БУДНИКОВ и М. С. ФЕЙГИН*

Металлургическая промышленность применяет магнезитовый огнеупор в качестве основного огнеупорного материала для сталеплавильных печей. Производство этого огнеупора сосредоточено в Сатке (Урал), где имеются огромные залежи магнезитового сырья.

Отдаленность большей части металлургических заводов от места производства магнезитового огнеупора, а также дефицитность его настоятельно требуют создания производства основных огнеупоров на базе широко распространенного в Союзе доломитового сырья.

Намертво обожженный доломит, как основной огнеупор, находит применение в качестве заправочного материала для мартеновских печей и днищ томассовских конверторов. Однако этот огнеупор неустойчив к атмосферным воздействиям и при непродолжительном хранении рассыпается в порошок, что ограничивает его применение. За границей доломит, как высокоогнеупорный материал, применяется в виде кирпичей и различных масс, изготовленных спеканием специальных шихт.

Нами получен устойчивый доломитовый клинкер, который может быть применен для изготовления обожженных кирпичей или огнеупорного бетона. Применение клинкера в виде бетона дает возможность осуществить монолитную футеровку печных агрегатов без швов. Доломитовый бетон, как высокоогнеупорный основной материал, может заменить собой остродефицитный магнезит.

Хотя доломит и является высокоогнеупорным материалом, однако при производственных температурах в 1700—1900° применение его ограничено.

Связывание всей окиси кальция доломита введением SiO_2 из расчета на получение в основной массе трехкальциевого силиката ограничено, вследствие образования известной части двухкальциевого силиката. Инверсия последнего ($\beta \rightarrow \gamma$) сопровождается значительным увеличением объема ($\sim$ 10%).

Работы по получению доломитовых огнеупоров ведутся в следующих направлениях: 1) получение стабильного клинкера,

---

* В работе по испытанию хромо-доломитового материала в службе принимали участие инж. И. И. Сусидко и инж. Е. И Юдин.

как полупродукта из смеси доломита со шлаком, глиной, трепелем и пр.*, с последующей переработкой его на огнеупор, путем обжига при температуре около 1500°; готовый продукт должен содержать: $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 4—6% и SiO_2 6—7%[1]; 2) получение клинкера, в котором известь находится в виде двухкальциевого силиката, стабилизированного специальными добавками (напр., B_2O_3, фосфорит и др.)[2]; 3) получение стабильного клинкера, состоящего в основном из MgO и $3CaO \cdot SiO_2$, путем применения смесей доломита (кальцинированного или сырого) с силикатами магния (природными или искусственными), а также введением силикатов магния и кальция в качестве активных компонентов, улучшающих спекание[3].

Стабильный доломитовый клинкер определенного минералогического состава мы получили из смеси доломита, кварцита и хромита. В качестве основного сырья был взят никитовский доломит, а в качестве стабилизаторов — хромистый железняк сарановского месторождения (Урал) и овручский кварцит.

В таблице 1 приведен химический состав указанного сырья в процентах.

Таблица 1

Название материала	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Cr_2O_3	Пот. при прокаливании	SO_3
Доломит никитовского месторождения	3,41	0,73	1,05	—	29,48	20,22	—	45,13	—
Хромистый железняк сарановского месторождения (у разъезда „Хром“)	5,89	16,79	—	20,29	1,92	14,84	40,32	0,02	—
Кварцит овручского месторождения	96,32	0,59	1,17	—	0,38	0,29	щелоч. 0,36	0,31	0,43

Для получения стабильного клинкера к доломиту добавлялось 3, 5, 10, 15, 18 и 20% хромистого железняка из расчета на декарбонизированный доломит[4], овручского кварцита вводилось от 5 до 8%.

Входящие в состав шихты компоненты измельчались (остаток на сите 900 отв/$см^2$—2%), а затем тщательно смешивались. Вся масса увлажнялась водой до 8%. Из полученной массы формовались брикеты-цилиндрики размером 50×50 *мм*, образцы высушивались и обжигались в течение одного часа в электрической криптоловой печи при температуре 1560—1580°.

Испытание полученного хромо-доломитового клинкера показало, что только те образцы оказались стабильными, которые

* Работы в этом направлении ведутся Д. А. Ниренштейном в лаборатории технологии силикатов Харьковского химико-технологического института им. С. М. Кирова.

содержали от 18 до 20% хромистого железняка при соответствующем количестве кремнезема.

Испытание образцов проводилось путем кипячения их в воде и в автоклаве. Дальнейшему исследованию подверглись только стабильные хромо-доломитовые клинкерные образцы.

Химический состав: SiO_2 10,98%; Al_2O_3 2,31%; Fe_2O_3 6,23%; CaO 37,97%; MgO 35,96%; Cr_2O_3 6,62%; огнеупорность выше 1900°; начало деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* (в аппарате Гирш-Гехта) — 1520°, разрушение — 1610°.

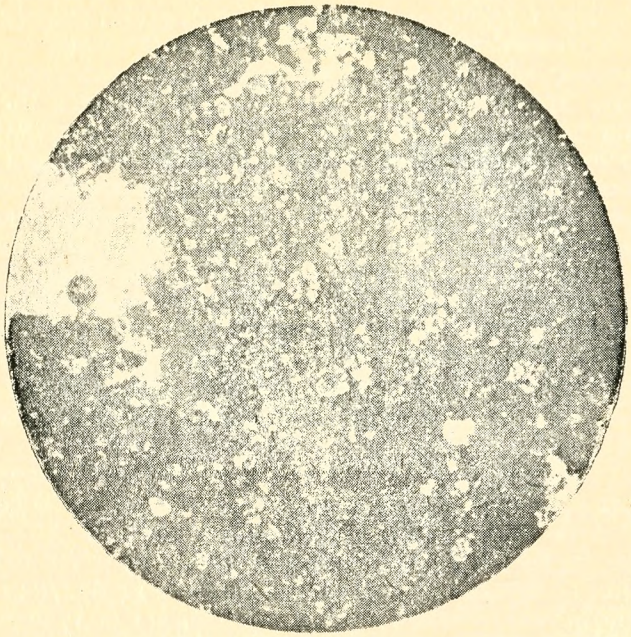

Рис. 1

Микроструктура (рис. 1): зерна периклаза, алита (около 37%), фаялита и браунмиллерита сцементированы непрозрачной бесформенной массой; зерна периклаза в проходящем свете желтовато-серого цвета с сильным рельефом, при этом на некоторых зернах наблюдаются трещины спайности; на поляризованный свет зерна периклаза не действуют; алит в клинкере находится в виде зернышек и призмочек, окрашенных в зеленый цвет и обладающих сильным светопреломлением и слабым двойным лучепреломлением; зерна фаялита в проходящем свете — красноватые, а при скрещенных николях обнаруживают яркую интерференционную окраску; форма зерен неправильная, размер их колеблется от 0,01 до 0,02 *мм*; браунмиллерит образует узкие ободки между зернами; в проходящем свете обнаруживает плеохроизм от светло-коричневого до темно-коричневого; основ-

ной базис не просвечивает, он является цементом и образует между зернами небольшие поля и узкие полоски; окись хрома и в клинкере находится, повидимому, в соединении с CaO*.

Тонко измельченный клинкер (остаток на сите 4900 отв/*см*^{2} — 12%, а на сите 900 отв/*см*^{2} — 1,2%), будучи затворен водой, обладает вяжущими и гидравлическими свойствами. Полученный цемент был подвергнут нами физико-механическим испытаниям.

Нормальная густота раствора — 22%; сроки схватывания: начало 50 мин., конец 3 час. 10 мин.; сопротивление сжатию образцов, изготовленных по Кюлю (хранение в воде): через 4 дня — 110 *кг/см*^{2}, через 7 дней — 139 *кг/см*^{2}, через 28 дней — 295 *кг/см*^{2}. Равномерность изменения объема цемент выдержал.

Гидравлические свойства и высокая механическая прочность полученного хромо-доломитового цемента явились основанием для формовки из него кирпичей без введения специальных связующих веществ, которые, обычно, применяются при изготовлении доломитового кирпича. Кирпичи формовались из хромо-доломитового клинкера, приготовленного из оптимальной шихты (74% доломита, 20% хромистого железняка и 6% овручского кварцита). Добавки брались из расчета на декарбонизированный доломит. Это соотношение компонентов должно было обеспечить получение стабильного хромо-доломитового клинкера, содержащего до 40% $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S). Часть хромо-доломитового клинкера, которая шла в качестве связующего вещества, измельчалась до такой тонкости, чтобы на сите 4900 отв/*см*^{2} был остаток не более 12%.

Основная масса состояла из зерен от 0,5 до 3 *мм*; брались зерна таких фракций: от 0,5 до 1 *мм* — 40%, от 1 до 2 *мм* — 38%, от 2 до 3 *мм* — 22%. Масса, состоящая из 30—50% тонкого клинкерного порошка (связующая часть) и 70—50% зерен более крупных фракций, обрабатывалась под бегунами в течение 7 мин. и увлажнялась водой до 8%. Из полученной массы формовались кирпичи, которые приобретали твердость при обыкновенной температуре. Эти кирпичи без последующего обжига подвергались испытанию как в лабораторных, так и в заводских условиях.

При испытании хромо-доломитового кирпича в лабораторных условиях получены следующие результаты: огнеупорность выше 1900°, сопротивление сжатию через: 1 день — 60 *кг/см*^{2}, 4 дня — 93 *кг/см*^{2}, 7 дней — 175 *кг/см*^{2}, 28 дней — 270 *кг/см*^{2}; деформация под нагрузкой 2 *кг/см*^{2}: начало — 1450°, разрушение — 1590°; водопоглощение 5,5—6,5%; объемная пористость 15—17%; объемный вес 2,64—2,67; усадка при нагревании до 14 0° (выдержка при этой температуре в течение одного часа) — 0,8%; термическая устойчивость — выдержал 28 теплосмен без изменений (нагревание производилось до 850° с последующим воздушным охлаждением).

* Вопрос этот нами более глубоко изучается.

Испытание хромо-доломитового кирпича в службе

а) Испытание кирпича в электропечи. Безобжиговый хромо-доломитовый кирпич был уложен в стене электропечи, площадью в 0,5 $м^2$. Остальная часть печи выкладывалась магнезитовым и хромо-магнезитовым кирпичом. Кладка производилась на плашку в перевязку на сухом порошке из молотого хромо-доломитового клинкера. Для лучшего наблюдения за поведением кирпича в службе, последний был уложен у выход-

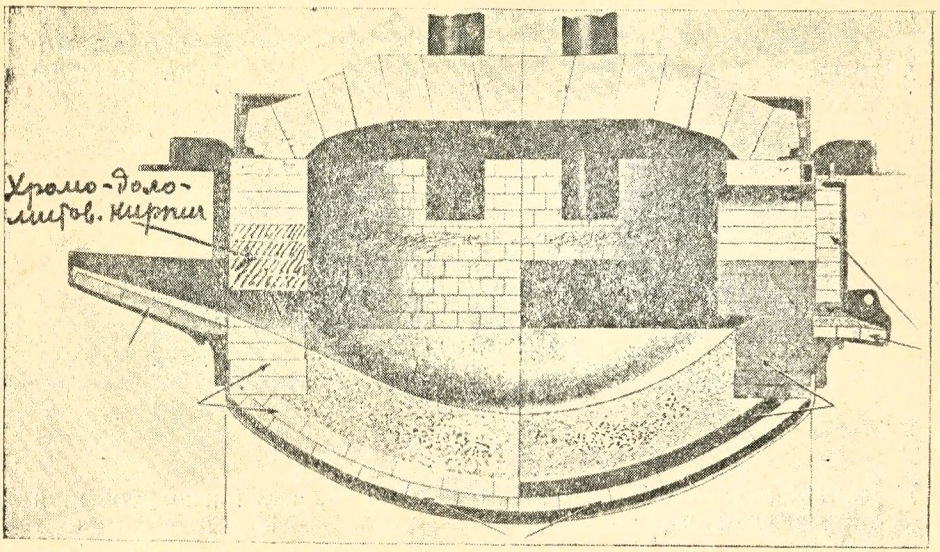

Рис. 2. Электропечь

ного отверстия жолоба, против завалочного окна (рис. 2). Сушка футеровки происходила за счет тепла подины в течение 2—4 час.

Режим работы печи: продолжительность завалки от 30 до 40 мин., расплавления металла от 1 час. 40 минут до 2 час. 20 мин., кипения от 40 до 50 мин., выпуска металла от 10 до 15 мин.

Температурные колебания: в момент расплавления металла температура доходила до 1750°, при выпуске — до 1670°, к концу выпуска — до 1620°, к началу завалки — до 1420°, к концу завалки — до 800°.

Химический состав действующих шлаков (в %):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	P_2O_5
12,0—27,5	2,29—7,10	3,15—7,75	3,0—10,8	35,0—43,60	8,32—9,10	9,15—11,12	0,73—0,83

За кампанию печь дала 80 плавок. При остановке печи на ремонт оказалось, что износ футеровки стен по всей рабочей поверхности печи был неравномерный: местами наблюдалось разрушение кирпича, вследствие сплавления и откаливания. На участке же печи, где был уложен изготовленный нами безобжиговый хромо-доломитовый кирпич, никаких признаков деформации и откаливаний не обнаружено. Рабочая часть кирпича имела равномерную однородную спекшуюся структуру; остальная часть кирпича оставалась без изменений. На рис. 3 показан хромо-доломитовый кирпич, а на рис. 4 — магнезитовый кирпич после службы их в электропечи.

На основании вышеизложенного констатируем, что хромо-доломитовый огнеупор, несмотря на жесткие условия службы

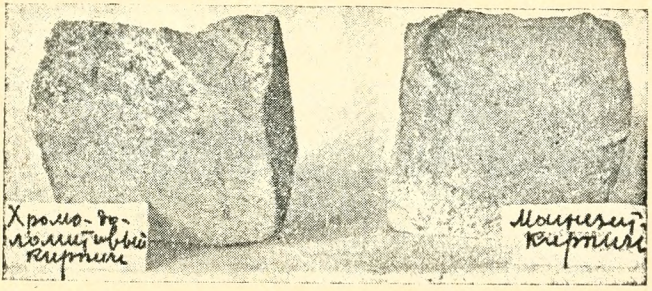

Рис. 3 Рис. 4

в электропечи, показал лучшую стойкость, чем магнезитовый и хромо-магнезитовый кирпичи.

б) Испытание кирпича в торцевой стене мартеновской печи. Безобжиговый хромо-доломитовый кирпич и железные трубки, набитые этой же массой, были уложены в торцевой стене мартеновской печи, работающей на нефти. Кирпич был также уложен у вертикальных каналов, площадью 0,75 $м^2$ (рис. 5). Кладка производилась в один кирпич на сухом порошке из молотого хромо-доломитового клинкера.

Кладка торцевой стены в устье вертикальных каналов, в связи с лобовым ударом и резким завихрением движущихся продуктов горения, подвергалась сильному перегреву. Кроме того, действие движущихся частиц пыли и паров окислов еще более ухудшало условия службы огнеупоров в этой части печи. Обычно в указанном месте динас и другие виды огнеупора выдерживают от 40 до 50 плавок. Наш хромо-доломитовый безобжиговый кирпич выдержал 370 плавок, т. е. простоял всю кампанию печи.

в) Испытание кирпича в задней стене мартеновской печи. Хромо-доломитовый кирпич был уложен в задней стене мартеновской печи на уровне шлака ванны, против среднего завалочного окна (рис. 6). Площадь кладки равнялась 0,6 $м^2$.

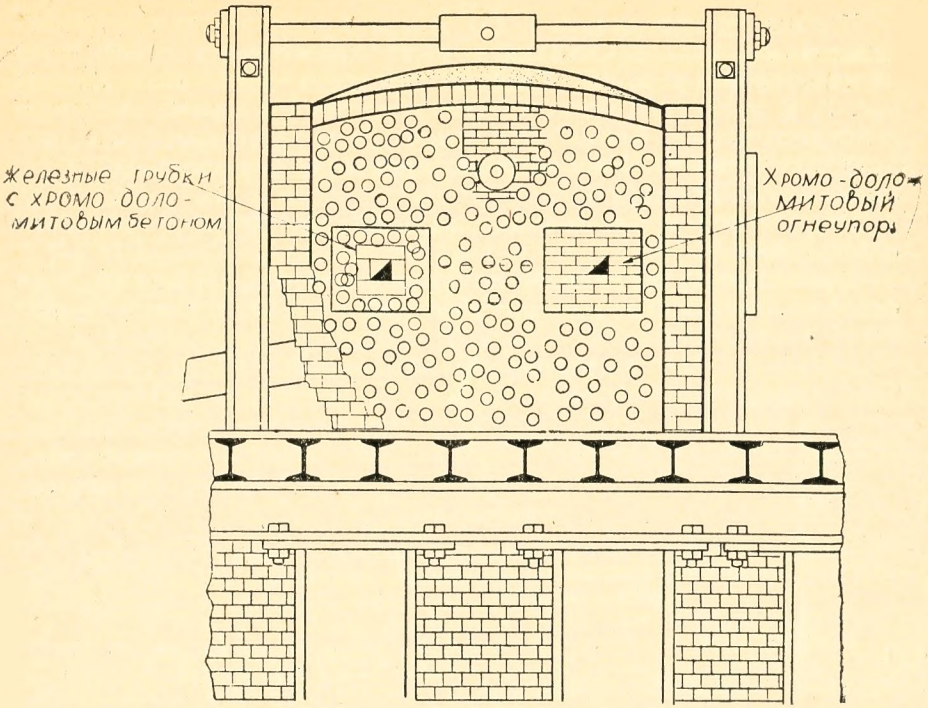

Рис. 5. Мартеновская печь

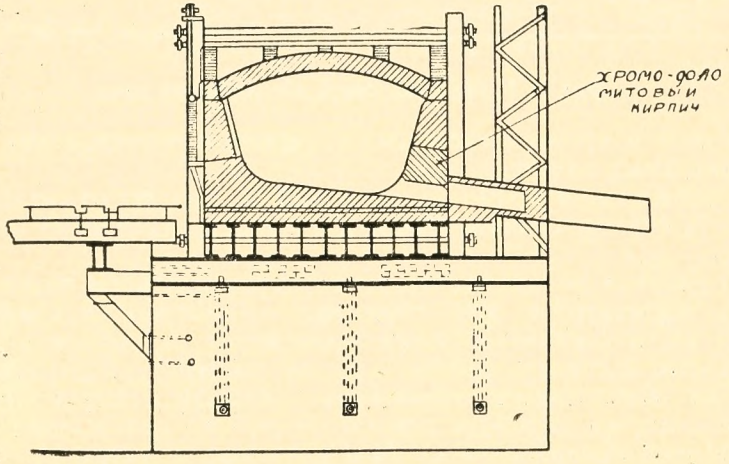

Рис. 6. Мартеновская печь

Кладка производилась в два кирпича и велась на сухом магнезитовом порошке. Остальная часть кладки печи состояла из магнезитового кирпича. График разогрева печи приведен на рис. 7. В указанном месте кирпич подвергался агрессивным воздействиям шлака. Кроме того, имел место засос холодного воздуха при завалке. Наш кирпич простоял две кампании печи, выдержав 720 плавок.

Разрушение хромо-доломитового и магнезитового кирпичей одинаковое.

Проведенные испытания показывают, что полученный нами безобжиговый хромо-доломитовый кирпич может заменить маг-

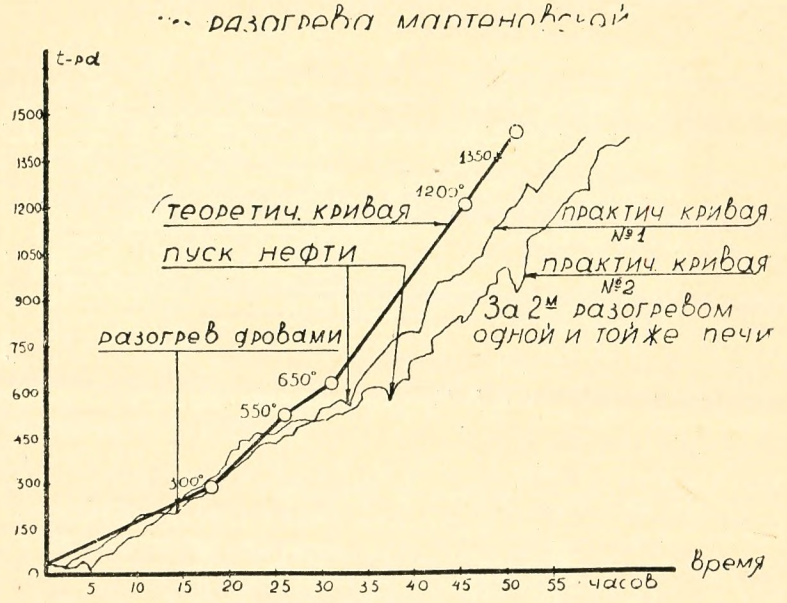

Рис. 7. График разогрева мартеновской печи

незитовый и хромо-магнезитовый кирпич в мартеновских и сталеплавильных электропечах.

Безобжиговый хромо-доломитовый кирпич испытывался нами также в сталеразливном ковше и в ковше для разливки цветного литья.

Испытания показали, что температура цветного литья (800—1000°) недостаточна для образования плотной спекшейся рабочей части кирпича; поэтому происходит разрыхление его поверхности. В сталеразливных ковшах температура разливаемого металла обеспечивает образование спекшейся корки. Однако, после кантовки шлака, в результате резкого охлаждения ковша, на рабочей поверхности кирпича появляются трещины. Поэтому безобжиговый хромо-доломитовый кирпич не может быть использован в сталеразливных ковшах.

Выводы

1. Полученные результаты испытания безобжигового хромо-доломитового огнеупора показывают, что он может заменить собой магнезитовый и хромо-магнезитовый кирпич в сталеплавильных агрегатах.

2. Производство безобжигового хромо-доломитового огнеупора базируется на широко-распространенном доломитовом сырье.

3. Применение безобжигового хромо-доломитового кирпича даст большую экономию топлива и сократит удельный расход магнезитового огнеупора, что особенно важно для металлургии Юга.

4. Необходимо проверить возможность использования безобжигового хромо-доломитового кирпича и бетона для футеровки томасовских конверторов, зоны спекания вращающихся печей в производствах металлургического магнезита, доломита и портланд-цемента, а также для укладки подин мартеновских и нагревательных печей.

Литература

1. П. П. Будников и К. Ф. Мухин. Способ получения футеровочной массы из намертво обожженного доломита для вращающихся цементных печей. Авторское свидетельство на изобретение № 43566 (*1935*).

2. Д. А. Ниренштейн. „Огнеупоры“ № 10, 1494—1507; № 11, 1972—1987 (*1938*). Франц. патент Lavino. 832, 239; реф.: Refract. Journ. № 5, 248 (*1939*).

3. Г. В. Куколев и И. Е. Дудавский. „Процессы, спекания высокоогнеупорных материалов. Сборник работ Института огнеупоров, 3—37 (*1939*), Харьков.

4. П. П. Будников и Д. А. Ниренштейн. Способ получения огнеупорного материала из доломита и хромистого железняка. Авторское свидетельство на изобретение № 44828 (*1935*).