

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук П. П. Криворучко,
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева, Е. И. Синюкова,
канд. геол. наук Н. Г. Привалова
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследования по изготовлению хромоксидного плавленого зернистого материала и определение его свойств

Введение

В стекловаренных печах производства стекловолокна из алюмоборосиликатного стекла «Е» для футеровки бассейна на контакте с расплавом стекла применяются хромоксидные огнеупоры из тонкодисперсных масс [1—6]. В последние годы наблюдается тенденция к применению в стекловаренных печах [6—11], а также установках по газификации угля [12; 13] высококачественных зернистых хромоксидных огнеупоров, обладающих низкими усадкой и деформацией в обжиге, а также повышенной термостойкостью по сравнению с хромоксидными огнеупорами из тонкодисперсных масс [5—8]. Для производства хромоксидных изделий из зернистых масс применяют наполнитель, изготавливаемый из спеченного [7; 8; 10; 11; 14] либо плавленого оксида хрома [12; 15]. Спеченный наполнитель изготавливают из смеси оксида хрома (95—96 %) и спекающей добавки — оксида титана (4—5 %) по брикетной технологии [7; 8; 14] либо используют бой обожженных хромоксидных изделий [7; 8; 10; 11] или обрезь, образующуюся в процессе механической обработки хромоксидных изделий с содержанием Cr_2O_3 91,3—95,0 %, TiO_2 4,0—4,1 % [10; 11]. Плавленый наполнитель характеризуется содержанием Cr_2O_3 более 99,0 % [15—17]. В литературных источниках нам не удалось обнаружить сравнения свойств хромоксидных огнеупоров, изготовленных на основе спеченного либо плавленого хромоксидного наполнителя, в работе [12] сообщается о достижении низкой шлаковой коррозии хромоксидных огнеупоров с наполнителем из плавленого оксида хрома в футеровке установок по газификации угля.

В настоящей работе представлены результаты исследования по изготовлению хромоксидного плавленного зернистого материала в условиях опытного производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» и определению его свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья при проведении исследований по получению хромоксидного плавленного зернистого материала использовали металлургический оксид хрома марки ОХМ-0 с содержанием частиц размером <10 мкм 88 % и массовой долей Cr_2O_3 99,0 %, а также обрезь хромоксидных изделий фракции <3 мм с массовой долей Cr_2O_3 92,3 %, TiO_2 4,1 %.

Плавку оксида хрома проводили на блок в электродуговой печи мощностью 380 кВт в металлической водоохлаждаемой ванне при суммарном напряжении на электродах 194 В и силе тока в пределах 1800—2000 А. Полученный плавленный оксид хрома подвергли дроблению на щековой и валковой дробилках, рассеву на ситах на фракции 3—1 мм, 1—0,5 мм и $<0,5$ мм и магнитной сепарации.

Пробные образцы с наполнителем из хромоксидного плавленного и из спеченного зернистых материалов изготавливали в виде кубов размером $40 \times 40 \times 40$ мм методом полусухого пресования на гидравлическом прессе при удельном давлении пресования 100 Н/мм^2 . Обжиг образцов проводили в окислительной атмосфере при температуре 1550°C с выдержкой 1 ч в криптовой печи. Открытую пористость, кажущуюся плотность и водопоглощение хромоксидных материалов и образцов определяли стандартными методами. Петрографические исследования структуры плавленного оксида хрома на полированных шлифах проводили в отраженном свете при помощи универсального исследовательского микроскопа NU-2E и в иммерсионных препаратах в проходящем поляризованном свете при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Рентгенофазовый анализ¹ плавленного оксида хрома проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении $\text{Cu-}K_\alpha$ (с никелевым β -фильтром). $U_{\text{уск}}=40$ кВ, $I_a=19$ мА, диапазон углов сканирования $2\theta = 6 \div 100^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Плавка оксида хрома проходила равномерно, подаваемые порции материала расплавлялись в течение 20—30 мин. Общая

¹ Выполнен к. т. н. Варгановым В. В.

продолжительность плавки составила 4,5 ч. Материальный баланс плавки оксида хрома приведен в табл. 1.

Таблица 1

Материальный баланс плавки оксида хрома

| Наименование | Масса, кг | Масса, % |
|--|-----------|----------|
| Подано на плавку: оксид хрома | 500 | 91 |
| Использовано для обустройства подины: обрезь хромоксидных изделий фракции <3 мм | 50 | 9 |
| ИТОГО: | 550 | 100 |
| Получено после плавки: плавленый оксид хрома | 430 | 78 |
| непроплава | 120 | 22 |
| ИТОГО: | 550 | 100 |

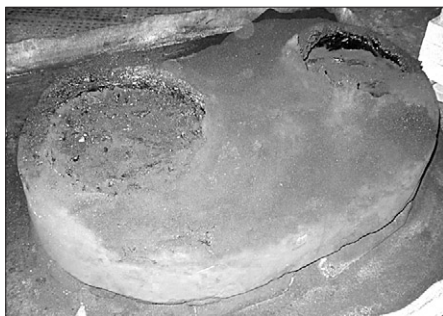


Рис. 1. Внешний вид блока плавленого оксида хрома после удаления непроплава

Как следует из табл. 1, из 500 кг поданного на плавку оксида хрома получен блок массой 430 кг. Внешний вид блока плавленого оксида хрома после удаления непроплава показан на рис. 1.

В блоке плавленого оксида хрома наблюдается несколько различающихся по внешнему виду участков, из которых были отобраны

образцы для исследования: участок вокруг электродов (~ 10 % от общей массы блока), наружный слой (~ 15—20 % от общей массы блока), центральная часть (~ 70—75 % от общей массы блока). Также был отобран образец непроплава.

На рис. 2 показан внешний вид зерен фракции 1—0,5 мм плавленого хромоксидного материала в сравнении с аналогичными зернами спеченного хромоксидного материала (измельченная обрезь хромоксидных изделий). Как следует из рис. 2, плавленый и спеченный хромоксидные материалы отличаются формой зерен, цветом, блеском.

Химический состав и показатели свойств плавленого хромоксидного материала в зависимости от участка отбора образцов (определяли на зернах фракции 1—0,5 мм) и спеченного хромок-

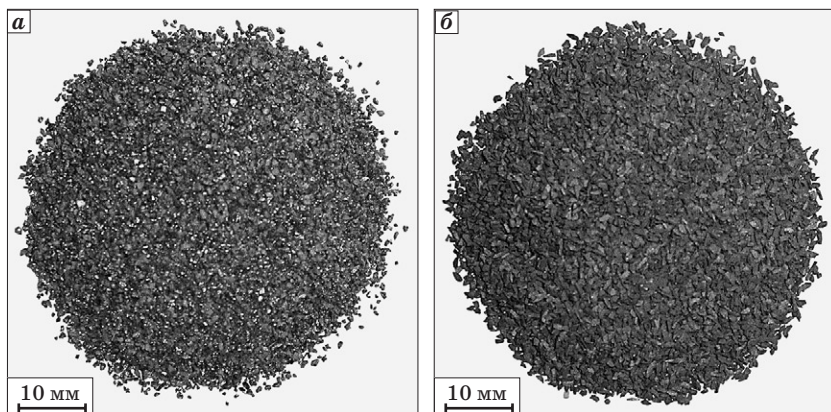


Рис. 2. Внешний вид зерен фракции 1—0,5 мм плавленного (а) и спеченного (б) хромосидного материала (измельченная обрезь хромосидных изделий)

сидного материала (также зерен фракции 1—0,5 мм), полученного при дроблении обрезки хромосидных изделий, обожженных при температуре 1550 °С с выдержкой 12 ч, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели свойств плавленного хромосидного зернистого материала в зависимости от участка отбора образцов и спеченного хромосидного зернистого материала

| Наименование образца | Химический состав, % | | | | | | Свойства | | |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|--|
| | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | $\Delta m_{\text{прк}}$ | Водопоглощение, % | Открытая пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см ³ |
| Плавленный хромосидный материал | | | | | | | | | |
| Вокруг электродов | 98,5 | 0,12 | 0,20 | 0,65 | 0,02 | 0,51 | 0,40 | 1,8 | 5,00 |
| Наружный слой | 99,0 | 0,14 | 0,20 | 0,40 | 0,07 | 0,19 | 1,39 | 6,7 | 4,86 |
| Центральная часть | 99,0 | 0,12 | 0,21 | 0,85 | 0,13 | -0,31 | 0,70 | 3,2 | 4,98 |
| Непроплав | 98,3 | 0,11 | 0,21 | 0,61 | 0,19 | 0,58 | — | — | — |
| Спеченный хромосидный материал | | | | | | | | | |
| Обрезь хромосидных изделий | 93,70 | 4,15 | 0,88 | 0,85 | 0,42 | 0,0 | 3,6 | 15,4 | 4,23 |

Как следует из табл. 2, плавленный хромоксидный зернистый материал характеризуется высоким содержанием оксида хрома — 99,0 % в основной массе блока, что соответствует содержанию Cr_2O_3 в плавленном хромоксидном зернистом материале по данным [15—17], а также высокой кажущейся плотностью (95,5 % от теоретической плотности), низкими открытой пористостью и водопоглощением практически независимо от участка отбора образцов.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что плавленный хромоксидный зернистый материал является однофазным, не содержит в своем составе карбиды хрома, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия в процессе плавки оксида хрома и углерода, содержащегося в графитированных электродах.

По данным петрографического анализа образцы плавленного оксида хрома из различных участков блока имеют темный цвет с зеленоватым оттенком, являются плотными, прочными и имеют крупнокристаллическую структуру. В образце плавленного оксида хрома из центральной части блока (рис. 3) видны редкие

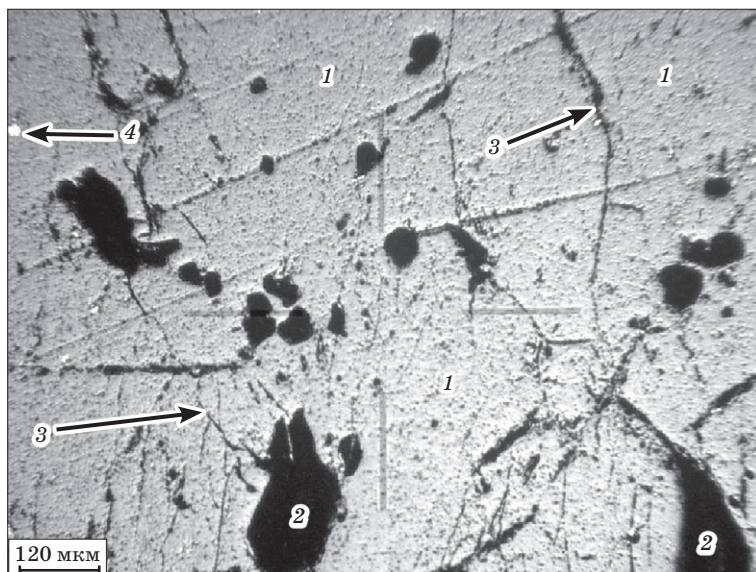


Рис. 3. Микроструктура образца плавленного оксида хрома из центральной части блока:

- 1 — кристаллы Cr_2O_3 ; 2 — пора; 3 — микротрещины;
- 4 — металлические включения

крупные поры размером до 2 мм. Выделяются более крупные (0,5—3 мм) кристаллы Cr_2O_3 изометричной, призматической формы и между ними — более мелкокристаллический Cr_2O_3 с размером кристаллов 0,25—1 мм. Поры редкие удлиненной, округлой, неправильной формы размером от 50 мкм до 2 мм (преобладающий размер 0,25—1,5 мм). Между мелкими кристаллами Cr_2O_3 и в них наблюдаются мелкие округлые поры размером 4—10 мкм и микротрещины шириной 4—40 мкм, максимально 60 мкм. В мелких порах и микротрещинах местами наблюдаются редкие металлические включения округлой формы размером 4—15 мкм, предположительно Cr.

Образец непроплава представляет собой как порошок, так и обломки до 1 см сrostков кристаллов среднекристаллической структуры. Порошок состоит из мелких, размером 4—15 мкм, максимально 40 мкм, таблитчатых, изометричных кристаллов Cr_2O_3 . Обломки состоят из кристаллов Cr_2O_3 размером 0,08—0,5 мкм, максимально 1 мм.

Свойства обожженных образцов с наполнителем из плавленного и из спеченного хромоксидного зернистых материалов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства обожженных образцов с наполнителем из плавленного и из спеченного хромоксидных зернистых материалов

| Вид хромоксидного наполнителя | Кажущаяся плотность, г/см ³ | Открытая пористость, % | Предел прочности при сжатии, Н/мм ² |
|-------------------------------|--|------------------------|--|
| Плавленный | 4,05 | 26,2 | 78 |
| Спеченный | 3,72 | 25,8 | 145 |

Из данных табл. 3 следует, что образцы с наполнителем из плавленного хромоксидного зернистого материала по сравнению с образцами с наполнителем из спеченного хромоксидного зернистого материала характеризуются более высокой кажущейся плотностью, несколько меньшей открытой пористостью и имеют достаточно высокий предел прочности при сжатии, это свидетельствует о том, что плавленный хромоксидный зернистый материал может применяться в качестве наполнителя при изготовлении хромоксидных огнеупоров.

Таким образом, в результате проведенных исследований методом плавки на блок получен хромоксидный плавленный зернистый материал, пригодный для применения в технологии хромоксидных огнеупоров.

Заклучение

Проведено исследование по получению плавленного оксида хрома методом плавки на блок. Установлены параметры плавки: суммарное напряжение на электродах 194 В, сила тока 1800—2000 А, продолжительность плавки 500 кг оксида хрома — 4,5 ч. Изготовлен плавленный оксид хрома в количестве 430 кг, снят материальный баланс плавки.

Плавленный оксид хрома характеризуется массовой долей Cr_2O_3 99,0 %, кажущейся плотностью 4,98 г/см³ (95,5 % от теоретической плотности), открытой пористостью 3,2 % и водопоглощением 0,70 % в основной массе блока, а также имеет крупнокристаллическую структуру.

Путем дробления, отсева и магнитной сепарации получены фракции 3—1, 1—0,5 и <0,5 мм хромоксидного плавленного зернистого материала, которые использованы при изготовлении прессованных хромоксидных образцов. По результатам определения показателей свойств образцов установлена пригодность хромоксидного плавленного зернистого материала для использования в качестве заполнителя при изготовлении хромоксидных огнеупоров.

Библиографический список

1. Технология производства огнеупоров из активных к спеканию хромокислых масс и их стеклоустойчивость / И. Л. Боярина, А. И. Портнова, Э. В. Дегтярева и др. // Стекло и керамика. — 1979. — № 9. — С. 7—8.
2. Новые огнеупоры для ванн стекловаренных печей производства стекловолокна / Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова, Ю. И. Колесов, Ю. Н. Писцов // Огнеупоры. — 1977. — № 10. — С. 57—62.
3. Пат. 74377 Україна, МКІ⁷ С04 В 35/12. Шихта (варіанти) та спосіб виготовлення хромокислих вогнетривких виробів / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мішньова, Н. А. Гіріч, О. І. Синюкова, Ю. П. Бараннік (Україна); ВАТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного». — № 2003010099 ; заявл. 03.01.03 ; опубл. 15.12.05. Промислова власність. — 2005. — № 12, кн. 1. — С. 3.66—3.67. — 5 с.
4. Reinforcement fiberglass. Industrial catalogue of the company «Corhart Refractories Corporation». — Louisville. — 1999. — 41 p.
5. Refractory products for the glass industry. Industrial catalogue of the company «VGT-Dyko Industriekeramik Vertriebs GmbH». — Düsseldorf, 1996. — 86 p.
6. Quality in refractories for the glass industry. Industrial catalogue of the company «P-D refractories Lito GmbH DYKO-GLASS». — Düsseldorf, 2005. — 14 p.
7. Пат. 5306451 США, МКІ⁵ С 04 В 35/12. Method for the production of refractory bricks / К. Wächter (Германия); VGT-Dyko Industriekeramik Vertriebs GmbH. — № 981616 ; заявл. 25.11.92 ; опубл. 26.04.94, НКІ 264/65, 264/66, 501/132. — 4 с.

8. Пат. 5106795 США, МКИ⁵ С 04 В 35/12. Chromic oxide refractories with improved thermal shock resistance / D. A. Drake, C. N. McGarry, T. M. Wehrenberg (США); Corhart Refractories Corporation. — № 358776 ; заявл. 26.05.89 ; опубл. 21.04.92, НКІ 501/126, 501/132. — 12 с.

9. Chromic oxide blocks for use in the glass container industry / F. Gebhardt, G. Boymanns, E. Goerenz et al. // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1997. — Vol. 18, № 1. — P. 225—238.

10. Исследование влияния зернового состава шихты, вида и количества разжижающих добавок на свойства вибролитых крупногабаритных хромоксидных огнеупоров из зернистых масс для печей производства стекловолокна / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. Е. Мишнева [и др.] // 36. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — X. : Каравела, 2009. — № 109. — С. 3—9.

11. Пат. 100023 Україна, МПК С04 В 35/12. Шихта для виготовлення хромоксидних вогнетривів / В. В. Примаченко, П. П. Криворучко, Ю. С. Мішньова, О. І. Синюкова, О. М. Кузьменко (Україна) ; ПАТ «УКРНДІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — а 201000132 ; заявл. 11.01.10 ; опубл. 11.07.11, Бюл. № 13. — 8 с.

12. Qinguo D., Huilin L., Liping W. High chrome refractories for coal slurry gasifier // China's Refractories. — 2007. — № 2. — P. 28—31.

13. Bennet J. P. Mechanisms of wear reduction in high chrome oxide refractories containing phosphate additions exposed to coal slag: [Электронный ресурс] / J. P. Bennet, B. W. Riggs, K. S. Kwong, J. Nakano // Proc. UNITECR-2013 Congress. 13-th Biennial Worldwide Conference on Refractories. — Victoria (Canada): The Amer. Cer. Soc., 2013. — P. 001098—001103. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. — Систем. требования: Pentium; 32 Mb Ram; Windows 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. — Название с титул. экрана.

14. Технология изготовления хромоксидных изделий из зернистых масс / Э. В. Дегтярева, И. И. Кабакова, Я. З. Шапиро и др. // Огнеупоры. — 1977. — № 12. — С. 31—35.

15. Пат. 5021375 США, МКИ⁵ С 04 В 35/12. Chrome oxide refractory composition / A. K. Butkus (США); Norton Company. — № 512236 ; заявл. 19.04.90 ; опубл. 04.06.91, НКІ 501/132, 501/115. — 4 с.

16. Chromium (III) oxide fused, pieces 3-6 mm // Sigma Aldrich Co. LLC catalogue — 2013. — Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com>.

17. Fused chrome oxide // Liaoyang Chenglong Mineral Material Co., Ltd — 2013. — Режим доступа: <http://www.bcchrome.com>.

Рецензент к. т. н. Кущенко П. А.