

УДК 669.721/725

М.В. Юдин¹, М.М. Николаев¹, А.М. Игнатова², М.Н. Игнатов²

M.V. Yudin¹, M.M. Nikolaev¹, A.M. Ignatova², M.N. Ignatov²

¹ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Титано-магниевый комбинат

²Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

¹PSC "VSMPO-AVISMA Corporation"

²Perm National Research Polytechnic University

МОНИТОРИНГ ТРАДИЦИОННЫХ ОГНЕУПОРОВ И ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТОВ ПРОИЗВОДСТВА МАГНИЯ И ТИТАНА

MONITORING OF TRADITIONAL REFRACTORIES AND HEAT-RESISTANT CONCRETE FOR LOADING OF MAGNESIUM AND TITANIUM PRODUCTION AGGREGATES

В настоящее время 70–80 % магния производится на бездиафрагменных электролизерах с верхним вводом анодов. Основными элементами электролизеров, определяющими срок их службы, являются разделительная перегородка, кладка стен и железобетонные перекрытия с верхним вводом анодов. В данной статье представлен обзор огнеупорных материалов, используемых для изготовления этих конструкций. Анализ известных данных указывает на то, что керамические огнеупорные изделия, традиционно применяемые в качестве конструктивных элементов или футеровочных материалов в электролизерах, не обеспечивают длительного срока их эксплуатации. Известные попытки применить новые футеровочные материалы не дали существенного результата. Дальнейшие исследования должны быть продолжены с целью изыскания более стойких составов и определения оптимальных условий эксплуатации агрегатов.

Ключевые слова: электролизер, цветная металлургия, магний, футеровка, магнезит, бетон, химическая стойкость, термоударостойкость, термославуостойчивость, огнеупоры.

Currently, 70–80 % of magnesium is produced on non-diaphragm electrolyzers with top-feed anodes. The main elements of the cells, determining their service life, are the dividing wall, the masonry of the walls and the reinforced concrete ceilings with the top input of the anodes. The article presents an overview of refractory materials used for the manufacture of these structures. Analysis of known data indicates that ceramic refractory products, traditionally used as structural elements or lining materials in electrolyzers, do not provide a long service life. Known attempts to apply new lining materials have not yielded a significant result. Further research should be continued to find more stable formulations and determine the optimum operating conditions for the units.

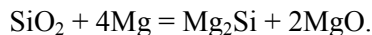
Keywords: electrolyzer, non-ferrous metallurgy, magnesium, lining, magnesite, concrete, chemical resistance, heat resistance, thermoplastic resistance, refractories.

Интенсификация процесса электролиза магния предъявляет повышенные требования к футеровочным материалам электролизеров, способных противостоять разрушающему воздействию расплавов хлористых солей, металлического магния и газообразного хлора при температурах, превышающих 700 °С. В настоящее время 70–80 % магния производится на бездиафрагменных электролизерах с верхним вводом анодов, работающих при силе тока, равной 150–170 кА. Срок службы таких электролизеров обычно не превышает 24 месяца.

Основными элементами электролизеров, определяющими срок их службы, являются разделительная перегородка [1], кладка стен (особенно в местах ввода катодных штанг и на границе «расплав – хлоровоздушная смесь») и железобетонные перекрытия с верхним вводом анодов [2–13]. Огнеупорный материал для перегородок [1] должен быть мелкопористым, устойчивым при температурных изменениях, а также химически стойким. Такой материал SF (кислотостойкий) содержит 73–75 % SiO_2 , 20–22 % Al_2O_3 , до 1,5 % Fe_2O_3 , до 1 % TiO_2 и отличается удельным весом, равным 2,5, и общей пористостью 15,5 %. Он соответствует требованиям, срок службы перегородок из SF составляет от 10 до 14 месяцев. В работе [14] был предложен более совершенный огнеупорный материал, увеличивающий срок службы до 18–19 месяцев. На отечественных магниевых заводах перегородки изготавливают из шамотовых плит. Срок их службы достигает 18–20 месяцев [15–19].

Условия работы огнеупорных материалов и конструктивных элементов электролизеров и хлораторов отмечались в монографиях и обзорах отечественными специалистами [3–5, 8–15, 17–33] и производственниками магниевых заводов [5, 10, 11–13, 26, 27, 29, 31–33]. Для футеровки основных агрегатов широко используют шамотный кирпич и плиты, реже – фасонные изделия. Находят применение также высокоглиноземистые, магнезитовые и хромомagneзитовые изделия. Однако эти материалы не обеспечивают длительного срока службы и достижения высоких технико-экономических показателей оборудования. В целом было обнаружено, что составлявшие футеровку шамот, огнеупорная глина, кремнекислый и кремнефтористый натрий могут переходить в электролит, влияя на электрохимические процессы и качество получаемого магния-сырца [34, 35], а степень загрязнения магния зависит от продолжительности контакта магния с огнеупором, вида огнеупора, его химического состава и количества. Одной из причин понижения выхода магния по току, увеличения шлакообразования и снижения качества получаемого магния-сырца является переход примесей (кремний, железо, алюминий, углерод) из футеровочных и конструкционных материалов в электролит [20–25, 36, 37]. Содержание кремния в магнии может достигать 0,035–0,045 %. В присутствии расплавов хлоридных солей магния, калия, натрия скорость и степень загрязнения магния кремнием уменьшаются в 10–20 раз.

К тому же эти огнеупорные материалы являются источником загрязнения электролита и получаемого магния. Так, например, в результате взаимодействия магния с шамотной футеровкой электролит загрязняется силицидом магния и оксидом магния, которые образуются по реакции



Силицид магния и оксид магния, присутствующие в электролите в виде мелкодисперсных частиц, вызывают интенсивную пассивацию катода, приводящую к снижению выхода магния по току и повышенному шлакообразованию.

В работе [42] представлены результаты исследования химической и термической стойкости в магниевых электролизерах и титановых хлораторах плавленной двуокиси циркония, плавленной окиси магния, поликристаллического карбида кремния, графита, ряда ситаллов и шлакоситаллов. Термическая стойкость большинства опробованных материалов была невысокой: образцы в ходе испытаний растрескивались на куски. Наиболее химически и термически стойкими материалами оказались поликристаллический карбид кремния и графит.

Изучалась также стойкость различных огнеупоров при взаимодействии с расплавленным магнием и хлоридами [39]. Были испытаны кварц, шамот, магнезит, хромомагнезит, графит и поликристаллический карбид кремния. При этом было установлено, что наиболее активно с магнием взаимодействуют кварц и шамот. Менее активно ведут себя карбид кремния, хромомагнезит и магнезит. Порошкообразный графит является практически инертным материалом. Авторы [39] пришли к выводу, что химическая стойкость огнеупоров при взаимодействии с магнием сильно зависит от условий испытаний. Хлоридный солевой расплав в значительной мере предотвращает активное взаимодействие магния с огнеупорами. Это, по-видимому, объясняется лучшими смачивающими свойствами хлоридных солевых расплавов и меньшим контактом огнеупоров с магнием. Высокая стойкость графита в расплавленном магнии отмечена в работе [43]. На основании проведенных исследований авторами [39] рекомендуется для внутренней футеровки миксеров и печей рафинирования магния применять магнезит и графит. При этом графит вследствие его окисления при температуре 400 °С и выше можно использовать только в футеровке, находящейся ниже уровня расплава.

В работе [5] описано испытание опытно-промышленного электролизера, у которого футеровка была выполнена из магнезитового кирпича. Предполагалось, что за счет уменьшения перехода из футеровки в электролит примесей SiO_2 и R_2O_3 удастся уменьшить образование шлама, понизить содержание примесей в магнии-сырце и увеличить выход магния по току. Однако через 6–7 месяцев эксплуатации образовались щели между диафрагмами и футеровкой, снизилась концентрация хлора. В результате электролизер пришлось остановить. При его демонтаже было установлено отсутствие каких-либо разрушений подины и вертикальных стенок ниже уровня электролита. В то же время выше уровня электролита

и особенно на границе «электролит – газовая фаза» магнезитовая футеровка была в плохом состоянии, отдельные кирпичи выпали полностью. Электролит проник через футеровку до диатомита, а в некоторых местах – непосредственно до кожуха. С учетом результатов испытаний магнезитовой футеровки в работе [5] сделан вывод о нецелесообразности ее применения в электролизерах.

В исследовании [29] было показано, что наиболее высокой химической стойкостью в хлоридных расплавах должны обладать кислые (динасовые, кварцевые) и полуокислые (шамотные, высокоглиноземистые) огнеупорные материалы. Однако согласно работе [38] у таких материалов при температурах ниже 900 °С происходят модификационные превращения, что резко снижает термостойкость кислых огнеупоров. В связи с этим в магниевых электролизерах и хлораторах кварцевые и динасовые огнеупоры не нашли применения.

Более полно условиям эксплуатации в магниевом производстве отвечали шамотные и высокоглиноземистые огнеупорные материалы, поэтому в магниевой промышленности в основном применяют именно их. Однако, как показали практика и исследования [10, 13, 18, 39–41], шамотные огнеупоры по химической и термической стойкости не в полной мере удовлетворяют требованиям производства. Изучению условий работы огнеупорных штор-перегородок и выяснению причин их разрушений посвящены работы [15, 16, 19].

Некоторые исследователи обращают внимание на большую неравномерность разрушения футеровки электролизеров. Так, например, в работах [34, 35, 39, 42, 43] отмечено, что с увеличением срока службы электролизеров свыше 4–5 месяцев в шламе содержание железа и кремния возрастает в 1,5–2 раза. Авторы объясняют это интенсивным разрушением футеровки из-за ее катодной поляризации.

Имеющиеся в литературе данные о разрушении огнеупоров в карналлитовых хлораторах относятся к исследованию устойчивости различных огнеупоров [29, 44–47], окислов [48, 49] и ситаллов к воздействию хлора или хлоридов при температурах до 1000 °С.

Наряду с изучением условий работы традиционных огнеупорных материалов в последние годы предпринимались попытки улучшить монтажно-строительные и футеровочные работы в магниевом производстве. Основное внимание было уделено организации блочного монтажа футеровки электролизеров. В работах [32, 33, 50–52] были определены основные нормативы и условия изготовления блоков из шамотного кирпича на диабазовой жаростойкой связке. Применение блочной футеровки позволило значительно сократить продолжительность ремонтных работ и время простоя электролизеров при капитальном ремонте.

Известны попытки применить в электролизерах блочную футеровку из огнеупорного бетона, однако промышленные испытания не дали положительных результатов из-за высокой пористости и низкой химической стойкости бетонов в хлоридных расплавах [33].

В работах [53, 54] представлены результаты изучения в лабораторных условиях теплопроводности огнеупорных бетонов и теплоизоляционных засыпок различных составов. Было показано, что основными факторами, определяющими теплопроводность бетонов, являются теплофизические свойства вяжущего вещества и заполнителя, крупность фракций заполнителя, плотность бетона и его пористость. На основании анализа рассмотренных работ можно сделать вывод о том, что термохимическая стойкость огнеупорных материалов в агрессивных средах зависит в основном от плотности и пористости их макро- и микроструктуры, которые определяются особенностями технологии получения огнеупоров. Наименее плотными являются обжиговые огнеупоры и жаростойкие бетоны. Согласно исследованиям [38, 55–57] их структура характеризуется большим объемом канальных пор и значительной открытой пористостью. Общая пористость шамотных огнеупоров составляет 18–28 %. Открытая пористость способствует пропитке поверхностного слоя огнеупорного материала хлоридным расплавом. Капиллярные поры являются каналами, по которым расплав всасывается во внутренние слои обжиговых огнеупоров и жаростойких бетонов.

Таким образом, из анализа литературных данных следует:

1. Керамические огнеупорные изделия, традиционно применяемые в качестве конструктивных элементов или футеровочных материалов в электролизерах, хлораторах и других агрегатах магниевого производства не обеспечивают длительного срока их эксплуатации. Продукты разрушения керамических материалов могут отрицательно влиять на технологические показатели электролизеров.

2. Известные попытки, применить новые футеровочные материалы (магнезитовый кирпич, жаропрочный бетон, хромомagneзит, высокоглиноземистые огнеупоры и др.) не дали существенного результата. Использование таких материалов в заводских условиях остается весьма ограниченным.

Дальнейшие исследования традиционных огнеупорных материалов и жаростойких бетонов, а также условий их эксплуатации в магневых электролизерах и хлораторах имеют большое практическое значение. Они должны быть продолжены с целью изыскания более стойких составов и определения оптимальных условий эксплуатации агрегатов.

Список литературы

1. Шоппе Д. Общий обзор научных и производственно-технических работ в области производства магния электролизом расплавленного безводного хлористого магния. – Л.: Гипроалюминий, 1947.

2. Стрелец Х.Л., Девяткин В.Н. Разработка новых бездиафрагменных типов электролизеров: отчет ВАМИ–БТМК–СМЗ. – М., 1966.

3. Разработать и внедрить высокоэкономичные электролизеры мощностью выше 100 кА для производства магния: отчет ВАМИ–ЗТМК / Н.В. Бондаренко, А.П. Егорова [и др.]. – М., 1970.
4. Разработка и испытание конструкций механизированных интенсифицированных магниевых электролизеров большой мощности с силой тока до 180 кА: отчет ВАМИ / К.Д. Мужжавлев, Г.В. Олюнин [и др.]. – М., 1963.
5. Опытные-промышленные испытания магниевых электролизеров с верхним вводом анодов с магнезитовой футеровкой / К.Д. Мужжавлев, О.А. Лебедев, Н.А. Франтасьев [и др.] // Тр. ВАМИ. – 1966. – № 57.
6. Исследование влияния примесей, содержащихся в сырье и электролите на процессе электролиза и качество магния-сырца: отчет ВАМИ / Н.А. Франтасьев, И.С. Кириленко [и др.]. – М., 1962.
7. Десятников О.Г. О причинах пассивации катодов магниевых ванн // Тр. ВАМИ. – 1960. – № 44. – С. 174–184.
8. Мужжавлев К.Д., Христюк Г.П. Изучение образования шлама в магниевых электролизерах: отчет ВАМИ. – М., 1968.
9. Разработать и испытать бездиафрагменные электролизеры с верхним вводом анодов и электродами шириной 2000 мм: отчет ВАМИ (ДСП) по теме 5-75-881/4 / К.Д. Мужжавлев, Н.А. Франтасьев [и др.]. – М., 1978.
10. Разработать и внедрить на ЗТМК бездиафрагменные электролизеры на силу тока 100 кА. Этап 7. Изучение фазового состава образцов футеровки бездиафрагменных магниевых электролизеров: отчет ВАМИ (ДСП) по теме 5-70-213 / Н.В. Бондаренко [и др.]. – М., 1973.
11. Исследовать технологические процессы производства титана и магния и переработки отходов с целью их усовершенствования, улучшения технико-экономических показателей и качества. Этап 21. Освоить бездиафрагменные электролизеры с усовершенствованием узлов и технологии электролиза на УКТМК: отчет ИТ УКТМК (ДСП) по теме 10-79-01 / И.В. Забелин, А.С. Чесноков, Г.В. Цидвинцев [и др.]. – М., 1980.
12. Попов В.В., Мужжавлев К.Д. Усовершенствование перекрытия сборной ячейки магниевых бездиафрагменных электролизеров // Цветные металлы. – 1976. – № 8.
13. Стойкость футеровки бездиафрагменных магниевых электролизеров / Н.В. Бондаренко, Е.Ф. Ключникова [и др.] // Цветная металлургия. – 1975. – № 6.
14. Форст Д. О старых и новых опытах с различными керамическими изделиями для электролизных ванн, в особенности с диафрагмами / пер. с нем. – М., 1936.
15. Причины разрушения огнеупорных диафрагм в магниевых электролизерах / Н.М. Зуев, Г.М. Шарунова [и др.] // Тр. ВАМИ. – 1968. – № 63. – С. 75–80.
16. Разработка технологического режима интенсифицированной сушки магниевых ванн ленточными нагревателями: отчет ВАМИ / Н.М. Зуев [и др.]. – М., 1963.

17. Причины разрушения огнеупорных диафрагм в магниевых электролизерах: отчет ВАМИ по теме 5-71-372 / Х.Л. Стрелец, А.С. Чесноков [и др.]. – М., 1972.
18. Усенов С.У. Разработка конструкции бездиафрагменного электролизера большой мощности с верхним вводом анодов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Л., 1976.
19. Снижение образования настывлей в магниевых электролизерах / Н.М. Зуев, И.С. Кириленко, Г.М. Шарунова [и др.] // Цветная металлургия. – 1975. – № 18.
20. Эйдензон М.А. Магний. – М.: Металлургия, 1969. – 200 с.
21. Стрелец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий В.С. Металлургия магния. – М.: Metallurgizdat, 1950.
22. Сушков А.И., Троицкий И.А., Эйдензон М.А. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgizdat, 1957.
23. Металлургия магния / В.Н. Девяткин [и др.] // Тр. Ин-та титана. – 1978. – № 16.
24. Курнаков Н.С., Кокарева Н.А. Соликамские карналлиты. – М.: ОНТИ НкТП, 1935.
25. Зарубин Н.И. Опыт производства магния в СССР. – М., 1946.
26. Результаты испытания отдельных элементов конструкции магниевых электролизеров / К.Д. Мужжавлев, Н.А. Франтасьев [и др.] // Цветные металлы. – 1978. – № 5. – С. 57–60.
27. Теплообмен при электролизе магния из расплавленных сред / И.Э. Венераки, Е.И. Панов, В.Н. Девяткин [и др.] // Цветные металлы. – 1979. – № 12. – С. 55–58.
28. Смаглин Г.С. Электролитическое производство магния. – М.: Металлургия, 1965.
29. Устюжина И.А., Рогозинников В.В., Соляков С.П. Высокостойкие огнеупоры для хлораторов и электролизеров // Огнеупоры. – 1967. – № 5. – С. 26–29.
30. Теплопроводность огнеупорных бетонов / Н.Ф. Боженко, И.Э. Венераки, В.Н. Девяткин [и др.] // Цветные металлы. – 1977. – № 3. – С. 47–48.
31. Мужжавлев К.Д., Лебедев О.А., Франтасьев Н.А. Испытание магниевых электролизеров с графитовой подиной // Тр. ВАМИ. – 1966. – № 57. – С. 90–95.
32. Способ изготовления футеровки магниевых электролизеров: а.с. № 451794 / Николаев М.М., Цидвинцев Г.В. [и др.]. – Бюл. № 44, 1974.
33. Разработать методы блочного ремонта и монтажа основного оборудования титано-магниевой промышленности: отчет УКТМК – БФ ВАМИ по теме № 5-72-503 / Г.В. Цидвинцев, А.В. Коломийцев, И.А. Карасюк, М.М. Николаев. – М., 1973.
34. Влияние состава электролита и футеровочного материала на качество магния-сырца / Н.А. Франтасьев [и др.] // Цветная металлургия. – 1965. – № 4. – С. 39–43.

35. Франтасьев Н.А., Мужжавлев К.Д., Корзун В.П. Об образовании шлама в магниевых электролизерах // Тр. ВАМИ. – 1979. – № 104. – С. 88–97.
36. Стрелец Х.Л. Электролитическое получение магния. – М.: Metallurgia, 1972. – 336 с.
37. Производство магния / А.И. Иванов [и др.]. – М.: Metallurgia, 1979.
38. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. – М.: Metallurgia, 1972.
39. Вихарев А.Ф., Хохлова Н.Е. Взаимодействие некоторых огнеупорных материалов с расплавленным магнием // Metallurgia и химия титана: сб. ст. – М., 1972. – Т. VII–VIII. – С. 143–151.
40. Разработка технологии и внедрение изделий из литого слюдокристаллического материала для аппаратов титано-магниевого производства УК ТМК: отчет по т. 1148, ИПЛ АН УССР – УК ТМК / Б.Х. Хан, Г.В. Цидвинцева, А.В. Косинская, М.М. Николаев [и др.]. – М., 1977.
41. Разработка технологии и внедрение изделий из литого слюдокристаллического для аппаратов титано-магниевого производства УКТМК УКТМК: отчет по теме 1148, ИПЛ АН УССР / Б.Х. Хан, Г.В. Цидвинцева, А.В. Косинская, М.М. Николаев [и др.]. – М., 1978.
42. Metallurgia и химия титана / Р.К. Огнев [и др.]. – М.: Metallurgia, 1968.
43. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита // Наукова думка. – 1967. – № 92.
44. Будников П.П. Огнеупорные бетоны в фосфатных связках // Журнал прикладной химии. – 1933. – № 6.
45. Richardson H.M. The occurrence of iron-cordierite in blast: furnance linings // Refractories J. – 1962. – № 12.
46. Wachburn M.E., Robert W. Reaction formed ceramics // Amer. Ceram., Sos. Bull. – 1962. – Vol. 41, № 7.
47. Mazanec J. Ceramic matrix composites: a literature review // Sclar a Ceramic. – 1962. – Vol. 12, № 10.
48. Будников П.П., Керч Э.Н. Керамические материалы для агрессивных сред // ДАН СССР. – 1936. – Т. 3, № 4.
49. Черепанов А.М., Тресвятский С.Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. – М.: Metallurgia, 1964.
50. Блочный ремонт магниевых электролизеров, бюллет / В.Н. Девяткин, М.М. Николаев, Г.В. Цидвинцев [и др.] // Цветная металлургия. – 1972. – № 15. – С. 41–43.
51. Анодное перекрытие магниевое электролизера: а.с. № 382752 / Николаев М.М., Девяткин В.Н., Цидвинцев Г.В. [и др.]. – Бюл. № 23, 1973.
52. Анодное перекрытие магниевое электролизера: а.с. № 398691 / Николаев М.М., Колядзин А.А., Цидвинцев Г.В. [и др.]. – Бюл. № 38, 1974.

53. Теплопроводность огнеупорных бетонов / М.Ф. Боженко, И.Э. Венераки [и др.] // Цветные металлы. – 1977. – № 3. – С. 47–48.

54. Теплофизические характеристики теплоизоляционных засыпок магниевых электролизеров / М.Ф. Боженко, И.Э. Венераки [и др.] // Цветные металлы. – 1977. – № 9. – С. 41–43.

55. Демихова Т.В. О зависимости величины и характера проникновения расплавов от текстуры огнеупорных изделий // Тр. ИМО АН Каз. ССР. – 1970. – № 38.

56. Матвеева Ф.А., Куликова А.А. Влияние текстуры на свойства алюмосиликатных огнеупоров // Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и минералов. – Новосибирск: Наука, 1972.

57. Стрелов К.К. О пористости огнеупорных изделий // Огнеупоры. – 1967. – № 8.

Получено 10.04.2017

Юдин Максим Владимирович – аспирант, заместитель начальника цеха ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Титано-магниевый комбинат, г. Березники, e-mail: yudinmax1313@yandex.ru.

Николаев Михаил Михайлович – лауреат Государственной премии Казахской ССР, заслуженный рационализатор Казахской ССР, заслуженный изобретатель Казахской ССР, почетный изобретатель МЦМ СССР, ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Титано-магниевый комбинат, г. Березники.

Игнатова Анна Михайловна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института безопасности труда, производства и человека, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: anutapages@gmail.com.

Игнатов Михаил Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Сварочное производство и технология конструкционных материалов», механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: iampstu@gmail.com.