



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



5

МАЙ 2009

ОСОБЕННОСТИ УДАЛЕНИЯ ВРЕМЕННОЙ СВЯЗКИ-КОНСЕРВАНТА ИЗ ИЗВЕСТКОВЫХ ФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА

Рассмотрено влияние влагосодержания атмосферы печных газов на скорость гидратации огнеупорных изделий, содержащих свободный CaO . Приведены результаты изучения влияния теплового расширения связующего на состояние известковых изделий, а также анализ и сравнение способов предотвращения гидратационного брака, возникающего при нагревании изделий в процессе обжига.

Ключевые слова: известь, CaO , связующее, консервант, талловое масло, парафин.

Как уже неоднократно упоминалось [1, 2], одной из главных причин брака огнеупоров на основе CaO служит гидратация. Причем равновесие реакции гидратации CaO сдвинуто вправо вплоть до 560°C , и такая реакция активно протекает на этапе подогрева в любом печном агрегате, кроме вакуумной печи.

Механизм гидратации (точнее, гидроксирования) известки состоит в том, что вначале на поверхности CaO очень быстро образуется слой физически адсорбированной влаги, которая постепенно переходит в химически связанную воду, образуя с CaO вначале $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, а затем портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, удельный объем которого в 1,5 раза больше, чем CaO [3]. Под давлением кристаллизации портландита происходят растрескивание и разрушение изделий при хранении или при нагревании в процессе обжига до $900\text{--}1000\text{ K}$. Использование даже высокопрочных связующих на основе фенолоформальдегидных смол не гарантирует целостности изделия после формования и обжига, поскольку в нем остается физически адсорбированная вода; при этом компоненты связки, содержащие группы $(-\text{OH}, -\text{COOH})$, образуют портландит, реагируя с CaO .

Сопоставление расчетных данных с экспериментальными показывает, что на сегодняшний день для прессования известковых и/или известковопериклазовых огнеупоров оптимально использование связки-консерванта, содержащей 10–30 мас. % таллового неочищенного масла и 90–70 мас. % парафина, а также консерванта для готовых изделий (пропитывающий состав), содержащего 10 мас. % таллового масла и 90 % парафина.

Влагосодержание отходящих газов в печах, отапливаемых природным газом и соляровым маслом (или мазутом), показано на рис. 1. При 100°C влагосодержание в туннельной печи примерно в 5 раз больше, чем в камерной, при 500°C — в 7 раз больше. Следовательно, и скорость гидроксирования CaO , пропорциональная давлению паров воды, должна быть во столько же раз больше в туннельной печи, чем в камерной. Поэтому одной из главных причин возможного брака при обжиге изделий из CaO в туннельной печи, отапливаемой газом, служит гидроксирование CaO влагой отходящих газов. Гидрофобизирующие соли кальция и органических кислот из связки защищают сырец изделия от возможного гидратационного брака.

Второй причиной брака является неравномерное тепловое расширение твердой фазы сырца и связки. Ниже приведен расчет температурного интервала безопасного поведения системы твердая фаза – связка – поры, которая при нагревании расширяется. Температурные коэф-

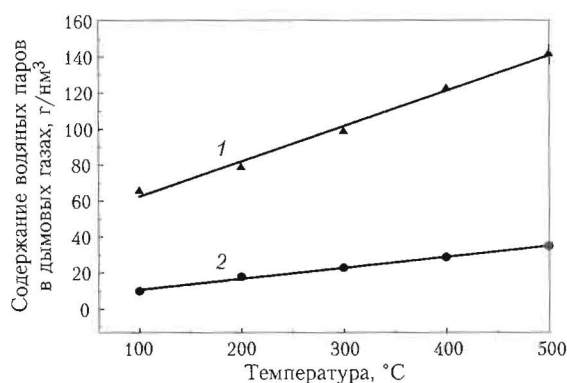


Рис. 1. Влагосодержание в зависимости от температуры атмосферы туннельной печи (1), работающей на газе, и горна (2), работающего на соляровом масле

фициенты линейного расширения твердой фазы и связки различаются. В частности, температурный коэффициент объемного расширения CaO β_{CaO} составляет около 3α , где $\alpha_{\text{CaO}} = 13 \cdot 10^{-6} - 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а парафина $\beta_{\text{пар}} \approx 3\alpha_{\text{пар}} \approx 1,5 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Следовательно, в результате большого расширения расплавленный парафин вначале будет заполнять поры, а затем испаряться с поверхности образца или выплавляться. Если скорость удаления парафина намного меньше, чем скорость его расширения, то давление его расширения, составляющее сотни мегапаскалей, может разрушить сырец, прочность которого не превышает единиц мегапаскалей. При этом чем меньше поры, выше плотность сырца и больше парафина, тем меньше скорость его удаления из сырца. Обычно для предотвращения разрушения сырца процесс удаления термопластичной связки ведут очень медленно, примерно со скоростью нагрева не выше $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ с выдержками при температуре немного выше температуры ее плавления. Для парафина это $67-70$, затем $150-170^\circ\text{C}$; наиболее длительная выдержка необходима вблизи температуры кипения ($190-200^\circ\text{C}$). Процесс удаления парафина производят в засыпке высокодисперсных порошков на пористых подставках.

Однако для крупных изделий из CaO такая технология оказалась малоприменимой из-за того, что в условиях печной атмосферы, особенно в печах, отапливаемых природным газом, в температурно-временном интервале удаления парафина наиболее интенсивно протекает гидроксидирование $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$, которое сопровождается увеличением объема примерно на 11 %. В результате этого сырец разрушается. До тех пор, пока парафин не заполнит все сообщающиеся открытые поры, разрушение сырца под влиянием расширения парафина не произойдет. В связи с этим целесообразно рассчитать температуру, при которой весь объем пор будет заполнен парафином.

При среднем гранулометрическом составе порошка CaO после прессования плотность сырца составляла $(2,6 \pm 0,05) \text{ г/см}^3$ (пористость 24 %) при содержании связки 5 мас. %. Таким образом, объем, занятый парафином, составит $0,24 - 0,11 = 0,13$, т. е. 13 % объема сырца. В ходе термического расширения парафина им будут заполнены все поры в том случае, когда его относительный объем $0,13 (1 + \beta_{\text{пар}}\Delta T)$ станет равным объему пор $0,24 (1 + \beta_{\text{см}}\Delta T)$, т. е. $0,24 (1 + \beta_{\text{см}}\Delta T) = 0,13 (1 + \beta_{\text{пар}}\Delta T)$, при $\beta_{\text{см}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\Delta T \sim 220^\circ\text{C}$, тогда $T = 20 + 220 = 240^\circ\text{C}$. Это значит, что уже при 240°C

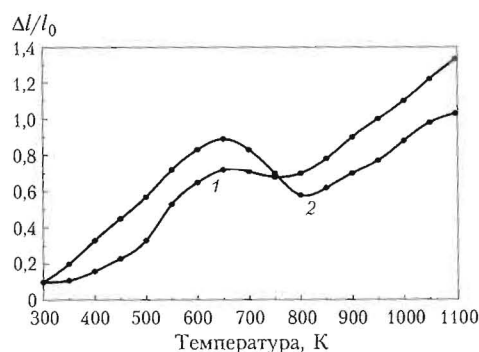


Рис. 2. Зависимость относительного расширения $\Delta l/l_0$ прессовок CaO с 5 мас. % связки, содержащей 20 % парафина и 80 % таллового масла (1), 90 % парафина и 10 % таллового масла (2)

парафиновая связка полностью заполнит поры. Выше 240°C (рис. 2) при скорости удаления парафина намного меньшей скорости его расширения парафин, возможно, начнет разрушать сырец. Если при нагревании парафин успевает удалиться хотя бы наполовину, то $\Delta T \approx 10^4^\circ\text{C}$. Это означает, что при содержании парафина около 2,5 мас. % он ни при каких условиях не сможет заполнить все поры и сырец останется целым.

Опасность разрушения резко возрастает с увеличением плотности сырца и содержания в нем высокодисперсной составляющей CaO , поскольку в последнем случае возрастают не только гидравлическое сопротивление и капиллярные силы, но и скорость гидроксидирования. С увеличением плотности сырца возрастает также гидравлическое сопротивление выходу связки, а объем пор для заполнения расширяющейся связкой уменьшается. И, наконец, одним из продуктов термического разложения гидрофобных соединений кальция (резинатов, пальмитатов и т. п.) служит CaCO_3 , образующийся с увеличением объема, что также может служить причиной растрескивания изделий, особенно на ранних стадиях обжига. Следовательно, основными причинами брака на ранней стадии обжига (до 400°C) изделий из CaO могут быть гидроксидирование CaO , расширение термопластичного связующего и образование CaCO_3 .

Устранение брака, судя по этим причинам, требует противоречивых условий. Для предотвращения гидроксидирования скорость нагревания должна быть как можно большей, доля тонкодисперсной составляющей — как можно меньшей, а относительная плотность изделия — как можно большей. Для предотвращения разрушения под действием расширения термопластичного связующего скорость нагревания должна быть как можно меньшей, изделие должно



Рис. 3. Температурный режим в туннельной печи цеха ОАО СОЗ при обжиге изделий без засыпки и в засыпке. Номер позиции кратен 6 ч

содержать как можно меньше тонкодисперсной составляющей CaO и относительная плотность его тоже должна быть как можно меньшей. Однако уменьшение содержания тонкодисперсной составляющей и относительной плотности в конечном итоге приводит к увеличению пористости обожженных изделий. Избежать брака из-за резкого расширения связующего при резком (а часто еще и скачкообразном) подъеме температуры в промышленной печи можно, применяя обжиг изделий в засыпке. Засыпка, во-первых, равномерно «отсасывает» на себя выделяющее-

ся из изделия связующее, а во-вторых, сглаживает неравномерности температурного поля в печи. Сравнительные температурно-временные режимы в туннельной печи ОАО «Семилукский огнеупорный завод» (ОАО СОЗ) при обжиге изделий без засыпки (т. е. когда образуется брак) и в засыпке (100 % без брака) показаны на рис. 3.

Библиографический список

1. **Гропянов, В. М.** Временные связки-консерванты для известковых и известково-периклазовых огнеупоров / В. М. Гропянов, Л. М. Аксельрод, А. В. Гропянов // Огнеупоры. — 1995. — № 3. — С. 18–21.
2. **Пат. 2101260 Российская Федерация.** Гидрофобизирующее связующее для производства огнеупоров / Гропянов В. М., Кузнецов Г. И., Аксельрод Л. М., Гропянов А. В. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 10 января 1998 г.
3. **Пат. 2167124 Российская Федерация.** Способ защиты от атмосферной гидратации клинкеров, содержащих свободный оксид кальция / Гропянов А. В., Гропянов В. М., Кабаргин С. Л. Зарегистрирован в государственном реестре изобретений 20 мая 2001 г. ■

Получено 28.01.09
© А. В. Гропянов, 2009 г.