

## Экспериментальное изучение устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров

Т. И. Щекина<sup>1</sup>, А. М. Батанова<sup>1</sup>, Е. Н. Граменицкий<sup>1</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>2</sup>, Т. А. Курбыко<sup>1</sup>, Е. В. Гусева<sup>1</sup>,  
Н. Н. Коротаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет

<sup>2</sup>ООО «ОгнеупорТрэйдГрупп»

[t-shchekina@mail.ru](mailto:t-shchekina@mail.ru), факс: 8 (495) 939 8889, тел.: 8 (495) 939 2040

*Ключевые слова:* хромитопериклазовый и хромитоуглеродистый огнеупор, расплавы шлака и никеля, реакционная зона, взаимодействие, взаимная диффузия компонентов.

**Ссылка:** Щекина, Т. И., А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий, Б. Н. Григорьев, Т. А. Курбыко, Е. В. Гусева, Н. Н. Коротаева (2011), Экспериментальное изучение устойчивости хромитопериклазовых и периклазоуглеродистых огнеупоров, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6102, doi:10.2205/2011NZ000232.

В лабораторных условиях проведено сравнительное изучение устойчивости хромитопериклазовых (Cr–Per) огнеупоров марки ХПТУ и периклазоуглеродистых (MgO–C) огнеупоров марки ПУ-9, применяемых в печах РНБ 5500 никелевого завода ЗФ ОАО «Норильский никель» к расплавам шлака и цветных металлов. В тигли, приготовленные из соответствующих огнеупоров, засыпали измельченный шлак вместе с металлом (никелем). Образцы нагревали до температуры 1500 и 1600° С и выдерживали в течение 12 часов и закачивали. После опытов образцы исследовали под оптическим и электронным микроскопами. Химический состав всех фаз изучали с помощью электронно-зондового энергодисперсионного микроанализатора на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (спектрометр INCA-Energy 350) кафедры петрологии МГУ.

Исходный хромитопериклазовый (Cr–Per) огнеупор состоит на 64 % из периклаза (Per), из 25% хромистой шпинели (Spl), из 7% монтичеллита (Mont) и 4% оливина (Ol). Периклазоуглеродистый (MgO–C) огнеупор состоит на ~ 80-85% из периклаза, ~ 5% монтичеллита и двухкальциевого силиката и ~ 10-15% углерода (данные в мол.%). Исследования под электронным микроскопом показали, что материал обоих типов огнеупоров в результате опытов приобретает зональное строение. Наблюдается резкое отличие образующейся зональности в Cr–Per и MgO–C огнеупорах на границе с расплавами шлака и металла, выраженное в мощности реакционных зон, их структуре, фазовом и химическом составе. В хромитопериклазовом огнеупоре мощность макроскопически видимой реакционной зоны составляет около 5–6 мм, в периклазоуглеродистом – менее 1 мм. В колонке взаимодействия Cr–Per огнеупора с расплавами шлака и никеля выделено 5 зон общей мощностью 30 мм. Граница первых двух зон устанавливается по первому обнаружению в огнеупоре Ni в количестве первых десятых процента. На протяжении I и II зон в огнеупоре возрастает содержание SiO<sub>2</sub> (на 5 мас.%) и FeO (на 7%) и убывает – MgO (на 17%) и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на 6%) . При этом Per и хромистая Spl подвергаются коррозии, убывает количество монтичеллита и увеличивается – оливина (от 4 до 12%). В периклазе сначала в небольших, а затем в значительных количествах начинает входить Ni (до 0.25 форм.ед.) и Fe (до 0.13 форм.ед.). Зерна шпинели окружаются каймами более глиноземистых и железитых шпинелидов, возникают и вновь образованные кристаллы Spl, а в периклазе образуются вставки Spl, содержащей, помимо хрома, Al, Fe и Ni. Граница между II и III зонами четко отбивается по смене парагенезиса фаз: периклаз исчезает, ассоциация Per+Spl+Mont+Ol сменяется на Spl+Ol+Glass, в котором шпинель резко преобладает. Стекло (Glass) присутствует в количестве около 10% и образуется в промежутках между кристаллами шпинели. Среди новообразованных шпинелидов III зоны преобладают кристаллы с высоким содержанием Al (Mg<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,09</sub>Co<sub>0,02</sub>)<sub>1,06</sub>(Al<sub>1,20</sub>Fe<sub>0,18</sub>Cr<sub>0,63</sub>)<sub>2,01</sub>O<sub>4</sub> с каймами более железистой шпинели, содержащей Ni и Co (Mg<sub>0,83</sub>Ni<sub>0,19</sub>Co<sub>0,04</sub>)<sub>1,06</sub>(Al<sub>0,50</sub>Fe<sub>0,97</sub>Cr<sub>0,37</sub>)<sub>1,84</sub>O<sub>4</sub> . В оливине также появляется Ni, и на протяжении зоны III увеличивается отношение Ni/(Mg+Ni) от 0,03 до 0,22. Парагенезис фаз в IV зоне отличается от зоны III уменьшением количества Ol (до 7%) и стекла (до 5%), еще большим преобладанием шпинели и изменением ее состава. В оливине возрастает отношение Ni/(Mg+Ni) до 0.36. Шпинелиды образуют зональные кристаллы двух типов: в первом типе центр зерен сложен хромисто-глиноземистой шпинелью, край – менее глиноземистой, но более никелистой шпинелью; во втором типе

## ЩЕКИНА И ДР.: ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫЕ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

наблюдается обратная картина. Кристаллы обоих типов шпинели обрастают фазой, отвечающей бунзениту  $\text{NiO}$  с небольшим содержанием  $\text{Mg}$  (до 0.1 ф.е.) и примесями  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Co}$ . Состав образующегося в огнеупоре стекла отвечает фонолиту ( $\text{SiO}_2$  – 56.2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19.5%,  $\text{MgO}$  – 1.0%,  $\text{CaO}$  – 1.8%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 4.7%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 11.8%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0.3%,  $\text{NiO}$  – 1.0%,  $\text{CoO}$  – 0.3%). В нем присутствуют мелкие кристаллы клинопироксена. В V зоне происходит кардинальное изменение фазового состава, т.к. она сложена практически нацело бунзенитом с небольшим количеством (около 10 мол.%) шпинелидов. В бунзените присутствует 86–90 мас. %  $\text{NiO}$ , 4–8 %  $\text{MgO}$ , по 2–3%  $\text{FeO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , т.е. он представляет собой твердый раствор с этими компонентами. Таким образом, при взаимодействии металлургических расплавов с хромитопериклазовым огнеупором наблюдается ярко выраженная, интенсивная взаимодиффузия компонентов, приводящая к выносу  $\text{Mg}$  и  $\text{Cr}$  и привносу в него  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ . Этот процесс вызывает коррозию огнеупора, приводящую к его разрушению.

В периклазоуглеродистом ( $\text{MgO-C}$ ) огнеупоре в отличие от хромитопериклазового зона активного взаимодействия с расплавами шлака и металла очень незначительная и составляет 0.5–1 мм. На протяжении всей колонки (от дна тигля до расплава) химический состав огнеупора остается практически неизменным по всем компонентам. Не наблюдается привноса ни кремнезема и других компонентов из шлака, ни никеля из металлического расплава. Фазовый состав огнеупора существенно изменяется лишь в непосредственной близости (1–0.5мм) к расплаву шлака: наряду с монтчеллитом и силикатом кальция, в нем появляется оливин и  $\text{MgAl}$ -шпинель. Обе эти фазы есть и в раскристаллизованном шлаке. Ни одна из исследованных фаз не содержит  $\text{Ni}$ . Очевидно, что такая индифферентность периклазоуглеродистого ( $\text{MgO-C}$ ) огнеупора к агрессивным металлургическим расплавам связана с присутствием углерода в его составе. Углерод препятствует взаимной диффузии компонентов между огнеупором и расплавами, действуя как антиоксидант. Мелкие частицы углерода, распределенные между фазами огнеупора и углеродистая пленка, обволакивающая зерна периклаза, препятствуют их смачиванию и, следовательно, взаимодействию с расплавами шлака и металла

Из результатов изучения вещественного состава и структуры огнеупоров следует вывод о значительно более высокой устойчивости периклазоуглеродистых огнеупоров к расплавам шлака и никеля в высокотемпературных условиях эксперимента по сравнению с хромитопериклазовыми и, следовательно, большей эффективности их применения при промышленном получении никеля.