

УДК: 669.162

**В.И.Большаков, А.С.Нестеров, П.И.Оторвин, Д.Н.Тогобицкая,
А.Ф.Хамхотько**

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДОМЕННЫМИ ШЛАКАМИ

Исследованы закономерности процессов ползучести и длительной прочности ферритно–перлитных сталей. Установлены закономерности изменения этих характеристик в зависимости от модельных параметров межатомного взаимодействия компонентов легирующей подсистемы общего состава.

Современное состояние вопроса.

Исследования физико–химических процессов взаимодействия огнеупоров со шлаками всегда находятся в центре внимания доменщиков, поскольку определяют сохранность футеровки доменных печей при длительной эксплуатации [1, 2]. Обстоятельный анализ службы огнеупоров доменной печи в условиях интенсивного ведения доменной плавки выполнен в конце 60–х годов XX столетия в работе [1]. Подчеркивая, что продолжительность кампании доменной печи определяется стойкостью огнеупорной кладки лещади и металлоприемника, авторы, тем не менее, основное внимание уделили стойкости огнеупорной кладки шахты, которая значительно ниже стойкости металлоприемника. Установлено, что разрушение огнеупорной кладки шахты доменной печи зависит от свойств огнеупоров, системы охлаждения футеровки, режима эксплуатации печи, воздействия щелочей, первичных шлаков, цинкита, сажистого углерода, хода печи, термических напряжений в кладке, истирания шихтой и других факторов. Рекомендовано для повышения стойкости футеровки шахты применять для кладки плотный высокообогащенный кирпич, изготовленный на основе высокосортного каолинового сырья с минимальным содержанием флюсующих окислов.

В работе [2] исследовано взаимодействие плавящихся блоков корундового, бакорового и каолинового составов с конечным доменным шлаком в восстановительной среде при 1400°C и литейным чугуном при 1500°C . Химический состав шлака (масс. %): SiO_2 – 38; CaO – 47; Al_2O_3 – 8; MgO – 3,1; MnO – 0,7; FeO – 0,5; S – 2,3. Состав чугуна (масс. %): $[\text{C}]$ – 3,3; $[\text{Si}]$ – 2,4; $[\text{Mn}]$ – 0,7; $[\text{S}]$ – 0,1; $[\text{P}]$ – 0,6; $[\text{Fe}]$ – 92,9. Составы огнеупоров представлены в табл.1. Устойчивость огнеупоров к воздействию конечного доменного шлака и чугуна авторы работы [2] оценивали по краевому углу смачивания θ , а также исследовали статическим и динамическим методами.

Сопоставление полученных результатов по смачиваемости огнеупоров с результатами статического метода (неподвижные образцы) и динамического метода (вращающиеся образцы) позволило авторам [2] сделать

вывод, что наилучшей устойчивостью к воздействию конечного доменного шлака и чугуна обладают блоки из плавяного бакора (с 33,57% ZrO_2), спеченные каолиновые огнеупоры и плавяный каолин. Корунд по стойкости авторы поместили на 4 месте, так как установлено, что в плавяном корунде взаимодействие со шлаком и чугуном происходит в более глубоких слоях, чем в плавяном бакоре, спеченных каолиновых огнеупорах и плавяном каолине.

С другой стороны, установлено, что корундовые огнеупоры значительно более устойчивы к воздействию шлаков, чем шамотные и муллитовые. При изменении состава алюмосиликатных огнеупоров от высококачественного шамотного к корундовому под действием доменного шлака, содержащего (масс.%): SiO_2 – 34,68; Al_2O_3 – 10,34; CaO – 47,3; MgO – 9,08; MnO – 2,44; FeO – 2,16, интенсивность растворения огнеупора в шлаке снижается в 4 раза [3].

Таблица 1. Характеристики огнеупоров [2]

Показатели	Плавяный белый корунд	Плавяный серый корунд	Плавяный бакор	Спеченный каолин	Плавяный каолин
Содержание масс.%					
SiO_2	2,55	2,55	13,16	52,21	47,66
Al_2O_3	96,26	96,26	51,0	44,05	49,16
TiO_2	0,33	0,33	0,02	1,71	1,81
Fe_2O_3	0,26	0,26	0,07	1,4	0
FeO	сл.	сл.	0	0	0,28
CaO	сл.	сл.	0,52	0,31	0,54
MgO	0	0	сл.	сл.	0,18
K_2O	0,54	0,54	1,53	0,22	0,08
Na_2O	0	0	0	0,20	0,04
ZrO_2	н/д	н/д	33,57	н/д	н/д
C	н/д	н/д	0,14	н/д	н/д
S	н/д	н/д	0,11	н/д	н/д
Пористость, %					
открытая	11,5	15,9	0,90	9,60	3,00
закрытая	3,40	0,60	1,30	6,10	0,60
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,32	3,14	3,91	2,31	2,80
Плотность, г/см ³	3,90	3,89	4,00	2,74	2,87
Предел прочности при сжатии, кГс/см ²	2010	608	4210	780	1080
Огнеупорность, °С	2020	2000	1770	1750	1770

Изложение основных материалов исследования.

Для изучения влияния первичных шлаков, щелочей и чугуна плотные каолиновые огнеупоры с открытой пористостью от 6 до 14% подвергали их воздействию в условиях восстановительной среды в присутствии кокса при температуре 1400 и 1500^oC [4]. Состав шлаков приведен в табл.2. Состав чугуна (масс. %): [C]=3,3; [Si]=2,4; [Mn]=7,0; [P]=0,6; [S]=0,12.

Установлено, что с понижением пористости огнеупоров с 14 до 6% и содержания FeO в шлаке с 26,7 до 0,5% глубина насыщения огнеупора расплавом, а следовательно и скорость его износа, уменьшается в 2,5 – 3 раза. Щелочи в виде Na₂CO₃ и K₂CO₃ оказывают более активное разрушающее воздействие на огнеупоры, чем шлак. При этом более агрессивны соединения натрия, который имеет меньший ионный радиус (0,98 Å), чем ион калия (1,33 Å). При снижении пористости каолинового огнеупора с 14 до 6% воздействие щелочей снижается в 3 раза. С уменьшением открытой пористости огнеупоров значительно снижается также интенсивность их взаимодействия с чугуном.

Таблица 2. Химический состав доменных шлаков

Шлак	Содержание, масс. %						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	S
Синтетический							
первичный 1	36,8	36,8	9,5	7,6	2,6	6,7	–
2	31,8	31,8	9,5	7,6	2,6	16,7	–
3	26,8	26,8	9,5	7,6	2,6	26,7	–
конечный 4	47,75	37,95	7,97	7,1	0,7	0,5	2,27

На основании полученных данных о комплексном воздействии на огнеупор жидких железистых шлаков, щелочей и чугуна авторы [4] сделали вывод о целесообразности применения в нижней части шахты, распаре, заплечиках верхней части горна доменной печи каолиновых огнеупоров с пористостью ниже 10%.

В работе [5] обстоятельно проанализирована зависимость шлакоразъедания огнеупоров от их пористости, установлена линейная корреляция между толщиной слоя шлакоразъедания и открытой пористостью, которая увеличивает поверхность контакта со шлаком, и показано, что при интенсификации тепловых процессов плотность огнеупора конкретного состава должна существенно увеличиваться.

Аналогичные результаты получены в работе [6] при выполнении комплексных исследований по воздействию на каолиновые огнеупоры в восстановительной среде щелочей и первичного доменного шлака основной состав CaO/SiO₂=1,0 состава (масс. %): SiO₂ – 24,5; Al₂O₃ – 7,6; CaO – 24,5; MgO – 1,4; MnO – 6; FeO – 25; K₂O – 7; Na₂O – 8; S – 0,9. В частности,

установлено, что с увеличением открытой пористости огнеупора с 3,8 до 16,7% глубина реакционной зоны при взаимодействии с парами щелочей Na_2O и K_2O возрастает в 1,5 раза, причем продукты реакции при воздействии Na_2O проникают в огнеупор более глубоко, чем при воздействии K_2O . С увеличением плотности каолиновых огнеупоров существенно возрастает их устойчивость к шлакоразъеданию (табл.3) и истиранию (табл.4). Плотные огнеупоры оказались также нечувствительными к воздействию CO при температурах 480–600⁰С. Однако термостойкость огнеупоров с пористостью 6% оказались ниже в 2 раза по сравнению с огнеупорами, имеющими открытую пористость 12%. Поэтому авторы [6] считают, что наиболее эффективными являются огнеупоры с открытой пористостью 8–12%.

Таблица 3. Шлакоразъедание каолиновых огнеупоров первичным шлаком

Открытая пористость огнеупоров, %	Площадь пропитки шлаком, см ² , при температуре, ⁰ С		
	1300	1400	1500
4	0,2	0,6	3,5
8	0,8	1,6	5,1
12	1,5	3,0	7,7
16	4	5,8	н/д

Таблица 4. Истирание каолиновых огнеупоров

Открытая пористость огнеупоров, %	Истирание, %, за время, час.		
	1	2	4
6,4	1,0	1,9	2,5
7,4	1,5	2,2	3,0
9,1	2,0	3,0	3,7
12,0	3,0	3,9	9,1

Влияние одного из вышеназванных химических реагентов, а именно окиси углерода CO , изучено в работе [7], где показано, что разрушение огнеупорных изделий под воздействием CO происходит в основном за счет механического воздействия (внутреннего давления), возникающего при отложении сажистого углерода в порах. Наиболее интенсивное разложение CO и отложение сажистого углерода происходит в интервале температур 450–600⁰С. Основным фактором, влияющим на стойкость, является открытая пористость, так как она способствует проникновению CO внутрь огнеупора и разрушению (шелушению) поверхности, которое постепенно распространяется внутрь изделия. Оценка потери веса образцов различных стойкими из них являются высокоглиноземистые огнеупоры.

Так как одной из основных причин разрушения футеровки шахты доменной печи в зоне наибольшего износа охлаждаемой области является химическая коррозия за счет воздействия первичного доменного шлака на футеровку [8, 9], в работе [10] изучали механизм коррозии алюмосиликатных огнеупоров первичным доменным шлаком состава (масс. %): SiO_2 – 31,4; Al_2O_3 – 14,11; CaO – 33,29; MgO – 7,1; Fe_2O_3 – 3,63; K_2O – 5,2; Na_2O – 5,06. В качестве огнеупорных материалов использовали: муллит, корунд, кварцит и огнеупорные материалы, применяемые для изготовления футеровки и ее ремонта в охлаждаемой зоне шахты промышленных доменных печей – доменный огнеупор марки ШПД-41 и алюмосиликатный торкрет-бетон с использованием высокоглиноземистого цемента.

Таблица 5. Потери веса в атмосфере CO

Огнеупор	Открытая пористость, %	Потери веса, %
Шамот	24	0.406
Динас	23	0.32
Хромомагнетит	23	0.25
Высокоглиноземистый (80% Al_2O_3)	18	0.21

Установлено, что в контакте корунда с первичным доменным шлаком взаимодействие практически не происходит, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и наиболее интенсивно кварцит SiO_2 взаимодействуют с первичным доменным шлаком, образуя новые соединения, что подтверждается термодинамическим анализом. Краевые углы смачивания огнеупоров первичным доменным шлаком при 1250–1300⁰С составляют для корунда – 32–34⁰, муллита – 25⁰, кварцита – 14⁰. Из этих данных авторами [10] сделан вывод, что для футеровки нижней части шахт доменных печей следует применять огнеупоры с минимальным содержанием SiO_2 , например, высокоглиноземистые (до 99% Al_2O_3).

В работе [11] проанализированы основные причины износа огнеупоров в шахте доменной печи. Износ футеровки шахты доменной печи представляет собой четырехстадийный сложный циклический процесс, включающий насыщение огнеупорной кладки твердыми, жидкими и газообразными компонентами, разложение муллита и образование легкоплавких соединений и стекла калиофилитового ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и нефелинового ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) составов, растворение новообразований и истирание продуктов реакции шихтой. Нестабильные условия эксплуатации доменных печей еще в большей степени усложняют механизм разрушения огнеупорной кладки.

С целью придания высокой конструкционной стойкости при высоких температурах и нагрузках в течение длительного времени, хорошей стойкости к химическому воздействию шлаков, щелочей, восстановительных

газов и других реагентов, а также высокого сопротивления истиранию рекомендовано для футеровки шахты, заплечиков, распара и верхней части горна применять плотные каолиновые огнеупоры с открытой пористостью 8–12%, а для отдельных элементов доменной печи – каолиновые плавленолигитые блоки с открытой пористостью около 3%.

Огнеупоры в металлоприемнике и нижней части шахты доменной печи, где происходит интенсивная конвекция шлака, подвергаются наиболее активному его коррозионному воздействию. В этой связи значительный интерес представляют результаты исследований стойкости различных огнеупоров в шлаковом потоке, представленных в работе [12]. Конвекцию жидкого шлака со скоростью 130 см/мин при температуре 1500–1550⁰С воспроизводили вращением образца огнеупора размерами 30x20x5 мм в расплаве шлака, помещенном в графитовом тигле в электропечь с графитовым сопротивлением. Образец закрепляли в графитовом стержне. Для предохранения графитовой ячейки от сгорания в печи создавали нейтральную атмосферу подачей высушенного и очищенного от O₂ азота. Разрушение огнеупоров за определенный промежуток времени оценивали по уменьшению массы и визуально. Составы исследованных высокоосновных шлаков, аналогичных доменным, представлены в табл.6, результаты испытаний – в табл.7.

Таблица 6. Характеристики шлаков

Номер шлака	Содержание, масс. %				CaO
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
1	51,54	30,76	13,51	4,19	1,8
2	50,86	27,29	16,25	5,60	2,0
3	50,12	24,09	20,47	5,32	2,2

Таблица 7. Шлакоустойчивость огнеупоров при 1500–1550⁰С в течение 1 часа

Огнеупор	Потеря веса в шлаке, %		
	№1	№2	№3
Магнезитовый	36,2	н/д	н/д
Высокоглиноземистый (45–60% Al ₂ O ₃)	65,5	н/д	н/д
Высокоглиноземистый ВГК–2	38,0	н/д	н/д
Муллитовый	80,0	н/д	н/д
Бакор – 33	16,1	29,7	31,4
Карборундовый	2,92	2,17	5,45*
Карборундовый на нитридной связке	0,95	0,35	0,80
Углеродистый	2,06	2,15	1,5
Хромомagneзитовый	86,0	н/д	н/д
Циркониевый	8,0	7,37	7,85
Плавленная окись магнезия	7,45	11,8	19,2

Примечание: * – образец скалывался при испытании.

Приведенные в работе [12] данные свидетельствуют о том, что конвекционное воздействие шлака на огнеупоры является главной причиной их ускоренного разрушения. Стойкость высококачественных огнеупоров: хромомagneзитового, муллитового, высокоглиноземистых и магнезитового – крайне низкая. Средняя шлакоустойчивость – у багора – 33, циркониевого огнеупора и плавленной окиси магния. Причем разрушение окисных огнеупоров при повышении основности шлака сильно увеличивается. Противостоять конвектирующему шлаку при 1500–1550⁰С смогли только карборундовые, карборундовые на нитридной связке и углеродистые огнеупоры. Основность шлака на их стойкость практически не влияет.

Следует отметить, что сравнительно высокая стойкость углеродистого огнеупора объясняется его плохой смачиваемостью шлаками типа конечных доменных и высокой огнеупорностью при условии защиты от окисления. Именно этим объясняется также использование углерода (графита) для изготовления деталей приборов, работающих при высоких температурах, как в настоящем исследовании [12].

В современных условиях используется комбинированная футеровка металлоприемника. Внутренний стакан выполняется из алюмокарборундового огнеупора, а наружная часть – углеродистая [13]. Материал стакана устойчив к воздействию щелочей, цинка, шлака. Так как изотерма конденсации щелочей и цинка смещается в зону керамического стакана, то углеродистая часть защищена от химической коррозии, и образование хрупкого слоя под поверхностью углеродистой кладки не происходит.

Рассмотрим факторы, определяющие коррозионную активность шлаков. Коррозионному воздействию шлака на огнеупор предшествует смачивание, прилипание и пропитка огнеупора этим шлаком, то есть проникновение шлакового расплава вглубь огнеупора.

Глубина проникновения (пропитки) шлака в пористый огнеупор определяется из уравнения [14]:

$$x = \sqrt{k \tau} \quad (1)$$

или после расшифровки константы скорости k

$$x = \sqrt{\frac{9,81 \cdot 10^2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{2 \cdot \eta} \cdot r \cdot \tau}, \quad (2)$$

где x – глубина пропитки, мм;

k – константа скорости пропитки;

τ – время воздействия расплава, сек;

r – радиус пор, м;

σ – поверхностное натяжение шлака, н/м;

θ – угол смачивания огнеупора шлаком, град.;

η – вязкость расплава, Па·с.

При изменении температуры наиболее существенно изменяются вязкость и краевой угол смачивания. Изменения поверхностного натяжения

пропитывающей жидкости и размера пор невелики и не могут существенно изменить скорости пропитки. С изменением основности шлаков вязкость также изменяется намного более существенно, чем поверхностное натяжение. Так, по данным Попеля С.И. с соавторами [15] с увеличением доли SiO_2 в шлаке с 20 до 35% поверхностное натяжение уменьшилось всего на 15%, а вязкость увеличилась в несколько раз.

Разъедание огнеупоров шлаком является результатом воздействия двух процессов: коррозии и эрозии. Коррозия – чисто химическое взаимодействие огнеупора и шлака. Эрозия – механическое истирание футеровки движущимся шлаком или твердыми частицами. Оба эти процесса интенсифицируют друг друга. Разъедание зависит от ряда факторов: состава огнеупора и его структуры (плотности, пористости, газопроницаемости); состава и свойств (прежде всего – вязкости) шлака; условий воздействия шлака (статическое, динамическое).

При воздействии вязких шлаковых расплавов процесс растворения огнеупора лимитируется скоростью диффузии и в неподвижном шлаке соответствует закону Нернста [16]:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{D}{\delta} S (C_n - C_\tau) \quad (3)$$

После подстановки значения коэффициента диффузии по формуле Эйнштейна [17]:

$$D = \frac{R T}{6 \pi r N \eta} \quad (4)$$

получаем выражение Нернста–Эйнштейна для скорости изменения концентрации огнеупора в шлаке:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{R S T}{6 \pi N r \eta \delta} (C_n - C_\tau) \quad (5)$$

где $\frac{dc}{d\tau}$ – скорость растворения огнеупора, кг/сек ;

R – газовая постоянная, $\frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{(\text{ккмол} \cdot \text{К})}$;

N – число Авогадро, $1/\text{кмоль}$;

S – поверхность огнеупора (включая поры и шероховатость), смоченная расплавленным шлаком, м^2 ;

T – абсолютная температура, $^\circ\text{К}$;

r – радиус диффундирующих частиц огнеупора и шлака, м ;

η – вязкость шлака, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

C_n – концентрация насыщения шлака растворившимся огнеупором при данной температуре, кг/м^3 ;

C_τ – концентрация огнеупора в шлаке в момент времени τ , кг/м^3 ;

δ – толщина диффузионного слоя, т.е. пленки шлака на огнеупоре, в которой концентрация падает от C_n до $C=0$, м .

Этой формулой сложно пользоваться для непосредственного вычисления скорости растворения огнеупора в шлаке, так как величины S , r и δ не поддаются прямому определению, но она позволяет анализировать все факторы, влияющие на процесс разъедания огнеупора шлаком.

Основным фактором, существенно влияющим на процесс разъедания, является температура. Она входит в числитель, и резко (в логарифмической зависимости) влияет на изменение вязкости, а также существенно изменяет величину C_n . Практически повышение температуры на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ может усилить процесс шлакоразъедания на $20\text{--}30\%$ и более.

Другим важнейшим фактором, определяющим интенсивность шлакоразъедания, является состав огнеупора и шлака. О шлакоустойчивости огнеупора нельзя говорить определенно, а лишь по отношению к определенному шлаку. Составы огнеупора и шлака определяют величину C_n . Для близких по составу огнеупора и шлака значение C_n мало, насыщение наступает быстро, и шлакоразъедание невелико.

Чем больше расходятся по своей химической природе огнеупор и шлак, тем ниже устойчивость огнеупора по отношению к воздействию данного шлака. Отсюда возникло известное правило подбора огнеупоров в металлургии, согласно которому для «кислого» шлака подбирают «кислый» огнеупор, а для «основного» – «основной».

Таким образом, коррозионная активность шлаков по отношению к огнеупорам обусловлена их свойствами, которые в свою очередь зависят от химического состава шлаков. При этом немаловажное значение имеет также состав огнеупоров и их свойства (пористость, плотность, газопроницаемость, огнеупорность, смачиваемость шлаками и др.). Так, углеродсодержащие огнеупоры практически не смачиваются шлаками и слабо взаимодействуют с ними, что определило их использование наряду с высокоглиноземистыми огнеупорами при футеровке металлоприемника доменных печей.

В реальных условиях доменного производства основными материалами для футеровки шахты доменной печи остаются изделия марок ШПД 39, 41, 43, поэтому с точки зрения увеличения длительности кампании и безопасности эксплуатации доменных печей в текущих условиях, актуальной является проблема оценки коррозионной активности первичных расплавов из различных материалов и разработка приемов загрузки шихтовых материалов, в периферийную зону доменных печей, обеспечивающих сохранение кладки шахты доменной печи.

В соответствии с этим, в Институте черной металлургии НАН Украины проведены исследования процессов взаимодействия первичных, промежуточных и конечных шлаковых и металлоуглеродистых расплавов из железорудных материалов различного состава текущего производства с огнеупорами марки ШПД в исходном состоянии, а также, извлеченных из доменной печи № 6 комбината ОАО «Криворожсталь» [18].

По условиям эксперимента предварительно восстановленный, в соответствии с ГОСТ 21707–76, железорудный материал загружается в графитовый тигель между подложками из испытываемых огнеупорных оксидных материалов и вводится в разогретую до 1200°C печь в зону равномерных температур. К образцу прилагается нагрузка $0,2 \text{ кг/см}^2$. При достижении заданной температуры, исследуемый комплексный образец выдерживается в изотермических условиях при заданных температурах в течении 60 минут после чего охлаждается. Нагрев, выдержка и охлаждение проводятся в инертной атмосфере. Затем производится визуальная оценка сечения зоны взаимодействия, замеряются глубины проникновения расплава в огнеупорный материал, оценивается толщина контактной зоны и проводится петрографический спектрометрический анализ.

В таблицах 8 и 9 представлена часть результатов исследований взаимодействия первичных шлаковых расплавов с футеровочными материалами и проведена ранжировка железорудных материалов по их агрессивности к оксидной кладке доменной печи.

Из таблицы 9 и рисунков 1–5 видно, что для различных интервалов температур $1340\text{--}1380^{\circ}\text{C}$ зона взаимодействия огнеупорного оксидного материала с расплавом из высокоосновного агломерата НКГОК–2 ограничивается внедрением последнего на глубину 1–2 мм. Толщина реакционной зоны составляет 0,2–0,3 мм. При проплавке агломерата местного производства основностью 1,15 ед. глубина проникновения расплава в огнеупорный материал составляет 2–3 мм, а толщина контактной зоны увеличивается до 0,25–0,40 мм (рис. 5). Предварительными исследованиями на инфракрасном спектрометре определено, что шлак на контакте с огнеупором в основном представляет собой криптокристаллическую массу с кристаллами анортита $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, магнетита $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и геденбергита $\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Mg})\cdot\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.



Рис.1. Сечение зоны взаимодействия агломерата осн. 1.15 ед. с исходным футеровочным материалом

Шлак обогащенный внедряется на глубину 4–5 мм. Расплав из смеси агломерата КГМК (80%, 90%) и шлака обогащенного (20%, 10%) внедряется в футеровку на глубину 1–2 и 3–4 мм соответственно. При более низких температурах взаимодействие расплава из агломерата НКГОК–1 и НКГОК–2 не зафиксировано. При взаимодействии расплавов шлака обогащенного и агломерата

КГМК с оксидной футеровкой глубина проникновения расплава составила 1–3 мм.



Рис.3. Сечение зоны взаимодействия агломерата осн. 1.15 ед с футеровочным материалом из охлаждаемой зоны

Рис.2. Сечение зоны взаимодействия агломерата осн. 1.15 ед с футеровочным материалом из неохлаждаемой зоны



Рис.4. Сечение зоны взаимодействия смеси (80% агломерата осн. 1.15 ед + 20% шлак обогащенный) с исходным футеровочным материалом

Рис.5. Сечение зоны взаимодействия смеси (90% агломерата осн. 1.15 ед + 10% шлак обогащенный) с исходным футеровочным материалом



Высокозакисный расплав из частично – восстановленных окатышей в зоне температур 1300–1350⁰С проникает на глубину 1–2 мм, контактная зона 0,2–0,4 мм. При более высоких температурах агрессивность высокозакисного расплава возрастает, глубина проникновения в этом случае возрастает до 6–12мм. В результате взаимодействия расплава с частицами шамота образуется стекловидный

непрозрачный монолит. Толщина контактной зоны при этом составляет 2–6 мм. Происходит взаимное растворение шлака и огнеупора. Спектрометрические исследования показывают, что основной компонент – алюмосиликатное стекло и кристаллы муллита.

Проведенные исследования показывают, что часть материалов текущего потребления комбината ОАО «Криворожсталь» агрессивна по отношению к футеровке шахты доменной печи. Максимальное взаимодействие первичных шлаковых расплавов с шамотом характерно для расплавов из окатышей СевГОК, затем, по мере убывания, из шлака обогащенного и агломерата местного производства. Расплавы из агломерата НКГОК–1 и НКГОК–2 не взаимодействуют с футеровкой ШПД–39, 41, 43 в температурном диапазоне 1280–1340⁰С. При температурах 1350–1380 глубина проникновения расплава в шамот составляет 1–2 мм.

В связи с этим программой загрузки доменных печей комбината ОАО «Криворожсталь» предусмотрено формирование столба шихты таким образом, чтобы содержание закиси железа в первичных шлаковых расплавах, контактирующих с футеровкой шахты печи не превышало 15–20%. Это может быть достигнуто при загрузке в периферийную зону доменной печи агломерата НКГОК–1 или НКГОК –2, либо смеси агломерата и окатышей доля которых в периферийной зоне не должна превышать 10–15%.

Таблица 9. Результаты проплавки агломерата НКГОК–1 и НКГОК–2, шлака обогащенного, окатышей СевГОК и их смесей

Наименования материала, образующего расплав в высокотемпературной зоне доменной печи	Глубина проникновения расплава в огнеупорный материал (мм)					
	ШПД–39 исх.		ШПД–39 неохл.зона	ШПД–41		ШПД–43
	диапазон температур, ⁰ С					
	1300– 1350	1340 – 1380	1300– 1350	1300– 1380 (1320)	1340– 1380 (1350)	1340– 1380 (1350)
Агломерат НКГОК–2	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1–2	н.д.
Агломерат НКГОК–1	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1–2	н.д.
Агломерат КГМК	2–4	3–5	1–3	1–3	2–3	н.д.
Шлак обогащенный	2–4	4–6	3–5	1–3	4–5	3–4
Окатыши СевГОК	н.д.	н.д.	н.д.	1–3	6–12	4–8
Смесь:80% агл.КГМК+20% шлак обогащенный	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1–2	н.д.
Смесь:90% агл.КГМК+10% шлак обогащенный	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	3–4	н.д.

Таблица 8. Экспериментальные показатели качества железорудных материалов, прошедших восстановительно–тепловую обработку

№ п/п	Наименование железорудных материалов	Химический состав, %								Высокотемпературные свойства							
		Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	$\frac{CaO}{SiO_2}$	X _{0,5} , %	R ₈₀₀ , %	R ₁₀₅₀ , %	T ₄₅ , °C	T _{нф} , °C	FeO _{нм}	SiO _{2нм}	CaO _{нм}
1	Агломерат НКГ ОК–1	53,88	11,37	12,25	9,40	1,46	1,24	0,08	1,30	15,3	31,6	75,4	1240	1360	13,6	32,93	37,96
2	Агломерат КТМК	53,59	15,05	11,82	10,24	1,36	1,10	0,37	1,15	12,2	32,6	64,8	1220	1330	18,8	34,22	36,75
3	Окатыши СевГ ОК	60,13	1,59	3,92	9,15	0,45	0,53	0,09	0,49	7,4	40,5	76,1	1230	1340	43,6	27,1	24,59
4	Агломерат НКГ ОК–2	54,13	9,61	11,85	9,37	1,53	1,16	0,97	1,27	12,1	36,8	67,27	1285	1370	16,6	33,5	38,1
5	Средневзвешенная смесь НКГ ОК–2 70%+ОкСевГ ОК 30%	55,93	4,20	9,47	9,30	1,21	0,97	0,71	1,04	н.д.	н.д.	н.д.	1260	1355	28,6	34,0	35,86
6	Кусковая руда (КР)	45,39	–	0,04	25,84	–	–	–	0,001	н.д.	н.д.	н.д.	1360	1420	42,0	56,0	0,20
7	Шлак обогащения(ШО)	42,1	13,2	21,1	14,7	0,5	4,2	5,6	1,64	н.д.	н.д.	н.д.	1320	1380	16,0	28,2	47,6
8	Средневзвешенная смесь КР 80%+ШО 20%	44,73	–	4,252	23,61	–	–	–	0,33	н.д.	н.д.	н.д.	1320	1360	34,2	39,2	18,0
9	Средневзвешенная смесь КР 70%+ШО 30%	44,40	–	6,358	22,50	–	–	–	0,49	н.д.	н.д.	н.д.	1315	1355	32,8	34,0	22,1

X_{0,5} – содержание фракции 0–0,5 мм (ГОСТ 19575–84); R₈₀₀ – степень восстановления (ГОСТ 19575–84);

R₁₀₅₀ – степень восстановления (ГОСТ 21707–76); T₄₅ – температура потери газопроницаемости слоя;

T_{нф} – температура начала фильтрации жидких фаз через коксовую насадку; FeO_{нм} – содержание FeO в первичном шлаке;

SiO_{2нм} – содержание SiO₂ в первичном шлаке; CaO_{нм} – содержание CaO в первичном шлаке.

Вторым направлением расчетно–аналитических исследований было определение характера взаимодействия конечных доменных шлаков с футеровкой печи.

В доменной практике стремятся поддерживать вязкость конечного шлака в интервале 0,2–0,5 Па·с. При этом оптимальной является величина $\eta=0,3$ Па·с [19]. Увеличение вязкости более 0,5 Па·с существенно замедляет диффузионную подвижность и взаимодействие в шлаковом расплаве, что ведет к уменьшению серопоглотительной способности шлака и, следовательно, к увеличению содержания серы в чугуне. С другой стороны, уменьшение вязкости ниже 0,2Па·с значительно увеличивает диффузионную поверхность и коррозионную активность шлака, что приводит к усиленному износу футеровки, особенно при накоплении в печи щелочей (K_2O , Na_2O), как следует из данных [20]

Работами Андропова В.Н., Нестеренко С.В. [21], Чернова Н.И., Сафиной Л.А. [22] показана роль поверхностного натяжения доменных шлаков, которое определяет условие контакта взаимодействующих фаз и скорость их взаимодействия. В частности, показано, что серопоглотительная способность шлаков увеличивается при уменьшении их поверхностного натяжения, что подчеркивает диффузионный характер взаимодействия в шлаковом расплаве. Однако для повышения серопоглотительного потенциала доменных шлаков необходимо увеличивать их основность, что способствует увеличению поверхностного натяжения, а это в свою очередь не только ухудшает условия десульфурации, но и повышает адгезию (прилипание) шлака к огнеупору и глубину пропитки шлаком огнеупора, то есть усиливает коррозионную активность шлака и износ футеровки. Изложенное свидетельствует о важности прогноза свойств доменных шлаков не только для оптимизации качества чугуна, но и для повышения стойкости огнеупорной футеровки.

Используя подход к описанию структуры шлаков на основе параметров межзатомного взаимодействия, представленный в работе [23] и исходные данные о вязкости натуральных доменных шлаков заводов Украины, сконцентрированные в банке данных «Металлургия», нами разработана модель для расчетного прогнозирования вязкости доменных шлаков в зависимости от их состава, «свернутого» через параметры взаимодействия, и температуры [24]:

$$\eta = f(\Delta e, \rho, \rho^2, 1/T), \text{ Па} \cdot \text{с}, \quad (6)$$

где Δe – химический эквивалент шлака, ρ – стехиометрия шлака, T – температура, $^{\circ}C$.

Эта модель описывает семейство парабол при различных температурах. В частности, при температуре $1500^{\circ}C$, соответствующей выпуску переловного чугуна, вязкость 0,3 Па·с обеспечивают шлаки со стехиометрией $\rho \approx 0,715$, которая в реальных условиях ОАО «Криворожсталь» соответствует основности шлака $CaO/SiO_2 \approx 1,22$. Эти шлаки являются оп-

тимальными с точки зрения вязкости, имеют хорошую серопоглощающую способность и обеспечивают получение чугуна высокого качества.

При повышении стехиометрии (и основности) шлаков их серопоглощающий потенциал увеличивается, но при этом усиливается гетерогенность шлаков и существенно возрастает их вязкость. С точки зрения коррозионной активности шлаков это хорошо, так как с ростом вязкости она будет уменьшаться, однако чрезмерно густой шлак препятствует нормальной фильтрации чугуна, загромождает горн, резко ухудшает ход печи и может привести к аварии на выпуске.

При понижении стехиометрии (и основности) шлаков до величины $\rho \approx 0,7$ их вязкость снижается, одновременно снижается серопоглощающий потенциал более «кислых» шлаков, несмотря на повышение диффузионной подвижности. Зато резко возрастает коррозионная активность шлаков по отношению к футеровке. Переход в область «кислых» шлаков со стехиометрией $\rho \approx 0,66-0,68$ снова увеличивает их вязкость, однако работа на таких шлаках в условиях высокосернистого сырья на заводах Украины неприемлема.

Таким образом вязкость шлаков $\eta \approx 0,3$ Па·с является оптимальной как с точки зрения получения качественного чугуна, так и с точки зрения минимизации коррозионной активности шлаков и повышения стойкости огнеупорной футеровки доменной печи.

Для прогнозирования поверхностного натяжения доменных шлаков в зависимости от состава, «свернутого» через параметры взаимодействия и температуры разработана модель [24]:

$$\sigma = f(\Delta e, \rho, T), \text{ мН/м} . \quad (7)$$

За основу приняты экспериментальные данные [21], охватывающие диапазон составов реальных шлаков заводов Украины в температурном диапазоне, который соответствует реальным условиям доменной плавки. Диапазон изменения величин σ от состава и температуры не столь существенный, как в случае вязкости. В практике отсутствуют рекомендации о конкретной предпочтительной величине поверхностного натяжения доменных шлаков. Поэтому, как было отмечено выше, в соответствии с рекомендациями [21, 22] предпочтительным является снижение величин σ с целью улучшения кинетических условий десульфурации. Это будет также способствовать снижению адгезии (прилипания) шлаков к огнеупорам и, следовательно, уменьшению коррозионной активности шлаков. В условиях меткомбината «Криворожсталь» оптимальный по вязкости шлак имеет на выпуске поверхностное натяжение на уровне $\sigma_{1500} \approx 430$ мН/м.

Выводы.

Выявлены основные факторы, влияющие на стойкость огнеупоров. В качестве критериев, характеризующих устойчивость огнеупоров предложено использовать – показатели пористости, кажущейся плотности, предела прочности при сжатии, огнеупорности.

При температурах 1350–1400⁰С лимитирующим звеном стойкости кладки доменной печи может быть зона взаимодействия между первичным высокозакисным расплавом и традиционными оксидными огнеупорами.

Содержание железа в первичных шлаковых расплавах из материалов, проплавляемых на КГГМК, изменяется в пределах от 13% до 46%. Экспериментально получены данные, подтверждающие, что уровень содержания FeO в первичных шлаковых расплавах, контактирующих с футеровкой печи не должен превышать 15–20%. Это может быть обеспечено рациональным режимом загрузки шихтовых материалов в периферийную зону доменной печи.

Коррозионная активность шлаковых расплавов по отношению к огнеупорам определяется их свойствами: вязкостью, смачиваемостью, поверхностным натяжением. При этом роль вязкости является решающей. «Свертка» информации о составе шлаков и огнеупоров с использованием интегральных модельных параметров позволяет с удовлетворительной для практических целей точностью прогнозировать взаимодействие в системе шлак–огнеупор.

В реальных условиях доменной плавки оптимизация химического состава и свойств первичных, промежуточных и конечных доменных шлаков, контактирующих с футеровкой доменной печи, обеспечивает их минимальную коррозионную активность и получение качественного чугуна.

1. *О службе* огнеупоров в шахте доменной печи./В.Н.Питак, Е.А.Гиньяр, Б.И.Левитанский, Г.Я.Рутковский //Огнеупоры. –1968. –№7. –С.28–37.
2. *Исследование* взаимодействия плавящихся огнеупоров с доменным шлаком и чугуном./Н.В.Питак, Р.С.Шуляк, Р.М.Федорук и др. //Огнеупоры. –1977. –№12. –С. 35–41.
3. *Устойчивость* огнеупоров к воздействию основных электросталеплавильных шлаков. /Д.С.Рутман, М.Н.Кайбичева, Ю.С.Торопов и др. //Огнеупоры. –1970. –№5. –С. 41–44.
4. *Исследование* процессов взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с доменным шлаком и чугуном./ Н.В.Питак, Р.С.Шуляк, Р.М.Федорук и др. //Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. (Отраслевой сборник научных трудов ГИО). –Ленинград. –1978. –С. 39–45.
5. *Кайнарский И.С., Десярева Э.В.* О зависимости шлакоразъедания огнеупора от пористости. //Огнеупоры. –1971. –№10. –С. 37–39.
6. *Питак Н.В., Шуляк Р.С., Жукова З.Д.* Некоторые факторы, определяющие стойкость шахт доменных печей. //Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. (Отраслевой сборник научных трудов ГИО). –Ленинград. –1978. –С.16–21.
7. *Цибин И.П.* Исследование стойкости огнеупорных изделий к окиси углерода. //Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. (Отраслевой сборник научных трудов ВИО). –Ленинград. –1978. –С. 78–82.
8. *Хилькевич Ф.А., Базилевич С.В., Лазарев Б.П.* Улучшение стойкости кладки доменных печей. //Сталь. –1956. –№12. –С. 106–107.

9. *Влияние синтетического первичного шлака на разрушение каолиновых огнеупоров шахт доменных печей.* / Р.С.Шуляк, Н.В.Питак, Р.М.Федорук и др. //Огнеупоры. –1980. –№1. –С. 37–42.
10. *Сорокин И.Н., Фрейденберг А.С.* Механизм коррозии алюмосиликатных материалов первичным доменным шлаком. //Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. (Сборник научных трудов ГИО). –Ленинград. –1981. –С.36–39.
11. *Питак Н.В.* Основные причины износа огнеупоров в шахте доменной печи и пути повышения их стойкости. //Огнеупоры. –1980. –№4. –С.41–45.
12. *Катков О.М., Седых И.М.* Определение стойкости огнеупоров в шлаковом потоке. //Огнеупоры. –1967. –№8. –С. 53–58.
13. *Выбор футеровки лещади и горна ДП №4 Магнитогорского меткомбината.* /В.Л.Терентьев, Б.Г.Овсянников, А.Н.Никифоров и др. //ОАО «Черметинформация». Бюллетень «Черная металлургия». –2004. –№10. –С. 42–45.
14. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. –М.: Металлургия, 1982. –208 с.
15. *Попель С.И., Шерстобитов М.А., Царевский Б.В.* //В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик. Кабардино–Балкарское книж. издат., 1965. –С.550–557.
16. *Залкинд И.Я., Троянкин Ю.В.* Огнеупоры и шлаки в металлургии. –М.: Металлургиздат, 1964. –288 с.
17. *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение. –М.: ОНТИ. –1936.
18. *Нестеров А.С., Большаков В.И.* Взаимодействие первичных шлаковых расплавов с оксидными огнеупорными материалами доменного производства //Металлургическая и горнорудная промышленность. –2005. –№1. –С.8–11.
19. *Свойства жидких доменных шлаков.* / В.Г.Воскобойников, Н.Е.Дунаев, А.Г.Михалевич и др. –М.: Металлургия, 1975. –184 с.
20. *Гладков Н.А., Николаев С.А., Будник Л.Г.* Влияние щелочей на процесс доменной плавки //Металлургическая и горнорудная промышленность. –2004. –№2. –С.12–14.
21. *Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В.* Жидкие металлы и шлаки. –М.: Металлургия. –1977. –128 с.
22. *Сафина Л.А., Чернов Н.И.* Влияние состава, вязкости, поверхностного натяжения доменного шлака на его обессеривающую способность //Изв. АН СССР. Металлы. –1979. –№1. –С.44–48.
23. *Приходько Э.В., Хамхотько А.Ф., Тогобицкая Д.Н.* Строение и физико–химические свойства металлургических шлаковых расплавов //Экспресс–информация /ин–т «Черметинформация». М.: –1983. –21 с.
24. *Оценка достоверности и прогнозирование свойств доменных шлаков заводов Украины* / Д.Н.Тогобицкая, А.Ф. Хамхотько, А.И.Белькова и др. //Теория и практика металлургии. –2004. –№3,4. –С.9–11.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. Э.В.Приходько*