

Ч. Пэн¹, к. т. н. Т. В. Ярушина² (✉)

¹ Liaoning Dalmond Refractories Co., г. Дашичао, Кунтай

² ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.762.3:669-982

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА И РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУУМИРОВАНИЯ RH В КИТАЕ

Рассмотрены основные виды производимых в Китае периклазохромитовых и не содержащих хром огнеупоров, условия службы изделий в разных зонах установок вакуумирования RH, обоснование выбора огнеупоров по зонам и экологические аспекты технологии хромосодержащих изделий.

Ключевые слова: установка RH, периклазохромитовый огнеупор, вакуумирование, силикаты, устойчивость в вакууме, альтернативные материалы.

Первоначально футеровку установок RH в Китае выполняли из шамотных и высокоглиноземистых огнеупоров, установки использовали только для дегазации стали. В связи с возрастающими требованиями к качеству металла в современных установках проводят сложные процессы рафинирования, такие как продувка кислородом и введение ферросплавов. С увеличением производства высококачественных специальных сталей массово продвигаются методы интенсивной циркуляции металла и подачи газов для стабильного производства и быстрой обработки особо низкоуглеродистых сталей. Эффективность работы установок внепечной обработки стали во многом зависит от эксплуатационной стойкости огнеупорной футеровки. Особо важной и перспективной научно-технической проблемой в Китае в последнее время стал выбор износостойких и экологически безопасных огнеупоров для установок внепечного вакуумирования и рафинирования стали.

Обеспечение высокой стойкости огнеупоров в установках внепечной обработки стали сложная задача, поскольку используемые материалы и изделия наряду с высокой огнеупорностью, термостойкостью, металло- и шлакоустойчивостью и эрозионной устойчивостью к металлургическому расплаву должны обладать термодинамической стабильностью и устойчивостью к возгонке при высоких температурах в вакууме. Подбор требуемых огнеупоров усложняется неидентичностью принципов и аппаратного оформления процессов внепечной

обработки стали. Поскольку создание универсального огнеупорного материала, одинаково износостойчивого в разных элементах футеровки агрегатов, вряд ли осуществимо, принят метод подбора наиболее износостойких изделий для эксплуатации в определенных элементах футеровки установок.

По условиям службы огнеупоров установку вакуумирования стали RH (рис. 1) можно разделить на две части: 1) всасывающий и сливной патрубки, днище и нижняя часть стен, контак-

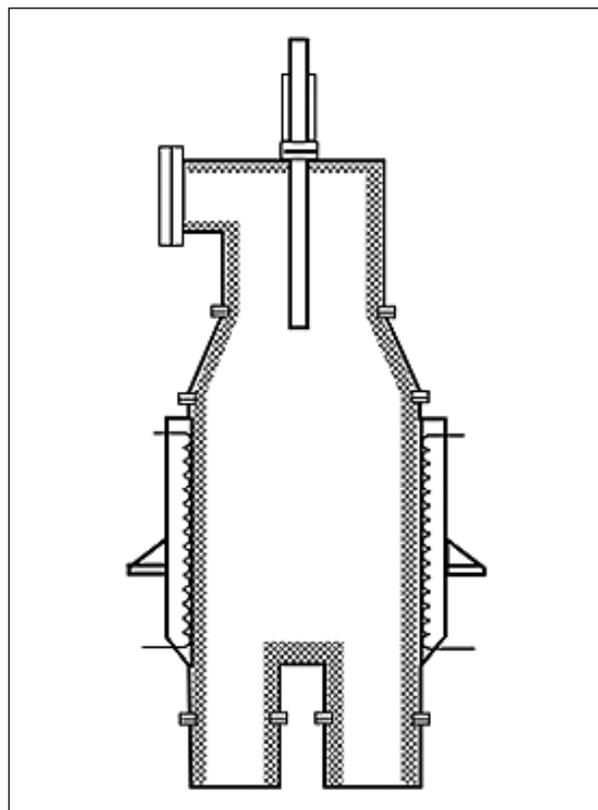


Рис. 1. Схема установки вакуумирования стали RH



Т. В. Ярушина
E-mail: tyarushina@magnezit.com

тирующие с расплавами металла и шлака (часто эти элементы называют зоной металла); 2) верхняя часть стен (выше зоны металла), свод вакуумной камеры, крышка колпака и патрубки для ввода раскислителей, легирующих и других добавок [1]. Установки вакуумирования стали футеруют дифференцированно с применением в зонах максимального износа более стойких огнеупоров.

Основой для прогноза износоустойчивости огнеупорных материалов в установках внепечного вакуумирования и рафинирования стали является термодинамическая стабильность огнеупоров в вакууме при высоких температурах, а также коррозионная и эрозийная устойчивость к металлическим и шлаковым расплавам. Наиболее полно перечисленным требованиям отвечают периклазохромитовые изделия.

**ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ
ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУМИРОВАНИЯ РН**

Периклазохромитовые изделия по признаку соотношения периклаза и хромитовой руды принято подразделять на три группы: тип 85/15 (10–20 % хромитовой руды), 60/40 (30–50 % хромитовой руды) и 35/65 (60–70 % хромитовой руды) [2].

В Китае производят следующие виды периклазохромитовых изделий:

- безобжиговые (или периклазохромитовые изделия на химической связке). В качестве сырьевых материалов обычно применяют спеченный периклаз и хромитовую руду, в качестве связующего — полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, жидкое стекло, а также раствор сульфата магния. Изделия высушивают при температуре около 200 °С, армируют внутри, изготавливают в кассетах (типы 85/15 и 60/40);

- обожженные при низкой температуре (около 1550 °С), с повышенным содержанием силикатов, с высокой способностью структуры к компенсированию механических напряжений, обеспечиваемой присутствием «пиропластической» силикатной связки между периклазом и хромитом (типы 85/15, 60/40 и 35/65);

- обожженные при средней температуре, обладающие высокой способностью к поглощению напряжений, достигнутой благодаря полостям между зернами периклаза и хромита, в которых прекращается распространение трещин (тип 85/15);

- обожженные при средней температуре, со «смешанной» связкой, создаваемой совместно силикатами и прямой связью зерен, и с образованием полостей (типы 85/15 и 35/65);
- обожженные при высокой температуре (не ниже 1700 °С), с прямой связью зерен, со взаим-

ным срастанием остаточного хромита и периклаза (типы 60/40 и 85/15);

- обожженные при высокой температуре (не ниже 1750 °С), изготовленные из предварительно полученных зерен периклазохромита (двухкомпонентного клинкера), в котором зерна выплавлены в дуговой печи или спечены при 2000–2200 °С и вновь разделены при охлаждении (тип 60/40, с повторной связью);

- плавлено-литые, полученные заливкой расплава в формы и последующей частичной дополнительной обработкой (тип 60/40).

Исходными материалами для производства периклазохромитовых изделий служат спеченный периклаз, природная хромитовая руда, а также изготовленный из них путем спекания или плавления периклазохромит. Полное растворение хромита при высокотемпературном обжиге или при плавке повышает коррозионную стойкость и высокотемпературную прочность огнеупора. Это обусловлено усиленным срастанием кристаллов периклаза с уменьшением граничной поверхности кристаллов и уменьшением смачиваемости огнеупора при встраивании хрома в периклаз.

Периклазохромитовые изделия характеризуются такими важными эксплуатационными свойствами, как стойкость к высокотемпературной эрозии и способность структуры к поглощению напряжений, возникающих при термическом ударе. Решающее значение имеют также коррозионная стойкость, высокотемпературная прочность и открытая пористость.

В системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ (рис. 2) температуры ликвидуса и солидуса превышают 2000 °С из-за образования твердых растворов переменного состава. В системе $MgO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ (масса Cr_2O_3 40 %) при содержании MgO более 50–55 % температура ликвидуса превышает 2000 °С (рис. 3). После ввода диоксида кремния в

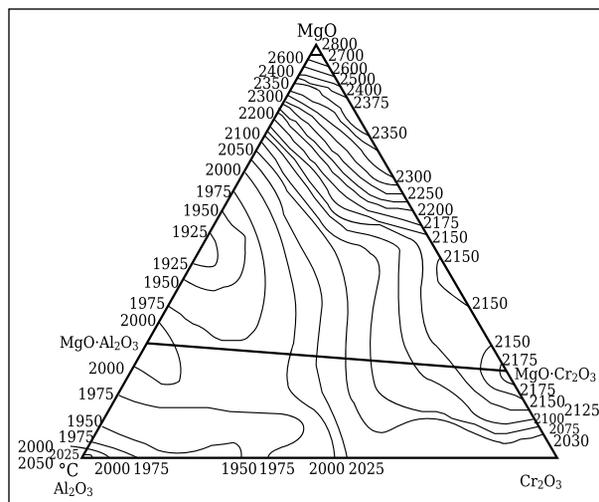


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$

шпинелидную систему (рис. 4) температура ликвидуса заметно снижается. Температура конгруэнтного плавления шпинелидно-силикатных систем приведена ниже:

Система	Температура плавления, °C
MgAl ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	1720
MgAl ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1410
MgAl ₂ O ₄ -Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1430
MgAl ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	1418
MgCr ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	1860
MgCr ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1490
MgCr ₂ O ₄ -Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	1790
MgCr ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	~1700
MgFe ₂ O ₄ -Mg ₂ SiO ₄	~1690
MgFe ₂ O ₄ -CaMgSiO ₄	1410
MgFe ₂ O ₄ -Ca ₂ SiO ₄	1415

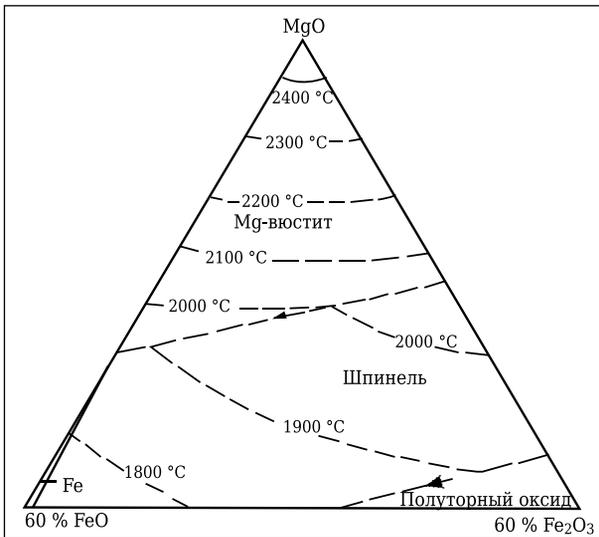


Рис. 3. Диаграмма состояния системы MgO-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ (масса Cr₂O₃ 40 %)

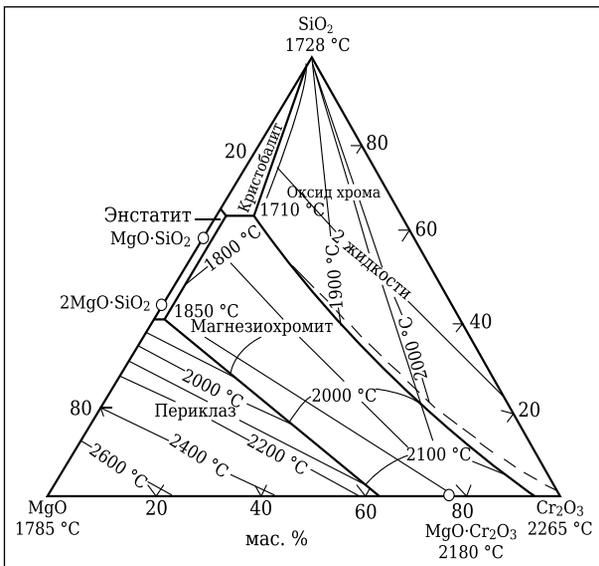


Рис. 4. Диаграмма состояния системы MgO-Cr₂O₃-SiO₂

Прочность периклазохромитовых изделий при высоких температурах определяется содержанием и типом присутствующих силикатов и интенсивностью обжига. С повышением температуры расплавы силикатов вытесняются из зон остаточного хромита, а поры закрываются, вследствие этого возникает прямая связь зерен. Коррозия огнеупоров в службе может развиваться по-разному, обычно она начинается с кремнеземсодержащих компонентов. Это значит, что в износостойких периклазохромитовых изделиях содержание оксида кремния должно быть минимальным. Типичные физико-технические свойства разных видов периклазохромитовых изделий представлены в табл. 1.

В зоне металла установки вакуумирования RH при циклических всасываниях и сливах порций металла наиболее ярко проявляется эрозионное и коррозионное разрушение огнеупоров. Хромсодержащие огнеупоры накапливают в рабочей зоне оксиды железа. Протекание окислительно-восстановительных процессов сопровождается превращениями типа (Mg,Fe)O → (Mg,Fe)Fe₂O₄ с изменением плотности и повышением интенсивности износа. Изделия, изготовленные с использованием плавленного периклазохромита, менее подвержены деструкции вследствие возгонки оксидов магния, хрома и железа, чем огнеупоры на основе спеченного периклазового порошка. В этой связи целесообразным в зоне металла считается применение высокообожженных периклазохромитовых изделий типа 60/40 с прямой связью зерен. Средняя стойкость огнеупоров в зоне металла 100 плавов.

Таблица 1. Свойства наиболее распространенных периклазохромитовых изделий

Показатели	Изделие				
	обычного качества	с прямой связью зерен	с пов-торной связью	со сме-шанной связью	плавлено-литое
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,02	3,08	3,23	3,30	3,40
Открытая пористость, %	18	18	14	15	11
Предел прочности при сжатии, МПа	55	55	65	50	100
Температура начала деформации под нагрузкой	1600	1700	1750	1750	1700
Термостойкость (1100 °C – вода), теплосмены	4–8	4–10	2–3	2–5	1
Массовая доля, %:					
MgO	70	69	63	57	54,75
Cr ₂ O ₃	13	18	22,5	26	20,8
Fe ₂ O ₃	5,5	4,5	7,5	9,0	6,25
Al ₂ O ₃	6	5,7	4,5	5,7	13,25
SiO ₂	4	1,5	1,4	1,2	2,0

Для установок с окислительной средой характерны пропитка и износ футеровки в промежутках между плавками. В результате окисления скрапа образуется шлак, стекающий во всасывающий и сливной патрубки. При вакуумной обработке пропитанный слой футеровки смывается металлом. Зону вокруг отверстий для продувки кислородом футеруют периклазохромитовыми изделиями типа 60/40 с повторной связью.

В верхней части вакуум-камеры при отсутствии контактов с металлом и шлаком огнеупоры изнашиваются менее интенсивно по сравнению с огнеупорами, расположенными в нижней части. Обычно эта зона выполняется из периклазохромитовых огнеупоров типа 85/15. Средняя стойкость футеровки верхнего строения не менее 1000 плавков.

С экономической точки зрения в периклазохромитовых изделиях сбалансировано соотношение свойства/цена, поэтому они получили широкое распространение в металлургии.

Периклазохромитовые изделия обладают высокими служебными характеристиками, однако нельзя не учитывать возможную опасность для окружающей среды при их применении. При определенных условиях в процессе службы есть вероятность протекания реакции между Cr_2O_3 , содержащимся в изделиях, и оксидами щелочного металла газовой среды с образованием шестивалентного хрома в виде водорастворимого хромата R_2CrO_4 [3, 4]. Теоретически предлагаются два способа обезвреживания влияния шестивалентного хрома на окружающую среду: пиродетоксикация и детоксикация мокрым путем.

При использовании метода пиродетоксикации в высоковосстановительной атмосфере, создающейся при горении пористых углеродистых материалов, шестивалентный хром превращается в соединение низшей валентности. Технология пиродетоксикации простая и высокоэффективная.

На первом этапе детоксикации мокрым путем водородный показатель сточных вод доводят с применением серной кислоты до 2,0–3,0. Затем с использованием химических восстановительных средств, например диоксида серы, сульфита, метабисульфита или сернокислой закиси железа, шестивалентный хром превращают в трехвалентный, который потом удаляют при помощи гидроксидов (обычно известей) методом осаждения. Результат детоксикации мокрым способом удовлетворительный. Но для осуществления метода требуется многоступенчатая система очистки воды, и есть вероятность вторичного загрязнения окружающей среды сточными водами.

Несмотря на наличие методов обезвреживания, вопрос загрязнения окружающей среды шестивалентным хромом, оставшимся в отработанных изделиях, по экономическим причинам все еще не решен.

С усилением внимания к защите окружающей среды, в связи с чем западные страны законодательно запретили применение периклазохромитовых изделий, разработка альтернативных огнеупорных материалов в Китае становится актуальной.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИМ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ УСТАНОВОК ВАКУУМИРОВАНИЯ RH

Разработка огнеупоров, альтернативных хромсодержащим, для установок внепечной обработки стали в Китае продолжается с 80-х годов прошлого столетия. Имеется опыт использования в установках вакуумирования RH периклазоциркониевых, периклазошпинельных, периклазошпинельных с добавками титана и циркония. В табл. 2 представлены физико-технические свойства изделий, испытанных на одном из сталеплавильных заводов кампании «Баостил» (Китай).

Таблица 2. Физико-технические свойства изделий

Показатели	Изделие			
	безобжиговое периклазошпинельное	обожженное периклазошпинельное	безобжиговое алюмошпинельное	литое алюмошпинельное
Открытая пористость, %	5	16	6	11
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,15	2,97	3,30	3,28
Предел прочности, МПа:				
при изгибе	18	14	21	20
при изгибе при 1400 °С*	11	6	12	8
при сжатии	155	90	175	120
Термостойкость (1200 °С – вода), теплосмены	5	7	>10	>10
Массовая доля, %:				
MgO	86,6	85,7	3,3	3,0
Al ₂ O ₃	10,2	9,8	95,4	95,6
SiO ₂	–	1,4	–	0,3

* Выдержка 1 ч.



Рис. 5. Нижняя часть вакуум-камеры, выполненная из безобжиговых периклазошпинельных изделий

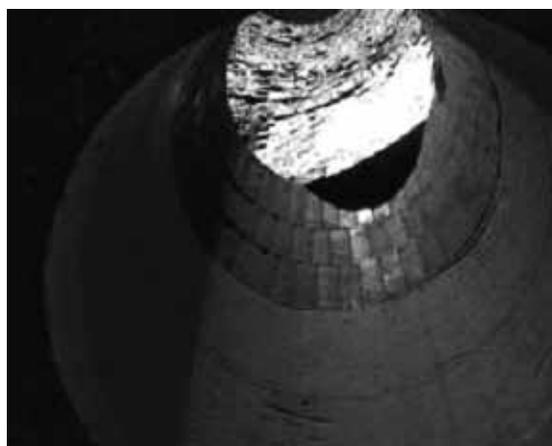


Рис. 6. Патрубок, выполненный из безобжиговых периклазошпинельных изделий

С 2012 г. все 6 установок RH сталеплавильного завода, непосредственно подчиненного компании «Баостил», футеруют изделиями, не содержащими хром. Верхнюю и нижнюю части вакуум-камеры футеруют безобжиговыми периклазошпинельными изделиями (рис. 5). Футеровка патрубков

Библиографический список

1. **Карклит, А. К.** Огнеупоры для вакуумных металлургических агрегатов / *А. К. Карклит, В. А. Орлов, А. Н. Соколов* [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 144 с.
2. **Bouvier, G.** Wechselwirkung von Sintermagnesit und Chromerz in Abhängigkeit von der Temperatur / *G. Bouvier, H. Barthel* // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* — 1969. — Bd 46, Heft 7. — P. 357–365.
3. **Barthel, H.** The influence of alkali oxide, sulphur and chlorine on the wear of magnesia chrome bricks in



Рис. 7. Патрубок из бетона

выполняется в двух вариантах. Первый вариант — внутреннюю футеровку выкладывают из безобжиговых периклазошпинельных огнеупоров (рис. 6), для заливки наружной футеровки используют алюмошпинельный бетон. Второй вариант — патрубки выполняют литыми из алюмошпинельного бетона (рис. 7). По срокам службы изделия сопоставимы с периклазохромитовыми.

В настоящее время в Китае бесхромистые изделия применяют для футеровки установок RH около десятка предприятий. Помимо «Баостил», изделия испытывают и внедряют на предприятиях «Вустил», «Аньстил» и «Мастил».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С усилением внимания к защите окружающей среды в Китае разработка огнеупорных материалов, альтернативных хромсодержащим, перешла в разряд актуальных. В настоящее время разработаны и проходят промышленную апробацию в установках вакуумирования стали периклазошпинельные и алюмошпинельные огнеупоры, в том числе безобжиговые.

cement rotary kilns / *H. Barthel, I. Müller* // *Interceram.* — 1984. — Вып. 33, Spec. Refr. Issue. — P. 18–21.

4. **Barthel, H.** Adapting the installation of glass tank checkerworks to increased demands / *H. Barthel, G. Mögling* // *Glass International.* — 1986. — Sept. — P. 48–55. ■

Получено 11.12.14
© Ч. Пэн, Т. В. Ярушина, 2015 г.