



ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

УДК 666.76.001.8 «313»

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ В РОССИИ*¹

Стратегия развития металлургии России на ближайшие 5–15 лет включает подраздел, посвященный огнеупорным материалам, что подчеркивает значимость темы. В документе указаны направления и перспективы развития производства формованных и неформованных огнеупоров для черной металлургии в России. Приведена информация о материалах и технологических приемах, определяющих качество оксидоуглеродистых материалов, используемых в конвертерах, ДСП и сталеразливочных ковшах. Экономика применения футеровки должна оцениваться совокупностью соответствующих факторов как совокупная стоимость владения футеровкой.

Ключевые слова: стратегия развития металлургии России, оксидоуглеродистые огнеупоры, неформованные огнеупорные материалы, совокупная стоимость владения огнеупорами, экологические проблемы, экономика применения огнеупорных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные материалы, схемы футеровки тепловых агрегатов, технология выполнения футеровки, технологии ухода за футеровкой в процессе эксплуатации тепловых агрегатов эволюционируют параллельно с развитием технологии в металлургическом производстве. Интенсификация процессов выплавки, внепечной обработки и разливки стали одновременно с повышением требований к качеству металла сформировали многосторонние требования к надежности футеровки. Растут требования к минимизации удельных затрат на огнеупоры на тонну стали, обеспечению надлежащего качества производимого металла. Эти и другие требования могут вступать в противоречие, и арбитражный анализ остается за совокупной стоимостью владения огнеупорной футеровкой.

«Стратегия развития металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 г.». Документ в форме Приказа Минпромторга России № 839 утвержден 5 мая 2014 г. (далее — Стратегия). Первая часть документа касается черной металлургии страны. С учетом долгосрочного прогноза, в соответ-

ствии с ОКВЭД, в документе имеется подраздел, касающийся настоящего и будущего огнеупорной промышленности, 70–75 % продукции которой потребляется, как известно, именно предприятиями черной металлургии и еще 5–7 % — предприятиями цветной металлургии.

Стратегия предусматривает, что производство стали на предприятиях черной металлургии в электропечах составит в 2015 г. 32 %, в 2010 г. 37,7 %, в 2030 г. 42,1 % и в конвертерах 65,5, 61,3 и 57,9 % соответственно. Мартеновское производство на предприятиях черной металлургии практически ликвидируется к 2020 г. Доля непрерывной разливки стали составит в 2015 г. 85–90 %, в 2020 г. 97–99 % и далее не менее 99 %. Анализируя обеспечение реализации Стратегии, отмечают, что в черной металлургии в 2013 г. израсходовано 2529 тыс. т огнеупорных изделий и 1035 тыс. т неформованных материалов*².

Доля импорта в видимом потреблении превышает по изделиям 18,3 % и по неформованным материалам 12,3 % (Стратегия). Однако если анализировать значимость импортных поставок, то на углеродсодержащие изделия для футеровки агрегатов сталеплавильного производства приходится 167 тыс. т импортных огнеупоров, а это до 60 % потребляемых огнеупоров такого качества. Основная доля таких огнеупоров поставляется из Китая. Следует отметить, что китайские оксидоуглеродистые огнеупо-

*¹ По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



Л. М. Аксельрод

E-mail: lakselrod@magnezit.com

*² Приведенная в Стратегии информация о расходе огнеупоров в черной металлургии России, по нашей оценке, существенно превышает фактический расход огнеупоров в отрасли (Примеч. автора).

Таблица 1. Удельный расход огнеупоров, кг/т стали

Территория	1950 г.	1980 г.	2000 г.	2008 г.	2014 г.
Япония	50	15	11	8	7
Европа (Западная)	60	17	12	10	9
США	50	20	12	11	10
Китай	Нет данных	55	30	23	20
Мир	60	30	18	16	15

ры занимают значительное место в поставках на металлургические предприятия ведущих производителей металла Японии, США, Евросоюза, т. е. Россия в «тренде», что не радует. Почти 100 % углеродсодержащих плит для шибберных затворов и стаканов-дозаторов из диоксида циркония, фурм для конвертеров и ДСП приобретается российскими металлургами по импорту, так же как и существенная доля функциональных углеродсодержащих огнеупоров, донных фурм для сталеразливочных ковшей, изделий для футеровки РН-вакууматоров, корундошпинельных, корундопериклазовых и муллитокорундовых огнеупорных бетонов различного назначения, желобных и леточных масс и т. д. То есть речь идет об импорте наиболее ответственных огнеупоров, определяющих работоспособность тепловых металлургических агрегатов.

В Стратегии сформулирована задача максимальной замены импорта по следующим направлениям:

- увеличение производства оксидоуглеродистых огнеупоров должно быть реализовано с использованием расширяемой сырьевой базы.

Расширяет добычу магнезита Группа Магнезит, она же увеличивает производство высокоплотного спеченного и плавленного периклаза с содержанием MgO более 97 %. Есть потенциал и у ряда предприятий в Волгоградской области, организующих производство оксида магния на базе месторождения бишофитов;

- расширение производства изделий на основе плавленного периклазохромита для агрегатов внепечной обработки стали (Группа Магнезит);

- создание производства стаканов-дозаторов с использованием российского бадделеитового концентрата;

- расширение производства современных неформованных огнеупоров, изделий из них и теплоизоляционных материалов (Динур, БКО, Группа Магнезит, Кералит, Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Огнеупоры» (г. Магнитогорск), Сухоложский огнеупорный завод и ряд других предприятий);

- расширение производства функциональных огнеупоров (Динур и БКО).

Впервые в прогнозных документах появился список перспективных научно-исследовательских работ, в том числе для огнеупорной отрасли, в перечисленных выше направлениях. Следует отметить, что для реализации других программ, упомянутых в Стратегии (например, по линии «Чистая сталь»), по созданию новых тепловых агрегатов, новых технологий производства и обработки металла вопрос выбора огнеупоров однозначно важен и опосредованно присутствует в составе соответствующих перечисленных отраслевых НИР. Однако инвестиции государства для реализации и внедренческих работ, и НИР предусмотрены исключительно со стороны предприятий.

Экономика применения огнеупоров. Помимо вопросов качества и доступности важен вопрос экономики применения тех или иных огнеупорных материалов. Выбор огнеупорных материалов определяется требованиями к производительности металлургического агрегата и к качеству производимого металла. До сих пор уровень применения огнеупорных материалов в производстве стали оценивается удельным расходом огнеупоров на тонну стали (табл. 1) [1].

Что касается российской металлургии, то удельный расход огнеупоров менее 8 кг/т стали уже достигнут сегодня на ряде электросталеплавильных производств, работающих по следующей схеме: выплавка стали в ДСП, обработка металла в агрегате ковш-печь, разливка на сортовой МНЛЗ (стойкость футеровки стен ДСП на ряде предприятий превышает 1500 плавов, сталеразливочных ковшей достигла 80–120 плавов и даже более 150 плавов в Новоросметалле, промежуточных ковшей МНЛЗ 50–80 плавов, а в НЛМК-Калуга и ЧМК на отдельных кампаниях достигла 100 плавов). В конвертерном и электросталеплавильном производстве, тем более с эксплуатацией РН-вакууматоров, блюмовых и слябовых МНЛЗ (вместимость промежуточного ковша до 65 т и более, стойкость комплекта огнеупоров 6–10 плавов), удельный расход огнеупоров несколько выше. Когда удельное потребление огнеупорных матери-

Таблица 2. Удельный расход огнеупоров по агрегатам в сталеплавильном производстве в Европе

Агрегат	Средний расход, кг/т стали	Доля огнеупоров (примерно), %	
		формованных	неформованных
Кислородный конвертер	1,1	75	25
ДСП	5,0	25	75
Сталеразливочный ковш	3,8	90	10
Непрерывная разливка стали (включая промежуточный ковш)	1,7	10	90

алов было значительным, их рассматривали как еще одну сырьевую составляющую металлургического процесса (железная руда, кокс и огнеупорные материалы). В настоящее время огнеупорные материалы — футеровка — часть конструкции производственного агрегата. Думается, огнеупоры заслуживают соответствующего отношения, в том числе и особого отношения к экономике применения огнеупорных материалов. Для этого необходима определенная ломка стереотипов.

Более актуальным и информативным будет сравнение такого показателя, как оценка совокупной стоимости владения огнеупорами (футеровки) [2]. Совокупная стоимость владения (ТСО — Total Cost of Ownership) для комплексной оценки применения тех или иных составляющих (комплектующих) оборудования используется в ряде отраслей и обычно определяется как сумма прямых, эксплуатационных и косвенных затрат, которые несет владелец, — в данном случае футеровки как комплектующей агрегата за период ее жизненного цикла с учетом потерь производства в этот период. Одновременно учитываются стоимость получаемых владельцем выгод от использования футеровки, рост производительности агрегата, рост производительности труда эксплуатирующих агрегат работников и т. д. Однако такая информация, касающаяся огнеупорных материалов, носит конфиденциальный характер и не транслируется, но внутри предприятий и предприятий одной группы анализ с этих позиций должен быть эффективной практикой. Радикально сломать стереотип — передать все операции по применению огнеупорных материалов в аутсорсинг [3, 4].

Средний удельный расход огнеупорных материалов по основным агрегатам в производстве стали, а также соотношение используемых изделий и неформованных материалов на сталеплавильных переделах в Европе (2005 г.) представлен в табл. 2 [5]. Следует отметить, что эти данные соответствуют конкретно реализованной технологической схеме

в Европе, где, как известно, практически не используются высокомагнезиальные флюсы в металлургических агрегатах и превалирует разливка стали со стойкостью промежуточных ковшей до 10 плавов; доля сортовых МНЛЗ незначительна. В США, например, расход огнеупоров по агрегатам иной. В США, как в Китае и Японии, конвертеры эксплуатируются с использованием флюсов корректировки состава шлака для замедления растворения футеровки в шлаке, а также для его раздува по завершении выпуска металла. Это позволяет достигать при необходимости стойкости конвертеров до 10–15 тыс. плавов.

Оксидоуглеродистые термообработанные изделия. Как известно (см. табл. 2), формованные огнеупорные материалы, используемые в футеровке агрегатов сталеплавильного производства: конвертерах, ДСП, сталеразливочных ковшах, включая донные фурмы для тех же конвертеров и ДСП, огнеупоры для леток конвертеров и эркеров ДСП — оксидоуглеродистого состава. Причина повышенной стойкости этих огнеупоров в сравнении с огнеупорами на основе оксидов — в присутствии углерода, который не смачивается шлаками и препятствует их проникновению в структуру огнеупора [6–8]. Оценочно, потребность металлургии СНГ (Россия, Белоруссия, Казахстан, Узбекистан) в оксидоуглеродистых изделиях для футеровки упомянутых агрегатов не менее 250 тыс. т изделий в год. Соответственно, удельный расход углеродсодержащих изделий в настоящее время 2–4 кг/т стали, что близко к удельному расходу аналогичных огнеупоров в государствах с развитой металлургией.

Затраты на углеродсодержащую футеровку агрегатов сталеплавильного производства составляют 65–75 % затрат на огнеупоры сталеплавильного производства. Ниже приведена классификация оксидоуглеродистых термообработанных огнеупоров, которая включает периклазоуглеродистые, периклазоалюмоуглеродистые и алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры; к этому же подклассу углероди-

стых огнеупоров относятся и алюмокарбид-кремнийуглеродистые огнеупоры, широко используемые в чугуновозных ковшах «торпедо» и чугунозаливочных ковшах:

Основа сырьевая	Основные виды
Периклаз плавленный и спеченный, корунд белый и коричневый, табулярный глинозем, обожженный боксит, графит и карбид кремния, антиоксиданты, углеродистое связующее и т. д.	• Периклазоуглеродистые (ПУ): $MgO + C$ • Периклазоалюмоуглеродистые (ПАУ): $50-90\% MgO + 10-50\% Al_2O_3 + C$ • Алюмопериклазоуглеродистые (АПУ): $50-90\% Al_2O_3 + 5-50\% MgO + C$ • Алюмокарбидкремнийуглеродистые: $Al_2O_3 + SiC + C$

Из вышеупомянутых сырьевых материалов для России актуальны поставки из-за рубежа практически всех материалов, несмотря на то что за последнее время повышается производство периклаза высокого качества в Группе Магнезит, некоторое количество корунда производят Бокситогорский глинозем и Динур, а также огнеупорное предприятие на территории члена Таможенного союза — Казахстана — завод «Казогнеупор». Графит в известных количествах производит Уралграфит (г. Кыштым), карбид кремния — Волжский абразивный завод, фенолоформальдегидное связующее (ФФС) — Уралхимпласт (г. Нижний Тагил) и Метадиева (г. Орехово-Зуево).

К сожалению, для производства современных огнеупорных бетонов на территории России ситуация с высококачественным сырьем ненамного лучше: пока не производятся надлежащего качества высокоглиноземистый цемент, реактивный глинозем, микрокремнезем, высокоглиноземистый наполнитель, хотя может производиться высокоглиноземистый шамот, аналог боксита и андалузита, и т. д. Производство табулярного глинозема в 2013 г. освоил Кералит.

Несмотря на то, что цены в 2014 г. на вышеперечисленные сырьевые материалы (в долларах и евро) на мировом рынке существенно не выросли, цена на современные огнеупорные материалы с использованием импортных сырьевых материалов отечественного производства на российском рынке вырастет в 2015 г. вслед за изменением курса рубля. Это не только вопрос широкого применения импортных сырьевых материалов в производстве именно высококачественных огнеупорных материалов. Оборудование огнеупорных предприятий, где производится огнеупорная, в первую очередь формованная, современная продукция, в основном импортное, которое требует и

ухода, и ремонта с применением импортных материалов и комплектующих, что также не будет способствовать снижению цен на отечественные огнеупорные материалы. Рост цен на услуги отечественных монополистов: газ, электроэнергию для достаточно энергоемкой огнеупорной продукции, а также увеличение затрат на железнодорожные перевозки также не способствуют снижению цен с учетом многоотраслевой огнеупорной промышленности и необходимости перемещения сырьевых материалов и готовой продукции на значительные расстояния.

Оксидоуглеродистые огнеупоры в футеровке тепловых агрегатов сталеплавильного производства, а также углеродсодержащие функциональные изделия (погружаемые и сталеразливочные стаканы, стопоры-моноблоки, трубы для защиты струи металла), огнеупоры, используемые в футеровке чугуновозных ковшей типа «торпедо», в чугунозаливочных ковшах и т. д. [5, 9, 10], самым органичным образом связаны с развитием металлургической технологии. Так, периклазоуглеродистые материалы для футеровки конвертеров массово используются в Европе, Японии и США с середины 80-х годов прошлого века; тогда же технология изготовления этих материалов была освоена на комбинате «Магнезит» (сегодня входит в Группу Магнезит), что позволило существенно, в разы, увеличить стойкость футеровки кислородных конвертеров. Рассматривая жизненный цикл оксидоуглеродистых огнеупорных материалов в целом, можно говорить сегодня об этапе «зрелости, насыщении рынка», этапе, который сопровождается конкурентной борьбой и интенсификацией процессов совершенствования в ожидании качественного скачка в технологии.

Совершенствование углеродсодержащих огнеупоров, в первую очередь термообработанных (при 250–320 °С в зависимости от используемого связующего) оксидоуглеродистых огнеупоров, продолжается. Оксидоуглеродистые материалы — это композитные материалы на основе оксидных и бескислородных компонентов (рис. 1), технология их изготовления является сложным комплексным высокотехнологичным процессом. Особенность этих огнеупоров в том, что реальные свойства изделий, отвечающие за результаты эксплуатации, формируются не только при изготовлении, но и в процессе разогрева футеровки перед использованием и в процессе эксплуатации. Качество оксидоуглеродистых изделий оценивается не только и не столько открытой пористостью, химическим составом и пределом прочности при

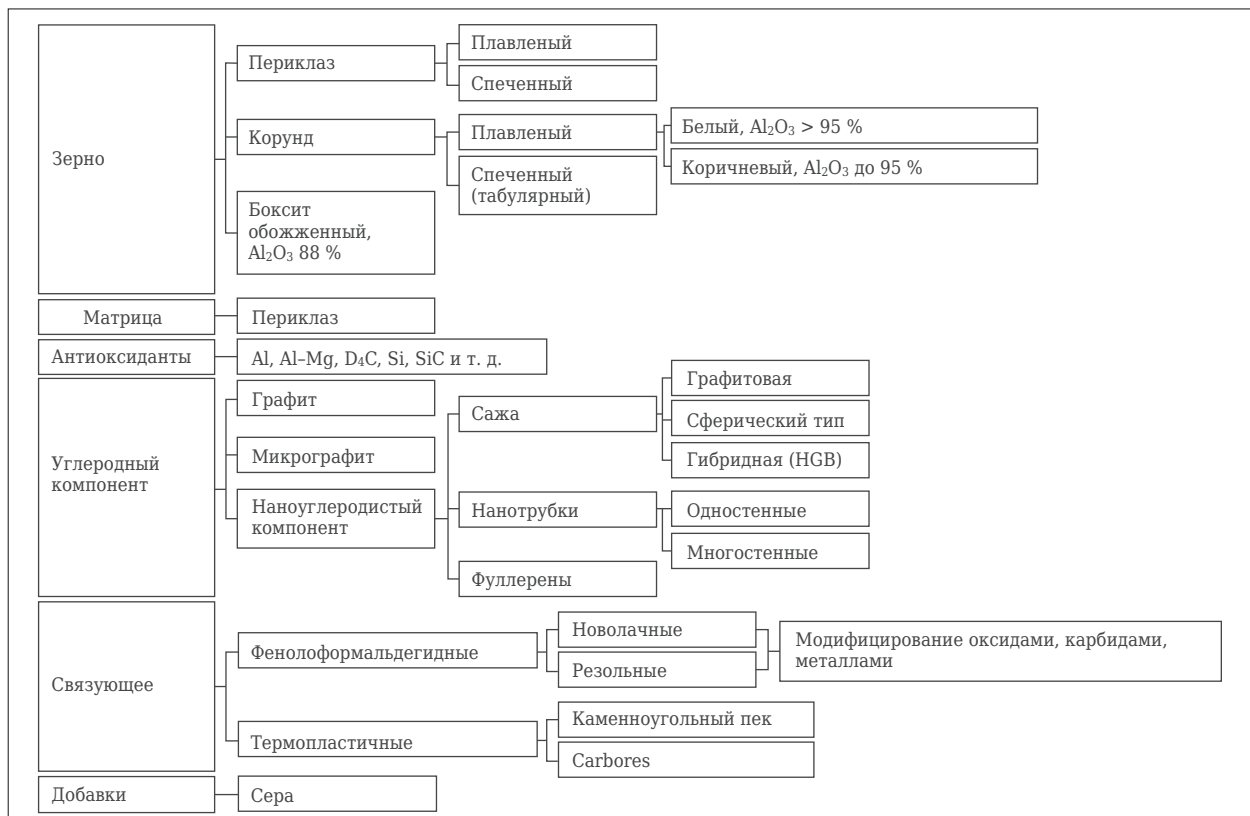


Рис. 1. Схема изготовления оксидоуглеродистых термообработанных огнеупоров

сжатии на холоду, определяемым на изделиях в состоянии поставки, но в первую очередь свойствами изделий после коксования (после термообработки в восстановительной атмосфере при 1000 °С), пределом прочности при изгибе при 1400 °С, стойкостью к окислению, шлакоустойчивостью, ТКЛР, значением модуля Юнга, изменением линейных размеров и т. д. Распределение компонентов и фаз, их взаимодействие между собой в изделии в процессе контакта со сталью и шлаком, характер поровой структуры играют важнейшую роль при оценке качества огнеупоров, и не только оксидоуглеродистых. Речь идет о необходимости комплексного подхода с использованием более информативных показателей для оценки служебных свойств оксидоуглеродистых материалов, чем обычно приводимых в технической документации, проспектах на те или иные огнеупорные материалы. Сочетанием различных компонентов и элементов технологии создается огнеупорный углеродсодержащий материал, эффективный для конкретных условий применения, для размещения именно в этой конкретной зоне футеровки.

Износ углеродсодержащих огнеупоров в процессе эксплуатации достаточно хорошо описан:

– окисление углерода огнеупора при взаимодействии с кислородом атмосферы при разогреве футеровки, в межплавочный период, при контакте с кислородом, растворенным в стали, и окислителем в составе шлака: FeO, MnO. В результате этого увеличиваются открытая пористость и размер пор;

– шлак проникает в поры, взаимодействует с матрицей огнеупора, корродирует периферию кристаллов наполнителя (периклаза, корунда), что приводит к ослаблению или исчезновению межкристаллитных и межзеренных связей;

– кристаллы и зерна наполнителя вымываются из футеровки в шлак. Кристаллы периклаза практически не корродированы, однако они окружены легкоплавкими компонентами, проникшими по порам (рис. 2). Первая фаза процесса вымывания периклазового кристалла из огнеупора по мере окисления углерода и проникновения шлака в огнеупор — размещение по периферии кристаллов легкоплавких фаз, преимущественно монтмеллита $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 1498$ °С), мервинита $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 1570$ °С) и др.;

– следующий шаг — отрыв кристалла (зерна) и переход его в шлак. Важны изначальные качество и распределение силикатов в плавном и спеченном периклазе. Присутствие таких высокотемпературных силикатов, как

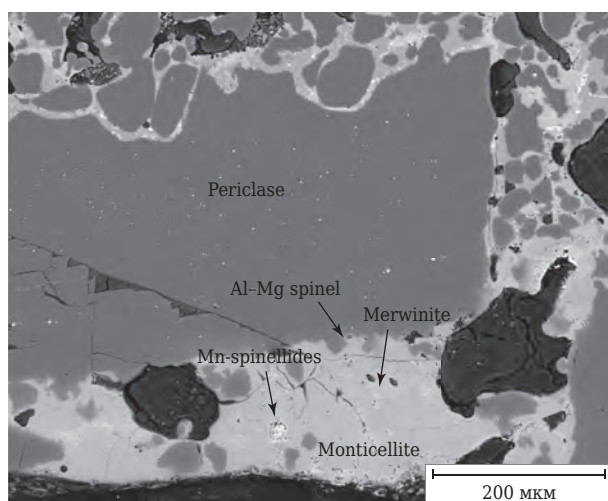


Рис. 2. Микроструктура рабочей зоны периклазоуглеродистого огнеупора; кристалл периклаза окружен легкоплавкой компонентой к моменту отрыва от массы огнеупора

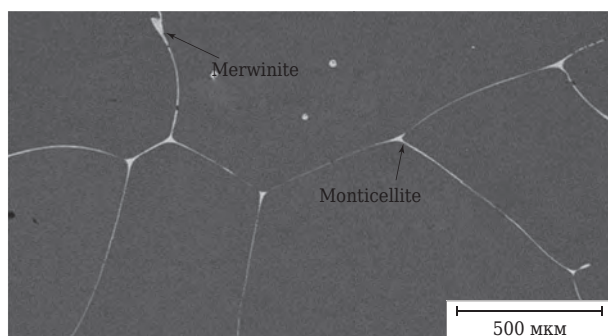


Рис. 3. Микрофотография плавного периклаза марки DTMF 98 с толщиной прослоек между кристаллами 8–15 мкм

двух- и трехкальциевый силикат, традиционно приветствуется (указывает на соотношение $\text{CaO/SiO}_2 > 2$), в то же время при качестве периклаза с более 97 % MgO , по нашему мнению, роль этого показателя не столь существенна. При толщине силикатных прослоек между кристаллами 8–15 мкм (плавленный периклаз с 98 % MgO , рис. 3) трудно ожидать преимущественного разрушения структуры именно по этим прослойкам силикатов. Представляется более вероятным взаимодействие расплава шлака, проникшего в структуру по порам огнеупора и порам, возникшим на месте окислившейся углеродистой компоненты, с компонентами матричной составляющей.

Разрушение футеровки может происходить и по другому механизму. В качестве первого этапа добавляется образование трещин, реже раскрытие швов. Это имеет место чаще при эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей, работающей в условиях мощной знакопеременной термической нагрузки, с увеличе-

нием доли вакуумируемого металла. Механизм термомеханический: начинается формирование трещин именно в рабочей зоне огнеупоров футеровки.

Рабочая зона огнеупоров при заполнении ковша металлом получает и более высокую температуру, чем их периферия; имеет место термическое расширение изделий, трещины расширяются неравномерно и футеровка подвергается сжатию в круговом направлении, причем рабочий слой «сжимается» более энергично. В этой же зоне футеровка испытывает и более интенсивное падение температуры по мере опорожнения сталеразливочного ковша, и далее цикл повторяется. Сильный термоудар после глубокого охлаждения ускоряет процесс. Шлак проникает в огнеупор вдоль трещин, образующихся в его рабочей зоне. Процесс развивается с каждым циклом наполнения ковша металлом и охлаждения футеровки во время и после разливки. Обычно появление трещин сразу незаметно, но хорошо видно после разливки 10–30 плавов. Естественно, описанный выше процесс химико-термического износа с увеличением окисляемой поверхности ускоряется, и трещины становятся заметными. Значения ТКЛР можно в известной мере управлять, но нужно учитывать, что одновременно могут изменяться и другие свойства. Не исключено и скалывание инфильтрованной зоны при термоударе, так как линейное расширение рабочей зоны огнеупора отличается от линейного расширения прилегающей к ней наименее измененной зоны.

Известен комплекс мероприятий, предотвращающих трещинообразование в периклазоуглеродистой футеровке: необходимо использовать теплоизоляцию, которая не теряет строительную прочность и не сжимается под действием температуры и ферростатического давления металла; буферный слой не должен давать усадку и смещаться при эксплуатации сталеразливочного ковша (разогрев, кантовка шлака, установка ковша на горизонтальный стенд). Углеродсодержащие огнеупоры рабочего слоя футеровки должны реагировать на термонагружение. Проблему можно решить, используя алюмопериклазовые огнеупоры, которые в процессе эксплуатации претерпевают необратимый рост вследствие вторичного шпинелеобразования, протекающего с увеличением объема. Другой путь — формирование структуры оксидоуглеродистого материала, которая способна к релаксации (постепенному снижению напряжений со временем за счет пластической деформации материала) в службе. Этот вариант эффективен в сочетании с жестким со-

блюдением температурного режима эксплуатации сталеразливочного ковша [11].

Растворение углеродсодержащих изделий в шлаке в любом случае проходит стадии проникновения шлака в матрицу, в межзеренное пространство и эрозии, вызванной движением шлака в агрегате. При низком содержании MgO в шлаке коррозия огнеупора описывается в том числе и через растворение зерен MgO в шлаке, однако если концентрация MgO в шлаке растет, вязкость снижается, проникновение шлака в огнеупор менее интенсивное, процесс растворения замедлен [12, 13]. На процесс влияют температура, химический состав шлака, окисленность разливаемого металла и шлака, его вязкость. Регулирование состава шлака, находящегося в контакте с рабочим слоем футеровки, считается эффективным мероприятием для продления службы огнеупоров.

Для замедления процесса окисления углерода в огнеупор вводятся антиоксиданты. Это алюминий, сплав алюминия с магнием, кристаллический кремний, карбиды кремния, бора, циркония и др. Механизм противодействия процессу окисления тех или иных антиоксидантов различается, но объединяет их свойство уплотнения пор при 1000–1200 °C за счет образования новых фаз, в том числе газообразных. Уменьшается площадь поверхности взаимодействия окислителя с углеродом огнеупора. Исходя из этого механизма и развивается совершенствование технологии изготовления и применения этих огнеупоров:

- замедление процесса окисления углеродсодержащего компонента (качество графита, использование антиоксиданта(ов), работающего(их) по различному механизму, качество углеродистого связующего);
- совершенствование поровой структуры огнеупорного материала;
- использование огнеупорного наполнителя необходимого качества (химический состав, крупность кристаллов, кажущаяся плотность и т. д.).

Радикальное направление совершенствования углеродсодержащих огнеупоров, развиваемое в настоящее время на протяжении уже многих лет в Японии, Китае и Европе, — использование наноуглеродистого компонента. Апробируются разные варианты сажи, нанотрубок, фуллеренов и т. д. На международном конгрессе по огнеупорам UNITECR 2013 [14] именно по этому направлению были представлены 11 докладов исследователями различных стран.

Разработана технология производства периклазоуглеродистых изделий с содержанием

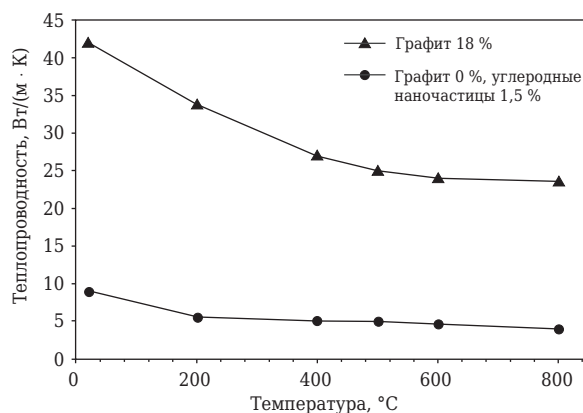


Рис. 4. Теплопроводность периклазоуглеродистого образца в зависимости от качества и количества углеродистой составляющей

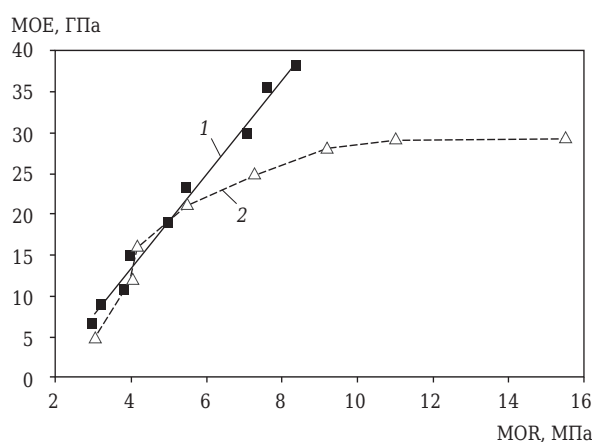


Рис. 5. Соотношение MOE и MOR в периклазоуглеродистых образцах: 1 — огнеупор с обычным чешуйчатым графитом; 2 — огнеупор, изготовленный с использованием наноуглеродистого компонента

углерода менее 3%. Углерод в наноформе распределяется по объему, создавая наноструктурированную матрицу, в отличие от классических оксидоуглеродистых огнеупоров, которым присуще распределение графита и коксового остатка в первую очередь по периферии зерен, и графит, собственно говоря, играет роль зерна. Предполагается, что преимущество этих огнеупоров проявляется в том числе в футеровке агрегатов выплавки и транспортирования металла в производстве низко- и ультранизкоуглеродистого металла, где важно предотвратить переход углерода из футеровки в металл. Разработчиками отмечено, что теплопроводность изделий с 1,5% углеродных наночастиц существенно ниже, чем при наличии в огнеупоре 18% графита (рис. 4) [15], при сохранении таких показателей, как термостойкость и коррозионная устойчивость. Оказалось, что добавка наноуглерода формирует структуру, в которой сочетаются высокий предел прочности при из-

Таблица 3. Результаты исследования воздуха рабочей зоны при разогреве сталеразливочных ковшей (концентрация, мг/м³)

Вещество	ПДВ	Результаты измерений	
		предприятие № 1	предприятие № 2
Фенол	0,041	0,021 ± 0,005	0,029 ± 0,006
Формальдегид	0,004	0,003 ± 0,000	0,003 ± 0,000
Азота диоксид	0,281	0,143 ± 0,036	–
Азота оксид	0,045	0,023	–
Серы диоксид	0,001	0,001	–
Углерода оксид	0,0975	0,564 ± 0,085	–

Таблица 4. Результаты анализа газовой среды при термообработке до 1000 °С образцов углеродсодержащих огнеупоров разных изготовителей (№ 1–5)

Показатели	№ 1, Группа Магнезит (г. Сатка)	№ 2, Группа Магнезит («Slovmag», Словакия)	№ 3	№ 4	№ 5
Количество выделившегося вещества в интервале 20–1000 °С:					
фенола, мг	343,71	54,66	2188,09	1197,44	6155,04
формальдегида, мг	50,84	11,61	92,77	31,98	62,51
бенз(а)пирена, нг	38,56	190,42	95,24	17,07	66,48
Концентрация:					
фенола, мг/м ³	2,464	1,030	40,800	23,085	118,75
формальдегида, мг/м ³	0,939	0,218	1,730	0,617	1,206
бенз(а)пирена, мкг/м ³	0,828	4,040	1,955	0,360	1,413

гибе при высокой температуре (MOR) и более низкий модуль Юнга (MOE), т. е. термостойкость не снижается (рис. 5) [16], в то время как для огнеупорных материалов характерно, что при увеличении MOR (например, при 1400 °С) линейно растет MOE и имеет место снижение термостойкости.

В России, как и в иных государствах, развивается производство наноуглеродистых материалов; этот продукт стал доступным. Производство этих материалов организовано в Уральском регионе и в Новосибирской обл. Однако технология изготовления изделий с использованием материала с низкой плотностью и высокой удельной поверхностью, склонного к образованию агломератов при производстве, хранении и транспортировании, представляет достаточно сложную задачу. Поэтому технология изготовления углеродсодержащих изделий с подачей наноуглеродистой составляющей непосредственно в смеситель в действующем производстве представляется неэффективной; требуются дополнительные специальные технологические операции для реализации преимуществ от внесения наноуглеродистой компоненты.

Выбор применения того или иного углеродистого связующего: термопластичного

Carbores, или терморективного — феноло-формальдегидных и фурановых смол, или комплексного [17], определяется особенностями поведения связки, в том числе окисляемостью скоксованного остатка связующего и его структурой после завершения процесса коксования, а также технологическими и экологическими особенностями возможностей применения связующего в производстве огнеупоров.

Решение экологических проблем. Для потребителя все более важен вопрос качества и количества выделений летучих в процессе сушки и эксплуатации огнеупорной футеровки (изделий). Совместно с рядом металлургических предприятий Группа Магнезит провела работу по апробации влияния технологий производства периклазоуглеродистых изделий с использованием нового ФФС и Carbores по «горячей технологии» на качество воздуха в рабочей зоне ковшевого отделения вблизи стенов сушки и разогрева сталеразливочных ковшей. Замеры выделений вредных веществ (табл. 3) выполнены специалистами специализированных лабораторий согласно ГОСТ 17.2.4.06 и ГОСТ 17.2.4.07. Подтверждено отсутствие превышения ПДВ по фенолу, формальдегиду и оксидам азота и серы для новой технологии с использованием нового ФФС.

Параллельно проведены исследования газовой среды при термообработке образцов, вырезанных из углеродсодержащих огнеупоров различных производителей, в аттестованной лаборатории ЮУрГУ (табл. 4). Получены данные, подтверждающие результат, приведенный в табл. 3 (образец № 1), экологическую безопасность применения изделий на связке Carbores (образец № 2) и возможные проблемы при применении импортных периклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров (образцы № 3–5).

Производство Carbores-связанных огнеупоров организовано Группой Магнезит на словацком предприятии «Slovmag a.s.». Технология включает горячее перемешивание компонентов и формование горячей массы с последующей термообработкой в специализированной туннельной печи, оборудованной системой дожигания газов, выделяющихся при этом. Испытания ковшевых изделий производства «Slovmag», в том числе и в России, подтвердили высокую стойкость производимой продукции.

Неформованные огнеупоры. Другим основным направлением, интенсивно развивающимся в области производства и применения огнеупорной продукции, являются неформованные огнеупоры и изделия из них [1, 5, 10]. Доля использования этих материалов в черной металлургии России растет, но сегодня далека от доли, присущей металлургии ряда других государств. Например, в США, Западной Европе доля неформованных материалов в потреблении огнеупорных материалов превысила 50 %, в Японии в 2012 г. достигла 68 %.

Появляются все новые разработки, позволяющие эффективно использовать неформованные огнеупорные материалы в различных тепловых агрегатах. Это относится и к прогрессу в технологии изготовления неформованных огнеупорных материалов и к совершенствованию технологии выполнения футеровочных работ: саморастекания, торкретирования, шоткретирования и т. д. В первую очередь это касается низко-, ультранизко- и бесцементных огнеупорных неформованных материалов. Что касается последних, то название соответствует действующей классификации, т. е. содержание СаО равно нулю, однако это не говорит об отсутствии связующего как такового. Его роль успешно играют золь-гель компоненты [18–20]. Это одно из направлений производства огнеупорных бетонов с использованием коллоидного SiO_2 , иных связок, содержащих коллоидные растворы. Об этих материалах справедливо говорят как о наносвязке.

Разнообразие используемых сырьевых материалов, связующих, технологических при-

емов позволяет уже сегодня производить широкий ассортимент продукции (БКО, Динур, Группа Магнезит, Кералит, Богдановичское ОАО «Огнеупоры»). Естественно, на российском рынке присутствуют неформованные огнеупорные материалы таких фирм, как EKW (Германия), «Calderis» (Германия), «Seven Refractories» (Германия), «Intocast» (Германия), RHI (Австрия), SMZ (Словакия), а также продукция китайских предприятий и т. д. Сегодня можно говорить о некоей стандартизации технологии производства качественных неформованных огнеупоров (сухих смесей для изготовления огнеупорных бетонов) за счет применения определенного набора сырьевых материалов и технологических приемов, однако и здесь конкурентоспособность определяется степенью креативных решений. На рынке постоянно появляются новые продукты, использование которых, по мнению разработчиков, создает те или иные преимущества. Стоит упомянуть новую линейку материалов группы SioxX фирмы «Elkem» [21] на основе Mikrosilika, новый «синтетический цемент» SLA 72 фирмы «Kerneos», в составе которого 70 % алюмомагнезиальной шпинели размерностью менее 3 мкм и 30 % алюминатов кальция [22]. Введение 0,1 % нанопорошка позволяет существенно повысить прочностные характеристики бетонов; более того, разрушение образца происходит по зернам заполнителя, т. е. прочностные характеристики матрицы превышают прочность наполнителя [23]. Разработчики технологии, специалисты, организующие новое производство, имеют широкий выбор сырьевых материалов и, соответственно, возможностей регулирования свойств огнеупорных бетонов, торкрет-масс и других неформованных материалов.

И если в производстве торкрет-масс для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ массы Группы Магнезит уверенно занимают значительную долю рынка, то в массах для горячего торкретирования конвертеров, ДСП и сталеразливочных ковшей интенсивные работы по импортозамещению находятся в стадии реализации. Достигнуты первые успехи: в конвертерах стойкость торкрет-покрытия составляет 10–20 плавок, имеются отдельные положительные результаты и на других агрегатах, в первую очередь в сталеразливочных ковшах. Усилиями Динура и Кералита значительный прогресс достигнут в создании российских карбидкремнийсодержащих наливных и набивных масс для футеровки желобов в доменном производстве. Кералит успешно производит составные желоба для доменных

печей, поставляя их, в частности, в Тулачермет. Совместными усилиями Алитер-Акси и Группы Магнезит создается производство корундошпинельного бетона высокого качества, пригодного для футеровки дна и стен сталеразливочных ковшей. Следует отметить, что использование огнеупорного бетона в футеровке дна сталеразливочных ковшей получает все большее распространение на предприятиях черной металлургии. На сегодня эта технология используется на Северстали, НЛМК, Серовском металлургическом заводе, НЛМК-Калуга, проходит апробацию на Северском трубном заводе и на ряде других металлургических предприятий. Первые испытания в промышленных условиях отечественного бетона марки Dalcast AP903 ($> 91\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, 6,5–7,5 % MgO , $< 1,5\% \text{ CaO}$) для дна сталеразливочных ковшей показали стойкость на уровне стойкости импортных бетонов. Ряд отечественных предприятий начали поставки на российские металлургические предприятия огнеупорных бетонов муллитового или корундомуллитового состава для постоянной футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ без потери стойкости в сравнении с импортными бетонами. Стойкость составляет 800 плавов и более.

Группа Магнезит, Кералит, БКО и Динур производят бетонные своды для ДСП различной мощности. Стойкость изделий на ряде металлургических предприятий достигла стойкости зарубежной продукции, и есть уверенность, что в перспективе и в производстве фурм десульфурации уже в ближайшее время можно уверенно рассчитывать на импортозамещение продукцией Группы Магнезит, Динура и Кералита. Стойкость целиковых сводов (центральная часть водоохлаждаемого свода) производства Группы Магнезит превысила на отдельных предприятиях 1500 плавов, составных сводов (из трех элементов) на ДСП-130 превышает 1200 плавов. Металлоприемники (турбостопы) различной конструкции корундового и муллитокорундового составов изготавливаются на многих огнеупорных предприятиях страны и эффективно используются в промежуточных ковшах МНЛЗ, постепенно заменяя импортную продукцию. Стойкость промежуточных ковшей на сортовых МНЛЗ достигает 100 плавов. Футеровка этих промежуточных ковшей выполняется отечественной торкрет-массой в сочетании с металлоприемниками, устанавливаемыми на дно промежуточного ковша. Последние гасят удар струи металла и предотвращают интенсивное размывание торкрет-массы в рабочем слое футеровки промежуточных ковшей. Производство металлоприемников основного со-

става освоено Группой Магнезит; эти изделия эффективны на слябовых и блюмовых МНЛЗ. На многих предприятиях освоено производство других изделий из огнеупорных бетонов: перегородок и «бойных» плит для промежуточных ковшей, горелочных и гнездовых изделий и т. д.

Высокомагнезиальные флюсы. Отдельного комментария заслуживает интенсивное развитие применения высокомагнезиальных флюсов различного состава. Следует отметить, что в настоящее время изготовителем и поставщиком флюсов для формирования гарнисажа, препятствующего процессу «растворения» футеровки в шлаке, является не только Группа Магнезит. Производство тех или иных флюсов организовано в Кералите, Богдановичском ОАО «Огнеупоры», Северских огнеупорах, Литофиксе. Двенадцать лет назад вслед за практикой Китая, Японии и США в России и Индии интенсивно начало развиваться применение высокомагнезиальных флюсов для повышения стойкости футеровки конвертеров [5, 24]. В настоящее время флюсы эффективно используются в России [25, 26] и не только в России [27, 28] для увеличения стойкости футеровки ДСП, а также сталеразливочных ковшей [29, 30]. При этом процесс создания качественно новых флюсов и технологии их применения не останавливается. Например, в настоящее время в разработке находится технология изготовления борсодержащих флюсов [13], широко используемых металлургами в Турции.

Исходя из реальных условий применения высокомагнезиальных флюсов, имеется возможность корректировки их составов с целью изменения вязкости шлака при заданных температуре и составе шлака, изменения скорости растворения флюса в шлаке и регулирования процесса растворения магнезиальной футеровки.

Моделирование процессов. С ростом стоимости натурных испытаний огнеупоров в тепловых агрегатах (минута простоя кислородного конвертера оценивается потерей 1000 долл.) возрастает роль оценки пригодности рекомендуемых огнеупоров, конструктивных решений к конкретным условиям эксплуатации тепловых агрегатов, включая этапы выполнения футеровочных работ. Дополнительные возможности для оптимизации схем футеровки металлургических тепловых агрегатов, выявления проблемных участков футеровки [31], оптимизации конструкции тех или иных узлов, выполняемых с использованием огнеупорных материалов [32], оценки про-

цессов взаимодействия шлака с футеровкой [33], оптимизации технологии подготовки футеровки к эксплуатации создает математическое и гидравлическое моделирование процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание новых огнеупорных материалов базируется на все более широком использовании сырьевых материалов после обогащения природного сырья и искусственно синтезируемых сырьевых материалов, на разработке новых многокомпонентных составов шихт, совершенствовании техники оптимизации фракционного состава и использовании соответствующих связующих, на новых подходах к приготовлению шихты и технологии формования, а также к технологии термообработки (режимы, среда обжига). Схемы футеровки металлургических агрегатов и технологии выполнения футеровки и ухода за ней в процессе эксплуатации базируются на детальном понимании условий применения, процессов и механизма износа огнеупоров и одновременно на понимании взаимосвязи качественных характеристик огнеупорных материалов с механизмом их износа и

влиянием на качество огнеупоров технологии их изготовления.

Переход на совокупную стоимость владения огнеупорными материалами, как критерия оценки экономической эффективности их применения должен способствовать принятию правильного направления при выборе тех или иных технических решений при применении огнеупоров. Регулирование поровой структуры, совершенствование матрицы (мелкозернистая часть огнеупорной шихты, размещенная между зернами заполнителя) позволяют и на существующем производстве создавать новые виды продукции для решения конкретных задач. Возрастает роль испытаний с использованием тех или иных агрегатов, моделирующих производственный процесс, а также роль моделирования процессов службы огнеупоров, сушки и разогрева футеровки до начала эксплуатации агрегата, прогнозирование свойств материалов, срока службы.

Прогресс в производстве и применении огнеупорных материалов, включая экономику процесса, во все большей мере определяется творческой активностью взаимодействия технологов-металлургов с производителями огнеупоров.

Библиографический список

1. **Roberts, J.** Outlook for refractory end-user markets to 2020 / J. Roberts, A. Saxby // 57th International Colloquium on Refractories, 2014, Aachen. — P. 228–230.
2. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / Л. М. Аксельрод // Бюл. Черная металлургия. — 2013. — № 3. — С. 125–142.
3. **Аксельрод, Л. М.** Опыт внедрения сервисного обслуживания тепловых агрегатов в ОАО «Челябинский металлургический комбинат» / Л. М. Аксельрод, М. Х. Шаимов, В. Г. Валитов [и др.] // Сталь. — 2010. — № 11. — С. 100–102.
4. **Ланге, Э.** Все больше предприятий доверяют профессионалам сервиса / Э. Ланге // Черные металлы. — 2014. — Июль. — С. 65, 66.
5. **Роучка, Г.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Г. Роучка, Х. Вутнау (редакторы) ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
6. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1982. — 208 с.
7. **Mukherjee, S.** A comprehensive review of recent advances in magnesia carbon refractories / S. Mukherjee, S. Pramanik, S. Mukherjee // Refractories Manual. — 2014. — № 1. — P. 90–98.
8. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
9. **Смирнов, А. Н.** Развитие огнеупорных материалов и изделий для выплавки, доводки и разливки стали / А. Н. Смирнов // Электрометаллургия. — 2012. — № 12. — С. 17–21.
10. **Аксельрод, Л. М.** Выплавка стали, применение огнеупорных материалов, корректировка тенденций, прогноз / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 117–130.
11. **Majcenovic, C.** Microscopic examination of premature wear caused by opening and vertical crack formation in magnesia-carbon steel treatment ladle linings / C. Majcenovic, J. Eder, J. Rotsch // RHI Bulletin. — 2012. — № 1. — P. 34–38.
12. **Смирнов, А. Н.** Оценка образования гарнисажного слоя на рабочей поверхности футеровки конвертера / А. Н. Смирнов, К. Н. Шарандин, А. А. Сердюков, А. Ф. Тонкушин // Сталь. — 2014. — № 8. — С. 52–56.
13. **Возчиков, А. П.** Разработка борсодержащих высокомагнезиальных флюсов рационального состава для сталеплавильного производства и экспериментальная оценка их физико-химических и рафинирующих свойств / А. П. Возчиков, К. Н. Демидов, Л. А. Смирнов [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2014. — № 11. — С. 35–38.
14. Unitecr 2013, 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories, 10–13 Sept. 2013, Victoria, Canada. — 1261 p.

15. **Tamura, S.** Development of MgO-C nano-tech refractories of 0% graphite content (nano-tech refractories) / *S. Tamura, T. Ochiai, S. Takanada* [et al.] // Unitecr 2013, Victoria, Canada. — P. 274–278.
16. **Tamura, S.** Effect of small quantity additives on the oroperties of nano-tech refractories / *S. Tamura, T. Ochiai, S. Takanaga, O. Tada* // Taikabutsu Overseas. — 2009. — № 1. — P. 144.
17. **Пат. 2490229 РФ, С 04 В 35/035.** Способ изготовления углеродсодержащих огнеупоров и состав массы для изготовления углеродсодержащих огнеупоров / Коростелёв С. П., Дунаев В. В., Сырезкин С. Н. [и др.] (12.05.2011–20.08.2013).
18. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Металлургия, 1990. — 272 с.
19. **Nishimura, M.** Development of CaO free alumina-magnesia precast blocks / *M. Nishimura, S. Nishida, M. Namba* // Unitecr 2013, Victoria, Canada. — P. 726–729.
20. **Blajs, M.** COMPAC SOL—The new generation of easy, safe and heat-up no cement castables / *M. Blajs, R. Heyde, R. Fritsch, R. Krischanitz* // RHI Bulletin. — 2010. — № 1. — P. 13–17.
21. **Peng, H. H.** New additive package for self-flowing microsilica gel-bonded MgO castables / *H. H. Peng, B. Myhge* // Refractories Worldforum. — 2013. — № 4. — P. 83–88.
22. **Wohrmeyer, C.** Castables with improved corrosion resistance based upon a novel calcium aluminate cement / *C. Wohrmeyer, C. Parr, Y. Fryda* [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — № 3. — P. 99–105.
23. **Кузнецов, Д. В.** Разработка технологии улучшения эксплуатационных характеристик вибролитых огнеупорных бетонов с использованием нанодисперстных материалов / Д. В. Кузнецов, А. В. Костицын, А. А. Зайцева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 53.
24. **Демидов, К. Н.** Технология производства магнезиальных флюсов и повышение стойкости футеровки при их использовании в конвертерной плавке / К. Н. Демидов, Л. А. Смирнов, А. П. Возчиков [и др.] // Сталь. — 2011. — № 11. — С. 21–27; № 12. — С. 10–16.
25. **Пат. 2493263 РФ, С 21 С 5/52.** Способ выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи / Бабенко А. А., Бурмасов С. П., Воронцов А. В. [и др.] (20.07.2012–20.09.2013).
26. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки ДСП путем использования MgO–CaO-флюса / Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржех, И. В. Кушнерев // Электрометаллургия. — 2009. — № 11. — С. 9–13.
27. **Sarioglu, N.** The dissolution behavior of MgO-C bricks in electric ARC furnace steel slags with graded magnesia saturation / *N. Sarioglu, A. Sesver, M. Timucin* // 55th International Colloquium on Refractories 2012, Aachen. — P. 51–54.
28. **Kirschem, M.** Customer-specific analysis of steelmaking slags to provide process and refractory lining lifetime improvements in steel treatment ladles and EAFs / *M. Kirschem, Pedro de Olivera Simao, E. Shikhmetov, M. Hock* // RHI Bulletin. — 2012. — № 1. — P. 20–25.
29. **Устинов, В. А.** Модель оценки эффективности использования высокомагнезиальных флюсов на примере корректировки состава шлака в сталеразливочном ковше / В. А. Устинов, Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржех // Сталь. — 2011. — № 7. — С. 30–36.
30. **Волков, К. В.** Использование флюсов в сталеразливочных ковшах / К. В. Волков, Е. П. Кузнецов, Н. С. Анашкин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 123–125.
31. **Заболотский, А. В.** Объемное моделирование термических напряжений в футеровке циркуляционного вакууматора / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, В. Г. Овсянников // Сталь. — 2014. — № 12. — С. 10–14.
32. **Смирнов, А. Н.** Оптимизация потоков стали в промковше при разливке сверхдлинными сериями на многоручьевых сортовых МНЛЗ / А. Н. Смирнов, А. В. Кравченко, А. Л. Подкорытов [и др.] // Сборник научных трудов конференции «50 лет непрерывной разливки стали в Украине», Донецк, 2010. — С. 324–330.
33. **Reinmoller, M.** Multi-step modeling of slag-induced corrosion of refractories / *M. Reinmoller, M. Klinger, M. Scheeiner, B. Meyer* // 56th International Colloquium on Refractories, 2013, 25–26 sept., Aachen, Germany. — P. 117–121. ■

Получено 24.03.15
© Л. М. Аксельрод, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Portugal Heat Treatment Congress 2015

Conferência

Tratamentos Térmicos

Tratamentos Térmicos de Soldaduras

COIMBRA

PORTUGAL

9 Outubro 2015

Португальский конгресс по термообработке 2015

9 октября 2015 г.

E-mail: portugal@metalspain.com

г. Коимбра, Португалия