

Хуан Жунь<sup>1</sup>, Цянь Син<sup>1</sup>, Ли Сяодун<sup>1</sup>, Лю Пэншэн<sup>1</sup>, Чжан Цзиньчжу<sup>2</sup> (✉)

<sup>1</sup> Университет провинции Гуйчжоу, отделение материаловедения и металлургии, г. Гуйян, Китай

<sup>2</sup> Главная лаборатория металлургического инжиниринга и процессов энергосбережения провинции Гуйчжоу, г. Гуйян, Китай

УДК 666.76:621.745.35].017:620.178.16(510)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШЛАКА С ОГНЕУПОРОМ ПРИ ПЛАВКЕ ИЛЬМЕНИТА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Изучали взаимодействие шлака, образующегося при выплавке титана в электропечи на Паньчжихуанском металлургическом заводе, с четырьмя типами широко применяемых огнеупоров (периклазовые и периклазоуглеродистые изделия, корундовый бетон и SiC-бетон). Эксперимент проводили в электропечи, степень коррозии огнеупоров титановым шлаком рассчитывали с применением программы FactSage. Термодинамические расчеты показали, что при взаимодействии SiC-бетона с титановым шлаком образуется TiC с высокой температурой плавления, который препятствует глубокому проникновению шлака в огнеупор и обладает хорошей эрозионной стойкостью. Огнеупорные материалы по стойкости к эрозии под воздействием титанового шлака можно расположить в следующем ряду: SiC-бетон → периклазоуглеродистые изделия → периклазовые изделия → корундовый бетон. Теоретические расчеты совпадают с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** титановый шлак, эрозия, программа FactSage, термодинамическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Электропечь мощностью 25000 кВ·А для плавки титанового шлака на Паньчжихуанском металлургическом заводе, разработанная в Китае в 2000 г., является одной из самых крупных в Азии. В процессе плавки ильменитовый концентрат и твердый восстановитель (например, антрацитовый уголь или кокс) смешиваются в определенной пропорции для восстановления расплава. Причем оксид железа восстанавливается до металлического железа выборочно, а оксид титана обогащается в шлаке. После разделения шлака и железа получают титановый шлак и побочный продукт — металлическое железо. Содержание TiO<sub>2</sub> в титановом шлаке составляет 75–85 %, и поскольку TiO<sub>2</sub> является амфотерным оксидом, он обладает высокой химической активностью, вступая в реакцию почти со всеми металлами и неметаллами. Поэтому подобрать огнеупорные материалы для футеровки электропечей для плавки титанового шлака достаточно сложно.

Некоторые ученые исследовали эрозию огнеупоров в шлаке доменной печи, содержащем

титан [1–4], и в электропечи для плавки титанового шлака [5–7]. Результаты показали, что FeO образует легкоплавкие соединения, которые повреждают футеровку печи, в то время как материалы с высокой температурой плавления защищают футеровку от эрозии. Исследовали также эрозию углеродистых [8] и периклазоуглеродистых изделий [9–12] при воздействии на них шлака, не содержащего титан, однако сведений по эрозии футеровки электропечей при воздействии на нее титанового шлака немного. Некоторые исследователи [13, 14] изучали влияние фосфорсодержащего стального шлака на эрозию MgO–CaO-материала с применением термодинамического фазового равновесия. Таким образом, можно утверждать, что особую важность приобретают исследования эрозии футеровки электропечей под воздействием титанового шлака. Результаты этих исследований — ключ к решению задачи повышения срока службы футеровки электропечей.

Авторы настоящей статьи исследовали эрозию периклазовых и периклазоуглеродистых изделий, а также корундового и SiC-бетона при воздействии на них титанового шлака.

### ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав промышленного титанового шлака, мас. %: TiO<sub>2</sub> 78,00, FeO 5,98, CaO 1,05, SiO<sub>2</sub> 5,96, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,27, MgO 5,03. Характеристика иссле-



Чжан Цзиньчжу  
E-mail: jzzhang@gzu.edu.cn

Таблица 1. Характеристика исследуемых огнеупорных изделий и бетонов

Показатели	Корундовый бетон	Периклазовые изделия	SiC-бетон	Периклазоуглеродистые изделия
Химический состав, мас. %:				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91,31	1,16	8,63	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	1,97	1,36	–
MgO	6,28	91,86	–	78,26
SiC	–	–	74,26	–
C	–	–	–	15,45
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	26,8	45,7	58,7	42,8
при изгибе	5,8	10,4	14,5	12,6
Температура начала размягчения под нагрузкой t <sub>0,6</sub> , °C				
	>1600	1550	>1600	–
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>				
	2,93	2,92	2,84	2,96
Пористость, %				
	15	18	16	3,8
Линейная усадка (1500 °C, 3 ч), %				
	0,2	0,02	0,4	–
Огнеупорность, °C				
	>1790	>1790	–	–

дуремых огнеупорных изделий и бетонов представлена в табл. 1. Условия, при которых проводили расчеты эрозии огнеупорных материалов с применением программы FactSage: масса образца огнеупора 100 г, при каждом расчете масса образца титанового шлака 10 г, количество шлака от 0 до 200 г, температура испытаний от 1550 до 1700 °C; α — соотношение масс титанового шлака, г, и огнеупорного материала, г, в пределах 0–2.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**Периклазовые изделия**

На рис. 1 показана эрозия периклазовых изделий титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °C периклазовое изделие достигает равновесия после высокотемпературной реакции, основные фазы: MgO, форстерит (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>),

шлак и титановая шпинель (Mg, Fe, Al, Ti)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (TiSp). Количество MgO постепенно уменьшается по мере увеличения содержания шлака, а также по мере постепенного увеличения соотношения масс MgO, форстерита, шлака и TiSp. Кроме того, различное соотношение между шлаком и периклазовым изделием разного качества дает неодинаковые результаты: при α > 1,4 полностью растворяется MgO, при α > 1,5 — форстерит. По мере дальнейшего постепенного увеличения α также постепенно повышается содержание TiSp и шлака. При α = 2,0 система все еще существует в виде шлака и TiSp, форстерит полностью исчезает при 1600 °C. При α > 1,6 количество TiSp невелико, а при достижении температуры 1700 °C в системе остаются только шлак и MgO. И, наконец, при α > 1,7 в системе присутствует только шлак, а периклазовое изделие полностью растворяется.

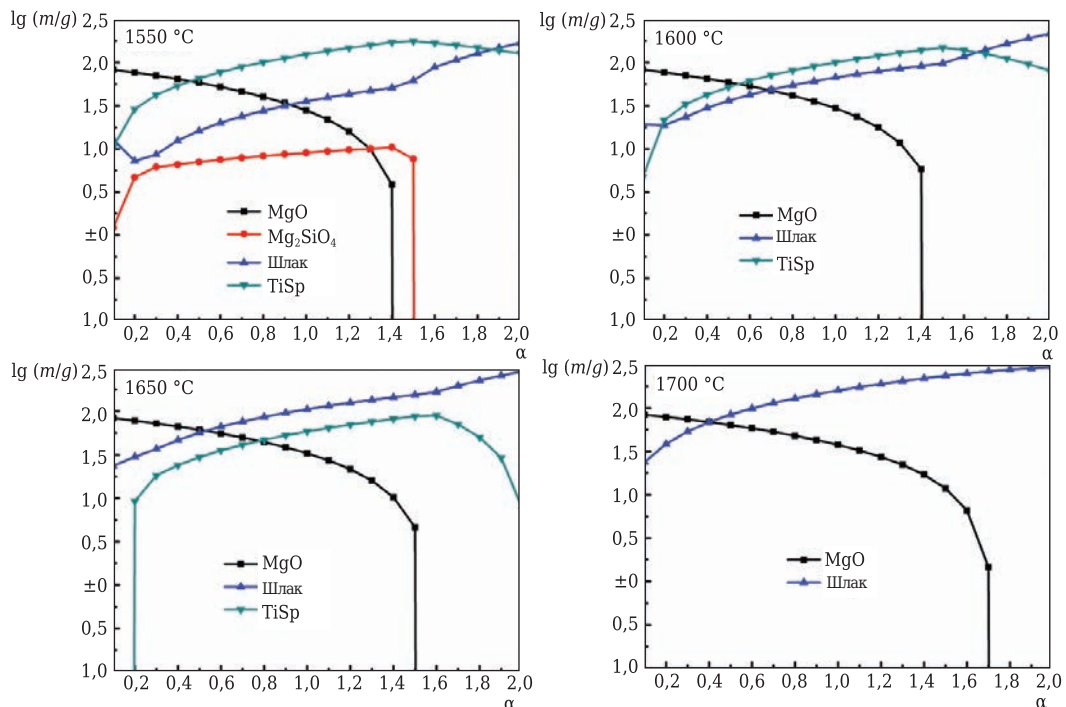


Рис. 1. Эрозия периклазового изделия титановым шлаком при различных температурах

**Периклазоуглеродистые изделия**

На рис. 2 показана эрозия периклазоуглеродистого изделия титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С титановый шлак и периклазоуглеродистое изделие достигают равновесия, основные фазы: MgO, TiC, шлак и TiSp. При возрастании  $\alpha$  содержание MgO и TiC постепенно снижается, а TiSp сначала увеличивается, а затем уменьшается. MgO полностью растворяется при  $\alpha > 1,4$ , а TiC полностью исчезает при  $\alpha > 1,7$ . По мере того как  $\alpha$  продолжает увеличиваться, содержание шлака растет. При 1550 °С  $\alpha$  масс шлака и периклазоуглеродистого изделия достигает уровня выше 1,5. Как следствие, исчезают MgO и TiC. При  $\alpha = 2,0$  система продолжает существовать в виде TiSp и шлака. При 1600 °С и  $\alpha > 1,8$  в системе сохраняется только шлак, а все остальные фазы подвергаются воздействию эрозии и растворяются. По мере повышения температуры эта тенденция становится все более явной. При 1700 °С и  $\alpha > 1,4$  в системе остается только шлак, а периклазоуглеродистое изделие растворяется. По данным термодинамического моделирования, периклазоуглеродистое изделие в конечном счете разрушается.

**Корундовый бетон**

На рис. 3 показана эрозия корундового бетона титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С корундовый бетон достигает равновесия после высокотемпературной реакции с титановым шлаком, основные фазы:  $Al_2O_3$ ,  $Al_6Si_2O_{13}$  и шлак. По мере увеличения  $\alpha$  шлака и

корундового бетона содержание  $Al_2O_3$  и  $Al_6Si_2O_{13}$  постепенно снижается, а шлака увеличивается.  $Al_6Si_2O_{13}$  полностью растворяется при  $\alpha > 0,3$ . При 1600 °С соотношение масс становится выше 0,1, а  $Al_6Si_2O_{13}$  полностью растворяется. При  $\alpha > 1,8$   $Al_2O_3$  полностью растворяется. Выше 1650 °С и после введения добавки титанового шлака в систему остаются только шлак и  $Al_2O_3$ . По мере увеличения  $\alpha$  корундовый бетон подвергается быстрой эрозии.

**SiC-бетон**

На рис. 4 показана эрозия SiC-бетона титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С SiC-бетон достигает равновесия после высокотемпературной реакции с титановым шлаком. Основная фаза состоит из  $Al_2O_3$ ,  $Al_6Si_2O_{13}$ , SiC,  $SiO_2$ , TiC, FeSi и шлака. При увеличении  $\alpha$  содержание  $Al_6Si_2O_{13}$  и SiC постепенно снижается, а других компонентов — постепенно увеличивается. С учетом того что SiC восстанавливает титановый шлак и образует  $SiO_2$ , его содержание увеличивается по мере роста количества титанового шлака. Когда соотношение масс титанового шлака и SiC-бетона достигает 0,7,  $Al_6Si_2O_{13}$  полностью растворяется; скорость растворения  $Al_6Si_2O_{13}$  возрастает по мере роста температуры. При 1650 °С  $SiO_2$  полностью растворяется, а содержание TiC, FeSi и шлака, наоборот, постепенно увеличивается, особенно при росте количества титанового шлака. При 1700 °С и  $\alpha = 2,0$  TiC, FeSi и шлак остаются в системе. Это указывает на то, что материал, который образуется в процессе эрозии SiC-бетона при воздействии титанового шлака, обладает высокой

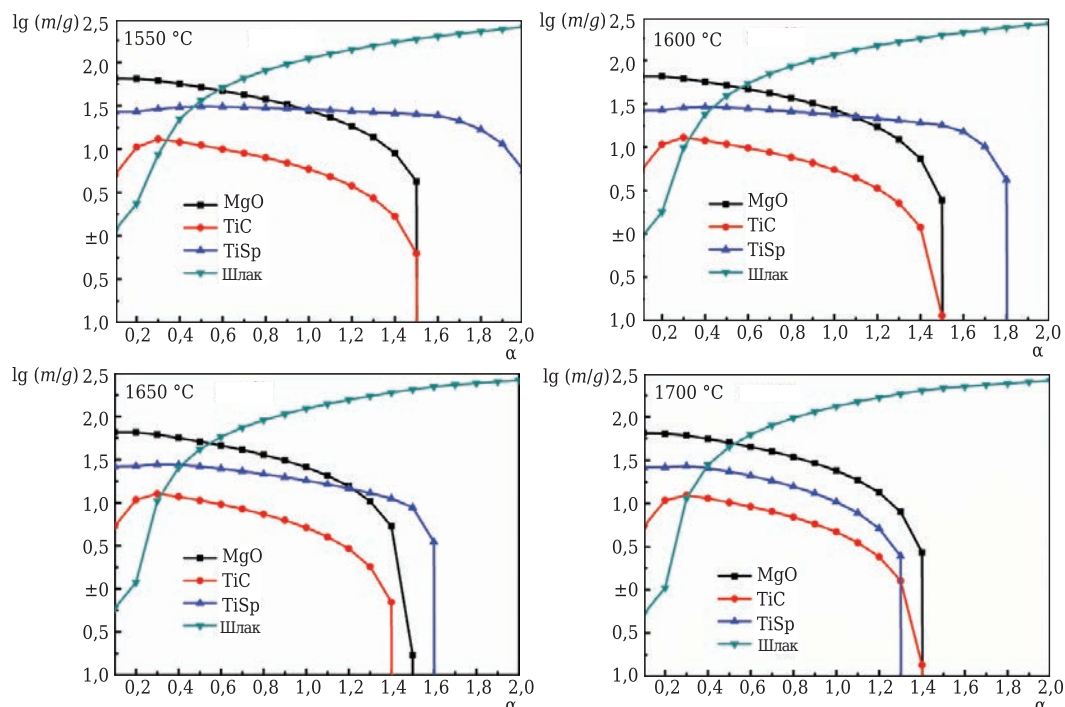


Рис. 2. Эрозия периклазоуглеродистого изделия титановым шлаком при различных температурах

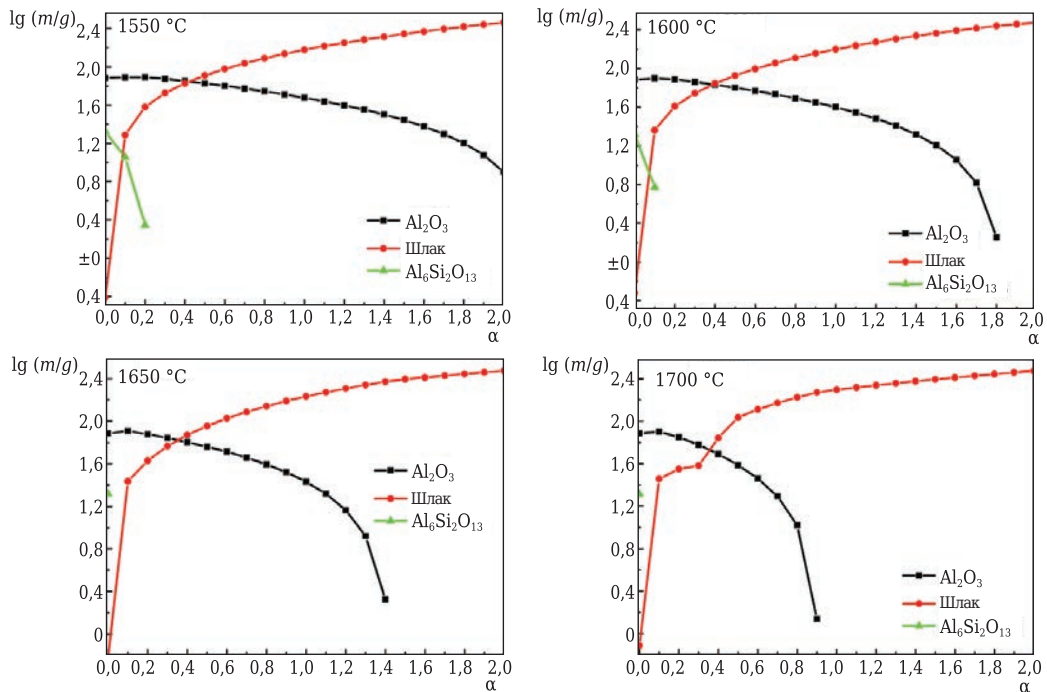


Рис. 3. Эрозия корундового бетона титановым шлаком при различных температурах

температурой плавления и играет определенную роль в эрозионной стойкости футеровки.

**Результаты эксперимента**

Контрольный образец высокотитанового шлака был измельчен в порошок (<0,088 мм). Отдельно были взяты два типа шлака, в них определили количество влаги; отливка из бетона была высушена. Бетон и огнеупорные изделия были

нарезаны на кубики с ребром 60 мм. В центре кубиков были просверлены углубления диаметром 28 и глубиной примерно 30 мм. Образцы высушивали в течение 24 ч при 110 °С. Шлакоустойчивость определяли тигельным методом. В углубление с титановым шлаком было помещено 30 г огнеупора. Образец со шлаком был установлен в высокотемпературную печь и быстро нагрет до контрольной температуры в течение

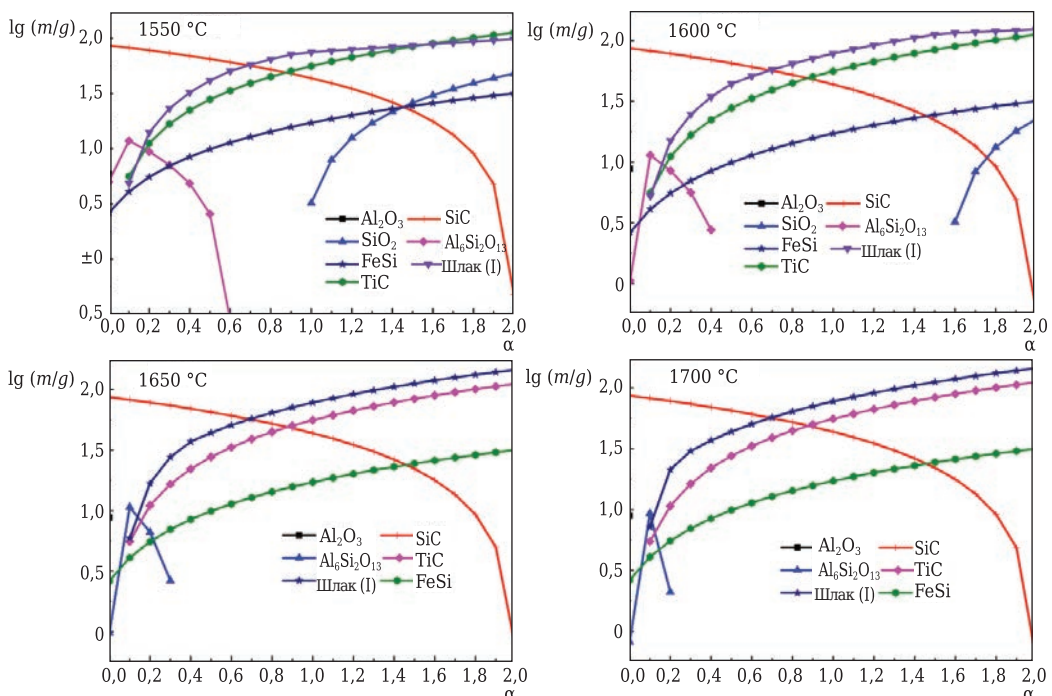


Рис. 4. Эрозия SiC-бетона титановым шлаком при различных температурах

Таблица 2. Описание профиля эрозии огнеупорных образцов

Образец	Описание профиля и эрозии	Скорость эрозии, мм·ч <sup>-1</sup>
Корундовый бетон	Структура рыхлая, прочность снижена. В зону разрушения образца проник шлак	–
Периклазовое изделие	Структура плотная. Шлак проник в образец и сплавился с ним	1,46
SiC-бетон	Структура плотная. Шлакоустойчивость хорошая. Шлаковый пояс чистый	0,60
Периклазоуглеродистое изделие	Структура плотная. На поверхности — обезуглероженный слой. Шлаковый пояс чистый	1,33

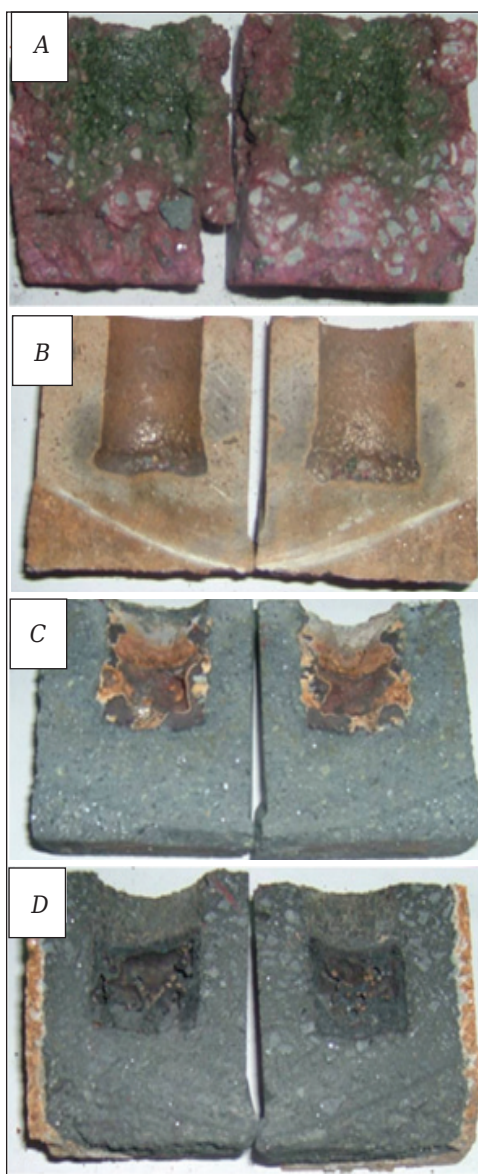


Рис. 5. Профиль эрозии огнеупорного материала при воздействии титанового шлака: А — корундовый бетон; В — периклазовое изделие; С — SiC-бетон; D — периклазоуглеродистое изделие

3 ч. Затем печь была отключена и образец был извлечен из нее после охлаждения. Далее на образце, разрезанном по центру, измеряли ширину подвергнувшегося эрозии участка и рассчитывали скорость эрозии по формуле  $(D_2 - D_1)/T$ , где  $D_1$  — исходный диаметр углубления со шлаком, мм;  $D_2$  — максимальный диаметр углубления со шлаком после эрозии, мм;  $T$  — продолжительность сохранения шлакоустойчивости, ч.

Температура титанового шлака на уровне 1700 °С была взята в качестве контрольной. Титановый шлак был помещен в образец корундового бетона, SiC-бетона, периклазового и периклазоуглеродистого изделий. Образцы были затем помещены в электропечь на 3 ч, температура в печи была на уровне 1700 °С. После охлаждения образцы были вынуты из печи и осмотрены на предмет степени эрозии. Эрозия огнеупорного материала показана на рис. 5 и описана в табл. 2.

Видно, что при 1700 °С наибольшей шлакоустойчивостью обладают SiC-бетон и периклазоуглеродистое изделие, причем у SiC-бетона она выше, чем у периклазоуглеродистого изделия. Таким образом, можно утверждать, что наибольшей шлакоустойчивостью и наименьшей скоростью эрозии обладают SiC-бетоны.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением программы FactSage рассчитаны показатели стойкости различных огнеупоров к эрозии при воздействии титанового шлака из электропечей при различных температурах и количестве шлака. По шлакоустойчивости исследуемые огнеупоры можно расположить в следующем ряду: SiC-бетоны → периклазоуглеродистые изделия → периклазовые изделия → корундовые бетоны. Теоретические расчеты хорошо согласуются с результатами эксперимента.

\*\*\*

Авторы выражают особую благодарность Государственному фонду естественных наук Китая (грант № 51404080), Фонду научно-технического отдела провинции Гуйчжоу, Китай (Гуйчжоу грант J Word No. [2014] 2073) и Докторантуре университета Гуйчжоу (университет Гуйчжоу J Word No. [2013] 37).

#### Библиографический список

- Du, H. G. Microstructure analysis of iron corrosion lining of titanium bearing blast furnace slag / H. G. Du, G. T. Xu, R. S. Diao // Iron Steel Vanadium Titanium. — 2002. — Vol. 6, № 2.
- Du, H. G. Study on erosion of blast furnace slag by blast furnace slag / H. G. Du [et al.] // Iron Steel. — 2003. — Vol. 4, № 1. — P. 56–59.
- Li, J. Study on the mechanism of slag corrosion and improvement of material properties of blast furnace in Panzhihua Iron & Steel Co. / J. Li. — 2002.
- Liu, Q.-C. Corrosion resistance of MgO-C refractory to smelting reduction slag containing titania / Q.-C. Liu

- [et al.] // British Corrosion Journal. — 2002. — Vol. 37, № 3. — P. 231–234.
5. **Qin, J.** Melting reduction furnace lining erosion cause analysis and improvement measures / J. Qin [et al.] // Refractory Material. — 2013. — Vol. 4, № 2. — P. 152–154.
6. **Garbers-Craig, A. M.** Slag-refractory interactions during the smelting of ilmenite / A. M. Garbers-Craig, P. C. Pistorius // South African Journal of Science. — 2006. — Vol. 102, № 11/12. — P. 575–581.
7. **Sang, S. B.** Discussion on the furnace lining material of high titanium pellet melting furnace / S. B. Sang [et al.] // Silicate Bulletin. — 2014. — Vol. 6, № 4.
8. **Chen, Y.** Slag line dissolution of MgO refractory / Y. Chen, G. A. Brooks, S. A. Nightingale // Canadian Metallurgical Quarterly. — 2005. — Vol. 8, № 3. — P. 323–330.
9. **Hu, W.** Different matrix combined with the research on corrosion resistance of MgO–C brick for slag / W. Hu [et al.] // Silicate Bulletin. — 2011. — Vol. 6, № 1.
10. **Fan, X. L.** Slag resistance of MgO–C brick with different carbon content / X. L. Fan [et al.] // Journal of Wuhan University of Science and Technology. — 2009. — Vol. 5, № 4. — P. 394–398.
11. **Li, H. C.** Effect of electromagnetic field on corrosion resistance of MgO–C refractories / H. C. Li [et al.] // Journal of silicate. — 2011. — Vol. 6, № 3. — P. 452–457.
12. **Muñoz, V.** Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks: experimental data and thermodynamic simulation / V. Muñoz, S. Camelli, A. G. T. Martinez // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 5. — P. 4562–4569.
13. **Chen, Z. Y.** Analysis of the corrosion of MgO–CaO materials by the phase diagram / Z. Y. Chen // J. Metals. — 1983. — Vol. 8, № 2. — P. 62–69.
14. **Berjonneau, J.** The development of a thermodynamic model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags / J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 623–635. ■

Получено 24.07.17

© Хуан Жунь, Цянь Син, Ли Сяодун,  
Лю Пэншэн, Чжан Цзиньчжу, 2018 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня  
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

*Предлагаю брошюры*

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического  
прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20, 8 916 827 96 86  
Электронная почта: 06051961@yandex.ru