

Д. Т. Н. С. А. Суворов(✉), К. Т. Н. В. В. Козлов

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.32.017:620.197

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ MgO В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКАХ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ШЛАКОВОЙ КОРРОЗИЕЙ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТОГО ОГНЕУПОРА

Предложены экспериментальный метод определения температурного интервала плавления многокомпонентных шлаковых систем и метод экспериментальной оценки концентрации насыщения огнеупорных фаз (в частности, MgO) в шлаковых расплавах в широкой области химических составов и температур. Методы предназначены для коррекции процесса шлакообразования с целью повышения ресурса огнеупорной футеровки.

Ключевые слова: периклазоуглеродистый огнеупор, сталеразливочный ковш, шлаковая коррозия, концентрация насыщения MgO в шлаковом расплаве.

Динамика износа периклазоуглеродистого огнеупора шлакового пояса сталеразливочного ковша определяется главным образом растворяющей способностью шлакового расплава по отношению к основной (периклазовой) составляющей огнеупора. Растворяющая способность шлака по отношению к MgO зависит от разницы между его предельной растворимостью (концентрацией насыщения) и реальной концентрацией в расплаве. Скорость перехода огнеупорной фазы в расплав описывается следующим выражением:

$$Q = \frac{D}{d} S (C_{\text{MgO}}^{\infty} - C_{\text{MgO}}), \quad (1)$$

где Q — удельная скорость перехода огнеупорной фазы в шлаковый расплав с единицы поверхности раздела фаз, $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$; D — коэффициент диффузии, определяемый природой растворяемого компонента, вязкостью расплава и температурой, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; d — толщина диффузионного слоя на поверхности раздела шлак — огнеупор (зависит от вязкости шлака и скорости его перемещения относительно поверхности огнеупора), м; S — коэффициент, учитывающий повышение удельной поверхности взаимодействия шлак — огнеупор вследствие фильтрации расплава в поры огнеупорного материала, $\text{м}^2/\text{м}^2$; C_{MgO}^{∞} — концентрация насы-

щения MgO в шлаковом расплаве, определяемая его химическим составом и температурой, мас. %; C_{MgO} — реальная концентрация MgO в шлаке, мас. %.

На практике отмечается, что химический износ периклазоуглеродистого огнеупора шлакового пояса ковша значительно зависит от параметра $\Delta C = (C_{\text{MgO}}^{\infty} - C_{\text{MgO}})$ [1]. Ковшевые шлаки с низким содержанием MgO демонстрируют высокую коррозионную способность; введение различных магниевых добавок способствует снижению коррозии огнеупора [2] и позволяет повысить ресурс футеровки сталеразливочного ковша.

Ресурс углеродистого огнеупорного материала сокращается при возрастании окисленности формирующихся шлаков. Взаимодействие углерода огнеупора с окисленным железом шлака обуславливает образование газовых пузырьков CO с перемешиванием реакционной зоны и снижение толщины диффузионного слоя:



Образование пористого слоя на рабочей поверхности огнеупора из-за окисления его углеродной составляющей, фильтрация в него шлака приводят к росту удельной поверхности процесса шлаковой коррозии (коэффициента S уравнения (1)). Эти процессы способствуют ускорению шлакового износа периклазоуглеродистого огнеупора.

Увеличение ресурса футеровки сталеразливочного ковша достигается за счет совершенствования состава и микроструктуры приме-



С. А. Суворов

E-mail: spbgiti-suvorov@yandex.ru

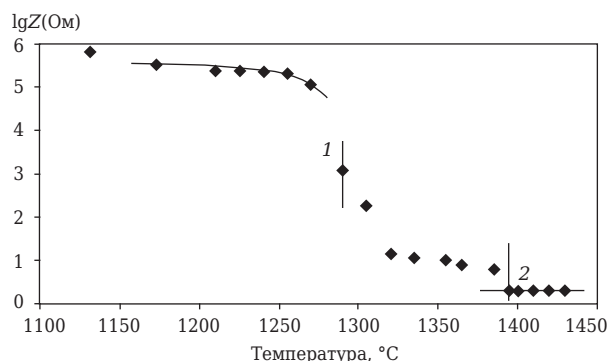


Рис. 1. Температурная зависимость $\lg Z$ образца шлака 1 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,7$, $\text{FeO} = 15\%$). Солидус (точка 1) 1290°C , ликвидус (точка 2) 1390°C

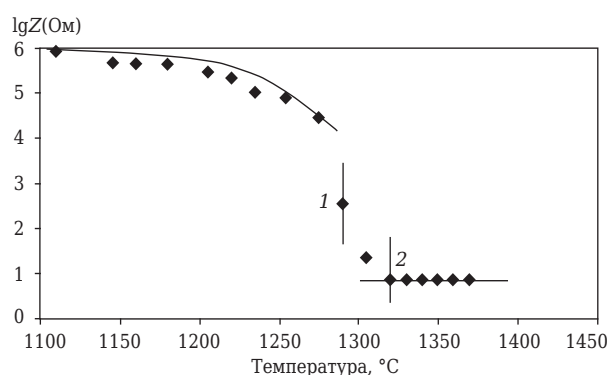


Рис. 2. Температурная зависимость $\lg Z$ образца шлака 2 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,7$, $\text{FeO} = 25\%$). Солидус (точка 1) 1290°C , ликвидус (точка 2) 1320°C . При вакуумной обработке металла и продувке его кислородом возрастающая окисленность шлака приводит к снижению температуры ликвидуса, повышению растворимости MgO , усилению износа футеровки

няемых периклазоуглеродистых материалов, а также за счет нейтрализации ковшевых шлаков — оптимизации процесса шлакообразования. В статье [3] приводятся сведения о том, что введение шпинельных или шпинелеобразующих нанодобавок в состав периклазоуглеродистого огнеупора способствует значительному улучшению его механических и термомеханических свойств, повышению коррозионной стойкости. Однако технологические трудности, связанные с равномерным распределением малых количеств нанодисперсного компонента по объему, и существенное повышение себестоимости огнеупорного материала сдерживают применение нанодобавок в промышленности. При этом ресурс метода нейтрализации ковшевых шлаков для снижения шлаковой коррозии футеровки не используется в полной мере. Для эффективного использования метода нейтрализации шлаков магнезиальными шлакообразующими добавками необходимо исследование концентрации насы-

щения MgO для диапазонов типичных составов и температур.

Важнейший фактор шлаковой коррозии периклазоуглеродистого огнеупора — концентрация насыщения MgO , которая определяется химическим составом шлака и в значительной степени зависит от температуры (может изменяться в интервале от 1580 до 1700°C). В работе [4] предлагается термодинамическая оценка концентрации насыщения шлакового расплава по MgO в диапазоне основности от $0,7$ до $1,5$ и температуры от 1500 до 1620°C , основанная на моделировании с помощью программного комплекса FactSage. Основная проблема при моделировании сложных многокомпонентных шлаковых систем — недостаточная точность исходных данных для термодинамических расчетов. Уточнение определения концентрации насыщения MgO в многокомпонентных шлаковых расплавах возможно с применением экспериментальных методов или комбинирования экспериментального измерения и термодинамического моделирования.

В настоящей работе предлагается экспериментальный метод оценки растворимости огнеупорных фаз (в частности, MgO) в шлаковых расплавах, применимый в области широкого диапазона химических составов и температур. Метод основан на измерении электросопротивления непрерывно нагреваемого образца и фиксации эффектов, соответствующих формированию жидкой фазы и полному плавлению материала [5].

Оксидные шлаковые системы в твердом виде являются диэлектриками, но их электросопротивление скачкообразно снижается при появлении расплава (при переходе через границу солидуса в процессе нагрева) и формировании на его основе непрерывного токопроводящего кластера ионного расплава. Дальнейшее повышение температуры и снижение остаточной концентрации твердой фазы в объеме материала вызывает монотонное снижение его удельного электросопротивления. При этом сопротивление полностью расплавленного шлакового образца далее не снижается или даже растет при продолжении нагрева.

В результате экспериментального исследования температурной зависимости электросопротивления и плавления широкого ряда оксидных и фторидных многокомпонентных (шлаковых) систем было установлено соответствие между температурами солидуса и ликвидуса и характерными эффектами на кривой температура — электросопротивление Z ($\lg Z$). На рис. 1 и 2 показаны экспериментально по-

лученные температурные зависимости $\lg Z$ образцов шлаков системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{FeO}$.

Экспериментально построенная с помощью предложенного метода зависимость температуры ликвидуса шлаковой системы от концентрации огнеупорной фазы — MgO (рис. 3) является отражением влияния температуры на концентрацию насыщения шлака MgO для шлаков, состав которых соответствует области кристаллизации MgO . Экспериментальное определение функции концентрации насыщения MgO для типичных шлаков и калибровка на основе производственной статистики (включающей данные о технологических параметрах металлургического процесса и остаточной толщине футеровки) позволят применить разработанное решение для оперативной оценки концентрации насыщения MgO применяемых шлаков при различных условиях ведения металлургического процесса, прогноза шлаковой коррозии футеровки и коррекции параметров

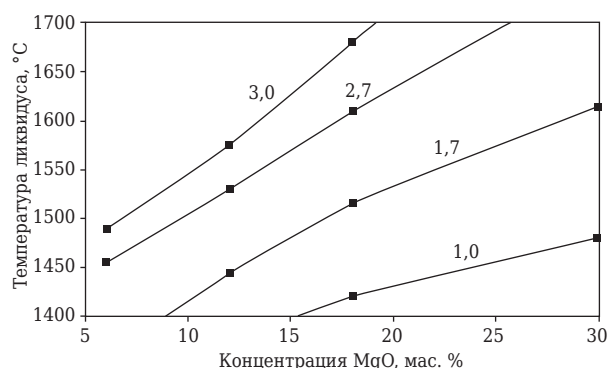


Рис. 3. Функция концентрации насыщения MgO в многокомпонентном шлаке системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{FeO}$ (CaO/SiO_2 изменяется от 1,0 до 3,0, окисленность 25 мас. %) от температуры и основности (указана на кривых). Зависимость построена по результатам экспериментального определения с измерением электросопротивления расплавляемых образцов

шлакообразования для повышения ресурса футеровки или устранения формирования вязких гетерогенных шлаков.

Библиографический список

1. Брюгманн, С. Вклад MgO в корректировку состава шлаков внепечной обработки / С. Брюгманн // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 7–11.
2. Касьян, Г. И. Возможность повышения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей при использовании магнезиальных шлакообразующих добавок / Г. И. Касьян, А. Я. Минц // Новые огнеупоры. — 2008. — № 10. — С. 13–16.
3. Рунгос, В. Положительное влияние нанодобавок на термомеханические свойства огнеупоров $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ и $\text{MgO}-\text{C}$ / В. Рунгос, С. Г. Анезерис, Х. Берек [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 9. — С. 24–36.
4. Вёрмайер, К. Влияние синтетических шлаков на срок службы огнеупора сталеразливочного ковша / К. Вёрмайер [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 1/2. — С. 30–35.
5. Пат. 2343463 РФ. G 01 N 25/04. Способ определения температуры плавления и/или размягчения твердых материалов и устройство для его осуществления / Суворов С. А., Козлов В. В. ; опубл. 10.01.09. ■

Получено 16.01.14
© С. А. Суворов, В. В. Козлов,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

57th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2014



September, 24th and 25th 2014 • EUROGRESS, Aachen, Germany

57-й международный colloquium по огнеупорам 2014
ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ

24–25 сентября 2014 г.

г. Аахен, Германия

www.feuerfest-kolloquium.de/kolloquium-2014