Геральд Бухебнер[1], **Ашраф Ханна**[2] (✉), **Маркус Хохеггер**[3], **Карл-Михаэль Цеттль**[3]

[1] *RHI AG, Технологический центр, г. Леобен, Австрия*
[2] *RHI Canada Inc., Подразделение Сталь, г. Берлингтон, Канада*
[3] *RHI AG, Подразделение Сталь, г. Вена, Австрия*

УДК 666.762.32.043.1:621.365.22(436)(71)

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧЕЙ*

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 30 лет процесс выплавки стали в ДСП постоянно совершенствовался и достиг впечатляющих результатов с точки зрения производительности и удельного расхода электроэнергии. Тем не менее во всем мире наблюдается тенденция к увеличению вдувания кислорода и углерода. В современных ДСП многофункциональные инструменты для инжекции кислорода стали нормой, ими также модернизируют старые ДСП. С введением этих инструментов появилась необходимость в разработке таких огнеупоров для ДСП, которые способны противостоять среде с высоким содержанием кислорода в сочетании с существенной тепловой и механической нагрузкой, которой они подвергаются.

Для усовершенствования периклазоуглеродистых огнеупоров были предприняты шаги для дальнейшего улучшения их свойств с учетом области применения, а именно использование инновационных сырьевых материалов на основе MgO, графита, связующих веществ, металлических и наноразмерных добавок, а также передовых технологий обработки огнеупоров при смешивании материалов, прессовании и термообработке. В частности, особое внимание уделялось решению экологических проблем, связанных с составом связующего, и разработке специального дизайна огнеупорных изделий с учетом зоны их применения [1–13]. В настоящей статье рассматриваются последние достижения в этой области.

* Статья первоначально была представлена на международной конференции по технологии производства чугуна и стали AISTech 2013 и впервые опубликована в сборнике материалов этой конференции. Печатается с разрешения Ассоциации производителей чугуна и стали (AIST).

✉
Ашраф Ханна
E-mail: ashraf.hanna@rhi-ag.com

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ФУТЕРОВКЕ ДСП

Исследования отработанных периклазоуглеродистых огнеупоров, эксплуатировавшихся в современных ДСП, показали, что основными факторами, влияющими на скорость износа футеровки, являются окисление в среде с повышенным содержанием кислорода и FeO-насыщенным шлаком как следствие вдувания кислорода и углерода в сочетании с высокотемпературным режимом эксплуатации. Микроскопический анализ образца отработанного огнеупора выявил значительное разъедание шлаком, насыщенным FeO, и образование плотного вторичного магнезиального слоя с горячей стороны огнеупора (рис. 1).

Анализ показывает прямую реакцию примесей MgO и SiO_2 с углеродом в условиях высоких температур, когда в атмосфере имеется повышенный кислородный потенциал. MgO вблизи с реакционной зоной превращается в парообразный Mg (рис. 2), который проникает к горячей стороне огнеупора. За счет CO_2 Mg повторно окисляется до MgO с горячей стороны, образуя плотный слой. Кремнеземсодержащие подфазы MgO и графитовой золы также восстанавливаются углеродом и образуют парообразный SiO,

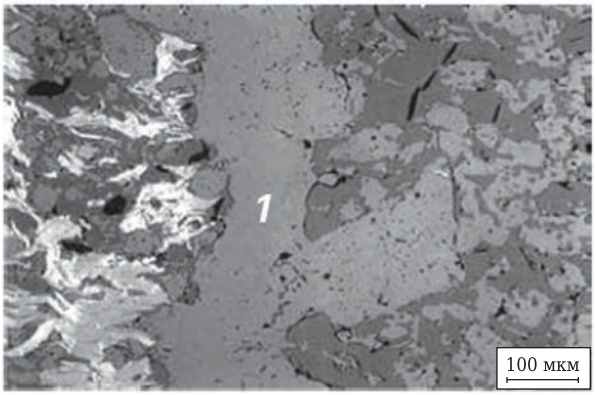

Рис. 1. Износ периклазоуглеродистого огнеупора в ДСП; *1* — образование плотного вторичного магнезиального слоя с горячей стороны огнеупора

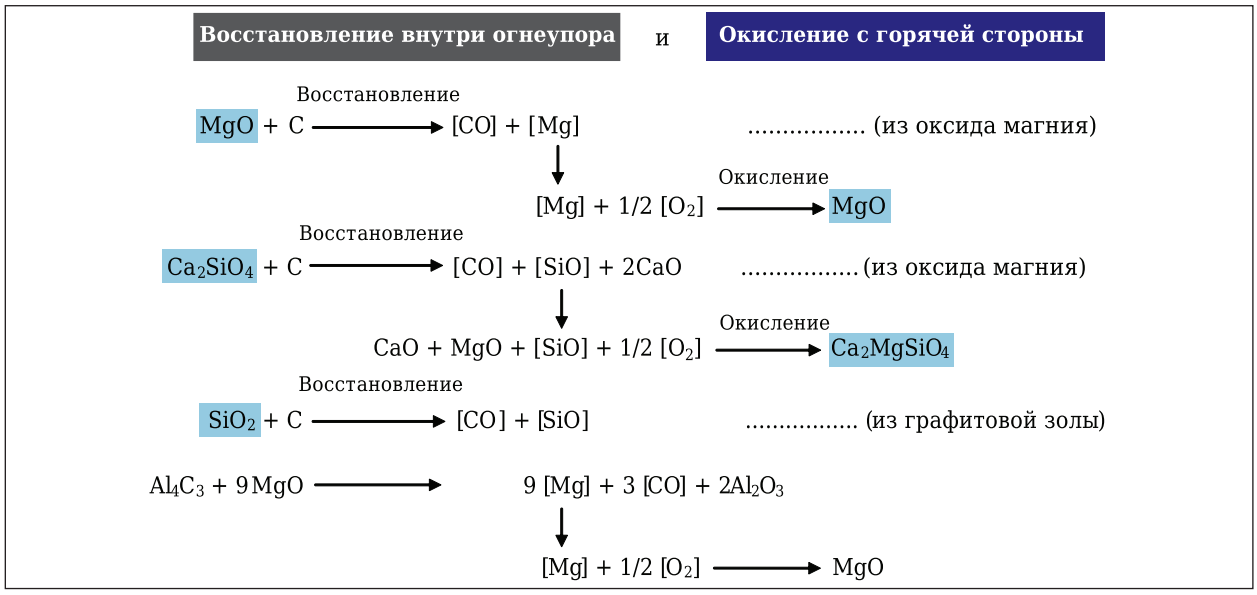

Рис. 2. Окислительно-восстановительная реакция примесей MgO и SiO_2 с углеродом в условиях высоких температур, когда в атмосфере имеется повышенный кислородный потенциал

который с горячей стороны повторно окисляется до SiO_2 с последующим образованием форстерита Mg_2SiO_4 или монтичеллита $CaMgSiO_4$ при взаимодействии с MgO.

Результат этих реакций — существенное ослабление структуры огнеупора, что способствует его износу. Термодинамическое равновесие MgO + C ⇄ Mg + CO достигается при 1820 °C. В зависимости от парциального давления кислорода с горячей стороны периклазоуглеродистого огнеупора и от его вида начальная температура при выплавке стали выше 1650 °C (см. рис. 2 и 3). Кроме того, установлено, что периклазоуглеродистые огнеупоры с содержанием антиоксидантов, таких как магний и кремний, более чувствительны к окислительно-восстановительному процессу, чем огнеупоры без металлических добавок.

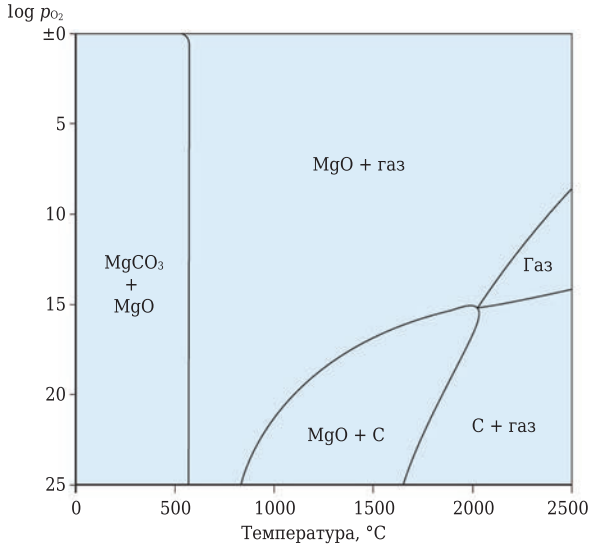

Рис. 3. Фазовая диаграмма системы MgO–C

Дальнейшие исследования показали, что сосуществование MgO и углерода в большой степени зависит от температуры и парциального давления кислорода [14]. Это означает, что MgO и углерод взаимно стабильны только до p_{O_2} = = 10÷15 бар и при температуре ниже 1642 °C, а при более низком парциальном давлении кислорода примерно до 1300 °C.

Для нейтрализации вышеописанных окислительно-восстановительных реакций, вызывающих износ огнеупоров, необходимо разработать огнеупор с такой структурой, которая обладала бы низкой реакционной способностью. На скорость реакций сильно влияют:

- чистота MgO и графита, особенно содержание в них кремнезема;
- размер кристаллов периклаза;
- пористость готового изделия.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СВЯЗКЕ

Три вышеуказанных критерия оказали влияние на выбор сырья и разработку дизайна огнеупора с плотной структурой и минимальной открытой пористостью после прокаливания. Кроме того, цель разработки — отказ от использования антиоксидантов для достижения максимальной устойчивости к окислительно-восстановительному процессу.

Выбор сырья

Для изготовления высококачественной периклазоуглеродистой продукции были отобраны два европейских поставщика магнезитового сырья. Первый поставщик — компания «Premier

Periclase», Ltd, дочернее предприятие RHI в Дроэде, Ирландия. Сырье на основе морской воды (PPL-LC160) обжигают при температуре выше 2000 °С; материал характеризуется очень низким содержанием SiO_2 (0,3 мас. %) и крупным размером кристаллов периклаза — 160 мкм (рис. 4). Благодаря этому сырье отлично подходит для жестких условий эксплуатации ДСП. Второй поставщик высококачественного плавленого периклаза с низкой реакционной способностью с ноября 2012 г. — новый завод RHI в Порсгрунне, расположенном в южной части Норвегии. Сырье, производимое на этом заводе, является аналогичным магнезиту на основе морской воды с завода «Premier Periclase». После специальной химической обработки морской воды и плавления получают магнезит с низким содержанием SiO_2 и средним размером кристалла периклаза 1300 мкм (например, FMN98 TOP) (табл. 1). Плавленый периклаз имеет превосходную устойчивость к реакции с углеродом и разъеданию шлаком благодаря своей монокристаллической структуре, низкому содержанию SiO_2, а также высокой плотности зерен. Содержание оксида бора очень низкое и не влияет на износ.

На рис. 4 показано, как размер кристаллов периклаза и содержание в нем SiO_2 влияют на скорость износа. Для разработки сбалансированного дизайна футеровки с учетом особых зон ДСП, таких как зона фаз, шлаковый пояс или область кислородно-топливных горелок, предлагается широкий выбор различных сочетаний материалов на основе крупнокристаллической спеченной и плавленой магнезии.

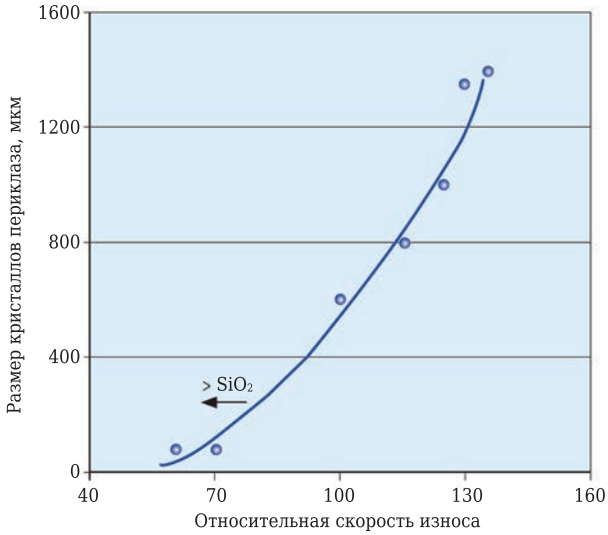

Рис. 4. Зависимость скорости износа от размера кристаллов периклаза и содержания в нем кремнезема

Таблица 1. **Сравнительная характеристика крупнокристаллической магнезии спеченной PPL-LC160 и плавленой FMN98 TOP**

Показатели	PPL-LC160	FMN98 TOP
Химический состав, мас. %:		
MgO	97,2	97,7
Fe_2O_3	0,2	0,2
Al_2O_3	0,1	0,1
CaO	2,1	1,7
SiO_2	0,3	0,3
Физические свойства		
Плотность зерен, г/см³	3,42	3,54
Средний размер кристалла периклаза, мкм	160	1350

Технология производства

Значительный прогресс был достигнут в создании структуры периклазоуглеродистого огнеупора с крайне низкой открытой пористостью без использования антиоксидантов, которые способствуют негативному воздействию окислительно-восстановительных процессов. Главные достижения разработки: особый гранулометрический состав огнеупора, введение нанопорошков для максимального заполнения открытых пор и создание специальной технологии прессования. Типичные свойства такого усовершенствованного вида огнеупора в сравнении с другими стандартными

Таблица 2. **Первоклассные виды периклазоуглеродистой продукции для зон повышенного износа ДСП**

Показатели	Тип D	Стандарт 1	Стандарт 2
Характеристики			
Периклаз плавленый	FMN98 TOP	Chinese 98	Chinese 97,5
Графит	98 мас. %, тип углерода — наноуглерод	95 мас. %, тип углерода — наноуглерод	95 мас. %, тип углерода — неизвестен
Металлические добавки	Нет	Нет	Al + Si
Связка	Углеродистая	Углеродистая	Синтетическая смола
Содержание углерода, мас. %	10	10	10
Плотность*, г/см³	3,10	3,06	3,07
Физические свойства после прокаливания при 1000 °С			
Открытая пористость, об. %	7,9	9,0	9,0
Предел прочности при сжатии на холоду, Н/мм²	41	35	30
Относительная устойчивость к окислительно-восстановительному процессу	1,08	1,00	0,91

* В состоянии поставки.

видами MgO–C-огнеупоров приведены в табл. 2. Для обеспечения достаточных термостойкости высокоуплотненных огнеупоров и устойчивости к окислению без добавки антиоксидантов в состав огнеупоров была введена недавно разработанная экологически безопасная углеродистая связка.

Практический опыт

Был проведен сравнительный анализ износа периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках в некоторых зонах ДСП (табл. 3). Огнеупоры на углеродистой связке демонстрируют более высокую стойкость к окислению и менее активное взаимодействие со шлаком по сравнению с огнеупорами на смоляной связке без увеличения содержания углерода или металлических добавок. Общее сравнение свойств огнеупоров на углеродистой и смоляной связках приведено в табл. 4. Как правило, теплопроводность огнеупоров на углеродистой связке ниже, чем на смоляной, что уменьшает тепловую нагрузку на кожух ДСП.

ЭРКЕРНЫЙ ВЫПУСК ДСП

Следующим важным фактором, влияющим на производительность ДСП, является работа системы эркерного выпуска. Стойкость эркера, помимо параметров эксплуатации, таких как содержание кислорода в стали и температура выпуска, зависит от характера износа эркерных блоков и особенностей потока стали в выпускном канале.

Разработка новых эркерных блоков

К последним достижениям относится создание периклазоуглеродистых эркерных блоков на смоляной связке. Огнеупоры эркерной летки подвергаются сильной высокотемпературной коррозии, абразивному износу от потока стали, окислению кислородом, растворенным в металле, окислению между сериями плавок и растрескиванию, когда металл начинает протекать через канал в начале выпуска плавки. Поэтому для этой зоны требуются периклазоуглеродистые изделия с повышенной устойчивостью к высокотемпературной коррозии, окислению и тепловому удару. После серии лабораторных и промышленных испытаний была разработана специальная высококачественная марка огнеупора ANKERTAP Y93SX на углеродистой связке на основе плавленого периклаза марки FMN98 TOP с 15,5 мас. % углерода и специальными металлическими добавками (табл. 5). Для достижения максимальной устойчивости к высокотемпературным коррозии и эрозии марка огнеупора имеет обогащенную углеродом матрицу благодаря последующей пропитке особым полимером.

Таблица 3. **Сравнение скорости износа периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках в некоторых зонах футеровки ДСП**

Зона	Углеродистая связка	Износ, мм/плавку	Зона	Смоляная связка	Износ, мм/плавку
Горелок и кислородной фурмы	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (14 мас. %) Смоляная пропитка	1,0–1,7	Горелок и кислородной фурмы	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (14 мас. %) Смоляная пропитка	1,4–2,3
Фаз	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (8 мас. %) Смоляная пропитка	1,0–1,7	Фаз	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (10 мас. %) Смоляная пропитка	1,52–2,16
Эркерной летки	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (10 мас. %) Смоляная пропитка	1,0	Эркерной летки	Плавленый периклаз (98 мас. %) Углерод (14 мас. %) Смоляная пропитка	1,3

Таблица 4. **Общее сравнение свойств периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках**

Свойство	Углеродистая связка	Смоляная связка
Теплопроводность	++	+++
Тепловое расширение	++	++++
Предел прочности при сжатии:		
на холоду	+++	++++
при 1000 °C	++++	+++
Стойкость к коррозии	++++ (Высокое содержание углерода или металлические добавки не требуются)	++++ (Требуются повышенное содержание углерода и металлические добавки)
Термостойкость	++++	++
Устойчивость к окислительно-восстановительному процессу	++++	++ (С металлическими добавками)

Улучшенный дизайн эркерного выпуска

В эркере с обычным цилиндрическим каналом создается турбулентность потока металла, которая увеличивает износ за счет высокотемпературной эрозии. Но благодаря новой разработке геометрии канала эркера, оптимизированного методом вычислительной гидро-

Таблица 5. **Сравнительная характеристика новой высококачественной и стандартной марок огнеупоров эркерного выпуска**

Характеристика	Стандартная марка	Новая разработка
Марка	ANKERTAP OX73	ANKERTAP Y93SX
Периклаз	Плавленый FM98	FMN98 TOP
Связка	Смоляная	Углеродистая
Пропитка полимером	Нет	Да
Содержание углерода, мас. %	14	15,5
Антиоксиданты	Да	Да
Физические свойства		
Открытая пористость после прокаливания, об. %	8,5	8,0
Предел прочности при сжатии на холоду после прокаливания, Н/мм²	35	50
Предел прочности при изгибе при 1400 °С, Н/мм²	16	21
Относительная устойчивость к теплосменам	100	112

динамики (CFD), турбулентность потока значительно снижается, а стойкость повышается в результате уменьшения износа, а также сокращения попадания шлака в сталеразливочный ковш (рис. 5).

Практический опыт

После установки эркерной летки с оптимизированной геометрией канала на заводе одного из заказчиков стойкость летки в ходе проведения основных испытаний увеличилась от 110 до 140 плавок, т. е. на 27 % (рис. 6). Благодаря комбинации двух новых разработок — новой CFD-оптимизированной эркерной летки (см. рис. 5, 6) и новых периклазоуглеродистых эркерных блоков ANKERTAP Y93SX (см. табл. 5) было достигнуто существенное повышение производительности. Стойкость эркера повысилась от 110 до 205 плавок (рис. 7). Изменение геометрии канала летки с цилиндрической на коническую позволила увеличить стойкость на 27 %.

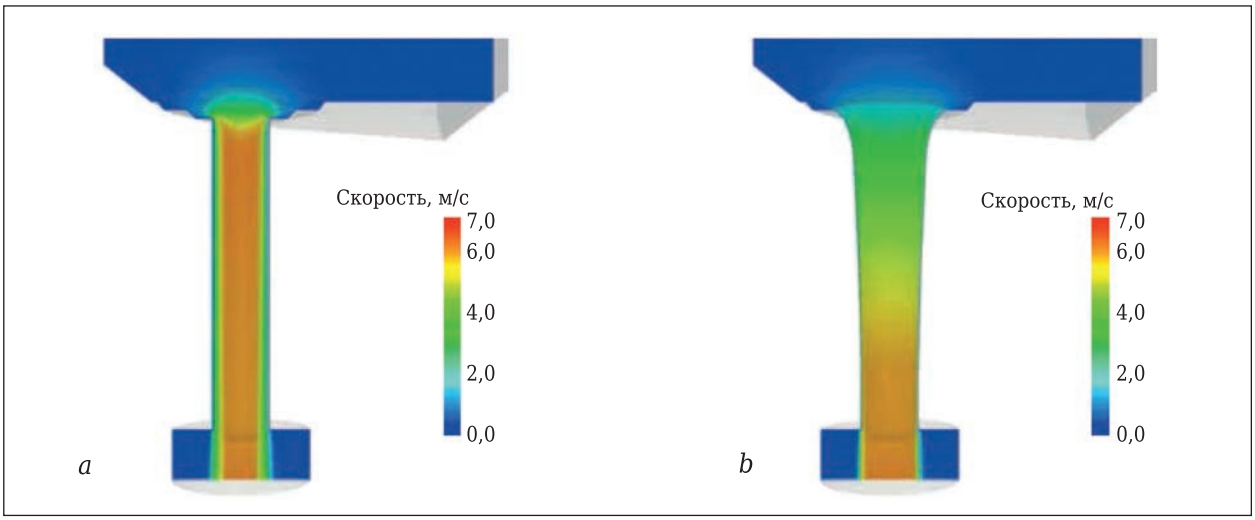

Рис. 5. Поток металла в цилиндрическом (*a*) и оптимизированном канале эркера (*b*)

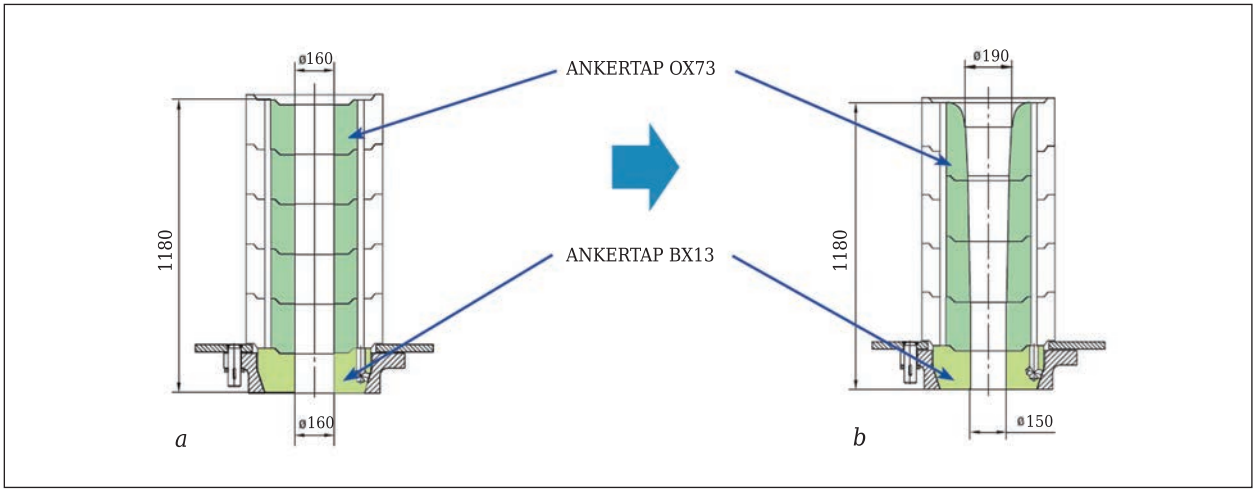

Рис. 6. Первоначально установленный цилиндрический эркер (*a*) и эркер, усовершенствованный методом вычислительной гидродинамики (CFD) (*b*) для конкретных условий заказчика

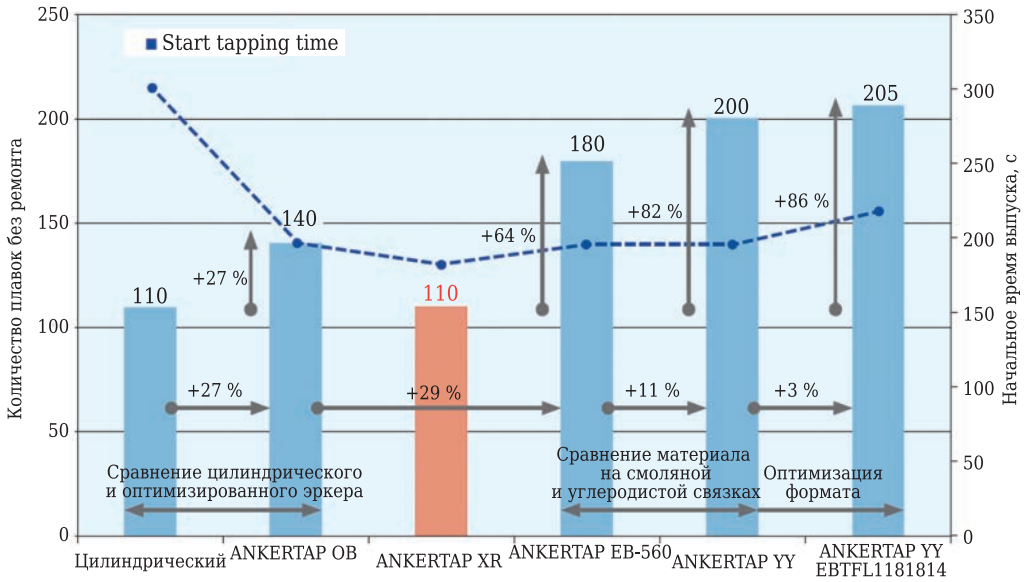

Рис. 7. Повышение производительности эркерной летки ДСП за счет изменения конструкции и применения новых эркерных блоков

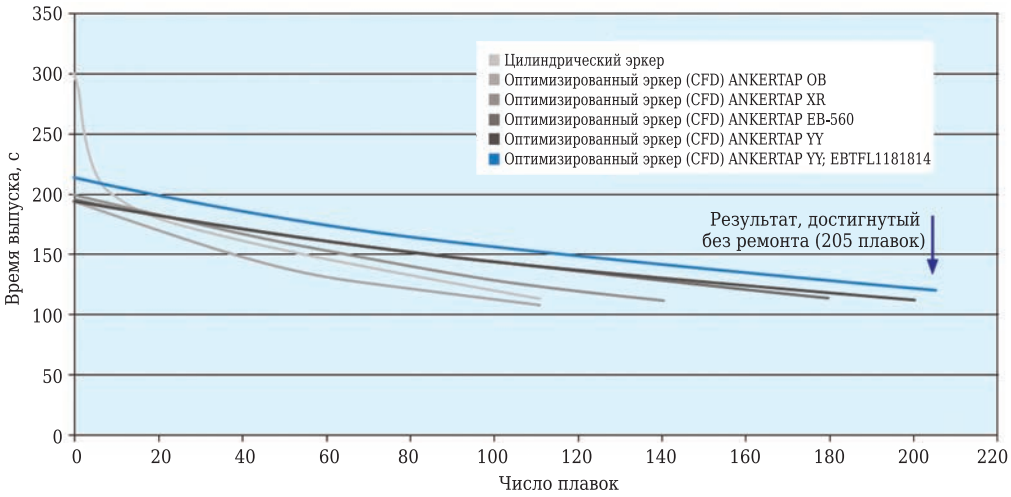

Рис. 8. Выпуск металла и CFD-оптимизированный эркер. ANKERTAP YY включает марку ANKERTAP Y93SX; EBTFL1181814 обозначает уменьшенный выпускной диаметр эркера

Таким образом, за счет дополнительных модификаций, в том числе использования новой высококачественной марки огнеупора ANKERTAP Y93SX (на углеродистой связке с антиоксидантами и пропиткой особым полимером) и уменьшения выпускного диаметра эркера, общая достигнутая эффективность составила 86 %. Результаты, полученные при использовании CFD-эркерной летки на примере выпуска металла, показаны на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных ДСП с эркерным донным выпуском важным фактором, влияющим на производительность и эксплуатационные расходы, является стойкость периклазоуглеродистой футеровки и эркера. Что касается футеровки, то для зон повышенного износа в ДСП было разработано новое поколение периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой связке со значительно сниженной открытой пористостью и устойчивостью к воздействию высоких температур. Новые марки огнеупоров на основе европейского магнезиального сырья отличаются превосходной устойчивостью к воздействию высоких температур и разъеданию шлаком за счет содержания в сырье крупных кристаллов периклаза и низкого содержания SiO_2.

С применением метода вычислительной гидродинамики (CFD) был разработан новый оптимизированный дизайн эркера. За счет новой геометрии сталевыпускного канала в сочетании с индивидуальным подбором эркерных и концевых блоков под конкретного заказчика в ходе испытаний на заводе заказчика стойкость эркера увеличилась от 110 до 205 плавок (+ 86 %).

Библиографический список

[1] **Buchebner, G.**, Panthen, B., Pungersek, R. and Samm, V. Advanced BOF-Lining Solutions. Presented at UNITECR '07, Dresden, Germany, Sept., 18–21, 2007; pp. 300–303.

[2] **Buchebner, G.**, Sampayo, L. and Samm, V. Development of Pitch Bonded Magnesia Carbon Bricks With Respect to Their Improved Environmental Compatibility. Presented at 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 13–14, 2004; pp. 42–45.

[3] **Perez, M.**, Granda, M., García, R., Moinelo, S., Menéndez, R. and Romero, E. Petroleum Derivatives as an Alternative to Coal-Tar Pitches. Light Metals. 2000; pp. 531–536.

[4] **Pérez, M.**, Granda, M., García, R., Menéndez, R. and Romero, E. Preparation of Binder Pitches by Blending Coal-Tar and Petroleum Pitches. Light Metals. 2001; pp. 573–579.

[5] **Pérez, M.**, Granda, M., Santamaría, R., Viña. J. and Menéndez, R. Formulation, Structure and Properties of Carbon Anodes From Coal Tar Pitch/Petroleum Pitch Blends. Light Metals. 2003; pp. 495–502.

[6] **Rand, B.** and McEnaney, B. Carbon Binders From Polymeric Resins and Pitch. I. Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons. Br. Ceram. Trans. J. 1985, 84; pp. 157–165.

[7] **McEnaney, B.** and Rand, B. Carbon Binders From Polymeric Resins and Pitch. II. Structure and Properties of the Carbons. Br. Ceram. Trans. J. 1985, 84; pp. 193–198.

[8] Buchebner, G., Neuböck, R., Eder, J. and Studnicka, J. Thermomechanical Design of Magnesiacarbon Bricks for Steel Ladles. Presented at 51st International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 15–16, 2008; pp. 70–72.

[9] **Gruber, D.** and Harmuth, H. Finite Element Investigation of the Crack Formation in the Slag Line of a Teeming Ladle. Presented at UNITECR'07, Dresden, Germany, Sept., 18–21, 2007; pp. 182–185.

[10] **Gruber, D.**, Harmuth, H. and Buchebner, G. Influence of an Irreversible Expansion of a Teeming Ladle Lining on its Thermo-Mechanical Behaviour. Presented at 51st International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 15–16, 2008; pp. 73–75.

[11] **Manhart, C.**, Harmuth, H. and Buchebner, G. Elastic Moduli of Carbon Bonded Magnesia Refractories at Elevated Temperatures. Presented at UNITECR'03, Osaka, Japan, Oct., 19–22, 2003; pp. 228–290.

[12] **Zettl, K.** and Hochegger, M. 2012. Case study: EBT-Taphole Lifetime Increased from 110 to More Than 200 Heats. RHI AG Internal Report, Vienna, Austria.

[13] **Buchebner, G.**, Hanna, A. and Samm, V. Latest Developments in Magnesia-Carbon Bricks. 2012 AISTech Proceedings, Atlanta, USA, May 7–10, 2012; pp. 821–828.

[14] **Jansen, H.** and Schemmel, T. Thermal Degradation of MgO–C-Bricks. Presented at UNITECR'09, Salvador de Bahia, Brazil, Oct., 13–16, 2009; pp.180–184. ■

Получено 18.08.17
© Геральд Бухебнер, Ашраф Ханна, Маркус Хохеггер, Карл-Михаэль Цеттль, 2017 г.
*Пер. — **О. Н. Дегтярёва***
(РХИ Восток)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018
Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.
г. Мюнхен, Германия

На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

http://www.ceramitec.com