

К. т. н. **И. В. Кушнерев** (✉), к. т. н. **Л. М. Аксельрод, А. А. Платонов**

ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

УДК 666.762:66.046.582]:004.94

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ\*

В отделе инжиниринга Группы «Магнезит» успешно применяется программный пакет FactSage™, позволяющий выполнять расчеты термодинамических равновесий в многокомпонентных системах, строить фазовые диаграммы, рассчитывать вязкость в жидких шлаках и стеклах и др. Применение специализированного программного обеспечения делает возможным проводить как анализ преждевременного износа футеровок, так и предварительный выбор составов огнеупоров, модификаторов шлака или непосредственно шлаковых режимов, оптимальных с точки зрения выполнения металлургических задач и снижения удельных расходов на огнеупоры. Представлены результаты моделирования для процессов, протекающих в агрегатах черной и цветной металлургии.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, футеровка, износ огнеупоров, шлаковая коррозия, предел насыщения, сталеразливочный ковш, ферросплавная печь, конвертер.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** современной промышленности моделирование процессов межфазного взаимодействия в высокотемпературных системах фактически становится стандартным этапом проектирования различных тепловых агрегатов, где непосредственное изучение процесса химической коррозии затрудняется объективной сложностью организации эксперимента.

В отделе инжиниринга Группы «Магнезит» выполняются расчеты термодинамических равновесий в многокомпонентных системах, вязкости жидких шлаков и стекол, построение фазовых диаграмм и другие операции с применением программного пакета FactSage™ (совместная разработка Thermfact (Канада) и GTT-Technologies (Германия)). Применение специализированного программного обеспечения позволяет осуществлять теоретический анализ преждевременного износа футеровок, подбор вариантов состава огнеупоров и модификаторов шлака, а также прогнозировать влияние шлаковых режимов на службу огнеупоров.

\* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2017 г., Москва).



И. В. Кушнерев  
E-mail: ikushnerev@magnezit.com

### ТЕОРИЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В общепринятой инженерной практике термодинамические расчеты производят путем определения константы равновесия или изменения свободной энергии простых материальных систем. В реальных условиях расчетные системы усложняются различиями в фазовом составе взаимодействующих веществ, а также большим количеством компонентов. Для обеспечения точности расчетов необходимо не только использовать адекватную модель описания свойств растворов, но и применять численные методы оптимизации термодинамических свойств рассматриваемых систем с применением ЭВМ. Расчеты в FactSage™ основаны на минимизации свободной энергии сложных многокомпонентных систем [1], а также на использовании постоянно дополняемых и уточняемых баз данных и адекватных термодинамических моделей.

Базы данных FactSage™ содержат более 4400 компонентов и 120 неидеальных многокомпонентных растворов. При расчетах с участием шлаков используются базы FACT, включающие сведения о жидкой шлаковой фазе, содержащей  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-CoO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O-S-SO}_4\text{-PO}_4\text{-H}_2\text{O-F-Cl}$ , и многочисленных оксидных твердых растворах, содержащих такие компоненты, как шпинель, оливин и др.

Шлаковый расплав описан при помощи модифицированной квазихимической модели [2], в которой принимается во внимание ближний порядок. Оксидные твердые растворы смоделированы в рамках модели распределения энергии компонентов (Compound Energy Formalism) [3], учитывающей кристаллическую структуру

каждого раствора. Например, шпинель моделируют, принимая в расчет распределение всех катионов и вакансий (Va) в тетраэдрических (T) и октаэдрических (O) конфигурациях:  $[Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}]_T(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Va)_2O_4$ .

В связи с тем, что в термодинамической модели, используемой для каждой фазы, принимается в расчет фактическое строение, достоверность результатов расчетов для многокомпонентных систем достаточно высока.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Моделирование процессов, происходящих при взаимодействии футеровки с агрессивными средами может быть осуществлено с использованием FactSage™ как путем расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем, так и по модели «противотока» в системе «огнеупор – среда», позволяющей определять возможность взаимодействия для различных соотношений взаимодействующих веществ при заданных давлении и температуре. Взаимодействие во втором случае представляется в виде инфильтрации, как первого этапа взаимодействия агрессивных компонентов (шлака) с огнеупорной матрицей (рис. 1) [2].

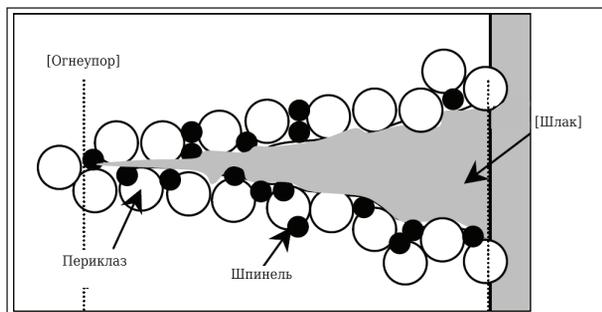


Рис. 1. Модель взаимодействия огнеупора основного состава со шлаком

### Моделирование износа футеровки ферросплавной печи

Ферросплавная печь была футерована корундохромоксидными изделиями. В реальных условиях эксплуатации агрегата был отмечен повышенный износ рабочей футеровки. В процессе поиска износостойкого огнеупорного материала для

футеровки ферросплавной печи провели термодинамическое моделирование взаимодействия печного шлака с огнеупорным материалом футеровки, как рекомендованным поставщиком печи, так и альтернативных вариантов.

Составы рабочей футеровки по проекту, печного шлака и альтернативных вариантов футеровки приведены в табл. 1.

Результаты моделирования взаимодействия печных шлаков системы  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  с корундохромоксидной футеровкой, используемой в соответствии с проектом, показали возможность полного перерождения корундовой составляющей огнеупора уже при массовой доле шлака около 0,3 (рис. 2).

Увеличение массы  $Al_2O_3$  в шлаке (рис. 3, а) по мере его инфильтрации в футеровку свидетельствует о переходе основного компонента корундохромоксидного огнеупора ( $Al_2O_3$ ) в шлаковый расплав. Необходимо отметить, что  $Al_2O_3$  огнеупора также участвует в образовании алюмомагнезиевой шпинели (рис. 3, б). Также о переходе части огнеупора в шлак свидетельствует присутствие  $ZrO_2$  в шлаковом расплаве, доля которого снижается по мере увеличения количества шлака (см. рис. 3, а).

Данные рентгенофазового анализа различных зон корундохромоксидного огнеупора после службы подтверждают полученные теоретические результаты. Сравнение сведений из табл. 2 и графиков изменения количества растворов и чистых веществ, изменение состава твердого раствора шпинели в системе показывает хорошую сходимость: в процессе службы корунд переходит в шпинель и частично в шлак, бадделлит переходит в шлак. Обнаруженные на практике алюмосиликаты, по-видимому, в процессе эксплуатации печи находятся в шлаковом расплаве и могли кристаллизоваться в форме отдельных фаз в процессе охлаждения остатков шлака.

Результаты моделирования подтвердили высокую вероятность химического взаимодействия огнеупорной футеровки из корундохромоксидных изделий со шлаковым расплавом в ферросплавной печи. Дальнейшие расчеты были проведены с целью определения возможных вариантов состава футеровки на основе периклаза. Обобщенные результаты показаны на рис. 4.

Максимальная скорость увеличения массы шлака характерна для случая корундо-

Таблица 1. Состав печного шлака и огнеупорных материалов\*, мас. %

Компонент системы	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<i>Исходные данные</i>							
Шлак печной	40,0–45,0	22,0–26,0	25,0–29,0	≤1,0	≤0,8	–	–
Огнеупор корундохромоксидный	–	1,9	84,0	–	0,2	10,0	3,0
<i>Альтернативный состав рабочего слоя футеровки</i>							
Огнеупор:							
периклазовый	91,5	3,0	–	3,0	2,5	–	–
хромитопериклазовый	52,0	3,0	8,0	–	13,0	24,0	–

\* Химический состав огнеупоров приведен в соответствии с каталогами производителей.

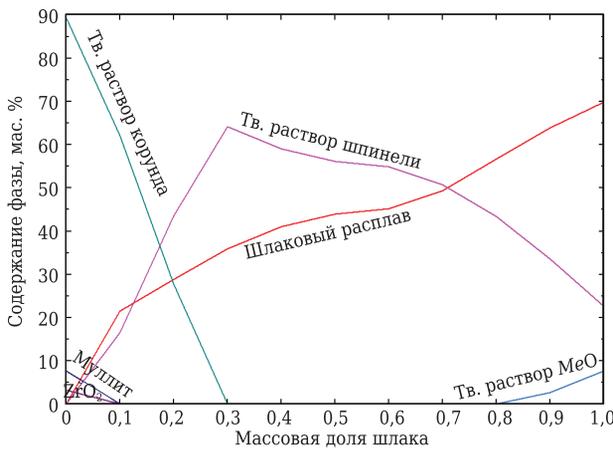


Рис. 2. Результаты взаимодействия корундохромоксидной футеровки со шлаком ферросплавной печи при 1725 °C

хромоксидного огнеупора. Для огнеупоров периклазового и периклазохромитового состава наблюдается единая динамика роста количества шлака, соответствующая постепенной пропитке изделия шлаком с последующим возможным химическим взаимодействием. Количество отдельных оксидов в шлаке монотонно возрастает. По-видимому, химический износ слабо выражен по сравнению с корундохромоксидным огнеупором, что подтверждается и динамикой изменения количества твердых растворов.

Для корундохромоксидного огнеупора наблюдается наиболее интенсивное шпинелеобразование при взаимодействии со шлаком. Шпинель, формирование которой прогнозируется для случая взаимодействия периклазовых огнеупоров со шлаковым расплавом, представляет собой твердый раствор на основе алюмомагниевого шпинели. Анализ состава реагирующих фаз позволяет предположить возможность образования алюмомагниевого шпинели в результате как взаимодействия  $Al_2O_3$  шлака с  $MgO$  огнеупора, так и выделения шпинели в виде твердого раствора при достижении насыщения шлака. Рассмотрение твердого раствора шпинели для варианта взаимодействия «хромитопериклазовый огнеупор – шлак» показывает, что в своей основе он является хромшпинелидом — одним из базовых компонентов данного вида огнеупоров.

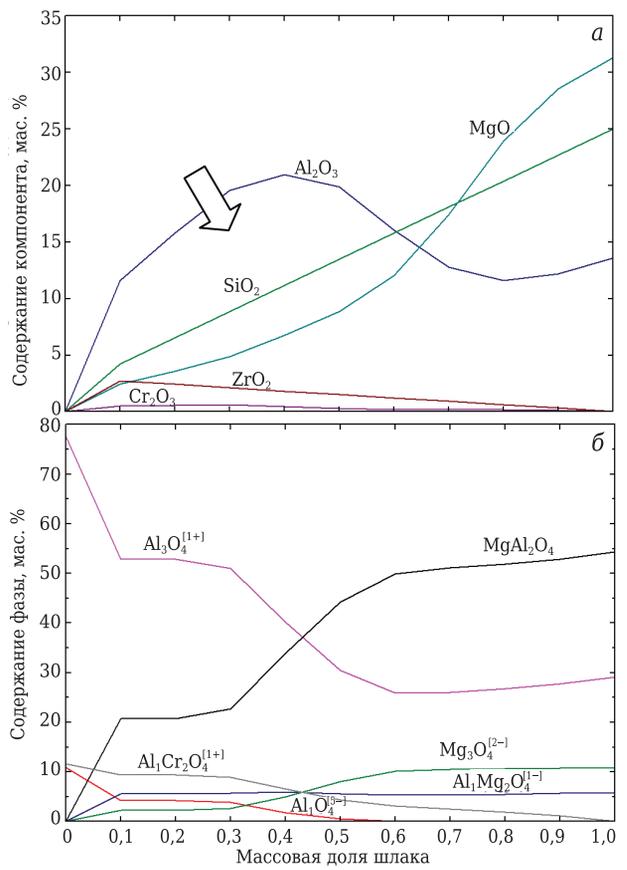


Рис. 3. Изменение состава: а — образующегося шлака; б — твердого раствора шпинели (модель распределения энергии [3]) в зависимости от доли шлака ферросплавной печи при 1725 °C

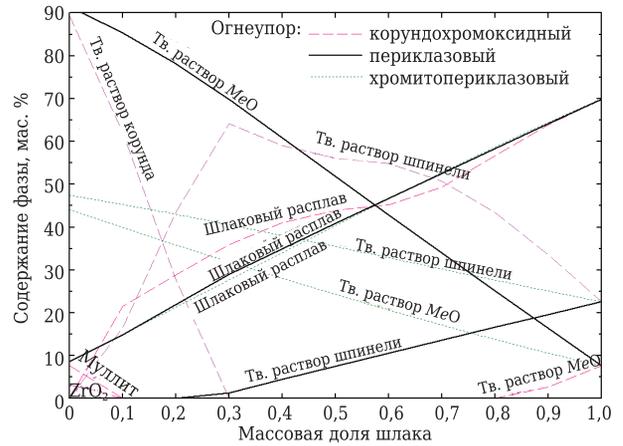


Рис. 4. Результаты взаимодействия футеровок различного состава со шлаком ферросплавной печи при 1725 °C

Таблица 2. Минерально-фазовый состав корундохромоксидных изделий после службы\*, мас. %

Фаза	Образец 1			Образец 2		
	наименее измененная зона	измененная зона	рабочая зона	наименее измененная зона	измененная зона	рабочая зона
Корунд	66–68	38–39	–	64–67	42–43	–
Твердый раствор $Al_2O_3-Cr_2O_3$	22–25	48–50	–	23–27	43–45	–
Шпинелид ( $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ )	–	–	88–90	–	–	86–88
Алюмосиликаты	5–6	9–11	10–12	4–5	10–12	12–14
Бадделеит	2–3	2–3	–	2–3	–	–

\* Анализ выполнен в лаборатории материаловедения Группы «Магнезит».

Твердый раствор оксида  $MeO$  в случае магнезиальных огнеупоров состоит преимущественно из  $MgO$  с небольшим обогащением  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , а также в случае хромитопериклазовых огнеупоров —  $Cr_2O_3$ . Изменение количества  $MeO$  по сравнению с твердым раствором корунда, являющимся базовым компонентом корундохромоксидного огнеупора, говорит о снижении доли  $MeO$  за счет постепенного увеличения инфильтрации шлаком как минимум на первой стадии взаимодействия.

С целью экспериментального изучения устойчивости огнеупоров различного состава к шлаку ферросплавного производства, аналогичному шлаку заказчика, провели лабораторные исследования. Состав шлака лабораторных исследований, мас. %:  $MgO$  44,1,  $Al_2O_3$  27,4,  $SiO_2$  22,4,  $CaO$  0,9,  $TiO_2$  0,4,  $Cr_2O_3$  4,3,  $Fe_2O_3$  0,5. Из огнеупоров различного состава были изготовлены образцы трапециевидной формы размерами  $225 \times 72 \times 53 \times 42$  мм и вмонтированы попарно в лабораторную вращающуюся печь, оборудованную газокислородной горелкой. В процессе испытания печь разогрели от комнатной температуры до максимальной  $1750$  °C ( $\pm 20$  °C) с последующим разовым подъемом температуры до  $1797$  °C ( $\pm 20$  °C). Время выдержки в целевом диапазоне температур составило 7 ч 10 мин. За время испытания (12 ч) общее количество загруженного в печь шлака составило 2,5 кг.

Корундохромоксидные огнеупоры продемонстрировали износ с образованием корочки на рабочей поверхности из алюмо-магнезиохромистой шпинели, препятствовавшей дальнейшей пропитке огнеупора шлаком.

Огнеупоры периклазового состава оказались наиболее пропитанными (глубина  $\sim 40$  мм), но коррозионный износ не наблюдался, и было лишь отмечено насыщение зерен периклаза ионами хрома. Таким образом, твердый раствор шпинели, появление которого прогнозируется термодинамическим расчетом, вероятнее всего, выделяется из шлака.

Хромитопериклазовые огнеупоры оказались не подвержены протеканию коррозионных процессов и имели незначительную область пропитки, в среднем глубиной  $\sim 8$  мм. Изменение состава твердого раствора шпинели, спрогнозированное расчетным путем, свидетельствует о термодинамической возможности взаимного растворения хромшпинелида огнеупора и магнезиальной шпинели.

По результатам исследования можно прийти к заключению:

1) расчеты показали, что периклазовые и хромитопериклазовые огнеупоры могут демонстрировать более высокую устойчивость к физико-химическому взаимодействию с печным шлаком ферросплавного производства (см. табл. 1) по сравнению с корундохромоксидным огнеупором.

Данный факт объясняется более высокой устойчивостью оксида магния и хромшпинелида по сравнению с твердым раствором  $Al_2O_3$ – $Cr_2O_3$  к взаимодействию с исследованным шлаком ферросплавного производства;

2) расчеты не позволили выявить существенных преимуществ огнеупоров на основе  $MgO$  друг перед другом;

3) лабораторные исследования шлакоустойчивости представленных выше огнеупоров демонстрируют преимущество хромитопериклазовых.

### Анализ службы футеровки сталеразливочных ковшей

В конвертерном цехе металлургического предприятия изменился режим внепечной обработки в сторону понижения основности рафинировочных шлаков. В результате началось снижение стойкости периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочных ковшей. С целью оценки степени влияния изменения режима внепечной обработки на износ огнеупорной футеровки сталеразливочных ковшей и поиска мер корректировки процесса выполнили термодинамическое моделирование.

В качестве рабочей гипотезы предположили влияние изменения шлакового режима на величину предела насыщения шлаков внепечной обработки  $MgO$ . Следовательно, переход  $MgO$  из футеровки в шлак мог начать происходить более интенсивно вследствие возрастания движущей силы процесса, выраженной через разность значений химического потенциала  $MgO$  в шлаке в состоянии насыщения шлака ( $\mu_{(MgO)_{шл}}^{нас}$ ) и по факту ( $\mu_{(MgO)_{шл}}$ ):

$$J_{MgO} = L \frac{\mu_{(MgO)_{шл}}^{нас} - \mu_{(MgO)_{шл}}}{\delta},$$

где  $J_{MgO}$  — величина потока  $MgO$  из возможного источника (периклазосодержащий огнеупор) в шлаковый расплав;  $\delta$  — толщина пограничного слоя на границе раздела «огнеупор – шлак»;  $L$  — эмпирический коэффициент массопереноса.

В случае  $J_{MgO} = 0$  имеет место межфазное равновесие, при  $J_{MgO} > 0$  происходит массоперенос  $MgO$  в шлак из возможного источника (периклазосодержащий огнеупор), при  $J_{MgO} < 0$  шлак становится гетерогенным в результате выделения твердой фазы в виде твердого раствора.

В качестве объекта исследования были выбраны средние составы шлаков трех временных периодов: два — до изменения технологии и один — после изменения технологии, предположительно, повлекшей негативные последствия. Состав ковшевых шлаков в конечный период внепечной обработки металла (далее период 3) представлен в табл. 3.

Анализ состава шлаков провели с применением моделирования в FactSage™ (рис. 5). Из гра-

фиков следует, что достижение максимальной концентрации MgO в шлаке совпадает с началом выделения твердых растворов, содержащих преимущественно MgO, в самостоятельную фазу. Таким образом, термодинамическое моделирование подтвердило возможность теоретической оценки концентрации насыщения шлака оксидом магния (MgO)<sub>нас</sub>, а также другими оксидами.

Сопоставление результатов расчетов (рис. 6) концентрации насыщения шлака оксидом магния, выполненных по различным эмпирическим моделям:

$$(MgO)_{нас} = \frac{9,5}{B} + 0,02 (t - 1600), \quad (1) [4]$$

где  $B$  — основность,  $B = \frac{(CaO)}{(SiO_2) + (Al_2O_3)}$ ;  $t$  — температура, °C,

$$\lg(MgO)_{нас}^{ок} = 2,308 - \frac{3412}{T} + 0,0218(SiO_2) + 0,00262(P_2O_5) + 0,0163(Al_2O_3), \quad (2) [5]$$

$$(MgO)_{нас} = 0,922(MgO)_{нас}^{ок} + 2,714 \quad (3) [6]$$

и с использованием термодинамического моделирования, показывает общую тенденцию к увеличению концентрации насыщения по мере изменения технологии внепечной обработки. При этом результаты, полученные по уравнению (1), и результаты расчета в FactSage™ демонстрируют достаточную сходимость. Значения насыщения ковшевого шлака по моделям (2) и (3) выше во всех случаях по сравнению с вышеназванными моделями.

Сравнение полученных результатов с фактическим содержанием MgO в шлаках (см. табл. 3) показывает в случае использования моделей (2) и (3) существенное превышение предела насыщения, что на практике означает формирование гетерогенного шлака с нерастворившимися частицами MgO и не может соответствовать положительной практике внепечной обработки.

Результаты расчетов по модели (1) и в модуле Equilib FactSage™ позволяют говорить о более реалистичных результатах по сравнению с фактическим содержанием MgO в шлаке: шлаки в расчетных временных периодах 1 и 2 оказываются насыщенными, а в периоде 3 — ненасыщенными, что подтверждает факт повышенного износа в периоде 3. При отсутствии присадок магниезильных материалов износ футеровки должен увеличиться по причине возрастания движущей силы процесса перехода MgO из огнеупора в шлак.

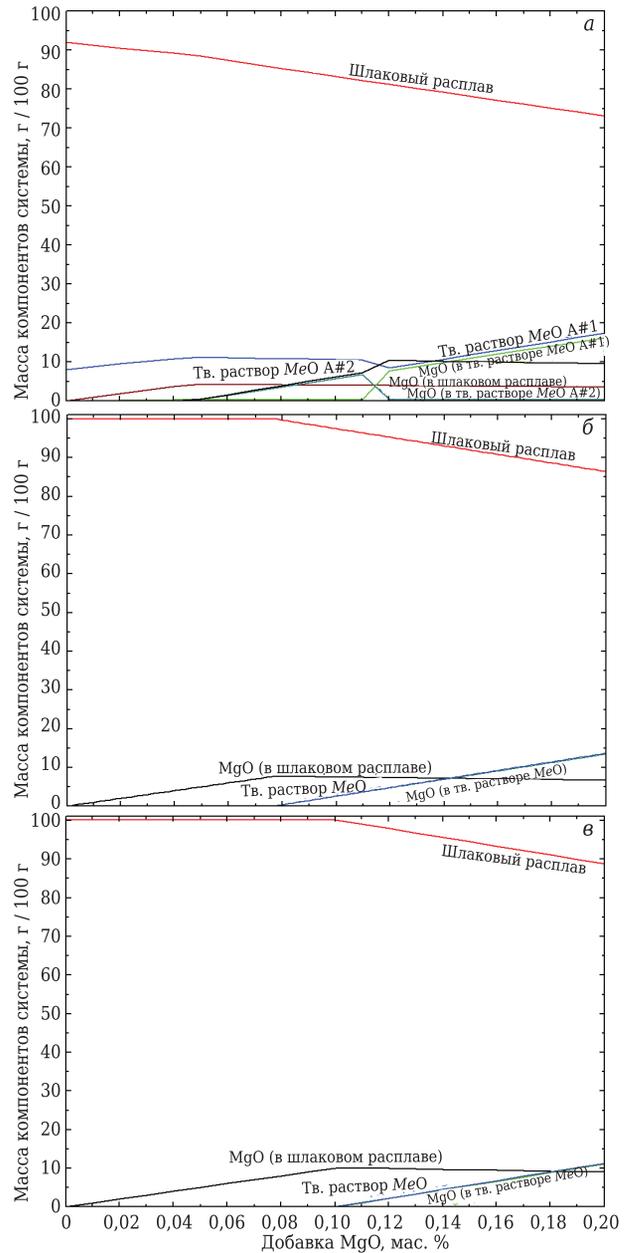


Рис. 5. Изменение фазового и химического состава шлакового расплава в зависимости от добавки (MgO) при 1600 °C: а — шлак № 1 (технология до коррекции); б — шлак № 2 (технология до коррекции); в — шлак № 3 (технология после коррекции)

Корректировка рациональным способом шлакового режима может быть реализована вводом магниезильных присадок в шлак в виде одного из высокомагнезиальных флюсов. На

Таблица 3. Состав шлака внепечной обработки в различные периоды работы цеха, мас. %

Шлак	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
Шлак № 1 (технология до изменения)	54,8	12,5	2,5	21,0	6,7	0,5
Шлак № 2 (технология до изменения)	48,1	5,9	1,0	35,5	10,0	0,3
Шлак № 3 (технология после изменения)	43,5	3,3	0,9	43,8	8,1	0,2

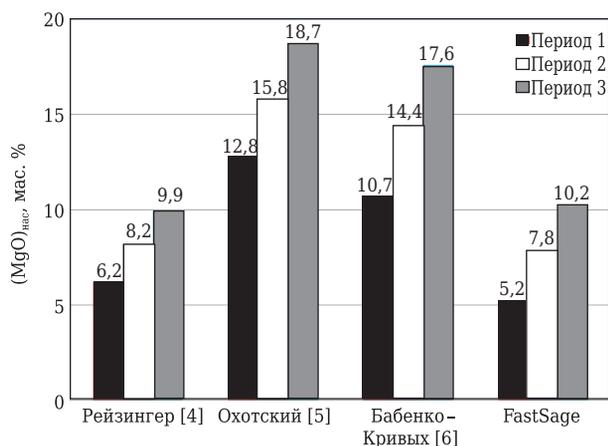


Рис. 6. Концентрация насыщения ковшевого шлака в соответствии с различными моделями

основании выполненного исследования можно сделать следующие выводы:

1) подтверждено влияние изменения шлакового режима на величину концентрации насыщения шлака MgO;

2) концентрация насыщения MgO в исследуемый период увеличилась по сравнению с более ранней практикой, что является существенным фактором, повышающим износ магниальной футеровки;

3) корректировка состава шлака до достижения насыщения MgO будет способствовать снижению величины химического износа магниальной футеровки сталеразливочного ковша.

### Износ огнеупоров футерочной зоны горизонтального конвертера медеплавильного производства

В настоящее время основным оборудованием для превращения медного штейна в черновую медь является горизонтальный конвертер. Конвертирование позволяет получить черновую медь в результате окисления серы и железа, содержащихся в штейне, воздухом, подаваемым через специальные фурмы.

Условия службы огнеупоров в горизонтальных конвертерах характеризуются повышенными нагрузками: расплав подвергается интенсивному перемешиванию воздухом под высоким давлением (или воздухом с большим содержанием кислорода). Футеровка подвергается сильной эрозии, особенно в зоне подачи твердой шихты и флюсов. Наибольшему разрушению под воз-

действием эрозии и коррозии подвергается огнеупорный материал в фурменном поясе.

Поставлена задача оценить влияние химического взаимодействия футеровки фурменного пояса со шлаками горизонтального конвертера на износ огнеупоров хромитопериклазового состава, используемых обычно в данной зоне агрегата.

Технология плавки в горизонтальном конвертере состоит из двух периодов. В первом производят окислительное рафинирование сульфидного медьсодержащего расплава (штейна) в присутствии силикатного флюса, в результате чего формируется агрессивный железосиликатный шлак, а сера удаляется через газовую фазу. Во втором периоде конвертирования полученный продукт — белый матт (сульфид меди с небольшим количеством примесей) — подвергают дополнительному рафинированию с использованием обогащенного кислородом дутья и силикатного флюса до получения черновой меди. Процесс также сопровождается образованием агрессивного шлакового расплава.

При проведении расчетов принято допущение о преимущественно химическом износе в результате взаимодействия огнеупоров со следующими расплавами: 1) исходное сырье — сульфидный штейн; 2) шлак первого периода конвертирования; 3) продукт первого периода конвертирования — белый матт; 4) шлак второго периода конвертирования. Последовательно выполнены расчеты с каждым из расплавов, за исключением белого матта, как наименее агрессивного по отношению к огнеупорной футеровке с точки зрения химического взаимодействия. Исходные данные для моделирования представлены в табл. 4.

Давление в системе принято равным атмосферному. Температуры взаимодействия выбирали в зависимости от известной практики производства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Взаимодействие «огнеупор – штейн печи Ванюкова»

Расчет взаимодействия сульфидного штейна с хромитопериклазовой футеровкой (ХПП) показал, что в начальный период взаимодействия по мере пропитки огнеупора штейном происходит рост количества шлакового расплава в системе, сопровождаемый образованием незначительного количества сульфата магния, являющегося продуктом

Таблица 4. Состав огнеупоров и продуктов выплавки черновой меди, мас. %

Материал	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	CuO	Cu <sub>2</sub> S
Штейн печи Ванюкова	–	–	0,3	–	–	33,0	–	3,7	1,3	–	62,5
Конвертерный шлак 1-го периода	–	1,5	20,0	1,0	62,9	–	–	5,0	0,7	7,5	3,0
Белый матт	–	–	0,3	–	2,1	–	–	1,6	1,1	–	93,8
Конвертерный шлак 2-го периода	–	2,0	10,0	–	50,0	–	–	5,6	1,4	25	–
Хромитопериклазовый огнеупор (ХПП)	57,1	6,9	0,8	0,5	12,7	–	22,0	–	–	–	–

взаимодействия с огнеупором на магниевой основе (рис. 7). Состав шлакового расплава преимущественно представлен штейном (в среднем 65 % CuS, 30 % FeS), и только на начальном этапе имеет место незначительное обогащение огнеупора оксидами MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, быстро сменяющееся полным замещением компонентами штейна. В целом расчеты показывают постепенную пропитку огнеупоров штейном без значительного химического износа. Шпинель (рис. 8) представляет собой в основном твердый раствор на основе хромшпинелида (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), являющийся базовой составляющей хромитопериклазового огнеупора. Расчет показывает возможность обогащения твердого раствора алюмомагниевого шпинелью, магнитоферритом MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и хромитом FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Взаимодействие «огнеупор – шлак 1-го периода конвертирования»**

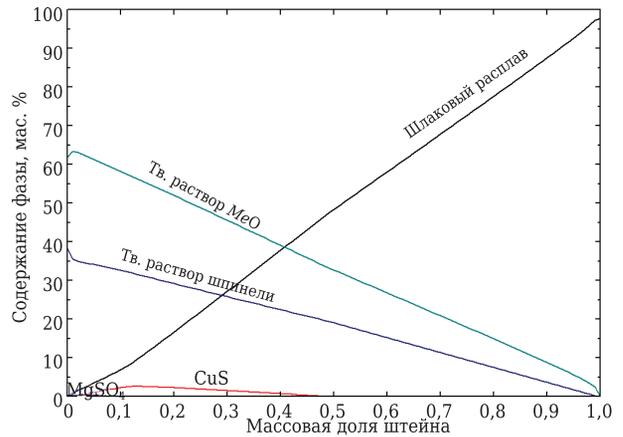
Взаимодействие ХПП со шлаком первого периода конвертирования имеет иной характер, чем в случае штейна, что подтверждает наблюдаемое на практике агрессивное воздействие на футеровку.

Количество жидкого шлакового расплава среди продуктов реакции достаточно мало вплоть до доли инфильтрируемого шлака примерно 65 мас. % (рис. 9). То есть износ за счет образования жидкой фазы относительно низок. В то же время с самого начала наблюдается образование форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, в результате чего можно предположить частичное перерождение и соответствующее объемное расширение огнеупора [7]. При этом, согласно литературным данным [8], возможный механизм износа заключается в растворении MgO огнеупора в шлаке с последующим взаимодействием с силикатными группами шлакового расплава и в результате образованием Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Выделение Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> из шлака в твердый раствор со структурой оливина подтверждается термодинамическим расчетом.

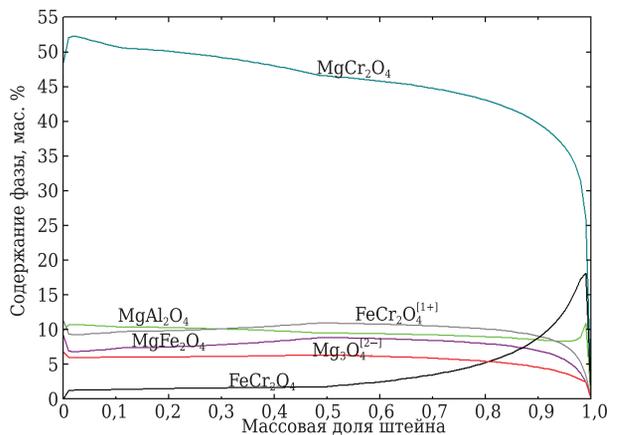
Количество оксидной фазы MeO, представляющей собой вместе с хромшпинелидом огнеупор ХПП, быстро сокращается в результате возникновения предпосылок для формирования магнитоферрита MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и участия в образовании Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Так же в присутствии сульфидов имеет место образование незначительного количества сульфата магния.

В случае сильной пропитки огнеупора шлаком, к которой можно отнести правую область на графике начиная с 60 мас. % шлака, в системе не наблюдается чистый MgO по причине его полного перехода в Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и твердый раствор со структурой шпинели. Растворение MgO в шлаке наблюдается при доле шлака в системе около 65 мас. % (рис. 10). При этом оно происходит в результате растворения ранее выделившихся в твердые растворы форстерита и шпинели.

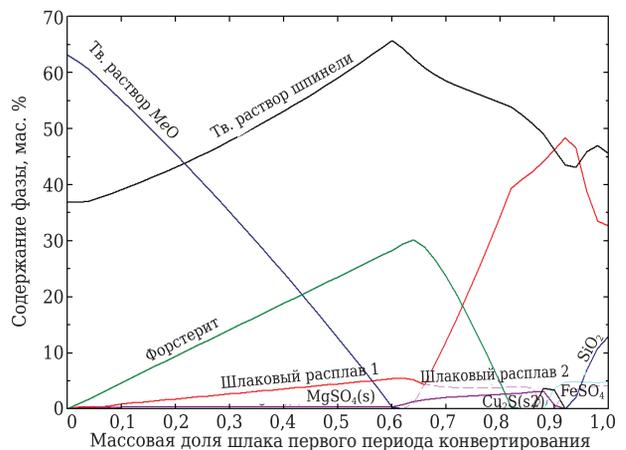
Хромшпинелид (рис. 11) по мере увеличения доли шлака постепенно обогащается оксидами



**Рис. 7.** Результаты взаимодействия футеровки из ХПП-1 со штейном при 1300 °C



**Рис. 8.** Изменение состава шпинели в зависимости от доли штейна при 1300 °C



**Рис. 9.** Результаты взаимодействия футеровки из ХПП-1 со шлаком первого периода конвертирования при 1350 °C

железа и трансформируется в шпинель на основе магнетита, что свидетельствует о возможности деградации огнеупора по всем составляющим его базовым компонентам. Таким образом, износ изделий периклазохромитового состава в контакте с железистыми фаялитовыми шлаками имеет комплексный характер.

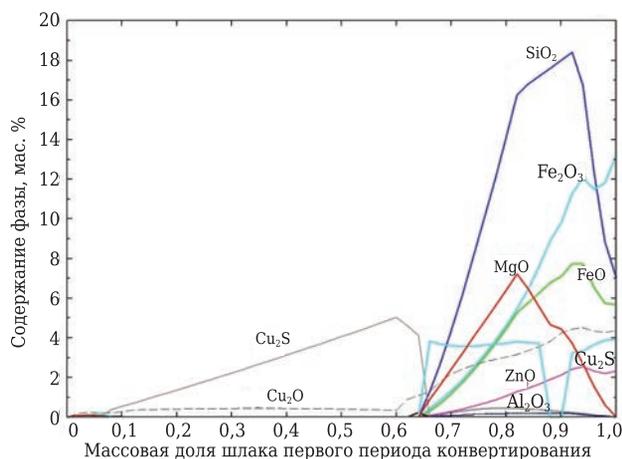


Рис. 10. Изменение состава шлака в зависимости от доли шлака первого периода конвертирования при 1350 °С

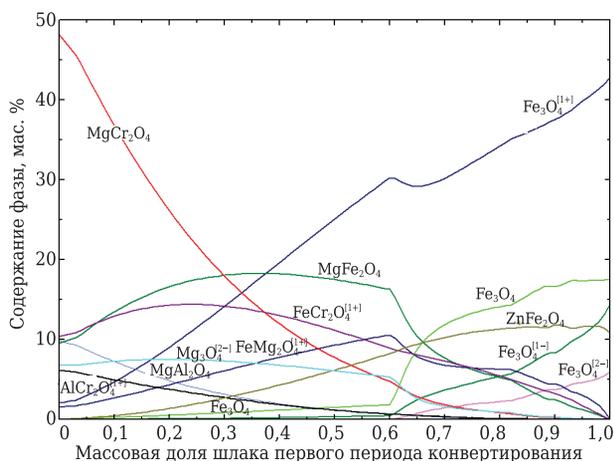


Рис. 11. Изменение состава шпинели от хромшпинелида  $MgCr_2O_4$  к магнетиту  $Fe^{2+}Fe_3^{3+}O_4$  в зависимости от соотношения шлак/огнеупор

### Взаимодействие «огнеупор – шлак 2-го периода конвертирования»

На основании расчетов шлак второго периода конвертирования можно признать менее агрессивным по сравнению со шлаком первого периода в связи с прогнозируемым образованием меньшего количества форстерита в системе (рис. 12). Шлакообразование начинается при значительно большей пропитке шлаковой фазой — около 80 мас. %. Аналогично взаимодействию со шлаком первого периода содержание оксида магния в шлаке постепенно возрастает за счет растворения шпинели и форстерита.

Процессы, протекающие в хромшпинелиде, подобны смоделированным для взаимодействия огнеупора ХПП со шлаком первого периода конвертирования.

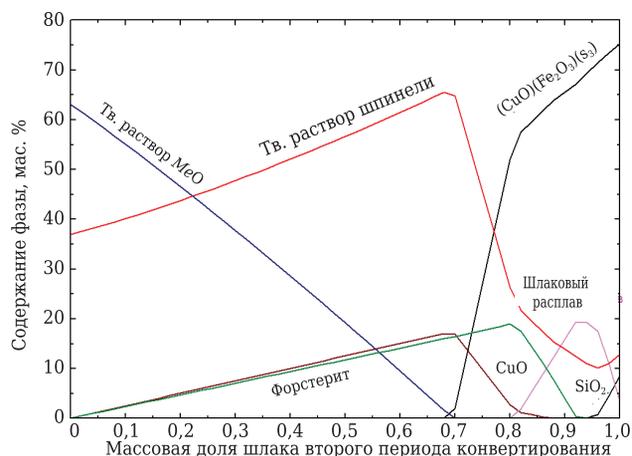
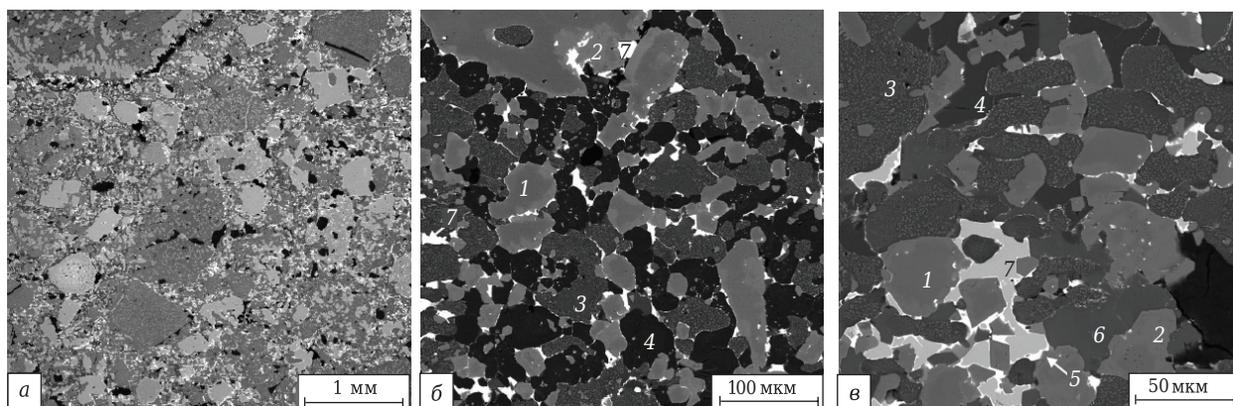
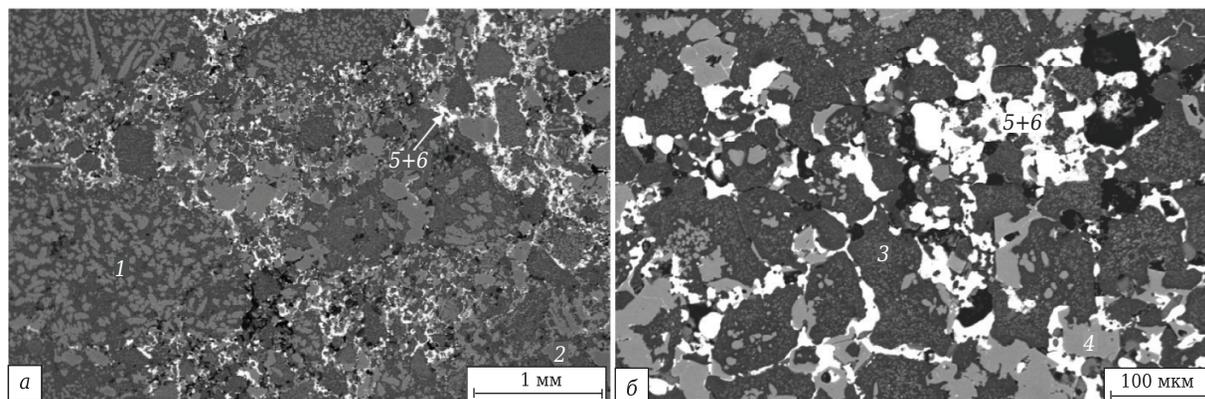


Рис. 12. Изменение количества твердых растворов, шлака а также чистых веществ ( $CuO$  и т. п.)



Соединение	Содержание, мас. %					
	1	2	3	4	5	6
MgO	22,66	21,01	65,87	54,84	0,60	28,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,28	12,42	2,91	0,30	0,35	0,22
SiO <sub>2</sub>	0,19	0,12	0,47	40,61	0,03	37,14
CaO	0	0,09	0,05	4,56	0,06	29,61
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,30	0	0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,97	36,85	9,17	0,94	0,11	0,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	28,10	14,24	1,03	1,17	1,10
CuO	0,74	1,00	4,34	0,64	38,96	1,12
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0,07	0	1,10
PbO	0,09	0,12	0,25	0,01	58,72	0,20

Рис. 13. Микроструктура и состав отдельных фаз рабочей зоны изделия ХПП-1 после испытания на шлакоустойчивость (РЭМ): 1 — хромшпинелид; 2 — хромшпинелид (осветленная каемка); 3 — периклазохромит, частица в т/м; 4 — форстерит; 5 — оксид Cu-Pb; 6 — монтичеллит. а —  $\times 50$ ; б —  $\times 500$ ; в —  $\times 1000$



Соединение	Содержание, мас. %			
	1	2	3	4
MgO	56,6	20,7	80,0	21,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	13,5	1,3	13,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	47,4	6,5	46,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	12,5	10,4	17,7
Cu <sub>2</sub> O	0,5	0,8	0,6	0,6

Результаты моделирования взаимодействия огнеупора ХПП со шлаками медеплавильного конвертера обоих этапов конвертирования (см. рис. 9–12) в целом подтверждаются исследованиями микроструктуры изделий после испытаний в лабораторной вращающейся печи (рис. 13): происходит обогащение железом хромшпинелида и периклазохромита, обнаруживаются форстерит и компоненты шлака.

Исследования изделий после эксплуатации в медеплавильных конвертерах (рис. 14) также показало обогащение периклазохромита и хромшпинелида соединениями железа с образованием реакционных каемок из твердых растворов магнезиоферрита и феррошпинелида соответственно.

Проведенные расчеты подтвердили известный из практики факт износа хромитопериклазовой футеровки фурменной зоны горизонтального конвертера медеплавильного производства как результат взаимодействия с агрессивными оксидными и сульфидными расплавами. Наибольшее влияние на перерождение огнеупора должны оказывать оксиды железа (FeO<sub>x</sub>), взаимодействующие с периклазохромитом и хромшпинелидом, а также оксид кремния, вводимый в систему в составе флюсующей добавки.

Полученные результаты термодинамического моделирования позволяют говорить о возможности расчетного описания процессов, происходящих при взаимодействии хромитопериклазового огнеупора и шлака на различных стадиях конвертирования медного штейна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование может быть использовано для решения широкого спектра задач, связанных с прогнозированием свойств шлака, оценки устойчивости огнеупорных футеровок к агрессивным средам различного со-

**Рис. 14.** Микроструктура и состав минеральных фаз рабочей зоны хромитопериклазового изделия после службы: 1, 3 — периклазохромит; 2, 4 — хромшпинелид; 5 — куприт (CuO, 100 мас. %); 6 — халькозин (Cu<sub>2</sub>S, 1000 мас. %). а — ×25; б — ×200

става. Работы по использованию программного пакета FactSage™ в сочетании с промышленными испытаниями огнеупорных материалов на шлакоустойчивость позволят сократить время выполнения научно-исследовательских работ.

## Библиографический список

1. **Saunders, N.** CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a comprehensive guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. — Pergamon, 1998. — 480 с.
2. **Jung, I.-H.** Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes / I.-H. Jung // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2010. — Vol. 34. — С. 332–362.
3. **Cacciamani, G.** An introduction to the Calphad method and the compound energy formalism / G. Cacciamani // Technology in Metallurgy, Materials and Mining. — 2016. — Jan./Mar. — Vol. 13, № 1. — P. 16–24.
4. **Wöhrmeyer, C.** The impact of synthetic slags on steel ladle refractory life time / C. Wöhrmeyer, E. Elorza-Ricart, R. Jolly [et al.] // 51st International colloquium on refractories. — 2008. — P. 80–83.
5. **Охотский, В. Б.** Модели металлургических систем / В. Б. Охотский. — Днепропетровск, 2006. — 287 с.
6. **Бабенко, А. А.** Анализ влияния температуры металла, основности и окисленности магнезиальных шлаков на предел насыщения MgO и рафинирующие свойства / А. А. Бабенко, С. М. Челпан, Л. Ю. Кривых [и др.] // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. тр. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. — С. 170–178.
7. **Gregurek, D.** Refractory wear in lead, zinc and copper furnaces / D. Gregurek, C. Majcenovic // Unitecr 2015. — Proceeding 92.
8. **Malfliet, A.** Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: a critical review / A. Malfliet, S. Lotfian, L. Scheunis [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — Vol. 34. — 2014. — P. 849–876. ■

Получено 05.10.17

© И. В. Кушнерев, Л. М. Аксельрод,  
А. А. Платонов, 2018 г.