

УДК 669.18:621.746.3.047

*к.т.н. Ефимова В.Г.
(НТУУ «КПИ» МОНМСУ, г. Киев),
к.т.н. Ефимов Г.В.
(ФТИМС НАНУ, г. Киев)*

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОПТИМИЗАЦИЮ ПАРАМЕТРОВ ФУТЕРОВКИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

Наведені результати теоретичних досліджень фізико-хімічних процесів, які впливають на знос футерівки проміжного ковша. Показані недоліки футерівки, що застосовується та її вплив на технологію розливання і якість металу. Визначені шляхи збільшення стійкості футерівки та зниження тепловтрат. Результати досліджень підтверджені промисловими випробуваннями.

***Ключові слова:** проміжний ківш, футерівка, тепловтрати, вогнетрив.*

Приведены результаты теоретических исследований физико-химических процессов, которые влияют на износ футеровки промежуточного ковша. Показаны недостатки применяемой футеровки и их влияние на технологию разливки и качество металла. Определены пути увеличения стойкости футеровки и снижения теплопотерь. Результаты исследований подтверждены промышленными испытаниями.

***Ключевые слова:** промежуточный ковш, футеровка, теплопотери, огнеупор.*

Успех производства чистой стали тесно связан с развитием и выбором рациональных огнеупоров для сталеплавильных агрегатов. Следовательно, это тема является актуальной, поскольку одним из источников экзогенных включений являются продукты разрушения футеровки сталеплавильных агрегатов при перетоке металла из стальной ковша к кристаллизатору. По данным В. Thomas и др. [1] источником 46 % экзогенных макровключений являются продукты разрушения футеровки сталеплавильных агрегатов, которые образуются в результате химической или механической эрозии, что может привести к значительному снижению качества даже очень чистой стали.

С развитием вторичной металлургии промежуточный ковш превратился в металлургический реактор сталеплавильного производства. Без преувеличения можно сказать, что процесс обработки стали в промковше стал более важным и систематизированным, чем первичные стадии производства стали. Следовательно, требования, предъявляемые к промежуточному ковшу как к металлургическому реактору, должны быть пересмотрены в контексте новых многообразных задач, поставленных перед вторичной металлургией. Данные изменения также подтверждают необходимость точного подбора огнеупорного материала к определенным металлургическим условиям.

Термодинамическая вероятность протекания химической коррозии материала огнеупора обусловлена его неустойчивостью в агрессивных средах, таких как расплав стали. Этот процесс сопровождается соответствующим уменьшением изобарно-изотермического потенциала [2].

Для процесса коррозии огнеупорного материала расплавом стали изменение изобарно-изотермического потенциала системы ΔG определяется уравнением изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{I}{P_{O_2}} - \ln \frac{I}{P_{O_2(\text{равн.})}} \right), \quad (1)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, *атм*;

$P_{O_2(\text{равн.})}$ – парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы, *атм*;

R – универсальная газовая постоянная, *Дж / моль · К* ;

T – температура, *К*.

Самопроизвольное протекание процесса коррозии возможно если $P_{O_2} > P_{O_2(\text{равн.})}$.

Характеристикой поступающего кислорода из огнеупорного материала служит индекс кислородного потенциала

$$IOP = \frac{\sum_i \left(\frac{M_i}{\rho_i} \cdot \alpha_i \right)^{2/3} \cdot \Delta G_i^0}{\sum_i \left(\frac{M_i}{\rho_i} \cdot \alpha_i \right)^{2/3}}, \quad (2)$$

где ΔG_i^0 – свободная энергия образования оксида, $\text{кДж} / \text{моль}$;
 M_i – молекулярная масса, $\text{г} / \text{моль}$;
 ρ_i – плотность оксида, $\text{г} / \text{см}^3$;
 α_i – количество молекул.

Данные исследований [3, 4] показывают, что увеличение индекса кислородного потенциала приводит к увеличению общего содержания кислорода в стали. При поступлении дополнительного количества кислорода из огнеупора в расплав протекает химическая реакция с элементом раскислителем, например, с алюминием, в результате чего образуется глинозем. При этом увеличивается общее содержание кислорода в расплаве. Наибольшее содержание растворенного кислорода достигается при применении SiO_2 – содержащих и Cr_2O_3 – содержащих оксидов, поскольку они имеют наиболее высокий индекс кислородного потенциала и, таким образом, реакция восстановления их алюминием более вероятна.

Процессы эрозии осуществляются за счет возникающих напряжений вследствие наличия технологического перепада температур, а также откалывания отдельных частиц огнеупора при соударении потоков стали с футеровкой при турбулентном течении расплава.

Механизм возникновения напряжений заключается в том, что наружные слои огнеупора, имеющие непосредственный контакт с металлом, имеют более высокую температуру, чем внутренние, и соответственно она сильнее расширяется. Такие напряжения достигают значений, превышающих прочность материала огнеупора. В результате возникают микротрещины, которые в процессе повторных циклов нагрев – охлаждение увеличиваются, что приводит к разрушению материала. Процесс разрушения усугубляется коррозионным воздействием расплавов металла и шлака, а также сильным эрозионным воздействием потоков металла, особенно в приемной камере.

Термическое напряжение и сопротивление растрескиванию, по данным работ [5, 6], зависят от следующих параметров

$$\varepsilon = E\alpha(T_1 - T_0), \quad (3)$$

$$R = \frac{F}{\alpha \cdot E} \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot c}}, \quad (4)$$

где ε – термическое напряжение, $\text{Н} / \text{см}^2$;
 E – модуль упругости, Па ;

α – коэффициент линейного термического расширения, 10^{-6} K^{-1} ;

T_1 и T_0 – температура расплава и футеровки соответственно, K ;

F – предел прочности при растяжении, Па ;

λ – теплопроводность материала, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{K}$;

ρ – плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$;

c – теплоемкость, $\text{Дж}/\text{K}$.

Изучение напряженного состояния огнеупоров показало, что для снижения напряжений существуют следующие методы. Первое – использование материалов, которые по своей природе обладают низкими значениями коэффициента термического расширения и модуля упругости; второй – создание рыхлой, пористой структуры, имеющей малую упругость и препятствующую возникновению и распространению уже зародившихся трещин; третий – использование оптимальных геометрических размеров элементов футеровки рабочего слоя [7].

Условия эксплуатации огнеупоров в рабочем слое промковша требуют высокой коррозионной стойкости. Поэтому создание рыхлой пористой структуры в целях снижения трещинообразования и снижения напряжений неприемлемо. Растворимость огнеупора подчиняется закону Фика [5]

$$dV = -DS \frac{dc}{dx} d\tau, \quad (5)$$

где V – объем твердого вещества, перешедшего в раствор, см^3 ;

τ – время взаимодействия, с ;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;

S – поверхность взаимодействия расплава с огнеупором, см^2 ;

c – концентрация растворенного вещества $\text{моль}/\text{см}^3$;

x – толщина реакционной зоны, см .

Из уравнения (5) видно, что развитая пористая структура, имеющая большую площадь контакта с расплавом, приведет к быстрому растворению огнеупора. Поэтому для увеличения стойкости футеровки необходимо стремиться получить плотную беспористую структуру.

Использование материалов, обладающих по своей природе низкими значениями коэффициента термического расширения, также неприемлемо, поскольку наиболее устойчивыми огнеупорными материалами по отношению к расплавам сталей являются материалы на основе MgO , которые в свою очередь обладают высокими значениями коэффициента термического расширения [7].

Термическое напряжение в рабочем слое можно описать следующей зависимостью [5]

$$K_t = \frac{R_2}{R_1 \cdot \delta \cdot \Delta T \cdot N}, \quad (6)$$

где K_t – коэффициент термической стойкости;

R_1 – начальная прочность, Па;

R_2 – прочность после термосмены, Па;

δ – толщина изделия, м;

ΔT – разность температур на обеих поверхностях изделия, К;

N – число термосмен.

Из анализа работ [6, 7] и выражений (3), (6) следует, что снизить термические напряжения в футеровке рабочего слоя можно за счет уменьшения толщины рабочего слоя; уменьшения габаритных размеров элементов футеровки (фрагментарности структуры); повышения теплопроводности слоя в результате создания плотной беспористой структуры.

При таких условиях тонкий слой футеровки благодаря большой теплопроводности прогревается мгновенно, что обуславливает малое значение ΔT , а незначительные абсолютные увеличения размеров малых фрагментов компенсируется зазорами (швами) между ними.

В итоге будут получены предпосылки для создания условий значительного снижения зарождения напряжений и возможности их устранения.

Таким образом, рабочая футеровка промежуточного ковша должна выполняться из основных огнеупоров, обладающих большой плотностью (открытая пористость 10-13%). Элементы футеровки должны иметь незначительные размеры и толщину.

Величина удельного теплового потока от расплава к броне промежуточного ковша через рабочий и арматурный слои составит

$$Q_1 = Q_2 + Q_3, \quad (7)$$

$$Q_1 = \frac{\lambda_{\text{раб.слой}}}{\delta_{\text{раб.слой}}} (T_{\text{раб.}} - T_{\text{арм.}}) + \frac{\lambda_{\text{арм.слой}}}{\delta_{\text{арм.слой}}} (T_{\text{арм.}} - T_{\text{бр.}}), \quad (8)$$

где Q_2 – величина удельного теплового потока от расплава к арматурной футеровке через рабочий слой, Вт / м²;

Q_3 – величина удельного теплового потока от рабочего слоя футеровки к броне промежуточного ковша через арматурный слой, $Вт / м^2$;

$\lambda_{раб.слой}$ и $\lambda_{арм.слой}$ – теплопроводность материалов рабочего и арматурного слоя, соответственно, $Вт / м К$;

$T_{раб.}$, $T_{арм.}$, $T_{бр.}$ – температуры поверхности рабочего слоя со стороны расплава, арматурного слоя и брони промежуточного ковша, соответственно, $К$;

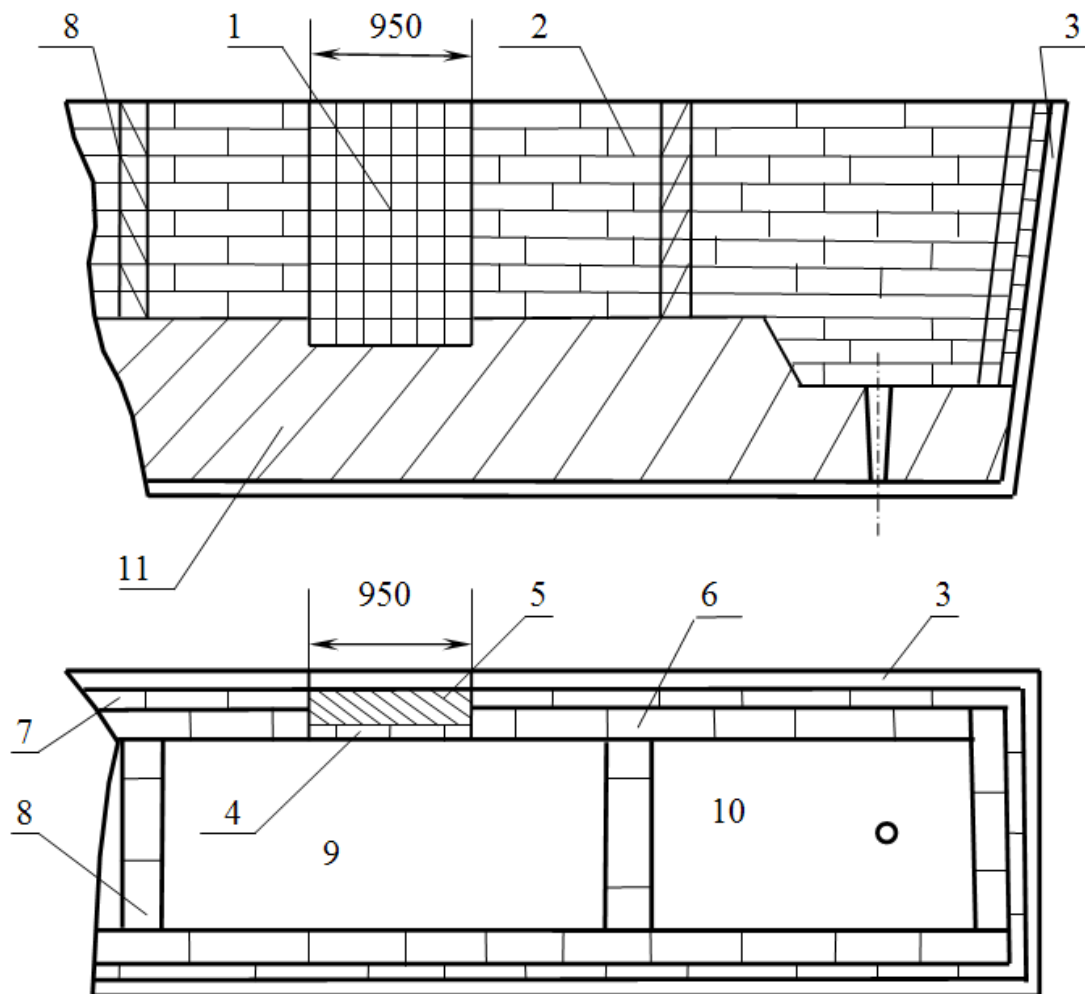
$\delta_{раб.слой}$ и $\delta_{арм.слой}$ – толщина рабочего и арматурного слоев соответственно, $м$.

Анализ выражений (7) и (8), а также данные работ [2-5] показывают, что снизить тепловой поток через футеровку промежуточного ковша можно за счет материалов с низкой теплопроводностью.

Теоретические аспекты, приведенные выше, были проверены нами в промышленных условиях ПАО МК «Азовсталь» в конвертерном цехе на футеровке промежуточного ковша МНЛЗ емкостью 40 т. Перед разливкой промежуточные ковши прогревались до температуры 1100-1200 °С. Наибольшему разрушению в процессе эксплуатации промежуточного ковша подвергается футеровка приемной камеры, поэтому эксперименты проводились на футеровке этой камеры (рисунок 1). Рабочий слой экспериментальной футеровки (рисунок 2, а) был выполнен из плотного периклазохромита пористостью 10-13 %. Толщина рабочего слоя составляла 40 мм, а габариты футеровочных элементов – 230 × 115 мм. Для сравнения, толщина рабочего слоя обычной футеровки составляет 120 мм, а габариты кирпича – 300 × 120 × 80 мм (рисунок 2, б). Арматурный (теплоизоляционный) слой экспериментальной футеровки толщиной 160 мм выполнялся из диатомита. Теплопроводность периклазохромита, шамота и диатомита соответственно составляла 2,05; 1,14; 0,35 $Вт / м К$. Арматурный слой футеровки составлял 80 мм и выполнялся из того же шамотного кирпича, как и рабочий (рисунок 2, б).

При помощи термопар, расположенных на расстоянии 125 мм от расплава стали в толще обеих футеровок (рисунок 2), был произведен замер температур на протяжении всей кампании промежуточного ковша, в течение 6 часов при разливке 2000 т стали. Анализ состояния рабочего слоя экспериментальной футеровки после разливки свидетельствует о преимуществе по сравнению с рабочим слоем обычной шамотной футеровки.

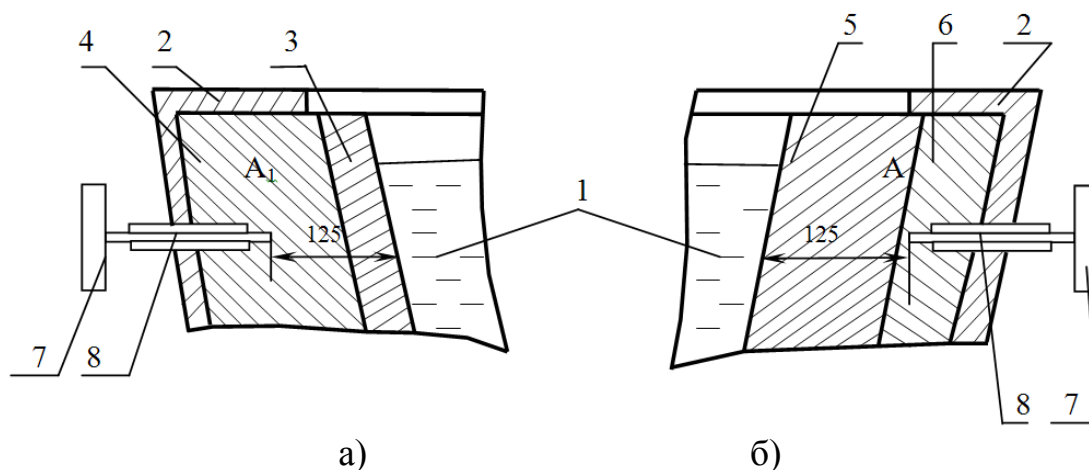
Износ периклазохромита практически отсутствовал, тогда, как толщина шамотной футеровки уменьшалась на 50-70 мм.



- 1 – экспериментальная футеровка; 2 – обычная футеровка;
 3 – броня ковша; 4 – рабочий слой экспериментальной футеровки;
 5 – теплоизоляционный слой экспериментальной футеровки;
 6 – рабочий слой обычной футеровки; 7 – арматурный слой обычной футеровки; 8 – перегородка; 9 – приемная камера промежуточного ковша; 10 – раздаточная камера промежуточного ковша;
 11 – футеровка днища ковша

Рисунок 1 – Схема футеровки боковой поверхности промковша

Прогрев футеровки за компанию промежуточного ковша свидетельствует о том, что тепловой поток, проходящий через экспериментальную футеровку, значительно ниже, чем у обычной футеровки, поскольку температура в контрольной точке A_1 (рисунок 2, а) экспериментальной футеровки при окончательно установившемся тепловом режиме промежуточного ковша (после первой плавки) почти на 400°C ниже, чем температура в контрольной точке A обычной футеровки (рисунок 2, б).



- а) – экспериментальная; б) – обычная;
 1 – расплав стали; 2 – броня; 3 – рабочий слой (периклазохромит);
 4 – теплоизоляционный слой; 5 – рабочий слой (шамот);
 6 – арматурный слой (шамот); 7 – датчик температуры;
 8 – термопара

Рисунок 2 – Конструкция футеровок

Таким образом, теоретический анализ и практическое опробование двухслойной футеровки, имеющей тонкий рабочий слой, выполненный из периклазохромитовых элементов повышенной плотности и уменьшенных размеров с использованием теплоизоляционного арматурного слоя, могут гарантировать повышенную стойкость промежуточного ковша и его эффективную тепловую работу.

В процессе дальнейшей работы предполагается внедрение двухслойной футеровки промежуточного ковша на металлургических предприятиях Украины и исследование эффективности ее использования.

Библиографический список

1. Zhang L. *Evaluation and control of steel cleanliness – review/ L. Zhang, G. Brian Thomas// – 85th Steelmaking Conference Proceedings. – ISS-AIME. – Warrendale. – PA. – 2002. – pp. 431-452.*
2. Lee W. *Melt corrosion of oxide and oxide carbon refractories/ W. Lee, S. Zhang// – International materials reviews. – 1999. – Vol. 44. – №3. – p. 77-104.*
3. Zhang S. *Low temperature molten salt-mediated preparation of porous ceramics / S. Zhang, L. Yuan// – Interceram. – 2009. – №6. – p. 374-347.*
4. Zhang S. *Molten salt synthesis of refractory-grade magnesium aluminate spinel powders at low temperatures / S. Zhang, W. Chen, Z. Wang, X. Wang.// – J Tech Assoc Refract. – Japan. – 2007. – №27. – p. 175-179.*

5. Будников П.П. *Химическая технология керамики и огнеупоров* / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. – М.: – Металлургиздат. – 1972. – 322с.

6. Goto K. *Corrosion of MgO–MgAl₂O₄ Spinel Refractory Bricks by Calcium Aluminosilicate Slag*/ K. Goto, E. William, E. Lee// – *Journal of the American ceramic society*. – 1997. – Vol.80 – ISS2. – February. – p. 461-471.

7. Nightingale S. A. *Degradation of MgO refractory in CaO-SiO₂-MgO-FeO_x and CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO_x slags under forced convection* / S. A. Nightingale, B. J. Monaghan, G. A. Brooks // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2004. – Vol.36. – №4. – p. 453-461.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.