

# ОГНЕУПОР ТРЕЙД ГРУПП







Огнеупоры занимают значительное место в черной металлургии и во многих других отраслях промышленности. За последние десятилетия производство огнеупоров претерпело значительные изменения, что позволило существенно увеличить срок их службы. Одновременно улучшился состав огнеупорных материалов и изделий, связующих материалов, а также совершенствовалась технология применения монолитных огнеупоров.

Особенностями мирового развития производства и применения огнеупоров являются постоянное уменьшение объема производства традиционных огнеупоров в стоимостном выражении. Поскольку огнеупоры эксплуатируются при различных температурных условиях и в разнообразных средах, то в настоящее время они не полностью удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к футеровке различных тепловых агрегатов.

Черная металлургия потребляет около 70 % всех огнеупоров, и внедрение новых технологических процессов потребует создания новых огнеупорных изделий, новых технологий их производства и применения. В ближайшем будущем для разработки новых материалов и их сочетаний будут использоваться знания о том, что происходит в них на атомарном (нано-) уровне.

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» было создано в 2002 г. Основным направлением деятельности компании являлась поставка огнеупорной продукции с украинских предприятий ОАО «Запорожогнеупор» и ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» на российский рынок. С 2003 г. начались первые поставки неформованных магнезиальных огнеупоров АО «Словацкие магнезитовые заводы» для торкретирования тепловых агрегатов, набивки и ремонта подин сталеплавильных печей. С 2006 г. начались поставки огнеупоров китайского производства.

На данный момент поставки украинских, словацких и китайских огнеупоров составляют примерно по 30 % от общего объема реализации компании.

Основой коммерческого успеха ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» является не только слаженная работа коллектива в решении коммерческих задач, но и научно-техническая работа. Компанией проводятся исследования, направленные на оптимизацию служебных характеристик огнеупорных материалов, разрабатываются технические требования и технические условия, обеспечивается комплексная поставка огнеупорных материалов и оборудования для торкретирования. Значительный вклад в разработку технических условий



**Лиходиевский Андрей Викторович**, генеральный директор ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

на поставляемую продукцию вносят к. т. н. С. К. Вильданов, Б. Н. Григорьев.

Успешная поставка китайских периклазоуглеродистых материалов начинается с разработки и подготовки грамотно составленного технико-коммерческого предложения. С этой задачей успешно справляются к. т. н. С. А. Фоменко и инженер А. Е. Фролов. Результат их работы — успешные поставки материалов на металлургические предприятия РФ и высокие показатели стойкости этих материалов.

Были проведены исследования механизма износа наварки подин сталеплавильных печей, проведенные специалистами компании совместно с учеными МГУ им. М. В. Ломоносова (д. г.-м. н. Е. Н. Граменецкий, к. г.-м. н. Т. И. Щекина, к. т. н. А. М. Батанова). Изучен механизм разрушения хромитопериклазовых огнеупоров марки ХПТУ в футеровке электродуговых печей РНБ по получению никеля в условиях ОАО «ГМК «Норильский никель». Следует отметить, что в течение последних пяти лет совместно с учеными университета проводились исследования, касающиеся изучения химического взаимодействия огнеупоров с техногенными расплавами с позиций теории диффузионной метасоматической зональности, разработанной петрологами для природных процессов.

За разработку и внедрение магнезиальной массы JEHEARTH для набивки подин сталепла-



вильных агрегатов на международной промышленной выставке «Металл-Экспо'2008» компания совместно с АО «Словацкие магнезитовые заводы», Международной академией наук экологии, безопасности человека и природы была награждена серебряной медалью лауреата международной выставки «Металл-Экспо'2008». В этом же году ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» было удостоено награды от своего партнера — АО «Словацкие магнезитовые заводы» — золотой медали «За многолетнее и взаимовыгодное сотрудничество».

Для увеличения стойкости футеровки известерегенерационной вращающей печи ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат» в 2007 г. совместно с сотрудниками ПАО «Запорожогнеупор» — В. Д. Трояном, Н. А. Трошенковым и к. ф.-м. н. фирмы «Bruker AXS GmbH», Германия — В. Н. Прибора провели исследование причин разрушения в трубчатой печи огнеупоров марки МЛС-62 производства ПАО «Запорожогнеупор»; были намечены пути по увеличению срока межремонтного периода вращающейся печи.

Для организации бесперебойных поставок огнеупорной продукции на российский рынок заместителем директора по научно-техническим вопросам профессором д. т. н. А. Н. Пыриковым была проведена большая работа по получению от Государственной санитарно-эпидемиологической службы РФ санитарно-эпидемиологических заключений на поставляемую в РФ продукцию из дальнего и ближнего зарубежья.

В 2006-2011 гг. в компании проводилась большая работа по патентованию научных разработок, выполненных ее сотрудниками. В настоящее время получены четыре патента РФ и два положительных решения на выдачу патентов. Так, теплоизолирующие смеси Изотерм-1600, разработанные и запатентованные ООО «Огнеупор-ТрейдГрупп», позволяют свести к минимуму теплопотери в сталеразливочных и промежуточных ковшах.

Разработанные специалистами ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» энергосберегающие, защитные и шлакомодифицирующие материалы (Изотерм и Окситерм) позволяют существенно уменьшить теплопотери в сталеразливочном ковше и тем самым снизить удельные затраты на производство стали.

Компания неоднократно принимала участие в проводимых в Москве международных выставках и награждена дипломами «За активное участие в выставке «Металл-Экспо» — 2002, 2003 и 2004 гг. и «За профессиональную презентацию продукции и услуг на международной выставке «Металл-Экспо» — 2005—2008 гг., а также дипломом лауреата международной выставки «Металл-Экспо'2007» за разработку магнезиальной массы JEMATUN 30 T5 для торкретирования промежуточных ковшей МНЛЗ.

В настоящем сборнике научных и научно-технических статей представлены материалы, опубликованные сотрудниками компании совместно с учеными РФ и работниками предприятий за прошедшие десять лет в журналах «Новые огнеупоры», «Сталь» и др.

В свое новое десятилетие ООО «Огнеупор-ТрейдГрупп» вступает как окрепшая, зрелая компания, имеющая большой творческий и научный потенциал и способная к дальнейшим достижениям, направленным на совершенствование существующих и появление новых материалов, с улучшенными служебными характеристиками.

## СОДЕРЖАНИЕ



Пыриков А. Н., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н. Запорожские огнеупоры для металлургов Украины и России	4	<b>Пыриков А.</b> Мартынов Н блем в черно
Федосеев В. П., Пыриков А. Н., Горностаев А. Н. Опыт использования периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей	6	Граменицки Григорьев В горьев Б. Н.
Закарян Н. А., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Огнеупоры Украины	7	чей
Граменецкий Е. Н., Щекина Т. И., Батанова А. М., Григорьев Б. Н., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Изучение динамики изменения фазового состава хро- митопериклазовых огнеупоров, используемых в футе-	11	Пареньков и Композицион ных участков Пыриков А.
лихолиевский А. В., Пыриков А. Н., Вильланов С. К.,	11	Некоторые а
Карасев В. А., Гажур Р. Опыт позиционирования на металлургическом рынке огнеупорных масс различных производителей	13	Граменицки Соколов А. А Ус Т. Н., Пы
Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Батанова А. М., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Пыриков А. Н. Исследование жидкофазного химического взаимодей- ствия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивны- ми средами при получении в конвертере никелевого файнштейна	14	шения хроми Малышев И Лиходиевск коустойчивос периклазовы
Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Батанова А. М., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Пыриков А. Н. Изучение механизма разрушения подин сталеплавиль- ных агрегатов при использовании различных магнези- альнодоломитовых набивных масс	22	Батанова А. Григорьев Е Техногенное териалах в ма
Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Батанова А. М., Курбыко Т. А., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Пыриков А. Н. Использование для подин сталепла- вильных агрегатов магнезиально-доломитовых масс и изучение механизма их износа в процессе эксплуата- ции. 1. Исследование огнеупорных материалов марки Алкогратth	24	Вильданов С Применение смесей Изоте Вильданов С Разработка и лов для разли
Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Батанова А. М., Курбыко Т. А., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Пыриков А. Н., Шешевичка О., Гажур Р. Использо- вание магнезиально-доломитовых масс для подин ста- леплавильных агрегатов и изучение механизма их из-	24	Щекина Т. I Алферьева 2 Пыриков А. Ус Т. Н. Фаз ные изменени пользуемых г
упорной массы марки Jehearth	34	Вильданов С Ледянкина
бора В. Н., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н., Одукалец Н. М., Лукичев Ю. В. Применение огне- упоров МЛС-62 в футеровке известерегенерационных вращающихся печей.	45	разливочного Вильданов С Нарметова
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. О распределении температуры в промежуточном ков- ше МНЛЗ	50	зующая смес Вильданов С Разработка и
Пыриков А. Н., Лиходиевский А. В., Логинов В. Н., Пареньков А. Е., Голубев О. В. Современное состоя- ние и перспективы применения огнеупоров для футе-	-1	лов для пров разливки мет Список публ
ровки доменных печей	51	Патонти
Григорьев В. П., Филипьев С. Н., Васин Е. А., Ли- ходиевский А. В., Григорьев Б. Н. Особенности служ- бы полин мартеновских печей ОАО «Чусорской метел-		Награды
лургический завод»	60	Свидетельст

Пыриков А. Н., Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Мартынов Н. Н. Пути решения экологических про- блем в черной металлургии	62
Граменицкий Е. Н., Батанова А. М., Щёкина Т. И., Григорьев В. П., Пыриков А. Н., Васин Е. А., Гри- горьев Б. Н., Лиходиевский А. В. Механизм износа периклазового материала в полинах мартеновских пе-	
чей	68
Пареньков А. Е., Скуридин Ф. Л., Пыриков А. Н. Композиционные огнеупоры для наиболее нагружен- ных участков доменных печей	75
<b>Пыриков А. Н., Вильданов С. К., Лиходиевский А. В.</b> Некоторые аспекты использования огнеупорных мате- риалов и их отходов в промышленности	79
Граменицкий Е. Н., Щёкина Т. И., Батанова А. М., Соколов А. А., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Ус Т. Н., Пыриков А. Н. Изучение механизма разру- шения хромитопериклазовых огнеупоров	82
Малышев И. П., Трошенков Н. А., Соколов А. А., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н., Ус Т. Н. Шла- коустойчивость и шлакометаллоустойчивость хромито- периклазовых и периклазоуглеродистых изделий	83
Батанова А. М., Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Григорьев В. П., Пыриков А. Н., Григорьев Б. Н. Техногенное минералообразование в огнеупорных ма- териалах в мартеновском процессе	84
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Применение теплоизолирующих и шлакообразующих смесей Изотерм-1600 при разливке стали в изложницы .	88
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Разработка и внедрение энергосберегающих материа- лов для разливки стали	90
Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Батанова А. М., Алферьева Я. О., Соколов А. А., Трофименко Р. А., Пыриков А. Н., Григорьев Б. Н., Лиходиевский А. В., Ус Т. Н. Фазообразовательные процессы и структур- ные изменения в хромитопериклазовых огнеупорах, ис- пользуемых при получении никеля	94
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н., Ледянкина Н. В. Разработка и внедрение теплоизоли- рующих и энергосберегающих материалов для стале- разливочного ковша	110
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н., Нарметова Э. И. Теплоизолирующая и шлакообра- зующая смесь для изложниц	111
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Малютина О. В. Разработка и внедрение энергосберегающих материа- лов для промежуточного ковша стадии непрерывной разливки металла	112
Список публикаций, не вошедших в сборник	113
Патенты	114
Награды	114
Свидетельство	114



Д-р техн. наук А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

## ЗАПОРОЖСКИЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГОВ УКРАИНЫ И РОССИИ

Особенностью развития мировой огнеупорной промышленности является тенденция снижения объемов производства огнеупоров за счет сокращения удельного расхода огнеупоров как в

металлургии, так и в других отраслях промышленности, что связано с повышением качества используемых огнеупоров и совершенствованием технологии их применения потребителями. Так, в черной металлургии России, потребляющей 60 % всех огнеупоров, удельные расходы огнеупоров за последние 20 лет снизились в 1,5 раза. В Японии

Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 49–50.

# Таблица 1. Сравнительная оценка качества периклазохромитовых изделий ПХСУ, поставленных ОАО «Запорожогнеупор» на предприятия России в 2002 г.

		Фактические данные						
Показатели	Данные по ГОСТ 10888–93	ОАО «Север- ский трубный завод»	ОАО «Иж- сталь»	ОАО «Метал- лургический завод им. А. К. Серова»	ОАО «Мечел»	средние данные		
Массовая доля, %:								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-15	10,76	11,1	12,7	11,42	11,5		
MgO, не менее	65	73,62	73,68	72,4	73,47	73,3		
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	32,5	54,1	47,2	51,77	40,37	48,4		
Открытая пористость, %, не более	20,00	16,97	16,8	17,2	17,16	17,0		
Температура начала размягчения, °С, не ниже	1540	1600	1600	1595	1595	1595		
Термостойкость (1300 °C – вода), теплосмены, не менее	5,0	6,3	6,1	5,9	6,1	6,1		
Дополнительная линейная усадка при 1650 °C, %, не более	0,8	0,18	0,21	0,2	0,19	0,2		

# Таблица 2. Сравнительная оценка качества хромитопериклазовых изделий XП-5, поставленных ОАО «Запорожогнеупор» на предприятия России в 2002 г.

		Фактические данные									
Данн Показатели по ГС 5381-		ОАО «Северский трубный завод»		ОАО «Златоустов- ский метзавод»		ОАО «Волго- градский трактор- ный завод»	ОАО «Ижсталь»		ОАО «Чусов- ской метза- вод»	сред- ние дан- ные	
Массовая доля, %:											
MgO, не менее	42	55,67;	51,60	55,39;	47,38	54,0	51,18; 48,66	; 49,0	50,77	51,51	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не менее	15	20,05;	23,32	20,40;	28,45	20,40	22,91; 26,84	; 27,34	25,08	23,86	
SiO <sub>2</sub> , не более	8	4,58;	4,36	4,57;	4,43	4,57	4,66; 4,43;	4,47	3,6	4,41	
Пористость, %, не более	25	18,40;	17,80	19,00;	18,10	19,00	18,60; 16,60	; 18,30	17,40	18,14	
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	20	35,00;	46,00	48,10;	42,40	42,00	38,70; 37,00	; 40,60	50,60	42,25	
Температура начала раз- мягчения, °С, не ниже	1450	1590;	1590	1590;	1570	1590	1580; 1590		1580	1585	



за последние 10 лет этот показатель уменьшился на 33 % и достиг в 2001 г. 8,7 кг/т стали (в среднем в мире он составляет 25 кг/т стали). В настоящее время большое внимание уделяется качеству огнеупоров, их надежности при эксплуатации и минимальной цене.

ОАО «Запорожогнеупор» через свое торговое представительство в России — ООО «Огнеупор-ТрейдГрупп» поставляет на российские предприятия муллитокорундовые, муллитовые, муллитокремнеземистые, периклазовые, периклазохромитовые, хромитопериклазовые и периклазоуглеродистые и изделия. Сравнительная оценка качества периклазохромитовых и хромитопериклазовых огнеупорных изделий, поставленных ОАО «Запорожогнеупор» на предприятия России в 2002 г., представлена в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1 и 2, качество поставляемой огнеупорной продукции превосходит требования ГОСТ 10888-93 и ГОСТ 5381-93: соответственно предел прочности при сжатии выше на 50 и 111 %, открытая пористость ниже на 17,5 и 37,8 %, температура начала размягчения выше на 55 и 135 °С, термостойкость периклазохромитовых огнеупоров выше на 22 %. Кроме того, фактические показатели хроми- топериклазовых изделий даже выше показателей огнеупоров ПХСУ по ГОСТ 10888-93. Это объясняется высоким качеством сырья, наличием современного оборудования, высоким профессионализмом технологов, грамотной организацией производства.

По предварительным оценкам, ОАО «Запорожогнеупор» планирует поставить в 2003 г. для предприятий черной металлургии Украины и России соответственно 133 и 30 тыс. т огнеупорных изделий.



## В. П. Федосеев, д-р техн. наук А. Н. Пыриков, А. Н. Горностаев

ОАО «Запорожогнеупор», ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ В ФУТЕРОВКЕ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

зменениями в технологии сталеплавильного Производства, а также ужесточением условий эксплуатации огнеупоров обусловлены изменения ассортимента, объема выпуска и качества продукции. В связи с этим продолжает развиваться тенденция уменьшения выпуска рядовых традиционных огнеупоров и роста объема производства углеродсодержащих изделий. Их применение позволило значительно увеличить стойкость футеровок сталеразливочных ковшей. Так, при использовании в 2003 г. периклазоуглеродистых огнеупоров АО «Динур» и ОАО БКО в футеровке 350-т сталеразливочного ковша ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» ее стойкость соответственно составила 49 (последние 3 футеровки) и 73 плавки.

При применении периклазоуглеродистых изделий производства ОАО «Запорожогнеупор» для футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конвертерного цеха ОАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (Украина) стойкость футеровки достигла 70 плавок. В ОАО «Запорожогнеупор» ведется непрерывный поиск путей увеличения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей с одновременным повышением эффективности ее использования. В настоящее время освоен выпуск периклазоуглеродистых огнеупоров марок ПУ-1—ПУ-10 (массовая доля MgO в сырье — не менее 95–97 %).

Для изготовления периклазоуглеродистых изделий в ОАО «Запорожогнеупор» применяется высокочистый плавленый и спеченный периклаз. Добавка антиоксиданта для всех периклазоуглеродистых изделий производства ОАО «Запорожогнеупор» обязательна. В 2002 г. в ОАО «Запорожогнеупор» закончена работа по созданию системы контроля качества и проведена ее сертификация, что обеспечивает стабильный выпуск конкурентоспособной периклазоуглеродистой продукции, не уступающей по качеству зарубежным аналогам. Параллельно были проведены работы по совершенствованию конструкции футеровки, изменена схема кладки огнеупорных изделий: шлаковый пояс — изделия марок ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3, ПУ-4, ПУ-7, ПУ-10; стена и дно — изделия марок ПУ-5, ПУ-6, ПУ-8, ПУ-9; бойное место — изделия марок ПУ-4, ПУ-9, ПУ-10.

В 2003 г. опытные партии огнеупоров были поставлены ЗАО «ВМЗ «Красный Октябрь» (г. Волгоград) и АОЗТ «Молдавский металлургический комбинат», ОАО «Таганрогский металлургический комбинат». Проведенные испытания показали, что при использовании в ЗАО «ВМЗ «Красный Октябрь» изделий марок ПУ-4 и ПУ-10 стойкость футеровки ковшей составила 60 плавок, при применении периклазоуглеродистых изделий марок ПУ-9 и ПУ-10 в АОЗТ «Молдавский металлургический завод» — 63 плавки. Специалисты ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» совместно с Научно-техническим центром ОАО «Запорожогнеупор» готовы на основании технического задания завода-потребителя подготовить проект футеровки теплового агрегата, оказать помощь в применении и проведении испытаний периклазоуглеродистых изделий производства ОАО «Запорожогнеупор».

Новые огнеупоры. — 2004. № 4. — С. 92.



#### Н. А. Закарян, А. В. Лиходиевский, д-р техн. наук А. Н. Пыриков

Ассоииация «Укрогнеупор», компания «ОгнеупорТрейдГрупп»

УДК 666.76 (477)

## ОГНЕУПОРЫ УКРАИНЫ

риведены сведения об огнеупорном производстве Украины. Дана характеристика деятельности ассоциации «Укрогнеупор» — крупнейшего объединения предприятий огнеупорной подотрасли Украины. Описана производственная деятельность двух самых крупных предприятий — ОАО «Запорожогнеупор» и ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат». Показано, что модернизация оборудования, внедрение современных технологий и создание систем контроля качества позволили повысить качество огнеупоров и обеспечить их высокую стойкость в футеровке печных агрегатов черной металлургии. Отмечено, что основным программным документом для предприятий огнеупорной подотрасли является Национальная программа развития горно-металлургического комплекса Украины до 2010 г., в которой определены основные направления по удовлетворению потребностей Украины в металлах и огнеупорах, в том числе по развитию сырьевой базы, совершенствованию технологии и повышению качества огнеупоров.

Производство огнеупоров является одной из основных подотраслей металлургии Украины, в которой в настоящее время заняты 30 тыс. человек промышленно-производственного персонала. Металлургия потребляет до 80 % общего объема огнеупоров; оставшаяся часть находит применение в машиностроении, стекольной, химической, керамической и других отраслях. За последние десять лет рынок украинских огнеупоров существенно сократился, однако в последнее время наметилась тенденция структурного изменения ассортимента выпускаемой продукции, благодаря чему у предприятий отрасли должны появиться новые перспективы.

Основной целью огнеупорной подотрасли Украины является обеспечение металлургов качественными отечественными огнеупорами. Роль огнеупорных изделий в современных металлургических технологиях чрезвычайно важна, поэтому разработка и освоение новых огнеупоров осуществляются одновременно с внедрением новых технологических процессов в металлургии.

Технология получения качественной стали требует применения стойких высококачественных огнеупоров для всей технологической линии  от выплавки до разливки металла. Рентабельность металлургических технологий резко возрастает с повышением срока службы огнеупорных футеровок, так как их изготовление и замена — процесс не только дорогостоящий, но и противоречащий основной металлургической тенденции

максимальному приближению к непрерывному процессу плавки – доводки – разливки металла.

Идеальных огнеупоров для удовлетворения этих требований нет, но в целом очевидна тенденция к применению более огнеупорных и термостойких материалов, сохраняющих инертность, прочностные и геометрические параметры при воздействии высоких температур и агрессивных сред. Так, в классической системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, традиционным представителем которой являются шамотные огнеупоры, современным требованиям соответствуют высокоглиноземистые, в том числе корундовые, и динасовые огнеупоры.

Недостаток периклазовых огнеупоров - повышенный ТКЛР и, следовательно, низкая термостойкость частично устраняется использованием новых видов связки, например шпинельной (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и т.д. Наилучшие показатели свойств имеют новые композитные огнеупоры. Разрабатываются и совершенствуются, например, оксидоуглеродистые огнеупоры на основе MgO-C (периклазоуглеродистые), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (глиноземоуглеродистые), ZrO<sub>2</sub>-С (цирконийуглеродистые) и т. д. Стоимость огнеупоров улучшенного качества в несколько раз выше, чем традиционных, но их применение окупается повышением качества конечного продукта — металлов и спла-BOB.

Производство огнеупоров в Украине сосредоточено на 13 специализированных заводах, в цехах трех металлургических предприятий, а также на нескольких предприятиях других отраслей. Суммарная производственная мощность всех огнеупорных предприятий Украины составляет около 4,2 млн т в год. В действительности ежегодный объем производства огнеупоров составляет немногим более 1 млн т, при этом более 80 % приходится на штучные изделия, а остальное — на неформованные материалы. Сокращение объемов производства огнеупоров за годы становления рыночной экономики в Украине обусловлено целым

Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 15–18.



рядом причин. В первую очередь это произошло вследствие общего снижения производства стали, расхода огнеупоров на 1 т выплавляемой стали (с 24,7 в 1998 г. до 18,41 кг/т в 2003 г.) и уменьшения экспорта.

Ассоциация «Укрогнеупор» — крупнейшее в Украине объединение предприятий огнеупорной подотрасли. С 1957 г. как координирующий орган действовал трест «Укрогнеупорнеруд», который, неоднократно претерпев реорганизацию в связи с изменениями условий хозяйствования и проведением экономических реформ в промышленности, был преобразован в 1996 г. во всеукраинскую ассоциацию «Укрогнеупор», которая действует в настоящее время. Ассоциация образована предприятиями и организациями огнеупорной подотрасли на добровольной основе, в ее состав входят 20 предприятий и организаций, расположенных в шести областях Украины. Все члены ассоциации являются юридическими лицами и свою производственно-хозяйственную деятельность осуществляют самостоятельно. На долю предприятий, входящих в ассоциацию, приходится более 80 % огнеупоров, производимых в Украине. Крупнейшими предприятиями ассоциации, обладающими производственными мощностями более 300 тыс. т в год, являются ОАО «Запорожогнеупор» и ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат». В ассоциацию также входят ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат», ОАО «Пантелеймоновский огнеупорный завод», ОАО «Красногоровский огнеупорный завод», ОАО «Красноармейский динасовый завод», ОАО «Кондратьевский огнеупорный завод» и др.

Более подробно остановимся на деятельности двух предприятий — ОАО «Запорожогнеупор» и ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат». ОАО «Запорожогнеупор» производит периклазовые, хромитопериклазовые, периклазохромитовые, муллитокорундовые, муллитовые, муллитокремнеземистые, шамотные изделия и неформованные огнеупоры. Модернизация оборудования была начата в 1997 г. с установки прессов фирмы «Лайс-Бухер» усилием 1250, 1600, 2500 т, закупленных в Канаде и США специальных упаковочных машин, гарантированно защищающих изделия от механических повреждений и влаги, с переоборудования ремонтно-механического цеха, в котором из высоколегированных сталей производится прессовая оснастка высокой прочности и точности. В 2001 г. ОАО «Запорожогнеупор» в реконструированном цехе магнезиальных огнеупоров первым из огнеупорных предприятий Украины освоило производство закупаемых прежде металлургическими комбинатами Украины за рубежом периклазоуглеродистых огнеупоров.

При их использовании для футеровки сталеразливочных ковшей кислородно-конвертерного цеха в ОАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» стойкость футеровки достигла 70 плавок. В ОАО «Запорожогнеупор» осуществляется непрерывный поиск путей повышения стойкости огнеупорной футеровки с одновременным ростом эффективности ее использования, и в настоящее время на предприятии освоен выпуск периклазоуглеродистых огнеупоров марок ПУ-1, ПУ-10 (массовая доля MgO в сырье — 95–97 %) для футеровки сталеразливочных ковшей.

В 2002 г. в ОАО «Запорожогнеупор» завершена работа по созданию системы контроля качества и проведена ее сертификация, что обеспечивает стабильный выпуск конкурентоспособной периклазоуглеродистой продукции, не уступающей по качеству зарубежным аналогам. Систематически проводимые научно-исследовательские работы способствуют совершенствованию технологии производства и улучшению качества магнезиальных и алюмосиликатных огнеупорных изделий, совершенствованию технологического оборудования.

ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» является также крупнейшим производителем огнеупоров в Украине, на его долю приходится около 30 % отечественного производства огнеупоров. Примечательно, что это предприятие было основано еще в позапрошлом веке и уже тогда было основным поставщиком огнеупорной продукции на металлургические заводы Украины. Комбинат имеет полный производственный цикл с высоким уровнем технологии производства. Сегодня он выпускает широкий ассортимент продукции (более 400 типоразмеров огнеупорных изделий) для разнообразных областей применения. Особо следует отметить изделия марок ШПД-39, ШПД-41 и ШПД-43 для кладки доменных печей, изделия марки ШПДЛ-42 для кладки лещади доменных печей, шамотные изделия марок ШВ-28, ШВ-37 и ШВ-42 (поверхность теплообмена до 52 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) для воздухонагревателей доменных печей. шамотные изделия марок ШН-37 и ШН-38 для насадки регенераторов мартеновских печей, изделия для шиберных затворов сталеразливочных ковшей и для сифонной разливки стали. В 2003 г. ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» впервые в Украине освоило производство муллитовых изделий для доменных печей.

В 2003 г. предприятия ассоциации работали устойчиво, обеспечивая ежемесячный прирост объемов производства огнеупорных изделий. В среднем за год обеспечен рост производства огнеупорных изделий 115,5 % (от 110 до 155 % по отдельным предприятиям) к уровню 2002 г., произ-



ведено огнеупоров 792,6 против 686 тыс. т в 2002 г., в том числе, тыс. т: алюмосиликатных 486,1 (111,1 % по сравнению с 2002 г.), динасовых 116,6 (148,4 %), магнезиальных 189,9 (111,8 %).

Выпуск неформованных огнеупоров составляет 300 тыс. т в год. Добыча огнеупорного и металлургического сырья в 2003 г. составила, тыс. т: огнеупорная глина 521,6 (78,0% по сравнению с 2002 г.), каолин 664,5 % (119,9 %), кварцит 357,1 (68,7 %), формовочный песок 348 (118,0 %).

Потребность горно-металлургического комплекса и других отраслей промышленности Украины в огнеупорах (кроме магнезиальных) и огнеупорном сырье полностью обеспечивается.

На предприятиях ассоциации постоянно проводится работа по техническому переоснащению и замене оборудования на более современное и передовое — в первую очередь на дозировочносмесительное фирмы «Айрих» и прессовое фирм «Лайс» и «Сакми», что в сочетании с использованием для производства огнеупоров высококачественного сырья позволит стабилизировать эксплуатационные показатели продукции. Осваиваются новые технологии выпуска магнезиальных необходимых металлургическим огнеупоров, предприятиям, с целью сокращения их импорта из дальнего зарубежья. По данным таможенного комитета, в 2003 г. по импорту было закуплено огнеупоров на 55 млн долл. США; по данным металлургических предприятий, в Украину ввезено 67339 т огнеупорной продукции, в том числе 8205 т масс и бетонов. Основной ассортимент ввозимых в Украину огнеупоров из дальнего зарубежья представляют периклазохромитовые, периклазоуглеродистые огнеупоры и огнеупоры для МНЛЗ.

В ОАО «Мариупольский комбинат им. Ильича» продолжается регулярное использование периклазохромитовых сводовых огнеупоров производства ОАО «Запорожогнеупор» в 650-т мартеновских печах, их стойкость в службе выше стойкости огнеупоров, получаемых из Словакии; сред-2003 г. футеровок няя стойкость за ИЗ отечественных огнеупоров составила 289 плавок, из словацких 262 плавки. На двухванной печи ДСПА ОАО КГМК «Криворожсталь» в 2002 г. достигнута максимальная стойкость футеровки 1446, в 2003 г. - 1870 плавок при использовании периклазохромитовых огнеупоров ОАО «Запорожогнеупор», в ОАО «Алчевский металлургический комбинат» максимальная стойкость футеровки из словацких огнеупоров составила 1346 плавок. ОАО «Пантелеймоновский огнеупорный завод» значительно улучшило качество сводовых огнеупоров за счет их изготовления на прессе фирмы «Сакми». ОАО «Металлургический комбинат

«Азовсталь» стало основным потребителем этих огнеупоров, отказавшись от огнеупоров из Словакии (использовав в 2003 г. только 120 т). В ОАО «Красногоровский огнеупорный завод» освоено производство кварцевых труб длиной 1000 и 1300 мм и безобжиговых кварцевых изделий для футеровки сталеразливочных ковшей. В ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат» организовано производство доменных изделий ШПД-41, ШПД-43, крупногабаритных огнеупоров ШСУ-33 для стекловаренных печей, высокоглиноземистых фурм и стопорных трубок методом виброформования. В ОАО «Кондратьевский огнеупорный завод» освоена технология периклазоуглеродистых бикерамических плит ПУБП-90, стаканов-коллекторов безобжиговых ПБС-88 и корундографитовых КГ. ОАО «Красноармейский динасовый завод» продолжает наращивать объем производства кварцитовых безобжиговых ковшевых огнеупоров и огнеупоров для стекольной промышленности.

На предприятиях ассоциации ежегодно намечаются программы освоения новых видов огнеупорной продукции. Собственная сырьевая база алюмосиликатного и кварцевого сырья достаточна для обеспечения потребностей огнеупорных и металлургических предприятий Украины. Балансовых запасов алюмосиликатного сырья в пределах контуров карьеров хватит на 50 и более лет. Добычу огнеупорных глин и каолинов осуществляют ЗАО «Минерал», ОАО «Ватутинский комбинат огнеупоров», ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат», Добычу кварцита — Овручский ГОК «Кварцит».

В 1999-2002 гг. была осуществлена программа государственной финансовой поддержки предприятий горно-металлургического комплекса. В экономическом эксперименте с 1999 по 2001 г. участвовало 9 базовых предприятий огнеупорной промышленности. Из общей суммы 37,1 млн грн. полученных льгот на техническое переоснащение предприятий подотрасли направлено 5,1 млн грн. В перечень предприятий, на которые распространилось действие закона Украины «О дальнейшем развитии горно-металлургического комплекса в 2002 г.», были включены 6 предприятий огнеупорной подотрасли. Ими дополнительно получены и направлены на модернизацию производства 3,6 млн грн., в том числе на улучшение условий труда 0,2 млн грн.

Как показала практика, внедрение даже одного из видов нового технологического оборудования дает существенный эффект улучшения экологической обстановки. Так, установка пресса «Сакми» вместо пресса СМ-1085 в ОАО «Пантелеймо-



новский огнеупорный завод» позволила снизить концентрацию пыли на рабочем месте прессовщика на 25 %, уровень шума на 15 дБ и автоматизировать ручной труд.

Выпуск отечественного прессового оборудования для огнеупорных предприятий организован на заводе тяжелых прессов «Днепропресс». Опытные образцы гидравлических прессов этого завода уже находятся в эксплуатации в ОАО «Запорожогнеупор» и ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат». После проведения реконструкции пылеулавливающих установок и замены применяемых ранее циклонов на тканевые фильтры Немцова в ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат» на 22-40 % была снижена запыленность воздуха рабочей зоны. Установка нового современного оборудования — пресса ДП-6040 и смесителя модели R15 фирмы «Айрих» вообще ликвидировала возможность выделения пыли на участках их работы. Новое технологическое оборудование позволяет наряду с уменьшением воздействия неблагоприятных производственных факторов обеспечить высокий уровень производства. Для решения экологических проблем необходимы значительные капитальные вложения в очистные сооружения и замена используемого технологического оборудования на более современное, отвечающее требованиям экологической безопасности.

Основным программным документом для предприятий огнеупорной подотрасли является Национальная программа развития горно-металлургического комплекса Украины до 2010 г., в которой определены основные направления, пути и мероприятия по удовлетворению потребностей Украины в черных металлах и конкурентоспособной огнеупорной продукции. В Национальной программе по огнеупорной подотрасли предусмотрены развитие собственной сырьевой базы на перспективу (добыча огнеупорных глин, каолинов, формовочных песков), а также освоение технологий и организация выпуска новых видов огнеупоров, необходимых металлургическим предприятиям. Для увеличения сырьевой базы вторичных каолинов Черкасской геолого-разведочной экспедиции необходимо завершить геолого-разведочные работы на Рыжановском месторождении. Отсутствие в Украине собственной сырьевой базы хромитов и магнезитов вынуждает использовать для производства магнезиальных огнеупоров импортное сырье — магнезитовый порошок из Китая, Турции, Греции и хромовую руду из России, Турции, Казахстана. Необходимо закончить геолого-разведочные работы и дать оценку запасов хромовых руд Липовеньковского и Капитановского месторождений. Следует также разработать и освоить новые технологии обогащения имеющегося в Украине сырья с низким содержанием MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Библиографический список

1. Закарян Н. А., Малышев И. П. Основные направления совершенствования и развития перспективных видов огнеупоров // Новые огнеупоры. — 2002. — № 4. — С. 22–23.

2. Пыриков А. Н., Лиходиевский А. В., Григорьев Б. Н. Запорожские огнеупоры для металлургов Украины и России // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 49-50.

3. Федосеев В. П., Пыриков А. Н., Горностаев А. Н. Опыт использования периклазохромитовых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 92.

4. *Третьяков К. М.* Продукция ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 32-33. ■

Получено 30.07.04 © Н. А. Закарян, А. В. Лиходиевский, А. Н. Пыриков, 2004 г.



Д-р геол.-минерал. наук **Е. Н. Граменецкий**, канд. геол.-минерал. наук **Т. И. Щекина**, канд. техн. наук **А. М. Батанова**, **Б. Н. Григорьев**, **А. В. Лиходиевский**, д-р техн. наук **А. Н. Пыриков** 

МГУ им. М. В. Ломоносова, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

## ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ФУТЕРОВКЕ КОНВЕРТЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

ля футеровки печных агрегатов в металлур-Ции никеля применяются хромитопериклазовые огнеупоры с низким содержанием MqO (42-50 %) и высоким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15-35 %) и периклазохромитовые огнеупоры, наоборот, с высоким содержанием MgO (65-70 %) и низким содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8-18%). Нами изучалась служба хромитопериклазовых огнеупоров в футеровке конвертера ОАО ЮУНК (г. Орск). Исследовали образцы огнеупоров до и после службы в различных частях конвертера. В работе использовали микроскопы «Opton» и «Epiqnost», а также сканирующие электронные микроскопы «Сатscan» и «Camebax» с анализирующими приставками «Link» (локальный рентгеноспектральный анализ с помощью электронного зонда). Структуру и качественный фазовый состав фиксировали на электронных фотографиях в обратнорассеянных электронах (BSE).

В ходе исследований было выявлено, что исходный огнеупор представляет собой плотный массивный материал темно-бурого цвета, состоящий из округлых изотермических агрегатов размером 1-3,5 мм и отдельных зерен периклаза (~75 %) и хромистой шпинели (~25 %), сцементированных мелкозернистой основной массой тех же минералов. Размер зерен периклаза 100-200 мкм, хромистой шпинели от десятых долей до 1,5 мм. Периклаз представлен почти чистым MgO (железистость Fe/(Fe + Mg) = 0,01). Шпинель встречается в виде трех разновидностей: крупных (от сотен микрон до 1,5 мм) однородных зерен, наиболее хромистых по составу, кайм шириной до 20 мкм вокруг полигональных зерен периклаза и удлиненных или изометричных вростков в периклазе с размером в поперечнике от долей микрона до первых микрон. Последние две разновидности близки по составу. Кристаллохимическая формула первой разновидности шпинели Mg<sub>1,1</sub>Fe<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>Al<sub>0,8</sub>O<sub>4</sub>, двух других — Mg<sub>1,4</sub>Fe<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,5</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>4</sub>. Поры занимают не более 3 % объема образца и приурочены к границам зерен периклаза и хромистой шпинели.

Огнеупор после службы имеет зональное строение. После службы в зоне 1 (наименее измененной) огнеупор сохраняет первоначальные цвет и текстуру, но становится более темным и пористым. Большая его часть остается практически однородной. Ширина зоны 1 (от 7-8 до 18 см) сильно изменяется в зависимости от положения огнеупора в кладке конвертера и степени ее коррозии. Существенно изменяется фазовый состав огнеупора по сравнению с огнеупором до эксплуатации. Помимо сохранившихся главных минералов — периклаза и хромистой шпинели, появляются новые фазы: форстерит с примесями Са, Сг и Ni, пироксен, монтичеллит, ангидрит, тридимит и сульфиды железа и никеля, пирит Fe<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>S<sub>2</sub> и полидимит Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.6</sub>S<sub>2</sub>. Изменяется и состав самих фаз. Железистость периклаза увеличивается от 2-3 мас. % в исходном огнеупоре до 7 мас. % в центре зоны 1 и до 8–11 % в ее конце. На контакте с реакционной зоной 2 железистость возрастает до 45 % в центре и до 81 % на периферии зерен периклаза. В заметных количествах (до 0,01 формульной единицы) появляется никель. Новообразованный безжелезистый периклаз выделяется в крупных агрегатах исходного периклаза и в промежутках между ними вместе с магнезиальным оливином, пироксеном и ангидритом. Состав шпинели в центре зерен всей наименее измененной зоны 1 характеризуется высоким содержанием хрома и невысоким содержанием железа. Общий состав наименее измененной зоны 1 по сравнению с общим составом исходного огнеупора характеризуется увеличением содержания SiO<sub>2</sub> на 3 %, FeO на 5 %, CoO на 0,13 %, NiO на 3,3 %, СаО на 0,5 %, SO<sub>3</sub> на 6 % и уменьшением содержания TiO<sub>2</sub> на 0,1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 2 %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 8 %, Na<sub>2</sub>O на 0,5 %. Из сравнительного анализа следует, что уже на первых этапах эксплуатации взаимодействие огнеупора со штейношлаковым расплавом приводит к частичному выносу Mg, Cr, AL и привносу Si, Fe, Co, Ni, Ca, S.

Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 23–24.



Зона наименее измененного огнеупора по резкой границе контактирует с реакционной рабочей зоной, представляющей собой кайму черного цвета шириной от 350 до 2500 мкм, непосредственно взаимодействующую с агрессивными расплавами файнштейна и шлака в период службы огнеупора. В реакционной кайме отчетливо выделяются три зоны (2–4). Они существенно отличаются от наименее измененной зоны огнеупора фазовым составом и структурой. Резкость границы реакционной каймы с зоной 1 обусловлена полным исчезновением периклаза и появлением силикатных фаз.

Переход от зоны 1 к зонам 2 и 3 характеризуется резким уменьшением содержания магния и увеличением количества кремния. Концентрация железа на границе зон 1 и 2 становится значительно выше, чем в зоне 1. Граница высоких содержаний железа «наступает» на зону 1, не совпадая с границей уменьшения концентраций магния и опережая диффузию кремния вглубь огнеупора. Очень резко уменьшается содержание хрома на границе зон 3 и 4, что фиксируется замещением шпинели вюститом.

Изменения состава огнеупора связаны с заливкой в конвертер расплава штейна, который в процессах набора и обеднения конвертировался в файнштейн и отделяющийся от него в верхней части шлак. Эти расплавы являются агрессивными средами, значительно отличающимися по составу от огнеупора. Между огнеупорами и расплавами при работе конвертера происходит активный обмен компонентами: Fe, Si, Ni, Co, S диффундируют в ог- неупор, Mg, Cr — в расплавы. Помимо процессов диффузии, происходит и проникновение сульфидного расплава по трещинам в огнеупор в зоне их контакта. По нашим наблюдениям, силикатный и сульфидный расплавы мигрируют внутрь огнеупора по трещинам, которые имеют извилистые очертания и ориентированы преимущественно субпараллельно торцевой, рабочей поверхности кирпича (реакционной зоне). Расплавы проникают вглубь огнеупора на расстояние первых нескольких миллиметров от контакта. Сульфидные жилы, как правило, более тонкие (<20 мкм) и более извилистые, чем силикатные. В них определены полидимит Fe<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,5</sub>S и сплав железа с никелем с соотношением 2:1. Силикатные жилы внедряются в трещины огнеупора, раздвигая при этом границы трещин. Этот факт доказывается увеличением (удвоением) мощности силикатных жил в местах их изгибов, при этом расплав «вливается» из реакционной каймы по трещине вглубь огнеупора. Пропитывание материала огнеупора силикатными и сульфидными расплавами по трещинам способствовало его разуплотнению и разрушению. Обобщая вышесказанное, можно отметить, что механизм разрушения огнеупоров в футеровке конвертеров отличается более высокой интенсивностью взаимодействия их со штейно-шлаковым расплавом по сравнению с взаимодействием при переработке медно-никелевых штейнов. После службы на поверхности огнеупоров отмечаются «разрыхление» структуры и образование трещин, параллельных поверхности кирпича, а также сильное разрушение кладки по швам. При этом износ футеровки в фурменной зоне в 5-7 раз больше, чем в проти-вофурменной зоне.

В качестве рекомендации для увеличения продолжительности службы огнеупоров предлагается приблизить состав огнеупора к составу реакционной зоны, поскольку образование защитного слоя, состоящего из реакционной каймы в огнеупоре и слоя загрязненного расплава, уменьшает градиент химических потенциалов компонентов и замедляет процесс коррозии огнеупорной футеровки конвертера.



А. В. Лиходиевский, д-р техн. наук А. Н. Пыриков, канд. техн. наук С. К. Вильданов, канд. техн. наук В. А. Карасев, Р. Гажур

> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», МГИСиС, АО «Словацкие магнезитовые заводы» (Елшава, Словакия)

## ОПЫТ ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ РЫНКЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАСС РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

В настоящее время уровень использования неформованных огнеупоров на металлургических предприятиях возрастает. С 1985 по 2000 г. в черной металлургии Японии доля неформованных огнеупоров в общем объеме потребления возросла с 43,5 до 58,9 %. Подобная картина наблюдается в металлургическом комплексе США и Германии. С 1992 по 2002 г. доля потребления неформованных огнеупоров в США возросла с 47 до 52 %, в Германии с 34 (1995 г.) до 41 %.

В Российской Федерации с возрастанием доли импорта неформованных огнеупоров значительно увеличивается сегмент высокотехнологичных бетонов, масс и специальных составов. Причем отчетливо прослеживается тенденция к дифференциации составов не только по применению в тех или иных металлургических агрегатах, но и по месту их применения в этих агрегатах. Безусловными лидерами поставок неформованных огнеупоров выступают фирмы-производители Германии, Австрии и в меньшей степени Китая. Лидер российской огнеупорной промышленности -ОАО «Комбинат «Магнезит» значительно увеличил объем производства неформованных огнеупоров, в том числе порошков составил в 2004 г. около 746 тыс. т. Высокие потребительские качества неформованных огнеупоров обусловлены применением для их изготовления наиболее прогрессивных технологий, а также чистых исходных сырьевых и композиционных материалов. Наиболее динамично и стабильно развивающиеся металлургические предприятия России — ОАО ММК, ОАО НЛМК, ОАО «Северсталь», ОАО ЧМК, ОАО НТМК, ОАО НКМК и многие другие используют в своих технологических схемах именно такие неформованные огнеупоры, которые помогают удерживать лидирующие позиции этих предприятий, снижая в конечном итоге себестоимость конечной продукции.

В то же время хорошую перспективу на расширение присутствия на российском рынке имеют также производители огнеупоров Восточной Европы. Речь идет о ведущих словацких заводах — АО «Словацкие магнезитовые заводы» (г. Елшава) и АО «Словмаг» (г. Ревуца). АО «Словацкие магнезитовые заводы» разрабатывают собственное месторождение железистых магнезитов. Особенности химического состава первородного залежного магнезита в сочетании с высокой культурой производства позволяют предприятию получать высококачественный полупродукт елшавский клинкер. На базе этого во многом уникального материала изготавливают конкурентоспособную и стабильную продукцию — массы и порошки. Рационально подобранный зерновой состав, введение специальных органических и неорганических компонентов способствуют активному протеканию соответствующих твердофазных реакций, обусловливающих высокие технические показатели масс.

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» является инжиниринговой компанией-партнером этих словацких предприятий и поставляет продукцию этих заводов на металлургические и машиностроительные предприятия России. В современных условиях жесткой конкуренции возрастает роль направленной специализации, т. е. предоставления поставщиком услуг, оборудования и материалов, комплексное применение которых позволяет металлургам решать те или иные насущные задачи производства. С этой целью ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» совместно с Московским государственным институтом стали и сплавов (МГИСиС) разработали математическую модель расчета расхода неформованных огнеупорных материалов, необходимых для футеровки, торкретирования, набивки и ремонта пирометаллургических агрегатов и промежуточных ковшей.

Модель позволила оптимизировать расходные коэффициенты для различных видов огнеупорных масс, выявить те участки в пирометаллургических агрегатах, в которых применение неформованных огнеупоров наиболее экономически целесообразно. Дальнейшее развитие модели предполагает учет не только геометрических и физико-химических параметров, но и теплотехнических характеристик жидкого металла и шлака, а также влияние кислородных и газовоздушных факелов.

В настоящее время ОАО «Северсталь», ОАО ОЭМК, ООО «Уральская сталь» применяют в своих технологических схемах различные массы АО «Словацкие магнезитовые заводы».

Сочетание технологичности и простоты нанесения, а также оптимальной цены позволяет этому виду неформованных огнеупоров занять прочные позиции на металлургическом рынке Российской Федерации.

Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 30-31.



Д-р геол.-минерал. наук **Е. Н. Граменицкий**, канд. геол.-минерал. наук **Т. И. Щекина**, канд. техн. наук **А. М. Батанова**, **А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев**, д-р техн. наук **А. Н. Пыриков** 

МГУ им. М. В. Ломоносова, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва

УДК 666.762.452.669.243.32

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ В КОНВЕРТЕРЕ НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА

Представлены результаты изучения механизма разрушения хромитопериклазовых огнеупоров (изменение фазового и химического составов) при получении никелевого файнштейна в горизонтальных конвертерах в условиях ОАО ЮУНК.

В современной металлургии для производства никеля используют два типа руд: окисленные никелевые руды (ОНР) и сульфидные медно-никелевые, на долю которых приходится более 80 % мировых запасов. Общая схема переработки ОНР, в том числе и в ОАО ЮУНК, включает агломерацию руды, шахтную плавку с целью получения штейна, получение в конвертере файнштейна, окислительный обжиг файнштейна и восстановительную электроплавку оксида никеля с получением металлического никеля.

Авторы настоящей статьи изучали службу хромитопериклазовых огнеупоров в футеровке горизонтального конвертера ОАО ЮУНК, г. Орск на стадии получения никелевого файнштейна. Получение металлического никеля при продувке штейна в конвертере не представляется возможным, так как дальнейшая продувка файнштейна приведет к окислению Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, т.е. к получению и ошлакованию оксида никеля. Состав файнштейна: 75–78 % Ni, 21–24 % S, 0,25–0,5 % Fe; состав конвертерного шлака: 26–35 % SiO<sub>2</sub>, 5–8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–8 % CaO, 5–7 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42–47 % FeO, 1–2 % Ni.

Огнеупор до службы (H7) и образцы (H1 и H2) огнеупора после службы, извлеченные из различных частей конвертера, изучали с помощью микроскопов «Opton» и «Epignost», а затем сканирующего электронного микроскопа «Camscan» с анализирующей приставкой «Link» и микроанализатора «Camebax» методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью электронного зонда. Структуры и качественный фазовый состав фиксировали на электронных фотографиях в обратно-рассеянных электронах (BSE).

В ходе исследований было выявлено, что исходный огнеупор (обозначенный зоной 0) представляет собой плотный массивный материал темно-бурого цвета, состоящий из округлых изометричных агрегатов размером 1-3,5 мм и отдельных зерен размером 100-200 мкм периклаза (~75 %) и хромистой шпинели (~25 %) размером от десятых долей до 1,5 мм, сцементированных мелкозернистой основной массой тех же минералов (рис. 1, а). Периклаз представлен почти чис-MgO с коэффициентом железистости тым F = Fe/(Fe + Mg) = 1 %. Шпинель встречается в виде трех разновидностей: крупных (от сотни микрон до 1,5 мм) однородных зерен, наиболее хромистых по составу, кайм шириной до 20 мкм вокруг полигональных зерен периклаза и удлиненных или изометричных вростков в периклазе с размером в поперечнике от долей микрона до первых микрон. Последние две разновидности близки по составу. Кристаллохимическая формула первой разновидности шпинели Mg<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.8</sub>Al<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>, двух других — Mg<sub>1,4</sub>Fe<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,5</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>4</sub> (рис. 1, б). Поры занимают не более 3 % объема образца и приурочены к границам зерен периклаза и хромистой шпинели.

Огнеупор после службы сохраняет первоначальный цвет и текстуру, но становится более темным, пористым и приобретает зональное строение. Бо́льшая его часть остается практически однородной и выделяется нами как наименее измененная зона 1 (рис. 2, *a*). Ширина этой зоны сильно меняется в зависимости от положения огнеупора в кладке конвертера и степени ее коррозии — от 7–8 до 18 см. Существенно изменяется фазовый состав зоны 1 огнеупора по сравнению с огнеупором до его эксплуатации (рис. 2, *б*). По-

Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.





**Рис. 1.** Структура исходного огнеупора: *а* — крупные агрегаты зерен периклаза (Per) серого цвета в BSE, окруженные и пронизанные хромистой шпинелью (Spl) белого цвета; *б* — три разновидности хромшпинелида; черное — поры и трещины



**Рис. 2.** Огнеупор после службы: *а* — зона *1* наименее измененного огнеупора на контакте с реакционной каймой (зоны *2*-*4* образца H1); *б* — ассоциации новообразованных фаз зоны *1* образца H2: Per — периклаза, Spl — шпинели; Ol — оливина; Anh — ангидрита

мимо сохранившихся главных минералов - периклаза и хромистой шпинели, появляются новые фазы: форстерит с примесями Са, Сг и Ni, пироксен, монтичеллит, ангидрит, тридимит и сульфиды железа и никеля, пирит Fe<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>S<sub>2</sub> и полидимит Fe0.6Ni0.6S2. Изменяется и состав самих фаз. Железистость периклаза увеличивается от 2-3 % в исходном огнеупоре до 7 % в центральной части зоны 1 и до 8-11 % в ее конце. Вблизи контакта с реакционной зоной 2 железистость периклаза возрастает до 45 % в центре и до 81 % на краю зерен периклаза. В заметных количествах (до 0,01 формульной единицы) в периклазе появляется никель. Новообразованный безжелезистый периклаз выделяется в крупных агрегатах исходного периклаза и в промежутках между ними вместе с магнезиальным оливином, пироксеном и ангидритом.

Состав шпинели в центре зерен всей зоны 1 в образце Н1 характеризуется высоким содержанием хрома и невысоким содержанием железа (рис. 3, а). В той же зоне образца Н2 шпинели образуют группу составов с широким диапазоном колебаний хромистости и железистости от 35 до 60 % (рис. 3, б). В краевых частях зерен шпинели отмечается увеличение железистости и содержания никеля (до 3 %). При этом агрегаты периклаза преобразуются в монокристаллы, а вростки шпинели в них приобретают упорядоченное строение, образуя три системы (через 60°) параллельных друг другу вростков с поперечными сечениями от 1×1 до 1×15 мкм (рис. 4, а). По краям зерен шпинели идет перекристаллизация, сопровождающаяся образованием включений монтичеллита и оливина. Непосредственно на контакте с реакци-



**Рис. 3.** Изменение состава шпинели в наименее измененной зоне 1 и зонах (2-4) реакционной каймы по сравнению с исходным огнеупором (зона 0): *a* – в образце H1; *b* – H2; зона: ◆ – 0; ■ – 1; ▲ – 2; × – 3; ● – 4



**Рис. 4.** Изменения периклаза и шпинели в зоне 1 вблизи контакта с реакционной каймой: *a* — закономерные срастания периклаза Per и шпинели Spl внутри зерен периклаза; *б* — образование каймы вюстита Ws около зерен хромшпинелида



**Рис. 5.** Изменение содержания главных компонентов огнеупора в исходном огнеупоре H7, наименее измененной зоне и зонах реакционной каймы: *a* — в образце H2 на расстоянии *l* от контакта с зоной *1*: 0 мм — в зоне *1*, 0–16 мм — в зонах 2–4, 20 мм — в шлаке; *б*–*г* — в образце H1 (штрихпунктир — содержание в шлаке), на оси абсцисс 0 соответствует исходному образцу H7, *1* — наименее измененной зоне, *2*–*4* — реакционной кайме (цифры расположены без учета ширины зон); *С*<sub>эл</sub> — концентрация элемента (число катионов на 1600 атомов О)



онной зоной 2 около зерен шпинели образуется кайма вюстита (рис. 4, б).

Валовый состав наименее измененной зоны 1 по сравнению с общим составом исходного огнеупора характеризуется увеличением содержания SiO<sub>2</sub> на 3 %, FeO на 5 %, CoO на 0,13 %, NiO на 3,3 %, CaO на 0,5 %, SO<sub>3</sub> на 6 % и уменьшением содержания TiO<sub>2</sub> на 0,1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 2 %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 8 %, Na<sub>2</sub>O на 0,5 %. Из сравнительного анализа следует, что взаимодействие огнеупора в процессе эксплуатации со штейно-шлаковым расплавом уже на первых этапах приводит к частичному выносу Mg, Cr, Al и привносу Si, Fe, Co, Ni, Ca, S (рис. 5, *a*, *б*).

Зона наименее измененного огнеупора по резкой границе контактирует с реакционными рабочими зонами, образующими кайму черного цвета шириной от 350 до 2500 мкм, которая при исследовании в BSE имеет серый цвет (рис. 2, а). Она непосредственно взаимодействует с агрессивным расплавом файнштейна и шлака в период службы огнеупора. В реакционной кайме (рис. 6) отчетливо выделяются три зоны. Они существенно отличаются от зоны 1 наименее измененного огнеупора фазовым составом и структурой. Резкость границы реакционной каймы с зоной 1 обусловлена полным исчезновением периклаза и появлением силикатных фаз. Карты распределения компонентов, снятые в характеристическом излучении соответствующего элемента (рис. 7), имеют в точности те же границы, что и на электронно-микроскопических снимках (см. рис. 6) образца Н1.

Переход от зоны 1, состоящей главным образом из периклаза и шпинели, к зонам 2 и 3 характеризуется резким уменьшением содержания магния и увеличением кремния. Концентрация железа на границе зон 1 и 2 становится значительно выше, чем в наименее измененной зоне огнеупора. Граница высоких содержаний железа «наступает» на зону 1, не совпадая с границей уменьшения концентраций магния и опережая диффузию кремния вглубь огнеупора (см. рис. 7). Очень резко уменьшается содержание хрома на границе зон 3 и 4, что фиксируется замещением шпинели вюститом.

Ниже более подробно приводятся данные о смене минерального состава на границе зон на примере образца H2, разрез которого приведен на рис. 8, *a*. Так, зона 2 сложена на 75 % оливином и на 20 % шпинелью, около 5 % составляют поры. Удлинение зерен оливина ориентировано перпендикулярно границе зоны. Оливин в зоне 2 отличается более высокой железистостью (76 %) от оливина наименее измененной зоны 1 огнеупора. В нем имеются небольшие примеси Cr, Ca, Ni, Co. Внутри зоны 2 по мере приближения к грани-



Рис. 6. Разрез реакционной каймы (зоны 2–4, образец H1): светлое в зонах 2 и 3 — шпинель Spl; более мелкие светлые зерна в зоне 4 — вюстит Ws; серое — силикатные фазы Gl. Граница зоны 3 и 4 маркируется удлиненной порой (черного цвета) длиной 300 мкм и цепочкой более мелких пор



Рис. 7. Границы зон взаимодействия огнеупора с расплавом, соответствующие картам распределения элементов в образце H1, показанным на рис. 6: 1–4 — резкого изменения концентраций: 1 — Fe, 2 — Mg, 3 — Si, 4 — Fe\* в зоне 1; Fe, Fe\*, Fe\*\* отвечают различным содержаниям железа в реакционной кайме огнеупора

це со следующей зоной железистость оливина увеличивается до 82 %. Шпинель в зоне 2 образца H2 преобразуется (см. рис. 3,  $\delta$ ) в высокожелезистую разновидность Mg<sub>0,03</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub>, которая сильно отличается по составу от шпинели зоны 1.

Отличительной чертой реакционной каймы является большое количество пор размером от 5 до 500 мкм. Наиболее крупные из них вытянуты вдоль реакционной каймы преимущественно в направлении, перпендикулярном удлинению огнеупорного кирпича. Поры образуют цепочки, которые приурочены к границе зон 3 и 4. Именно вдоль цепочек пор наиболее легко происходит разрушение образца и отделение его фрагментов





**Рис. 8.** Разрез образца H2 через зоны 1-4 (*a*); *б* — типичная структура и фазовый состав зоны 3, состоящей из оливина Ol, пироксена Px, шпинели Spl, вюстита Ws и силикатного стекла Gl

(поры в зоне распределены неравномерно). В промежутках между зернами шпинели и вюстита поры имеют сложные очертания — изометрические или линзовидные диаметром 5-7 мкм. Между скоплениями шпинели и вюстита встречаются овальные более крупные поры (до 1000 мкм). Наконец, по крупным скоплениям периклаза вязь сростков шпинели цементируется силикатным стеклом или место стекла занимает поровое пространство. Развитие зоны 2 с замещением зоны 1 наименее измененного огнеупора доказывается срезанием границ зерен периклаза и шпинели (см. рис. 2, а, и 4, б). Замещение и рекристаллизация почти полностью стирают описанные особенности структуры зоны 1, унаследованные от исходного огнеупора. Весь периклаз замещен оливином. На границе зон 1 и 2 происходит кардинальное изменение фазового состава минералов: парагенезис периклаз + хромистая шпинель сменяется ассоциацией оливин + шпинель. Общий состав зоны 2 характеризуется резким уменьшением содержания оксида магния (на 44-50 %) и увеличением концентраций кремнезема (на 22 %) и оксида железа (на 42 %) по сравнению с составом зоны 1 огнеупора (рис. 5, а, б). По всем признакам материал огнеупора подвергся перераспределению — магний и хром частично вынесены, а кремний и железо привнесены в зону 2 из расплава (см. рис. 5).

Граница зоны 3, имеющей мощность до 15 мм (образец H2), с зоной 2 не столь резкая, как зоны 2 с зоной 1. Однако зона 3 уверенно выделяется по появлению в ее составе моноклинного (образец H2) или ромбического пироксена (образец H1) с железистостью 63 % и стекла (рис. 8, *a*, *б*). Единственным напоминанием об исходном огнеупоре являются реликтовые зональные зерна шпинели. В зоне 3 шпинель перекристаллизована, на месте крупных зерен появляется много мелких, возникает большое количество пор. Фазовый состав зоны 3: оливин 75 %, пироксен 15 %, шпинель 2-3 %, вюстит менее 3 %, стекло 2-3 %. Количественные соотношения стекла и кристаллов могут меняться в разных условиях. В образце Н1 стекла больше, чем в образце Н2. Поры составляют около 5-10 % объема. Оливин становится чуть более железистым, чем в зоне 2. Центральная часть зональных зерен оливина имеет меньшую железистость (от 67 до 80 %), чем краевая (89 %). Содержание кальция также увеличивается в краевой части зерен. Пироксен представлен ксеноморфными зернами размером от 5 до 200 мкм, располамежду кристаллами гающимися оливина (см. рис. 8, б). Как и оливин, пироксен содержит в виде вростков мелкие зерна шпинелидов и вюстита. Состав его отвечает геденбергиту Mg<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.77</sub>Fe<sub>0.95</sub>Al<sub>0.06</sub>Si<sub>1.93</sub>O<sub>6</sub> с коэффициентом железистости 76 %. Состав шпинели центральных частей зональных зерен (образец Н1) сопоставим по содержанию хрома и алюминия с хромшпинелидами исходного огнеупора, но характеризуется увеличением содержания железа и уменьшением магния (см. рис. 3, а). Для шпинели характерны примеси Ni, Co, Ti. Между зернами пироксена и оливина находится алюмосиликатное стекло. Его состав (рис. 9, а, б) соответствует по петрохимической классификации пород андезито-дацитам (58-64 % SiO<sub>2</sub>).

Общий состав зоны 3 отличается от состава зоны 2 изменением содержания ряда элементов: увеличением на 4 % SiO<sub>2</sub>, на 2 % FeO, CaO и SO<sub>3</sub> и уменьшением MgO на 4 % (см. рис. 5,  $\delta$ ). Несмотря на некоторые различия фазовых составов образцов H1 и H2, их валовый состав зон (см. рис. 6, a,  $\delta$ ) очень близок. В зоне 3 образца H2 содержится на 2 % больше MgO, CaO и SO<sub>3</sub> и на 3 % меньше SiO<sub>2</sub>. Разница в концентрациях других элементов составляет менее 1 %.

Составы стекла в образцах Н1 и Н2 значительно различаются (см. рис. 9). В образце Н2 содержится больше SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O и практически нет хрома и магния, в то время как в образце H1 больше FeO, MgO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В образце H2 стекло, обнаруженное лишь в интерстициях между оливином и пироксеном, является равновесной с ними фазой. Оливин и пироксен кристаллизуются, замещая шпинельпериклазовый агрегат огнеупора и усваивая SiO<sub>2</sub>, FeO и CaO, привносимые из расплава шлака и файнштейна посредством диффузии. При этом большая часть Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и часть MgO выносятся из огнеупора в расплав. В образце Н1 процессы взаимодействия и встречной диффузии прошли более интенсивно, в результате чего бо́льшая часть силикатного материала превратилась в силикатный расплав (на границе с файнштейном), который подвергся закалке при остывании конвертера. Появление новых фаз — пироксена и стекла с бо́льшим содержанием кремнезема, изменение состава и морфологии кристаллов оливина, преобразование шпинели в вюстит, сопровождающиеся выносом хрома и привносом железа и кремния, свидетельствуют о правомочности выделения зоны 3 и дают основание полагать, что перекристаллизация вещества огнеупора в этой зоне происходила при участии фазы расплава.

Следующая зона 4 сложена теми же силикатными фазами (оливин + пироксен + стекло), что и зона 3, но характеризуется практически полной заменой шпинели вюститом. Состав центральных частей зерен оливина  $Mg_{0,4}Fe_{1,6}SiO_4$  характеризуется железистостью 79 % и близок к составу оливина зон 2 и 3. Краевая часть зерен оливина зоны 4 еще более железистая (F = 92 %). В пределах зоны 4 наблюдаются крупные реликтовые зерна оливина, состав центральных частей которых обогащен Mg (F = 33 %). Присутствие реликтовых участков оливина лишь подтверждает вывод о преобразовании материала по мере усиления интенсивности взаимодействия огнеупора с расплавом.

В зоне 1 наименее измененного огнеупора оливин образуется внутри крупных агрегатов периклаза, способствуя их разрушению, а также за счет мелких зерен. Он закономерно изменяет свой состав в сторону увеличения катионов железа от состава, отвечающего форстериту в зоне 1, до фаялита в зоне 2. Пироксен в зоне 4 составляет 15–20 % и представлен геденбергитом (рис. 10, *a*). Состав пироксена по сравнению с пироксеном зоны 3 является значительно более железистым ( $F = 92 \div 94$ %). Вюстит зоны 4 Fe<sub>0,93</sub>Al<sub>0,03</sub>O представлен изометричными зернами с огранкой размером от 5 до 50 мкм (рис. 10, *a*, *б*). В зоне 4 также сохраняются реликтовые выделения шпинели,





Рис. 9. Изменение состава стекла в реакционной кайме огнеупоров по направлению к контакту с расплавами шлака и файнштейна: *а* — в зонах 2–4 образца H1; *б* — в зонах 3 и 4 образца H2; *l* — расстояние от контакта зоны 1 с реакционной каймой

край которых замещен вюститом (рис. 10, a, e). В зоне 4 появляется большое количество сульфидов железа, никеля, кобальта: миллерита Mil, пентландита Pent, пирита в виде как равномерно распределенных (см. рис. 10, a) мелких выделений (5–50 мкм), так и крупных скоплений, замещающих вюстит (см. рис. 10, b) и вытянутых параллельно удлиненным порам и контакту (рис. 10, e). Вблизи контакта со штейно-шлаковым расплавом происходит заметное увеличение пористости огнеупора (рис. 10, e).

Изменения состава огнеупора связаны с заливкой в конвертер расплава штейна, который в процессах набора и обеднения конвертировался в файнштейн и отделяющийся от него в верхней части шлак. Все эти расплавы являются агрессивными средами, значительно отличающимися по составу от огнеупора. Между огнеупорами и расплавами при работе конвертера происходит активный обмен компонентами: Fe, Si, Ni, Co, S диффундируют в огнеупор, Mg и Cr — в расплавы. Помимо процессов диффузии, происходит проникновение сульфидного расплава по трещинам в огнеупор в зоне их контакта. Согласно нашим наблюдениям силикатный и сульфидный расплавы мигрируют внутрь огнеупора по трещинам, которые имеют извилистые очертания и ориентированы преимущественно субпараллельно торцевой, рабочей поверхности кирпича и реакционной





Рис. 10. Фазовый состав и структура реакционной зоны 4 в образце H2: *а* – замещение реликтовых фаз (магнезиального оливина Ol и шпинели Spl) новыми фазами; *б* – замещение вюстита Ws сульфидами; *в* – образование цепочек вюстита Ws и замещение его сульфидами в направлении, параллельном контакту и вытянутости пор; *г* – увеличение пористости вблизи контакта со штейно-шлаковым расплавом

зоне. Расплавы проникают вглубь огнеупора на расстояние первых нескольких миллиметров от контакта. Сульфидные жилы, как правило, более тонкие (до 20 мкм) и извилистые, чем силикатные. В них определены полидимит Fe<sub>0,8</sub>Ni<sub>0,5</sub>S и сплав железа и никеля с соотношением 2 : 1.

Силикатные жилы заполняют имеющиеся в огнеупоре трещины и раздвигают их при этом, что доказывается увеличением (удвоением) мощности жил в местах изгибов (рис. 11, *a*, *б*). При этом расплав «вливается» из реакционной каймы по трещинам вглубь огнеупора. Пропитывание материала огнеупора силикатными и сульфидными расплавами по трещинам способствовало его разуплотнению и разрушению.

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что механизм разрушения огнеупоров в футеровке конвертеров отличается более высокой интенсивностью взаимодействия их со штейношлаковым расплавом, чем с расплавом при переработке медно-никелевых штейнов. По мере увеличения интенсивности фазовых и химических изменений возрастает пористость огнеупора, вызывающая появление ослабленных зон, по которым в конечном итоге образуются трещины. Причиной появления пор являются химические реакции, связанные с процессами взаимодействия огнеупора со штейно-шлаковым расплавом. Уже в зоне 1 наблюдается образование оливина в агрегатах периклаза в связи с диффузией кремния в огнеупор, что вызывает распад агрегатов на отдельные зерна и уменьшение их плотности. В реакционных каймах вообще не остается периклаза, он полностью замещается железистым оливином, пироксеном и расплавом, т.е. ассоциацией менее плотной и низкотемпературной по сравнению с периклазом.

Возможной причиной механического разрушения зерен периклаза является также текстурирование в нем вростков шпинели. Зерна хромшпинелида становятся все более железистыми вследствие привноса железа из расплава и выноса





**Рис. 11.** Силикатные жилы выполнения в зоне наименее измененного огнеупора: *a* — вмещающий агрегат зерен периклаза. На стенках жилы зональные кристаллы оливина, на который нарастает пироксен, вюстит и пирит. Промежутки между кристаллами в осевой части жилы заполнены стеклом; *б* — внедрение силикатной жилы по трещине в огнеупор. В обеих жилах происходит раздвигание границ трещин

хрома, при этом происходит их «разбухание» из-за увеличения объема в связи с появлением железистых кайм вокруг зерен. В крайних зонах реакционной каймы вся шпинель замещается оксидами железа, хром почти полностью выносится.

Появление силикатного расплава, замещающего минералы огнеупора, наряду с силикатами (оливином и пироксеном) также способствует увеличению пористости и трещиноватости. Этот расплав не только замещает вещество огнеупора, но и проникает по трещинам в наименее измененную зону огнеупора, пропитывая его и раздвигая трещины и уменьшая тем самым его прочность. Материал реакционных зон футеровки при этом больше подвержен эрозии и механическому износу движущимся барботируемым расплавом в конвертере и разрушению. При поглощении оксидов железа также происходит «разбухание» зерен периклаза, агрегатные обломки которого распадаются на отдельные зерна, что приводит к образованию структуры, легко размываемой штейно-шлаковым расплавом. Образовавшаяся реакционная кайма отличается от наименее измененного огнеупора составом, структурой и физическими свойствами, в результате чего возникают критические напряжения, приводящие к разрушению огнеупора.

В качестве рекомендации, следующей из результатов выполненных исследований, можно отметить желательное применение мономинеральных огнеупорных материалов, сводящих к минимуму различие температурных коэффициентов линейного расширения и текстурирование, а следовательно, и воздействие тепловых ударов при загрузке конвертера. Следует также рекомендовать для увеличения продолжительности службы огнеупоров приблизить состав огнеупора к составу реакционных зон, поскольку образование защитного слоя, состоящего из реакционной каймы в огнеупоре и слоя загрязненного расплава, уменьшает градиент химических потенциалов компонентов и замедляет процесс коррозии огнеупорной кладки конвертера.

> Получено 18.04.05 © Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. М. Батанова, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, А. Н. Пыриков, 2005 г.



Канд. геол.-минерал. наук Т. И. Щекина, д-р геол.-минерал. наук Е. Н. Граменицкий, канд. техн. наук А. М. Батанова, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, д-р техн. наук А. Н. Пыриков

МГУ им. М. В. Ломоносова, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ПОДИН СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНОДОЛОМИТОВЫХ НАБИВНЫХ МАСС

роблема повышения стойкости огнеупорных масс в мартеновском производстве и выбора вида набивки с оптимальными свойствами актуальна до настоящего времени. В этой связи было проведено сравнительное изучение механизма износа подин мартеновских печей при использовании для набивки магнезиальнодоломитовых масс марок Ankerharth и Jehearth зарубежных фирм и магнезиальных порошков марки ППМ 85 отечественного производства. Главные задачи проводимых исследований: изучение диффузионной зональности, возникающей в набивных массах при взаимодействии их с расплавами металла и шлака, с применением разработанной петрографами теории реакционной зональности; выявление факторов, влияющих на стойкость набивных масс в процессе их службы. Для решения этих задач изучали химический и фазовый составы, структуру и текстуру образцов из различных участков подин мартеновских печей до и после службы по зонам, возникающим при взаимодействии огнеупорных материалов с металлургическими расплавами; проводили сравнительный анализ этих изменений в зависимости от марки огнеупорных материалов. Образцы подин мартеновских печей были отобраны на трех металлургических заводах. В ОАО «Омутнинский металлургический завод» и ОАО «Выксунский металлургический завод» исходными являлись огнеупорные материалы марок Ankerharth и Jehearth. В ОАО «Чусовской металлургический завод» были отобраны образцы из подин, исходным для которых был порошок марки ППМ 85. Для исследования использовали методы оптической и электронной микроскопии и микрозондового анализа, химического и рентгенофазового анализов.

Химический и минеральный составы импортных огнеупорных материалов, применяемых в мартеновском производстве, имеют большое сходство. Они состоят из периклаза (80–90 % MgO), извести (8–20 % CaO), примесей фаз, содержащих SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в сумме составляющих не более 5 %. Отечественные огнеупорные материалы включают примерно столько же периклаза, но отличаются бо́льшим содержанием фаз SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. По нашим данным, во всех этих материалах бо́льшая часть железа представлена Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,8–2,1 %), FeO составляет 0,21–0,36 %.

Одной из важнейших причин, снижающих стойкость огнеупорных материалов, является их химическая коррозия в процессе службы: выявлены общие закономерности изменения материалов, выражающиеся в появлении реакционной колонки химического взаимодействия на контакте двух сред огнеупор – металлургический расплав, имеющей зональное строение. В колонках выделено до 5 зон — от наименее измененной (зоны 1) до кардинально измененной (зоны 5), почти полностью сложенной новообразованными фазами. Общая мощность реакционных колонок достигает десятков сантиметров, мощность наиболее измененных частей составляет 5-7 мм. Мощность варьирует в зависимости от таких факторов, как исходный состав массы, место нахождения в подине печи и продолжительность использования огнеупора. Главная особенность изменения химизма огнеупорных материалов сводится к выносу из них магния и привносу железа и кремния из металлургического расплава. Границы образующихся зон резкие, обусловленные появлением или исчезновением какой-либо фазы. По зональности в сторону возрастания интенсивности процесса число образующихся фаз уменьшается. К общим закономерностям изменения минерального состава по зонам по направлению к контакту с металлургическими расплавами относятся повышение коэффициента железистости периклаза, появление в зоне 1 трехкальциевого алюмината, сменяющегося в зоне 2 двух- или трехкальциевым силикатом. В зонах 3 и 4 образуются мервинит и магнезиоферрит или двухкальциевый феррит и браунмиллерит. В зоне 5 периклаз остается лишь в виде реликтовых зерен с высокой железисто-

Новые огнеупоры. — 2006 — № 4. — С. 73-74.



стью (до 30%), а главным минералом становится магнезиоферрит, образующий крупные кристаллы, магнетит и в небольших количествах феррит кальция и двухкальциевый силикат, заполняющий промежутки между высокожелезистыми фазами. Химическая коррозия исходных огнеупорных материалов приводила к появлению многочисленных мелких пор в пределах каждой из зон в результате изменения фазового состава и плотности материала. Вдоль границ зон образовывались крупные, удлиненные поры, являвшиеся причиной образования трещин отслаивания и, как следствие, нарушения сплошности наварки подины.

Отмеченные закономерности являются характерными свойствами всякой реакционной зональности. Образование всех зон происходит одновременно и является следствием одного процесса диффузионного взаимодействия расплавов металла и шлака с огнеупорными материалами. Резкость фронтов замещения показывает, что оно происходит с достижением локального равновесия в каждой точке разреза. Все реакционные зоны зарождаются одновременно в самом начале процесса, их разрастание происходит пропорционально по мере развития процесса. Интенсивный привнос FeO и вынос MgO вблизи границы двух сред приводят к появлению низкотемпературной фазы — расплава оксида железа (II). Процесс развития расплава по твердым фазам (расплавное замещение) связан с изменением химического состава и принципиально отличен от плавления. Предполагается, что именно расплав, образующийся в пограничных зонах колонки взаимодействия, а не капиллярное пропитывание металлургическим расплавом приводит к «прометалливанию» поверхностного слоя подины. Образование такого расплава способствует также размягчению поверхности огнеупорного материала и его эрозии. Огнеупоры зарубежного производства проявляют одинаково высокую стойкость в подинах сталеплавильных агрегатов. Меньшая стойкость отечественного огнеупора ППМ 85 обусловлена повышенными содержаниями SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, приводящими к образованию низкоплавкого расплава в реакционных участках подины. Неблагоприятным фактором также является неоднородная текстура порошков ППМ 85.



Канд. геол.-минерал. наук Т. И. Щекина, д-р геол.-минерал. наук Е. Н. Граменицкий, канд. техн. наук А. М. Батанова, Т. А. Курбыко, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, д-р техн. наук А. Н. Пыриков

МГУ им. М. В. Ломоносова, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

УДК 666.762.452.669.243.32

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОДИН СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ МАГНЕЗИАЛЬНО-ДОЛОМИТОВЫХ МАСС И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИХ ИЗНОСА В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ. 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МАРКИ ANKERHARTH

Представлены результаты минералого-петрографического исследования огнеупорных магнезиально-доломитовых масс марки Ankerharth в подинах сталеплавильных агрегатов. Выявлены закономерности изменения их фазового и химического составов и рассмотрен механизм их износа в процессе эксплуатации в условиях ОАО «Омутнинский металлургический завод».

Огнеупорные материалы играют важнейшую роль в процессе обеспечения надежности и безопасности работы металлургических агрегатов, влияют на качество и себестоимость выплавляемой стали. В последние годы укрупняются габариты сталеплавильных печей черной металлургии, повышается температура их эксплуатации, вводятся более высокие требования к качеству плавки. В связи с этим резко возрастает значение высококачественных неформованных огнеупоров, соответствующих усложнившемуся режиму работы печей. Основными свойствами набивных огнеупорных масс являются постоянство объема при высоких температурах, коррозионная стойкость и износоустойчивость. Правильная набивка подины повышает производительность сталеплавильных печей и срок службы футеровки их рабочего пространства. Выявление негативных факторов, влияющих на срок службы огнеупорных материалов, механизм их разрушения и подбор огнеупоров с оптимальными свойствами остаются актуальной задачей до настоящего времени. В этой связи было проведено сравнительное изучение механизма износа подин мартеновских печей при использовании для их выполнения набивных магнезиально-доломитовых масс марок Ankerharth и Jehearth, получаемых от зарубежных предприятий. Результаты исследования огнеупоров этих марок будут представлены в виде двух статей. Первая статья посвящена изучению механизма износа огнеупорных материалов марки Ankerharth производства фирмы RHI AG (Австрия), отобранных по-

сле службы в печах ОАО «Омутнинский металлургический завод».

Главным направлением работ было изучение химической коррозии огнеупорных материалов, являющейся одним из важнейших факторов, влияющих на их стойкость. Она зависит не только от химического и минерального составов набивной футеровки и состава металлургических расплавов, но и от способа и качества заполнения огнеупорными материалами пространства печи, места их нахождения в подине.

Основной задачей проводимых в работе исследований явилось изучение диффузионной зональности, возникающей в набивных массах при взаимодействии их с расплавами металла и шлака, и влияния изменения химического и минерального составов огнеупорных материалов в процессе службы на их стойкость. Для решения этих задач проводилось изучение химического и фазового составов, текстуры и структуры образцов из подин мартеновских печей до и после службы по зонам, возникающим при взаимодействии огнеупорных материалов с расплавами металла и шлака. В исследованиях опирались на положения теории метасоматической зональности, разработанной Д. С. Коржинским [1] для природных процессов, на работы авторов по взаимодействию периклазохромитовых огнеупоров с никелевым файнштейном [2] и горных пород с магматическими расплавами [3-5]. Более ранние минералого-петрографические исследования состава и структуры периклазовых и доломитовых огнеупоров и набивных масс обобщены в монографиях Л. И. Карякина [6] и Д. С. Белянкина с соавторами [7].

Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 45–54.



#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Огнеупорные массы исследуемых марок, отобранные после службы из подин мартеновских печей, представляли собой в большинстве своем спекшиеся плотные твердые образцы. Образцы, отобранные из участков, находившихся в непосредственной близости с металлургическим расплавом, обстроением. ладали зональным Образцы, отобранные в удалении от контакта с расплавом, были представлены порошками, состоящими из фрагментов размером от десятых долей миллиметра до 5-8 мм. Образцы с четко выраженной зональностью распиливали перпендикулярно контакту с реакционной (рабочей) зоной. Из них изготавливали прозрачные и прозрачно-полированные шлифы, которые изучали с помощью поляризационных микроскопов в проходящем отраженном свете. Образцы исследовали также на сканирующих электронных микроскопах «Camscan 4DV» и «Camscan MV 2300». Структуры и качественный фазовый состав фиксировали в виде электронных изображений (фотографий) в обратно рассеянных электронах (BSE). Локальный рентгеноспектральный анализ минералов проводили с помощью анализирующих приставок LINK к электронным микроскопам и на микрозондах «Camebax SX50» и «Camebax MBX». Реакционные зоны образцов изучали также в характеристическом излучении главных элементов (Si, Al, Ca, Fe). Микрозондовый анализ каждой фазы позволил ее точно идентифицировать и установить особенности состава. Анализы по площади путем сканирования электронного пучка по квадрату с выбранной стороной до нескольких десятков микрон позволили определить валовой состав участков образца. Для нескольких проб исходных огнеупорных материалов до службы и реакционных зон после службы был выполнен силикатный химический анализ, позволивший, в частности, оценить изменение соотношения двух- и трехвалентного железа по зонам образцов.

Для диагностики фазового состава и приблизительной оценки количества фаз в образцах был проведен рентгенофазовый анализ на установке типа ДРОН исходных огнеупорных материалов и некоторых из них после службы. Диагностику фаз проводили путем компьютерной обработки данных рентгеновской съемки с использованием комплекса программ для рентгенофазового анализа и международной базы данных PDF-2.

Нормативный фазовый состав образцов огнеупорных масс до службы и по образовавшимся зонам после службы определяли с помощью нормативно-молекулярного метода П. Ниггли, применяемого в петрологии. Результаты петрохимических пересчетов позволили провести сравнение фаз и их количественных соотношений в реакционных зонах огнеупорных материалов, полученных из валовых составов образцов, с данными электронной микроскопии и микрозонда.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Состав и структура исходных масс Ankerharth

Магнезиально-доломитовые массы Ankerharth производства фирмы RHI AG выпускаются в виде нескольких марок, предназначенных для использования в разных участках подины мартеновской печи. Все они представляют собой порошкообразные, сыпучие материалы серого цвета, состоящие из частиц различного размера. Основу масс составляет порошок, 30-40 % объема которого представлены твердыми фрагментами темно- и светло-серого цвета размерами от 1 до 8 мм, преимущественно 3-5 мм. Огнеупорные массы разных марок близки по составу и отличаются согласно стандарту друг от друга по содержанию MgO не более чем на 2-3 мас. %, по SiO<sub>2</sub> — на 0,4 %, по CaO — на 2 %, по FeO — на 0,7 %, по содержанию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> они не различаются (табл. 1). Масса Ankerharth TLS2 для продувочной зоны содержит более крупную фракцию (до 8 мм) в отличие от массы Ankerharth SB25 для стен и откосов. В сязи с близостью химического и фазового составов масс различных марок нами были сделаны силикатный (см. табл. 1) и рентгенофазовый анализы пробы одной из них, а именно Ankerharth TLS2, являвшейся исходной для одной из серий исследуемых образцов подины. Из нее же были отобраны крупные фрагменты (~5 мм), и в них проанализированы на микрозонде все фазы.

Приведенные в табл. 1 данные валового силикатного анализа пробы массы Ankerharth TLS2 отличаются от стандартных (паспортных) в сторону большего содержания MgO и SiO<sub>2</sub> и меньшего — CaO. Это свидетельствует о, возможно, неполном соответствии состава производимых на предприятии огнеупорных материалов приводимым стандартам. При сравнительном анализе составов огнеупорных материалов до и после службы решено было использовать в качестве исходных стандартные составы масс.

Силикатный анализ, проведенный отдельно для крупной и пылевидной фракций пробы массы Ankerharth TLS2 (образец M16), показал, что они существенно различаются, главным образом по соотношению MgO и CaO. Пылевидная фракция обогащена CaO, более крупные фрагменты — MgO. В свою очередь состав фрагментов также неоднороден в отношении ряда компонентов. Изученные крупные фрагменты образца M16 содержат на 7 % больше MgO, на 2 % — SiO<sub>2</sub>, на

### Таблица 1.Валовые химические и нормативные составы исходных огнеупорных материалов Ankerharth SB25 и Ankerharth TLS2 до службы и по реакционным зонам образца M14-1 после службы

Π	Марка материала									
Показатели	Ankerharth SB25	TLS2								
Метод анализа	Паспортные	данные	Силикатный* <sup>1</sup>	Микрозо	Микрозондовый <sup>*2</sup>					
Зона	<b>0</b> * <sup>3</sup>	0	0	1	2	3	4			
Расстояние от контакта, мм	> 20	> 20	> 20	10-18	4,5-10	3,5-4,5	0-3,5			
Массовая доля главных компонентов, %:										
$SiO_2$	0,6	0,6	1,47	1,94	7,81	2,22	6,41			
TiO <sub>2</sub>	_	_	0,01	0,46	0,28	0,3	0,35			
$Al_2O_3$	0,3	0,3	0,4	3,02	1,51	0,85	1,56			
$Fe_2O_3$	2,91	3,62	7,83	_	_	_	_			
FeO	_	_	0,33	15,68	20,5	32,01	50,21			
MnO	_	_	0,28	1,67	3,37	4,44	4,29			
MgO	77,15	74,37	81,43	43,37	51,81	55,86	23,3			
CaO	19,04	21,1	14,25	33,86	14,56	4,32	13,58			
CaO/SiO <sub>2</sub>	31,73	35,16	7,21	17,45	1,86	1,95	2,12			
Фазовый состав (норматив- ный анализ), мол. %:										
MgO	83,00	81,06	86,41	54,45	_	_	_			
(Mg, Fe)O	_	_	_	_	63,44	71,74	24,47			
$Ca_2SiO_4$	_	_	3,21	_	19,04	5,62	18,46			
$Ca_3SiO_5$	1,74	1,73	_	6,34	_	_	_			
$Ca_3Al_2O_6$	1,04	0,65	_	_	_	_	_			
$Ca_3Fe_2O_6$	3,90	3,80	4,97	19,84	_	_	_			
$Ca_2Fe_2O_5$	_	_	_	_	_	_	8,89			
$MgFe_2O_4$	_	_	_	_	17,52	22,64	48,18			
$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	_	_	_	11,49	_	_	_			
CaO	10,32	11,59	6,58	7,18	_	_	_			
CaTiO <sub>3</sub>	_	_	_	0,70	_	_	_			

Данные лаборатории ГИН РАН.

\*<sup>2</sup> Валовой состав, определенный при сканировании электронного пучка по площади реакционных зон образца на микрозонде. \*<sup>3</sup> Сост

Состав нулевой зоны, отвечающий составу исходного огнеупора.

2,4 % — FeO и на 15 % меньше СаО по сравнению со стандартным составом огнеупорного материала. Очевидно, что различия связаны с несоответствием состава крупных фрагментов валовому составу всего материала в целом.

По данным электронной микроскопии, структура крупных фрагментов исходного материала Ankerharth TLS2 неравномернозернистая (рис. 1): большая часть представлена крупнозернистыми агрегатами, состоящими на 80-90 % из зерен периклаза (Mg<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>)<sub>1,00</sub>О с небольшим количеством (2-5 %) извести. Промежутки между зернами периклаза заполнены трехкальциевым ферритом (Ca<sub>2,8</sub>Mg<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>P<sub>0,1</sub>)<sub>3,1</sub>(Fe<sub>2,0</sub>Al<sub>0,2</sub>)<sub>2,2</sub>O<sub>6</sub>, который составляет 5-8 % объема агрегатов (рис. 1, б), и небольшими количествами силиката и алюмината кальция. По-видимому, эти агрегаты являются продуктом обжига магнезита. Меньшая часть представлена мелкозернистыми агрегатами, состоящими, кроме периклаза, из большого количества кальциевых фаз в виде извести и портландита и предположительно являющихся продуктом обжига доломита.

Нормативный состав исходных огнеупорных материалов, рассчитанный с использованием стандартных данных и результатов валового химического состава всего материала, включая пылевидную фракцию (см. табл. 1), в основном подтверждает результаты изучения фазового состава материала на электронном микроскопе и микро-





**Рис. 1.** Общий вид огнеупорной массы Ankerharth TLS2 (образец M16): *а* — обломки двух типов разной зернистости — крупнозернистый (I) и мелкозернистый (II); *б* — структура крупнозернистой области в обломке образца размером 4–5 мм; основу составляют зерна периклаза (Per) темно-серого цвета в BSE, скрепленные трехкальциевым ферритом (C<sub>3</sub>F) белого цвета в BSE, поры заполнены рыхлыми массами извести (CaO)

зонде. Близкие оценки минерального состава и количества фаз получены методом рентгенофазового анализа, согласно которому материал состоит из 89,5 % периклаза, 8,9 % извести, 0,6 % портландита Ca(OH)<sub>2</sub> и 1 % кварца. Ферриты и алюминаты кальция не были обнаружены с помощью рентгена ввиду их небольшого (< 5 %) содержания в исходных материалах.

### Состав и структура образцов масс Ankerharth после службы

Образцы после службы, отобранные из верхних частей подины мартеновских печей, представляют собой хорошо спекшиеся, твердые «каменные» материалы, нередко обладающие неоднородным зональным строением вследствие взаимодействия с контрастными по составу металлургическими расплавами. С увеличением глубины подины образцы становятся менее плотными и более однородными по цвету и текстуре. На глубине 30 см цемент, скрепляющий более крупные частицы, становится рыхлым, образцы легко распадаются на куски, а на глубине от 40 до 60 см материал огнеупора порошкообразный и отличается от исходного лишь более темным цветом. Подробно были изучены наиболее измененные образцы подины мартеновской печи — М14 и M14-1.

Исходной для образца M14 была масса Ankerharth SB25B. В образце M14, отобранном из откоса передней стенки в районе шлакового пояса, высотой 13 мм и с поперечным сечением 15×16 мм<sup>2</sup> видна ярко выраженная зональность. По направлению к границе с металлургическими расплавами в образце по цвету и текстуре выделяются четыре реакционные зоны: 1 — светло-коричневая, 2 — желто-коричневая, обладающие брекчиевидной структурой; 3 — темно-коричневая и 4 — черная, характеризующиеся более однородной структурой вещества, но с большим количеством крупных пор, особенно вдоль границы светлых и темных зон.

Зона 1 — малоизмененная, мощность ее ~7 мм, она содержит два вида обломков размерами от 1,5 до 4,5 мм (см. рис. 2, *a*). Некоторые из них в отличие от светло-коричневого цвета зоны окрашены в темно-серый цвет и представлены агрегатами зерен периклаза размером в среднем 0,10-0,12 мм, тесно прилегающих друг к другу, практически бесцветных и изотропных. Промежутки между зернами периклаза заполнены трехкальциевым алюминатом, в небольших количествах двухкальциевым силикатом (табл. 2). Примерно 20-25 % объема занимают обломки второго типа, имеющие неправильную, чаще угловатую форму, размерами от 3×3 до 9×5 мм и состоящие из значительно более мелких зерен (10-20 мкм и менее) периклаза. Промежутки между ними заполнены не только трехкальциевым алюминатом, но и известью СаО в виде округлых выделений (см. рис. 2, а), по контуру которых видны очень мелкие тонкопризматические кристаллы портландита Са(ОН)2. Связующее вещество между обломками двух типов состоит из зерен периклаза, имеющих изометричную, нередко ограненную форму. Размер зерен варьирует от 5-10 до 200-300 мкм. Содержание железа в нем — сотые доли процента. Промежутки между зернами периклаза заполнены трехкальциевым алюминатом с примесями Mg, Mn, Fe, Ti и Si и трехкальциевым силикатом с





**Рис. 2.** Типичная структура наименее измененной огнеупорной массы зоны 1 (образец М14): *a* — обломки двух типов — крупнозернистый (I) и мелкозернистый (II), состоящие из темно-серых зерен периклаза; промежутки (III) между зернами периклаза и самими обломками выполнены трехкальциевым алюминатом (C<sub>3</sub>A), C<sub>2</sub>S — двухкальциевый силикат; *б* — структура связующего вещества, представленного зернами периклаза, окруженными трехкальциевым алюминатом и трехкальциевым алюминатом и стрехкальциевым силикатом (C<sub>3</sub>S)

# Таблица 2. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам подины в образце М14 (исходный материал<sup>\*1</sup> Ankerharth SB25)

Номер анализа	Зона	Расстоя- ние, мм	Фаза	Коэффициент железистости f	Состав фазы
46	1	8-13	Per	0,08	$(Mg_{0,91}Ca_{0,01}Fe_{0,08})O$
48	1	8-13	$C_3S$	0,08	$(Ca_{3,02}Mg_{0,03})_{3,05}(Si_{0,87}Al_{0,04}Fe_{0,05}Ti_{0,02}P_{0,01})_{0,99}O_5$
47	1	8-13	$C_3A$	0,08	$(Ca_{2,60}Mg_{0,18}Mn_{0,01}Fe_{0,30})_{3,09}(Al_{1,14}Fe_{0,55}Ti_{0,21}Si_{0,10})_{2,00}O_6$
41	2	7-8	Per* <sup>2</sup>	0,15	$(Mg_{0,80}Fe_{0,15}Mn_{0,03})_{0,98}O$
42	2	7-8	$C_2S$	0,15	$(Ca_{1,96}Mg_{0,10}Mn_{0,01})_{2,07}(Si_{0,90}Fe_{0,01}P_{0,04})_{0,95}O_4$
43, 38	3	2-7	Per	0,20	$(Mg_{0,76}Fe_{0,19}Mn_{0,04}Al_{0,01})_{0,90}O$
34	3	2-7	Per* <sup>2</sup>	0,43	$(Mg_{0,51}Al_{0,02}Fe_{0,39}Mn_{1,05})_{1,06}O$
44, 40, 37* <sup>3</sup>	3	2-7		0,75	$(Mg_{0,76}Ca_{0,09}Mn_{0,21})_{1,06}(Fe_{2,34}Al_{0,31}Ti_{0,02}Si_{0,01})_{2,68}O_4$
45	3	2-7	$C_3MS_2$	—	$(Ca_{3,09}Na_{0,01})_{3,10}(Mg_{0,92}Fe_{0,07})_{1,01}(Si_{1,90}Al_{0,01}Ti_{0,01}P_{0,02})_{1,94}O_8$
39	3	2-7	$C_2S$	—	$(Ca_{2,17}Mg_{0,02}Na_{0,01})_{2,20}(Si_{0,78}Fe_{0,01}P_{0,01})_{0,80}O_4$
31	3	2-7	Per	0,12	(Mg <sub>0,860</sub> Fe <sub>0,12</sub> Mn <sub>0,02</sub> )O
32	3	2-7	$C_2S$	—	$(Ca_{2,07}Mg_{0,01}Na_{0,02})_{2,10}(Si_{0,89}Al_{0,02})_{0,91}O_4$
33	3	2-7	$C_4AF$	0,96	$(Ca_{4,61}Mg_{0,09}Mn_{0,06})_{4,76}(Al_{1,53}Si_{0,09}P_{0,01})_{1,63}(Fe_{2,60}Ti_{0,06})_{2,66}O_{10}$
35	4	0-2	Mf	0,79	$(Mg_{0,69}Ca_{0,07}Mn_{0,13}Ti_{0,03})_{0,92}(Fe_{2,60}Al_{0,22})_{2,86}O_4$
36	4	0-2	$C_2S$	—	$(Ca_{1,97}Na_{0,01})_{1,98}(Si_{0,97}P_{0,01}Fe_{0,02})_1O_4$
29	4	0-2	Mf	0,63	$(Mg_{1,26}Ca_{0,06}Mn_{0,21}Na_{0,02})_{1,55}(Fe_{2,16}Al_{0,10}Si_{0,02}Ti_{0,01})_{2,35}O_4$
30, 23			Per (край)	0,29	$(Mg_{0,66}Fe_{0,27}Mn_{0,06})_{0,99}O$
24	4	0-2	Per (центр)	0,45	$(Mg_{0,49}Ca_{0,01}Fe_{0,41}Al_{0,01}Mn_{0,05})_{0,97}O$
25, 26, 21	4	0-2	Mf	0,80	$(Mg_{0,67}Ca_{0,07}Mn_{0,21})_{0,95}(Fe_{2,63}Al_{0,28})_{2,91}O_4$
28, 27	4	0-2	$C_2S$	_	$(Ca_{1,86}Mg_{0,16}Mn_{0,01}Fe_{0,04})_{2,07}(Si_{0,89}Al_{0,01}P_{0,03})_{0,93}O_4$
22	4	0-2	$C_2S$	—	$(Ca_{2,04}Mg_{0,01}Na_{0,01})_{2,06}(Si_{0,94}Fe_{0,03}P_{0,02})_{0,99}O_4$
				,	

\*<sup>1</sup> Фазовый состав исходного материала (расстояние от контакта с расплавом металла > 18 мм) Per +  $C_3S + C_2F + C_3A + CaO$ , обозначения фаз: Per — MgO (периклаз),  $C_3S - 3CaO \cdot SiO_2$ ,  $C_2F - 2CaO \cdot Fe_2O_3$ ,  $C_3A - 3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $C_2S - 2CaO \cdot SiO_2$ ,  $C_3MS_2 - 3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ,  $C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ,  $Mf - MgO \cdot Fe_2O_3$ . \*<sup>2</sup> Площадь сканирования 20×20 мкм<sup>2</sup>.

\*<sup>3</sup> Среднее значение результатов нескольких анализов.





**Рис. 3.** Области контакта между реакционными зонами в образце M14: *a* — резкая граница между зонами 2 (слева) и 3, выраженная изменением структуры и минерального состава. Состав зоны 2 — Per + C<sub>2</sub>S, зоны 3 — железистый периклаз + магнезиоферрит (Mf) + мервинит (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>); *б* — на контакте зоны 3 (слева) и зоны 4 происходит замещение фаз зоны 3 минералами, слагающими зону 4. Материал представлен светлыми, полосчатыми и ячеистыми выделениями Mf и линзовидными прожилками C<sub>2</sub>S

примесями Mg, Mn, Fe, Ti (рис. 2, б), в небольшом количестве присутствуют двухкальциевый силикат и браунмиллерит Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (см. табл. 2).

По направлению к контакту огнеупора с металлургическим расплавом различия между обломками двух типов становятся менее заметными. На расстоянии примерно 8 мм от темной зоны З уменьшается количество свободного СаО, С<sub>3</sub>S и С<sub>3</sub>A исчезают, сменяясь С<sub>2</sub>S. По этому признаку была выделена зона 2 мощностью ~1 мм. Периклаз в зоне 2 содержит много мельчайших включений магнезиоферрита. Его коэффициент железистости повышается до 0,15 по сравнению с f = 0,08 в зоне 1 (см. табл. 2). Границы зерен периклаза становятся плавными, закругленными. Количество связующего материала, сложенного двухкальциевым силикатом, увеличивается по сравнению с имеющимся в зоне 1. Это связано с частичным выносом Mg и привносом Si и заполнением этого пространства C<sub>2</sub>S. В его составе (см. табл. 2) имеется небольшая примесь железа, марганца и фосфора. На электронных фотографиях видно, что он имеет несколько неоднородную, как будто бы волокнистую структуру (рис. 3, а). Между зоной 2 и двумя последующими (зоны 3 и 4) темными, наиболее сильно измененными зонами видна четко выраженная граница. Изменяются цвет, структура и минеральный состав огнеупорного материала.

Зона 3 (темно-коричневая) имеет мощность ~5 мм. В зернах периклаза и по их контакту с другими фазами значительно увеличивается содержание магнезиоферрита, образуются его псевдоморфозы по периклазу. Промежутки между зернами периклаза заполнены двухкальциевым силикатом и новой фазой — мервинитом Ca<sub>3</sub>MqSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (рис. 3, а). Размер выделений мервинита от 10 до 100 мкм. В нем присутствуют примеси Fe, Al, Ti, Mn, P. В составе зоны в небольших количествах присутствует браунмиллерит. Образование мервинита свидетельствует о дефиците кальция и его существенном выносе из огнеупора начиная с зоны 3. Свидетельством процесса является также исчезновение свободного CaO. В состав двухкальциевого силиката входит MgO, количество которого возрастает от 0,4 в зоне 1 до 4,5 мас. % в зоне 4. Предположительно C<sub>2</sub>S стабилизируется вхождением Mg. Об устойчивости Mg-содержащего C<sub>2</sub>S свидетельствует нахождение в природе близкого по составу минерала бредигита ( $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), содержащего до 6,4 мас. % МдО, обнаруженного в известковых скарнах Ирландии [8]. В составе двухкальциевого силиката найдены небольшие количества P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — от 0,3 до 1,5 мас. %, которые также стабилизируют этот минерал в высокотемпературной форме.

Зона 4 (черного цвета) имеет мощность ~2 мм. По резкой, извилистой границе она отделяется от зоны 3, что хорошо видно на рис. 3, б. В крайних участках зоны 3 видны крупные зерна периклаза, насыщенные по всему объему мелкими дендритами магнезиоферрита, заполняющего также трещины на границах зерен периклаза. На границе зон 3 и 4 происходит интенсивное замещение периклаза светлыми, полосчатыми и ячеистыми выделениями магнезиоферрита, промежутки между которыми заполнены линзовидными выделениями двухкальциевого силиката, про-





Рис. 4. Типичная структура зоны 4: *а* — выделение Mf в виде скелетных и дендритных форм внутри зерен железистого периклаза и образование каемок и угловатых кристаллов в краевых частях его зерен (образец № 14); *б* — кристаллы магнезиоферрита шестигранной и ячеистой формы, промежутки между которыми заполнены округлыми и линзовидными выделениями C<sub>2</sub>S (образец M14-1)

никающего по трещинам и контактам зерен периклаза. Процесс замещения сопровождается образованием пор. Между крупно- и мелкозернистыми агрегатами полностью исчезают структурные различия, которые наблюдаются в зонах 1 и 2. Периклаз зоны 4 представлен почти черными, непрозрачными зернами, по краям просвечивающими коричневым цветом. Под микроскопом в отраженном свете и на фотографиях в обратно рассеянных электронах можно видеть (рис. 4, а) выделение не только многочисленных скелетных образований магнезиоферрита по периклазу, но и замещение им краевых частей зерен в виде широких (20-30 мкм) кайм и угловатых кристаллов с четкими гранями размером до 70 мкм. Количество магнезиоферрита существенно увеличивается (до 40 %). Реликтовые зерна периклаза по краям перекристаллизовываются и «освобождаются» от части железа (f = 0,29), которое входит в состав крупных кристаллов магнезиоферрита. В центральной части они остаются насыщенными железом (f = 0.45) и отвечают составу магнезиовюстита. В зернах периклаза повышается содержание Al и Mn. В промежутках между ними присутствуют удлиненные образования двухкальциевого силиката размерами 30-100 мкм. Мервинит в составе зоны 4 не обнаружен. В магнезиоферрите значительно повышается содержание алюминия. Таким образом, зона 4 состоит из трех главных минералов: железистого периклаза (магнезиовюстита), магнезиоферрита и двухкальциевого силиката. Ячеистые структуры, образуемые Mf и выполненные внутри C<sub>2</sub>S, позволяют сделать предположение, что в зоне 4 было возможно образование расплава (железистых и силикатных фаз) в результате химического взаимодействия огнеупора и металлургического расплава.

Представляет интерес сравнение результатов взаимодействия того же металлургического расплава с набивной массой другой марки — Ankerharth TLS2 (образец M14-1), отличающейся от массы Ankerharth SB25 меньшим содержанием MgO и бо́льшим CaO и FeO. В M14-1, отобранном из верхней части продувочной зоны подины в районе средней фурмы, видна хорошо выраженная зональность, в общих чертах подобная образовавшейся в образце M14, но имеющая свои особенности. Для этого образца были получены не только составы фаз (табл. 3), но и валовые составы материала по реакционным зонам (см. табл. 1) путем сканирования электронного пучка по площади методом микрозондового анализа.

В образце М14-1 выделены 4 зоны, различающиеся по цвету, структуре и мощности. Структура образца в первых двух зонах брекчиевидная, как и в образце М14. Главным минералом зоны 1 мощностью 8 мм также является периклаз. Коэффициент железистости периклаза увеличивается от 0,01 в начале до 0,06 в конце зоны. В составе зоны присутствует известь, иногда содержащая магний (см. табл. 3). Состав связующего периклаз вещества зоны 1 образца М14-1 представлен в основном браунмиллеритом, в меньшем количестве трехкальциевым силикатом и двух- и трехкальциевым ферритами (см. табл. 3), отличаясь от состава связующего в образце М14, в котором главным минералом связующего вещества являлся трехкальциевый алюминат. Нормативный минеральный состав зоны 1, рассчитанный из химического состава (см. табл. 1), в основном совпадает с оценками, полученными по данным исследования с помощью микрозонда.

Зона 2 мощностью 5,5 мм состоит из периклаза и связующего материала, представленного уже  $C_2S$  и  $C_3F$ . Периклаз насыщается железом ( $f \sim 0,15$ ) и начинает замещаться магнезиоферритом, содержащим до 0,2 формульной единицы Мп и 0,3 формульной единицы Al (см. табл. 3). Поры в зоне 2 имеют более крупные размеры (500–700 мкм), чем в зоне 1. Их нередко окружают в виде кайм магнезиоферрит и трехкальциевый феррит, количество которых увеличивается по направлению к зоне 4. Расчет нормативного минерального состава зоны в основном подтверждает данные микрозондового анализа.

Зоны 3 и 4 отделяются от зон 1 и 2 резкой границей: цвет огнеупорного материала становится темно-коричневым, а на контакте с расплавом черным, брекчиевидная текстура материала сменяется более плотной и однородной, вдоль границы светлых и темных зон наблюдается образование крупных округлых и щелевидных пор. Зона 3 мощностью 1 мм характеризуется увеличением коэффициента железистости периклаза до 0,23, повышением количества магнезиоферрита, присутствующего в виде дендритов в периклазе и кайм между зернами. Вдоль трещин и пор выделяются агрегаты размером до 100 мкм, состоящие из C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>F и Mf. Согласно пересчету на нормативный состав, в зоне 3 бо́льшая часть кальция входит в двухкальциевый силикат, двухвалентное железо — в периклаз, трехвалентное железо — в магнезиоферрит. В отличие от образца M14 в зоне 3 образца M14-1 не встречается мервинит.

Зона 4 черного цвета мощностью 3,5 мм отделяется от зоны 3 четкой границей. В ней значительно уменьшается (до 25 %) содержание периклаза, которое соответствует уже магнезиовюститу (f = 0,3) в центре зерен. Количество магнезиоферрита увеличивается до 50 %. Он образует не только дендриты, каймы и прожилки в периклазе, но и самостоятельные идиоморфные кристаллы размером до 150 мкм (рис. 4,  $\sigma$ ), дающие шестигранные и трапециевидные сечения. В тесных сраста

Таблица З.Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам подины в образце М14-1 (исходный материал — Ankerharth TLS2, анализ М16)

Номер анализа	Зона	Расстояние, мм	Фаза	f	Состав фазы
M-16	0	> 30	Per	0,02	$(Mg_{0,97}Ca_{0,01}Fe_{0,02})_{1,00}O$
M-16	0	> 30	$C_3F$	_	$(Ca_{2,82}Mg_{0,10}Mn_{0,06}Ti_{0,01}P_{0,13})_{3,12}(Fe_{2,01}Al_{0,16}Si_{0,23})_{2,40}O_{6}$
14-1-7, 3	1	10-18	Per	0,01	$(Mg_{1,03}Ca_{0,01}Fe_{0,01})_{1,05}O$
1	1	10-18	CaO	_	$(Ca_{0,92}Fe_{0,04}Mg_{0,03}Mn_{0,01})_{1,0}O$
1a	1	10-18	(Ca, Mg)O	_	$(Ca_{0,73}Mg_{0,24}Fe_{0,03}Mn_{0,01})_{1,01}O$
2, 5	1	10-18	$C_4AF$	_	$(Mg_{0,26}Ca_{4,27}Mn_{0,02})_{4,55}(Al_{1,81}Si_{0,18})_{1,00}(Fe_{1,58}Ti_{0,39})_{1,97}O_{10}$
4	1	10-18	$Ca_3SiO_5$	_	$(Ca_{2,98}Mg_{0,04}Fe_{0,06})_{3,08}(Si_{0,88}Al_{0,04}Ti_{0,03})_{0,95}O_{4}$
7	1	10-18	$Ca_2Fe_2O_5$	—	$(Ca_{2,44}Mg_{0,03}Mn_{0,02})_{2,49}(Fe_{2,21}Al_{0,10}Si_{0,02})_{2,26}O_5$
6	1	10-18	Fo?*1	—	$(Mg_{1,24}Fe_{0,05})_{1,29}(Si_{0,82}Al_{0,55})_{1,37}O_4$
14-1-6, 1	1	10-18	$Ca_3SiO_5$	—	$(Ca_{2,98}Mg_{0,02}Fe_{0,03}Mn_{0,01}Na_{0,01})_{3,05}(Si_{0,91}Al_{0,04})_{0,95}O_5$
2	1	10-18	$Ca_3Fe_2O_6$	—	$(Ca_{2,85}Mg_{0,12}Mn_{0,07})_{3,04}(Fe_{1,54}Al_{0,64}Si_{0,16})_{2,41}O_{6}$
3	1	10-18	Per	0,06	$(Mg_{0,92}Ca_{0,01}Mn_{0,01}Fe_{0,06})_{1,0}O$
4, 5	1	10-18	CaO	—	$(Ca_{0,8}Mg_{0,06}Mn_{0,02}Fe_{0,03})_{0,91}O$
14-1-5, 5	2	4,5-10	Per	0,15	$(Mg_{0,80}Mn_{0,03}Fe_{0,14})_{0,97}O$
1	2	4,5-10	$Ca_3Fe_2O_6$	—	$(Ca_{2,70}Mg_{0,06}Ti_{0,14}Mn_{0,08})_{2,98}(Fe_{1,89}Al_{0,39}Si_{0,19})_{2,47}O_6$
2	2	4,5-10	Mf (c Mn)	0,11	$(Mg_{0,77}Cs_{0,08}Mn_{0,19})_{1,04}(Fe_{2,34}Al_{0,36}Co_{0,02})_{2,72}O_{4}$
3	2	4,5-10	$Ca_2SiO_4$	_	$(Ca_{2,02}Fe_{0,01}Ti_{0,01}Mg_{0,01}Na_{0,01})_{2,06}Si_{0,95}O_4$
0	2	4,5-10	Per (по S)	0,18	$(Mg_{0,58}Al_{0,01}Si_{0,06}Ca_{0,12}Mn_{0,02}Fe_{0,13})_{0,92}O$
14-1-4, 2	3	3,5-4,5	Mf	0,75	$(Mg_{0,77}Ca_{0,05}Ti_{0,02}Mn_{0,20}Na_{0,01})_{1,05}(Fe_{2,33}Al_{0,32})_{2,65}O_4$
1	3	3,5-4,5	$Ca_2Fe_2O_5$	_	$(Ca_{1,98}Mg_{0,07}Mn_{0,06})_{2,11}(Fe_{1,05}Al_{0,20}Si_{0,27}Ti_{0,48})_{2,00}O_5$
4, 7, 8	3	3,5-4,5	Per	0,19	(Mg <sub>0,77</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,18</sub> ) <sub>0,97</sub> О (по S 500×500)
6	3	3,5-4,5	$Ca_2SiO_4$	_	$(Ca_{1,98}Fe_{0,03}Mn_{0,01}Ti_{0,01}Na_{0,01})_{2,04}Si_{0,97}O_4$
14-1-2, 1, 3, 5, 9	4	0-3,5	Mf	0,80	$(Mg_{0,74}Ca_{0,07}Mn_{0,19})_{0,90}(Fe_{2,60}Al_{0,10}Ti_{0,01})_{2,71}O_4$
4, 7, 8	4	0-3,5	Per	0,28	$(Mg_{0,66}Mn_{0,04}Fe_{0,20})_{0,90}O$
2	4	0-3,5	$Ca_2SiO_4$	_	$(Ca_{1,98}Fe_{0,02}Ti_{0,07})_{2,07}(Si_{1,00}Al_{0,01})_{1,01}O_4$
6	4	0-3,5	$Ca_2Fe_2O_5$	_	$(Ca_{2,31}Mg_{0,04}Ti_{0,06}Mn_{0,06})_{2,47}(Fe_{1,90}Si_{0,14}Al_{0,18})_{2,22}O_5$
*1 Форстерит.					



Рис. 5. Изменение валового состава огнеупорного материала Ankerharth TLS2 в зависимости от расстояния от границы контакта с металлургическим расплавом в направлении вглубь подины к неизмененному огнеупору (образец M14-1): *a* — атомные количества Fe, Mg, Ca, Si; *б* — Ti, Al, Mn; *С*<sub>эл</sub> — концентрация элемента (число катионов на 1600 атомов О)

ниях с магнезиоферритом находится двухкальциевый феррит (см. табл. 3), составляющий около 8 %. В промежутках, образованных дендритными выделениями магнезиоферрита и двухкальциевого феррита, кристаллизуется C<sub>2</sub>S (около 17 %). По минеральному составу ближайшая к расплаву зона образца M14-1 практически аналогична таковой в образце M14. Отличие состоит в большем количестве двухкальциевого феррита в образце M14-1.

Изменение валового состава массы по зонам образца M14-1 в атомных количествах элементов в расчете на 1600 атомов кислорода (рис. 5) позволяет проследить поведение каждого компонента при образовании реакционных зон между огнеупорным материалом и металлургическим расплавом.

Железо диффундирует из рабочего пространства печи с монотонным накоплением в последовательных зонах. Содержание FeO увеличивается от 2,5 мас. % в исходном огнеупоре до 15 мас. % в конце зоны 1 и до 50 мас. % в зоне 4. При этом сначала образуются ферриты кальция, при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3 % — браунмиллерит, затем магнезиоферрит. Одновременно идет насыщение оксидами железа периклаза с увеличением его коэффициента железистости по направлению к контакту с расплавом. Одновременно с привносом железа происходит вынос магния из огнеупорной массы в рабочее пространство печи с довольно резким уменьшением содержания MgO от 74 мас. % в исходной массе до 43 мас. % в конце зоны 1 и до 23 % в зоне 4, контактирующей с расплавом. Процесс диффузии сопровождается повышением *f* периклаза и увеличением в составе огнеупора количества магнезиоферрита. В ближайшей к расплаву зоне 4 огнеупора происходит резкое возрастание количества FeO и уменьшение содержания MgO.

СаО распределяется по зонам неравномерно, его максимальное содержание (~34 мас. %) приходится на границу зон 1 и 2. Такое увеличение СаО в зоне 2 связано, очевидно, с наиболее интенсивным выносом MgO. Кальций фиксируется в этой зоне в составе трехкальциевого силиката, феррита и браунмиллерита и находится в свободной форме в виде извести. В направлении к контакту с расплавом содержание СаО уменьшается до 4,3 мас. % в зоне 3, в которой исчезает свободный СаО. Содержание СаО вновь возрастает в приконтактовой зоне 4, по-видимому, в связи с привносом кальция из шлакового расплава в огнеупор. По зональности значительно уменьшается также отношение CaO/SiO<sub>2</sub> — от 35 в исходном огнеупорном материале примерно до 2 в реакционных зонах.

По направлению к контакту с металлургическим расплавом происходит увеличение содержания SiO<sub>2</sub> от 0,6 в исходном образце до 6,4 % в зоне 4. Значительное накопление SiO<sub>2</sub> отмечается в зоне 2 (7,8 %), находящейся на расстоянии от 4,5 до 10 мм от контакта с расплавом. Кремнезем входит в основном в силикаты кальция, состав которых зависит от наличия свободного CaO и отношения CaO/SiO<sub>2</sub>. При исчезновении свободного CaO трехкальциевый силикат переходит в двухкальциевый. Силикаты кальция присутствуют во всех зонах: в зоне 1 и 2 в виде трехкальциевого, в зонах 3 и 4 в виде двухкальциевого силикатов.

Накопление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и CaO, наблюдается в пределах зоны 1 (до 3 мас. %). Алюминий входит в состав браунмиллерита, а в более измененных зонах — магнезиоферрита. Предполагается, что он может привноситься как из металлургического расплава, так и из шамотного кирпича, подстилающего подину, поскольку в исходной набивной массе он содержится в незначительном количестве — меньше 1 мас. %.

Марганец привносится в огнеупор из расплавов, накапливаясь до 4,4 мас. % MnO в реакционных зонах 3 и 4 с постепенным уменьшением его количества по направлению к малоизмененным зонам. Mn участвует в формировании кристаллов магнезиоферрита, замещая изоморфно Mg.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований магнезиально-доломитовых набивных масс Ankerharth после службы подтверждают известное положение о том, что коррозия, вызванная химическими реакциями в процессе службы, является определяющей при-



чиной понижения стойкости и срока службы огнеупорных набивных масс в подинах мартеновских печей. Выявлены общие закономерности изменения огнеупорных материалов, выражающиеся в появлении зональности на границе двух сред — огнеупора и металлургического расплава. Выделено четыре зоны — от малоизмененной (зоны 1), наиболее близкой по фазовому составу к исходной огнеупорной массе, до кардинально измененной (зоны 4), почти полностью сложенной новообразованными фазами. Общая мощность исследованных образцов достигает первых десятков миллиметров, мощность наиболее измененных частей 5-8 мм. Она варьирует в зависимости от таких факторов, как исходный состав массы, место нахождения в подине печи и, очевидно, продолжительность использования огнеупора. Главная особенность изменения состава огнеупорных материалов сводится к выносу из них магния и привносу железа, кремния, титана и марганца из металлургического расплава. Границы образующихся зон резкие, обусловленные появлением или исчезновением какой-либо фазы, значительным изменением состава фаз и их количественных соотношений. По зональности в сторону возрастания интенсивности процесса происходит уменьшение числа образующихся фаз.

К общим закономерностям изменения минерального состава рассматриваемых масс Ankerharth SB25 и Ankerharth TLS2 по зонам по направлению к контакту с металлургическими расплавами относятся: повышение коэффициента железистости f = Fe/(Fe + Mg) периклаза с образованием магнезиовюстита, замещение периклаза магнезиоферритом, уменьшение количества и затем полное исчезновение свободного CaO, смена трехкальциевого силиката двухкальциевым в наиболее интенсивно преобразованных зонах.

Различия в исследованных огнеупорах после службы сильнее выражены в наиболее удаленных от контакта с металлом и средних зонах. Если в связующем периклаз веществе первых зон массы Ankerharth SB25 преобладает трехкальциевый алюминат и трехкальциевый силикат, а в средних — мервинит и двухкальциевый силикат, то для массы Ankerharth TLS2 в подобных зонах более характерен браунмиллерит, ферриты кальция и двухкальциевый силикат.

В самой близкой к контакту с металлургическими расплавами зоне 4 фазовый состав обоих огнеупоров становится практически одинаковым: периклаз остается лишь в виде реликтовых зерен с высокой железистостью (30–45 %), в больших количествах присутствуют магнезиоферрит и двухкальциевый силикат, в небольших количествах — двухкальциевый феррит кальция. Характерные ячеистые структуры, образованные удлиненными, тонкими («ветвистыми») кристаллами магнезиоферрита, между которыми заключены линзовидные выделения двухкальциевого силиката, интерпретируются нами как проявление жидкой фазы, возможно существовавшей в промежутках между крупными зернами магнезиовюстита при высоких температурах. Образование такого расплава могло способствовать размягчению поверхности огнеупорного материала и его эрозии. Значительно снижают огнеупорность изделий образующиеся при твердофазных реакциях новые минералы — силикаты, алюминаты, ферриты кальция и магния, которых не было в исходных огнеупорах. На снижение стойкости огнеупорной массы влияет также образование многочисленных пор на границе интенсивно измененных зон («черной корки») с нижележащими малоизмененными светлыми зонами вследствие изменения объема при перекристаллизации огнеупора и усадки материала. При этом может происходить отслаивание реакционной корки и дальнейшее разрушение огнеупорной массы.

#### Библиографический список

1. **Кожинский, Д. С.** Гранитизация как магматическое замещение / Д. С. Коржинский // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1952. — № 2. — С. 56-59.

2. **Граменицкий, Е. Н.** Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении никелевого файнштейна / Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. Б. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.

3. *Граменицкий, Е. Н.* Модель взаимодействия огнеупора и стеклообразующего расплава / *Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова //* Докл. РАН. — 1997. — Т. 356, № 6. — С. 798–801.

4. **Граменицкий, Е. Н.** Образование зональности при взаимодействии гранитного расплава и пироксенита / *Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. Б. Батанова* [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. — 2001. — № 3. — С. 27–37.

5. *Граменицкий, Е. Н.* Механизмы процессов ассимиляции и магматического замещения / *Е. Н. Граменицкий, А. Б. Батанова, Т. И. Щекина* // Известия РАЕН. Секция наук о Земле. — 2002. — Вып. 8. — С. 50–63.

6. *Карякин, Л. И.* Петрография огнеупоров / *Л. И. Карякин.* — Харьков : Гос. н.-т. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 314 с.

7. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : изд-во АН СССР, 1952. — 583 с.

8. Александров, С. М. Генезис и минеральный состав известковых скарнов прогрессивного и регрессивного этапов метасоматизма / С. М. Александров // Геохимия. — 2002. — № 3. — С. 281–297.

Получено 28.06.06 © Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова, Т. А. Курбыко, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, А. Н. Пыриков, 2006 г.



Канд. геол.-минерал. наук Т. И. Щекина, д-р геол.-минерал. наук Е. Н. Граменицкий, канд. техн. наук А. М. Батанова, Т. А. Курбыко, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, д-р техн. наук А. Н. Пыриков, О. Шешевичка, Р. Гажур

МГУ им. М. В. Ломоносова, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», АО «Словацкие магнезитовые заводы» (Словакия)

УДК 666.762.452.669.243.32

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-ДОЛОМИТОВЫХ МАСС ДЛЯ ПОДИН СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИХ ИЗНОСА В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ. 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕУПОРНОЙ МАССЫ МАРКИ JEHEARTH

Представлены результаты минералого-петрографического исследования огнеупорной магнезиальнодоломитовой массы марки Jehearth в подинах сталеплавильных агрегатов. Выявлены закономерности изменения ее фазового и химического составов и рассмотрен механизм износа в процессе эксплуатации в условиях металлургических заводов России.

татья является продолжением предыдущей Сработы [1] и посвящена исследованию огнеупорных материалов марки Jehearth производства АО «Словацкие магнезитовые заводы» в процессе службы в подинах мартеновских печей ОАО «Выксунский металлургический завод». Был изучен также огнеупорный материал, являвшийся исходным для образцов из подин — магнезиально-доломитовая масса марки Jehearth 30BA. При исследовании материалов использовали методы оптической электронной микроскопии, И микрозондового, силикатного и рентгенофазового анализов, описание которых приведено в статье [1].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная огнеупорная масса Jehearth 30BA (образец M22), применяемая в запродувочной зоне подины мартеновской печи, представляет собой серый с желтоватым оттенком порошок с преобладающим размером частиц < 0,5 мм; размер 0,5–1,5 мм в поперечнике имеют менее 30 % частиц. Около 7 % массы составляют агрегатные обломки или «комки» округлой или слегка вытянутой формы размером до 10 мм. Наиболее крупные из обломков имеют уплощенную форму, напоминающую гальку. По петрографической номенклатуре структура обломков типичная гранобластовая, образованная изометричными зернами периклаза размерами от 0,04 до 0,2 мм, с редкими порами длиной 0,1 мм. Сечения зерен периклаза шестиугольные со слегка округленными углами. По данным зондового анализа, периклаз содержит 4 % вюститовой составляющей со следами присутствия в нем Si, Al, Mn, Ca, K, P. В интерстициях в виде полосок размерами до 0,1–0,3 мм располагаются двухкальциевый силикат и шпинелеподобная фаза, близкая по составу к ферриту кальция.

Химический состав образца исходного огнеупора отличается от паспортных данных [2] в сторону большего содержания (в пределах 0,5–2 мас. %) SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и меньшего — MgO и FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1). Железо в исходном огнеупорном материале содержится главным образом в виде трехвалентной формы. Отношение CaO/SiO<sub>2</sub> по данным силикатного анализа в 1,7 раза меньше, чем по паспортным данным, за счет большего содержания SiO<sub>2</sub>.

Согласно нормативному пересчету (см. табл. 1) исходного материала количественные соотношения фаз в нем следующие, мол. %: периклаз 90,5; двухкальциевый силикат 2,1; двухкальциевый феррит 5,4; СаО 2,0.

Изменения огнеупорного материала Jehearth 30ВА в процессе службы были изучены на примере двух образцов, отобранных в разных частях подины печи: в области шлакового пояса в переднем откосе рядом со средней продувочной зоной (M34) и в районе заднего откоса (M2).

Образец M34 размером 100×80×60 мм монолитный, имеет зональное строение. Наиболее удаленная от контакта с расплавами металла и шлака

Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 31–41.


(более 55 мм) спекшаяся часть образца, выделяемая как малоизмененная зона 1, имеет светлосерый цвет с желтоватым оттенком и характеризуется брекчиевидным строением. Среди обломков преобладают удлиненные светлые желтоватые фрагменты периклаза длиной от 1 до 5 мм, сцементированные мелкозернистой (0,03–0,15 мм) связующей (основной) массой гранобластовой структуры (рис. 1, *а*). Края обломков часто декорируются выделениями металлического железа толщиной от долей до 1 мм. Связующая масса сложена на 60 % зернами периклаза и на 40 % трехкальциевым силикатом, кальциевыми железистыми шпинелеподобными фазами, трехкальциевым алюминатом, небольшим количеством (первые проценты) извести (табл. 2), обнаружено наличие титаната кальция. В связующем веществе все фазы новообразованные, за счет чего и происходит спекание в монолитный камень. Небольшое число узких пор длиной до 0,1 мм приурочено к границам обломков, реже — к границам зерен в связующей массе.

Показатель	МЗ4 (микрозондовый анализ)				M34 (силикатный анализ)*1			MOD		
Зона		1	3	2	1	L	3 (черно- бурая	2 (желто- серая)	1 (серая)	м22 (исходный) <sup>*2</sup>
Расстояние от грани- цы с расплавом	0-0,6	0,6–4	4-6	6-14	14-45	45-85	0-6	6-14	14-85	0/0
Массовая доля, %:										
$SiO_2$	1,60	3,13	2,17	16,46	9,60	7,00	3,06	7,26	5,38	1,00/2,18
TiO <sub>2</sub>	_	_	_	_	0,27	0,30	0,05	0,30	0,19	Не опр./0,03
$Al_2O_3$	0,76	0,53	0,70	1,21	4,39	4,70	0,30	4,94	5,88	0,30/0,69
$Fe_2O_3$	_	_	_	_	_	_	41,67	0,35	0,50	4,51/2,10
FeO	83,84	85,29	42,07	15,70	5,56	7,75	24,15	10,08	8,96	Не опр./0,36
MnO	0,72	0,39	0,95	0,93	0,61	0,68	0,66	0,67	0,62	» »/0,22
MgO	6,59	6,67	45,72	55,16	61,14	65,71	23,19	54,57	59,05	86,17/84,19
CaO	6,49	3,99	8,39	10,54	18,49	13,86	6,92	21,83	19,42	8,02/10,23
CaO/SiO <sub>2</sub> <sup>*3</sup>	4,34	1,36	4,14	0,69	2,06	2,12	2,42	3,22	3,87	8,57/5,03
Нормативный фазо- вый состав, мол. % <sup>*4</sup> :										
Per	_	_	_		63,5	69,2	_	_	_	90,5/89,0
FePer	_	_	64,5	48,5	_	_	39,4	67,3	71,9	_/_
$C_3S$	_	_	_	_	_	_	_	22,8	16,7	_/_
$C_2S$	_	_	5,9	_	_	_	_	_	_	2,1/4,7
(C, M) <sub>2</sub> S	5,4	11,0	_	39,7	21,8	15,3	9,6	_	_	_/_
$C_3A$	_	_	_	_	_	_	_	_	_	—/—
$C_2A$	_	_	_	_	8,9	8,0	_	9,5	10,7	—/—
$C_2F$	8,8	_	8,2	_	_	_	2,3	_	_	5,4/3,4
$C_4AF$	_	_	_	4,6	_	_	_	_	_	_/_
Mf	34,7	28,2	21,4	7,2	5,3	7,1	47,1	_	0,4	—/—
Ws	20,9	16,7	_	_	_	_	1,5	_	_	—/—
Mt	30,2	44,1	_	_	_	_	_	_	_	_/_
Prv	_	_	_	_	0,4	0,4	0,1	0,4	0,3	_/_
CaO	_	_	_	_	_	_	_	_	_	2,0/2,9

### Таблица 1. Валовой химический и нормативный фазовый составы исходной огнеупорной массы Jehearth 30BA (образец M22) и зон взаимодействия с расплавами (образец M34)

\*1 Выполнен в химической лаборатории ГИН РАН.

<sup>\*2</sup> Числитель — данные стандартные, знаменатель — полученные силикатным анализом, выполненным ГИН РАН.
<sup>\*3</sup> Молекулярное отношение.

<sup>\*4</sup> Per — периклаз MgO; FePer — железистый периклаз; C<sub>3</sub>S — трехкальциевый силикат 3CaO·SiO<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>S — двухкальциевый силикат Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; (C, M)<sub>2</sub>S — магнийсодержащий двухкальциевый силикат (Ca, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; C<sub>3</sub>A — трехкальциевый алюминат 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>A — двухкальциевый алюминат 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>F — двухкальциевый феррит 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>4</sub>AF — браунмиллерит 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Mf — магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Ws — вюстит FeO; Mt — магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Prv — перовскит CaTiO<sub>3</sub>; CaO — известь.





**Рис. 1.** Структура и фазовый состав огнеупора Jehearth 30ВА по зональности образца M34 (изображение в обратно рассеянных электронах BSE на электронном микроскопе CAMSCAN 4DV): *а* — брекчиевидная текстура спеченной огнеупорной массы зоны 1, видны неоднородность связующей массы и окаймление обломков периклазовых агрегатов металлическим железом; *б* — кайма на границе обломков агрегатов периклаза (справа) со связующей массой, отличающаяся от нее более мелкозернистой структурой и появлением пор; *в* — структура ближайшей к расплаву зоны 4, состоящей из вюстита, магнезиоферрита и двухкальциевого силиката; *г* — выделения вюстита в форме дендритов и прожилков среди кристаллов железистого периклаза и образование крупных пор в зоне 4

По мере приближения к контакту с расплавом материал зоны 1 приобретает более темную, серую окраску. В нем возрастает доля связующей массы за счет самых мелких обломков агрегатов периклаза, угловатые ограничения которых округляются. На протяжении от 55 до 29 мм наблюдается изменение микроструктуры зоны (рис. 1, *б*). Агрегаты зерен периклаза становятся зональными. В их краях идет перекристаллизация и новообразование как новых зерен периклаза, так и силикатов, алюминатов и других фаз. Для перекристаллизованных участков характерно появление мелких удлиненных пор (5×20 мкм) на границах зерен. Металлическая фаза не окаймляет периклазовые агрегаты, обычно она отделена от них полосой связующей массы. В этой части



зоны заметно возрастает содержание оксидов алюминия, кремния и кальция за счет уменьшения количества оксида магния, содержание оксидов железа сохраняется примерно на том же уровне. Появляется небольшое количество серы и титана. Замещение периклаза проявляется в виде реакционной каймы толщиной 0,1 мм, которая отличается от связующей массы более мелкозернистой структурой (0,02 против 0,06 мм). Кайма располагается на краю обломков, сложенных агрегатами периклаза. Отмечен сульфид кальция (ольдгамит), шпинелиды и титанаты не обнаружены. В небольших количествах Ті входит в состав силиката, Fe и Si — в состав алюмината кальция (см. табл. 2), Mg — в состав обеих фаз. В порах встречаются зерна чистого железа и кремния.

Граница со следующей за зоной 1 зоной 2 более интенсивного изменения достаточно четко видна в образце благодаря появлению бурой окраски связующей массы, уменьшению количества мелких желтоватых обломков и слиянию темно-серых пятен со связующей основной массой. Граница с предыдущей зоной неровная, с многочисленными заливами, из-за чего мощность зоны меняется от 4 до 8 мм. В зоне сохраняется первичная брекчиевидная текстура. Периклаз становится более железистым (см. табл. 2). Существенно меняется фазовый состав связующей массы. Вместо трехкальциевых силиката и алюмината кристаллизуются двухкальциевый силикат и браунмиллерит; сульфид кальция не обнаружен. Значительно меньше фазы металлического железа. Периклаз приобретает зональность. В реликтах исходных

Таблица 2. Кристаллохимические формулы фаз огнеупорной массы Jehearth 30ВА в исходном образце (М22) и в зонах, образовавшихся после службы (образец М34), по данным микрозонда

Образец	Зона	<i>l,</i> мм	Фаза*1	$f^{*2}$	Состав фазы			
M22	0	> 85	Per	0,04	(Mg <sub>0,95</sub> Fe <sub>0,04</sub> ) <sub>0,99</sub> O			
			$C_2S$		$(Ca_{1,97}Mg_{0,11})_{2,08}(Si_{0,92}Fe_{0,02}P_{0,01}))_{0,95}O_4$			
			$C_2F$		$(Ca_{2,25}Mg_{0,06}Mn_{0,05})_{2,36}(Fe_{1,53}Al_{0,34}Ti_{0,02}Si_{0,28})_{2,17}O_5$			
M34	1	85-45	Per	0,0	$(Mg_{0,99}Mn_{0,01})_1O$			
	(серая)		$C_3A$		$(Ca_{2,92}Mg_{0,01}Mn_{0,01})_{2,97}(Al_{1,79}Ti_{0,01}Si_{0,16})_{1,96}O_{6}$			
			$C_3S$		$(Ca_{2,89}Mg_{0,08})_{2,97}(Si_{0,96}Ti_{0,01}Al_{0,04})_{1,01}O_5$			
			Fe		$(Fe_{0,84}Mn_{0,01}Si_{0,14})_{0,99}$			
			Prv		$(Ca_{1,11}Mg_{0,06})_{1,17}(Ti_{0,49}Al_{0,44}Si_{0,07})_1O_3$			
M34		45-14	Per	0,0	$(Mg_{0,98}Ca_{0,01}Mn_{0,01})_1O$			
			$C_3A$		$(Ca_{2,92}Mg_{0,03})_{2,05}(Al_{1,82}Fe_{0,01}Si_{0,14})_{1,97}O_6$			
			$C_3S$		$(Ca_{2,95}Mg_{0,07})_{3,07}(Si_{0,96}Ti_{0,01}Al_{0,03})_1O_5$			
			$C_2S$		$(Ca_{0,98}Mg_{0,02})_1SO_4$			
			Fe		$(Fe_{0,99}Mn_{0,01})_1$			
M34	2	14-9	FePer	0,20	$(Mg_{0,78}Ca_{0,01}Mn_{0,01}Fe_{0,20})_1O$			
	(желто-серая)		$C_2S$		$Ca_{2,08}(Si_{0,92}Fe_{0,03}Cr_{0,02}Ti_{0,01})_1O_4$			
			$C_4AF$		$(Ca_{4,49}Mg_{0,09}Mn_{0,03})_{4,61}(Al_{1,31}Ti_{0,21})_{1,52}(Fe_{2,74}Si_{0,12})_{2,86}O_{10}$			
		9-6	FePer	0,22	$(Mg_{0,77}Mn_{0,01}Fe_{0,22})_1O$			
			$C_2S$		$(Ca_{2,05}Mg_{0,01})_{2,06}Si_{0,97}O_4$			
			$C_2F$		$Ca_{2,42}(Fe_{2,16}Al_{0,16}Ti_{0,01}Si_{0,06})_{2,39}O_5$			
M34	3	6-4	FePer	0,27	$(Mg_{0,72}Mn_{0,01}Fe_{0,27})_1O$			
	(бурая)		$Ca_2F$		$(Ca_{2,36}Mg_{0,05}Mn_{0,01})_{2,42}(Fe_{2,07}Al_{0,15}Ti_{0,04}Si_{0,09})_{2,35}O_5$			
			$C_2S$		$(Ca_{1,86}Mg_{0,20})_{2,06}(Si_{0,89}Fe_{0,14}Cr_{0,02})_{1,05}O_4$			
M34	4	4-0,6	Ws	0,91	$(Fe_{0,88}Mg_{0,09}Ca_{0,01}Al_{0,01})_1O$			
	(черная)		$C_2S$		$(Ca_{1,50}Mg_{0,24}Fe_{0,32})_{2,06}(Si_{0,93}P_{0,01})_{0,94}O_4$			
			FePer	0,68	$(Fe_{0,67}Mg_{0,31}Mn_{0,01})_{0,99}O$			
			Mf		$(Mg_{0,88}Mn_{0,01}Ca_{0,04})_{0,96}Fe_{3,04}O_4$			
			(C, M) <sub>2</sub> F		$(Ca_{1,08}Mg_{0,30}Mn_{0,01}Fe_{1,12})_{2,51}Fe_{2,50}O_5$			
<sup>*1</sup> Fe — сп <sup>*2</sup> f — коэф	<sup>*1</sup> Fe — сплав железа, (C, M) <sub>2</sub> F — Mg-содержащий феррит кальция 2(Ca, Mg)O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <sup>*2</sup> f — коэффициент железистости Fe/(Fe + Mg).							





Рис. 2. Изменение валового состава элементов ( $C_{\Im \pi}$  – атомные количества в расчете на 1600 атомов кислорода) по зонам образца М34 в зависимости от расстояния l от неизмененного огнеупора Jehearth 30BA (точка условно поставлена на 100 мм) до контакта с расплавом (точка 0): a — Si, Fe, Mg;  $\delta$  — Al, Mn, Ca

зерен коэффициент железистости *f* = Fe/(Mg + Fe) составляет 0,05, в перекристаллизованных участках связующей массы он достигает 0,26. В составе двухкальциевого силиката постоянно присутствует железо. Концентрация алюминия, наоборот, в этом направлении снижается. В количествах, близких или меньших предела определения, в фазе отмечаются Ti и Mg. Браунмиллерит имеет более низкие отношения суммы железа и алюминия к кальцию и алюминия к железу, чем теоретические, в нем имеется заметная примесь титана. В составе зоны 2 присутствует перовскит.

Зона 3 мощностью около 5 мм имеет темнобурый цвет. Визуально в образце и в микроструктуре материала хорошо видна брекчиевидность, но уже реликтовая. Размеры обломков за счет коррозии связующей массы уменьшились, самые мелкие исчезли. Появляются поры размером до 0,3×1,0 мм. Валовой химический состав зоны становится менее магнезиальным и более железистым, в нем увеличивается доля трехвалентного железа. В периклазе возрастает количество вюститовой составляющей. Из других фаз отмечены в небольших количествах феррит кальция и двухкальциевый силикат почти теоретического состава.

Непосредственно на границе с расплавами выделена наиболее интенсивно измененная зона 4 мощностью около 4 мм, имеющая вид черной корки (см. рис. 1, в). В ней полностью отсутствуют реликты брекчиевидного строения. В ее поперечном разрезе намечаются четыре подзоны. Они различаются структурными особенностями и количественными отношениями фаз, но набор и состав фаз одинаков для всех четырех подзон. В табл. 1 представлены валовые составы двух из них. В пределах четвертой зоны наблюдается особенно много пор, некоторые из которых сливаются в каверны, достигающие длины 15 мм при ширине 3 мм. Не менее 90 % материала корки сложены фазами, состоящими только из оксидов Ма и Fe. Кроме них встречаются только двухкальциевый силикат и редкие зерна двухкальциевого феррита. Оба минерала содержат примесь MgO. По данным силикатного анализа (см. табл. 1), железо в зоне 3 присутствует как в двух-, так и в трехвалентном состоянии (см. табл. 2) с соотношением массовых долей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO = 1,71. Наиболее железистая из двух сосуществующих фаз, установленных по данным электронной микроскопии и микрозондового анализа (см. табл. 2), имеет во всех четырех подзонах постоянный коэффициент железистости, равный 0,91. Состав этой фазы хорошо рассчитывается на формулу магнезиовюстита. Если эта фаза содержит только двухвалентное железо, то при 1570 °С и выше она может быть только расплавом [3], об участии которого в процессах сталелитейного производства имеются указания в литературных источниках [4]. Образование прожилков вюстита на границе с зоной 3 и дендритная форма выделений косвенно подтверждают это предположение (рис. 1, г). Вторая железистая фаза имеет неустойчивый состав. В расчете на твердый раствор периклаза в ней 64-78 % вюститовой составляющей. Согласно диаграмме состояния f магнезиовюстита, сосуществующего совместно с расплавом, должен быть близок к верхнему пределу этого интервала. Данные электронной микроскопии (см. рис. 1, в) и микрозондового анализа (см. табл. 2) указывают на присутствие помимо магнезиовюстита другой магнезиально-железистой фазы. Более вероятно образование магнезиоферрита, о чем свидетельствует высокая магнитность корки. Доля железа в сумме железа и магния близка к теоретической для него величине 67 %. Высокое содержание трехвалентного железа также подтверждает неизбежность образования шпинелидов группы магнезиоферрит – магнетит в зоне 4. Их присутствие подтверждается данными рентгенофазового анализа. Трехвалентное железо входит также в состав Мд-содержащего нестехиометричного феррита кальция.

В нормативном составе зон 3 и 4, полученном с учетом количественного соотношения в них двух- и трехвалентного железа в огнеупоре, присутствуют вюстит, магнезиоферрит, магнетит,





**Рис. 3.** Изменения фазового состава и структуры по зонам огнеупора Jehearth 30BA в образце M2: *a* — зональное строение образца, общий вид, изображение в BSE; *б* — структура малоизмененной зоны 1, состоящей из периклаза и связующего материала, представленного трехкальциевым алюминатом, видны выделения извести и включения металлической фазы; *e* — смена фазового состава огнеупора на границе зон: в зоне 2 связующий материал сложен двухкальциевым силикатом, в зоне 3 — мервинитом и ферритом кальция, в периклазе зоны 3 появляются многочисленные мелкие включения магнезиоферрита; *e* — выделения металлической фазы в связующем веществе зоны 2, насыщенные в центре включениями кремнистого железа; *д* — появление дендритов магнезиоферрита в периклазе, изменение состава связующего вещества, сложенного мервинитом, ферритом кальция и магнезиоферритом, при переходе от зоны 3 к зоне 4; *e* — типичная структура зоны 5. Периклаз присутствует в виде реликтовых зерен, замещаемых кристаллами магнезиоферрита, промежутки между которыми заполнены двухкальциевым силикатом



двухкальциевый силикат и двухкальциевый феррит. Магнезиоферрит и магнетит при 1400-1600 °С согласно диаграмме состояния системы MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5] образуют непрерывный ряд твердых растворов. Фигуративная точка состава зоны 4 попадает в этой системе в поле совместного существования магнезиоферрит + магнезиовюстит + жидкость, что дает основание считать, что эти два минерала в зоне 4 кристаллизовались из расплава.

Изменение валового состава по зонам образца M34 в зависимости от расстояния от контакта с расплавом представлено на рис. 2. На этой диаграмме сравниваются атомные количества элементов (в расчете на 1600 атомов кислорода, метод Барта) от исходного огнеупора зоны 0 до состава зоны 4, ближайшей к контакту с расплавом.

На границе зон 1 и 2 главным является вынос магнезии, усиливающийся по мере приближения к зоне 3. Наблюдается небольшой привнос оксидов Si, Mn и более существенный — Fe. На расстоянии 30-50 мм от контакта наблюдаются максимумы содержаний Са и Al, обусловленные выносом магнезии. Их концентрации снижаются в зоне З. Алюминий и кальций фиксируются в составе трехкальциевого алюмината в зоне 1 и браунмиллерита — в зоне 2. Кальций входит также в состав силикатов и ферритов. Напротив, на границе зон 3 и 4 резко возрастают содержания оксидов Fe при почти постоянном содержании оксида Mg. С интенсивным привносом оксида Fe связаны изменения фазового состава на границах зон 2 и 3 и 3 и 4. В зоне 4 вновь увеличивается содержание Са, что связано, очевидно, с его привносом из расплава шлака. По зонам изменяются не только содержания оксидов железа (II) и (III), но и их соотношение. Если в исходном материале железо присутствовало в небольшом количестве и в основном в виде 3-валентной формы, то в огнеупоре после службы его количество возрастает до 8-15 мас. % в первых двух зонах, причем с резким преобладанием двухвалентной формы. Оно входит в основном в состав периклаза. В зонах 3 и 4 содержание железа возрастает до 40-85 мас. %, начинает резко преобладать его трехвалентная форма, что выражается образованием магнезиоферрита и ферритов кальция наряду с магнезиовюститом (см. табл. 1). Это свидетельствует об изменении окислительно-восстановительных условий на протяжении фаз.

Второй детально изученный образец M2 был отобран в другом месте — в районе заднего откоса подины печи. Он также подвергся сильному изменению с образованием четко выраженной зональности (рис. 3, *a*). Исходным материалом для образца M2 также являлась масса Jehearth 30BA [2]. Взаимодействие огнеупорного материала с металлургическим расплавом подобна выявленному в образце M34, но имеет свои особенности. Мощность совокупности зон составляет 35 мм. Изменение валового химического и фазового нормативного составов материала по зонам подины в зависимости от расстояния от контакта с металлургическим расплавом можно проследить по табл. 3; состав фаз в виде кристаллохимических формул представлен в табл. 4. Далее приводится краткая минералого-петрографическая характеристика зон образца.

Зона 1 серого цвета, мощностью около 20 мм, как и в образце МЗ4, имеет брекчиевидное строение и состоит из практически чистого периклаза, содержащего небольшие примеси Fe, Mn, Ti (рис. 3, б). Связующий материал представлен в основном трехкальциевым алюминатом, но в отличие от образца МЗ4 около 20 % в нем составляет известь CaO (с примесями Mg, Si, Fe, Mn), замещаемая портландитом Ca(OH)<sub>2</sub>. Эти кальциевые фазы представляют собой рыхлые массы, заполняющие поры. Внутри зерен периклаза и в связующем материале присутствуют круглые выделения металлического Fe размером от первых долей до 40 мм с мелкими включениями кремнийсодержащего Fe. Встречаются единичные зерна перовскита. По данным рентгенофазового анализа в небольшом количестве присутствует двухкальциевый силикат. Согласно нормативному пересчету в составе зоны 1 по сравнению с исходной массой от 90 до 84 % уменьшается содержание периклаза, увеличивается количество двухкальциевого силиката, появляются трехкальциевый алюминат и магнезиоферрит. При исследовании на микрозонде магнезиоферрит не был обнаружен.

В зоне 2 (15-10 мм от контакта) светло-коричневого цвета периклаз остается главным минералом с чуть бо́льшим содержанием железа (f = 0,03). В нем появляются мельчайшие вкрапления магнезиоферрита. Однако цементирующим минералом вместо трехкальциевого алюмината становится двухкальциевый силикат (рис. 3, в). Подобный состав зоны 2 наблюдался и в образце МЗ4. Отличие состоит в том, что в составе связующей массы, как и в зоне 1, встречаются Са-содержащие фазы в виде рыхлых масс. Имеются выделения металлической фазы с бухтообразными очертаниями в зернах периклаза (рис. 3, г). По нормативному составу в образце по сравнению с зоной 2 уменьшается количество периклаза, увеличивается содержание двухкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината, появляется трехкальциевый феррит.

В зоне 3 (10-8,5 мм от контакта) в зернах периклаза включения магнезиоферрита укрупняют-



ся, текстурируются, образуя направленные тонкие ламели. Вместо двухкальциевого силиката в качестве связующего появляется мервинит, который не был обнаружен в аналогичной зоне образца МЗ4, где в зоне 3 образовывался браунмиллерит. В мервините имеются примеси Ti, Al, Fe, в небольшом количестве выделяется феррит кальция. Железистость периклаза возрастает почти в 2 раза ( $f = 0,04\div0,06$ ), хотя и остается невысокой. Нормативный состав зоны подтверждает снижение содержания в ней периклаза, увеличение содержания магнезиоферрита и появление мервинита.

Зона 4 (8,5-7 мм от контакта) резко отличается от зоны 3 темно-коричневым цветом, существенно изменяется ее минеральный состав в сторону увеличения содержания магнезиоферрита и выделения Mq-содержащего кальциевого феррита. Мервинит остается в составе зоны, но в меньшем количестве. Периклаз становится значительно более железистым (f = 0,23). Существенно изменяется структура (рис. 3, ∂): округляются ограничения кристаллов периклаза, выделения магнезиоферрита в них имеют форму дендритов или пересекающихся под прямым углом тонких ламелей; часть магнезиоферрита выделяется в промежутках между кристаллами периклаза, образуя каймы шириной до 10 мкм. Мервинит в тех же промежутках выделяется в виде тонких полос мощностью 10-15 мкм и длиной 100 мкм, рядом с ним появляются многочисленные выделения



Рис. 4. Изменение валового состава элементов по зонам в зависимости от расстояния от неизмененного огнеупора Jehearth 30BA (точка, соответствующая 35 мм) до контакта с расплавом (точка 0) для образца M2: *a* — Fe, Mg, Ca; *б* — Si, Al, Mn, Ti

Мg-содержащего двухкальциевого феррита. По направлению к зоне 5 выделения всех этих фаз укрупняются, разделяя зерна периклаза более широкими полосками. Количественный состав зоны: периклаз 70–75 %, остальные 25–30 % приходятся примерно поровну на мервинит, магнезиоферрит и двухкальциевый феррит. В нормативном составе отмечается дальнейшее уменьшение количества периклаза (до 60 %) с увеличением в нем вюститовой составляющей (*f* = 0,2), а также увеличение содержания магнезиоферрита и присутствие мервинита.

Зона 5, ближайшая к контакту с расплавом (7-0 мм) и имеющая макроскопически черный цвет, резкой границей отделяется от предыдущей зоны 4 (рис. 3, *a*). В ее составе преобладают маг-

Таблица З.Валовой химический и норматив-
ный фазовый состав огнеупорной массы Је-
hearth 30BA по зонам в образце М2 по дан-
ным микрозондового анализа

	Зона							
Показатели	5	4	3	2	1			
<i>l,</i> мм	0-5	5–8,5	8,5–10	10-15	135			
Массовая доля, %:								
$SiO_2$	2,49	2,40	8,21	4,97	1,78			
$TiO_2$	0,09	0,03	0,27	0,47	0,45			
$Al_2O_3$	1,79	1,24	1,40	4,52	4,89			
$Fe_2O_3$								
FeO	66,45	34,49	9,46	5,28	3,17			
MnO	1,47	1,41	1,14	1,04	0,45			
MgO	22,19	56,12	70,10	56,87	80,64			
CaO	5,36	4,31	9,42	26,85	8,62			
$CaO/SiO_2$	2,31	1,92	1,23	5,79	5,18			
Нормативный состав, мол. %:								
Per			70,5	65,5	84,09			
FePer	10,2	61,3						
(C, M) <sub>2</sub> S	7,5		3,0	11,6	3,85			
$\mathrm{Mer}^{*2}$		5,9	14,8					
$C_3S$				10,2	6,20			
Mf	78,0	32,0	10,8		5,35			
(C, M) <sub>2</sub> F	4,3	$+^{*1}$	+					
$C_{3}F^{*2}$				10,2				
Per			0,9	0,5	0,51			
CaO		0,8		2,0	+			

 \*1 Знак + означает, что в составе зоны присутствует эта фаза по результатам исследования микрозондом.
 \*2 Мет — мервинит Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>F — трехкальциевый феррит 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



незиоферрит и магнезиовюстит (70-80 %). Периклаз с высокой железистостью ( $f = 0,25 \div 0,36$ ) составляет около 10 %, присутствует в виде реликтов зерен, замещаемых по периферии и внутри зерен магнезиоферритом (рис. 3, е). Зерна периклаза окружены каймой (30-50 мкм) магнезиоферрита, имеющей ячеистое и полосчатое пористое строение, сменяемой по периферии гладкой оболочкой, также сложенной Mf. Бо́льшая часть магнезиоферрита образует кристаллы в сечении шести- или треугольной формы. В виде мелких выделений присутствует также магнезиоферрит, богатый кальцием. В зоне 5 из железистых фаз существенно преобладает магнезиоферрит, в отличие от аналогичной зоны образца МЗ4, где почти половину количества оксидных железистых фаз составляет вюстит. В промежутках между кристаллами магнезиоферрита выделился двухкальциевый силикат в виде ксеноморфных образований размером до 20 мкм в количестве ~10 %. В нормативном составе зоны содержание магнезиоферрита достигает 80 %, магнезиовюстита — 10 %, двухкальциевого силиката — 7,5 %.

Поведение главных элементов в огнеупорном материале можно проследить на рис. 4. Кривые концентраций элементов имеют сложный характер с участками постепенного и резкого изменения. В начале зоны 1 на протяжении ~10 мм не происходит заметных изменений в составе по сравнению с исходным огнеупором, который мы условно расположили на расстоянии 35 мм. Но дальше начинается снижение содержания магния и повышение Ca, Si, Al при низком и неменяющемся содержании железа. Как следствие, появляется трехкальциевый алюминат в качестве связующего минерала.

В зоне 2 (на расстоянии 15-10 мм) довольно резко уменьшается содержание магния и, соответственно, увеличивается содержание Са и Si (здесь, очевидно, имеет место и эффект суммы при пересчете на 100 %). Связующим минералом становится двухкальциевый силикат. Содержание оксидов железа повышается, но очень незначительно.

Начиная с зоны 3 существенно уменьшаются концентрации кальция, алюминия и возрастают магния, кремния и, главное, железа. Возникает дефицит кальция, в результате чего вместо двухкальциевого силиката образуется мервинит. Повышение содержания Fe увеличивает железистость периклаза и способствует появлению ферритов кальция.

В реакционных зонах 4 и 5 на протяжении ~7 мм происходит резкое изменение соотношения компонентов в сторону существенного увеличения содержания Fe, поступающего из расплава. Это приводит к почти полному замещению периклаза магнезиоферритом. Вместе с тем уменьшается содержание магния и кальция, выносимых вследствие диффузии из огнеупорной массы в расплавы.

Расчет нормативного состава фаз по зонам в образце M2 в общем подтверждает их количественные соотношения, полученные при изучении

	_							
Зона	<i>l,</i> мм	Фаза	f	Состав фазы				
1	35-15	Per	0,01	$(Mg_{0,98}Fe_{0,01}Ca_{0,01})O$				
		$C_3A$		$(Ca_{2,88}Mg_{0,35})_{3,23}(Al_{1,75}Si_{0,17}Fe_{0,01}Ti_{0,04})_{1,97}O$				
		CaO		$(Ca_{0,42}Mg_{0,19}Fe_{0,01}Al_{0,01}Mn_{0,02}Na_{0,004})_{0,65}O$				
		Prv		$(Ca_{1,12}Mg_{0,07})_{1,19}(Ti_{0,50}Al_{0,45}Fe_{0,01}Si_{0,07}V_{0,01})_{1,04}O$				
2	15 - 10	Per	0,03	$(Mg_{0,97}Fe_{0,03})_{1,00}O$				
		$C_2S$		$(Ca_{2,00}Mg_{0,03}Mn_{0,02})_{2,05}(Si_{0,90}Al_{0,01}Fe_{0,02})_{0,93}O$				
		CaO		$(Ca_{0,71}Mg_{0,11}Fe_{0,02}Mn_{0,02})_{0,86}O$				
3	10-8,5	Per	0,05	$(Mg_{0,93}Fe_{0,05}Mn_{0,01})_{0,99}O$				
		Mer		$Ca_{3,12}(Mg_{0,94}Fe_{0,02})_{0,96}(Si_{1,94}Al_{0,02})_{1,96}O$				
4	8,5-7	Per	0,23	$(Mg_{0,75}Fe_{0,22}Ca_{0,01}Mn_{0,01}Al_{0,01})_{1,00}O$				
		Mf	0,72	$(Mg_{1,00}Ca_{0,08}Mn_{0,07})_{1,15}(Fe_{2,51}Ti_{0,02}Al_{0,19})_{2,72}O_4$				
		Mer	0,07	$Ca_{3,03}(Mg_{0,94}Fe_{0,07})_{1,01}Si_{1,92}O_8$				
		CaMf*1	0,69	$(Ca_{0,57}Mg_{0,72}Mn_{0,04})_{1,33}(Fe_{1,62}Ti_{0,02}Al_{0,16}Si_{0,23})_{2,03}O_5$				
5	7 - 0	Per	0,30	$(Mg_{0,68}Mn_{0,01}Fe_{0,30}Al_{0,01})_{1,00}O$				
		Mf	0,70	$(Mg_{1,06}Ca_{0,07}Mn_{0,06})_{1,19}(Fe_{2,49}Al_{0,09}Si_{0,01})_{2,59}O_4$				
		CaMf	0,87	$(Mg_{0,41}Ca_{0,47}Mn_{0,03}Fe_{0,08})_{0,99}(Fe_{2,68}Al_{0,13})_{2,81}O_4$				
		$C_2S$		$(Ca_{1,90}Mg_{0,02}Na_{0,01})_{1,93}(Si_{0,83}Fe_{0,07})_{0,90}O_4$				
*1 Ca	<sup>*1</sup> CaMf — магнезиоферрит, богатый кальцием.							

Таблица 4. Кристаллохимические формулы фаз огнеупорной массы Jehearth 30BA в зонах после службы (образец М2)

на оптическом и электронном микроскопах. Так, по направлению к контактной зоне количество периклаза уменьшается от 90 до 11 % с увеличением содержания в нем оксидов железа до 30%. Во всех зонах присутствуют силикаты кальция: в зонах 1, 2 и 5, где соотношение (CaO/SiO<sub>2</sub>) > 2, это двухкальциевый силикат (от 4 до 11,5 %), в зонах 3 и 4, в которых это соотношение < 2, образуется мервинит (соответственно в количестве 15 и 6 %).

Накопление Al по сравнению с исходной огнеупорной массой происходит во всех зонах, но оно больше в первых двух (> 4,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что связано, по нашим предположениям, с взаимодействием



огнеупорной набивки с подстилающей ее шамотной массой. Выделившиеся в этих зонах алюминаты кальция составляют по расчетам 6,2 и 10,2 % соответственно. Увеличение содержания оксидов железа в направлении к контактной зоне приводит к повышению количества вюститовой составляющей в периклазе до 30 % и его замещению магнезиоферритом в количестве до 78 % в зоне 5. Содержание свободной извести уменьшается по мере приближения к контакту, и она полностью исчезает в зоне 3, входя в состав силикатов.

Концентрация титана убывает, а марганца монотонно возрастает по мере приближения к контакту с металлургическими расплавами.

Скелетные, полосчатые, ячеистые структуры вещества, образованные кристаллами магнезиоферрита и силиката кальция, позволяют предположить, что они возникли при кристаллизации расплава, возникшего между реликтовыми агрегатами зерен периклаза. Диффузионный процесс его замещения приводит к такому изменению состава, при котором в зоне 5 стало возможным появление железистого расплава, равновесного с магнезиоферритом и вюститом. Это предположение согласуется с данными о системе MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] при температуре выше 1600 °C, которые показывают возможность образования расплава, сосуществующего с магнезиоферритом и вюститом.

Изменение фазового состава материала на границах зон в целом подтверждено рентгенофазовым анализом. Если в удаленных от контакта зонах огнеупор представлен главным образом периклазом, двухкальциевым силикатом и известью, то в наиболее измененных зонах — высокожелезистым периклазом, магнезиоферритом в виде твердого раствора магнезиоферрит — магнетит, двухкальциевым силикатом и рентгеноаморфными фазами. Силикатное стекло на электронном микроскопе не было обнаружено, хотя в шлифах оно наблюдалось.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования износа огнеупоров в результате коррозии, вызванной химическим взаимодействием двух сред — огнеупорного материала и расплавов металла и шлака. Главный результат — обнаружение зональности, закономерно возникающей во всех местах подины ванны мартеновской печи. Характерна однотипность зональности, развивающейся по огнеупорному материалу, независимо от его марки. Суть зональности состоит в изменении химического состава огнеупора в твердом состоянии в результате взаимной диффузии компонентов из двух контрастных по составу сред и, соответственно, закономерной смене парагенезисов минералов (фаз) по мере приближения от подины ванны к границе огнеупор – расплав. Общая тенденция изменения состава огнеупора: увеличение содержания Fe и уменьшение Mg и Ca, смена алюминатов кальция силикатами (2- и 3-кальциевыми), иногда мервинитом вместо З-кальциевого силиката, появление ферритов кальция и увеличение роли оксидов железа в том же направлении. Один из главных обнаруженных результатов — появление расплава вюстита (или магнезиоферрита) в зоне наиболее интенсивного взаимодействия как результата химической реакции огнеупора с металлургическим расплавом. Это явление относится к негативным факторам, так как появление расплава должно облегчать процесс эрозии верхнего слоя огнеупора. Процесс развития расплава по твердым фазам (расплавное замещение) связан с изменением химического состава и принципиально отличен от плавления. Перекристаллизация в присутствии расплава обусловливает скелетную форму остающихся в зоне кристаллических веществ. Способность образующегося расплава отжиматься от кристаллов и течь приводит к его сегрегации в виде полос и капель, уменьшение его объема при остывании приводит к формированию крупных пор и каверн, что влечет уменьшение стойкости огнеупорного материала.

Полагаем, что капиллярная пропитка, которая считается одним из главных факторов разрушения огнеупора, не осуществляется в больших масштабах, а причиной возникновения расплава в огнеупоре скорее всего является химическое взаимодействие компонентов при взаимной диффузии между двумя контрастными средами.

Исследования валентного состояния железа в огнеупорных материалах показали, что в наименее измененных зонах оно присутствует преимущественно в двухвалентной форме. В наиболее интенсивно измененных зонах резкое возрастание содержания оксидов железа сопровождается увеличением почти в 2 раза трехвалентной формы по сравнению с двухвалентной, что свидетельствует о смене восстановительных условий более окислительными. Минералогически трехвалентное железо фиксируется главным образом в магнезиоферрите, магнетите и феррите кальция.

Другим негативным фактором в отношении разрушения огнеупора принято считать присутствие в нем двухкальциевого силиката [7]. Одной из причин возникновения Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> являются повышенные концентрации SiO<sub>2</sub> огнеупорной массы и низкое отношение CaO/SiO<sub>2</sub>. Однако было обнаружено, что двухкальциевый силикат присутствует в самой близкой к контакту с металлургическим расплавом зоне во всех образцах независимо от исходного состава (марки) огнеупора. В приконтактной зоне он составляет не более 5–7 % и нахо-



дится в парагенезисе с оксидами или шпинелидами железа (FeO или MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Вероятно, что он присутствует в жидком состоянии во время работы печи, как и часть соединений Fe. Во многих образцах в составе Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> были обнаружены доли процента фосфора и магния, которые, как известно, кристаллохимически стабилизируют его. Исходя из этого можно считать, что присутствие Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в огнеупоре не оказывает влияния на его разрушение.

Тем не менее достаточно высокие содержания Са в исходных огнеупорных массах (фактор повышенной активности Са) следует считать необходимым условием устойчивости огнеупоров, поскольку именно Са способен связывать кремнезем (в силикаты кальция), поступающий из металлургических расплавов в огнеупорную массу, и предотвращать образование более легкоплавких силикатов. Сравнительный анализ свойств огнеупорных материалов марок Jehearth и Ankerharth показал, что их химический и минеральный составы после службы и образовавшейся зональности очень похожи, несмотря на различия исходных составов (в отношении Са и Mg). Этим обусловлены близкие физико-технические характеристики, определяющие высокую стойкость обоих огнеупоров в сталеплавильном процессе.

#### Библиографический список

1. Щекина, Т.И. Использование магнезиально-доломитовых масс для подин сталеплавильных агрегатов и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. 1. Исследование огнеупорных материалов марки ANKERHARTH / Т.И.Щекина, Е.Н.Граменицкий, A. M. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 45-54.

2. Материалы АО «Словацкие магнезиальные заводы», Елшава, Словакия.

3. **Muan, R.E.** Phase equilibria in the system CaO-MgO-iron oxide at 1500 °C / R. E. Muan, A. Johnson // J. Amer. Ceram. Soc. -1965. - Vol. 48, No 7. - P. 359-364.

4. **Экштейн, В.** Смеси АNKERHARTH для дуговых печей — огнеупоры будущего / В. Экштейн, А. Кронталер, М. Зинбернагль // Новые огнеупоры. — 2005. — № 4. — С. 51–54.

5. Фазовые отношения в системе FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO : Справочник «Минералы», диаграммы фазовых равновесий. — М. : Наука, 1974. — Вып. 1. — С. 170–173.

6. *Phillips, B.* Phase equilibria in the system MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / *B. Phillips, Sh. Somya, A. Muan* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — Vol. 44, № 4. — Р. 169 (Справочник «Минералы», диаграммы фазовых равновесий. — М. : Наука, 1974. — Вып. 2. — С. 111).

7. **Нагорный, А. П.** Стабилизация работы элементов футеровки рабочего пространства мартеновских печей / А. П. Нагорный, О. В. Носоченко, А. И. Травничев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 36-39.

Получено 23.08.06

© Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова, Т. А. Курбыко, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев, А. Н. Пыриков, О. Шешевичка, Р. Гажур, 2006 г.



# И. П. Малышев, В. Д. Троян, Н. А. Трошенков, к. ф.-м. н. В. Н. Прибора, А. В. Лиходиевский, д. т. н. А. Н. Пыриков, Н. М. Одукалец, Ю. В. Лукичев

ОАО «Запорожогнеупор» (Украина), фирма «Bruker AXS GmbH» (Германия), ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат»

УДК 666.762.14:621.783.235]:622.355.1

# ПРИМЕНЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ МЛС-62 В ФУТЕРОВКЕ ИЗВЕСТЕРЕГЕНЕРАЦИОННЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ

С целью увеличения стойкости футеровки известерегенерационной вращающейся печи цеха каустизации и регенерации извести производства целлюлозы ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат» проведено исследование причин разрушения в службе огнеупоров МЛС-62 производства ОАО «Запорожогнеупор». Намечены пути реализации мероприятий по увеличению срока межремонтного периода вращающейся печи.

Впор» осуществлены поставки изделий МЛС-62 для футеровки вращающихся печей цеха каустизации и регенерации извести целлюлозного производства ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат». Физико-химические показатели изделий МЛС-62 представлены в табл. 1.

Известь, производимая во вращающихся печах — один из основных технологических компонентов в производстве целлюлозы, а от безаварийной работы вращающейся печи зависит стабильность получения извести, поэтому для определения путей увеличения срока службы изделий МЛС-62 были изучены причины их разрушения в футеровке известерегенерационной печи (ИРП).

Новые огнеупоры. — 2007. — № 4. — С. 6–10.

По ГОСТ 24704	Фактические (среднее значение)
> 62	63,87
≤ 1,5	1,37
$\leq 24$	18,6
≥ 25	63,2
≥ 1450	1520
0,4	0,22
	$   \begin{array}{r}     \Pi_0 \ \Gamma OCT \\     24704 \\                                    $

Таблица 1. Физико-химические показатели изделий МЛС-62

В декабре 2005 г. при остановке ИРП № 4 для замены футеровки зоны обжига специалистами ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат» и ОАО «Запорожогнеупор» был проведен осмотр состояния футеровка. При осмотре было установлено, что футеровка зоны обжига печи покрыта неравномерной, бугристой обмазкой регенерируемой извести толщиной от 50 до 400 мм; по длине зоны обжига обмазкой покрыто от 70 до 95 % поверхности огнеупорной кладки; на поверхности открытой огнеупорной кладки наблюдались сколы изделий (в отдельных местах глубиной 20-30 мм); смещения кладки в осевом и радиальном направлениях не обнаружено; остаточная толщина изделий после 12 мес эксплуатации составляла от 120 до 170 мм при начальной 230 мм.

Для проведения комплексного анализа были отобраны образцы изделий МЛС-62 после службы и обмазки футеровки. При визуальном осмотре поперечного среза отработанных изделий наблюдалась выраженная зональная структура. Образовались три зоны: наименее измененная толщиной 70–100 мм, сохранившая естественный светло-кремовый цвет изделий МЛС-62; переходная толщиной 30–40 мм бурого цвета и рабочая (зона максимальных температур) толщиной 20–30 мм желтого цвета с уплотненной структурой.

Из каждой зоны изделий при помощи алмазного инструмента были изготовлены образцы для определения открытой пористости  $\Pi_{\text{отк}}$ , кажущейся плотности  $\rho_{\text{каж}}$ , температуры начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа  $T_{\text{н.p.}}$ , определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), относительного линейного удлинения под нагрузкой  $\Delta l/l_0$ , предела прочности при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$ , химического и фазового составов. При подготовке образцов из рабочей и переходной зон в срезах наблюдались внутренние тре-



щины, в наименее измененной зоне трещинообразования замечено не было.

Образцы для определения  $\Pi_{\text{отк}}$  и  $\sigma_{\text{сж}}$  изготавливали путем высверливания из каждой зоны огнеупора полым алмазным сверлом цилиндров диаметром 36 и высотой 40 мм, для определения  $T_{\text{н.p}}$  — диаметром 36 и высотой 50 мм. Средние значения показателей свойств каждой зоны огнеупора представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Температуру начала размягчения под нагрузкой определяли на приборе RUL/CIC 421 фирмы «NETZSCH» (Германия), при этом определяли также температуру максимального относительного удлинения и относительное линейное удлинение под нагрузкой 0,2 МПа. Результаты определений приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Образцы для определения ТКЛР и относительного линейного удлинения (без приложения нагрузки) испытывали на приборе DIL 801L фирмы ВАНК (Германия). Образцы диаметром 14 и длиной 50 мм изготавливали путем высверливания полым алмазным сверлом из каждой зоны изде-

Габлица 2. Физико-механические показате- ли образцов по зонам								
Зона	П <sub>отк</sub> , %	$\sigma_{c {\tt ж}}$ , МПа	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см $^3$	Т <sub>н.р</sub> , °С				
Наименее измененная	19,6	54,6	2,42	1555				
Переходная	18,2	42,4	2,37	1531				
Рабочая	17,1	32,6	2,36	1540				

Таблица 3. Температура начала размягчения под нагрузкой Т<sub>н.р</sub>, максимального относительного удлинения Т, максимальное относительное линейное удлинение ( $\Delta I/I_0$ )<sub>max</sub> образцов изделий МЛС-62 после службы

Зона	Т <sub>н.р</sub> , °С	T, ℃	$\left(\Delta l/l_0\right)_{\max}^*$ , %			
Наименее измененная	1555	1346	0,715			
Переходная	1531	1289	0,611			
Рабочая	1540	1081	0,431			
* С приложением нагрузки.						

лий МЛС-62 после службы. Полученные результаты приведены в табл. 4 и показаны на рис. 2 и 3.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что  $\rho_{\text{каж}}$ ,  $\Pi_{\text{отк}}$  и  $\sigma_{\text{сж}}$  уменьшаются в направлении от наименее измененной зоны к рабочей, температура начала размягчения под нагрузкой практически остается на одном уровне. Ход кривой на рис. 1, в при деформации под нагрузкой образца рабочей зоны в интервале темпе-



Рис. 1. Зависимость △l/l<sub>0</sub> изделий МЛС-62 от температуры. Зоны: *а* — наименее измененная; *б* — переходная; *в* — рабочая

Таблица 4. Показатели термического линейного расширения образцов изделия МЛС-62 после службы

	$\Delta l$	l <sub>0</sub> , %, при те	мпературе,	°C	ТКЛР, $10^{-6}$ К <sup>-1</sup> , при температуре, °С			
Зона	500	800	1000	1200	500	800	1000	1200
Наименее измененная	0,246	0,419	0,5400	0,7029	5,164	5,371	5,5590	5,9637
Переходная	0,271	0,448	0,5750	0,7135	5,679	5,736	5,9130	6,0550
Рабочая	0,274	0,455	0,5940	0,7320	5,762	5,894	6,0892	6,2030



ратур 1080-1225 °С подтверждает наличие новых фазовых образований в процессе службы огнеупора.

Данные табл. 4 и рис. 2 и 3 указывают на различные относительные линейные расширения и ТКЛР в зонах отслужившего изделия, особенно в интервале температур 1100–1200 °С, являющихся рабочими в зоне обжига известерегенерационной печи. Разница в показателях вызывает образование трещин в огнеупоре.

Для выяснения причин изменений физических свойств разных зон изделия МЛС-62 в процессе службы были проведены химический, фазовый и петрографический анализы образцов. Химический состав изделий определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе S4 Pioneer фирмы «Bruker» (Германия). Подготовку проб для проведения химического анализа проводили в планетарной мельнице PM-400 фирмы RETSCH (Германия) по заданной программе в размольных стаканах с футеровкой и мелющими телами из корунда, обеспечивающих постоянство



**Рис. 2.** Относительное линейное расширение  $\Delta l/l_0$  изделия МЛС-62 после службы. Зоны: 1 — наименее измененная; 2 — переходная; 3 — рабочая



Рис. 3. Температурный коэффициент линейного расширения α изделия МЛС-62 после службы. Зоны: 1 наименее измененная; 2 — переходная; 3 — рабочая

зернового состава проб и исключающих намол примесей. Химический состав образцов представлен в табл. 5.

На основании результатов химического анализа прослеживается различие химических составов рабочей и наименее измененной зон. В рабочей зоне увеличивается содержание Na<sub>2</sub>O, CaO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в переходной зоне повышается содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и S. Большой интерес вызывает химический состав гарнисажа печи. Содержания в нем Na<sub>2</sub>O (6,164 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,492 %) и S (3,099 %) определяют условия службы рабочей зоны футеровки, выполненной из муллитовых огнеупоров.

Фазовый состав определяли на приборе D8 Advance фирмы «Brucker». Пробы измерялись в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° с шагом 0,02° и скоростью 0,5 с/шаг. Дифрактограммы представлены на рис. 4 и 5. В наименее измененной и переходной зонах основными кристаллическими фазами являются муллит, β-кварц; в рабочей зоне, кроме этих фаз, обнаружены нефелин и лабрадорит.

В гарнисаже печи определены известь CaO и портландит Ca(OH)<sub>2</sub>.

Таблица	a 5. Xv	миче	ский	і состав	обр	азцов	ИЗ-
делия	МЛС-	62 по	сле	службы	I BO	вращ	аю-
щейся	ИРП	Nº 4	ИГ	арнисаж	к <mark>а ф</mark>	утеро	вки
печи							

-					
Массовая доля, %	рабочая переходная		наименее измененная	футеровки	
Na <sub>2</sub> O	2,74	0,571	0,578	6,164	
MgO	0,314	0,307	0,49	1,24	
$Al_2O_3$	60,05	62,14	63,09	0,986	
$SiO_2$	31,04	31,85	31,63	0,701	
$P_2O_5$	0,0953	0,0854	0,0858	0,422	
S	0,14	0,259	0,05	3,099	
$K_2O$	0,31	0,262	0,252	0,203	
CaO	1,31	0,927	0,664	86,32	
$TiO_2$	1,488	1,527	1,537	_	
$V_2O_5$	0,024	0,025	0,023	_	
$Cr_2O_3$	0,074	0,0359	0,0805	_	
MnO	0,0397	0,0235	0,0255	0,0954	
$Fe_2O_3$	2,327	1,911	1,421	0,492	
CuO	0,0144	0,0244	0,0174	_	
$Ga_2O_3$	0,0114	0,0118	0,0135	_	
SrO	0,0098	0,00728	0,00792	0,0652	
$ZrO_2$	0,0397	0,0402	0,0381	0,00129	
Cl	_	_	_	0,0788	
NiO	_	_	_	0,0345	
ZnO	—	—	—	0,02	

Петрографический анализ выполнен на шлифах, изготовленных из каждой зоны изделий после службы. Наименее измененная зона состоит преимущественно из муллита в виде призматических и игольчатых кристаллов, незначительного количества корунда и стеклофазы. Кристаллы муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> имеют следующие показате-



Рис. 4. Фазовый состав изделия МЛС-62 после службы: *a* — наименее измененная зона (■ — муллит; ● β-кварц); *б* — переходная зона (■ — муллит; ● β-кварц); *в* — рабочая зона (фрагмент, ▲ — нефелин, × — лабрадорит)



ли преломления:  $N_g = 1,654$ ,  $N_p = 1,642$ . Реже встречаются бесцветные иглы алюмосиликата  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , оптические свойства которого соответствуют прагиту ( $N_g = 1,663$ ,  $N_p = 1,643$ ). Связка представляет собой бесцветную высококремнистую стекловидную фазу с показателями преломления от 1,480 до 1,500.

Переходная зона, как и наименее измененная, состоит из кристаллов муллита, реже наблюдаются корунд  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $N_g = 1,768$ ,  $N_p = 1,760$ ) и стеклофаза. На частицах муллита видны частицы тончайшей оксидной пленки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что обусловливает более темный цвет этой зоны по сравнению с наименее измененной.

В рабочей зоне наблюдаются муллит, стеклофаза, включения оксидов железа, а также бесцветные призматические зерна нефелина  $N_2O\cdotAl_2O_3\cdot2SiO_2$  с показателями преломления  $N_g = 1,537$  и  $N_p = 1,533$ . Оксиды железа присутствуют в виде гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По разделу огнеупор – гарнисаж обнаружены бесцветные анизотропные призмы  $\gamma$ -двухкальциевого силиката  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> ( $N_g = 1,5654$ ,  $N_p = 1,642$ ). Частицы муллита и стеклофаза испещрены порами и микротрещинами — следами химических реакций в щелочной среде. Рабочая зона отличается от наименее измененной и переходной зон не только окраской, но и наличием новообразований.

В результате проведенных физико-химических и петрографических исследований можно отметить, что в процессе длительной (в течение 12 мес) эксплуатации муллитовых изделий в футеровке известерегенерационной печи в щелочной среде проходят химические процессы, приводящие к уменьшению первоначальных показателей свойств: кажущейся плотности, открытой пористости, предела прочности при сжатии, линейного расширения, что в итоге приводит к скалыванию муллитовых огнеупоров и выходу из строя футеровки в целом.

Для увеличения срока службы футеровки вращающейся печи цеха регенерации извести необходимо использовать для ее выполнения изделия муллитокорундового состава со специальными добавками, являющимися «ноу-хау» ОАО «Запорожогнеупор».

В муллитокорундовых изделиях количество β-кварца сведено к минимуму, в то время как в муллитовых изделиях β-кварц — одна из составляющих фаз огнеупора. Вследствие этого в муллитокорундовых изделиях повышается температурная область прохождения вышеперечисленных реакций. Большинство температур возможных реакций превышают рабочую температуру печи. Соответственно уменьшается количество продуктов реакций с парами Na<sub>2</sub>O, а следовательно, их раз-



рушающее влияние на футеровку. Более высокая устойчивость к воздействию щелочей специально разработанных муллитокорундовых огнеупоров по сравнению с муллитовыми подтверждается литературными данными [1–5, с. 512–513].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе службы муллитовых изделий в печи на огнеупор оказывается химическое воздействие оксидов натрия, кальция и серы, содержащихся в шламе, что подтверждается приведенным химическим составом изделий МЛС-62 после службы. В направлении от наименее измененной зоны к рабочей почти в 5 раз увеличивается содержание Na<sub>2</sub>O и в 2 раза — CaO, что свидетельствует о взаимодействии огнеупора с этими оксидами.

Оксид серы из атмосферы печи внедряется в огнеупор, образуя легкоплавкие подвижные расплавы с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и перемещается вглубь изделия из рабочей зоны в переходную.

Наиболее разрушительное воздействие на футеровку оказывают щелочесодержащие соединения. Содержание щелочей в обжигаемом шламе достигает 6–7 %. Пары щелочей проникают в огнеупор, конденсируются и, взаимодействуя с основосоставляющими минералами муллитовых и муллитокорундовых огнеупоров, образуют расплавы щелочных соединений: дисиликата натрия Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>, метасиликата натрия Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, нефелина Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, акмита Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>.

От состава огнеупора — муллитового или муллитокорундового — и температуры зависит степень вероятности протекания тех или иных процессов. β-Кварц реагирует с парами Na<sub>2</sub>O с образованием силикатов натрия: Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> (начиная с 789 °C) и Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> (начиная с 837 °C). При повышенных температурах муллит растворяется непосредственно под действием щелочей с выделением корунда и жидкой фазы, содержащей силикаты натрия. Начиная с 760 °C образуется нефелин, особенно в присутствии серы, являющейся минерализатором этого процесса. При повышенном содержании SiO<sub>2</sub> образуется альбит Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>. В присутствии CaO альбит образует бесконечный ряд твердых растворов с анортитом: олигоклаз, андезин, лабрадор и т. д.

Проведенные петрографические исследования выявили также наличие в рабочей зоне муллитового огнеупора γ-двухкальциевого силиката (γ-2CaO·SiO<sub>2</sub>), образующегося вследствие реакции CaO с β-кварцем при высоких температурах.

Двухкальциевый силикат в области 850 °С переходит из α-модификации в γ-фазу с увеличением объема примерно на 12 %.

Все вышеперечисленные процессы происходят с увеличением объема, в результате чего возникают напряжения, которые приводят к образованию трещин. Образованию трещин и дальнейшему скалыванию поверхностного слоя огнеупора также способствует различие ТКЛР рабочей и наименее измененной зон.

Рекомендуется для повышения стойкости футеровки вращающейся печи для регенерации извести использовать муллитокорундовые изделия со специальными добавками.

### Библиографический список

1. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физическая химия силикатов / *Г. В. Куколев.* — М. : Высшая школа, 1966. — С. 234–235, 321–332.

2. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : Справочник / *Н. А. Торопов* [и др.]. — М. : Наука, 1965. — Вып. 1. — С. 21–28; 1972. — Вып. 3. — С. 151–159.

3. *Стрелов, К. К.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / *К. К. Стрелов.* — М. : Металлургия, 1985. — С. 207—210, 405.

4. **Карякин, Л. И.** Петрография огнеупоров / Л. И. Карякин. — М. : Металлургиздат, 1962. — С. 207-218.

5. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. Служба огнеупоров. Книга 2 / *И. Д. Кащеев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. С. 656. ■

Получено 11.09.06 © И.П.Малышев, В.Д.Троян, Н.А.Трошенков, В.Н.Прибора, А.В.Лиходиевский, А.Н.Пыриков, Н.М.Одукалец, Ю.В.Лукичев, 2007 г.



К. т. н. С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, д. т. н. А. Н. Пыриков

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

# О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ

Важнейшим параметром при конечной операции производства готовой стали — ее разливке является температура жидкой металлической ванны. Именно уровень температуры во многом определяет динамику кристаллизации металла, особенности сегрегации неметаллических включений, образование межфазных дефектов на границе металл — кристаллизатор, что в конечном итоге характеризует качество слитка. Известны различные приемы, позволяющие стабилизировать температуру жидкого металла в промежуточном ковше. Это прежде всего наличие крышек с возможностью подвода газовоздушного факела, применение экзотермических смесей, а также обработка кислородной струей. Очевидны недостатки, присущие этим приемам: разогрев газовоздушными факелами зеркала металла неэффективен ввиду огромных обратных теплопотерь конвекцией и излучением; использование экзотермических смесей, с одной стороны, весьма дорого, а с другой — приводит к увеличению концентрации оксида алюминия и увеличивает вероятность затягивания стаканчиков ручьев алюмонитридными отложениями. Весьма популярная обработка кислородной струей приводит к интенсивному окислению легирующих компонентов, да, собственно, и железа, что приводит к увеличению концентрации оксидов железа в шлаке и к его потере и резко снижает стойкость торкрет-слоя и рабочего слоя футеровки промежуточного ковша. Все эти приемы направлены в конечном счете на компенсацию тепловых потерь в промежуточном ковше в период разливки. Поэтому весьма важным является вопрос о наиболее значимых факторах, влияющих на температуру в промежуточном ковше.

Одним из эффективных подходов при решении этой задачи является применение методов математической статистики. Анализировали выборки разного объема, представляющие собой значения случайной величины — температуры в промежуточном ковше в различные моменты времени. Поскольку априори вид распределения, к которому принадлежит выборка, неизвестен, возникает вопрос, оправданно ли предположение о каком-то конкретном виде распределения. В дальнейшем руководствовались следующим предположением. Будем говорить, что выборка допускает распределение некоторого вида, и далее проверяем, приемлемо ли данное допущение.

Исследовали предположение о нормальном распределении случайной величины — температуры. Для этой цели использовали критерии Колмогорова – Смирнова, Шапиро – Уилка и хи-квадрат. Показано, что, по крайней мере, для объема выборок, меньших 100, предположение о нормальном законе распределения значений температуры металла в промежуточном ковше необходимо отклонить. Установлено, что распределение температуры в промежуточном ковше удовлетворительно описывается распределением Вейбулла. Построена новая случайная величина, с точностью до постоянной совпадающая по структуре с градиентом температуры. Анализ распределения этой новой случайной величины показал, что она хорошо описывается нормальным законом распределения. Сделан вывод о том, что главным фактором, определяющим отклонение распределения температуры от нормального закона, является градиент температур через открытую поверхность расплава в промежуточном ковше. Техническим решением, призванным эффективно снизить градиент температуры в промежуточном ковше, является применение специальных теплоизоляционных смесей, которые подаются непосредственно на расплав и обладают низкой теплопроводностью.

Новые огнеупоры. — 2008. — № 3. — С. 40-41.



### А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, В. Н. Логинов, А. Е. Пареньков, О. В. Голубев

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», ОАО «Северсталь», Московский государственный институт стали и сплавов

#### УДК 669.162.212

# СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Дать высокой термической и химической стойкостью, низкой газопроницаемостью, но и сохранять стойкость футеровки в условиях высокой интенсивности плавки и повышения температуры в области фурменной зоны и тракта горячего дутья [1, 2]. Необходимо отметить, что в последние годы требования к стойкости и межремонтному периоду доменных печей существенно ужесточились [3]. Согласно нормам технологического проектирования продолжительность ремонтов 1-го, 2-го и 3-го разрядов составляет 35 — 40, 15 и 4 сут.

Основные направления увеличения срока службы доменных печей — оптимизация качественных характеристик огнеупоров для горна и шахты, совершенствование системы охлаждения, долговременная стратегия эксплуатации оборудования (литейного двора, воздухонагревателей, систем очистки доменного газа), улучшение химических и физических показателей шихты, применение современных систем измерения, автоматизации и контроля за ходом процесса. К современным инженерным решениям, обеспечивающим увеличение кампании доменных печей, сокращение потерь тепла с охлаждающей водой и расхода огнеупорной продукции, а также соответствие экологическим требованиям, относятся: применение в наиболее термонагруженных местах печи огнеупорных материалов с повышенной теплопроводностью, интенсивная и надежная система охлаждения, включающая медные холодильники в горне, заплечиках, распаре, нижней части шахты и чугунные в ее верхней части.

Анализ причин остановок на капитальные ремонты доменных печей Японии [4] показал, что в 1975–1985 гг. это происходило в основном из-за износа футеровки колошника, шахты, заплечиков и распара. Позднее кладку заплечиков, распара и шахты стали выполнять тонкостенной с применением эффективных вертикальных плитовых холодильников и специальных огнеупоров SiC, SiC-C (устойчивых к истиранию и проникновению жидких продуктов плавки), что позволило увеличить

Сталь. — 2008. — № 2. — С. 11–18.

кампанию до 15–20 лет, а на отдельных печах и более. В 1986–2005 гг. износ футеровки доменных печей в передовых индустриальных странах происходил в основном в области стенок горна и лещади, что подтверждается данными по заводам Северной Америки и Европы [5, 6]. Проблема повышения стойкости этих элементов конструкции, как считают авторы работы [4], еще полностью не решена, и в настоящее время именно стойкость футеровки лещади и горна определяет длительность кампании печи с современными футеровкой и системой охлаждения. Схемы старой и со-



Рис. 1. Разрез доменной печи старой *A* и новой *B* конструкции: 1 — чугунные холодильники; 2 — шамотный кирпич ШПД-41, ШПД- 39; 3 — супермикропористые углеродистые блоки; 4 — графитовые изделия; 5 — воздушное охлаждение; 6 — водяное охлаждение; 7 — микропористые углеродистые блоки; 8 — наружный полив горна; 9 — высокоглиноземистый кирпич; 10 — медные холодильники; 11 — огнеупорный бетон



Рис. 2. Углеродистый горн с керамическими донышком (I) и стаканом (II): а — с холодильными плитами; б с наружным поливом горна; 1 — холодильные плиты; 2–5 — углеродистые блоки, графитированные (2), обычного качества (3), микропористые (4), супермикропористые (5); 6 — керамические огнеупоры

временной футеровки доменных печей показаны на рис. 1.

На износ футеровки горна и лещади в наибольшей степени влияют высокие тепловые нагрузки, термический удар, резкие колебания температуры, термомеханические напряжения, взаимодействие с оксидами щелочных металлов, физическое воздействие потоков чугуна, инфильтрация чугуна и шлака в огнеупоры.

Огнеупорный материал, предназначенный для зоны горна, должен обладать высокой теплопроводностью, износостойкостью и пористостью в зависимости от видов химического и термохимического воздействия. Охлаждающий графитовый слой приостанавливает проникновение жидкого чугуна в футеровку уже в ее верхнем слое.

Ранее в зависимости от вида применяемых огнеупоров или их сочетания кладку лещади выполняли по следующим вариантам:

горизонтальными рядами, крестом, без перевязки горизонтальных швов. Для ликвидации сквозных вертикальных швов по всей высоте лещади каждый следующий ряд смещали по отношению к предыдущему на 30-45 °C вокруг вертикальной оси лещади; крестом с перевязкой горизонтальных швов, с чередованием укладки кирпича на торец и на ребро в первом ряду.

В России, как правило, применяли первый вариант, в США — второй. Горн выполняли из шамотного доменного огнеупора полностью или в комбинации с углеродистыми огнеупорами в области металлоприемника вплоть до фурменной зоны [1, 6].

В целом конструкция горна и лещади за последние годы изменилась мало, основные изменения связаны с огнеупорами и их качеством. Нижняя часть горна (рис. 2, *I*) выкладывается из графитированных блоков высотой 400-500 мм, средняя часть лещади — из микропористых углеродистых блоков, также уложенных горизонтально. Зона стыка лещади и горна выполняется из супермикропористых огнеупоров, оказывающих повышенное сопротивление эрозии продуктов плавки, керамическое донышко — из высокоглиноземистых изделий.

Углеродистый горн с керамическим стаканом (рис. 2, *II*) по конструкции аналогичен предыдущему. Он выполняется двухслойным: рабочий слой из высокоглиноземистых изделий или на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C и внутренний слой из углеродистых микропористых и супермикропористых изделий [7, с. 103–108]. Эта конструкция пока мало используется в России, однако она имеет ряд преимуществ, в частности низкие тепловые потоки и потери тепла в горне. Результаты замеров температуры футеровки лещади и горна с данной футеровкой показали, что температура внутренней поверхности углеродистой кладки составляет менее 850 °C, а изотерма 1150 °C перемещается в район керамического стакана.

Учитывая требования к современным конструкциям футеровки горна и лещади словацкая фирма «МИФИ-БУ-Скелетинг» разработала базовый проект для доменной печи № 1 ОАО «Челябинский металлургический комбинат», который включает [8]: использование современных качественных графитированных и углеродистых блоков лещади; микропористых теплопроводных углеродистых блоков в кладке горна и керамических муллитовых огнеупоров в верхней части лещади; конструкцию стен горна в виде двухкольцевой кладки; горизонтальную укладку в нижних рядах лещади углеродистых блоков; коническую конструкцию горна при охлаждении наружным поливом; увеличение высоты зумпфа до 1800 мм, что равно 0,2 диаметра горна.

В данном проекте предусматривается применение углеродсодержащих материалов ОАО «Челябинский электродный завод» (ОАО ЧЭЗ): стандартной продукции, а также углеродистых блоков



### Таблица 1. Сравнение качества огнеупоров для футеровки горна\*

Показатель	Графитиро- ванные блоки	Углеродистые микропористые блоки	Углеродистые супермикропо- ристые блоки	Высокоглинозе- мистые изделия для лещади	Изделия на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, C			
Содержание, %:								
С	99/99–99,3	80/82,5	-/74-79	—	—/12—15			
$Al_2O_3$	—	—	—	63/62-72	-/60-80			
SiC	_	_	_	_	-/10-15			
Теплопроводность, Вт/(м·К)	120/100-120	15/14-16	-/15-20	2,2/2,2-2,3	-/2,2-13			
Холодная прочность на сжатие, МПа	24/22-24	47/45-50	-/50-67	60-70/100-120	-/45-60			
Прочность на изгиб, МПа	11/—	13/8-13	-/10-15	—	—/10			
Общая пористость, %	25/26	18/18	—/18—21	—	—			
Средний размер пор, мкм	—	0,8/0,3-0,4	-/0,04-0,05	—/1	—/1			
Кажущаяся пористость, % — — — — 16-19/16-18 —/								
* До косой черты — российские производители, после косой — зарубежные.								

#### Таблица 2. Физико-механические показатели доменных блоков ОАО ЧЭЗ и зарубежных аналогов

Показатель	ДБУ-0, рядовые	ДБУ-1, улучшенные	ДБУ-2, микропористые	ДБГ-1, графитированные	BC-7S, микропо- ристые (Япония)
Плотность, г/см <sup>3</sup> :					
кажущаяся	1,50	1,55	1,58	1,58	1,62
истинная	1,80	1,85	1,96	2,19	1,99
Пористость, %:					
общая	18	16	18	28	18,5
открытая	17	14	14	—	15,5
Прочность, МПа:					
на сжатие	37	50	40	20	44,1
на изгиб	8,0	15	11	8	12,8
Содержание золы, %	4,5	4,5	20	0,5	17
Содержание углерода, %	95	95	80	99	83
Теплопроводность при 20 °C, Вт/(м·К), не менее	7	14	12	80	12,8 (при 200 °C)
ТКЛР (20—520 °C), средний, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	3,6	3,1	3,7	3,0	3,4
Средний размер пор, мкм	12	4	0,8	—	0,3

с улучшенными теплопроводностью и химическим составом.

В табл. 1–3 приведены технические характеристики огнеупоров отечественного производства и зарубежных аналогов, физико-механические и теплофизические показатели качества продукции ОАО ЧЭЗ [7, с. 14–118]. Как видно из этих данных, современному уровню соответствуют графитированные блоки и микропористые изделия производства ОАО ЧЭЗ, а также муллитовые изделия ОАО «Семилукский огнеупорный завод».

УкрНИИО разработана технология и на Днепропетровском электродном заводе освоен выпуск

# Таблица 3. Сравнительные показатели качества блоков

Показатель	ДБУ-2, микро- порис- тые	ДБУ-1, улуч- шен- ные	ДБУ-0, рядо- вые	ДБГ-1, графи- тиро- ванные
Стойкость в токе СО <sub>2</sub> , %:				
общая разрушаемость	11	20	65	14
общая окисляемость	10	18	42-53	12
общая осыпаемость	1	2	12-19	2
Тест Раппопорта, %	0,4	0,6	0,8	0,6

Изготовитель	Изделия	Содержа- ние золы, %	Теплопро- водность, Вт/(м·К)	Предел прочно- сти при сжатии, МПа	Общая порис- тость, %	ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> (20–1000 °С)
Фирма NDK (Япония)	BC-5	4-8	14	35-42	18-20	3,3
	BC-6	0,5-1	20-35	25-30	25-26	3
Днепропетровский электродный завод	По ТУ 48-12-18	6	5-6	32	20	3
	Опытная партия А	6	10		16	3,5
	Опытная партия Б	4	20		23	3,2

### Таблица 4. Характеристика углеродистых блоков

# Таблица 5. Физико-химические показатели углеродистых блоков DALCARB 80F и DALCARB 80SG

Показатель	Микропористые блоки DALCARB 80F	Полуграфитиро- ванные блоки DALCARB 80SG
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	1,6	1,6
Содержание углеро- да, %, не менее	79-83	80
Зольность, %	18-20	—
Кажущаяся проч- ность, %, не более	15	16
Прочность при сжа- тии, МПа, не менее	40	35
Прочность при изги- бе, МПа, не менее	14	9
Газопроницаемость, мкм <sup>2</sup> , не более	10	12
Средний диаметр пор, мкм, не более	0,5	1,25
Емкость пор <1 мкм, %, не менее	75	65

углеродистых блоков повышенной теплопроводности — 8 – и 20–25 Вт/(м·К). Технология их производства включает пропитку обожженных до 1000 °С изделий каменноугольным пеком и повторный обжиг. Свойства таких блоков в сравнении с японскими приведены в табл. 4. Предложена новая конструкция футеровки лещади и нижней части горна с использованием блоков с такой теплопроводностью. Внутреннюю поверхность блоков по окончании кладки защищают от окисления до задувки доменной печи предохранительным слоем из отбракованного огнеупорного кирпича толщиной 230–345 мм [7, с. 8–96].

Специалисты компании «Dalmond» предлагают для лещади доменной печи № 9 ОАО «Днепровский металлургический комбинат» в футеровке первого и второго поясов применять китайские огнеупоры марок DALCARB 80SG и DALCARB 80F с щелочеустойчивостью категории U и коэффициентом разъедания чугуна 30 %, степенью окисле-

ния не более 10 % (табл. 5). В микропористом блоке поры диам. менее 1 мкм занимают свыше 75 % объема, что эффективно способствует защите от проникновения в поры чугуна.

Микропористые углеродистые блоки обладают теплопроводностью 7—12 Вт/(м·К) и высоким коэффициентом устойчивости от разъедания чугуном. На них выкладываются два ряда корундомуллитовых изделий DALAR 85SBF с низкой теплопроводностью — 2 Вт/(м·К) и высокой температурой начала размягчения — 1700 °С (против 1550 °С для марки МЛЛД, Россия, ОАО «Семилукский огнеупорный завод»). Предлагаемое огнеупорное изделие имеет повышенную прочность — 120 МПа, а содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигает 85 % против 60—70 МПа и 63 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кирпичах производства ОАО «Семилукский огнеупорный завод» (см. табл. 1).

Так как футеровка горна подвергается воздействию высокого давления и температуры, тепловая нагрузка на нее увеличивается. В результате кладка растрескивается, чему способствует также присутствие таких элементов, как Na, K, Zn, Pb, способствующих охрупчиванию огнеупоров. Поэтому при проектировании горна необходимо использовать огнеупоры с высокой теплопроводностью, которые позволят максимально снизить температуру футеровки. С этой целью специалисты компании «Dalmond» предлагают футеровать горн корундомуллитовыми изделиями DALAR 85SBF и микропористыми углеродистыми блоками DALCARB 80F. Их высокая теплопроводность дает возможность снизить температуру в местах соединения с корундомуллитовыми изделиями (керамическим стаканом).

На комбинате «Baosteel» (Китай) был проведен анализ эксплуатации трех доменных печей, на которых были внедрены различные концепции углеродистых футеровок лещади и горна [8]. На печи № 1 использовали большие микропористые и супермикропо- ристые блоки с типовым керамическим стаканом в качестве защитной футеровки, на печи № 2 — только большие микропористые и супермикропористые блоки без керамического стакана, на печи № 3 — горячепрессованные углеродистые изделия UCAR. Кампания печи № 1 составила только 11 лет при производительности q = 2,3 т/(м<sup>3</sup>·сут), печи № 2 — 16 лет благодаря профилактическим мерам при q = 2,1 т/(м<sup>3</sup>·сут). Только печь № 3 прослужила 12 лет (и эксплуатация ее продолжается) без ремонтов лещади и горна с самой высокой производительностью в Китае (более 2,4 т//(м<sup>3</sup>·сут)).

Ассортимент огнеупоров, применяемых для футеровки горна, широк. Кроме углеродистых, шамотных и высокоглиноземистых изделий, используют огнеупоры на основе корунда с добавками SiC, C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбидкремниевые, углеродистокарбидкремниевые, корундовые на нитридсодержащей связке, обладающие высоким сопротивлением к воздействию расплавленного чугуна и шлака.

В табл. 6 приведены свойства современных огнеупоров для футеровки горна. Крупногабаритные углеродистые блоки не обеспечивают достаточного допуска при боковом и вертикальном расширении при нагреве до рабочей температуры. Сжимающая нагрузка, вызванная расширением блоков, приводит к чрезмерным механическим напряжениям и в конечном счете к частичному разрушению с образованием трещин.

В настоящее время существует концепция «застывающей футеровки» — способность огнеупорной системы поддерживать постоянный температурный профиль в достаточно узком интервале, в котором на горячей поверхности огнеупора образуется застывший слой (гарнисаж) [9]. Застывающая футеровка оказалась более надежной, безопасной и экономически выгодной, чем традиционная, состоящая из крупногабаритных углеродистых блоков. Застывающие футеровки успешно применяют на доменных печах Северной Америки (Канада — 5, Мексика — 3, США — 20), в Китае (в 2005 г. на 28 печах объемом от 1200 до 4360 м<sup>3</sup>).

Стандартная толщина горна, выложенного горячепрессованными изделиями, составляет 686-914 мм. Максимальная ширина углеродистого изделия — 229 мм, что позволяет плотно укладывать его к броне печи с тонким швом из углеродистого мертеля. В момент задувки печи углеродистая футеровка должна быть защищена керамическим слоем, так как она подвергается воздействию окислительной среды, а гарни- сажный слой еще не сформировался. Этот слой временный, он разрушается после вывода печи на полную мощность. Кладка лещади выполняется с использованием сверхдлинных углеродистых брусков из высококачественного графита [9].

Застывающая футеровка предназначена для предотвращения износа и поддержания сохран-



#### Таблица 6. Характеристика огнеупоров для футеровки горна

Показатель	Шамот- ные/вы- сокогли- ноземи- стые	Мулли- токорун- довые	Карбидк ремни- евые	Углеро- дисто- карбид- кремни- евые			
Массовая доля, %:							
$Al_2O_3$	43/54	71	8	-			
$SiO_2$	55/43	27	_	_			
SiC	—	—	87	20			
С	—	—	—	75			
Открытая порис- тость, %	14/12,5	15,5	15	18,3			
Предел прочности	15/20	113*	34	10,5			
при изгибе, МПа							
Модуль упругости, МПа 430/510	_	1400	1,3·10 <sup>4</sup>				
* Указан предел прочности при сжатии, МПа.							

ности ее в течение всей службы печи, что является для доменщиков главным преимуществом и обеспечивает безопасность работы в процессе производства чугуна. К дополнительным технологическим и экономическим преимуществам относятся меньшее время на ее выполнение, сокращение числа промежуточных ремонтов и увеличение срока ее службы.

Фурменные проемы, чугунные и шлаковые летки выкладываются шамотным или муллитокорундовым кирпичом, так как углеродистые блоки в этих зонах подвергаются не только механическому, но и химическому разрушению в результате окисления кислородом дутья, диоксидом углерода и водяными парами. В фурменной зоне локальная температура достигает 1700 °С и выше, поэтому требуются материалы с высокой температурой размягчения, которые также должны обладать высокой прочностью и термостойкостью. Так, для футеровки фурменной зоны и района летки доменной печи № 9 ОАО «Днепровский металлургический комбинат» предполагают применить китайские корундовые огнеупоры DALAL N-12 и крупноблочные алюмоуглеродкарбидкремниевые изделия DALALC 65BF (SiC — не менее 15 %).

На многих металлургических предприятиях планируется во время ближайших капитальных ремонтов перейти на использование высокоглиноземистых изделий для кладки фурменной зоны.

В заплечиках, распаре и шахте условия службы огнеупоров наиболее тяжелые. На их стойкость в этой зоне особенно сильно воздействуют тепловые удары, абразивный износ, монооксид углерода СО, щелочи и цинк. Как показали исследования, определяющий фактор износа огнеупоров в заплечиках и нижней части шахты — это те-





Рис. 3. Схема устройства заплечиков без мараторного кольца (*a*) и с мараторным кольцом (*б*): 1 — кожух; 2 — шамотные изделия; 3 — шамотно-глинисто-цементный раствор; 4 — чугунная замазка; 5 — периферийные плитовые холодильники

пловой удар, возникающий при остановках печи. При конструировании заплечиков преследуют цель либо максимально сохранить кладку, либо создать заменяющий ее прочный гарнисаж.

В настоящее время известны три основные конструкции заплечиков: тонкостенные со сплошным металлическим кожухом и поверхностным охлаждением поливкой водой; толстостенные с горизонтальной системой охлаждения в металлическом кожухе; тонкостенные с вертикальной системой охлаждения в сплошном металлическом кожухе [8].

В связи с тенденцией повышения давления газа на колошнике и уменьшения толщины кладки шахты переходят на тонкостенные заплечики и распар, которые футеруются карбидкремниевыми огнеупорами (SiC, SiC–C), устойчивыми к истиранию и проникновению жидких продуктов плавки [10]. Тем не менее даже эти огнеупоры не способны простоять всю кампанию печи. Главная сложность их использования заключается в подборке связующего, устойчивого к щелочам. При испытании карбидкремнийграфитовых материалов на смоляном связующем, карбидкремниевых на глинистом, оксинитридном (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>) и нитридном (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) связующих лучшие результаты были получены в двух последних случаях.

В настоящее время для ремонта футеровки распара доменной печи № 9 ОАО «Днепровский металлургический комбинат» сотрудниками компании «Dalmond» предлагается применить китайские высокоглиноземистые изделия DALSIAL 651BF. Устройство футеровки тонкостенных заплечиков показано на рис. 3, толстостенного распара — на рис. 4.

Тонкостенный распар располагается ниже основного опорного кольца (маратора) и имеет охлаждение и кладку, одинаковые по толщине (345 мм) и исполнению с заплечиками. В России



Рис. 4. Схема устройства толстостенного распара без мараторного кольца (*a*) и с мараторным кольцом (*б*): 1 — кожух; 2 — шамотные изделия; 3 — углеродистая масса; 4 — шамотно-глинистая масса; 5 — шамотно-глинисто-цементный раствор; 6 — чугунная замазка; 7 — периферийные плитовые холодильники; 8 — горизонтальные холодильники; 9 мараторные холодильники

уже давно применяют тонкостенную шахту, которую выполняют в двух вариантах: толщина кладки 230 — 345 мм с охлаждением по всей высоте шахты; та же толщина кладки в охлаждаемой и 575 — 690 мм в неохлаждаемой частях при вертикальной системе охлаждения.

Использование тонкостенной шахты особенно рационально при работе печей на цинксодержащих рудах, так как незначительная толщина кладки (230–345 мм) уменьшает ее рост вследствие резкого уменьшения отложений в швах и порах кирпича металлического цинка, цинкита и сажистого углерода [11]. Уровень затрат на сооружение тонкостенной шахты на ~50 % ниже, чем толстостенной (805–920 и 1265 мм в области распара), при фактически одинаковой стойкости.

Благодаря применению в ОАО «Кузнецкий металлургический комбинат» тонкостенной шахты (толщина кладки 345 мм) заметно сократились разрывы брони в результате уменьшения распирающих усилий от роста кладки (содержание в ней цинка значительно уменьшилось), при этом продолжительность межремонтных периодов увеличилась на 11–17 мес, производительность печей — на 4–8 %, расход кокса снизился на 3 — 5 % [12].

Санкт-Петербургским институтом огнеупоров (СПбИО) были проведены испытания свойств доменных шамотных материалов производства ОАО «Боро- вичский комбинат огнеупоров» (БКО) и импортных изделий, поставляемых предприятиям России [13]. Результаты испытаний приведены в табл. 7, в табл. 8 — характеристика высокоплотных шамотных изделий производства ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» (ЧОК, Украина) по сравнению с зарубежными. Из этих данных



# Таблица 7. Сравнительная характеристика\*<sup>1</sup> огнеупорных изделий для доменных печей

Показатель	Производ Б	цство ОАО КО	Заруб	бежные ан	алоги
	ШПД-39	ШПД-41	А	Б	В
Массовая доля, %:					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	44,5	42,2	44,7	61,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	1,37	1,44	1,26	1,32
Открытая пористость, %	12,8	10,5	17,3	16,3	14,8
Предел прочности, Н/мм <sup>2</sup> :					
при сжатии	80,8	99,6	74,6	55,2	117,0
при изгибе	19,7	20,8	7,2	14,6	19,2
Дополнительная линейная усадка (–), рост (+) при 1450 °C, %	-0,1	-0,08	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 Н/мм <sup>2</sup> , °С	1467	1517	1400	1390	1650
ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> , в интервале, °С:					
20–500	6,7	7,5	12	7,6	3,8
20–900	6,2	6,6	6,4	6,8	4,7
Теплопроводность при средней температуре 800 °C, Вт/(м·К)	1,93	2,01	1,55	1,55	1,70
Газопроницаемость, мкм <sup>2</sup>	0,066	0,066	0,22	0,21	0,087
Содержание открытых пор, мм <sup>3</sup> /г, размером, мкм:					
>6	68,4	35,9	86,2	52,3	54,1
<6	11,6	8,6	20,7	12,4	10,8
Износоустойчивость, 1/г	3,7	5,1	2,8	2,6	2,1
Щелочеустойчивость, %, оцененная по:					
увеличению массы* <sup>2</sup>	4,3	4,2	6,8	3,9	7,7
уменьшению предела прочности при изгибе	2,74	13,7	5,2	40,6	Образцы разруши- лись
* <sup>1</sup> Огнеупорность всех изделий выше 1750 °C. * <sup>2</sup> Указано уменьшение массы.					

видно, что изделия производства БКО и ЧОК обладают высокими техническими характеристиками, которые позволяют обеспечить их долговечность и высокую конкурентоспособность по сравнению с зарубежными аналогами и значительно превышают по качеству китайские шамотные изделия DALSIAL 425BF.

Следует отметить, что в октябре 2006 г. после капитального ремонта 1-го разряда введена в строй доменная печь № 5 ОАО «Северсталь». В ее футеровке (горн, заплечики, распар, шахта) использованы шамотные огнеупоры производства БКО и ЧОК. Объем печи после реконструкции остался прежним (5500 м<sup>3</sup>), а мощность возросла от 3,8 до 4,5 млн чугуна в год.

В России на предприятиях ОАО НЛМК, ОАО НТМК и ОАО КМК давно применяется тонкостенная шахта с кладкой в один кирпич и плитовыми чугунными холодильниками, которые и работают большую часть кампании печи. Эта концепция получила серьезное развитие на Западе и в Японии. Купленная в СССР лицензия на плитовые холодильники и испарительное охлаждение доведена ими до совершенства.

В последнее время обращается внимание на целесообразность охлаждения доменных печей медными холодильниками. Их применение по сравнению с чугунными плитами имеет следующие преимущества: уменьшение толщины плиты до 100-140 мм и защитной футеровки до 100 мм огнеупорного бетона; способность противостоять пиковым тепловым потокам до 500 Bт/м<sup>2</sup>; сокращение тепловых потоков вследствие постоянной работы в гарнисажном режиме; увеличение рабочего объема печи на 10-15 % по сравнению с обычной конструкцией за счет тонкой футеровки; отсутствие внутренних напряжений в плите в связи с ее низкой температурой и отсутствием залитых труб. Конструкции чугунных холодильных плит также подлежат изменению. Прежде всего, необходимо изготавливать их из высокопрочного чугуна [7, с. 241-245]. Применение новой системы охлаждения позволяет отказаться от формованных огнеупоров или использовать их только в верхней части шахты.

В настоящее время существует необходимость в разработке для шахты огнеупорных бетонов для горячего ремонта; замазок для заполне-

		Содержание, %		_		Тос пол нагруз-	<u>А</u> при	
Изготовитель	Изделие	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П <sub>отк</sub> , %	σ <sub>сж</sub> , МПа	кой 0,2 МПа, °С	1450 °C, %	<i>Т</i> <sub>огн</sub> , °С
«Harbison Walker	H-W	45,7	3,5*	11,7	Нет св.	1450	Нет св.	1770
Refractories» (CША)	VAR NON BF-DASH	42,6	4,1*	13,0	» »	1450	» »	1750
	HW MO BF-DASH	41,4	4,1*	11,5	60	1450	» »	1750
«Babcock and Wilox» (CIIIA)	L 80 D	45	0,4	8,0	70	Нет св.	» »	1770
«Didier» (Германия)	Maxial-314M	40-42	1,3	13-15	45	1480	0,49	Нет св.
	Maxial-304H	40	1,0	13-15	50	1530	—	1750
«Shinagava» (Япония)	BF-H	4-4,1	1,42	12,5	78	1515	—	1770
	BF-S	43,1	1,44	12,5	79	1510	—	1770
	BF-A	42,8	1,43	14,0	69	1500	—	1750
	BF-B	40,6	1,73	14,0	66	1470	-0,15	1750
	BF-C	43,4	1,48	14,0	67	1485	—	1750
	BF-D	38,6	1,82	14,0	76	1445	-0,14	1730
	BF-8	43	1,4	12,5	79	1510	0,2	1770
ОАО ЧОК, среднее за 2005 г.	ШПД-41	41,64	1,49	10,9	87,8	1520	0,15	1760
ГОСТ		41	1,5	12,0	70	1500	0,2	1750
ОАО ЧОК, среднее	ШПД-42	42,41	1,15	11,1	80,3	1520	0,16	1760
за 2005 г.	ШПД-43	43,27	1,47	10,5	90,8	1530	0,14	1770
ГОСТ		43	1,5	12,0	70	1530	0,2	1750
* Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> + CaO +	MgO.							

Таблица 8.	Характеристи	ка доменных	шамотных	огнеупо	DOB
таолица о.	ларактеристи	ка доменных	шамотных	Uneyno	μυΒ

ния зазоров между холодильными плитами; огнеупорной быстротвердеющей массы для заполнения зазора между кожухом и холодильными плитами.

Летом 2002 г. в ОАО «Тулачермет» был успешно проведен промежуточный ремонт шахты печи № 3 объемом 2000 м<sup>3</sup>. Футеровку фурменной зоны заплечиков и шахты выполнили методом торкретирования огнеупорными бетонами фирмы «Beck u. Kaltheuner». Толщина футеровки шахты составила 100 — 150 мм, благодаря чему объем печи увеличился до 2200 м<sup>3</sup> [14].

Существует достаточное количество технологических приемов, способствующих продлению защитного слоя гарнисажа на футеровке горна и лещади. В качестве эффективной меры применяется вдувание в фурмы или загрузка через колошник гарнисажеобразующих материалов, к которым относятся в первую очередь титансодержащие. Для этого используют титанистые доменные шлаки (5–9 % TiO<sub>2</sub>) титанистые железные руды (15–40 % TiO<sub>2</sub>) и содержащие высокую долю оксида титана (2–5 %) агломерат, окатыши, брикеты [15–18]. Средний расход титансодержащих материалов составляет около 10 кг/т чугуна. Эффективность загрузки таких материалов через колошник оценивается по уменьшению тепловых нагрузок на холодильниках горна и лещади.

Опыт использования гарнисажеобразующих материалов не отличается многообразием. В последнее время для защиты футеровки горна в доменных цехах ОАО «Северсталь», ОАО НКМК и ОАО НЛМК применяли шунгит в количестве 25-30 кг/т [19]. Было отмечено, что при его использовании средняя температура периферийных блоков снижается на 10-15 °С. Опытно-промышленные плавки шунгита в доменных печах (2004-2005 гг.) показали суммарное снижение тепловых нагрузок на холодильниках металлоприемника печи. Минимум температуры периферийных углеродистых блоков наблюдался в период длительного применения шунгита [20]. Результаты, полученные в ОАО НЛМК, послужили основанием для использования шунгита в шихте доменных печей ОАО ММК [21]. Следует отметить, что присутствие в шунгите более 28 % С (при добавках его до 11 % в состав доменной шихты) привело к уменьшению удельного расхода кокса на 9,5 кг/т чугуна.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состояния огнеупорных изделий, предназначенных для доменных печей, показывает, что



в настоящее время наблюдается некоторое отставание по качеству отечественной продукции от зарубежных аналогов. Однако на огнеупорных предприятиях России и стран СНГ постепенно проявляется новый подход к производству продукции. Разработаны и уже выпускаются новые виды продукции: микропористые углеродистые блоки и графитированные блоки повышенной теплопроводности (ОАО «Челябинский электродный завод»), плотные шамотные изделия марок ШПД-41 — ШПД-43 (ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» и ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат») с высокими физико-химическими свойствами, что позволяет обеспечить большой срок их службы и высокую конкурентоспособность среди шамотных изделий ведущих мировых производителей огнеупоров.

### Библиографический список

1. **Жеребин Б. Н., Пыриков А. Н., Пареньков А. Е.** Оборудование и проектирование доменных печей и цехов. — М. : МИСиС, 1982. С. 21-60.

2. Пыриков А. Н., Пареньков А. Е., Клемперт В. М. Проектирование доменных цехов. — М. : МИСиС, 1985. — 95 с.

3. *Лазуткин А. Е.* Огнеупоры для доменной печи : потребности и перспективы // Новые огнеупоры. 2002. № 8. С. 17-22.

4. **Курунов И. Ф.**, **Логинов В. Н.**, **Тихонов А. Н.** Методы продления кампании доменной печи // Металлург. 2006. № 12. С. 34-39.

5. **Кавальски В.**, **Люнген Х. Б.**, **Штриккер К. П.** Стойкость доменных печей : современный уровень, развитие и мероприятия по продлению кампании // Черные металлы. 1999. Сентябрь. С. 26–35.

6. *Грицишнин К., Мудронь Я.* Огнеупорная футеровка и модернизация системы охлаждения доменной печи // Металлург. 2006. № 7. С. 34-40.

7. Труды VII Международного конгресса доменщиков. — М.: Череповец, 9 — 12.09.2002.

8. *Гончаров Э. В.* Опыт применения футеровок доменных печей на комбинате «Baosteel» в Китае // Новые огнеупоры. 2007. № 3. С. 61.

9. **Силвен П.** Реалии и мифы технологии «застывающей футеровки» доменных печей // Новые огнеупоры. 2004. № 3. С. 53-59. Металлургия чугуна / Е. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Похвиснев, Ю. С. Юсфин и др. 3-е изд. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 774 с.

11. **Жеребин Б. Н.** Практика ведения доменной печи. — М. : Металлургия, 1981. — 241 с.

12. **Жеребин Б. Н.**, **Пареньков А. Е.** Неполадки и аварии в работе доменных печей. — Новокузнецк, 2001. С. 187–207.

13. Сакулин В. Я., Мигаль В. П., Скурихин В. В. Освоение производства высокоплотных шамотных изделий для доменных печей // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 32–35.

14. **Титое В. В.**, **Мурат С. Г.**, **Лазуткин А. Е.** и др. Капитальный ремонт I разряда доменной печи № 3 ОАО «Тулачермет» // Металлург. 2003. Спецвыпуск. С. 17-19.

15. *Гаврилов Е. Е., Шепетовский Э. А.* Использование гарнисажеоб- разующих добавок для повышения эксплуатационной стойкости футеровки металлоприемника // Сталь. 1989. № 9. С. 16–18.

16. **Кузовков А. Я.**, **Филиппов В. В.**, **Рудин В. С.** и др. Продление срока службы футеровки доменных печей наведением титанистого гарнисажа // Сталь. 2001. № 9. С. 31-35.

17. **Филиппов В. В., Чернавин А. Ю., Шатлов В. А.** и др. Эффективность использования титансодержащих материалов для уменьшения износа футеровки доменных печей // Черная металлургия. Бюл. НТИ. 2003. № 10. С. 42-44.

18. **Терентьев А. В., Сибагатуллин С. К., Мавров А. А.** Формирование титанистого гарнисажа в доменной печи // Изв. вузов. Черная металлургия. 2004. № 7. С. 15-16.

19. **Курунов И. Ф.**, Логинов В. Н., Тихонов Д. Н. Методы продления кампании доменной печи // Металлург. 2007. № 1. С. 31-35.

20. **Курунов И. Ф., Яриков И. С., Ляпин С. С.** и др. Опыт промышленного использования шунгита при плавке передельного чугуна в мощной доменной печи // Сталь. 2003. № 7. С. 9–13.

21. *Сединкин В. И., Гостенин В. А., Гридасов В. П.* и др. Воздействие ввода шунгита в шихту на ход и результаты доменной плавки // Металлург. 2007. № 1. С. 38-40.



MM

К. т. н. В. П. Григорьев, С. Н. Филипьев, Е. А. Васин, А. В. Лиходиевский, Б. Н. Григорьев

МГИСиС, ОАО «Чусовской металлургический завод», ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»

# ОСОБЕННОСТИ СЛУЖБЫ ПОДИН МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧЕЙ ОАО «ЧУСОВСКОЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

стики

полины.

Мартеновские печи ОАО «Чусовской металлургический завод» (ОАО ЧМЗ) работают дуплекс-процессом с бессемеровскими конвертерами. В конвертерах перерабатываются природно-легированные ванадием и титаном чугуны. В результате продувки ванадий, титан, марганец и кремний переходят в шлак, из которого получают феррованадий. Из оставшегося железоуглеродистого полупродукта в мартеновских печах выплавляют сталь классическим скрап-рудным процессом. В качестве твердых окислителей примежелезорудные няют окисленные окатыши Качканарского ГОКа, содержащие оксиды ванадия и титана. Главным недостатком работы мартеновских печей ОАО ЧМЗ является относительно низкая стойкость огнеупорных материалов ванны и особенно подины, хотя никаких видимых причин для этого не имеется, так как полупродукт не содержит каких-либо компонентов, отрицательно влияющих на стойкость огнеупоров подины. Традиционно подина наваривается периклазовыми порошками марки ППП-86 Саткинского месторождения. Появление на рынке более качественных огнеупоров австрийского и словацкого производства позволило резко повысить стойкость подины мартеновских печей, в том числе в ОАО ЧМЗ, но, как показала их эксплуатация, она остается ниже, чем на других заводах.

При замене огнеупорных материалов одной из мартеновских печей ОАО ЧМЗ в процессе ломки подины, работающей с использованием периклазового порошка ППП-86, было предпринято детальное изучение ее состояния, характера износа и выяснения негативных причин относительно низкой стойкости. Визуальное изучение характера износа подины показало, что подина по всей высоте наварки имела ярко выраженное зональное строение, но главное — она обладала сравнительно невысокой прочностью и не представляла собой сплошного спеченного монолита. Наблюдали огромное число пор в верхних слоях, присутствие более крупных пор в нижних слоях в виде каверн и проникновение металла сверху вниз, что, естественно, влияло на прочностные характери-

Пробы огнеупоров подины были подвергнуты детальному минерало-петрографическому исследованию в лаборатории геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Методами рентгенофазового анализа, оптико-электронной микроскопии было установлено, ЧТО причиной разрушения огнеупоров подины являются коррозионные процессы, которые происходят в результате взаимодействия расплавов шлака и металла. Характерно, что по всей высоте рабочего слоя подины выявлено присутствие титанистых фаз различного состава. Все это подтверждает негативное действие сравнительно небольших концен-

<sup>50 - 100</sup> Ha глубине наблюдалось интенсивное скопление металла в виде небольших плоских линз, покрытых кристаллами графита; ниже располагались более крупные «козлы» металла с имеющимися на изломах газовыми раковинами. Верхние ряды кирпичной кладки подины, расположенные под наварным слоем, также были пропитаны металлом как по горизонтальным, так и по вертикальным швам. Все это свидетельствовало о низкой огнеупорности всего наварного слоя. По всей видимости, это являлось следствием образования каких-то более легкоплавких соединений, чем это наблюдается на других заводах. Главным отличием в технологии, принятой в ОАО ЧМЗ, являлось использование в составе шихты как в завалке, так и по ходу доводки железорудных окатышей, содержащих кроме обычных примесей диоксид титана, концентрация которого составляет от 4,0 до 2,5 %. Известно, что температура эвтектики системы FeO-TiO<sub>2</sub> не превышает температуру плавления 1320 °С. Снижается также огнеупорность системы MgO-TiO<sub>2</sub> с образованием новых комплексных минералов типа сфена, перовскита, имеющих более низкие температуры плавления. Все эти жидкофазные компоненты проникают на всю глубину подины, образуя большое число пор, которые снижают ее прочность. Износу огнеупоров в этих условиях способствует цикличность работы печи по периодам плавки, вызывая резкое изменение температуры по толщине слоя. Это приводит к образованию новых фаз с другими свойствами, которые снижают стойкость и прочность наварки.

Новые огнеупоры. — 2008. — № 3 — С.69-70.



траций диоксида титана, содержащегося в окатышах и шлаках, что в результате влияет в первую очередь на прочностные характеристики подины, которые ухудшаются по ходу каждой плавки.

Переход на использование новых огнеупорных материалов для формирования профиля подины мартеновской печи ОАО ЧМЗ подтвердил негативное влияние диоксидов титана на их стойкость, хотя и в значительно меньшей степени. Подины из этих материалов формировались набивным способом в холодном состоянии, обеспечивая высокую степень их плотности. Во время капитального ремонта подины одной из печей ОАО ЧМЗ огнеупорный набивной слой был удален до кирпичной кладки. Ее визуальное изучение показало, что в процессе эксплуатации мартеновской печи набивной слой, выполненный из словацких огнеупоров, подвергся износу. После отработки более 170 плавок был произведен горячий ремонт печи с подсыпкой таким же огнеупорным материалом. Поверхность подины после выпуска плавки была сравнительно ровной, без глубоких ям и рытвин, т. е. ее износ шел значительно более равномерно, чем с использованием периклазовой наварки. Прочность этого слоя была также значительно выше. В изломах верхних слоев пористость была равномерно распределена. На глубине 50-100 мм встречались также плоские линзы металла, но крупных «козлов» не было. Подина имела зональное строение различной протяженности. Первый слой сверху толщиной 15-20 мм имел черный цвет и повышенную пористость. Эта зона сформирована из остатков конечного шлака и износа материала подины. Второй слой толщиной 50-80 мм был плотным и практически не имел пор и включений металла. Третий слой толщиной 40-60 мм был более рыхлым и частично сваренным с поверхностью набивного слоя. В этом слое наблюдался рост кристаллов периклаза, отдельные зерна имели размеры 3-5 мм. Набивной слой от границы с наварным слоем на глубину 100-150 мм был плотным сваренным монолитом очень высокой прочности. Пробы. отобранные по высоте слоев, показали, что содержание диоксидов титана очень незначительно (<1%). В итоге износ такой подины протекал незначительно (в наварном слое скорость износа была несколько выше). Об этом свидетельствует содержание TiO<sub>2</sub>, концентрация которого была более высокой в верхних горизонтах, но значительно ниже, чем на периклазовой. Набивная подина обладала значительно меньшей фильтрующей способностью, чем наварная. В результате этого большинство легкоплавких соединений успевало всплыть в шлак. Об этом свидетельствует более высокая концентрация диоксидов титана (до 3-4%) в шлаке, чем в материалах подины. Таким образом, можно считать, что одной из основных причин относительно низкой стойкости подин ОАО ЧМЗ является использование в качестве твердых окислителей природно-легированных окатышей, содержащих титан. Замена их на обычные агломераты или окатыши, не содержащие TiO<sub>2</sub>, должна обеспечить более высокую стойкость подин мартеновских печей ОАО ЧМЗ.



### А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, Н. Н. Мартынов

Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы (МАНЭБ). Московское отделение

УДК 669.1:628.5

# ПУТИ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

еталлургия относится к наиболее материало-Меналлургия отпосится при виденности. Даже при использовании предварительно подготовленного сырья выход отходов соизмерим с количеством получаемого металла или превосходит его. В металлургическом переделе при производстве 1 т продукции из черного металла образуется 1-2 т твердых отходов. Сконцентрированные в отвалах, золо- и шламохранилищах, они формируют мощные техногенные образования, ухудшают экологическую обстановку регионов, загрязняя воздушное и водное пространство, отторгают из хозяйственного оборота сельскохозяйственные угодья и городские территории. До 1990-х годов техногенные образования считали в основном источниками экологической опасности. В настоящее время, когда природные сырьевые запасы истощаются, эти отходы представляют интерес для металлургических предприятий, так как содержат иногда до 70 % железа, марганца, легирующих металлов. Техногенные образования рассматриваются как источники сырья для производства различных видов продукции.

Следует отметить, что Россия обладает значительными ресурсами вторичного (техногенного) сырья, которые можно характеризовать как возобновляемые сырьевые, материальные и топливно-энергетические ресурсы. Объемы накопленных отходов в промышленности составляют около 80 млрд т, объемы их образования — 2,7 млрд т в год. Более 90 % промышленных отходов (после добычи и обогащения полезных ископаемых) представляют собой отходы металлургического производства, сосредоточенные в техногенных образованиях, и отходы, образуемые на всех металлургических предприятиях [1-4].

Мировой рынок услуг по переработке отходов оценивается в 20 млрд долл. США, годовые обороты ведущих мировых фирм исчисляются сотнями миллионов долларов или евро. Например, Франция — от 210 до 780 млн евро, США — от 150 до 730 млн долл., Нидерланды — 60-80 млн евро, Италия — 50 млн евро [5].

К приоритетным направлениям в природоохранной деятельности предприятий черной металлургии относятся сокращение выбросов в атмосферу и сбросов в водоемы, переработка отходов.

Уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду от структурных подразделений ОАО «Тулачермет» произошло в результате постоянной работы по реконструкции основных производственных процессов с внедрением малоотходных технологий и строительством природоохранных сооружений одновременно. На предприятии вложения средств на эти мероприятия увеличивались с каждым годом. В результате проведенных работ вредные выбросы в атмосферу сократились с 2001 по 2004 г. от 85,7 до 57,5 тыс. т (на 32,9 %). В 2004 г. на предприятии было реализовано 12 мероприятий, направленных на охрану атмосферного воздуха, и стоимость выполненных работ составила более 240 млн руб./год [6].

В ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (НТМК) ежегодно образуется около 2,6 млн т железосодержащих шламов, пылей, доменных и сталеплавильных шлаков, прокатной

Сталь. — 2008. — № 5. — С. 99-102.

#### Таблица 1. Объемы образования и использования отходов текущего производства НТМК

Отходы	Образовано, тыс. т/год	Продукция	Использовано и реа- лизовано, тыс. т/год
Доменный шлак текущего производства	1559	Гранулированный шлак, щебень, песок, металлопродукт, скрап	1080
Прокатный шлак (сварочный)	10,7	Дробленый шлак для доменных печей	10,7
Мартеновский шлак	263,6	То же	110
Конвертерный шлак	239	» »	15,8
Колошниковая пыль	112,4	Сухой порошок (43–47 % Fe <sub>общ</sub> )	112,4
Прокатная окалина	130,2	Зернистый материал	130,2
Окалина МНЛЗ	8,9	То же	8,9



Таблица 2. Объемы переработки и использования ранее о	складированных отходов НТМК
---	-----------------------------

Отходы	Переработано, тыс. т/год	Продукция	Использовано и реализо- вано, тыс. т/год
Отвальный сталеплавильный шлак	2106	Щебень, металлопродукт, щебеночно-песчаная смесь	856
Доменный и конвертерный шлам + ранее складированные шламы	199,4	Сухой мелкодисперсный порошок (47-52 % Fe <sub>общ</sub> )	130,3

окалины и др. [7]. Первичной переработке подвергаются все текущие шлаки, вторичной — более 60 % текущих шлаков с получением товарной продукции: гранулированного шлака, песка, щебня, сухого шлама (табл. 1). Кроме того, более 2 млн т сталеплавильных шлаков в год вывозится из отвала для переработки на дробильносортировочном комплексе с производством щебня всех фракций, скрапа и металлопродукта с содержанием железа 50–90 % (табл. 2).

До 2003 г. на НТМК была реализована программа реконструкции и развития, одобренная Правительством РФ. В результате реализации природоохранных мероприятий выбросы в атмосферу сократились на 178 тыс. т в год. Главная стратегическая цель новой программы развития комбината на 2003–2009 гг. — внедрение лучших научно-технических разработок и экологически безопасных технологий по всему металлургическому производству. Общий объем инвестиций составит около 663 млн долл. США. Планируется получить в 2009 г. по сравнению с 2003 и 2004 гг. следующие показатели [8]:

-	2003 г.	2004 г.	2009 г
Валовые выбросы, тыс. т	110,1	104,6	70,4
Удельные выбросы, кг/т стали	20,1	19,1	13,0

ОАО НТМК в итоговом рейтинге природопользователей РФ признано лучшим среди предприятий черной металлургии. Тем не менее инвестиционные затраты комбината при действующих нормативах ПДК России не могут быть эффективными по определению. Унаследованная еще от СССР жесткость природоохранных и санитарно-гигиенических актов РФ не обеспечена сегодняшним уровнем научно-технического развития и технологий. Это обстоятельство делает добросовестных природопользователей заложниками неоправданных материальных затрат и своеволия многочисленных структур госконтроля. Достаточно сравнить максимально-разовые ПДК загрязняющих веществ под факелом комбината, российских и международных [8]:

Загрязняющее вещество	ПДК под факелом НТМК, 2003 г., мг/м <sup>3</sup>	ПДК нас мест, РФ	селенных мг/м <sup>3</sup> Япония
Сернистый ангидрид	0,026	0,5	0,57
Диоксид азота	0,121	0,085	0,4

Сероводород	0,01	0,008	0,15
Фенол	0,019	0,01	0,84
Аммиак	0,137	0,2	0,76
Цианистый водород	0,016	0,01	0,2

ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) входит в число 18 крупнейших сталелитейных компаний мира и является лидером среди российских предприятий отрасли. В настоящее время в результате выполнения программы технического перевооружения на комбинате обновлено более 70 % производственных фондов, что дало возможность коренным образом изменить структуру производства и ослабить техногенное воздействие его на окружающую среду. Валовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу в 2005 г. по сравнению с 1990 г. сократились на 542 тыс. т в год, т. е. в 3 раза, а удельные — в 2,5 раза, от 65,2 до 25,6 кг/т металлопродукции.

На реконструкцию основных производственных фондов только за последние пять лет было израсходовано 43,53 млрд руб., в том числе на строительство природоохранных объектов 2,8 млрд руб. За это время построены и введены в эксплуатацию 54 новые пылегазоулавливающие установки с эффективностью очистки более 96 %, создан комплекс, который не только выпускает высококачественную продукцию, но и оказывает на окружающую среду существенно меньшее техногенное воздействие вследствие вывода из эксплуатации большей части устаревших и экологически вредных агрегатов.

В настоящее время природоохранный комплекс ММК состоит более чем из 400 пылегазоулавливающих установок различной мощности, из 50 водоочистных сооружений и систем оборотного водоснабжения, из 8 установок, перерабатывающих металлургические шлаки и вторичные ресурсы. На содержание этих объектов комбинат ежегодно расходует более 800 млн руб. Вкладывая значительные средства в охрану окружающей среды, комбинат стремится свести к минимуму негативное влияние на природу [9].

ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) — один из лидеров среди российских предприятий по объемам инвестиций в области повышения экологической безопасности



производства. Так, затраты на капитальное строительство природоохранных объектов, а также на ремонты и реконструкцию действующего оборудования только в 2003 г. составили более 700 млн руб. Проведена реконструкция коксовой батареи № 1, имевшей самые высокие выбросы вредных веществ на 1 т выпускаемой продукции. В результате модернизации нагревательной печи № 5 цеха горячей прокатки на 30 % уменьшились ежегодные выбросы оксидов азота, серы и углерода. После замены горелок на вращающихся печах обжига доломита в пять раз сократились ежегодные образования оксидов азота в огнеупорном производстве. Продолжается реконструкция водооборотного цикла предприятия, нацеленная на двукратное снижение сброса отработанных вод. При этом уже сегодня до 95 % всех выбросов составляют вещества, концентрация которых абсолютно безопасна для здоровья людей. На комбинате ежегодно образуется более 100 видов отходов производства общим объемом около 6 млн т. В этой связи проводятся масштабные природоохранные мероприятия по их переработке. С целью снижения валовых выбросов и сокращения концентрации в них веществ была принята «Программа технического перевооружения 0A0 НЛМК на 2000-2005 годы». На осуществление экологических мероприятий предприятием было выделено более 160 млн долл. США, что составляет 15-17 % всей стоимости программы технического перевооружения [10].

ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» (ОЭМК) — современное предприятие, работающее на основе технологии прямого восстановления железа с использованием природного газа и отличающееся минимальным негативным воздействием на окружающую среду среди предприятий отрасли. На комбинате практически отсутствуют выбросы в атмосферу фенолов, цианидов и других высокотоксичных веществ. Гидротранспорт железорудного концентрата исключает использование железнодорожного транспорта, операций погрузки и разгрузки. Процесс бесшумен и беспылен, легко поддается контролю, регулированию и автоматизации. Использование меж- и внутрицеховых закрытых конвейерных систем и специального автотранспорта позволяет исключить загрязнение окружающей среды при доставке сырья. На комбинате проводятся работы по строительству и модернизации оборудования. Введена в эксплуатацию установка по обезвоживанию шламов, что дает возможность повторно использовать их в технологии. Внедрение установки отмечено почетной грамотой германо-российского форума. Работает стан 350 с оборотным циклом водоснабжения, построен полигон для захоронения малоопасных и инертных отходов производства, который является единственным в области природоохранным сооружением такого масштаба [11].

Деятельность металлургических предприятий связана также и с потреблением огромных

Таблица 3. Основные показатели и	спользования водных ресурсо	в в черной металлургии, млн
м <sup>3</sup> [12]		

Показатель	1995 г.	1997 г	1999 г.	2001 г	2003 г.
Забрано воды из объектов	1995	1853	1659	1685	1427
В том числе из подземных источников	492	418	401	436	390
Использовано свежей воды	1501	1283	1160	1141	1031
В том числе пресной	1493	1278	1153	1135	_
Использовано пресной воды на нужды:					
производственные	1105	987	919	928	849
хозяйственно-питьевые	315	237	208	186	163
сельскохозяйственного водоснабжения	2	1,7	1,2	1,16	0,25
орошения	1,4	3,1	1,4	1,22	1,23
Сброшено сточных вод, в том числе:					
требующих очистки	852	756	715	769	647
нормативно-чистых	208	119	179	100	100
Из них:					
сброшено без очистки	155	152	204	256	628
нормативно-очищенных	603	65	16	17	_
недостаточно очищенных	94	539	495	496	19
Суммарный расход на цели водоснабжения	19300	17779	18155	19333	18901
Мощность очистных сооружений		1426	1189	1175	_



объемов воды. Наиболее крупные металлургические заводы строились вблизи рек, и водная их система работала по простой прямоточной схеме. В результате сточные воды после использования без очистки поступали в водоемы. Из табл. 3 следует, что использование свежей воды на производственные нужды на протяжении 1995-2003 гг. медленно сокращалось.

В связи с интенсивным проведением в последнее время мероприятий по техническому перевооружению предприятий черной металлургии стран СНГ, особенно России, возникла острая необходимость в значительном повышении технического уровня водного хозяйства, главным образом для сталеплавильного, прокатного, трубоэлектросварочного и трубопрокатного производств. Наряду с увеличением водопотребления и появлением новых видов сточных вод значительно ужесточились требования к качеству очищенной оборотной воды. Так, для потребителей цехов горячей прокатки содержание взвешенных веществ в оборотной воде уменьшено от 60-80 до 10-20 мг/л, общая жесткость в ряде случаев доведена до 1-2 вместо 5-8 мг/л.

Необходимо отметить, что основное стратегическое направление реконструкции осталось прежним, это создание замкнутых систем водного хозяйства (ЗС). Следует отметить, что на территории бывшего СССР было сооружено более 350 замкнутых систем на предприятиях и промышленных узлах. Длительное время эта работа, к сожалению, не велась, и некоторое оживление в данном направлении наблюдается в XXI в.

Технологические схемы обработки стоков и осадков в ЗС могут быть разнообразными, но в них как составные части должны применяться многофункциональные блок-модули, которые вошли в практику обработки производственных сточных вод [11].

В то же время требуется снизить удельные затраты, радикально сократить габариты очистных сооружений, обеспечить современный уровень их автоматизации, механизации и экологичности. Решение этих задач в значительной мере было достигнуто на основе создания компанией «Эко-Проект» отстойника-флокулятора — базового аппарата для очистки оборотных и сточных вод безреагентным методом при удельной гидравлической нагрузке 10–12 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Такие аппараты размещают в основных цехах рядом с технологическими агрегатами (оборотный цикл МНЛЗ Челябинского металлургического комбината, сортовых станов Магнитогорского металлургического комбината и др.). Требуемое качество очистки оборотной воды обеспечивается конструкцией отстойника-флокулятора, постоянно совершенствующейся на основе опыта применения в черной металлургии. Результаты работы компании «Эко-Проект» отмечены Национальной отраслевой премией «За укрепление безопасности России за 2006 г. в номинации «Снижение нагрузки на окружающую среду» [13].

Следует отметить, что если в 1990-е годы каких-либо новых решений по водному хозяйству было совершенно недостаточно, то в настоящее время положение дел меняется. Так, опыт ОАО «Северсталь» показывает, какие огромные резервы заложены в использовании сверхчистой воды в основной технологии. На ММК приступили к реальному переходу с сернокислотного на солянокислотное травление, что означает возможность создания замкнутого травильно-регенерационного комплекса без сбросов любых отходов в окружающую среду. На этом комбинате для обеспечения охлаждающей водой оборудования и агрегатов электросталеплавильного цеха (ЭСПЦ) и отвода шламовых стоков с машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) в системе водоснабжения цеха запланированы пять оборотных циклов, четыре из которых закрытого типа. Для очистки сточных вод грязного оборотного цикла предусмотрено использование существующего оборотного цикла водоснабжения газоочисток мартеновского цеха и вакуум-фильтрационной установки цеха рудообогатительной фабрики. Стоимость комплекса вновь введенных водоохранных объектов составляет более 720 млн руб. Ввод в эксплуатацию систем водоснабжения ЭСПЦ позволяет предотвратить потребление 240 млн м<sup>3</sup> технической воды в год и сброс загрязняющих веществ на 2850 т [14, 15].

В ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЗСМК) внедрена новая технология использования сточных вод после биохимической очистки на технологические нужды коксохимического производства (КХП), для чего был реализован проект подачи очищенных вод КХП на пылеулавливающее оборудование цехов, где ранее использовали техническую воду. В результате в настоящее время 90 % очищенной на биохимической установке сточной воды поступает в систему оборотного водоснабжения КХП. Внедрение этой технологии в оборотном цикле водоснабжения КХП позволило на 20 % повысить эффективность очистки отходящих газов от пыли, снизить выбросы коксовой и угольной пыли в атмосферу, а также на 1,8 млн м<sup>3</sup>/год сократить потребление технической воды.

Проведены интересные работы по маслосодержащим стокам и осадкам. На Выксунском металлургическом заводе внедрена принципиально новая технология обработки отработанных СОЖ



от экспандерного оборудования. На Нижне-Сергинском металлургическом заводе построен и функционирует блок обработки окалиномаслосодержащих стоков, позволяющий на новом современном оборудовании сделать систему водного хозяйства замкнутой.

На ряде предприятий разработаны мероприятия по охране водоемов и рациональному использованию водных ресурсов. Так, в ОАО «Тулачермет» рассматриваются основные направления деятельности по охране поверхностных и подземных вод: очистка сточных вод, сбрасываемых в водные объекты; повторное использование сточных вод в системах оборотного водоснабжения; развитие локальных систем оборотного водоснабжения; снижение техногенного воздействия на подземные воды.

Планируемые работы являются продолжением ранее выполненных. В 2003 г. реализованы мероприятия на сумму 24,4 млн руб., в ходе которых построены и отремонтированы 19 объектов водного хозяйства предприятия. При проведении комплекса работ по капитальному ремонту доменной печи № 3 была создана эффективная система ее охлаждения, включающая замкнутую систему охлаждения верхнего пояса шахты со строительством насосной станции химически очищенной воды — совместная разработка специалистов «Тулачермет» и Гипромеза. В 2004 г. выполнены семь мероприятий, направленных на охрану поверхностных и подземных вод, на сумму 19,9 млн руб. В этом же году продолжались работы по совершенствованию оборотных циклов. Был выполнен капитальный ремонт башенной градирни № 2, благодаря чему удалось обеспечить стабильный тепловой режим доменных печей, уменьшить объем забираемой речной воды и сбрасываемых сточных вод [6]. В результате постоянной работы ОАО «Трубная металлургическая компания» (ТМК) на протяжении последних лет удельные показатели использования природных вод в расчете на 1 т продукции имеют тенденцию к снижению. За 2005-2007 гг. этот показатель по очистке снизился на 5,5 %, а удельные объемы сбросов сократились по всем российским заводам компании на 13,4 % по сравнению с 2005 г. [16]. Список примеров можно продолжить. Важно, чтобы приобретенный положительный опыт в данном направлении был своевременно изучен и нашел широкое применение в металлургии.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Техногенное влияние на окружающую среду чаще всего негативно. Для совершенствования структуры народного хозяйства необходима действенная система экологических ограничений и регламентаций. В густонаселенных промышленных регионах к металлургическим предприятиям должны предъявляться повышенные требования по соблюдению санитарных и экологических норм. Во многих государствах проекты развития и модернизации металлургического производства уже проходят жесткий государственный контроль, что является важным стратегическим шагом для повышения конкурентоспособности и реализации перспектив развития металлургического производства.

В связи с интенсивным проведением мероприятий по техническому перевооружению предприятий отрасли возникла острая необходимость в значительном повышении технического уровня водного хозяйства, главным образом для прокатного, трубоэлектросварочного, трубопрокатного и сталеплавильного производств.

Природоохранная деятельность предприятий черной металлургии требует значительных ресурсов, но многие проблемы можно решать организационным путем, в связи с этим следует постоянно вести работу по совершенствованию существующей системы управления охраной окружающей среды. Необходимо внедрять систему экологического менеджмента, которая сертифицирована международным «Органом по сертификации систем менеджмента TUV CERT компании «RW TUV System GmbH» (Германия) на соответствие требованиям международного стандарта ISO 14001–2004 «Системы управления окружающей средой. Требования и руководство по применению».

Важнейшим элементом всей природоохранной деятельности, на наш взгляд, должно стать создание государственного экологического фонда, финансовые резервы которого пополняются за счет отчислений предприятий.

# Библиографический список

1. **Пыриков А. Н.** Экология и технический прогресс в черной металлургии // Экология и развитие общества : сб. тр. 8-й междунар. конф. — Санкт-Петербург : изд-во МАНЭБ, 2003. С. 92—93.

2. **Пыриков А. Н.**, **Черноусов П. И.** Современная экологическая обстановка в России // Экология и развитие общества : сб. тр. 9-й междунар. конф. — Санкт-Петербург : изд-во МАНЭБ, 2005. С. 254–256.

3. Пыриков А. Н., Лиходиевский А. В., Черноусов П. И. Состояние и перспективы технологии инженерной защиты окружающей среды // Печетрубостроение : тепловые режимы, конструкции, автоматизация и экология : сб. тр. 2-го междунар. конгресса. — Екатеринбург : изд-во УГТУ, 2006 С. 95–99.

4. Сорокин Ю. В., Смирнов Л. А., Шубина Л. А. Переработка и использование техногенных отходов на



предприятиях горно-металлургической отрасли // Сталь. 2005. № 6. С. 148-149.

5. **Девитайкин А. Г., Попов А. Н., Смолярен**ко В. Д. Управление инновациями в природоохранной сфере // Сталь. 2004. № 8. С. 102-105.

6. **Титов В. В.**, **Челиков И. А.**, **Новоселов А. М.** Природоохранная деятельность ОАО «Тулачермет» // Металлург. 2005. № 6. Спецвыпуск. С. 5-7.

7. **Рябов И. Р., Петренко Ю. П., Голов Г. В.** и др. Переработка техногенных отходов на НТМК // Сталь. 2005. № 6. С. 151–153.

8. *Кушнарев А. В., Чуканов В. Н.* Некоторые проблемы совершенствования законодательства об охране окружающей среды // Сталь. 2004. № 10. С. 91-94.

9. *Рашников В. Ф., Сеничев Г. С., Тахаутдинов Р. С.* и др. Природоохранная деятельность ОАО ММК // Сталь. 2007. № 2. С. 135–139.

10. **Франценюк Л. И., Присекина Н. А.** Гармонизация природоохранной работы с развитием промышленного производства в ОАО НЛМК // Металлург. 2007. № 7. С. 23-25. 11. **Щеглов В. Ф.** Природоохранная деятельность ОАО ОЭМК // Сталь. 2004. № 7. С. 97-99.

12. **Аксенов В. И., Архипова О. А., Сидорова И. А.** и др. Создание замкнутых систем водоснабжения металлургических предприятий // Сталь. 2005. № 9. С. 84-85.

13. *Галкин Ю. А.* Современные технологии и оборудование для очистки оборотных и сточных вод предприятий черной металлургии // Сталь. 2006. № 5. С. 131–133 (см. статью в № 3 за 2008 г.).

14. **Морозов А. А.**, **Дробный О. Ф.**, **Садыков Н. Х.** Сокращение выбросов вредных веществ при техническом перевооружении сталеплавильного производства ОАО ММК // Сталь. 2007. № 2. С. 140.

15. **Чумаков С. М.**, **Архипов Н. А.**, **Пыриков А. Н.** Некоторые результаты природоохранной деятельности ОАО «Северсталь» // Сталь. 1999. № 5. С. 83-84.

16. **Марченко Л. Г., Клачков А. А., Колдаева И. Л.** Социальная ответственность и системный подход к организации природоохранной деятельности ОАО ТМК // Сталь. 2007. № 7. С. 123–125.



# Д. г.-м. н. **Е. Н. Граменицкий¹,** к. т. н. **А. М. Батанова¹,** к. г.-м. н. **Т. И. Щёкина¹,** к. т. н. **В. П. Григорьев²,** д. т. н. **А. Н. Пыриков³, Е. А. Васин⁴, Б. Н. Григорьев⁵, А. В. Лиходиевский**⁵

<sup>1</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный институт стали и сплавов, Москва, Россия

<sup>3</sup> Международная академия наук экологии,

безопасности человека и природы, Москва, Россия

<sup>4</sup> ОАО «Чусовской металлургический завод», г. Чусовой Пермской обл., Россия

<sup>5</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.3.017:620.169.1:/669.183.211.36.043.1

# МЕХАНИЗМ ИЗНОСА ПЕРИКЛАЗОВОГО МАТЕРИАЛА В ПОДИНАХ МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧЕЙ<sup>\*</sup>

Представлены результаты минералого-петрографического исследования взаимодействия с металлургическими расплавами огнеупорного материала марки ППМ-85 производства ОАО «Комбинат «Магнезит». Выявлены закономерности изменения его фазового и химического составов и рассмотрен механизм износа в процессе эксплуатации в мартеновской печи.

Результаты минералого-петрографических исследований магнезиальных материалов, применяемых в подинах мартеновских печей, позволяют выявить закономерности изменения фазового и химического составов огнеупорных масс, подвергающихся химической коррозии при взаимодействии с металлургическими расплавами в процессе службы. В данной работе изучали механизм износа подин мартеновских печей в процессе службы при использовании для их набивки магнезиальных порошков марки ППМ-85 производства ОАО «Комбинат «Магнезит». Ранее были изучены магнезито-доломитовые массы марок Ankerharth [1] и Jehearth [2] зарубежного производства.

Материал ППМ-85 исследовали до и после эксплуатации в подине мартеновской печи ОАО «Чусовской металлургический завод». Для этой цели были использованы методы оптической и электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального (микрозондового), силикатного и рентгенофазового анализов. Для изучения образовавшейся в огнеупорном материале подины реакционной колонки взаимодействия использовали методику, разработанную для метасоматических природных процессов [3] и процессов магматического замещения пород магматическими расплавами [4].

Исходная масса ППМ-85 (ГОСТ 24862) на основе обожженного магнезита представляет со-

бой светло-серый порошок с преобладающим размером зерен десятые доли миллиметра (образец М32); 20-30 % объема порошка составляют куски разного размера (до 8 мм), сложенные агрегатами зерен периклаза, спеченных в плотную крепкую массу и сцементированных кальциевыми силикатами. По данным рентгенофазового анализа пробы разных фракций исходная масса состоит из 84 % периклаза и 16 % рентгеноаморфного вещества. Отдельные рефлексы идентифицируются как принадлежащие трех- и двухкальциевому силикатам. Методом силикатного анализа был определен валовой химический состав средней пробы, отобранной из материала разных фракций (табл. 1). На этот анализ опирались при сравнении с данными состава материала после службы. Методом локального рентгеноспектрального анализа были изучены фазовый и валовой химический составы крупных фрагментов размерами 3-5 мм (табл. 1, 2).

По данным электронной микроскопии периклаз исходного материала представлен агрегатами полигональных зерен (рис. 1, *a*) размерами 0,5–2,0 мм (преобладающий размер 0,1 мм) и имеет устойчивый коэффициент железистости 0,03. Связующая масса в виде прожилковидных полосок шириной до 0,1 мм состоит из кристаллов двухкальциевого силиката и скелетных — кальциевого титаната (перовскита), образующих характерные срастания. В составе двухкальциевого силиката 10–12 % Са замещены Mg; кроме того, в нем постоянно присутствуют примеси Ti, Al и Fe. В составе перовскитовой фазы 10 % титана заме

Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 47–53.

<sup>\*</sup> В работе принимали участие Т. А. Курбыко, В. А. Решетников, М. Р. Ярмухаметов, М. Ю. Чирков.



щены на Al; кроме того, она содержит примеси Si, Mg и Fe.

Из табл. 1 следует, что по данным валового силикатного анализа в средней пробе исходного материала содержится больше SiO<sub>2</sub>, но меньше оксидов железа, чем в крупных фрагментах. Это указывает на неоднородность минерального состава разных фракций исходного материала. Материал, исследуемый обоими методами анализа, значительно отличается от принятого стандартного [5] в сторону увеличения содержания SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, что может сказаться на стойкости огнеупора.

Воздействие металлургического расплава на огнеупорную массу изучали на образцах M24 и M27. Оба образца были отобраны из подины металлургической печи; в их поперечном сечении явно прослеживается образование зон. По мере возрастания интенсивности изменения материал приобретает все более темную серую окраску.

Удаленная от контакта с расплавом зона 1 имеет плотное сложение — от мелко- до среднезернистого. На фоне бледно-желтого цвета видны светло-серые пятна размерами 0,5–2,0 мм. Пятнистое сложение особенно характерно для образца M24, в котором отдельные пятна достигают в поперечнике 10 мм. Зона 2 мощностью 7–8 мм серого цвета, на фоне которого выделяются светло-серые участки обломочной формы (1–3 мм), благодаря чему материал приобретает брекчиевидное строение. Зона 3 мощностью 3 мм выделяется благодаря резкому уменьшению размеров обломков в брекчиевидной текстуре; в остальном она выглядит так же, как и зона 2. Зона 4, расположенная по краю образца, непосредственно контактировавшего с расплавами металла и шлака, имеет вид темно-серой (до черной) корки, мощность которой меняется от долей миллиметра до 2,5 мм.

Микроструктурные особенности зон 1, 2 и 3 настолько близки, что границы, столь хорошо видимые в образце макроскопически, слабо проявляются под микроскопом. На рис. 1, *б* показан общий вид структуры зоны 2. Во всех трех зонах многоугольные или слегка округленные агрегаты зерен периклаза сцементированы основной массой, состоящей из более мелких зерен периклаза, силикатов и алюминатов кальция, а также титанистой фазы. Размеры агрегатов периклаза от 0,1 до 2,0 мм, зерен периклаза в агрегатах — в среднем около 0,15 мм, выделений в основной массе от первых микрон до 0,1 мм.

Химические изменения составов зон 1, 2 и 3 (см. табл. 1) сводятся в основном к выносу из последовательных зон оксида магния, приводящему к относительному обогащению материала оксидами Са, Si, Fe и Al (рис. 2). Изменение содержания MgO приводит к некоторому уменьшению количества периклаза — главной фазы во всех трех зонах; его состав почти не меняется. Некомпенсированный вынос MgO приводит к возрастанию пористости, которое заметно по мере увеличения интенсивности преобразования материала. Возрастание содержания других оксидов сказывается только на основной массе.

Периклаз с 1-3 % вюститовой составляющей (см. табл. 2) прослеживается во всех трех зонах. В

Таблица 1. Валовыи химическии состав исходной огнеупорной массы ППМ-85 до службы (об-
разец МЗ2) и после службы по зонам колонки взаимодействия с металлургическим распла-
вом (образец М27)

Показатели	M27*1						M32		
Зона	4	3-4	3	2		1		по данным анализа	
Расстояние от контакта с расплавом <i>l</i> , мм	0-0,5	0,5-2,5	2,5-5,0	5-10	10-14	14-50	стандарт- ный [5]	микро- зондового	сили- катного
Массовая доля, %:									
$SiO_2$	3,63	1,97	2,71	1,40	1,69	4,66	3,29	3,60	7,72
$TiO_2$	1,80	1,03	0,73	0,71	0,43	_	_	2,10	1,22
$Al_2O_3$	4,70	3,41	5,30	5,87	4,18	0,36	2,64	5,40	5,22
$Fe_2O_3$	_	_	_	_	_	_	1,14	_	1,96
FeO	25,40	16,26	2,59	2,20	2,51	2,08	_	4,24	0,21
MnO	0,64	0,39	_	_	_	_	_	0,18	0,10
MgO	47,52	68,34	81,21	81,20	85,62	89,82	84,25	77,00	75,96
CaO	16,81	8,60	7,46	6,99	5,57	3,08	8,68	7,48	7,61
$CaO/SiO_2^{*2}$	4,96	4,68	2,95	5,35	3,53	0,71	2,83	2,23	1,06

<sup>\*2</sup> Содержания CaO и SiO<sub>2</sub> взяты в молярных процентах.



отличие от исходной смеси в зонах 1 и 2 вместо  $C_2S$  появляется мервинит  $Ca_3MgSi_2O_8$  (рис. 1, *в*, *г*). Его образование связано с более низким содержанием в зоне кальция, недостаточным для связыва-

ния кремнезема в C<sub>2</sub>S. В зоне 3 выделяется C<sub>3</sub>S. В зонах 1, 2 и 3 присутствуют двух- и трехкальциевый алюминаты (см. табл. 2), для которых характерны заметные примеси Si, Mg, Ti, Fe, Na.

# Таблица 2. Кристаллохимические формулы фаз исходного огнеупора ППМ-85 до службы (образец М32) и после службы по зонам колонки взаимодействия с металлургическим расплавом (образец М27)\*

Зона	<i>l,</i> мм	Фаза	f	Состав фаз		
Образец М-32						
0	>35	Per	0,03	$(Mg_{0,96}Fe_{0,03})_{0,99}O$		
		Prv		$(Ca_{1,02}Mg_{0,02})_{1,04}(Ti_{0,88}Al_{0,09}Fe_{0,01}Si_{0,02})_{1,0}O_3$		
		$C_2S$		$(Ca_{1,82}Mg_{0,23})_{2,05}(Si_{0,97}Al_{0,01}Ti_{0,01}Fe_{0,01})_{1,0}O_4$		
			Образе	ец <i>М</i> -27		
1	25	Per (ц)		$(Mg_{1,02}Al_{0,05}Fe_{0,01})_{1,08}O$		
		Per (ĸ)		$(Mg_{1,03}Al_{0,002}Fe_{0,01})_{1,06}O$		
		$C_3MS_2$		$Ca_{2,76}Mg_{0,94}(Si_{1,88}P_{0,01})_{1,89}O_8$		
	18	Per (ц)	0,01	$(Mg_{1,01}Fe_{0,01})_{1,02}O$		
		$C_3MS_2$		$Ca_{2,80}Mg_{0,94}(Si_{1,87}Ti_{0,01}P_{0,01})_{1,89}O_8$		
	20	C <sub>3</sub> A		$(Ca_{2,72}Mg_{0,02}Na_{0,05})_{2,79}(Al_{1,73}Ti_{0,02}Fe_{0,02}Si_{0,09})_{1,86}O_6$		
		$C_3(ATF)$		$(Ca_{2,63}Mg_{0,08})_{2,71}(Al_{0,96}Ti_{0,76}Fe_{0,23}Si_{0,02})_{1,97}O_6$		
	15	Per	0,03	$(Mg_{0,98}Fe_{0,03})_{1,01}O$		
		$C_2A$		$(Ca_{1,71}Mg_{0,02}Na_{0,06})_{1,79}(Al_{2,01}Fe_{0,02})_{2,03}O_5$		
		C <sub>3</sub> (ATF)		$(Ca_{2,58}Mg_{0,09})_{2,67}(Al_{0,93}Ti_{0,78}Fe_{0,15}Si_{0,03})_{1,89}O_6$		
2	10-14	Per	0,04	$(Mg_{0,98}Fe_{0,04})_{1,02}O$		
		$C_2A$		$(Ca_{3,01}Mg_{0,03}Na_{0,03})_{3,07}(Al_{1,98}Ti_{0,01}Fe_{0,03}Si_{0,08})_{2,10}O_6$		
		C <sub>3</sub> (ATF)		$(Ca_{2,40}Mg_{0,06})_{2,46}(Al_{0,83}Ti_{0,65}Fe_{0,27}Si_{0,04})_{1,79}O_6$		
	5-10	Per	0,03	$(Mg_{0,99}Fe_{0,03})_{1,02}O$		
		C <sub>3</sub> A		$(Ca_{2,78}Mg_{0,02})_{2,80}(Al_{1,79}Ti_{0,20}Si_{0,08}Fe_{0,01})_{2,08}O_6$		
		C <sub>3</sub> (ATF)		$(Ca_{2,62}Mg_{0,07})_{2,69}(Al_{1,01}Ti_{0,69}Fe_{0,23}Si_{0,02})_{1,95}O_6$		
		$C_3MS_2$		$(Ca_{2,96}Na_{0,02})_{2,98}Mg_{1,00}(Si_{1,94}Al_{0,02}P_{0,02})_{1,98}O_8$		
3	2,5-5,0	Per (ц)	0,01	$(Mg_{1,01}Fe_{0,01})_{1,02}O$		
		Per (ĸ)	0,04	$(Mg_{0,98}Ca_{0,001}Fe_{0,044})_{1,02}O$		
		C(TAF)		$(Ca_{1,03}Mg_{0,05})_{1,08}(Al_{0,44}Ti_{0,43}Fe_{0,18}Si_{0,01})_{1,06}O_3$		
		$C_2A$		$(Ca_{1,62}Mg_{0,02}Na_{0,02})_{1,68}(Al_{1,92}Fe_{0,04})_{1,96}O_5$		
		$C_3S$		$(Ca_{2,36}Mg_{0,34})_{2,70}(Si_{1,09}Al_{0,02}Fe_{0,01}Ti_{0,02})_{1,14}O_5$		
4-2	0,5-2,5	Per (ц)	0,04	$(Mg_{0,98}Fe_{0,04})_{1,02}O$		
		Per (ĸ)	0,17	$(Mg_{0,85}Fe_{0,17})_{1,03}O$		
		$C_4AF$		$(Ca_{4,18}Mg_{0,25})_{4,43}(Al_{1,88}Si_{0,05})_{1,93}(Fe_{1,42}Ti_{0,46})_{1,88}O_{10}$		
		$C_3S$		$(Ca_{3,07}Mg_{0,04}Mn_{0,01}Na_{0,04})_{3,16}(Si_{0,97}Al_{0,09}Ti_{0,05}P_{0,01})_{1,12}O_5$		
		$C_2S$		$(Ca_{1,97}Na_{0,02})_{1,99}(Si_{0,90}Al_{0,03}Ti_{0,03}Fe_{0,02}P_{0,01})_{0,99}O_4$		
4-1	0-0,5	Per	0,19	$(Mg_{0,84}Mn_{0,01}Fe_{0,20})_{1,05}O$		
		$C_4AF$		$(Ca_{3,91}Mg_{0,26})_{4,17}Al_{1,71}(Fe_{1,37}Ti_{0,48}Si_{0,05})_{1,90}O_{10}$		
		$C_4AF$		$(Ca_{3,94}Mg_{0,28})_{4,22}Al_{1,70}(Fe_{1,33}Ti_{0,58}Si_{0,05})_{1,96}O_{10}$		
		$C_2S$		$(Ca_{1,97}Mg_{0,02}Na_{0,01})_2(Si_{0,89}Al_{0,04}Ti_{0,03}Fe_{0,02})_1O_4$		

\* *l* — расстояние от контакта с расплавом; *f* — коэффициент железистости, Fe/(Mg + Fe); Per — периклаз в центральной (ц) и краевой зоне (к); C<sub>2</sub>S — двухкальциевый силикат; C<sub>3</sub>S — трехкальциевый силикат; C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> — мервинит; C<sub>2</sub>A — двухкальциевый алюминат; C<sub>3</sub>A — трехкальциевый алюминат; Prv — перовскит; C<sub>3</sub>(ATF) — титан-, железосодержащий трехкальциевый алюминат; C(TAF) — перовскитоподобная фаза с Al и Fe; C<sub>4</sub>AF (Ti-содержащий) браунмиллерит.




**Рис. 1.** Структура и фазовый состав периклазового огнеупора ППМ-85 до (образец M32) и после (образцы M27, M24) службы (изображение в обратно рассеянных электронах BSE на электронном микроскопе CAMSCAN 4DV): *a* — агрегатные обломки зерен периклаза, скрепленные C<sub>2</sub>S и перовскитоподобной фазой в исходном огнеупоре; *б* — общий вид брекчиевидной структуры зоны 2 (M27): крупные агрегаты зерен периклаза, сцементированные основной массой, состоящей из силикатов, алюминатов кальция, титанистой фазы и мелких зерен периклаза; *в* — характерные срастания мервинита (серого цвета, BSE) и перовскитоподобной фазы (светло-серого цвета, BSE) в интерстициях между зернами периклаза в зоне 1 (M24); *г* — эвтектоидная структура совместных выделений мервинита (светло-серого цвета, BSE) и перовскитоподобной фазы (белого цвета, BSE) между зернами периклаза в зоне 1 (M24);

Особенностью образовавшейся реакционной колонки является присутствие титансодержащей фазы в каждой реакционной зоне образцов подины. В зонах 1 и 2 фаза с титаном представлена трехкальциевым Fe-, Ti-содержащим алюминатом с формулой (Ca<sub>2,6</sub>Mg<sub>0,1</sub>)<sub>2,7</sub>(Al<sub>1,0</sub>Ti<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,2</sub>)<sub>1,9</sub>O<sub>6</sub>, обозначаемым C<sub>3</sub>(ATF). Он находится в срастаниях с трехкальциевым алюминатом (рис. 3). На электронно-микроскопических снимках титанистая фаза отличается от окружающих ее фаз ярким, почти белым цветом. В шлифах этот минерал имеет узкопризматическую или игольчатую форму,

плеохроизм  $N_g > N_p$  в желтых и коричневых тонах, высокие показатели преломления и повышенное двупреломление. В зоне 3 состав титансодержащей фазы в отличие от титансодержащих алюминатов зоны 2 становится ближе к перовскиту и содержит почти равные количества Al и Ti. Положение титансодержащих фаз в микроструктуре материала в срастании с кальциевыми алюминатами (рис. 4) и силикатами (см. рис. 1, *г*), а также известные данные по диаграммам состояния близких систем CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] и CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [7, 8] позволяют предполо-





Рис. 2. Изменение содержания оксидов главных элементов по зонам реакционной колонки по мере приближения к контакту огнеупорного материала с металлургическими расплавами: *a* — уменьшение содержания MgO и увеличение FeO, CaO и CaO/SiO<sub>2</sub>; *б* — увеличение содержания TiO<sub>2</sub> и сложное поведение SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Рис. 3. Эвтектическая структура связующей массы, образованная игольчатыми кристаллами титан- и железосодержащего алюмината C<sub>3</sub>(ATF) и выделениями C<sub>3</sub>A в зоне 2 (M27)

жить выделение этих фаз в огнеупорном материале из эвтектического расплава, образовавшегося в условиях металлургического процесса. Появление такого расплава приводит к уменьшению стойкости огнеупорного материала.

Зона 4 четко выделяется по исчезновению реликтовой обломочной брекчиевидной текстуры, резкому изменению фазового состава, увеличению железистости материала. Присутствие небольших реликтовых участков агрегатов периклазо-



Рис. 4. Эвтектическая структура связующей массы перовскитоподобной фазы C(TAF) и C<sub>2</sub>A в зоне 3 (M27)



Рис. 5. Реликтовые зерна периклаза в светло-серой неоднородной массе Ті-содержащего браунмиллерита C<sub>4</sub>AF и округлых кристаллов C<sub>2</sub>S в рабочей зоне 4. Оттенки серого цвета (BSE) отражают небольшие различия в соотношениях Fe и Ti в браунмиллерите; видны крупные поры, образовавшиеся в процессе замещения огнеупора расплавом

вых зерен с извилистыми, плавными очертаниями (рис. 5) не оставляет сомнений в том, что зона образовалась путем замещения исходной огнеупорной массы. По сравнению с предыдущими зонами происходит значительный привнос железа и кальция на фоне продолжающегося выноса магния. В начале этой зоны периклаз приобретает зональное строение с образованием более железистой каймы (см. табл. 2). С приближением к контакту с расплавом металла и шлака количество периклаза в этой зоне убывает, а зональность зерен исчезает. Периклаз содержит уже 19-20 % вюститовой составляющей. Вместо кальциевых алюминатов и C<sub>3</sub>S, так же как в исходной массе и передовых зонах (наименее измененных), образуется C<sub>2</sub>S (~8%) с содержанием в нем примесей Mg, Na, Al, Ti, Fe. Развитие C<sub>2</sub>S происходит на фоне привноса кальция, который входит в преобладающую (~50 %) в этой зоне смесь двух близких по составу фаз, содержащих Са, Fe, Al и Ti. Более светлая фаза (BSE, см. рис. 5) с большим содержа-



нием титана обычно в виде незакономерных участков включена в другую, более железистую. Расчет (см. табл. 2) дает стехиометрические отношения, ближе всего соответствующие Ti-содержащему браунмиллериту Ca<sub>4</sub>(Fe, Ti)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>10</sub>; около 30 % позиции железа в нем занято титаном. Следует отметить, что около 7 % кальция в этой фазе замещены магнием. По морфологии они представляют собой закаленный расплав (закалочные кристаллы или смесь их со стеклом), образовавшийся на месте огнеупора. Состав браунмиллерита плавится при 1415 °C, а титан, вероятно, еще снижает эту температуру. Привнос титана осуществляется из металлургического расплава, хотя и в исходном материале также содержится около 1 % диоксида титана. Главным источником TiO<sub>2</sub> являются качканарские окатыши, которые в ОАО «Чусовской металлургический завод» постоянно применяют вместо железной руды в качестве твердых окислителей.

Таким образом, результаты исследований материала ППМ-85 показали, что в процессе службы масса спеклась и претерпела реакционные изменения с образованием зональности замещения. Механизм ее образования — диффузионное взаимодействие. Выделены 4 зоны, различающиеся химическим и фазовым составами. В последовательных зонах с 1 по 4 по сравнению с исходной массой происходит вынос магния (см. рис. 2, а), а в зоне 4 — еще и привнос железа и кальция (см. рис. 2, б). В зоне 1 появляются алюминаты кальция. В зоне 2 устойчив С<sub>3</sub>А, а в зоне 3 — С<sub>2</sub>А. Силикаты кальция присутствуют во всех зонах: в виде C<sub>2</sub>S в нулевой зоне (исходном материале) и в зоне 4, мервинита — в зонах 1 и 2 и в виде C<sub>3</sub>S — в зоне 3. По всей колонке устойчив периклаз с коэффициентом железистости 0,03, а в зоне 4 он повышается до 0,2.

Присутствие во всех зонах, включая исходную массу, титансодержащих фаз отличает приведенную колонку взаимодействия огнеупора с расплавом от ранее изученных колонок [1, 2], где Ті был примесным элементом. В нулевой зоне состав титанистой фазы близок к стехиометрии перовскита; при возрастании интенсивности процесса титанистая фаза становится все более глиноземистой. В зоне наиболее интенсивного изменения огнеупора титан входит в состав фаз, наиболее близких по стехиометрии к браунмиллериту и рассматриваемых как закаленный расплав.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования касались износа огнеупоров в результате коррозии, вызванной химическим взаимодействием огнеупорного материала с расплавами металла и шлака. Главный результат — обнаружение зональности, закономерно возникающей во всех местах подины ванны металлургической печи. Колонки, возникающие в огнеупорных материалах, подчиняются главным положениям теории диффузионной зональности Д. С. Коржинского [3]. Характерна однотипность зональности, развивающейся в огнеупорном материале. Суть ее состоит в изменении химического состава огнеупора в твердом состоянии в результате взаимной диффузии компонентов из двух контрастных по составу сред и соответственно закономерной смене по колонке взаимодействия парагенезисов минералов (фаз) по мере приближения от нижней части подины к границе огнеупор – расплав. На снижение огнеупорности, химической стойкости и механической прочности огнеупорных масс в процессе службы влияет прежде всего появление в рабочей зоне колонки расплава. Вынос из огнеупора MgO, относительное обогащение, а частично, видимо, и привнос оксидов железа, кальция, алюминия, кремния, титана и других приводит к такому изменению химического состава материала, при котором достигаются температурные минимумы на ликвидусе. Поскольку температура процесса (~1600 °C) выше этих минимумов, материал состоит из смеси кристаллов и расплава. Признаками образования характерных минералов рабочей зоны в условиях субликвидуса являются приводимые в справочниках их температуры плавления. Так, у мервинита она составляет 1598 °C, трехкальциевого алюмината 1535 °C, браунмиллерита 1415 °С и др. Изоморфное вхождение TiO<sub>2</sub> в образующиеся фазы (при содержании их в металлургическом расплаве в количестве более 2 %) делает их более легкоплавкими [8]. Это вполне может служить главной из основных причин снижения огнеупорности и стойкости подины печи. Последующая кристаллизация из образовавшегося расплава обусловливает скелетную форму кристаллов. Подобное закалочное происхождение предполагается для парагенезисов минералов перовскитоподобные фазы — двухкальциевый, трехкальциевый силикат или мервинит; трехкальциевый алюминат — минералы, близкие по составу к браунмиллериту, и др.

Образование расплава происходило по механизму замещения, о чем свидетельствуют приведенные микроструктурные особенности. Образующийся расплав не может быть отождествлен с воздействующими расплавами ни шлака, ни тем более металла, а его формирование — с «пропиткой» огнеупора. Процесс развития расплава по твердым фазам в тыловой части колонки (расплавное замещение) связан с изменением химического состава материала и принципиально отличен от плавления. Непосредственные наблюде-



ния показывают, что образующийся расплав способен отжиматься от кристаллов и течь. Это приводит к его сегрегации в виде полос, капель в рабочей зоне и жил выполнения в менее измененных частях огнеупора. Уменьшение объема расплава связано с интенсивным и некомпенсированным выносом MgO. Оно приводит к формированию крупных пор и каверн, которые располагаются вдоль плоскостей, параллельных первичному контакту огнеупора с расплавом и границам реакционной зональности.

Диффузионное взаимодействие расплавов с огнеупорами принято называть химической коррозией. Возникновение расплава при интенсивном развитии коррозии заставляет пересмотреть ее роль как фактора разрушения огнеупора. Само наличие расплава и появление пор и каверн облегчают процессы эрозии приконтактных частей огнеупора движущимся расплавом металла или шлака. Проникновение расплава по трещинам способствует отваливанию кусков огнеупора при температурных ударах.

Новообразованные фазы (синтетические минералы) техногенного происхождения, образующиеся при диффузионном взаимодействии огнеупора с расплавами стали и шлака, представляют интерес в качестве примера ранее не изученных изоморфных замещений в известных минералах группы кальциевых ферритов, алюминатов и силикатов. Имеется в виду изоморфизм Al, Ti и Fe в алюминатах и алюмоферрите кальция, частичное замещение кальция магнием в силикатах кальция и замещение титана алюминием и железом в титанатах кальция.

Присутствие двухкальциевого силиката в огнеупоре, по-видимому, не оказывает существенного влияния на его устойчивость. Было показано, что Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> присутствует в самой близкой к контакту с металлургическим расплавом зоне. В приконтактной зоне (шлаковой корочке) он составляет 5-8 % и находится в парагенезисе с алюмоферритами кальция. В рассматриваемом огнеупоре соотношение CaO/SiO2 имеет достаточно высокое значение, что говорит о понижении содержания кремния и увеличении кальция в процессе взаимодействия. Вероятно, что Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> кристаллизовался из расплава в процессе работы печи совместно с железосодержащими фазами. Во многих образцах в составе Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> были обнаружены доли процента фосфора и магний, которые, как известно, способствуют его кристаллохимической стабилизации.

## Библиографический список

1. Щёкина, Т. И. Использование магнезиально-доломитовых масс для подин сталеплавильных агрегатов и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. І. Исследование огнеупорных материалов марки Ankerharth / Т. И. Щёкина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 45-54.

**Shchekina**, **T. I.** Use of Magnesian-Dolomite Mixtures in Steel-Melting Furnace Hearths and the Mechanism of Their Wear in Service. 1. Stady of Ankerharth Refractories / *T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskii, A. M. Batanova, T. I. Kurbyko, A. V. Likhodievskii, and A. N. Pyrikov* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 6. — P. 363–372.

2. Щёкина, Т. И. Использование магнезиально-доломитовых масс для подин сталеплавильных агрегатов и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. II. Исследование огнеупорной массы марки Jehearth / Т. И. Щёкина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.]// Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 31-41.

**Shchekina**, **T. I.** Use of Magnesian-Dolomite Mixtures in Steel-Melting Furnace Hearths and the Mechanism of Their Wear in Service. 2. Stady of Jehearth Refractory Mixture / *T. I. Shchekina*, *E. N. Gramenitskii*, *A. M. Batanova*, *T. I. Kurbyko*, *A. V. Likhodievskii*, *B. N. Grigor'ev*, *A. N. Pyrikov*, *O. Sheshevichka*, and *R. Gazhur* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, Ne 6. — P. 317–325.

3. **Коржинский, Д. С.** Теория метасоматической зональности / Д. С. Коржинский. — М. : Наука, 1982. — С. 104.

4. **Граменицкий, Е. Н.** Механизмы процессов ассимиляции и магматического замещения / Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова, Т. И. Щёкина // Известия РАЕН. Секция наук о Земле. — 2002. — Вып. 8. — С. 50-63.

5. **Нагорный, А. П.** Стабилизация работы элементов футеровки рабочего пространства мартеновских печей / А. П. Нагорный, О. В. Носоченко, А. И. Травничев [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 36-39.

6. **Белянкин, Д. С.** Физико-химические системы силикатной технологии / Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. — М. : Промстройиздат, 1954. — С. 37.

7. Диаграммы фазовых равновесий. Справочник «Минералы». Вып. 1. — М. : Наука, 1974. — С. 161, 213.

8. Атлас шлаков ; под ред. *И. С. Куликова.* — М. : Металлургия, 1985. ■

Получено 30.06.08 © Е.Н.Граменицкий, А.М.Батанова, Т.И.Щёкина, В.П.Григорьев, А.Н.Пыриков, Е.А.Васин, Б.Н.Григорьев, А.В.Лиходиевский, 2008 г.



<sup>1</sup>Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», Москва, Россия <sup>2</sup>ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

#### УДК 669.162.212

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ НАИБОЛЕЕ НАГРУЖЕННЫХ УЧАСТКОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Срок службы доменной печи в основном определяется состоянием футеровки горна и лещади. Рассмотрены современные требования к ней на примере самых мощных доменных печей мира: № 5 полезным объемом 5580 м<sup>3</sup> (ОАО «Северсталь», г. Череповец, Россия) и № 2 внутренним объемом 5775 м<sup>3</sup> (Nippon Steel Corporation, Оита, Япония). Предложено при сравнении качества огнеупоров помимо традиционных свойств учитывать минералогический (фазовый) критерий термоустойчивости оксидов — термоэнергоплотность.

Ключевые слова: доменная печь, футеровка, огнеупоры, свойства, состав.

**И** з оценки перспективного состояния доменно-го производства в России и в мире следует, что доменная печь, как основной металлургический агрегат, будет функционировать и в XXI веке. Для обеспечения высокой производительности и нормального хода доменной печи важно контролировать состояние ее футеровки. Футеровку выполняют из разных огнеупорных материалов, получаемых с использованием различных оксидов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. [1–5]. В зависимости от характера физико-химической среды в той или иной части печи применяются разные огнеупоры. Так, шахту, горн и верхнюю часть лещади печи футеруют высокоглиноземистыми блоками. В последние годы широкое распространение получила операция торкретирования. Она выполняется для нанесения бетонных масс в качестве защиты холодильников доменной печи от температурных и механических воздействий.

В доменной печи шихтовые материалы и газы движутся в противотоке, оказывая истирающее и размывающее воздействие на футеровку. Различные зоны доменной печи характеризуются следующими условиями:

верхняя половина шахты — непрерывное движение шихты, воздействие сажистого углерода и цинка;

нижняя половина шахты — взаимодействие кладки с первичными железистыми шлаками, воздействие цинка и соединений щелочных металлов;

распар — движение материалов и газов, воздействие цинка и соединений щелочных металлов;

заплечики — повышенная температура среды, непрерывное движение чугуна и кокса, хими-

ческая активность шлаков, давление шихты и газов;

горн — максимальная температура среды, непрерывное движение жидких продуктов, химическая активность продуктов плавки и газов;

лещадь — высокие температура и давление жидких продуктов и газов.

Основное влияние на стойкость огнеупоров горна и лещади оказывают высокая температура среды, давление жидких продуктов плавки и их химическая активность, в верхних областях низа шахты — механическое действие газов и материалов, химическая активность первичных и промежуточных шлаков, цинка и соединений щелочных металлов.

Для зоны горна важными свойствами футеровки являются теплопроводность, пористость и износостойкость. Поэтому в нижней части лещади применяют материалы с высокой теплопроводностью: углеродистые, графитовые, карбидкремниевые. Графитовые огнеупоры препятствуют проникновению жидкого чугуна в футеровку уже в ее верхнем слое. Жидкий чугун находится в контакте с керамической кладкой, которая предохраняет углеродистые блоки от абразивного воздействия движущихся жидкого металла и шлаков. Износ стен горна в основном происходит за счет чрезмерной толщины стен, вследствие недостаточного размера зазоров, компенсирующих термическое расширение, и неудовлетворительного качества материала. Термическое расслаивание и растрескивание горячей поверхности стенки начинается под действием высокой температуры, поэтому предусмотрена компенсация температурных деформаций по горизонтальному сечению. Для предотвращения проникновения щелочей и цинка в кладку увеличивают размеры углеродистых блоков, уменьшают их теплопро-

Новые огнеупоры. — 2009. — № 2. — С. 3-6.



водность, вследствие чего меньше охлаждается кожух. В результате температура углеродистых блоков возрастает, а следовательно, возрастают тепловые напряжения.

Срок эксплуатации доменной печи в основном определяется состоянием футеровки горна и лещади, подверженной наибольшему износу под воздействием расплавленных чугуна и шлака. На длительность кампании доменной печи влияет также состояние футеровки шахты и заплечиков, подверженной воздействию первичных шлаков, щелочей и цинка.

На самых мощных доменных печах мира — № 5 ОАО «Северсталь», г. Череповец, Россия, полезным объемом 5580 м<sup>3</sup> и № 2 Nippon Steel Corporation (NSC), Оита, Япония, полезным объемом 5775 м<sup>3</sup>, работающих с высокой производительностью (табл. 1), установлены наиболее качественные огнеупоры [2, 4]. После первой реконструкции доменной печи № 2, Оита, был увеличен ее внутренний объем на 175 м<sup>3</sup>. Это произошло за счет увеличения высоты заплечиков на 0,675 м, диаметра горна и распара на 0,6 м. Число чугунных леток уменьшилось на одну. После второй реконструкции печи ее объем был увеличен на 530 м<sup>3</sup> за счет увеличения высоты распара на 0,7 м и колошника на 0,025 м, диаметра колошника на 0,6 м, распара на 0,7 м. Число леток увеличилось до 5, фурм — до 42.

Характерным для мощных доменных печей является увеличение емкости горна за счет металлоприемника. Это создает благоприятные условия для накопления и обработки продуктов плавки при интенсификации процесса. Наблюдается также тенденция к увеличению глубины «мертвого слоя». Это объясняется тем, что при посадке столба кокса возникают интенсивные периферийные потоки, вызывающие увеличение нагрузок на стенки горна. При глубоком «мертвом слое» столб кокса плавает в слое чугуна, благодаря чему достигается более равномерное по площади горна стекание чугуна без местного вымывания кладки. Поскольку с увеличением объема доменных печей сокращается удельная боковая поверхность стен, возрастают требования к стойкости огнеупорных материалов [6].

Так, в Японии на заводе фирмы «Кавасаки сейтэцу» в Мидзусиме [7] во время капитального ремонта доменной печи № 4 увеличили внутренний объем с 4233 до 4826 м<sup>3</sup>. Для футеровки наиболее изношенной зоны применили карбидкремниевые огнеупоры на нитридной связке, имеющие коэффициент сопротивления термическому напряжению на порядок выше по сравнению с этим показателем для шамотных огнеупоров. Периферия лещади в районе двух верхних рядов углеродистых блоков была выложена пропитанными смолой углеродистыми блоками, имеющими пониженную пористость и более высокую плотность, обладающими повышенными прочностью и теплопроводностью.

Проектная производительность доменной печи № 5 ОАО «Северсталь» 9800 т/сут, что на

	Доменная печь № 5	Доменная печь № 2 NSC, Оита, Япония			
Параметр	ОАО «Северсталь», Россия	до реконструк- ции	после первой реконструкции	после второй реконструкции	
Объем, м <sup>3</sup> :					
полезный	5580	_	_	_	
внутренний	—	5070	5245	5775	
рабочий	—	_	4312	4753	
Высота, м:					
колошника	2,4	2,6	2,6	2,625	
шахты	20,4	18,4	18,4	18,4	
распара	2	2,5	1,8	2,5	
заплечиков	3,7	3,8	4,475	4,0	
от уровня чугунных леток до фурм	—	—	6,05	6,05	
Диаметр, м:					
колошника	11,2	10,5	10,5	11,1	
распара	16,5	16,0	16,6	17,2	
горна	15,1	14,8	14,9	15,6	
Число:					
фурм	40	40	40	42	
чугунных леток	4	5	4	5	
Максимальная производительность, т/сут:					
проектная	9800	—	12550	13500	
рекордная	11500	8949	13368	—	

таолица 1. Основные геометрические параметры мощных доменных печеи России и лионии [2,	Таблица 1	. Основные	геометрические	параметры	мощных	доменных	печей	России и	Японии	[2, 4	4]
--	-----------	------------	----------------	-----------	--------	----------	-------	----------	--------	-------	----





3700 т/сут меньше, чем доменной печи № 2 NSC объемом 5775 м<sup>3</sup>.

Футеровка доменной печи № 5 ОАО «Северсталь» (см. рисунок, *a*) отличается от футеровки доменной печи № 2, NSC, утолщенным распаром и конструкцией лещади. Футеровка лещади комбинированная; нижняя ее часть выложена двумя рядами углеродистых блоков высотой по 1600 мм, установленными на торец: внизу — графитированные, вверху — углеродистые. Периферия лещади выполнена из углеродистых блоков, центральная часть — высокоглиноземистым кирпичом в несколько слоев [2]. До оси чугунных леток горн выложен углеродистыми огнеупорами, район чугунных леток футерован каолиновым кирпичом (42 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Толщина огнеупорной кладки на уровне чугунных леток 1650 мм.

Одним из главных минералогических (фазовых) критериев термоустойчивости оксидов, используемых в производстве огнеупоров, является энергоструктурная характеристика — термоэнергоплотность (ТЭП) [3]. Величину ТЭП можно определить по формуле [3]:

ТЭП =  $-\Delta G \cdot T/\nu$ , кДж-град/см<sup>3</sup>,

 $\Delta G$  — энергия Гиббса, кДж/моль; T — температура, °C;  $\nu$  — мольный объем соединения, см<sup>3</sup>/моль.

Данные о ТЭП различных минералов приведены в табл. 2.

Горн сверхмощной японской доменной печи № 2, NSC (см. рисунок, б, в), после второй реконструкции был выложен углеродистыми блоками с высокими теплопроводностью и коррозионной стойкостью [4]. По мнению многих ученых и практиков, в перспективе в доменных печах необходи-

Доменная печь: а — № 5 полезным объемом  $V_{\pi} = 5580 \text{ м}^3$  ОАО «Северсталь» [2]; 1 — графитированные блоки лещади; 2 — углеродистые блоки лещади и горна; 3 — высокоглиноземистые огнеупоры лещади; 4 — плитовые холодильники горна; 5 — холодильники заплечиков с залитым кирпичом; 6 комбинированная система охлаждения распара и шахты; 7, 8 — футеровка плиты колошника и колошникового пространства соответственно; 9, 10 футеровка неохлаждаемой и охлаждаемой зон шахты соответственно; 11 — кольцевой воздухопровод горячего дутья; 12 — фурменный прибор; 13 — кольцевая площадка для обслуживания фурменных приборов; 14 высокоглиноземистые огнеупоры горна; 15 — система воздушного охлаждения низа лещади; 16 — фундамент печи; б, в — № 2 NSC [4] внутренним объемом  $V_{\rm B} = 5245 \text{ м}^3$  после первой реконструкции (б) и  $V_{\rm B} = 5775 \,{\rm m}^3$  после второй реконструкции (в)

мо применять новые керамические огнеупоры керметы и ситаллы. Такие материалы могут быть успешно опробованы для футеровки сопла плазменной доменной печи, как это осуществляется во Франции при выплавке ферромарганца и передельного чугуна. Использование плазменного подогрева дутья или восстановительных газов обеспечит значительную экономию кокса и одновременно позволит отказаться от использования громоздких дорогостоящих и неустойчивых в эксплуатации воздухонагревателей. Однако для замера температур до 4000 °С необходимы установка в фурменном приборе дополнительных датчи-KOB (пирометров и др.) и применение специальных расчетных методов определения сверхвысоких температур [9]. Если огнеупоры имеют недостаточную прочность, то они в большей мере подвержены абразивному износу с образованием пыли. Под атмосферной пылью понимают взвешенные в воздухе твердые частицы размером более 1 мкм. В физиологическом отно-

Таблица 2. Термоэнергоплотност	Ъ	И	темпера-
тура плавления некоторых мате	ри	a	лов [8]

Минерал	Формула материалов	ТЭП, кДж·град/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С
Графит	С	397,9	3800
Бадделеит	$ZrO_2$	142,8	2700
Периклаз	MgO	142,5	2800
Корунд	$Al_2O_3$	125,9	2050
Известь	CaO	96,8	2625
Эсколаит	$Cr_2O_3$	82,6	2265
Кварц	$SiO_2$	50,7	1713



	Огнеупоры						
Показатели		карбид					
	шамотные	1	2	углеродистые			
Массовая доля, %:							
$Al_2O_3$	43	8	—	—			
$SiO_2$	55	—	—	—			
SiC	—	87	20	—			
С	—	—	75	100			
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	2,30	2,73	1,8	1,62			
Открытая пористость, %	12,5	15,0	18,3	15,4			
Термическое расширение, %	0,60	0,42	0,33	0,36			
Предел прочности при изгибе, МПа	15,0	37,0	10,5	16,0			
Модуль упругости, МПа	430	1450	1,3·10 <sup>4</sup>	1,0·10 <sup>4</sup>			

## Таблица З. Химический состав и свойства огнеупоров для доменных печей [8, 10]

шении особое внимание следует уделить частицам с размерами менее 5 мкм.

Свойства и состав огнеупоров, применяющихся в доменных печах, представлены в табл. 3. Такими огнеупорами была футерована доменная печь внутренним объемом 5461 м<sup>3</sup> завода фирмы «Ниппон кокан», Фукуяма (Япония). Для футеровки шахты применяли шамотный кирпич улучшенного качества (см. табл. 3), в котором избыток кремнезема превращен в муллит 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Причем в нижней половине шахты наряду с шамотным огнеупором в слое кладки, примыкающей к броне доменной печи, использовали карбидкремниевые изделия с высокими показателями прочности и теплопроводности. Футеровку горна печи выполняли из карбидкремнийуглеродистых огнеупоров, характеризующихся большей плотностью и теплопроводностью, чем углеродистые.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное влияние на стойкость огнеупоров горна и лещади доменной печи оказывают высокая температура среды, давление жидких продуктов плавки и их химическая активность, важными свойствами футеровки в этих участках печи являются теплопроводность, износостойкость и пористость. При сравнении качества огнеупоров помимо их традиционных свойств (кажущаяся плотность, термическое расширение, предел прочности и др.) необходимо также учитывать минералогический (фазовый) критерий термоустойчивости оксидов — термоэнергоплотность.

Длительность кампании доменных печей с современным инжинирингом футеровки определяется в основном сроком службы горна и лещади. В наибольшей мере соответствуют условиям службы этой зоны карбидкремниевые и карбидкремнийуглеродистые изделия. Высокая стойкость карбидкремниевых огнеупоров к абразивному истиранию обусловлена их высоким пределом прочности при изгибе (до 37 МПа) и высоким сопротивлением воздействию расплавленного чугуна и шлака.

#### Библиографический список

1. **Жеребин, Б. Н.** Конструкция и оборудование доменных печей и цехов : Учебное пособие / Б. Н. Жеребин, А. Е. Пареньков, А. Н. Пыриков [и др.]. — М. : МИ-СиС, 1987. — № 1250. — С. 29–35.

2. **Улахович, В.А.** Конструктивные и технологические особенности мощной доменной печи объемом 5500 м<sup>3</sup> / В. А. Улахович. — М. : ЦНИИИ и ТЭИЧМ, 1989. — 48 с.

3. **Перепелицын, В. А.** Теоретические прогнозы относительной износоустойчивости оксидоуглеродистых огнеупоров / В. А. Перепелицын, В. Г. Сиваш // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 87–91.

**Perepelitsyn V. A.** Theoretically Predicted Relative Wear Resistance in Oxide-Carbon Refractories / V. A. Perepelitsyn, V. G. Sivash // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 165–168.

4. The Latest trend of Ironmaking Technology in Japan. 13 Sept., 2004, Nippon Steel Corporation. — 31 p.

5. **Пыриков, А. Н.** Современное состояние перспективы применения огнеупоров для футеровки доменных печей / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, В. И. Логинов [и др.] // Сталь. — 2008. — № 2. — С. 11–18.

6. **Петерс, К.** Развитие доменного производства / *К. Петерс, Г. Кройцер, Г. Люнген* // Черные металлы. — 1987. — № 6. — С. 31-40.

7. *Morimoto, T.* Upgrading relining of Mizushima № 4 blast furnace for longer / *T. Morimoto, T. Yashimoto //* Ironmaking proceedings. – 1982. – V. 41. – P. 132–145.

8. **Красс, Я. Р.** Технология производства износоустойчивых магнезиальных огнеупоров с точки зрения направления развития сталеплавильных и других процессов, экологии, ресурсосбережения и компьютеризации / *Я. Р. Красс* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 12. — С. 11, 12.

9. **Беленький, А. М.** Температура / А. М. Беленький. — М. : МИСиС, 2006. — 120 с.

10. *Улахович В. А.* Выплавка чугуна в мощных доменных печах. — М. : Металлургия, 1991. — 175 с. ■

Получено 14.10.08 © А. Е. Пареньков, Ф. Л. Скуридин, А. Н. Пыриков, 2009 г.



Д. т. н. А. Н. Пыриков, к. т. н. С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.76+669].002.68:574

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ОТХОДОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Приводятся созданные в последние годы новые виды огнеупорных изделий и покрытий, обладающие высокими теплоизоляционными, физико-химическими, механическими свойствами при их эксплуатации в коррозионных средах с высокими температурными нагрузками. Приводятся данные об использовании огнеупорного лома как вторичного сырья для производства огнеупоров, а также для изготовления желобных масс, мертелей, порошков различного назначения.

Ключевые слова: экологическая обстановка, отходы, огнеупоры, эксплуатация огнеупоров, лом.

В двадцать первом веке проблемы экологии и защиты окружающей среды в мировом масштабе выходят на первый план. Вопросам экологической чистоты технологии и безотходности производства придается немалое значение. Технологические требования и нормативы с каждым годом становятся жестче. Экологическая обстановка в современных условиях зависит от экономической активности человека в создании и развитии техносферы.

Развитие цивилизации сопровождается нарушением экологического равновесия в результате воздействия человека на природу. Одним из факторов этого воздействия является загрязнение экосферы твердыми, жидкими и газообразными отходами. Например, каждый год на территории России образуется около 7 млрд т всех видов отходов, из которых в той или иной мере используется лишь 2 млрд т. Это количество включает в себя как промышленные отходы, так и твердые бытовые. По данным переписи населения 2002 г. население России составляет 145,2 млн человек, таким образом, на каждого гражданина страны ежегодно приходится 48,2 т отходов. К 2003 г. в хранилищах и отвалах накоплено около 94 млрд т только твердых отходов (633 т на человека).

Из общего объема используемых отходов около 80 % (вскрышные породы и отходы обогащения) направляется на закладку выработанного пространства шахт и карьеров, около 2 % отходов используется в качестве топлива и минеральных удобрений и лишь 18 %, или 360 млн т, применяется в качестве возвратного сырья (из них 200 млн т — в стройиндустрии) [1-3].

Таким образом, промышленные отходы используются в качестве нового вида ресурсов (техногенного сырья) вместо природных полезных ископаемых, и включение их в производственный цикл решает одновременно две актуальные проблемы: проблему ресурсов и проблему сохранности окружающей среды.

Важным направляющим стимулом развития современной огнеупорной промышленности является совершенствование существующих и появление новых технологий, к которым предъявляются все более высокие требования, так же, как и к условиям эксплуатации огнеупоров: температурным, химическим, эрозионным, механическим и др. При этом задачи повышения служебных характеристик огнеупоров неразрывно связаны с необходимостью уменьшения себестоимости продукции, соблюдением экологических стандартов, возможностью утилизации отходов производства и рециклинга огнеупоров. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в оптимизации физико-химических свойств и химического состава огнеупоров для конкретных условий эксплуатации.

В металлургии расширяется применение новых огнеупорных материалов и отходов их производства. Так, например, огнеупорные массы для футеровки желобов в доменном производстве с использованием каменного пека, относящегося к веществам 2-го класса опасности, содержащие экологически вредные вещества, заменяют экологически чистыми массами, для приготовления которых не используют компоненты, содержащие экологически вредные вещества. Леточные массы для доменной печи с использованием каменноугольной смолы, также относящейся к материалам 2-го класса опасности, содержащие до 1,5 % бенз(а)пирена, заменяют экологически чистыми массами, в которых вместо каменноугольной смолы используют продукты нефтеперегонки с со-

Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 107–109.



держанием бенз(а)пирена не более 0,02 % [4, 5]. Инновационные технологии в металлургии, химической промышленности и стройиндустрии в значительной степени связаны с интенсификацией температурных технологических процессов. В этой связи особое значение имеют материалы, работающие в контакте с агрессивными расплавами металлов, шлаков, стекол. В настоящее время осуществляются разработка и производство коррозионно-стойких изделий, обеспечивающих длительную эксплуатацию футеровки в наиболее проблемных участках печей. Наиболее устойчивыми в этих условиях являются огнеупорные керамические материалы с различным содержанием оксида хрома.

Создание новых огнеупорных, эрозионно- и коррозионно-стойких материалов и покрытий, отличающихся высокими физико-химическими, механическими и эксплуатационными характеристиками, устойчивых в условиях высоких температур и агрессивных сред, является одной из важнейших проблем в связи с необходимостью повышения ресурса работы футеровок высокотемпературных агрегатов и элементов их конструкций. Большой интерес для практического использования в настоящее время представляют новые защитно-упрочняющие оксидно-керамические покрытия. Они предназначены для нанесения на поверхность алюмосиликатных и теплоизоляционных материалов (кирпичную кладку, бетон).

Особое место среди огнеупоров занимают плавленолитые огнеупоры благодаря их исключительно высокой коррозионной стойкости к воздействию минеральных расплавов (стекол, ситаллов, шлаков, флюсов и др.) металлургической и стекольной промышленности. Ассортимент продукции плавленолитых огнеупоров российских производителей представлен двумя типами бадделеитокорундовых материалов — марок Бк и КЭЛ [6].

В последние годы в металлургии черных и цветных металлов все шире используются огнеупоры корундового и корундокарбидкремниевого составов. Эти огнеупоры рекомендуются для службы в контакте с расплавами и шлаками, например в защитных внутренних стаканах горна, а также в районе проема чугунной летки горна доменных печей, шлаковых поясах чугуновозных ковшей, в том числе миксерного типа, и в других металлургических агрегатах [7].

Интенсификация процессов варки стекла привела к значительному изменению теплофизических характеристик стекломассы и отходящих газов, что обусловило постепенную замену в насадках регенераторов кислых огнеупоров огнеупорами основного состава. Разработаны новые виды продукции марок ППЛС, ПЦСС и ППЛЦ. Введение добавок и модификаторов обеспечивает новым огнеупорам на основе высокочистого плавленого периклаза (более 97 % MgO) высокую коррозийную устойчивость, повышенную теплопроводность, термостойкость и высокотемпературную прочность. Например, предел прочности при сжатии огнеупоров вышеуказанных марок 79,3, 133,2 и 87,5 МПа, термостойкость (950 °С – воздух) 15, 15 и 30 теплосмен соответственно [8].

В настоящее время жесткие требования предъявляются к теплотехнологическим устройствам в связи с условиями работы и высокими требованиями, предъявляемыми к теплоизоляционным материалам, в частности к повышению их химической и деформационной стойкости. Разработаны новые керамовермикулитовые изделия марки ПКЛ, которые характеризуются однородной поровой структурой с объемом пор 1180 мм<sup>3</sup>/г и пористостью более 70 %, размеры пор находятся в диапазоне от 0,01 до 12 мкм.

Около 80 % потребляемых черной металлургией огнеупоров используется в сталеплавильном производстве, являющемся главным источником образования огнеупорного лома. Значительный расход огнеупорных изделий в сталеплавильном производстве падает на ремонты мартеновских печей и перефутеровку сталеразливочных ковшей, которые дают наибольший выход огнеупорного лома. Огнеупорный лом образуется в устройствах для разливки стали, и прежде всего в сталеразливочных ковшах, футеруемых в основном алюмосиликатными огнеупорами. Относительно небольшое количество шамотного лома образуется при ремонте доменных печей, нагревательных колодцев и печей прокатных цехов.

Отходы футеровок сталеразливочных ковшей с незначительным содержанием шлаковых включений (4 % CaO, 2-4 % Fe, 3,3 % FeO) и огнеупорностью не ниже 1600 °C применяют для изготовления желобных масс в доменном производстве. Магнезиальный лом применяется при изготовлении периклазохромитовых и хромитопериклазовых изделий и порошков на огнеупорных предприятиях. Содержание лома в шихте изделий составляет от 10 до 30 % [9].

Лом высокоглиноземистых (муллитовых, муллитокремнеземистых, муллитокорундовых) изделий образуется при ремонтах и разборке воздухонагревателей доменных и коксовых печей и других тепловых агрегатов в металлургической, химической и машиностроительной промышленности. Его используют для производства высокоглиноземистых мертелей и масс для монолитной футеровки сталеразливочных ковшей. Лом корундовых изделий образуется из боя, брака и отходов абразивного инструмента, изготовленного из корундовых порошков. Его широко используют после дополнительной подготовки при изготовлении огнеупорной продукции (марка ШККР) для трубчатых рекуператоров и производства шлифовальных материалов. Лом карбидкремниевых изделий применяется в качестве добавки в шихту при производстве карбидкремниевых огнеупоров и капселей на фарфоровых заводах, в качестве раскислителя шлака при плавке чугуна в доменной печи.

Были проведены работы по полной или частичной замене в составе различных неформованных огнеупорных материалов дорогостоящего белого электроплавленого корунда на более дешевые виды сырья: нормальный корунд, лом муллитокорундовых изделий и изделий из корундового бетона после службы. Применение этих материалов позволяет расширить сырьевую базу и снизить себестоимость изготовления неформованных огнеупоров при сохранении показателей их свойств на достаточно высоком уровне. Шамотный лом используется для производства молотого шамота, мертелей, составляющих бетонных смесей и их отощающей добавки при производстве огнеупорных изделий массового применения: нормального и ваграночного кирпича, фасонных изделий общего назначения, теплоизоляционных изделий, изделий для сифонной разливки стали.

Углеродистые блоки после службы в алюминиевом электролизере, шамотный лом из печей обжига анодов и отходы газоочистки (кремнеземистая пыль фракции мельче 10 мкм с содержанием SiO<sub>2</sub> не менее 92 %) используют для изготовления жаропрочных бетонов для футеровки алюминиевых электролизеров.

Следует отметить, что при получении и применении лома должна соблюдаться технология производства согласно санитарным правилам № 1042 «Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию», СП № 2527 «Санитарные правила для предприятий черной металлургии» и ДНАОП 1.2.10-1.08 «Правила безопасности в огнеупорном производстве».

В промышленности строительных материалов шамотный лом используют в производстве пористой керамики (плит) и жаропрочных бетонов для футеровки теплообменных зон цементообжигательных вращающихся печей и вагранок для обжига строительного кирпича.

В процессе эксплуатации огнеупоры насыщаются примесями из расплава и агрессивной газовой среды, что ограничивает использование огнеупорного лома для ответственных элементов футеровки. Поэтому лом используется огнеупорными предприятиями в качестве вторичного сырья для производства огнеупоров, металлургическими предприятиями и потребителями из других областей промышленности — для производства огнеупорных мертелей, порошков и масс различного назначения.

Одним из направлений современной огнеупорной промышленности должно быть возвращение к практике, при которой потребители совместно с изготовителями были бы инициаторами проведения анализа применения конкретных видов огнеупоров, а также исследований взаимосвязи технических показателей и механизма разрушения огнеупоров в эксплуатации. Очень важным является установление в стандарте набора нормируемых показателей, реально ответственных за эксплуатационные свойства огнеупоров для конкретных условий службы.

## Библиографический список

1. **Лисин, В. С.** Ресурсо-экологические проблемы 21-го века и металлургия / В. С. Лисин, Ю. С. Юсфин. — М. : Высшая школа, 1988. — 252 с.

2. **Пыриков, А. Н.** Служба огнеупоров. Охрана окружающей среды при производстве и применении огнеупоров : справочник / А. Н. Пыриков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2002. — С. 639-653.

3. **Пыриков, А. Н.** Состояние и перспективы технологии инженерной защиты окружающей среды / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов // Труды 2-го Международного конгресса. — Екатеринбург : УГТУ – УПИ, 2006. — С. 95–99.

4. **Красный, Б.** Л. Коррозионная стойкость хромсодержащих огнеупоров в различных агрессивных средах / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 37.

5. **Первухин, Л. Б.** Изготовление композиционных материалов на основе огнеупорного оксидно-керамического материала М 1 и волокон / *Л. Б. Первухин, В. С. Владимиров, С. Е. Мойзис //* — Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 40-41.

6. **Пыриков, А. Н.** Экологические аспекты, повышение качества и стойкости огнеупорной футеровки доменных печей / А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, А. Е. Фролов // Тр. Х международной конференции «Экология и развитие общества». 26–29 июня 2007. — СПб. — С. 267–269.

7. **Примаченко, В. В.** Использование лома огнеупорных изделий и нормального электроплавленого корунда в производстве набивных масс, сухих смесей, огнеупорных бетонов и мертелей / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 42.

8. **Пыриков, А. Н.** Пути решения экологических проблем в черной металлургии / А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский // Сталь. — 2008. — № 5. — С. 99–102.

9. **Пицик, О. Н.** Огнеупоры для регенераторов стекловаренных печей / О. Н. Пицик, И. Г. Беспалова, Р. Ш. Назмутдинов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 18–19. ■

> Получено 18.11.09 © А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, 2010 г.





## Д. г.-м. н. Е. Н. Граменицкий<sup>1</sup>, к. г.-м. н. Т. И. Щёкина<sup>1</sup>, к. т. н. А. М. Батанова<sup>1</sup>, А. А. Соколов<sup>2</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>3</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>3</sup>, Т. Н. Ус<sup>3</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>3</sup>

- 1 Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
- <sup>2</sup> 3Ф ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия
- <sup>3</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

ри изготовлении хромитопериклазовых огнеупорных изделий между хромшпинелидом и периклазом идут реакции взаимообмена. Из хромшпинелида в периклаз поступают полуторные оксиды, в хромшпинелид — оксид магния. В результате образуются шпинелиды иного состава. Примеси силикатных составляющих приводят к образованию монтичеллита (при отсутствии оливина) и стекла. Одним из важнейших требований для обеспечения качества огнеупорных изделий является низкое содержание железистых шпинелидов и силикатов. По данным Л. И. Карякина, под влиянием оксида железа происходит разбухание хромшпинелидов. Большое количество оливина отрицательно сказывается на свойствах изделия в силу его анизотропии. Появление большого количества расплава (стекла) при высоких температурах (по результатам исследований С. М. Зубкова и других) ведет к деформации огнеупоров. На это влияют и микроструктурные особенности, а именно распределение легкоплавких силикатов в объеме материала. В процессе службы на контакте с высокотемпературными металлургическими расплавами (металлом и шлаком) и парами металлов огнеупоры разрушаются. Разными авторами выдвигается несколько факторов, влияющих на разрушение огнеупора.

Проведены исследования по изучению механизма разрушения хромитопериклазовых огнеупоров в футеровке дуговых печей РНБ при получении никеля в условиях ОАО «ГМК «Норильский никель». Установлено, что признаков пропитки внешних частей огнеупорного кирпича воздействующим расплавом не наблюдается. Воздействие тепловых ударов должно было привести к образованию трещин, заполненных шлаковым или новообразованным в процессе изменения огнеупоров расплавами. Нарушений сплошности слабо или умеренно измененного материала и заполнения образовавшихся трещин шлаком не наблюдалось. Резкие скачки и возникновение градиентов температуры, вероятно, приводят к разрушению перегородок между крупными порами, характерными для рабочей зоны огнеупора, и в результате к отслаиванию измененного материала этих зон. Возникающая неоднородность измененного огнеупора: появление различий в химическом и фазовом составах, структурно-текстурных особенностей, особенно резком изменении пористости делает кирпич уязвимым по отношению к химической эрозии. В целом мнение о влиянии тепловых ударов на разрушение футеровки представляется преувеличенным. Изменение материала огнеупора вследствие эрозии движущимся расплавом шлака имеет существенное значение.

Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 46.



И. П. Малышев<sup>1</sup>, Н. А. Трошенков<sup>1</sup>, А. А. Соколов<sup>2</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>3</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>3</sup>, Т. Н. Ус<sup>3</sup>

- <sup>1</sup> ОАО «Запорожогнеупор», г. Запорожье, Украина
- <sup>2</sup> 3Ф ОАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия
- <sup>3</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

## ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ И ШЛАКОМЕТАЛЛОУСТОЙЧИВОСТЬ ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ И ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

рактика эксплуатации сталеплавильных агрегатов показывает, что для эффективного использования футеровки и повышения рентабельности выплавки стали необходима сбалансированная кладка различных зон футеровки печи, учитывающая специфические для каждого участка сталеплавильного агрегата условия ее эксплуатации. С целью улучшения антиэрозионных свойств, а также повышения антиокисляемости огнеупорной кладки сталеплавильного агрегата все чаще применяются периклазоуглеродистые изделия в наиболее ответственных зонах футеровки. Необходимые эксплуатационные свойства периклазоуглеродистых огнеупоров обеспечиваются составом и структурой изделий, их высокой термостойкостью, устойчивостью к воздействию шлакометаллического расплава.

Для определения возможности использования периклазоуглеродистых огнеупоров в шлаковом поясе печи РНБ 5500 Никелевого завода ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» взамен применяемых в настоящее время хромитопериклазовых огнеупоров марки ХПТУ были определены их шлакоустойчивость и шлакометаллоустойчивость тигельным методом. По результатам проведенных лабораторных исследований были сделаны выводы, что хромитопериклазовые огнеупоры обладают хорошей стойкостью к расплаву металлического никеля и низкой стойкостью к расплавам шлака, тогда как периклазоуглеродистые обладают повышенной стойкостью как к расплавам шлака, так и к расплавам шлака и никеля. Целесообразно проведение испытаний опытной партии периклазоуглеродистых огнеупоров в футеровке дуговой печи РНБ 5500 с целью определения их стойкости в условиях эксплуатации.

Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 16.



## К. т. н. А. М. Батанова<sup>1</sup>, к. г.-м. н. Т. И. Щекина<sup>1</sup>, д. г.-м. н. Е. Н. Граменицкий<sup>1</sup>, к. т. н. В. П. Григорьев<sup>2</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>3</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>4</sup>

- 1 Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
- <sup>2</sup> НИТУ «Московский государственный институт стали и сплавов», Москва, Россия
- <sup>3</sup> Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы, Москва, Россия
- <sup>4</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.452:669.243.32

## ТЕХНОГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ В МАРТЕНОВСКОМ ПРОЦЕССЕ

Изучена зональность изменения огнеупорной массы ОАО «Комбинат «Магнезит» (г. Сатка) при взаимодействии с расплавом в мартеновском процессе. Выделены 4 зоны изменения. В последовательных зонах уменьшается содержание MgO в материале и относительно увеличиваются количества CaO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe. В этом направлении возрастает железистость периклаза, увеличивается пористость массы, появляется расплав, замещающий твердые фазы. Эти изменения уменьшают стойкость огнеупорной массы и способствуют ее разрушению.

**Ключевые слова:** мартеновский процесс, огнеупорная масса, реакционное взаимодействие, стойкость.

Вряде исследований авторами настоящей статьи изучались закономерности изменения фазового и химического составов магнезиальных огнеупорных масс, применявшихся в подинах мартеновских печей и подвергавшихся химической коррозии при их взаимодействии с металлургическими расплавами. При проведении данной работы изучали механизм износа подин в процессе их службы при использовании для набивки магнезиальных порошков марки ППМ-85 (ГОСТ 24862) отечественного производства (ОАО «Комбинат «Магнезит»). Ранее с этой целью были изучены магнезитодоломитовые массы марки Ankerharth [1] и марки Jehearth [2], получаемые на зарубежных предприятиях.

При исследовании материала были использованы методы микрозондового, силикатного и рентгенофазового анализов, оптической и электронной микроскопии. В частности, был использован микрозондовый комплекс кафедры петрологии МГУ на базе растрового (сканирующего) микроскопа Jeol JSM-6480ДМЭ с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа, объединяющей энергодисперсионный INCA-Energy 350 и волновой дифракционный четырехкристальный INCA-Wave 500 спектрометры. Приводимые в статье фотографии выполнены в обратно рассеянных электронах. Исходный огнеупорный порошок марки ППМ-85 (обожженный магнезит Саткинского месторождения) представляет собой материал с преобладающим размером

зерен, составляющим десятые доли миллиметра. В количестве 20-30 об. % в порошке присутствуют фрагменты разного размера (от нескольких миллиметров до 3 мм), спеченные в плотную массу. Периклаз в виде агрегатов полигональных зерен размерами 0,5-2,0 мм имеет устойчивый коэффициент железистости 0,03. Связующая масса состоит из скелетных кристаллов двухкальциевого силиката и цементирующего их кальциевого титаната (перовскита). В составе двухкальциевого силиката 10-12 % Са замещены Mg; кроме того, в нем постоянно присутствуют примеси Ті, Al и Fe. В составе перовскитовой фазы 10 % титана замещены Al; кроме того, она содержит примеси Si, Mg и Fe. По положению в микроструктуре материала и согласно фазовым диаграммам состояния эти две фазы выделились из расплава.

В образцах огнеупорного материала, находившегося в области воздействия металлургического расплава на огнеупорную массу, ясно прослеживается зональность, выраженная в изменении цвета, текстуры и химического состава (табл. 1). Удаленная от контакта с расплавом зона 1 характеризуется плотным от мелко- до среднезернистого сложением. Зона 2 мощностью 5–14 мм серого цвета имеет брекчиевидное строение за счет светло-серых участков обломочной формы (1–3 мм), выделяющихся на сером фоне. Зона 3 мощностью 3 мм выделяется благодаря резкому уменьшению размеров обломков в брекчиевидной текстуре. Зона 4 образца, непосредственно контактировавшая с расплавами металла и шлака, имеет вид

Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 33–36.

черной корки мощностью от долей до 0,5 мм. Микроструктурные особенности зон 1-3 близки. Во всех трех зонах многоугольные или слегка округленные агрегаты зерен периклаза сцементированы основной массой, состоящей из более мелких зерен периклаза, силикатов и алюминатов кальция, а также титанистой фазы, образующей каемки вокруг зерен. Химические изменения (см. табл. 1) составов зон 1-3 незначительны. Они сводятся в основном к выносу из последовательных зон огнеупора ППМ-85 оксида магния, приводящему к относительному обогащению соответствующих зон материала оксидами Са, Si, Fe и Al. Изменения содержания MgO приводят к некоторому уменьшению количества периклаза — главной фазы во всех трех зонах. Его состав почти не меняется.

Некомпенсированный вынос МдО приводит к возрастанию пористости. Периклаз с 1-3 % вюститовой составляющей прослеживается во всех трех зонах. В первых двух зонах он однороден по составу. В отличие от исходной смеси в зоне 1 вместо двухкальциевого силиката появляется мервинит Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Его образование связано с более низким содержанием в зоне кальция, недостаточным для связывания кремнезема в двухкальциевый силикат. В зоне 2 его сменяет двухкальциевый силикат, в зоне 3 — трехкальциевый силикат. В зонах 1 и 2 присутствуют двухкальциевый и трехкальциевый алюминаты, для составов которых характерны заметные примеси кремнезема и оксида натрия. Особенностью данной зональности является постоянное присутствие в каждой зоне титансодержащей фазы. В исходном





**Рис. 1.** Новообразованные двухкальциевый алюминат C<sub>2</sub>A и перовскитоподобная фаза C (TAF) между зернами периклаза

огнеупоре Ті входит в состав перовскита. В зонах 1 и 2 формула фазы с титаном может быть лучше всего представлена в виде Fe—Ti-содержащего трехкальциевого алюмината  $(Ca_{2,62}Mg_{0,07})_{2,69}$  $(Al_{1,01}Ti_{0,69}Fe_{0,23}Cr_{0,01}Si_{0,02})_{1,96}O_6$ , в котором Al преобладает над Ti. В зоне З это перовскитоподобная фаза, в которой почти равные содержания Al и Ti. Однако положение этой фазы в микроструктуре материала в срастаниях с кальциевыми алюминатами (рис. 1), а также известные нам данные по диаграммам состояния близких систем позволяют предполагать образование расплава подобного состава в условиях металлургического процесса.

Зона 4 четко выделяется по исчезновению реликтовой обломочной брекчиевидной текстуры, резкому изменению фазового состава, увеличению железистости материала. Наличие небольших реликтовых участков агрегатов периклазовых зерен причудливой формы не оставляет сомнений в том, что зона образовалась путем

			Зоны обр	азца М27					
	4	3-4	3	2		1	Образец		
Показатели			мощнос	тью, мм			M32 (стандарт)		
	0-0,5	0,5-2,5	2,5–5	5-10	10-14	14-50			
Содержание, %:	Содержание, %:								
SiO <sub>2</sub>	3,63	1,97	2,71	1,40	1,69	4,66	3,29		
TiO <sub>2</sub>	1,80	1,03	0,73	0,71	0,43	_	—		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	3,41	5,30	5,87	4,18	0,36	2,64		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		_	—	—	—	_	1,14		
FeO	25,40	16,26	2,59	2,20	2,51	2,08	—		
MnO	0,64	0,39	—	—	—	_	—		
MgO	47,52	68,34	81,21	81,20	85,62	89,82	84,25		
CaO	16,81	8,60	7,46	6,99	5,57	3,08	8,68		
CaO/SiO <sub>2</sub>	4,96	4,68	2,95	5,35	3,40	0,71	2,83		
* Микрозондовый	анализ.								

Таблица 1. Валовой химический состав исходного обожженного магнезита (образец МЗ2) и огнеупорной массы ППМ-85 на его основе после службы по зонам (образец М27)\*



замещения исходной огнеупорной массы. По сравнению с предыдущими зонами происходит значительный привнос железа и кальция на фоне продолжающегося выноса магния. В начале зоны 4 зерна периклаза приобретают зональное строение с образованием более железистой каймы. С приближением к контакту с металлургическим расплавом количество периклаза убывает, зональность зерен исчезает, содержание вюститовой составляющей 19–20 %. Вместо кальциевых алюминатов и трехкальциевого силиката, так же как в зонах 1 и 2, образуется двухкальциевый силикат (около 8 %), содержащий примеси Mg, Na, Al, Ti, Fe. Большую часть этой зоны составляет фаза, соответствующая стехиометрии Ті-содержащего браунмиллерита (Ca<sub>3,94</sub>,Mg<sub>0,28</sub>)<sub>4,22</sub>Al<sub>1,70</sub>(Fe<sub>1,33</sub>,Ti<sub>0,58</sub>,Si<sub>0,05</sub>)<sub>1,96</sub>O<sub>10</sub>, в котором около 30 % железа замещено титаном.

Эта фаза не является однородной: на фоне светло-серых участков присутствуют более светлые, различающиеся по составу более высоким содержанием титана (рис. 2). Обе разновидности не имеют четких кристаллографических очертаний. По-видимому, они выделились из расплава, образовавшегося на месте огнеупора. Учитывая невысокую температуру плавления чистого браунмиллерита (1415 °C), вхождение в его состав Ті вызывает дальнейшее снижение темпера-

Таблица 2. Кристаллохимические формулы фаз исходного обожженного магнезита (образе	ц
МЗ2) и огнеупорной массы ППМ-85 на его основе после службы по зонам (образец М27)	

Зона	Мощность зоны 1, мм	$\Phi$ аза $*^1$	Коэффициент железистости	Состав фаз					
'	Образец М-32								
0	Исходный	Per Prv C <sub>2</sub> S	0,03	$\begin{array}{l} (Mg_{0,96}Fe_{0,03})_{0,99}O\\ (Ca_{1,02}Mg_{0,02})_{1,04}(Ti_{0,88}Al_{0,09}Fe_{0,01}Si_{0,02})_{1,0}O_{3}\\ (Ca_{1,82}Mg_{0,23}(Si_{0,97}Al_{0,01}Ti_{0,01}Fe_{0,01})_{1,0}O_{4} \end{array}$					
			Образеі	ц <i>М</i> -27					
1	25	Per (ц)* <sup>2</sup> (к) c <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	0,01	$\begin{array}{l} (Mg_{1,02}Al_{0,05}Fe_{0,01})_{1,03}O \\ (Mg_{1,03}Al_{0,002}Fe_{0,01})_{1,04}O \\ Ca_{2,76}Mg_{0,94}(Si_{1,88}P_{0,01})_{1,89}O_8 \end{array}$					
	18	Per (ц) C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>		$\begin{array}{l} (Mg_{1,01}Al_{0,002}Mn_{0,001}FeO_{0,008})_{1,02}O \\ (Ca_{2,80}Mg_{0,94}(Si_{1,87}Ti_{0,01}P_{0,01})_{1,89}O_8 \end{array}$					
	20	C <sub>3</sub> A C <sub>3</sub> (ATF)		$\begin{array}{l}(Ca(Ca_{2,72}Mg_{0,02}Na_{0,05})_{2,79}(Al_{1,73}Ti_{0,02}Fe_{0,02}Si_{0,09})_{1,86}O_{6}\\(Ca_{2,63}Mg_{0,08})_{2,71}(Al_{0,96}Ti_{0,76}Si_{0,06})_{1,95}O_{6}\end{array}$					
	15	Per C <sub>2</sub> A C <sub>3</sub> (ATF)	0,03	$\begin{array}{l} (Mg_{0,98}Ca_{0,001}Fe_{0,027})_{1,01}O \\ (Ca_{1,71}Mg_{0,02}Na_{0,06})_{1,79}(Al_{2,01}Fe_{0,02})_{2,03}O_5 \\ (Ca_{2,58}Mg_{0,09})_{2,67}(Al_{0,93}Ti_{0,78}Fe_{0,15}Si_{0,03})_{1,89}O_6 \end{array}$					
2	10-14	Per C <sub>3</sub> A C <sub>3</sub> (ATF)	0,04	$\begin{array}{l} (Mg_{0,98}Ca_{0,001}Fe_{0,04})_{1,02}O\\ (Ca_{3,01}Mg_{0,03}Na_{0,03})_{3,07}(Al_{1,98}Ti_{0,01}Fe_{0,03}Si_{0,08})_{2,08}O_6\\ (Ca_{2,40}Mg_{0,06})_{2,46}(Al_{0,83}Ti_{0,65}Fe_{0,27}Cr_{0,01}Si_{0,04})_{1,80}O_6 \end{array}$					
	5-10	Per C <sub>3</sub> A C <sub>3</sub> (ATF) C <sub>2</sub> S	0,03	$\begin{array}{l} (Mg_{0,99}Ca_{0,001}Fe_{0,033})_{1,02}O \\ (Ca_{2,78}Mg_{0,02})_{2,80}(Al_{1,79}Ti_{0,20}Si_{0,08}Fe_{0,01})_{2,07}O_6 \\ (Ca_{2,62}Mg_{0,07})_{2,69}(Al_{1,01}Ti_{0,69}Fe_{0,23}Cr_{0,01}Si_{0,02})_{1,96}O_6 \\ (Ca_{1,48}Mg_{0,50}Na_{0,02})_{2,0}(Si_{0,97}Al_{0,01}P_{0,01})_{0,99}O_5 \end{array}$					
3	2,5–5	Per ( $\mu$ ) ( $\kappa$ ) C(TAF) C <sub>2</sub> A C <sub>3</sub> S	0,01 0,04	$\begin{array}{l} (Mg_{1,01}Fe_{0,01})_{1,02}O \\ (Mg_{0,98}Ca_{0,001}Fe_{0,044})_{1,02}O \\ (Ca_{1,03}Mg_{0,05})_{1,08}(Al_{0,44}Ti_{0,43}Fe_{0,18}Cr_{0,01}Si_{0,01})_{1,07}O_3 \\ (Ca_{1,62}Mg_{0,02}Na_{0,02})_{1,67}(Al_{1,92}Fe_{0,04})_{1,96}O_5 \\ (Ca_{2,36}Mg_{0,34})_{2,70}(Si_{1,09}Al_{0,02}Fe_{0,01}Ti_{0,02})_{1,14}O_5 \end{array}$					
4-2	0,5–2,5	Per (ц) ( $\kappa$ ) C <sub>4</sub> AF C <sub>3</sub> S C <sub>2</sub> S	0,04 0,17	$\begin{array}{l} (Mg_{0,98}Fe_{0,04})_{1,02}O\\ (Mg_{0,85}Ca_{0,003}Mn_{0,004}Fe_{0,17})_{1,03}O\\ (Ca_{4,18}Mg_{0,25})_{4,43}(Al_{1,88}Si_{0,05})_{1,93}(Fe_{1,42}Ti_{0,46})_{1,88}O_{10}\\ (Ca_{3,07}Mg_{0,04}Mn_{0,01}Na_{0,04})_{3,16}(Si_{0,97}Al_{0,09}Ti_{0,05}P_{0,01})_{1,12}O_5\\ (Ca_{1,97}Na_{0,02})_{1,99}(Si_{0,90}Al_{0,03}Ti_{0,03}Fe_{0,02}P_{0,01})_{0,99}O_4 \end{array}$					
4-1	0-0,5	$\begin{array}{c} \text{Per} \\ \text{C}_4\text{AF} \\ \text{C}_2\text{S} \end{array}$	0,19	$\begin{array}{l} (Mg_{0,84}Ca_{0,004}Mn_{0,005}Fe_{0,20})_{1,05}O \\ (Ca_{3,94}Mg_{0,28})_{4,22}Al_{1,70}(Fe_{1,33}Ti_{0,58}Si_{0,05})_{1,96}O_{10} \\ (Ca_{1,97}Mg_{0,02}Na_{0,01})_2(Si_{0,89}Al_{0,04}Ti_{0,03}Fe_{0,02})_1O_4 \end{array}$					

\*<sup>1</sup> Условные обозначения: Per — периклаз, C<sub>2</sub>S — двухкальциевый силикат, C<sub>3</sub>S — трехкальциевый силикат, C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> — мервинит, C<sub>2</sub>A — двухкальциевый алюминат, C<sub>3</sub>A — трехкальциевый алюминат, Prv — перовскит, C<sub>3</sub>(ATF) — титан, железосодержащий трехкальциевый алюминат, C(TAF) — перовскитоподобная фаза, C<sub>4</sub>AF — браунмиллерит.
\*<sup>2</sup> (ц) — центр зерна, (к) — край зерна.

туры плавления выделяющейся фазы. Образование большого количества расплава в зоне 4, естественно, понижает устойчивость огнеупора.

Таким образом, главным результатом исследования явилось обнаружение зональности, подобной метасоматической, закономерно возникающей на контакте огнеупорного материала с металлургическим расплавом. Зональность, возникающая в огнеупорных материалах, подчиняется главным положениям теории диффузионной зональности Д. С. Коржинского [3].

На снижение огнеупорности, химической стойкости и механической прочности огнеупорных масс в процессе службы, помимо образования зональности в целом, влияют следующие факторы. Образующиеся в зонах кристаллические фазы имеют более низкие температуры плавления, чем минералы исходного огнеупора; так, температура плавления мервинита 1598 °C; трехкальциевого алюмината 1535 °C, браунмиллерита 1415 °C. Широкий изоморфизм элементов в выделившихся фазах понижает устойчивость минералов и, следовательно, огнеупоров. Расплавы, образующиеся по твердым фазам в связи с изменением их химического состава, являются эвтектическими, о чем свидетельствуют парагенезисы таких минералов, как перовскит — двухкальциевый или трехкальциевый силикат; трехкальциевый алюминат — минералы, близкие по составу к браунмиллериту и др. [4]. Уменьшение объема расплавов при их остывании приводит к формированию крупных пор и каверн, что также уменьшает стойкость огнеупорного материала. Изоморфное вхождение титана в новообразованные фазы во всех зонах приводит также к уменьшению стойкости огнеупора.

Важным направлением исследований является изучение твердых растворов соединений ряда перовскит - браунмиллерит, закономерно изменяющих свой состав по зональности. Обнаруженные нами минералы перовскитовой группы относятся к недостаточно изученной тройной системе Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5]. Соединения с перовскитовой или перовскитоподобной структурой (браунмиллерит и др.), обладающие сверхпроводимостью и ионной проводимостью, активно исследуются в материаловедении. Наши исследования могут быть полезны для оценки температурных переходов фаз ряда Fe-перовскит-браунмиллерит Ca<sub>3</sub>Ti(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в зонах, образующихся при взаимодействии огнеупора с металлургическим расплавом.

Новообразованные фазы (синтетические минералы) техногенного происхождения, возникающие при диффузионном взаимодействии огнеупора и расплавов стали и шлака, представляют ин-



**Рис. 2.** Замещение периклаза ассоциацией двухкальциевого силиката  $C_2S$  и браунмиллерита  $C_4AF$  на границе зон 3 и 4

терес в качестве примера ранее не изученных изоморфных замещений в известных минералах группы кальциевых ферритов, алюминатов и силикатов.

#### Библиографический список

1. Щекина, Т. И. Использование для подин сталеплавильных агрегатов магнезиально-доломитовых масс и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. І. Исследование огнеупорных материалов марки АNKERHART / Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 45-54.

**Shchekina, T. I.** Use of magnesian-dolomite mixtures in steel-melting furnace hearths and the mechanism of their wear in service. I. Study of Ankerharth refractories / *T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskii, A. M. Batanova* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 317–325.

2. Щекина, Т. И. Использование магнезиально-доломитовых масс для подин сталеплавильных агрегатов и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. II. Исследование огнеупорной массы марки Jehearth / Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 31-41.

**Shchekina**, *T. I.* Use of magnesian-dolomite mixtures in steel-melting furnace hearths and the mechanism of their wear in service. II. Study of Jehearth Refractory mixture / *T. I. Shchekina, E. N. Gramenitskii, A. M. Batanova* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2006. - Vol. 47, Ne 6. - P. 363-372.

3. **Коржинский, Д. С.** Теория метасоматической зональности / Д. С. Коржинский. — М. : Наука, 1982. — 104 с.

4. **Белянкин, Д. С.** Физико-химические системы силикатной технологии / Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. — М. : Промстройиздат, 1954. — 372 с.

5. Шарыгин, В. В. Минералы псевдобинарной серии перовскит — браунмиллерит в пирометаморфических ларнитовых породах формации Хатрурим (Израиль) / В. В. Шарыгин, Э. В. Сокол, Е. Вапник // Геология и геофизика. — 2008. — Т. 49, № 10. — С. 943-964.

Получено 09.09.10 © А. М. Батанова, Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, В. П. Григорьев, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, 2010 г.



К. т. н. С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, д. т. н. А. Н. Пыриков

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ И ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ИЗОТЕРМ-1600 ПРИ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ В ИЗЛОЖНИЦЫ

В настоящее время при сифонной разливке различных марок стали, включая легированные, в изложницы применяют различные способы воздействия на жидкий металл, позволяющие обеспечить требуемое качество поверхности получаемого слитка и его макроструктуру. Это достигается, в частности, использованием так называемых легкоплавких шлакообразующих смесей, которые образуют тиксотропный слой между зоной твердения слитка и внутренней поверхностью изложницы, уменьшающий межфазное напряжение. Для устранения усадочных дефектов в прибыльной части слитка применяют теплоизоляционные материалы, результатом действия которых является эффективное сохранение физического тепла расплава в течение достаточно длительного периода. Иногда теплоизоляционный материал заменяют экзотермическими смесями, компенсирующими теплопотери.

Сотрудниками ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» разработан способ (пат. 2410190 РФ, приоритет от 02.06.08) применения теплоизолирующих смесей при разливке стали в изложницы. Технический результат от его использования состоит в уменьшении поверхностных дефектов и дефектов макроструктуры формирующегося слитка без применения экзотермической смеси с одновременным снижением расхода теплоизолирующего материала. Данный технический результат достигается тем, что в известном способе утепления слитков, включающем последовательные операции подачи теплоизолирующего и экзотермического материалов на зеркало металла в процессе наполнения им изложницы, шлакообразующую смесь подают на дно изложницы в полиэтиленовом пакете перед поступлением в нее жидкого металла, операцию подачи теплоизолирующей смеси осуществляют частями. Первую, меньшую часть смеси подают через 3-10 с после поступления металла в изложницу на внешнюю твердую поверхность полиэтиленовой оболочки. Вторую, большую часть смеси подают на слой жидкого шлака или на оставшийся на поверхности жидкого шлака остаточный слой теплоизолирующего материала после его подъема в прибыльную надставку изложницы. Причем количество теплоизолирующей смеси, подаваемой в первой части операции подачи, определяют по формуле  $M = \rho(L^2D)$ , где M — количество теплоизолирующей смеси, кг;  $\rho$  — насыпная плотность теплоизолирующей смеси, кг/м<sup>3</sup>; L — параметр изложницы, м; D — коэффициент, м,  $D = (0,01\div0,03)$ , а вторую часть располагают слоем толщиной 40–130 мм.

Пакетирование шлакообразующей смеси Изотерм-1600 в полиэтиленовую тару и подача ее на дно изложницы до поступления жидкого металла обеспечивают компактное расположение ее на дне, быстрое расплавление полиэтилена в месте контакта с жидким металлом. В верхней часть пакета полиэтилен, напротив, создает дополнительный раздел между шлакообразующим материалом и первой частью подаваемой теплоизолирующей смеси, препятствуя их перемешиванию под действием поднимающегося металла.

Экспериментально установлено, что в течение 3-10 с после поступления первой порции металла в донное сужение изложницы полиэтилен в месте контакта с жидким металлом полностью расплавляется, не препятствуя активному контакту с металлом и плавлению шлакообразующей смеси, а верхняя часть полиэтиленового пакета еще сохраняется. В указанный период времени бо́льшая часть шлакообразующей смеси находится в придонном сужении в твердом состоянии, именно тогда осуществляют подачу первой части теплоизолирующей смеси. При этом вся тепловая энергия сосредоточивается в придонном сужении и воздействует на шлакообразующую смесь. Нагрев и плавление ее осуществляются не только конвекцией и теплопроводностью, но и в значительной степени излучением. Этим достигаются наиболее высокая скорость плавления шлакообразующей смеси и тем самым ее эффективное воздействие на поверхность слитка в придонной области изложницы.

При оптимальных значениях пределов изменения толщины слоя теплоизолирующей смеси, подаваемой на шлак в прибыльную часть изложницы, достигнута эффективная теплоизоляция мениска расплава, сохранено физическое тепло жидкой стали, обеспечено наиболее длительное время нахождения металла в жидкой фазе и тем

Новые огнеупоры. — 2011.- № 3. — С. 77-78.



самым на протяжении всего времени затвердевания формируется плотная объемная структура слитка. Увеличение толщины слоя теплоизолирующей смеси более 130 мм нецелесообразно, так как ведет только к дополнительному расходу материала. Уменьшение толщины слоя до величин менее 70 мм приводит к преждевременному затвердеванию жидкой фазы и нежелательному возрастанию теплопотерь в прибыльной части слитка. Сущность способа теплоизоляции металла и шлака при разливке стали в изложницы состоит:

 в последовательной подаче в изложницу шлакообразующей и теплоизолирующей смесей, шлакообразующую смесь подают на дно изложницы в полиэтиленовом пакете перед поступлением в нее жидкого металла;

– в подаче теплоизолирующей смеси частями: первую меньшую часть подают через 3–10 с после поступления металла в изложницу на внешнюю твердую поверхность полиэтиленовой оболочки, в которую заключена шлакообразующая смесь Изотерм-1600, вторую, бо́льшую часть подают в слой жидкого шлака или на оставшийся на поверхности жидкого шлака остаточный слой теплоизолирующей смеси после ее подъема в прибыльную надставку изложницы;

в определении количества теплоизолирующей смеси, подаваемой в первой части операции подачи, по формуле M = ρ(L<sup>2</sup>D), вторую часть располагают слоем толщиной 40–130 мм.

В результате этого достигается наиболее эффективное сохранение физического тепла жидкого металла на протяжении всего времени разливки и затвердевания слитка, осуществляется направленное воздействие физического тепла на скорость протекания процесса плавления шлакообразующего материала и качество получаемого слитка стали. Достигнута существенная экономия теплоизолирующей смеси (удельный расход составил 0,36-1,47 против 0,5-2,81 кг/т).

Теплоизолирующая огнеупорная смесь Изотерм-1600 в различных вариантах исполнения применяется также в сталеразливочных и промежуточных ковшах, поставляется компанией «ОгнеупорТрейдГрупп» в ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ОАО «Электрометаллургический завод «Электросталь», ОАО ЭЗТМ (г. Электросталь), ОАО «Ижсталь» и на другие предприятия.



К. т. н. С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, д. т. н. А. Н. Пыриков

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 669.18.046.518

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

Рассмотрен новый способ применения теплоизолирующего материала, предложенного компанией «ОгнеупорТрейд Групп», при разливке стали в изложницы. Технический результат от использования нового способа состоит в уменьшении поверхностных дефектов и дефектов макроструктуры формирующегося слитка, в отказе от применения экзотермической смеси и одновременном снижении расхода теплоизолирующего материала.

**Ключевые слова:** шлакообразующие смеси, теплоизоляционные материалы, слиток, изложница, толщина слоя, металл, разливка стали.

Количество стали, разливаемой в изложницы, существенно сократилось. Тем не менее на некоторых металлургических предприятиях и в машиностроительном комплексе способ разливки стали в изложницы остается основным.

В настоящее время при сифонной разливке различных марок стали, включая легированные, в изложницы применяют различные способы воздействия на жидкий металл для достижения в той или иной мере требуемого качества поверхности получаемого слитка и его макроструктуры. Используют, в частности, так называемые легкоплавкие шлакообразующие смеси, которые между зоной твердения слитка и внутренней поверхностью изложницы образуют тиксотропный слой, уменьшающий межфазное напряжение. Для устранения усадочных дефектов в прибыльной части слитка применяют теплоизоляционные материалы, результатом действия которых является эффективное сохранение физического тепла расплава в течение достаточно длительного периода [1, с. 284-290]. Иногда теплоизолирующий материал заменяют экзотермическими смесями, компенсирующими теплопотери [2].

Известен способ утепления головной части стального слитка теплоизолирующей крышкой, не соприкасающейся с жидким металлом, с одновременной подачей на поверхность стали экзотермической смеси [3]. Недостатками способа являются трудоемкость, обусловленная введением двух дополнительных операций, и неэффективная теплоизоляция. Имеется также способ [4] применения при разливке стали теплоизолирующего материала, содержащего 88–92 мас. % золы-уноса ТЭЦ и 8–12 мас. % горючих сланцев. Недостатки вышеуказанного способа заключаются в орга-

загазованности участка разливки, низкой теплоизолирующей способности, а также в возможности насыщения металла водородом из летучих горючих сланцев. Следует отметить, что подача теплоизоли-

низации трех операций подачи материала, доста-

точно высоком его расходе (3,6 кг/т), повышенной

рующего материала в период наполнения изложницы, например подвешивание контейнера с материалами внутри изложницы, затрудняет процесс шлакообразования в придонной ее части. Поэтому поверхность слитка, соответствующая этой части изложницы, содержит большее количество поверхностных дефектов. По мере наполнения изложницы жидким металлом теплоизолирующий материал начинает активно подплавляться, что вызывает необходимость применения экзотермической смеси. Причем действие ее проявляется спустя некоторое, довольно значительное время (3-5 мин), т. е. тогда, когда металл практически заполнил изложницу, а теплоизолирующий материал нагрелся до красного каления и утратил свои теплоизолирующие свойства. Очевидно, что при таком способе неэффективным оказывается и применение самой экзотермической смеси.

Сотрудниками ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» разработан способ [5] применения теплоизолирующих и шлакообразующих материалов при разливке стали в изложницы. Технический результат от его использования состоит в существенном увеличении скорости плавления шлакообразующей смеси и, как следствие этого, уменьшении поверхностных дефектов и дефектов макроструктуры формирующегося слитка без применения экзотермической смеси с одновременным снижением расхода теплоизолирующего материала. В качестве теплоизолирующего материала исполь-

Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 3–6.

зовали материал Изотерм-1600. Шлакообразующую смесь подают в полиэтиленовом пакете на дно изложницы перед поступлением в нее жидкого металла. Операцию подачи теплоизолирующего материала осуществляют частями. Первую, меньшую часть подают через 3–10 с после поступления металла в изложницу на внешнюю твердую поверхность полиэтиленовой оболочки. Вторую, большую часть подают на слой жидкого шлака или на оставшийся на поверхности жидкого шлака остаточный слой теплоизолирующего материала после его подъема в прибыльную надставку изложницы. Количество теплоизолирующего материала, подаваемого в первой части, определяют по формуле

$$M = \rho(L^2 D), \tag{1}$$

где *M* — масса теплоизолирующего материала, кг; р — насыпная плотность теплоизолирующего материала, кг/м<sup>3</sup>; *L* — параметр изложницы, м; *D* — коэффициент, м, *D* = 0,01÷0,03.

Вторую часть теплоизолирующего материала располагают слоем толщиной 70–130 мм.

Пакетирование шлакообразующей смеси в полиэтиленовую тару и подача ее на дно изложницы до поступления жидкого металла обеспечивает компактное расположение пакета на дне, быстрое расплавление полиэтилена в месте контакта с жидким металлом и, напротив, создание в верхней части пакета дополнительного раздела между шлакообразующим материалом и первой частью подаваемой теплоизолирующей смеси, что препятствует их перемешиванию под действием поднимающегося металла.

Экспериментально установлено, что в период 3-10 с после поступления первой порции металла в донное сужение изложницы полиэтилен в месте контакта с жидким металлом полностью расплавляется, не препятствуя активному контакту с металлом и плавлению шлакообразующей смеси, в верхней части полиэтилен еще сохраняется. В указанный период времени большая часть шлакообразующей смеси находится в придонном сужении в твердом состоянии, именно тогда осуществляют подачу первой части теплоизолирующего материала. При этом вся тепловая энергия сосредоточивается в придонном сужении и воздействует на шлакообразующую смесь, причем нагрев и плавление ее осуществляются не только конвекцией и теплопроводностью, но и в значительной степени излучением. Этим достигается наиболее высокая скорость плавления шлакообразующей смеси и тем самым ее эффективное воздействие на поверхность слитка в придонной области изложницы.



Подача первой части теплоизолирующего материла Изотерм-1600 ранее 3 с после поступления жидкого металла в придонное сужение приводит к перемешиванию шлакообразующего материала и теплоизолирующей смеси. Процесс протекает преимущественно по образующим поверхностям придонного сужения. В результате уменьшается скорость плавления и металл насыщается тугоплавкими компонентами теплоизолирующего материала. Подача теплоизолирующего материала позднее 10 с приводит к дефициту жидкой шлаковой фазы в придонной части изложницы.

Оптимальные значения пределов изменения коэффициента D расчетной формулы (1) для количества первой части теплоизолирующего материала обеспечивают быстрое расплавление шлакообразующей смеси при рациональном расходе теплоизолирующего материала. К моменту входа в прибыльную надставку шлак находится в жидком состоянии. При значениях коэффициента свыше 0,3 увеличивается расход теплоизолирующего материала без улучшения теплоизолирующих свойств. Вместе с тем происходит дополнительное насыщение жидкой шлаковой фазы тугоплавкими компонентами теплоизолирующего материала, повышающими температуру плавления шлака. При значениях коэффициента ниже 0,015 теплоизолирующие свойства материала не обеспечивают быстрое расплавление шлакообразующей смеси в нижних горизонтах изложницы, и по мере поднятия шлакообразующей смеси на мениске металла в верхние горизонты изложницы увеличиваются теплопотери излучением.

При оптимальных пределах изменения толщины слоя теплоизолирующего материала, подаваемого на шлак в прибыльную часть изложницы, достигнута эффективная теплоизоляция мениска расплава, сохранено физическое тепло жидкой стали, обеспечено наиболее длительное время нахождения металла в жидкой фазе, поэтому на протяжении всего времени затвердевания формируется плотная объемная структура слитка. Увеличение толщины слоя теплоизолирующего материала свыше 130 мм нецелесообразно, так как приводит только к дополнительному расходу материала. При толщине слоя менее 70 мм происходит преждевременное затвердевание жидкой фазы и возрастают теплопотери в прибыльной части слитка.

На рисунке, *а* изображен профиль изложницы с расположением материалов после подачи первой части теплоизолирующего материала, на рисунке, *б* — после подъема жидкого шлака в прибыльную надставку и подачи второй части теплоизолирующего материала.





Профиль изложницы с расположением материалов после подачи первой части теплоизолирующего материала (*a*) и после подъема жидкого шлака в прибыльную надставку и подачи второй части теплоизолирующего материала (б): 1 — изложница; 2 — жидкая сталь; 3 шлакообразующая смесь; 4 — верхняя поверхность полиэтиленовой упаковки; 5 — первая часть теплоизолирующего материала; 6 — слой жидкого шлака; 7 — вторая часть теплоизолирующего материала; 8 — прибыльная надставка; 9 — донное сужение изложницы; 10 линейные размеры изложницы; 11 — огнеупорная футеровка

При поступлении в изложницу жидкой стали не соприкасающаяся со сталью верхняя поверхность полиэтиленовой упаковки сохраняется, предотвращая преждевременное смешение шлакообразующей смеси с теплоизолирующим материалом. При этом первая часть теплоизолирующего материала, масса которого рассчитывается по формуле с учетом линейного размера изложницы, действуя как активный отражатель теплового излучения жидкой стали, фокусирует тепловую энергию в область компактного расположения шлакообразующей смеси. Вследствие этого происходит непосредственно в донном сужении изложницы энергичное плавление шлакообразующей смеси и образование шлакового гарнисажа, тем самым достигается требуемое качество поверхности слитка, включая его нижнюю часть.

На рисунке, б представлено расположение материалов на завершающей стадии разливки. По мере заполнения изложницы жидкой сталью образуется слой жидкого шлака, состоящий из собственно компонентов шлакообразующей смеси и частично из компонентов теплоизолирующего материала, подаваемого в первой части. После подъема слоя жидкого шлака в прибыльную надставку, футерованную огнеупором, на его поверхность подают вторую часть теплоизолирующего материала, который обеспечивает теплоизоляцию расплава на период затвердевания и кристаллизации.

При сифонной разливке стали марки 14XH3MA в слитки массой 3,5 т шлакообразующую смесь состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> 25-35, CaO 25-35, CaF<sub>2</sub> 4-10, C 2-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-8, MnO 5-20, FeO 0,5-2,0 подавали в полиэтиленовом пакете на дно изложницы до начала разливки. Первую теплоизолирующего материала часть Изотерм-1600 состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> 47; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,5, C 27, летучие 8,5 подавали через 7 с после поступления жидкой стали в изложницу. Количество материала рассчитали по формуле (1) при срединном значении коэффициента D = 0,02 и величине L для данной изложницы 430 мм. Подачу первой части теплоизолирующего материала осуществляли навалом. Вторую часть теплоизолирующего материала подавали на шлак после его подъема в прибыльную надставку, формировали слой толщиной 100 мм. Полученные слитки были прокатаны на сортовую заготовку (120 шт.). Ультразвуковым контролем заготовок брака не выявлено.

Экспериментально установили, что объем V теплоизолирующего материала, подаваемого в прибыльную часть изложницы на шлак слоем 70–130 мм, может быть рассчитан по формуле объема усеченной пирамиды, в основании которой лежит квадрат с длиной стороны, равной расстоянию между футерованными стенами в основании прибыльной надставки:

$$V = 1/3(I^2 + j^2)(0,07 \div 0,13), \tag{2}$$

где I — расстояние между футерованными стенами в основании прибыльной надставки для изложниц под слитки более 3 т, I составляет около 460 мм; j — длина стороны верхнего основания пирамиды, образованной теплоизолирующим материалом в прибыльной части изложницы.

Масса теплоизолирующего материала в прибыльной части:  $M_2 = V\rho$ , где  $\rho$  — насыпная плотность теплоизолирующего материала,  $\rho = 190$  кг/м<sup>3</sup> (удельный расход составил 1,47 кг/т против 2,81–3,6 кг/т) [4].

Используемый в качестве теплоизолирующего ингредиента материал Изотерм-1600, разработанный и запатентованный специалистами ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» [6] в различных вариантах исполнения, применяется также в сталеразливочных и промежуточных ковшах [7]. При разработке данного материала усилия специалистов были сфокусированы на достижении основной цели: дать промышленности материал, обладающий наилучшими в своем классе теплоизолирующими свойствами в сочетании с высокой стойкостью при высоких температурах разливки (1550–1700 °С). Под стойкостью нами принята



способность материала сохранять твердое сыпучее состояние оптимальное время.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

выбор отечественных сырьевых материалов и добавок;

 подбор рационального ингредиентного и фракционного составов;

разработка режимов термообработки сырьевых материалов;

 разработка способов подачи материала во вспомогательные металлургические агрегаты.

В результате проведенной работы получен материал, обладающий целым рядом уникальных свойств, а именно его насыпная плотность 170-250 кг/м<sup>3</sup>; стойкость в режиме подачи на поверхность оксидного расплава в сталеразливочном ковше при толщине слоя 80 мм более 60 мин, стойкость в режиме подачи на поверхность расплава в промежуточном ковше при толщине слоя 60 мм более 30 мин; стойкость в режиме подачи материала на расплав в прибыльную часть изложницы при толщине слоя 100 мм более 180 мин.

Перепад температур в сталеразливочном ковше за период разливки уменьшился до 12 °С, перепад температур в промежуточном ковше за период разливки не превысил 5 °С. При этом исключена возможность вторичного окисления металла кислородом воздуха, на футеровке промежуточного ковша формируется устойчивый гарнисаж из продуктов взаимодействия материала и футеровки.

Разработанные компанией «ОгнеупорТрейд-Групп» энергосберегающие, защитные и шлакомодифицирующие материалы поставляются в ОАО «Ижсталь», ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», ОАО «Челябинский металлургический комбинат», ОАО «Электрометаллургический завод «Электросталь», ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» и др.

#### Библиографический список

1. **Челищев, Е. В.** Металлургия черных и цветных металлов / *Е. В. Челищев, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев* [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 445 с.

2. Пат. РФ 2007258. Экзотермический материал для утепления головной части спокойной стали / Цымбал В. П., Ибраев И. К., Щерба В. С., Богомяков В. И., Кутергин Н. Г., Вареник В. И., Нуржанов М. Н. ; патентообладатель Карагандинский металлургический комбинат. — № 4863335/02 ; заявл. 03.09.90 ; опубл. 10.10.10, Бюл. № 28.

3. *Пат. РФ 2027539.* Способ утепления верхней части стального слитка / Немченко В. П., Максутов Р. Ф., Цырлин М. Б., Лубенец В. И., Нуржанов М. Н. ; патентообладатель Челябинский металлургический комбинат. — № 92014625/02 ; заявл. от 25.12.92 ; опубл. 27.05.02, Бюл. № 15.

4. Пат. РФ 2017567. Теплоизолирующая смесь для разливки стали / Носов К. Г., Тильга С. С., Омесь Н. М., Никифоров Б. В., Макаров Г. А., Боровиков Г. Ф., Савранский Л. В.; патентообладатель: Криворожский металлургический комбинат «Криворожсталь» им. В. И. Ленина. — № 5048246/02; заявл. 16.06.92; опубл. 27.09.00, Бюл. № 27.

5. Пат. РФ 2410190. Способ теплоизоляции металла и шлака при разливке стали в изложницы / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В.; патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (РФ). — № 2008121987; приоритет от 02.06.08.

6. *Пат. РФ 2334587.* Теплоизоляционная и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В. ; патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (РФ). — № 2007104653 ; приоритет от 07.02.07.

7. *Пат. РФ 2334586.* Способ теплоизоляции и защиты от окисления зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ / Вильданов С. К., Лиходиевский А. В, Бенинг В. Е. ; патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (РФ). — № 2007107489 ; приоритет от 28.02.07.

Получено 15.03.11 © С.К. Вильданов, А.В. Лиходиевский, А.Н.Пыриков, 2011 г.



К. г.-м. н. Т. И. Щекина<sup>1</sup>, д. г.-м. н. Е. Н. Граменицкий<sup>1</sup>, к. т. н. А. М. Батанова<sup>1</sup>, Я. О. Алферьева<sup>1</sup>, А. А. Соколов<sup>2</sup>, Р. А. Трофименко<sup>2</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>3</sup>, Б. Н. Григорьев<sup>3</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>3</sup>, Т. Н. Ус<sup>3</sup>

- <sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
- <sup>2</sup> Заполярный филиал «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия
- <sup>3</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

УДК 666.762.452:669.243.32

## ФАЗООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ХРОМИТОПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕУПОРАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИКЕЛЯ

Представлены результаты минералого-петрографического изучения хромитопериклазовых огнеупоров, используемых при получении никеля в дуговых печах РНБ в условиях предприятия 3Ф ОАО «ГМК «Норильский никель». На основании исследования химического и фазового составов образовавшихся в огнеупоре реакционных зон выявлен характер и механизм разрушения огнеупоров в процессе службы и рассмотрены варианты увеличения их срока службы.

**Ключевые слова:** огнеупор, футеровка печи, структура образцов, коррозия и разрушение огнеупоров, химический и фазовый составы, шлаковый и никелевый расплавы, реакционная зона.

вторами настоящей статьи в последние годы Апроводятся исследования по изучению химического взаимодействия огнеупоров с техногенными расплавами с позиций теории диффузионной метасоматической зональности, разработанной петрологами для природных процессов [1]. При изучении различных огнеупоров, применяемых в черной [2-5] и цветной [6, 7] металлургии и в производстве стекла [8, 9], показано, что в процессе взаимодействия огнеупоров и расплавов в приконтактной части огнеупорной футеровки возникает ряд зон, различающихся по химическому и минеральному составам, структуре и текстуре, а следовательно, и по физико-химическим свойствам. Результаты работ по изучению взаимодействия огнеупорных материалов разного состава с техногенными расплавами, полученные ранее, обобщены в монографиях Д. С. Белянкина [10] и Л. И. Карякина [11]. В одной из последних работ И.С. Федорова с соавторами [12], посвященных изучению данного явления в процессе медно-никелевого производства, предложен ряд практических рекомендаций для предотвращения коррозии огнеупоров. Несмотря на длительную историю изучения реакционных процессов взаимодействия, в этой проблеме остается много нерешенных вопросов. Применение методов электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа в сочетании с подходом к проблеме стойкости огнеупоров с позиций реакционной зональности позволяет по-новому рассмотреть важные в научном и практическом

отношении процессы взаимодействия огнеупор – расплав.

В настоящей статье излагаются результаты изучения взаимодействия хромитопериклазового огнеупора марки SL3D со шлаковым и никелевым расплавами в процессе службы футеровки трехфазной дуговой печи РНБ на стадии получения металлического никеля при восстановительной электроплавке оксида никеля. Целью работы являлось исследование образцов шлака и огнеупорных изделий никелевого производства, анализ характера и возможных причин их разрушения, а также рассмотрение вариантов увеличения срока их службы.

Были исследованы образцы хромитопериклазового огнеупора марки SL3D после службы в печи и образец шлака (HOP-1). Образцы огнеупоров были отобраны на уровне шлакового пояса печи: один (HOP-2) — в межфазной зоне, т. е. в области футеровки между электродами печи; другой (HOP-5) — в фазной зоне, непосредственно прилегающей к одному из электродов.

Изучение проводилось сначала в прозрачно-полированных шлифах методами традиционной оптической микроскопии, а затем с помощью микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480 LV» на кафедре петрологии МГУ. Анализ структурно-текстурных взаимоотношений проводился с использованием изображений в обратно-рассеянных электронах (BSE). Химический состав фаз был получен с помощью микрозондового анализа. Петрохимические пересчеты валовых анализов

Новые огнеупоры. — 2011. — № 10. — С. 22–37.



огнеупоров по зонам колонки проводили с использованием нормативно-молекулярного метода Ниггли.

### СТРОЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ЗОН В КОЛОНКАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОГНЕУПОРА СО ШЛАКОВЫМ И НИКЕЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ

Из результатов исследования фазового и химического составов образцов следует, что в процессе службы огнеупоры подверглись коррозии с существенным изменением состава и структуры. Характерная особенность их изменения — появление зонального строения на границе огнеупора с расплавами шлака и металла. В обоих исследованных образцах огнеупоров зональность имеет много общих черт, но есть и различия.

Более мощная реакционная колонка шириной 140 мм возникает в огнеупорах футеровки в районе шлакового пояса возле электрода (фазы) электропечи (образец НОР-5). Менее мощная колонка шириной 53 мм образуется в районе межфазной зоны (образец НОР-2). В образце НОР-5 на основании структурно-текстурных особенностей и окраски было выделено пять, а в образце НОР-2 - четыре зоны. Как было показано в наших предыдущих работах [2-6], реакционное взаимодействие двух сред — огнеупоров, с одной стороны, и металлургических расплавов – с другой, является главным фактором разрушения. В основу выделения зонального строения каждого образца положено изменение фазового и химического составов на границах зон. Оно имеет главное значение для понимания механизма коррозии огнеупора.

# Состав и структура образцов огнеупоров SL3D после службы

Наиболее удаленная от контакта с расплавом шлака зона 0 образца HOP-5, подверженная самому слабому изменению, по цвету и структуре похожа на огнеупор до службы. Видимая мощность зоны 55 мм. Она сложена ассоциацией минералов периклаз + хромит + монтичеллит. По химическому и фазовому составам (табл. 1 и 2) материал в данной зоне хотя и несколько отличается, но достаточно близок к исходному (стандартному) составу огнеупора и потому обозначается как зона 0. Материал, слагающий нулевую зону, имеет бурый цвет, как у исходного огнеупора. На фоне темно-бурой массы, в которой преобладает хромит, выделяются белые с коричневыми каймами агрегаты зерен периклаза размерами 0,5-2 мм. Они состоят из изометричных плотно прилегающих друг к другу зерен диаметром 0,2 мм (рис. 1), имеют состав почти чистого периклаза с 5 %-ной вюститовой составляющей. Бурый цвет в зернах периклаза обусловлен субмикронными вростками шпинелида. Агрегаты хромита брекчиевидные, состоят из зерен красного цвета (в проходящем свете микроскопа), имеют обломочную форму и размеры от 20 до 100 мкм. Они цементируются более мелкими зернами хромита, периклаза и монтичеллита размером в первые микроны (рис. 2). В состав хромита, кроме хрома, входят магний, алюминий и железо, и поэтому в дальнейшем изложении и в таблицах эта фаза названа хромшпинелид. От центра к краю в зернах хромитов возрастает содержание оксидов железа и хрома, убывает — оксидов алюминия и магния (см. табл. 1). В интерстициях вместе с мелкими периклазом и хромитом присутствует ксеноморфный монтичеллит с зернами размерами 50-70 мкм, содержащий 6 % железистой составляющей. Текстура зоны плотная, размер пор ≤1 мм.

В следующей зоне I появляется оливин, и она приобретает состав периклаз + хромит + монтичеллит + оливин. Граница зон 0 и I хорошо видна макроскопически. По ней бурый цвет огнеупора зоны 0 сменяется буро-серым цветом зоны І. В оптическом и электронном микроскопах на этой границе наблюдается небольшое увеличение количества силикатов в связи появлением оливина. Текстура материала становится более пористой, диаметр пор увеличивается до 2 мм. Агрегаты периклаза и хромита еще сохраняются, но по ходу разреза колонки взаимодействия они сменяютмонокристальными зернами размерами СЯ 0,3-0,7 мм. При этом обломочные формы хромита сглаживаются. Периклаз в проходящем свете приобретает желто-коричневый цвет в середине и почти черный по краю зерен. По содержанию вюститовой составляющей (6-7 %) он слабо отличается от предыдущей зоны. Хромит становится темно-красным, местами почти черным, в нем содержится больше железистой составляющей. Силикаты в промежутках этих минералов представлены магнезиальным оливином и в меньшем количестве монтичеллитом. Монтичеллит по разрезу колонки постепенно становится более железистым. Количество оливина по разрезу возрастает. Кроме того, монтичеллит и оливин встречаются в виде невыдержанных прожилков внутри зерен хромита и периклаза, причем железистость монтичеллита в них резко возрастает до 63 %, а у оливина остается низкой (около 3 %). Мощность зоны I составляет 10 мм.

Далее по разрезу в основной массе материала появляется небольшое количество выделений силикатного стекла с монтичеллитом и глиноземистым клинопироксеном, что знаменует переход к **зоне II**, зоне умеренного изменения. Цвет материала становится серым. Фазовый состав зоны II: периклаз + хромшпинелид + монтичеллит + оли-



#### Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам в образце НОР-5 *L*, мм\*<sup>1</sup> Фаза\*<sup>2</sup> Место проведения анализа\*3 Зона Состав фазы 140 Per $(Mg_{0,77}Fe_{0,07}Al_{0,04}Cr_{0,05})_{0,93}O_{0,96}$ 0 Kp 0 Spl 115 Kp $(Mg_{0,90}Fe_{0,32}Cr_{1,39}Al_{0,46})_{3,07}O_{4,01}$ 0 90 Mont Ц $(Ca_{0,90}Mg_{1,04}Fe_{0,05})_{2,00}Si_{1,00}O_{4,09}*^4$ Ι 80 Per Kp $(Mg_{0,81}Fe_{0,07}Al_{0,03}Cr_{0,05})_{0,96}O_{0,96}$ 80 Spl Ι Ц (Mg<sub>1,29</sub>Fe<sub>0,37</sub>Cr<sub>0,96</sub>Al<sub>0,60</sub>)<sub>3,22</sub>O<sub>4,01</sub> $(Ca_{0,95}Mg_{1,05}Fe_{0,01})_{2,01}Si_{0,99}O_{4,04}*^4$ Ι 80 Mont Ц Π 69 Per Kp $(Mq_{0.78}Fe_{0.07}Al_{0.04}Cr_{0.06})_{0.95}O_{0.96}$ Π 43 Per $(Mg_{0,79}Fe_{0,09}Al_{0,03}Cr_{0,05}Ni_{0,003})_{0,97}O_{0,98}$ Kp $(Mg_{0,91}Fe_{0,18}Cr_{1,27}Al_{0,60})_{2,97}O_{3,99}*^{4}$ Π 73-52 Spl Ц Π 55 Sp Ц $(Mg_{0,92}Fe_{0,18}Cr_{1,33}Al_{0,53})_{2,95}O_{3,99}$ Π 70 Ol Жил (Mg<sub>1,82</sub>Fe<sub>0,06</sub>Ca<sub>0,11</sub>)<sub>2,00</sub>Si<sub>0,99</sub>O<sub>4,03</sub> $(Ca_{0,90}Mg_{0,39}Fe_{0,65}Co_{0,03})_{1,97}Si_{1,01}O_{4,14}$ Π 75 Mont Жил Π 50 Mont Рел $(Ca_{0,85}Mg_{1,09}Fe_{0,05})_{1,99}Si_{1,00}O_{3,97}$ Π 42 - 40Mont Жил $(Ca_{0,89}Mg_{0,73}Fe_{0,32}Ni_{0,01}Co_{0,01})_{1,96}Si_{1,00}O_{4,12}*^{4}$ Π Px Жил 55 $(Ca_{0,96}Mg_{0,43}Fe_{0,29}Al_{0,72}Ti_{0,04}Co_{0,02})_{2,00}(Si_{1,57}Al_{0,48})_{2,05}O_{5,89})$ Π 43 Px Ц $(Ca_{0,97}Mg_{0,35}Fe_{0,35}Al_{0,25})_{2,05}(Si_{1,50}Al_{0,50})_{2,00}O_{6,02}^{*4}$ Gl Π 41 Ц $K_{1,38}Na_{3,15}Ca_{2,63}Fe_{2,74}Mn_{0,06}Ti_{0,15}Al_{7,93}Si_{15,05}O_{50}$ Π 37 Per Ц $(Mg_{0,60}Fe_{0,15}Al_{0,08}Cr_{0,07}Ni_{0,01}Co_{0,01})_{0,93}O_{1,01}$ Π 37 Per Kp $(Mg_{0,30}Fe_{0,21}Al_{0,08}Cr_{0,07}Ni_{0,23}Co_{0,03})_{0,92}O_{1,00}$ Π 37 Sp Ц $(Mg_{0.91}Fe_{0.21}Cr_{1.21}Al_{0.64})_{2.97}O_{3.99}$ III Ol 39 Ц $(Mg_{1,80}Fe_{0,11}Ni_{0,02}Co_{0,01}Ca_{0,10})_{2,06}Si_{0,99}O_{3,98}$ III 36 Mont Рел (Ca<sub>0.90</sub>Mg<sub>1.06</sub>Fe<sub>0.05</sub>)<sub>2.01</sub>Si<sub>1.00</sub>O<sub>4.00</sub> III 36 Px Ц $(Ca_{0,95}Mg_{0,27}Fe_{0,51}Al_{0,16}Ni_{0,11}Co_{0,05})_{2,05}(Si_{1,72}Al_{0,28})_{2,00}O_{6,00}*^{4}$ Gl Ц III 36,5 K<sub>1.82</sub>Na<sub>1.92</sub>Ca<sub>2.11</sub>Fe<sub>5.03</sub>Mn<sub>0.09</sub>Co<sub>0.17</sub>Al<sub>6.13</sub>P<sub>0.12</sub>Si<sub>15.13</sub>O<sub>50</sub> IV 25 Per Рел $(Mg_{0,58}Fe_{0,14}Al_{0,05}Cr_{0,05}Ni_{0,12}Co_{0,02})_{0,96}O_{1,00}$ IV 35 Sp Нов.ц $(Mg_{0,21}Fe_{0,79}Cr_{0,17}Al_{1,12}Ni_{0,51}Co_{0,06})_{2,80}O_{3,84}$ IV 35 $(Mg_{0,06}Fe_{1,57}Cr_{0,03}Al_{0,53}Co_{0,08})_{2,87}O_{3,71}$ Sp Кр IV 25 Sp Ц $(Mg_{0,89}Fe_{0,25}Cr_{1,25}Al_{0,64})_{3,05}O_{4,06}$ IV 22,4 Sp Ц $(Mg_{0,21}Fe_{0,94}Cr_{0,10}Al_{1,14}Ni_{0,55}Co_{0,06})_{3,05}O_{4,00}$ IV 22,4 Sp Kp $(Mg_{0,09}Fe_{1,53}Al_{0,78}Ni_{0,45}Co_{0,07})_{3,02}O_{4,00}$ IV 32,5 Ol Ц $(Mg_{0,91}Fe_{0,40}Ni_{0,61}Co_{0,08})_{2,01}Si_{0,99}O_{3,96}$ IV 32,5 Ol Kp $(Mg_{0,73}Fe_{0,65}Ni_{0,51}Co_{0,10})_{2,01}Si_{0,99}O_{3,89}$ IV 21 Ol Ц $(Mg_{0,76}Fe_{0,49}Ni_{0,66}Co_{0,08})_{2,02}Si_{0,99}O_{3,97}$ IV 21 Ol $(Mg_{0,66}Fe_{0,66}Ni_{0,55}Co_{0,11})_{2,01}Si_{0,99}O_{3,99}$ Kp 27 IV Px Ц $(Ca_{0,93}Mg_{0,26}Fe_{0,56}Al_{0,18}Ni_{0,06}Co_{0,04})_{2,06}(Si_{1,70}Al_{0,30})_{2,00}O_{6,15}$ IV 22,4 Px Ц (Ca<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.18</sub>Fe<sub>0.64</sub>Al<sub>0.04</sub>Ni<sub>0.05</sub>Co<sub>0.04</sub>)<sub>1,84</sub>(Si<sub>1.63</sub>Al<sub>0.37</sub>)<sub>2,00</sub>O<sub>5.82</sub> IV 22,4 Px Kp $(Ca_{0,86}Mg_{0,05}Fe_{0,88}Al_{0,15}Ni_{0,02}Co_{0,07})_{2,04}(Si_{1,75}Al_{0,25})_{2,04}O_{6,12})$ IV 25 Gl Ц K<sub>2,21</sub>Na<sub>2,71</sub>Ca<sub>1,40</sub>Fe<sub>3,24</sub>Al<sub>6,96</sub>P<sub>0,11</sub>Si<sub>15,54</sub>O<sub>50</sub> 21 Gl IV Ц K<sub>1.55</sub>Na<sub>2.20</sub>Ca<sub>2.40</sub>Fe<sub>3.34</sub>Ti<sub>0.08</sub>P<sub>0.06</sub>Al<sub>6.73</sub>Si<sub>15.61</sub>O<sub>50</sub> V 19 Buns Ц $(Ni_{0,52}Co_{0,06}Fe_{0,37}Mg_{0,04})_{1,00}O_{0,99}$ V 12 - 8Buns Ц (Ni<sub>0,64</sub>Co<sub>0,05</sub>Fe<sub>0,22</sub>Mg<sub>0,08</sub>)<sub>1,00</sub>O<sub>0,97</sub>\*<sup>4</sup> $(Mg_{0,20}Fe_{0,84}Cr_{0,28}Al_{1,05}Ni_{0,56}Co_{0,06})_{3,04}O_{4,00}$ V 19,2 Sp Ц V 19,2 Sp Kp $(Mg_{0,10}Fe_{1,35}Cr_{0,05}Al_{0,84}Ni_{0,60}Co_{0,07}Ti_{0,04})_{3,08}O_{4,00}$ V 13,0 Sp Ц $(Mg_{0,14}Fe_{1,03}Cr_{0,04}Al_{1,12}Ni_{0,60}Co_{0,06})_{3,00}O_{4,00}$ V 19,2 Sp Кр $(Mg_{0,10}Fe_{1,43}Al_{0,80}Ni_{0,57}Co_{0,08})_{3,00}O_{4,00}$ V 19,2-3,0Ol Ц $(Mg_{0,87}Fe_{0,41}Ni_{0,65}Co_{0,07})_{2,01}Si_{0,99}O_{3,93}*^{4}$



#### Окончание табл. 1

Зона	<i>L</i> , мм* <sup>1</sup>	Фаза* <sup>2</sup>	Место проведения анализа* <sup>3</sup>	Состав фазы
V	19,2-3,0	Ol	Кр	$(Mg_{0,59}Fe_{0,64}Ni_{0,65}Co_{0,11})_{2,03}Si_{0,98}O_{3,99}$
V	1,5	Ol	Ц	$(Mg_{0,84}Fe_{0,39}Ni_{0,68}Co_{0,07})_{2,02}Si_{0,99}O_{4,01}$
V	1,5	Ol	Кр	$(Mg_{0,70}Fe_{0,46}Ni_{0,75}Co_{0,09})_{2,09}Si_{0,99}O_{3,96}$
V	19,2	Px	Ц	$(Ca_{0,93}Mg_{0,20}Fe_{0,58}Al_{0,15}Ni_{0,12}Co_{0,05})_{2,07}(Si_{1,70}Al_{0,30})_{2,0}O_{6}{}^{*4}$
V	12,8	Px	Ц	$(Ca_{0,95}Mg_{0,23}Fe_{0,49}Al_{0,18}Ni_{0,15}Co_{0,04})_{2,04}(Si_{1,70}Al_{0,30})_{2,0}O_{6,09}{}^{*4}$
V	3-1,5	Px	Ц	$(Ca_{0,95}Mg_{0,21}Fe_{0,58}Al_{0,16}Ni_{0,1}Co_{0,04})_{2,04}(Si_{1,69}Al_{0,31})_{2,00}O_{6,1}*^4$
V	19	Gl	Ц	$K_{2,62}Na_{1,95}Ca_{1,20}Ba_{0,05}Fe_{2,00}Ni_{0,11}Co_{0,07}Al_{7,08}Si_{16,48}O_{50}*^4$
V	12,8	Gl	Ц	$K_{2,07}Na_{2,44}Ca_{1,47}Ba_{0,06}Fe_{4,07}Ni_{0,06}Co_{0,09}Al_{6,77}Si_{15,56}O_{50}*^{4}$
V	1,5	Gl	Ц	$K_{2,60}Na_{2,24}Ca_{0,93}Ba_{0,08}Fe_{1,82}Ni_{0,09}Al_{6,35}Si_{15,69}O_{50}$
V	3	Металл	Ц	$(Ni_{91,89}Co_{1,70}Fe_{1,23}Cu_{4,62}Al_{0,42})_{9,86}O_{5,48}$
V	3	*	Ц	$(Ni_{91,62}Co_{0,72}Fe_{0,64}Cu_{7,02})_{10,00}O_{2,43}$
V	3	Сульфид	Ц	$(\mathrm{Ni}_{96,29}\mathrm{Co}_{0,73}\mathrm{Fe}_{0,32}\mathrm{Cu}_{2,66})_{100,00}(\mathrm{S}_{63,48}\mathrm{O}_{5,45})_{68,93}$

 \*<sup>1</sup> Расстояние точки анализа от границы огнеупора с расплавом шлака и металла.
 \*<sup>2</sup> Обозначение фаз: Per — MgO (периклаз), Sp — шпинель, Ol — оливин, Mont — монтичеллит, Px — пироксен, Buns бунзенит, Gl — стекло.

<sup>\*3</sup> Место проведения анализа: ц — центр зерна, кр — край зерна, рел — реликтовое зерно из предыдущих зон, нов — новобразованное зерно, жил — минерал в жильных выделениях стекла.
 <sup>\*4</sup> Среднее значение результатов нескольких анализов.

## Таблица 2. Валовой химический и нормативный фазовый составы реакционных зон в образце HOP-5

		Зона							
Показатели	00*1	0	Ι	II + III	IV	V	01* <sup>2</sup>		
<i>L</i> , мкм* <sup>3</sup>	>140	85-140	75-85	36-75	23-36	0-23	0		
Мощность зоны, мм	_	55	10	39	13	25	_		
Валовой химический состав, мас. %:									
SiO <sub>2</sub>	2,4	6,9	8,9	9,7	27,7	27,9	49,6		
TiO <sub>2</sub>	_	_	_	_	0,5	0,4	0,3		
$Al_2O_3$	3,3	6,3	7,5	8,1	10,9	10,5	17,7		
$Cr_2O_3$	22,3	16,5	17,9	18,2	3,0	3,1	0,3		
FeO	7,3	9,1	10,0	11,3	26,8	24,6	19,2		
MgO	64,7	54,7	49,6	48,0	6,8	6,6	5,3		
MnO	_	0,6	0,3	0,3	_	_	0,1		
NiO	_	_	_	_	16,7	17,4	0,4		
CoO	_	_	_	_	_	2,6	0,4		
CaO	_	4,6	5,1	4,1	5,9	5,4	5,2		
Na <sub>2</sub> O	_	0,5	0,3	0,2	0,9	0,7	1,0		
K <sub>2</sub> O	_	0,3	0,4	0,1	0,8	0,8	0,5		
$P_2O_5$	_	0,5	_	_	_	_	_		
Нормативный фазовый состав, мол. % (по методу Ниггли):									
Per	68,5	59,8	50,7	50,1	_	_	_		
Spl	25,7	23,2	27,2	25,3	29,1	26,2	4,0		
Ol	5,8	_	5,8	8,0	37,1	43,2	_		
Mont	_	13,8	13,6	_	_	_	_		
Px	_	_	_	15,1	25,4	23,6	6,0		
Gl	—	3,2	2,7	1,5	8,4	7,0	90,0		
* <sup>1</sup> Исходный огнеупор.									

Состав стекла в шлаке.

\*<sup>3</sup> Расстояние по зонам колонки взаимодействия от контакта огнеупора со шлаком.





**Рис. 1.** Крупный агрегат изометричных зерен периклаза, окруженный агрегатом более мелких зерен периклаза (Per), хромшпинелида (Spl) и монтичеллита (Mont). BSE



**Рис. 4.** Линза стекла (Gl) в хромшпинелиде, содержащая зональные кристаллы монтичеллита (Mont), скелетные кристаллы пироксена (Px) и новообразованной шпинели (Spl). Зона II, образец HOP-5. BSE



**Рис. 2.** Брекчиевидные агрегаты хромита (Spl), сцементированные монтичеллитом (Mont) и периклазом (Per) в зоне 0 образца HOP-5



Рис. 3. Прожилок силикатного стекла с оливином (Ol), пироксеном (Px) и железистым монтичеллитом (Mont), секущий крупное зерно хромшпинелида; в связующей массе — периклаз с мелкими вростками шпинели, монтичеллит, хромшпинелид и оливин. Зона I, образец HOP-5. BSE

вин + (стекло + клинопироксен). Обособления стекла наиболее часто встречаются вблизи шпинелидов, заимствуя, вероятно, из них глинозем. Их можно разделить на два типа. Первый тип образует секущие прожилки, в разных направлениях пересекающие образец и даже отдельные зерна шпинелидов (рис. 3). Второй тип характеризуется небольшими близкими к изометричным формами выделений стекла, которые, как правило, ассоциируют с кристаллами шпинели (рис. 4). И в том, и в другом случае в стекле выделяются кристаллы монтичеллита и пироксена. Монтичеллит, находящийся в прожилках стекла, содержит заметно больше железа, чем в основной массе (см. табл. 1). Этот минерал, следовательно, представлен двумя генерациями. Оливин образует невыдержанную оторочку между зернами периклаза и прожилками стекла (см. рис. 3). Зона имеет самую большую мощность в колонке (36 мм).

В конце зоны II исчезает монтичеллит, образуется зона III мощностью всего 3-5 мм. Фазовый состав зоны III: периклаз+ хромшпинелид + оливин + стекло + клинопироксен. На границе зон заметно уменьшается количество пор, цвет материала зоны становится черным. По-прежнему преобладают периклаз и хромистая шпинель, но их зерна перекристаллизованы, в силу чего материал имеет более мелкозернистую структуру, чем в предыдущих зонах. Периклаз в начале зоны мало отличается от зоны II, а в конце ее на краях зерен резко возрастают содержания железа и никеля (см. табл. 1). По всему разрезу зоны шпинель имеет довольно выдержанный состав, в ней меньше хрома и больше алюминия и железа, чем в предыдущих зонах. Оливин имеет магнезиальный состав, а в конце зоны он содержит примесь никеля.



Переход к зоне IV происходит по резкой границе, подчеркиваемой цепочкой пор и включениями металла размером ≤2 мм. Мощность зоны IV составляет 13 мм. На границе происходит резкая смена парагенезисов сосуществующих минералов. Фазовый состав зоны IV характеризуется исчезновением из огнеупора исходных фаз — периклаза и хромшпинелида и образованием на их месте новых фаз — никельсодержащего оливина, пироксена, шпинелидов сложного состава и силикатного стекла, количество которого скачкообразно возрастает до 10 об.% материала зоны IV. В зоне IV имеются также участки с повышенным содержанием металлической фазы (рис. 5), в которой помимо никеля содержатся кобальт и железо. Силикатный и металлический расплавы сосуществуют как несмешивающиеся жидкости.

Структура зоны неравномернозернистая, порфиробластовая. Главным минералом является оливин, зерна которого имеют продолговатую форму и размеры 150–200 мкм. Он образует скопления или удлиненные срастания (рис. 6). От оливина зон II и III он отличается повышенной железистостью и высоким содержанием никеля — до 20 мас.%, что составляет 0,55–0,66 формульной единицы (ф. е., см. табл. 1). Кристаллы оливина зональны, от центра к краю наблюдается увеличение содержания железа, никеля, уменьшение содержания магния. Основная масса материала зоны IV между кристаллами оливина сложена стеклом в ассоциации с мелкими кристаллами пироксена и шпинели.

Шпинелиды представлены идиоморфными кристаллами с квадратными сечениями (0,01-0,03 мм) и скелетными кристаллами. Состав шпинели имеет тенденцию к понижению содержания хрома и магния, увеличению количества железа; в значительных количествах шпинель содержит никель (до 16 мас. %, или 0,45 ф. е.), примеси кремния и кобальта. Шпинель часто имеет зональное строение. От центра к краю увеличивается содержание оксидов железа, титана, никеля, кобальта; уменьшается — хрома, алюминия, магния.

Пироксен представлен агрегатами короткопризматических почти игольчатых кристаллов. Для пироксена зоны IV также характерно увеличение содержания оксидов железа и уменьшение оксида магния, в небольших количествах имеются кобальт и никель (≤4 мас. %). По составу его можно отнести к авгиту. От пироксенов зон II и III



**Рис. 5.** Типичная структура зоны IV с округлыми выделениями металла. Образец НОР-5. BSE



Рис. 6. Удлиненные срастания кристаллов оливина в зоне IV, пространство между которыми выполнено минералами основной массы — новообразованными шпинелидами, стеклом и пироксеном. Образец HOP-5. BSE

он отличается пониженными содержаниями алюминия, кальция и титана.

Для зоны IV характерно присутствие реликтовых, слабо измененных участков огнеупора, которые по химическому и минеральному составам сходны с зонами II и III. На контакте реликтовых участков с окружающим материалом наблюдаются локальные реакционные преобразования. Для зоны IV характерно наличие большого количества пор крупного размера, вплоть до пузырей, вытянутых вдоль плоскости соприкосновения огнеупора с воздействующим расплавом. Именно в области границы зон III и IV огнеупор размягчается и начинает становиться уязвимым к разрушению и смыванию.

Зона V отделяется от зоны IV цепочкой пор, из-за которой нарушается сплошность образца. Мощность зоны IV около 23 мм. Зона имеет черный цвет со стеклянным блеском, с многочислен-





Рис. 7. Граница (пунктир) между зонами IV и V. Структуры зон, содержащих оливин, пироксен, шпинель и стекло, значительно различаются размерами и составом выделившихся в них фаз. Образец HOP-5. BSE



Рис. 8. Кольцевые скопления шпинелидов в зоне V. Образец HOP-5. BSE. Основу микроструктуры зоны составляют удлиненные кристаллы никельсодержащего оливина, между которыми располагаются кристаллы пироксена в ассоциации со стеклом



**Рис. 9.** Металлическая фаза с включениями силикатных фаз (оливина, пироксена и стекла) в зоне V. Образец HOP-5. BSE

ными каплевидными включениями металлической фазы от долей миллиметра до 7 мм. Размер пор составляет от долей до 2 мм. Кроме того, в материале наблюдаются вытянутые полосы крупных пор до 1 см в диаметре. Граница между зонами IV и V (рис. 7) выделена также по изменению структуры материала: для зоны V характерна среднезернистая и менее плотная структура. Ее фазовый состав: стекло + клинопироксен + оливин + шпинель + металл + бунзенит. Отличие от предыдущей зоны заключается в появлении твердого раствора оксида никеля (бунзенита, см. табл. 1) и еще большей роли стекла. Для обеих зон характерны следующие особенности структуры: оливин представлен ветвистыми образованиями, составляющими основную ткань материала, промежутки между которыми заполняют стекло и мелкие зерна шпинели или бунзенита. Пироксен в виде призматических кристаллов чаще всего располагается среди стекла, иногда образующего поля округлой формы среди остальных кристаллических фаз.

Шпинелиды в виде мелких кристаллов распределены довольно равномерно по образцу, но большая их часть приурочена к участкам выделения стекла. Оливин составляет примерно 50 % объема материала, шпинель — около 20 %, пироксен — до 15 %, стекло — до 10 %, металлическая фаза около 5 %. Важным признаком зоны V является отсутствие в ней реликтов исходного огнеупорного материала, еще встречающихся в предыдущей зоне IV.

Оливин в зоне V представлен, как и в зоне IV, никельсодержащей разновидностью с еще более высоким содержанием никеля (≤0,78 ф. е., см. табл. 1). Содержание железа достаточно высокое, но ниже, чем в зоне IV. Шпинелиды представлены главным образом изометричными, мелкими новообразованными кристаллами, часто образующими агрегаты из нескольких имеющих огранку зерен. Иногда шпинелиды формируют кольцевые или округлые скопления (рис. 8). Зерна шпинели обычно зональны или имеют «секционное» строение. По составу они очень разнообразны (см. табл. 1).

Пироксен образует пластинчатые (длиной до 50 мкм), иногда ромбовидные или дендритоподобные кристаллы. Его состав характеризуется высокой железистостью (≤0,7 ф. е. Fe), высокой глиноземистостью (0,4-0,5 ф. е. Al), небольшим дефицитом кальция и довольно высоким содержанием никеля (≤0,18 ф. е.). В целом составы пироксена в зонах IV и V близки.

Стекло зоны V имеет довольно однородный состав, но по разрезу от начала зоны до контакта с металлургическими расплавами отмечается увеличение содержания оксидов щелочных эле-



ментов (К + Na) до 9 мас. %. Наблюдаются колебания по разрезу содержаний кальция, алюминия и железа. Концентрации никеля и кобальта в стекле очень малы или вообще не обнаружены.

Металлическая фаза (рис. 9) представлена главным образом никелем (86-91 мас. %), содержащим примеси железа (0,6-1,2 мас. %), кобальта (0,7-1,7 мас. %) и меди (5,2-8 мас. %). Встречаются также выделения сульфида никеля с примесями меди, кобальта и железа с отношением атомной суммы металлов к сере, равным 3:2 (см. табл. 1).

Зональное строение образца НОР-2 из межфазной зоны печи принципиально не отличается от наблюдаемого в образце НОР-5. Фазовый состав зон и состав образовавшихся фаз также сходны в обеих колонках (табл. 3, 4). Однако процессы взаимодействия в межфазной зоне проходили с меньшей интенсивностью. Об этом свидетельствует меньшая мощность колонки и особенно самой измененной зоны IV. Мощность зон I-IV колонки образца НОР-2: 20, 18, 9 и 6 мм соответственно. Отличием образца НОР-2 является также образование стекла в межзеренном пространст-

Зона	<i>L</i> , мм	Фаза	Место взятия анализа	Состав фазы				
Ι	46,5	Per	Ц	$(Mg_{0,74}Fe_{0,11}Al_{0,06}Cr_{0,26})_{0,97}O_{1,00}$				
Ι	46,1	Sp	Ц	$(Mg_{0,95}Fe_{0,25}Al_{0,63}Cr_{1,24})_{3,07}O_{4,08}$				
Ι	46-33	Ol	Ц	$(Mg_{1,84}Fe_{0,06}Ca_{0,10})_{2,01}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{1,00}O_{4,02}*^2$				
Ι	46	Mont	Ц	$(Ca_{1,20}Mg_{1,00}Fe_{0,09})_{2,29}(Si_{0,88}Al_{0,01})_{0,89}O_{3,52}$				
II	32,5	Per	Ц	$(Mg_{0,91}Fe_{0,06}Al_{0,01}Cr_{0,02})_{1,00}O_{1,00}$				
II	32,1	Sp	Ц	$(Mg_{0,99}Fe_{0,13}Al_{0,67}Cr_{1,24})_{3,04}O_{4,12}$				
II	32,1	Sp	Кр	$(Mg_{1,32}Fe_{0,30}Al_{0,57}Cr_{0,99}Co_{0,01})_{3,19}O_{4,00}$				
II	32,5-17,1	Ol	Ц	$(Mg_{1,85}Fe_{0,08}Ca_{0,06}Ni_{0,01}Co_{0,01})_{2,01}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{1,00}O_{4,00}*^2$				
II	23	Mont	Ц	$(Ca_{1,22}Mg_{0,98}Fe_{0,05})_{2,25}(Si_{0,88}Al_{0,01})_{0,89}O_{3,60}$				
II	17,2	Per	Ц	$(Mg_{0,63}Fe_{0,12}Al_{0,09}Cr_{0,06}Ni_{0,02}Co_{0,01})_{0,92}O_{1,00}$				
II	17,1	Sp	Ц	$(Mg_{0,96}Fe_{0,19}Al_{0,62}Cr_{1,27})_{3,04}O_{4,07}$				
II	17,1	Sp	Кр	$(Mg_{0,89}Fe_{0,24}Al_{1,41}Cr_{0,44}Ni_{0,04}Co_{0,01})_{3,03}O_{4,33}$				
III/II	15,7	Sp (нов)	Жила	$(Mg_{0,55}Fe_{0,30}Al_{1,42}Cr_{0,42}Ni_{0,31}Co_{0,04})_{3,04}O_{3,99}{}^{*2}$				
III/II	15,1	Ol	Ц	$(Mg_{1,57}Fe_{0,13}Ni_{0,27}Co_{0,03})_{2,01}(Si_{0,97}Al_{0,02})_{1,00}O_{4,04}$				
III/II	15,1	Ol	Кр	$(Mg_{1,22}Fe_{0,18}Ni_{0,56}Co_{0,04})_{2,01}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{1,00}O_{4,09}$				
III/II	18-14	Px	Ц	$(Ca_{1,41}Mg_{0,48}Fe_{0,28}Co_{0,02})_{2,10}(Si_{1,41}Al_{0,67})_{2,12}O_{5,40}*^2$				
III/II	15	Gl	Ц	$Si_{15,08}Ti_{0,16}Al_{7,65}Fe_{2,62}Mg_{0,32}Mn_{0,07}Co_{0,10}Ca_{2,34}Na_{1,22}K_{1,03}O_{50}$				
III	6,02	Per	Ц	$(Mg_{0,44}Fe_{0,16}Al_{0,07}Cr_{0,05}Ni_{0,20}Co_{0,02})_{0,94}O_{1,00}$				
III	6,03	Ol	Выше жилы	$(Mg_{1,90}Fe_{0,05}Ca_{0,06})_{2,01}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{1,00}O_{4,07}$				
III	6,6	Px	Ц	$(Ca_{1,46}Mg_{0,41}Fe_{0,33}Co_{0,02})_{2,20}(Si_{1,40}Al_{0,58}Ti_{0,06})_{2,04}O_{5,48}{*}^2$				
IV	5,7	Sp (рел)	Ц	$(Mg_{0,96}Fe_{0,15}Al_{0,59}Cr_{1,32})_{3,02}O_{4,07}$				
IV	5,7	Sp (рел)	Кр	$(Mg_{0,73}Fe_{0,61}Al_{0,64}Cr_{0,97}Ni_{0,21}Co_{0,03})_{3,19}O_{4,25}$				
IV	5,8	Ol	Кр	$(Mg_{0,94}Fe_{0,32}Ni_{0,65}Co_{0,06})_{2,00}(Si_{0,99}Al_{0,01})_{4,04}*^2$				
IV	5,9	Px	Кр	$(Ca_{1,36}Mg_{0,29}Fe_{0,39}Ni_{0,11}Co_{0,03})_{2,20}(Si_{1,54}Al_{0,46})_{2,0}O_{5,4}$				
IV	4,5	Px	Ц	$(Mg_{0,16}Fe_{1,31}Al_{1,02}Si_{0,05}Ti_{0,05}Ni_{0,70}Co_{0,08})_{3,36}O_{4,18}$				
IV	5,8-4,3	Gl	Ц	$(Si_{16,45}Al_{6,81}Cr_{0,50}Fe_{2,01}Mg_{0,10}Mn_{0,07}Ni_{0,11}Co_{0,07}Ca_{1,09}Na_{1,64}K_{1,58}Ba_{0,05})O_{50}*^2$				
IV	4,2	Sp	Ц	$(Mg_{0,07}Fe_{1,84}Al_{0,84}Cr_{0,05}Si_{0,04}Ti_{0,05}Ni_{0,47}Co_{0,08})_{3,44}O_{4,62}$				
IV	1	Sp	Кр	$(Mg_{0,22}Fe_{1,01}Al_{1,23}Cr_{0,11}Si_{0,03}Ti_{0,02}Ni_{0,59}Co_{0,07})_{3,28}O_{4,30}$				
IV	3,65	Ol	Кр	$(Mg_{0,26}Fe_{1,46}Mn_{0,02}Ca_{0,04}Ni_{0,07}Co_{0,17})_{2,02}Si_{0,99}O_{4,13}$				
IV	2,2	Ol	Ц	$(Mg_{0,91}Fe_{0,29}Ca_{0,01}Ni_{0,74}Co_{0,07})_{2,02}(Si_{0,98}Al_{0,01})_{0,99}O_{4,00}$				
IV	1,5	Px	Ц	$(Ca_{1,92}Mg_{0,30}Fe_{0,49}Ni_{0,15}Co_{0,05})_{2,31}(Si_{1,53}Al_{0,40})_{1,93}O_{5,62}$				
IV	2,5-1,5	Gl	Ц	$(Si_{16,30}Al_{6,78}Fe_{3,02}Mn_{0,09}Co_{0,12}Ca_{1,66}Na_{1,88}K_{1,50}P_{0,03})O_{50}*^2$				
*1 Обо	* <sup>1</sup> Обозначения те же, что в табл. 1.							

## Таблица 3. Кристаллохимические формулы фаз по реакционным зонам в образце HOP-2\*1

\*<sup>2</sup> Среднее значение результатов нескольких анализов.





**Рис. 10.** Реликтовое зерно хромшпинелида с двойной каймой железистой и глиноземистой шпинели; зональные зерна оливина, новообразованные кристаллы шпинели и пироксена (Рх) внутри прожилка стекла (Gl) на границе зон II и III образца НОР-2. BSE

ве, начиная только с зоны III, и отсутствие секущих прожилков стекла. Исключение составляет прожилок на границе зон II и III, образовавшийся при заполнении стеклом цепочки пор. Этот прожилок маркирует границу между зонами II и III, после которой монтичеллит уже не встречается. Среди стекла находятся зональные зерна оливина, а также новообразованных хромшпинелида и клинопироксена (рис. 10). Вокруг зерна первичной шпинели в результате реакции со стеклом образуются две тонкие каймы шириной 5-15 мкм более железистой (белая) и глиноземистой (темно-серая) шпинели. Одновременно кристаллизуются новые мелкие (5-20 мкм) зерна шпинели, содержащей уже значительно меньше хрома. Эффектно выглядит (рис. 11) резкая смена парагенезиса зоны III на парагенезис зоны IV, характеризующаяся исчезновением главных минералов огнеупора — периклаза и хромшпинелида и образованием на их месте Ni-содержащего оливина, пироксена, новообразованной шпинели и стекла, цементирующего все эти фазы. Состав фаз представлен в табл. З.

При сопоставлении колонок двух образцов можно видеть (рис. 12), что соотношение мощностей их зон различное. Наиболее надежно сопос-

Таблица 4. Валовой химический и нормативный (	фазовый составы зон колонки образца огне-
упора НОР-2	

_	Зоны						
Показатели	Ι	II	II	III	IV	IV	
<i>L</i> , мм	33-53	15-	-33	15-9	9-6	2,5-1	
Мощность зоны, мм	20	18		9	6		
Валовой химический состав, мас. %:							
SiO <sub>2</sub>	9,7	9,9	11,6	11,1	27,0	30,5	
TiO <sub>2</sub>	0,2	—	0,2	0,2	0,5	0,5	
$Al_2O_3$	8,4	6,8	8,6	9,3	12,4	11,2	
$Cr_2O_3$	18,1	17,0	13,7	15,3	4,2	2,8	
FeO	9,8	10,3	12,2	12,9	20,7	22,5	
MgO	46,5	49,4	49,7	49,0	9,1	6,1	
MnO	0,3	0,3	0,2	0,1	—	—	
NiO	—	0,2	0,7	0,7	17,7	15,8	
CoO	—	—	0,2	—	2,5	2,5	
CaO	6,0	5,8	2,6	1,2	4,4	6,5	
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,2	0,2	—	0,8	0,7	
K <sub>2</sub> O	0,4	0,1	0,1	0,2	0,7	0,9	
Нормативный фазовый состав*, мол. %:							
Per	47,3	49,1	44,2	44,8	—	—	
Spl	28,4	26,1	29,4	27,8	28,1	35,0	
Ol	3,8	8,2	17,4	22,8	46,0	24,9	
Px	—	—	4,6	4,2	18,8	32,1	
Mont	16,1	15,4	3,4	—	—	—	
Gl (Ne + Ks)	4,4	1,2	1,2	0,4	7,1	7,6	
Ne (стекло)	3,0	0,9	0,9	—	4,7	3,6	
Ks стекла	1,4	0,3	0,3	0,4	2,4	4,0	
* Обозначения: Per — периклаз,Ol — оливин, Px — моноклинный пироксен; Spl — шпинелид, Ne — нефелин, Ks — кали- силит, Gl — стекло.							

тавлять суммарные мощности зон II и III умеренного изменения и рабочих зон IV и V интенсивного изменения. Зоны изменений образца HOP-5 примерно в 2 раза мощнее, чем образца HOP-2. Вероятно, это связано с близостью контакта огнеупора к электроду, поскольку в этой области развивается более высокая температура и происходит более интенсивное движение расплава.

Выявленная зональность сходна с метасоматической зональностью, изученной в геологических объектах [1, 13]. Сходство неоднократно подчеркивалось во многих наших работах [2–9]. Главным отличием от метасоматической зональности является появление в зонах в качестве одной из слагающих их фаз расплава, который образуется не столько из-за повышения температуры, сколько в силу изменения состава системы. Такой процесс носит в геологии название магматического или (применительно к металлургии) расплавного замещения. Появление расплава (стекла) фиксируется начиная с зоны II.

Одной из необычных особенностей выявленной зональности является большое число фаз в каждой зоне колонки и отсутствие тенденции к уменьшению числа фаз по мере возрастания интенсивности процесса. В этом отношении под вопрос могут быть поставлены кристаллические фазы, которые ассоциируют со стеклом. Они могли кристаллизоваться из расплава по мере осты-



**Рис. 11.** Резкая граница (пунктир) между зонами III и IV, обусловленная изменением минерального состава и структуры зон. Образец НОР-2. BSE

вания печи. Действительно, монтичеллит прожилков отличается от этого минерала основной массы более железистым составом, и для него подобный генезис может считаться доказанным. Для клинопироксена оснований к такому предположению недостаточно.

#### Состав и структура шлака

Шлак никелевого производства (образец HOP-1) представляет собой легкий пористый материал, состоящий в основном из стекла серого цвета с



**Рис. 12.** Схема сопоставления колонок взаимодействия в образцах огнеупоров HOP-2 и HOP-5 из разных участков печи





**Рис. 13.** Шлак никелевого производства. Идиоморфные кристаллы хромшпинелида и округлые выделения металла среди скоплений дендритного пироксена в стекле. BSE

полуметаллическим блеском. Размер крупных пор достигает 30 мм. Большинство мелких пор имеет круглую форму, их диаметр в среднем 0,4 мм. Стекло в шлифе имеет зеленоватый цвет и высокий показатель преломления. В нем с прерывистыми полосками располагаются агрегаты дендритных и звездчатых кристаллов пироксена, среди которых размещаются идиоморфные кристаллы хромистой шпинели размерами 5-15 мкм и округлые выделения металла (никеля) диаметром до 10 мкм (рис. 13). Пироксен представлен авгитом. Состав стекла близок к составу пироксена (см. табл. 2, 5). В стекле содержится немного больше Al, Ca, Na, K, Ni, Co и меньше Mg (см. табл. 5). Поскольку в шлаке кристаллические фазы и капли металла составляют примерно не более 10 %, это позволяет нам в дальнейших рассуждениях состав стекла в шлаке использовать как аналог самого шлака.

## БАЛАНС ВЕЩЕСТВА ПО ЗОНАЛЬНОСТИ ОГНЕУПОРА

Рассмотрим изменения валового химического состава огнеупора по зонам колонки. Они получены путем сканирования лучом электронного зонда по площади огнеупора. В образцах НОР-2 и НОР-5 получены в целом сходные результаты по валовому составу зон (см. табл. 2 и 4). На границе зон III и IV привнос и вынос вещества наиболее значительны. Составы зон 0-III слабого и умеренного изменения в большинстве случаев обнаруживают по разрезу незакономерные колебания. Напомним, что особенностью структуры этих зон является наличие скоплений зерен периклаза и хромита, соизмеримых с величиной площадок сканирования (4×3 мм), вследствие чего анализы не всегда оказываются представительными. Для определения направленности химических изменений в этих зонах использовалось также сравнение со стандартным составом исходного огнеупора (см. табл. 2). В рабочих зонах IV и V интенсивного изменения материал более тонкозернистый и однородный по площади, поэтому анализ более точно отражает состав зон.

Для магния — главного компонента огнеупора, изменение содержания в зонах 0-III для обоих образцов противоречивы (рис. 14, а, б). В образце НОР-2 наблюдается небольшой рост (8 отн. %) содержания магния при приближении к рабочей зоне, для образца НОР-5 при переходе от зоны I к зонам II и III, наоборот, происходит резкое уменьшение (на 20 отн. %). Содержание хрома изменяется при этом незначительно, колебания находятся в пределах 15 отн. %. Содержание железа также меняется не очень значительно, монотонно возрастая от 3 до 4 атомов на 50 атомов кислорода в обоих образцах. По сравнению со стандартным составом исходного огнеупора в зонах I-III происходит значительный вынос магния, частичный хрома и привнос железа, что коррелирует с возрастанием железистости всех фаз, выражающимся в зональности отдельных зерен, и появлением существенно железистого расплава. При переходе к зоне IV наблюдается резкое понижение в огнеупорах содержания магния и хрома (не менее чем в 5 раз) и возрастание железа (в 1,5 раза). Минералогически это выражено в исчезновении периклаза и резком изменении состава шпинели по границе зон. Увеличение содержания железа, по крайней мере частично, может быть связано с некомпенсированным выносом магния и относительным увеличением содержания всех остальных элементов.

Таблица 5. Кристаллохимические ф	оормулы ф	раз шлака*
----------------------------------	-----------	------------

Фаза	Состав фазы			
Шпинель	$(Mg_{0,36}Fe_{0,53}Al_{0,72}Cr_{1,16}V_{0,06}Ti_{0,06}Si_{0,02}Ni_{0,10}Co_{0,07})_{3,09}O_{4}$			
Пироксен	$(Ca_{0,37}Na_{0,02}Mg_{0,69}Fe_{0,57}Al_{0,60}Ni_{0,05}Ti_{0,02}Si_{1,69})_{4,01}O_{6,10}$			
Стекло	$(Si_{13,98}Ti_{0,32}Al_{5,88}Cr_{0,07}Fe_{4,54}Mg_{3,34}Mn_{0,09}Ni_{0,26}Co_{0,27}Ca_{3,28}Na_{0,64}K_{0,41})_{33,08}O_{50}$			

 При пересчете анализа стекла на пироксен получена формула (Ca<sub>0,39</sub>Na<sub>0,08</sub>K<sub>0,05</sub>Mg<sub>0,40</sub>Mn<sub>0,01</sub>Fe<sub>0,54</sub>Al<sub>0,71</sub>Cr<sub>0,01</sub>Ni<sub>0,03</sub>Co<sub>0,03</sub>Ti<sub>0,04</sub>Si<sub>1,68</sub>)<sub>3,97</sub>O<sub>6</sub>.

ОгнеупорТрейдГрупп 10 лет



Алюминий и кремний (рис. 14, в, г) по большей части обнаруживают привнос в последовательных зонах слабого и умеренного изменения, исключая зону І. Привнос подтверждается сравнением со стандартным составом исходного огнеупора. Реально в фазовом составе измененных зон это выражается появлением силикатного расплава, возрастанием глиноземистости шпинели и появлением клинопироксена вместо монтичеллита. Увеличение их содержания в зонах IV и V является продолжением этой тенденции и частично, особенно для глинозема, следствием некомпенсированного выноса магния.

Поведение Na, K и Ca (рис. 14, *д*, *е*) не является столь однозначным, тем более что оно не контролируется содержаниями этих элементов в исходном огнеупоре (данные по ним в стандарте отсутствуют). Для них наблюдаются минимумы



**Рис. 14.** Изменение валового состава по колонке взаимодействия огнеупора в зависимости от расстояния от контакта (*l*) с металлошлаковым расплавом для образцов HOP-5 (*a*, *e*, *d*, *ж*) и HOP-2 (*б*, *e*, *d*, *s*); *b* — количество атомов элемента на 50 атомов кислорода



содержания в средних зонах колонок. Количество Са в образце НОР-2 постепенно уменьшается при переходе от зоны I к зоне II и достигает своего минимума в зоне III. Отличительной особенностью этой зоны является отсутствие Са-содержащего минерала (монтичеллита). В образце НОР-5 не выявлено постепенное уменьшение содержания кальция в зонах 0-II, но имеется явно выраженный минимум в зоне III. Повышение концентрации кальция в зонах IV и V минералогически фиксируется увеличением количества пироксена. Для щелочей характерны повышенные относительно зон II и III концентрации в наименее измененных участках образцов. При этом в зоне I образца HOP-2 и в зоне 0 образца HOP-5 нет в явном виде минералов, содержащих щелочи. Вероятно, Na и К присутствовали в материале исходного огнеупора в фазах, размер которых слишком мал для обнаружения их с помощью электронного микроскопа. В зонах II-V фазой — концентратором щелочей является алюмосиликатное стекло. Минимальное содержание щелочей в зоне III можно связать только с уменьшением количества этой фазы. При этом глинозем идет на соответствующее изменение состава шпинели. При переходе из зоны III в зоны IV и V наблюдается значительное увеличение содержания щелочей и количества стекла.

Содержание никеля и кобальта в зонах 0-III ничтожно мало и значительно возрастает в зонах IV и V (рис. 14, ж, з), в которых появляется даже их собственная фаза — металлический расплав.

Проведенные наблюдения свидетельствуют о выносе из огнеупора главных его компонентов оксидов Mg и Cr и привносе оксидов Si, Ca, Fe, Al, Ni, Co, увеличении в стекле содержания Na и K. Поведение и, соответственно, источник Na и K не выявлены, хотя очевидным является их мобилизация в стекле.

Нормативный минеральный состав зон колонки (см. табл. 2, 4) в целом подтверждает закономерности, выявленные при анализе химического состава и смены парагенезисов фаз по колонкам. Кроме того, он позволяет оценить количественный минеральный состав фаз, который трудно оценить визуальными методами. При сравнении нормативного минерального состава исходного огнеупора и первых трех зон (I-III) образца НОР-5 обращает на себя внимание значительное уменьшение количества основного минерала огнеупора — периклаза. Причина этого различия кроется в том, что помимо периклаза в составе огнеупора после службы уже начиная с первых зон содержится значительное количество силикатов магния и кальция — монтичеллита и оливина, а в более сильно измененных зонах и моноклинного

пироксена. Присутствие в огнеупоре около 20 мол. % силикатов должно неблагоприятно влиять на его стойкость. Очевидно, что химический анализ исходного (стандартного) огнеупора не отвечает его реальному составу, так как в нем не представлены содержания Са, Na и K, которые, по нашим данным, в заметном количестве находятся уже в слабоизмененных зонах огнеупора.

Данными пересчетов хорошо подтверждаются границы выделенных зон и изменение количественных соотношений фаз по зонам огнеупора: появление пироксена вблизи границы зон II и III и исчезновение монтичеллита в зоне III; исчезновение периклаза и резкое увеличение количества оливина, пироксена и стекла на границе зон III и IV. В нормативных составах присутствуют такие минералы, как нефелин NaAlSiO<sub>4</sub> и калиофилит KAlSiO<sub>4</sub>. Это минералы, недонасыщенные SiO<sub>2</sub>, которые являются одними из главных составляющих стекла, образующегося в зонах колонки. Самое большое количество этих фаз приходится, естественно, на зоны IV и V. Однако по расчету их содержание достаточно высоко и в зоне І. В то же время в зоне I на электронном микроскопе никаких фаз, содержащих Na и K, не обнаружено. Вероятно, там присутствуют некие фазы, содержащие щелочи (пленки, мелкие кристаллы), имеющие субмикронный размер и не определяющиеся применяемыми нами методами.

## ПРИЧИНЫ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ

В заключение обсуждения зонального строения приведем наши представления о причинах и механизме разрушения огнеупора в процессе электроплавки, сложившиеся в результате изучения образцов. В исследованных образцах не наблюдалось никаких признаков пропитки внешних частей огнеупорного изделия воздействующим расплавом, которую принято считать одним из главных факторов разрушения огнеупоров. Жилки и линзообразные выделения стекла в промежуточных зонах II, III и основная масса стекла в рабочих зонах IV, V измененного огнеупора выдержаны по составу и не имеют ничего общего со стеклом шлака (табл. 6). Стекло огнеупора относится к значительно более кислым, богатым SiO<sub>2</sub> расплавам с высокими содержаниями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O. Для расплава шлака характерно более высокое содержание MgO, CaO и FeO.

Различия стекол огнеупора и шлака между собой во многом противоположны тому, что можно было бы ожидать: например, в первом меньше магния и хрома, чем во втором. По всем признакам структуры и состава огнеупоров можно утверждать, что расплав во всех зонах образовался на
Ô

месте, а не в результате пропитки расплавом шлака. Об этом свидетельствует наличие неперемещенных реликтовых участков слабоизмененного огнеупора, в том числе в рабочих зонах IV. В образце НОР-5 это участки хромит-периклазового состава размером до 0,7 мм, в образце НОР-2 хромитового состава размером до 0,5 мм, без периклаза. Зерна периклаза и хромита в центральной части еще сохраняют состав, присущий исходному огнеупору, но имеют широкие реакционные каймы другого состава. Реликтовые участки сохраняются только в начале зоны IV на протяжении 3-4 мм. Они окружены агрегатами кристаллов оливина, пироксена, новообразованных шпинелидов и стекла и имеют с этой ассоциацией реакционные отношения. В участках, более близких к контакту с металлургическими расплавами, они полностью исчезают. Структура становится однородной.

Другой важный фактор разрушения огнеупоров — воздействие тепловых ударов — должен привести к образованию трещин, заполненных шлаковым или новообразованным в процессе изменения огнеупоров расплавами. Однако нарушений сплошности слабо или умеренно измененного материала и заполнения образовавшихся трещин шлаком не наблюдалось. В какой-то мере к этим явлениям можно отнести образование невыдержанных тонких жил, в которых объединяется образующийся в огнеупоре расплав. Примером могут служить извилистая жила в зонах II и III образца НОР-5, которая хорошо видна на фотографии (см. рис. 3), и жила между зонами III и IV в образце НОР-2 (см. рис. 10). Примечательно, что монтичеллит и пироксен в жиле располагаются соответственно фазовому составу зоны, в которой жила находится, т.е. перемещения материала вдоль нее не происходит. Резкие скачки и возникновение градиентов температуры, вероятно, приводят к разрушению перегородок между крупными порами (пузырями), характерными для рабочих зон IV и V огнеупора, и в результате отслаиванию измененного материала этих зон. Однако в целом значение тепловых ударов в разрушении футеровки нам представляется преувеличенным.

Смывание измененного материала огнеупора (третий фактор — эрозия) движущимся расплавом шлака должно иметь существенное значение в связи с образованием расплава внутри, в основной ткани огнеупора, приводящим к размягчению материала огнеупора и возникновению ползучести [11].

Таким образом, согласно нашим исследованиям, химическое диффузионное взаимодействие огнеупорного изделия с контрастными по составу средами — расплавом шлака и металла, способствуя проявлению тепловых ударов и эрозии, является главным фактором коррозии и разрушения огнеупоров в контакте с воздействующим шлаковым расплавом.

Сформулируем этапы разрушения огнеупорного материала. Диффузионное взаимодействие приводит к сближению состава шлака и контактирующих частей огнеупора. По мере возрастания интенсивности изменение состава значительно возрастает. Вынос компонентов огнеупоров преобладает над привносом вещества шлака (некомпенсированный вынос), что приводит к образованию высокопористых, вплоть до пузыристых текстур материала рабочей зоны. Приближение состава происходит ступенчато по зонам реакционной колонки. Самое резкое изменение состава зон и слагающих их фаз происходит на границе зон III и IV. Изменение химического состава ведет к появлению новых фаз. Начиная с зон умеренного изменения появляется расплав. Этот процесс не является плавлением. Наиболее точное его название — «расплавное замещение».

Вблизи электрода (фазы) изменение идет более интенсивно, что можно связать с более высокой температурой или со скоростью движения шлакового расплава по сравнению с этим параметром в межфазной области. Возникающая неоднородность измененного огнеупора: появление различий в химическом и фазовом составах, структурно-текстурных особенностях, особенно резком изменении пористости, делает огнеупорное изделие уязвимым по отношению к тепловым ударам. Те же причины и особенно появление в измененном огнеупоре расплава способствуют его эрозии и возникновению ползучести.

В наибольшей степени разрушению подвергаются корки рабочей зоны изделия, т. е. зон IV и V. Зоны слабого и умеренного изменения почти не затрагиваются разрушением. Как известно, скорость диффузии замедляется со временем, пока существуют все зоны. Отслоение рабочих зон IV и V вследствие тепловых ударов или эрозии приво-

Таблица 6. Сравнение средних составов стекла в огнеупорах и шлаке, мас. %

Материал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Cr_2O_3$	FeO	MgO	MnO	NiO	CoO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$P_2O_5$
Огнеупор	56,89	0,03	20,89	0,11	13,24	0,05	0,05	0,04	0,08	2,66	0,08	3,24	2,50	0,14
Шлак	49,63	0,27	17,67	0,33	19,24	5,26	0,12	0,37	0,39	5,18	0,00	0,98	0,56	0,00



дит к возрастанию интенсивности процесса и новому наращиванию этих зон. В таком ритмичном режиме слой за слоем, вероятно, происходит разрушение огнеупора.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и основанное на них понимание механизма процесса коррозии и разрушения огнеупоров позволяют высказать соображения о способах борьбы с этими нежелательными явлениями. Возможны несколько направлений.

1. Интенсификация процессов — возрастание мощности зон колонки изменения связано с уменьшением расстояния от электрода независимо от того, влияет ли в данном случае фактор температуры или конвективного движения расплава шлака. Вероятно, целесообразно изменение геометрии футеровки печи: сделать в ее плане три округлых выступа вокруг каждого электрода и тем самым удалить от них все огнеупорные изделия на равные расстояния. Увеличение при этом объема печи должно привести к ее большей производительности.

2. Наиболее резкий скачок показателей механических свойств и образование полосы с большим количеством пор и крупных пустот относятся к границе умеренного и сильного изменения (зоны III и IV). По этой границе особенно легко происходит скалывание и отслоение корки рабочих зон. С другой стороны, отслаивающаяся корка предохраняет зоны умеренного изменения и замедляет дальнейшие наиболее интенсивные процессы коррозии. Предварительное наплавление на рабочую поверхность свежего огнеупора корок, сбитых с отработанного огнеупора, не предотвратит образование расплава, но полезно в двух отношениях. Во-первых, в этом стекле будут отсутствовать поры и пузыри, характерные для границ зон III и IV. Во-вторых, под защитным слоем этого расплава значительно медленнее будут происходить процессы диффузионного изменения огнеупора.

3. Нежелательным фактором, приводящим к разрушению огнеупоров, является появление в зонах его изменения стекла. Оно связано с химическим составом системы, в частности с присутствием:

 извести и кремнезема, что смещает состав системы к тройной эвтектике периклаз — форстерит — монтичеллит с температурой плавления 1480 °С. Если возможно, следует исключить использование этих компонентов при изготовлении огнеупоров и минимизировать добавки извести в шлак;  оксидов железа, которые еще более понижают температурные минимумы эвтектик периклаз – форстерит – монтичеллит и диопсид форстерит. Диффузия железа из шлака, по-видимому, неизбежное зло рассматриваемого процесса;

– щелочных компонентов, которые особенно интенсивно способствуют образованию легкоплавкой фазы — алюмосиликатного стекла. Содержание оксидов натрия и калия в стекле достигает 3–4 % каждого. Полученные данные не позволяют решить, где источник столь больших концентраций щелочных металлов, но и форма их существования в исходном огнеупоре и в шлаке, содержание в которых около 1 %, тоже неизвестны. Ответы на эти вопросы надо искать в технологических процессах, предшествующих рассматриваемой электроплавке: получении исходной шихты или, наиболее вероятно, изготовлении огнеупора.

#### Библиографический список

1. *Коржинский, Д. С.* Теория метасоматической зональности / *Д. С. Коржинский*. — М. : Наука, 1982. — 104 с.

2. Щекина, Т. И. Использование для подин сталеплавильных агрегатов магнезиально-доломитовых масс и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. 1. Исследование огнеупорных материалов марки Ankerharth / Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 10. — С. 45-54.

**Shchekina**, **T. I.** Use of magnesian-dolomite mixtures in steel melting furnace hearths and the mechanism of their wear in service. 1. Study of Ankerharth refractories / *T. I. Shchekina*, *E. N. Gramenitskii*, *A. M. Batanova* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. -2006. -Vol. 47,  $N_{\rm e}$  5. -P. 317–325.

3. Щекина, Т. И. Использование магнезиально-доломитовых масс для подин сталеплавильных агрегатов и изучение механизма их износа в процессе эксплуатации. 2. Исследование огнеупорной массы марки «Jeherth» / Т. И. Щекина, Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 12. — С. 31-41.

**Shchekina**, **T**. **I**. Use of magnesian-dolomite mixtures in steel melting furnace hearts and the mechanism of their wear in service. 2. Study of Jekerarth refractory mixture / *T*. *I*. Shchekina, *E*. *N*. Gramenitskii, A. M. Batanova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 6. — P. 363–372.

4. **Граменицкий, Е. Н.** Механизм износа периклазового материала в подинах мартеновских печей / *Е. Н. Граменецкий, А. М. Батанова, Т. И. Щекина* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 47–53.

**Gramenitskii, E. N.** Wear mechanism for periclase material in open-hearth furnace bottms / *E. N. Gramenitskii, A. M. Batanova, T. I. Shchekina* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 6. — P. 469–474.



5. **Shchekina**, **T. I.** Evolution of microstructure and composition of refractories at their interaction with metallurgical melts / *T. I. Shchekina*, *E. N. Gramenitskiy*, *A. M. Batanova* // The 20th general meeting of the International mineralogical association: CD of Abstracts, 21–27 August 2010, Budapest, Hungary.

6. **Граменицкий, Е. Н.** Исследование жидкофазного химического взаимодействия хромитопериклазовых огнеупоров с агрессивными средами при получении в конверторе никелевого файнштейна / Е. Н. Граменицкий, Т. И. Щекина, А. М. Батанова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 25–32.

**Gramenitskii**, *E. N.* Liquid-phase chemical interaction between chromite-periclase refractories and corrosive media in nickel matte converter technology / *E. N. Gramenitskii*, *T. I. Shchekina*, *A. M. Batanova* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46,  $N_{\rm P}$  5. — P. 301–308.

7. Щекина, Т. И. Состав и строение реакционных зон в колонках взаимодействия хромит-периклазовых огнеупоров с агрессивной средой / Т. И. Щекина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменицкий [и др.] // XVI российское совещание по экспериментальной минералогии : тез. докл. Черноголовка, Россия, 2010. — С. 124–126.

8. **Граменицкий, Е. Н.** Взаимодействие огнеупора с расплавом как одна из возможных моделей диффузионного магматического замещения / Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова, В. П. Фролова // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 270, № 3. — С. 687—692.

9. Граменицкий, Е. Н. Закономерности взаимодействия огнеупоров и стеклообразующих расплавов в свете

теории диффузионной зональности / Е. Н. Граменицкий, А. М. Батанова // Стекло и керамика. — 1996. — № 8. — С. 9–13.

10. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — 584 с.

11. **Карякин, Л. И.** Петрография огнеупоров / *Л. И. Карякин.* — Харьков: Металлургиздат, 1962. — 314 с.

12. **Федоров, М. С.** Исследование взаимодействия шлаков с высокой концентрацией оксидной меди и оксидного никеля с периклазовыми, периклазохромитовыми и хромитовыми огнеупорами / *М. С. Федоров, Л. Н. Ерцева,* Л. Б. Цымбулов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 41-47.

**Fedorov, M. S.** Corrosive interaction between slags high in copper and nichel oxides and periclase, periclasechromite and chromite refractories / *M. S. Fedorov*, *L. N. Ertseva, L. B. Tsymbulov* // Refractories and Industrial Ceramics. -2005. -Vol. 46, Ne 5. -P. 309-314.

 Зарайский, Г. П. Зональность и условия образования метасоматических пород / Γ. П. Зарайский. — М. : Наука, 1989. — 341 с. ■

Получено 15.03.11 © Т.И.Щекина, Е.Н.Граменицкий, А.М.Батанова, Я.О.Алферьева, А.А.Соколов, Р.А.Трофименко, А.Н.Пыриков, Б.Н.Григорьев, А.В.Лиходиевский, Т.Н.Ус, 2011 г.



К. т. н. С. К. Вильданов<sup>1</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>1</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>1</sup>, Н. В. Ледянкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

<sup>2</sup> НИТУ МИСиС, Москва, Россия

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША

Одним из эффективных способов сохранения тепловой энергии жидкой стали в сталеразливочном ковше является применение теплоизолирующих смесей, подаваемых сверху на поверхность расплава в ковше. Способ имеет очевидные преимущества перед применением крышек сталеразливочных ковшей. Исключаются операции по футеровке и обслуживанию собственно крышки, а также две дополнительные крановые операции по подъему и установке крышки и ее снятию. Вместе с тем применение смесей требует от их разработчиков учета многих важных технологических обстоятельств, прежде всего повышения устойчивости смесей и по возможности дополнительного прихода тепла от смесей к расплаву.

Специалистами «ОгнеупорТрейдГрупп» совместно с учеными и инженерами МИСиС разработана серия энергосберегающих и защитных материалов для сталеразливочных ковшей. Материалы поступают на металлургические предприятия под торговыми марками Изотерм и Окситерм. Материалы отличаются тем, что в их ингредиентный состав входят органическая пиролизующаяся в процессе применения добавка и минеральная составляющая. Причем приход тепла от смеси к расплаву осуществляется за счет окисления органической добавки кислородом воздуха и протекания твердофазных реакций между ингредиентами смеси. Такое решение позволяет значительно уменьшить тепловые потери через открытую поверхность сталеразливочного ковша, повысить устойчивость смеси вследствие уменьшения спекаемости ингредиентов.

Серийное применение разработанных смесей в условиях ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат», ОАО «Металлургический завод «Электросталь» и ряда других позволило существенно уменьшить теплопотери в сталеразливочном ковше и тем самым снизить удельные затраты на производство стали. Применение смеси позволило снизить температуру отдачи металла с АКОС на 6–7 °С, при этом стабилизировался процесс разливки углеродистых сталей. Расход смеси составил 100–120 кг на плавку.

Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 84–85.



К. т. н. С. К. Вильданов<sup>1</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>1</sup>, д. т. н. А. Н. Пыриков<sup>1</sup>, Э. И. Нарметова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

<sup>2</sup> НИТУ МИСиС, Москва, Россия

#### ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩАЯ И ШЛАКООБРАЗУЮЩАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗЛОЖНИЦ

Несмотря на сокращение объема стали, разливаемой в изложницы, проблемы, связанные с уменьшением дефектов поверхности слитка и его структуры при охлаждении, продолжают оставаться актуальными. Не менее актуальна проблема увеличения стойкости самой изложницы. Для устранения указанных проблем применяют различные способы воздействия на расплав в изложнице — например, электрический подогрев жидкой стали; обработку расплава различными шлакообразующими композициями, обладающими низкой температурой плавления, а в жидком состоянии набором оптимальных реологических свойств; смесями, замедляющими скорость охлаждения слитка в прибыльной части изложницы.

Как правило, разливка жидкой стали специальных марок массой до 7 т в изложницы, выполненные из серого чугуна с графитом преимущественно пластинчатой формы, сопровождается продолжительной выдержкой, характеризуется неравномерным температурным полем нагрева изложницы, причем верхняя уширенная часть изложницы подвержена более сильному температурному градиенту. Эти особенности приводят к возникновению значительных нормальных и касательных напряжений на границе внутренняя поверхность изложницы - расплав, вследствие этого возникают трещины в изложнице и дефекты поверхности слитка. Наиболее распространен следующий способ, основанный на раздельном применении двух видов смесей, каждая из которых выполняет определенную функцию. Перед

началом разливки на донную часть изложницы помещают в специальном контейнере шлакообразующую смесь, которая, расплавляясь по мере наполнения изложницы жидкой сталью, снижает межфазное напряжение, возникающее между стенкой изложницы и кристаллизующимся расплавом. На расплав в прибыльную часть слитка подают утепляющую смесь, препятствующую охлаждению и сохраняющую длительное время жидкую металлическую фазу, предупреждая развитие усадочной раковины.

Предлагается универсальная шлакообразующая и теплоизолирующая смесь, содержащая шлакообразующий, теплоизолирующий и углеродсодержащий ингредиенты в одной композиции. Реализация такой смеси основана на эффекте расслаивания в твердой фазе, когда более тяжелый и легкоплавкий шлакообразующий ингредиент, изготовленный на основе трехкомпонентной системы CaO-MnO-SiO<sub>2</sub>, в процессе применения смеси оказывается преимущественно на поверхности раздела жидкая сталь - теплоизолирующая и шлакообразующая смесь, а теплоизолирующий более легкий ингредиент смеси, изготовленный на основе вспученных гидрослюд, располагается преимущественно над слоем шлакообразующего ингредиента. Расслаивающий эффект достигается непрерывным, интенсивным газовыделением через слой теплоизолирующей и шлакообразующей смеси вследствие выделения летучих компонентов углеродсодержащего ингредиента смеси.

Новые огнеупоры. — 2012 — № 3. — С. 85.



К. т. н. С. К. Вильданов<sup>1</sup>, А. В. Лиходиевский<sup>1</sup>, О. В. Малютина<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия
- <sup>2</sup> НИТУ МИСиС, Москва, Россия

#### РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СТАДИИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА

епрерывная разливка стали с энергетической точки зрения характеризуется тем, что не существует эффективных способов воздействия на температуру готовой стали. Наиболее распространен метод воздействия на открытую струю металла потоком кислорода, но такой метод можно рассматривать как вынужденный, экстренный. К тому же его использование влечет потерю качества готового металла по различным параметрам. В ряде случаев жестко регламентированы температуры разливаемой стали, которые должны поддерживаться на уровне не ниже 10-12 °C над линией ликвидуса этой стали. При разливке некоторых марок стали требования по температурному режиму разливки еще более жесткие. Кроме того, для сортовых МНЛЗ наблюдается устойчивая тенденция к увеличению серийности разливок, достигающих на некоторых предприятиях 40 плавок и более. При этом существенной становится проблема стойкости торкрет-слоя шлакового пояса промежуточного ковша, обусловленная накоплением в нем свободного оксида кремния из теплоизолирующего материала и оксидами железа, образующимися из окисляемого жидкого железа стали. Эти обстоятельства требуют от разработчиков новых огнеупорных и энергосберегающих материалов вывода на рынок продуктов, в наибольшей мере отвечающих требованиям технологии разливки с высокой серийностью.

Специалистами «ОгнеупорТрейдГрупп» совместно с учеными и инженерами МИСиС разработана серия энергосберегающих, защитных и шлакомодифицирующих материалов, поступающих в металлургическую промышленность под торговыми марками Изотерм 1600 и Окситерм. При разработке этих материалов усилия специалистов были сфокусированы на достижении основной цели: создать для металлургов материал, обладающий помимо высоких теплоизолирующх свойств минимальным расходом с сохранением необходимой устойчивости при 1550 °C. Термин «устойчивость» означает способность материала сохранять твердое сыпучее состояние оптимальное время. Для достижения поставленной цели была разработана группа материалов, которая при нанесении на предохраняемую поверхность значительно возрастает в объеме, обогащая ингредиентный состав теплоизолирующего и энергосберегающего материала оксидом алюминия. В результате получен материал, обладающий уникальными свойствами, а именно: его насыпная плотность в процессе применения уменьшается и составляет 150-200 кг/м<sup>3</sup>, расход материала в промежуточном ковше достигает 0,2 кг/т стали. Перепад температур в промежуточном ковше за период разливки не превышает 5 °С.

Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 85-86.



ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ / А. Н. Пыриков, С. В. Васнин, Б. М. Боранбаев — М.: Интермет Инжиниринг. 2000. — 176 с.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ОХРАНУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗ-НЕНИЯ / А. Н. Пыриков, Б. М. Боранбаев. Сборник тезисов научных докладов 5-ой международной конференции «Экология и развитие стран Балтийского региона», Кронштадт-Котка. — 2000. — С. 59–60.

ОХРАНА ПРИРОДЫ и МЕТАЛЛУРГИЯ / А. Н. Пыриков, Н. Н. Мартынов, С. Г. Эделев. Сборник тезисов научных докладов Международной конференции «Экология и развитие Севера-Запада России». — 2001. — С. 171–172.

Справочник «ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ АГРЕГАТОВ И ТОПОК. СЛУЖБА ОГНЕУПОРОВ». Глава. «Охрана окружающей среды при производстве и применении огнеупоров» / *А. Н. Пыриков.* М. : Интермет Инжиниринг. 2002. Книга 2. — С. 639—653.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРНЙ ПРОДУКЦИИ / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский // Сб. тезисов научных докладов 8-й Международной конференции «Экология и развитие общества». С.-Петербург. — 2003. — С. 23—24.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИНЖЕНЕРНОЙ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов. Труды 2-го Международного конгресса «Пече-трубостроение: тепловые режимы, конструкции, автоматизация и экология». Москва. — 2006. — С. 95—97.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ, ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА И СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ ДОМЕН-НОЙ ПЕЧИ / А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев, А. Е. Фролов. Труды X Международной конференции «Экология и развитие общества». — С.-Пб. — 2007. — С. 267–269.

ПРИРОДООХРАННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РОССИИ / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, С. К. Вильданов. Труды Х Международной конференции «Экология и развитие общества». — С.-Пб.,- 2007. — С. 270–274.

ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ В СВЕТЕ ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ ЧЁРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ / Э. Э. Меркер, В. Б. Крахт, А. Н. Пыриков. Материалы XI Международной конференции «150 лет Водоканал Санкт-Петербурга на службе великому городу». С.-Пб. — 2008. — С. 290–292.

ПРАКТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ЯВЛЕНИЙ ИЗОМОРФИЗМА В ТЕХНОГЕННЫХ ФАЗАХ САТКИНСКИХ ОГНЕУПОР-НЫХ МАТЕРИАЛОВ / Т. И. Щёкина, А. М. Батанова, Е. Н. Граменецкий, А. Н. Пыриков, Б. Н. Григорьев. Сб. тезисов Международного семинара «Структура и разнообразие минерального мира». Сыктывкар, Республика Коми, Россия. 17–19 июня 2008г. — С. 20–21.

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ / А. Н. Пыриков, *А. В. Лиходиевский, Н. Н. Мартынов.* Труды XI Международной конференции «Экология и развитие общества». С.-Пб. 2008. — С. 75-83.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В МОСКВЕ И МОСКОВСКОМ РЕГИОНЕ И ПУТИ ЕЕ УЛУЧШЕНИЯ / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, С. К. Вильданов. Иркутск-Байкал. Второй Сибирский конгресс по экологии. 01–04.07.2010. — С. 196–199.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И НА ЗДО-РОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ / А. Н. Пыриков, Т. Н. Ус, А. Н. Горностаев. Иркутск-Байкал. Второй Сибирский конгресс по экологии. 01–04.07.2010. — С. 199–202.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ РЕАКЦИННЫХ ЗОН В КОЛОНКАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМИТ ПЕРИКЛАЗОВЫХ ОГНЕ-УПОРОВ С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ / Т.И.Щёкина, А.М.Батанова, Е.Н.Граменецкий, Я.О.Алферьева, Б.Н.Григорьев, А.Н. Пыриков // Россия, 16-е российское совещание по эксперементальной минералогии. Тезисы докладов. Черноголовка-2010. — С. 124–126.

СОСТОЯНИЕ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РОССИЙСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский. Москва. МИСиС. 5-я Международная научно-практическая конференция «Энергосберегающие технологии в промышленности, печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов» 27.09-02.10.2010. — С. 186-187.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В МЕТАЛЛУРГИИ И КОСМОСЕ / А. Е. Пареньков, В. Г. Лисиенко, С. Н. Падерин, А. Н. Пыриков и др. Москва. МИСиС. Труды 5-й Международной научно-практической конференции. 27.09-02.10.2010. — С. 381-384.



ИНЖЕНЕРНАЯ ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРА-ЦИИ. Книга 1. Государство и экология / А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов, Н. Н. Мартынов. — М.: Изд. дом ООО «Центр Инновационных Технологий». 2012. — 192 с.

ИНЖЕНЕРНАЯ ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРА-ЦИИ. Книга 2. Вторичные ресурсы и природоохранное законодательство. / А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов, Н. Н. Мартынов. — М.: Изд. дом ООО «Центр Инновационных Технологий». 2012. — 192 с.

# ПАТЕНТЫ

Патент № 2297901 РФ. СПОСОБ ТОРКРЕТИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ / С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, М. Х. Шаимов. Патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (RU). Приоритет изобретения 06 февраля 2006 г. Зарегистрировано 27 апреля 2007 г.

**Патент № 2334587 РФ.** ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННАЯ И ЗАЩИТНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ЗЕРКАЛА МЕТАЛЛА В ПРОМЕЖУ-ТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ / *С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский*. Патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (RU). Приоритет 07 февраля 2007 г. Зарегистрировано 27 сентября 2008 г.

Патент № 2334586 РФ. СПОСОБ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ И ЗАЩИТЫ ОТ ОКИСЛЕНИЯ ЗЕРКАЛА МЕТАЛЛА В ПРО-МЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ / С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, В. Е. Бенинг. Патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГруП» (RU). Приоритет изобретения 28 февраля 2007 г. Зарегистрировано 27 сентября 2008 г.

Патент № 2410190 РФ. СПОСОБ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ МЕТАЛЛА И ШЛАКА ПРИ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ В ИЗЛОЖНИ-ЦЫ / *С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский*. Патентообладатель ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (RU). Приоритет изобретения 02 июня 2008 г. Зарегистрировано 27 января 2011 г.

# НАГРАДЫ

ДИПЛОМЫ — За активное участие в выставке «Металл-Экспо» — 2002, 2003 и 2004 гг. — За профессиональную презентацию продукции и услуг на международной выставке «Металл-Экспо» — 2005, 2006, 2007 и 2008 гг.

ДИПЛОМ лауреата международной выставки «Металл-Экспо-2007» за разработку магнезиальной массы JEMATUN 30 Т5 для торкретирования промежуточных ковшей МНЛЗ (Лиходиевский А. В., Гажур Р., Гренда О., Вильданов С. К.)

**СЕРЕБРЯНАЯ МЕДАЛЬ лауреата международной выставки «Металл-Экспо-2008»** за разработку и внедрение магнезиальной массы JEHEARTH для набивки подин сталеразливочных агрегатов (Лиходиевский А. В, Гажур Р., Григорьев Б. Н., Васин Е. А., Григорьев В. П., Сегеда И.).

**ЗОЛОТАЯ МЕДАЛЬ** — 12.09.2008 г. — **За многолетнее и взаимовыгодное сотрудничество.** Словакия. Словацкий магнезитовый завод, Елшава.

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

СВИДЕТЕЛЬСТВО на товарный знак (знак обслуживания) №352634. Приоритет товарного знака 02 мая 2007г. Зарегистрировано в Государственном реестре товарных знаков и знаков обслуживания Российской Федерации 11 июня 2008 г.

Подписано в печать 27.04.12. Заказ 2098.





# ОГНЕУПОР ТРЕЙД ГРУПП

## Уважаемые коллеги, друзья!

Мы готовы поделиться опытом, обсудить и представить научные, практические и инжиниринговые результаты деятельности нашей компании в области черной и цветной металлургии. Наши разработки направлены на оптимизацию служебных характеристик огнеупорных футеровок, находящихся в контакте с расплавами и горячими отходящими газами различных пирометаллургических, основных и вспомогательных агрегатов. Разработки затрагивают не только область применения огнеупоров, но и смежные, не менее важные направления.

Деятельность любой компании, а в особенности инжиниринговой, не может быть эффективной без сотрудничества с надежными партнерами, взаимовыгодные отношения с которыми складываются и проверяются на протяжении длительного времени.

ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» является эксклюзивным дистрибьютором таких авторитетных предприятий, как ПАО «Запорожогнеупор», ПАО «Часовоярский огнеупорный комбинат», АО «Словацкие Магнезитовые Заводы». ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» осуществляет поставки продукции данных заводов на предприятия различных отраслей народного хозяйства, в числе которых:

- черная и цветная металлургия,
- машиностроение,
- нефтехимическая промышленность,
- цементная промышленность.

Предлагается широкий ассортимент формованных периклазоуглеродистых, магнезиальных (периклазовых, периклазохромитовых, хромитопериклазовы), корундовых, муллитовых, муллитокорундовых и муллитокремнеземистых, карбидкремниевых изделий.

Данный ассортимент включает изделия для доменных, мартеновских, дуговых, ферросплавных и вращающихся печей; коксовых батарей и установок сухого тушения кокса; сталеразливочных и промежуточных ковшей; воздухонагревателей и воздухопроводов доменных печей.

Широкий спектр предлагаемых неформованных огнеупоров включает массы для мокрого, сухого и полусухого торкретирования, набивки и ремонта пирометаллургических и основных агрегатов, энергосберегающие, защитные и шлакомодифицирующие материалы «Изотерм» и «Окситерм».

#### Приглашаем к сотрудничеству!

Россия, 125080, Москва, ул. Сурикова, 24 Тел./факс: +7 (495) 937 86 67; 937 86 85 Факс: +7 (499) 943 86 03 E-mail: mail@ogneupor.net www.ogneupor.net