

Н. О. Цюпа, к.т.н., с.н.с, ORCID 0000-0003-0682-461X

Д. О. Степаненко, к.т.н., с.н.с, ORCID 0000-0001-5913-2284

І. Р. Снігура, к.т.н., н.с, ORCID 0000-0001-5872-7403

Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ЛУЖНИХ СПОЛУК НА ВОГNETРИВКУ ФУТЕРІВКУ ДОМЕННОЇ ПЕЧІ В УМОВАХ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ РЕСУРСІВ

Анотація. Головна задача роботи полягає у виявленні закономірностей впливу лужних сполук на руйнування вогнетривкої футерівки, отримання кількісної характеристики впливу хімічного складу доменного шлаку та температурно-теплових умов роботи печі на адсорбцію лужних з'єднань шлаком для своєчасної зміни складу шихтових матеріалів та дуттєвих умов роботи печі з метою максимального виведення лужних з'єднань і нейтралізації їх негативного впливу на футерівку в умовах використання вторинних ресурсів в шихтових матеріалах. Методи дослідження – фізико-хімічне моделювання та кореляційно-регресійний аналіз. Досліджено механізм корозійної активності доменних шлаків по відношенню до вогнетривкої кладки доменної печі, та показано, що корозійна активність шлакових розплавів по відношенню до вогнетривів визначається їх властивостями: в'язкістю, змочуваністю, поверхневим натягом. При цьому роль в'язкості є вирішальною. В роботі встановлено, що при збільшенні вмісту оксидів лужних металів у шлаку збільшується константа просочення вогнетриву шлаком, а отже, збільшується її знос і, як наслідок, знижується термін її експлуатації. Найбільший вплив на знос футерівки доменної печі виявляють оксиди калію та натрію, що містяться в первинному шлаку, оскільки їх вміст в ньому може доходити до 10 %. З ростом температури та зміною хімічного складу шлаку вміст оксидів калію та натрію зменшується, а отже і їх вплив на знос футерівки стає незначним. Тому, виведення лужних сполук з доменної печі з кінцевим шлаком, а отже збільшення їх вмісту в ньому, не приведе до суттєвого збільшення зносу вогнетривів в зоні горну. На підставі виконаних досліджень встановлено, що обумовлена хімічним складом і властивостями шлакових розплавів корозійна активність шлаків по відношенню до вогнетривів може бути оцінена за допомогою критерію корозійної стійкості вогнетривів до шлакових розплавів, в якості якого обрано константу швидкості просочення вогнетриву шлаком. Критерій корозійної стійкості вогнетривів дозволяє здійснити вибір вогнетривкового матеріалу для різних зон печі в залежності від температурних умов її роботи і шлакового режиму, а також здійснити оцінку впливу хімічного складу шлаку, зокрема оксидів лужних металів, на стійкість вогнетривів.

Ключові слова: лужна агресія, футерівка доменної печі, вторинні ресурси, фізико-хімічні властивості, шлакороз'їдання.

Посилання для цитування: Цюпа Н. О., Степаненко Д. О., Снігура І. Р. Дослідження закономірностей впливу лужних сполук на вогнетривку футерівку

доменної печі в умовах використання вторинних ресурсів. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2022. Вип. 36. С. 109-122. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-109-122.

Стан проблеми. Утворений в процесі металургійного переділу залізовмісний пил і шлами є неминучим робочим продуктом виробництва металопродукції, кількість якого зростає з ростом ефективності роботи систем газоочищення аглодоменного і сталеплавильного виробництв. Накопичені у шламосховищах, картах, акумулюючих ємностях металургійних комбінатів відходи збагачені залізом, коксовим дрібняком, флюсами і іншими компонентами тому дані матеріали є велими перспективною вторинною залізорудною сировиною. Однак прямому використанню шламів в аглодоменному виробництві перешкоджає високий вміст шкідливих домішок: Zn, Cu, Pb, Na₂O, K₂O і деяких інших (в сумі до 1-3 %), тонкодисперсний стан, погане грудкування і вологість [1-3].

У сформованих шихтових умовах роботи печі, при високому лужному навантаженні і накопиченні лужних сполук в контурі циркуляції понад припустимої межі, виникають певні технологічні ускладнення, які як правило, призводять до погіршення техніко-економічних показників доменної плавки і зменшення терміну її служби. Термін служби доменних печей залежить в основному від терміну служби вогнетривкої кладки, яка піддається в печі впливу ряду фізичних і хімічних факторів (тиск стовпа шихтових матеріалів, хімічний вплив чавуну, шлаку, газової фази і ін.), в тому числі і впливу сполук лужних металів [4]. Тому тема роботи, що спрямована на виявлення закономірностей впливу лужних сполук на руйнування вогнетривкої футерівки, отримання кількісної характеристики впливу хімічного складу доменного шлаку та температурно-теплових умов роботи печі на адсорбцію лужних з'єднань шлаком є актуальною науковою задачею, вирішення якої дозволить своєчасно коректувати склад шихтових матеріалів та дуттєвих умов роботи печі з метою максимального виведення лужних з'єднань.

Мета роботи – аналіз і узагальнення інформації про механізм впливу лужних сполук на руйнування вогнетривкої футерівки та розробка фізико-хімічних критеріїв для оцінки їх агресивного впливу.

Основний матеріал досліджень. Щогодини з шихти доменної печі в висхідні гази виділяються сотні кілограмів лугів [5]. Частина з них насичує футерівку, впливає на поведінку цинку, цинкових сполук, вуглецю, в значній мірі змінює фізико-механічні властивості і фазовий склад вогнетриву. Лужні сполуки (оксиди, карбонати, хлориди, сульфати, сульфіти і ін.) з 810 °C починають реагувати в газоподібному стані в нейтральному або окислювальному середовищі з шамотними вогнетривками з утворенням лужних алюмосилікатів, що супроводжується збільшенням об'єму до 45 % - це призводить до виникнення напружень і

сколювання новоутворень. Відкрита пористість насиченої лугами частини алюмосилікатного вогнетриву знижується до 2,5 % [6].

Взаємодія лугів з вогнетривкою футерівкою включає в себе наступні стадії: утворення парів луговмісних з'єднань, їх проникнення всередину вогнетривів, конденсація, насичення пір, реакція розплаву з газовим середовищем печі. При наявності в вогнетриві SiO_2 (в муллітовому зерні або в зв'язці) утворюються лужні сполуки.

Як показано в роботі [5], в робочій зоні вогнетриву після служби в шахті доменної печі присутні: лейцит ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), каліюфіліт ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), нефелін ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), ділянки з геленітом ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), анортитом ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), β -глинозем трьох видів ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), вілленіт ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$), сфалерит (ZnS), акміт ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), сандін ($\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), а також карбонати калію і натрію, сульфід кальцію, заліза та ін. При цьому, кількість лужних алюмосилікатів по висоті шахти і глибині кладки коливається в широких межах. Проби вогнетриву, відібрані з середньої частини шахти, в меншій мірі насичені легкоплавкими компонентами розплаву в порівнянні з вогнетривами з нижньої частини шахти.

При високих температурах лужні сполуки можуть відновлюватися до чистих металів, які при взаємодії з газами утворюють карбонати, бікарбонати, ціаніди, частина з яких йде з газами, а інша частина реагує з вогнетривами. В результаті хімічної корозії вуглецевої футерівки металоприймача в ній формується крихкий шар (пухка зона), насичений лугами в комбінації з сполуками цинку. Цей шар під гарячою поверхнею (ізотерма $800\text{ }^\circ\text{C}$) підвищує напруги в вуглецевій футерівці, що призводять до її руйнування [7].

Знос вогнетривкового матеріалу в нижній частині доменної печі відбувається внаслідок хімічної взаємодії його з шлаком, через утворення легкоплавких з'єднань розчинення вогнетривів. Це руйнування називається шлакороз'їданням, стійкість вогнетриву проти шлакороз'їдання називається шлакостійкістю. Шлакороз'їдання є найбільш поширеним видом руйнування футерівки доменної печі (близько 70 % всіх випадків) [8].

Механізм і характер руйнування вогнетривких матеріалів кладки доменних печей значною мірою залежить від глибини проникнення лугів в масу цегли, а це завдання до теперішнього часу вивчено далеко недостатньо. Результати досліджень механізму руйнування вогнетривів футерівки через вплив на неї лугів, проведені з метою визначення можливості збільшення терміну їх служби показали, що в вогнетривкій кладці з алюмосилікатної цегли середньої і нижньої частин шахти, а також в зоні фурм калій конденсується не тільки на поверхні пір і тріщин, але проникає і в монолітну масу цегли, де вміст K_2O досягає 15 % [9].

Корозійному впливу шлаку на вогнетрив передує змочування,

прилипання і просочення вогнетриву цим шлаком, тобто проникнення шлакового розплаву вглиб вогнетриву. Глибина проникнення шлаку в пористий вогнетрив визначається з рівняння (1):

$$x = \sqrt{\frac{0,0981 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta \cdot r \cdot \tau}}, \quad (1)$$

де x - глибина просочення, мм; $0,0981 - k$ - константа швидкості просочення; τ - час впливу розплаву, сек; r - радіус пір, м; σ - поверхневий натяг шлаку, Н/м; θ - кут змочування вогнетриву шлаком, град; η - в'язкість розплаву, Па·с.

При зміні температури найбільш істотно змінюється в'язкість і крайовий кут змочування. Зміна поверхневого натягу рідини, що просочує і розміру пір невеликі і не можуть суттєво змінити швидкість просочення. Зі зміною основності шлаків в'язкість також змінюється більш істотно, ніж поверхневий натяг. Так, за даними Попеля С. І. з співавторами [10] зі збільшенням частки SiO_2 в шлаку з 20 до 35 % поверхневий натяг зменшився всього на 15 %, а в'язкість збільшилася в кілька разів.

Шлакороз'їдання вогнетривів, яке найчастіше спостерігається, є результатом впливу двох процесів: корозії - чисто хімічної взаємодії вогнетриву і шлаку, і ерозії - механічного стирання футерівки рухомим шлаком або твердими частинками. Обидва ці процеси інтенсифікують одне одного. Ерозія збільшує поверхню взаємодії вогнетриву і шлаку. Але найголовніше полягає в тому, що ерозія сприяє змиванню з поверхні вогнетриву верхньої плівки шлаку. Ця плівка, будучи насичена вогнетривом, відносно слабо реагує з ним і грає роль захисного шару. Тому якби не було ерозії, то процес шлакороз'їдання зупинився б порівняно швидко. З іншого боку, наявність корозії сильно розпушує вогнетрив, внаслідок чого прискорюється ерозія [11]. Шлакороз'їдання залежить від ряду факторів: складу вогнетриву і його структури (щільності, пористості, газопроникності); складу і властивостей (перш за все в'язкості) шлаку; умов впливу шлаку (статистичне, динамічне). При впливі вузьких шлакових розплавів процес розчинення вогнетриву лімітується швидкістю дифузії і в нерухомому шлаку відповідає закону Нернста [11]:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{D}{\delta} S (C_H - C_T). \quad (2)$$

Після підстановки коефіцієнта дифузії за формули Ейнштейна [11]:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot N \cdot \eta}. \quad (3)$$

Отримуємо вираз для швидкості зміни концентрації вогнетриву в шлаку:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{R}{6 \cdot \pi \cdot N} \cdot \frac{S \cdot T}{r \cdot \eta} \cdot \frac{C_H - C_T}{\delta}, \quad (4)$$

де $dC/d\tau$ - швидкість розчинення вогнетриву, кг/сек; R - газова постійна, Н·м/(кмоль·°К); N - число Авогадро, 1/кмоль; S - поверхня вогнетриву (включаючи пори та інші нерівності), змочена розплавленим шлаком, м²; T - абсолютна температура, °К; r - радіус дифундуючих частинок вогнетриву і шлаку, м; η - в'язкість шлаку, Па·с; C_n - концентрація насичення шлаку розчиненим вогнетривом при даній температурі, кг/м³; C_τ - концентрація вогнетриву в шлаку в момент часу τ , кг/м³; δ - товщина дифузійного шару, тобто плівки шлаку на вогнетриві, в якій концентрація падає від C_n до $C = 0$, м.

Цією формулою неможливо користуватися для безпосереднього обчислення швидкості розчинення вогнетриву в шлаку, тому що не піддаються прямому визначенню величини S , r і δ , але вона дозволяє аналізувати всі фактори, що впливають на процес роз'їдання вогнетриву.

Основним фактором, що істотно впливає на процес шлакороз'їдання, є температура. Крім того, що температура входить в чисельник – вона різко (в логарифмічній залежності) впливає на зміну в'язкості, а також істотно змінює величину C_n . Практично підвищення температури на 10-20 °С може посилити процес шлакороз'їдання на 20-30 % і більше.

Іншим найважливішим чинником, що визначає інтенсивність шлакороз'їдання, є склад вогнетриву і шлаку. Про шлакостійкість вогнетриву не можна говорити абстрактно, а лише по відношенню до певного шлаку. Склади вогнетриву і шлаку визначають величину C_n . Для близьких за складом вогнетриву і шлаку значення C_n мале, насичення настає швидко, і шлакороз'їдання невелика. Чим більше розходяться по своїй хімічній природі вогнетрив і шлак, тим нижче шлакостійкість вогнетриву по відношенню до даного шлаку. Звідси виникло відоме правило підбору вогнетривів в металургії, згідно з яким для «кислого» шлаку підбирають «кислий» вогнетрив, а для «основного» - «основний». Збільшення в шлаку того чи іншого оксиду викликає підвищення або зниження агресивності шлаку по відношенню до вогнетривів конкретного складу.

Для порівняльної оцінки впливу складу шлаків на їх агресивність по відношенню до вогнетривів запропоновані формули у вигляді різних співвідношень окислів, аналогічно основності шлаків. Так, глибина шлакороз'їдання шамоту складу, мас. %: SiO₂ - 60-70; Al₂O₃ - 30-40 при 1500 °С в роботі [11] запропоновано оцінювати за формулою:

$$K_{1500(мм)} = 1,8 \cdot \frac{7CaO + 4MgO + 4FeO + 3MnO}{Al_2O_3 + 2SiO_2 + 0,5Fe_2O_3 + 2,5P_2O_5}, \quad (5)$$

де CaO, MgO, Al₂O₃ та ін. – вміст оксидів в шлаку, мас. %.

Безпосереднє визначення глибини роз'їдання за формулою (5) дуже умовне, так як в ній не враховується структура вогнетриву. Коефіцієнти у

формулі дозволяють лише порівняти вплив окремих оксидів по відношенню до шамотних (алюмосилікатних) вогнетривами.

Вплив вмісту в шлаку лужних сполук (Na_2O і K_2O) на активність взаємодії з шамотними вогнетривами значно залежить від ступеня пов'язаності їх в силікати. В роботі [11] запропоновано формулу (6) для відносної оцінки активності лужних шлаків при взаємодії з алюмосилікатними вогнетривами.

$$K_{\text{отн}} = \frac{\text{R}_2\text{O} + \text{RO}}{\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}_2 + \text{R}_2\text{O}_5 + \text{лужні силікати}} \quad (6)$$

де R_2O – вільні лужні оксиди.

Великий інтерес представляє оцінка активності взаємодії вогнетриву зі шлаком, що дає іонне трактування процесу А. Н. Шешминцева [11]. На підставі його роботи отримана формула для визначення впливу поверхневого натягу шлаку і його в'язкості на глибину проникнення в пористий вогнетрив:

$$x = \sqrt{\frac{9,81 \cdot 10^{-2} \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{2 \cdot \eta}} \cdot r_n \tau, \quad (7)$$

де r_n – радіус пор, м; τ - час впливу розплаву, сек; η - в'язкість розплаву, Н·сек/м²; α - кут змочування; σ - поверхневий натяг шлаку, Н/м.

Однак, описані рівняннями (5) і (6) критерії трактують розплави шлаків як механічну суміш вихідних компонентів шихти без урахування характеристик міжатомної взаємодії і ролі структури розплавів у формуванні їх властивостей. Крім того, їх використання обмежене стосовно окремих вогнетривів у вузькому діапазоні складів.

Підхід до опису структури оксидних систем з позицій теорії спрямованого хімічного зв'язку [12] дозволяє оцінити взаємодію шлаків з вогнетривами на якісно новій основі. Структура шлаку розглядається як хімічно єдина система, основними інтегральними параметрами, які характеризують міжатомну взаємодію в оксидному розплаві, є: Z^Y - хімічний еквівалент; d - структурний фактор; $\text{tg} \alpha$ - катіонна характеристика.

Інтегральні параметри дозволяють «згорнути» інформацію про будь-який склад шлаку і вогнетриву незалежно від поєднання компонентів складу і їх співвідношення, у вигляді зручному для вирішення завдань прогнозування. Взаємодія шлаків з вогнетривами може бути охарактеризована поєднанням відповідних параметрів, наприклад, у вигляді різницевих параметрів ΔZ^Y , Δd , $\Delta \text{tg} \alpha$ [13]:

$$\Delta Z^Y = \Delta Z^Y_{\text{вогнетриву}} - \Delta Z^Y_{\text{шлаку}}; \quad (8)$$

$$\Delta d = \Delta d_{\text{вогнетриву}} - \Delta d_{\text{шлаку}}; \quad (9)$$

$$\Delta \text{tg} \alpha = \Delta \text{tg} \alpha_{\text{вогнетриву}} - \Delta \text{tg} \alpha_{\text{шлаку}}. \quad (10)$$

Для оцінки агресивності доменних шлаків по відношенню до різних вогнетривів з урахуванням їх хімічного складу, пористості і температури експлуатації а також складу шлаку отримано рівняння ($R = 0,8\%$; $\mu = 7,5$; $S = 32\%$) [8]:

$$\lg K \left(\times 10^7, \text{см}^2 / \text{с} \right) = -5,126 + 2,234 \cdot \Delta d + 4,059 \cdot \Delta Z^Y + \\ + 73,443 \cdot \Delta \text{tg} \alpha + 0,0356 \cdot \Pi + 0,0042 \cdot T \quad (11)$$

де ΔZ^Y , Δd , $\Delta \text{tg} \alpha$ - різницеві параметри вогнетриву і шлаку; Π - пористість вогнетриву, %; T - температура експлуатації вогнетриву, °C; K - константа швидкості просочення за 30 хвилин витримки ($\times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$); R - коефіцієнт кореляції; μ - критерій надійності; S - залишкове середньоквадратичне відхилення, %.

Рівняння (11) дозволяє з задовільною для практики точністю виконувати порівняльну оцінку стійкості вогнетривів різного складу і пористості до корозійного впливу доменних шлаків при високих температурах в реально існуючому діапазоні коливання складу шлаків.

Таким чином корозійна активність шлаків по відношенню до вогнетривів обумовлена їх властивостями, які в свою чергу залежать від хімічного складу шлаків. При цьому важливе значення має також склад вогнетривів і їх властивості (пористість, щільність, газопроникність, вогнетривкість, змочуваність шлаками і ін.). Так вуглецевмісні вогнетриви або оксидні вогнетриви, просочені вуглецевими речовинами [8], практично не змочуються шлаками і слабо взаємодіють з ними, що визначило їх використання поряд з високоглиноземними вогнетривами при футерівці металоприймача в нижній частині шахти доменних печей. На ряду з урахуванням агресивного впливу металургійних розплавів на вогнетривку футерівку доменної печі одним із шляхів підвищення стійкості футерівки горна і поду, крім відповідних конструктивних рішень, є застосування для цих зонах вуглецевих вогнетривких матеріалів. В останні роки для футерування доменних печей успішно застосовують вуглецеві і особливо карбідкремнієві вогнетриви. Карбідкремнієві вогнетриви в порівнянні з іншими доменними вогнетривами мають наступні переваги: високу стійкість до лугів, високу термостійкість і теплопровідність, найменший розмір пір. Це не означає, що карбідкремнієві вироби витісняють всі інші вогнетриви з нижнього будови доменної печі. Перспективним вважається поєднання карбідкремнієвих вогнетривів з графітовими [6].

В реальних умовах доменного виробництва матеріали для футерівки і динамічні умови взаємодії футерування зі шлаками залишаються

незмінними, тому з точки зору збільшення тривалості кампанії та безпеки експлуатації доменних печей актуальною є проблема оцінки корозійної активності луговмісних доменних шлаків.

З метою оцінки впливу лужних сполук на руйнування вогнетривкої кладки доменних печей виконано дослідження складу вогнетривких матеріалів, що застосовуються у доменних печах України. Дослідження показало, що основними складовими хімічного складу всіх вогнетривів є Al_2O_3 , SiC, SiO_2 , C та Fe_2O_3 . Для оцінки впливу луговмісних шлаків на руйнування вогнетриву обрано первинні шлаки з вмістом оксидів калію і натрію від 0 до 10%, середньою основністю 0,89, вмістом FeO в середньому 15 % та з температурним діапазоном 1150-1250 °C. Проміжні шлаки з вмістом оксидів калію і натрію 0-6%, середньою основністю 1,02, вмістом FeO в середньому 6 % та з температурним діапазоном 1300-1400 °C. Кінцеві шлаки з вмістом оксидів калію і натрію 0-2,3 %, середньою основністю 1,12, вмістом FeO в середньому 0,24 % та з температурним діапазоном 1400-1500 °C. Для виконання порівняльної оцінки стійкості вогнетривів різного складу і пористості до корозійного впливу доменних шлаків з різним вмістом лужних сполук при високих температурах в реально існуючому діапазоні коливання складу шлаків для проаналізованих даних розраховано параметри міжатомної взаємодії для оксидних систем, що знаходяться в розупорядкованому стані Z^Y , d , $tg\alpha$.

Сумісне врахування хімічного складу шлаків та вогнетривів в виді різницевих параметрів (ΔZ^Y , Δd , $\Delta tg\alpha$) дозволило узагальнити результати їх взаємодії та використати в якості критерію корозійної стійкості вогнетривів до шлакових розплавів константу швидкості просочення вогнетриву шлаком (рівняння 11). Розраховані константи швидкості просочення вогнетриву для деяких первинних шлаків та вогнетривів, що розташовуються в зоні шахти, розпару та заплічків при температурах 1150-1250 °C, проміжних шлаків та вогнетривів, що розташовуються в зоні заплічків, фурм та горну при температурах 1300-1400 °C і кінцевих шлаків та вогнетривів, що розташовуються в зоні горну при температурах 1400-1500 °C наведено в таблиці 1.

Як показали розрахунки (рис. 1), кожний 1% оксидів лужних металів у шлаку збільшує константу швидкості просочення вогнетриву шлаком в середньому на 7%, при цьому збільшення температури шлаку на 10 °C призводить до росту константи просочення вогнетриву на 12 %.

Таким чином, вплив лужних сполук на величину шлакороз'їдання вогнетривів буде найбільш високим у первинних шлаках, де вміст оксидів лужних металів може бути більше 10 %, що призведе до збільшення константи швидкості просочення вогнетриву на 70 %, тобто майже вдвічі.

Таблиця 1 – Константи швидкості просочення вогнетривів первинним, проміжним та кінцевим шлаком при різних температурах.

Матеріал	Первинний шлак №1			Первинний шлак №6			Первинний шлак №11		
	K1 (1150°C)	K2 (1200°C)	K3 (1250°C)	K1 (1150°C)	K2 (1150°C)	K3 (1150°C)	K1 (1150°C)	K2 (1150°C)	K3 (1150°C)
Шамотна цегла	1,82	2,96	4,80	2,14	3,47	5,62	2,49	4,05	6,57
ШПД-39	2,32	3,77	6,11	2,72	4,41	7,16	3,18	5,15	8,36
BAS-11	0,43	0,71	1,15	0,51	0,83	1,34	0,59	0,97	1,57
Spraucastr SIC 30 R	5,02	8,14	13,21	5,88	9,53	15,46	6,86	11,13	18,06
Bekafix VH 9 Shot	3,11	5,04	8,18	3,64	5,91	9,58	4,25	6,90	11,19
GSBFGROUT-30	2,39	3,88	6,30	2,80	4,55	7,38	3,27	5,31	8,61
CH-15	2,10	3,41	5,53	2,46	3,99	6,47	2,87	4,66	7,56
	Проміжний шлак №1			Проміжний шлак №17			Проміжний шлак №33		
	K1 (1300°C)	K2 (1350°C)	K3 (1400°C)	K1 (1300°C)	K2 (1350°C)	K3 (1400°C)	K1 (1300°C)	K2 (1350°C)	K3 (1400°C)
GSBFCUP-70	12,33	19,99	32,42	14,60	23,68	38,41	17,21	27,92	45,28
BAS-11	1,52	2,47	4,00	1,80	2,92	4,74	2,12	3,44	5,59
GSBFS-80a	7,30	11,85	19,21	8,65	14,03	22,76	10,20	16,54	26,83
GSBFCARB-84s	0,05	0,08	0,13	0,06	0,09	0,15	0,07	0,11	0,18
GSBFMLD-63	7,55	12,24	19,85	8,94	14,50	23,51	10,54	17,09	27,72
	Кінцевий шлак №6			Кінцевий шлак №15			Кінцевий шлак №24		
	K1 (1400°C)	K2 (1450°C)	K3 (1500°C)	K1 (1400°C)	K2 (1450°C)	K3 (1500°C)	K1 (1400°C)	K2 (1450°C)	K3 (1500°C)
GSBFCUP-65	31,38	50,89	82,54	32,35	52,46	85,08	33,39	54,15	87,81
GSBFCAST-75/2sf	21,56	34,96	56,70	22,22	36,04	58,45	22,93	37,20	60,32
GSBFT-76	39,91	64,72	104,9	41,14	66,72	108,2	42,46	68,86	111,6
GSBFRAM-50t	19,37	31,42	50,96	19,97	32,39	52,53	20,61	33,43	54,21
Карбід кремнію	31,70	51,41	83,37	32,67	52,99	85,94	33,72	54,69	88,70
Корунд	30,14	48,87	79,26	31,06	50,38	81,71	32,06	52,00	84,33

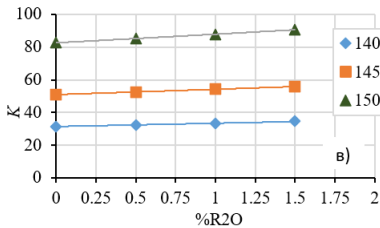
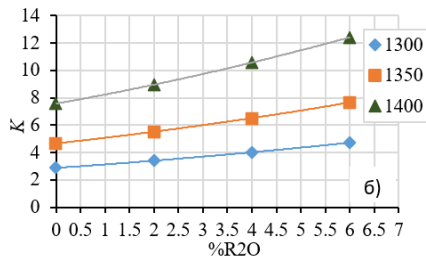
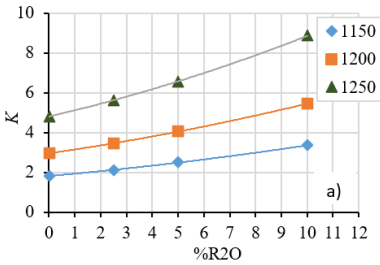


Рисунок 1 – Вплив оксидів лужних металів (%R2O) на константу просочення вогнетриву (K) первинним шлаком при температурах 1150-1250 °C (а), проміжним шлаком при температурах 1300-1400 °C (б), кінцевим шлаком при температурах 1400-1500 °C (в).

Кінцевий шлак, в залежності від хімічного складу та температурно-теплових умов, в середньому містить від 0,5 до 1,5 % оксидів лужних сполук, а отже константа швидкості просочення вогнетриву збільшиться на 3-10 %. В умовах високих температур шлаку в зоні горну (в середньому 1450 °C) вплив оксидів лужних металів є незначним, в порівнянні з впливом температури – при збільшенні температури шлаку на 50 °C константа швидкості просочення вогнетриву шлаком збільшиться вдвічі.

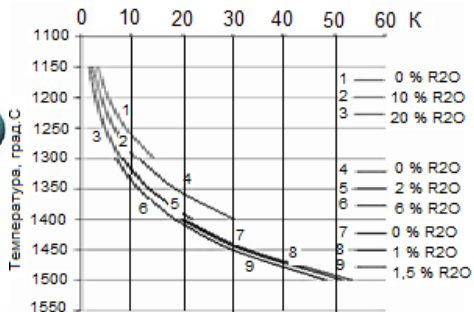
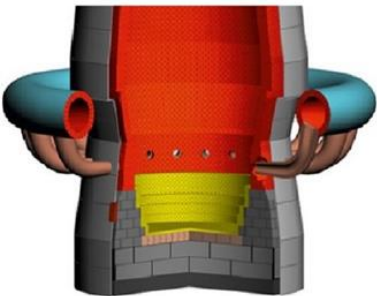


Рисунок 2 – Розподілення константи просочення вогнетриву шлаком з різним вмістом оксидів лужних металів по висоті печі при температурах 1150-1500 °C (K – константа просочення вогнетриву шлаком).

На рисунку 2 приведено схематичне зображення розподілення константи просочення вогнетриву шлаком з різним вмістом оксидів лужних металів (від 0 до 10 %) по висоті печі при температурах 1150-

1500 °С. З рис. 2 видно, що при збільшенні вмісту оксидів лужних металів у шлаку збільшується константа просочення вогнетриву шлаком, а отже, збільшується її знос і, як наслідок, знижується термін її експлуатації. Найбільший вплив на знос футерівки доменної печі виявляють оксиди калію та натрію, що містяться в первинному шлаку, оскільки їх вміст в ньому може доходити до 10 %. З ростом температури та зміною хімічного складу шлаку вміст оксидів калію та натрію зменшується, а отже і їх вплив на знос футерівки стає незначним. Основним чинником, що впливає на константу просочення вогнетриву в зоні горну є температура (рис. 2). Тому, виведення лужних сполук з доменної печі з кінцевим шлаком, а отже збільшення їх вмісту в ньому, не приведе до суттєвого збільшення зносу вогнетривів в зоні горну.

Таким чином, обумовлена хімічним складом і властивостями шлакових розплавів корозійна активність шлаків по відношенню до вогнетривів може бути оцінена за допомогою критерію корозійної стійкості вогнетривів до шлакових розплавів, в якості якого обрано константу швидкості просочення вогнетриву шлаком. Критерій корозійної стійкості вогнетривів дозволяє здійснити вибір вогнетривкового матеріалу для різних зон печі в залежності від температурних умов її роботи і шлакового режиму, а також здійснити оцінку впливу хімічного складу шлаку, зокрема оксидів лужних металів, на стійкість вогнетривів.

Висновки

На підставі виконаних розрахунків константи швидкості просочення вогнетриву для первинних, проміжних, кінцевих шлаків та вогнетривів, що розташовуються в зоні шахти, розпару, заплічків, зоні фурм та горну при температурах 1150-1500 °С, показано, що кожний 1 % оксидів лужних металів у шлаку збільшує константу швидкості просочення вогнетриву шлаком в середньому на 7 %, при цьому збільшення температури шлаку на 10 °С призводить до росту константи просочення вогнетриву на 12 %. Таким чином, вплив лужних сполук на величину шлакороз'їдання вогнетривів буде найбільш високим у первинних шлаках, де вміст оксидів лужних металів може бути більше 10 %, що призведе до збільшення константи швидкості просочення вогнетриву на 70 %, тобто майже вдвічі.

Встановлено, що при збільшенні вмісту оксидів лужних металів у шлаку збільшується константа просочення вогнетриву шлаком, а отже, збільшується її знос і, як наслідок, знижується термін її експлуатації. Найбільший вплив на знос футерівки доменної печі виявляють оксиди калію та натрію, що містяться в первинному шлаку, оскільки їх вміст в ньому може доходити до 10 %. З ростом температури та зміною хімічного складу шлаку вміст оксидів калію та натрію зменшується, а отже і їх вплив на знос футерівки стає незначним. Тому, виведення лужних сполук з доменної печі з кінцевим шлаком, а отже збільшення їх вмісту в ньому, не

приведе до суттєвого збільшення зносу вогнетривів в зоні горну.

Перелік посилань

1. Минералы железа в металлургических шлаках ОАО КГМК «Криворожсталь» / Иванченко В. В., Шеремет В. А., Кекух А. В., Максименко Л. Г., Орел Г. И., Оторвин П. И. и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2004. № 3. С. 22-26.
2. Нерудные минералы в металлургических шлаках ОАО КГМК «Криворожсталь» / В. В. Иванченко, А. В. Кекух, П. И. Оторвин и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2004. № 3. С. 17-22.
3. Об эффективности использования в доменной плавке различных железорудных материалов / Г. А. Воловик, Н. А. Гладков, В. Х. Кацман и др. // *Сталь*. 1982. № 11. С. 7-10.
4. Корякова О. Ф., Щепанский В. В., Парцевский А. А. Совершенствование технологии доменной плавки с целью уменьшения отрицательного влияния щелочей и цинка. *Чёрная металлургия*. М., 1980. Вып. 15. С. 13-33.
5. Питак Н. В. Основные причины износа огнеупоров в шахте доменной печи и пути повышения их стойкости. *Огнеупоры*. 1980. № 4. С. 41-45.
6. Воронов Г. В., Старцев В. А. Огнеупорные материалы и изделия в промышленных печах и объектах вспомогательного назначения. Учебное пособие. Екатеринбург. 2006. 286 с.
7. Терентьев В. Л., Овсянников В. Г., Никифоров А. Н. и др. Выбор футеровки лещади и горна ДП № 4 ММК. *ОАО «Черметинформация». Бюллетень «Черная металлургия»*. 2004. № 10. С. 42-45.
8. Приходько Э. В., Хамхотько А. Ф., Тогобицкая Д. Н., Оторвин П. Е., Евглевский В. С. Коррозионная активность шлаков по отношению к огнеупорам и свойства доменных шлаков. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2006. № 1. С. 16-21.
9. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М. : Металлургия, 1982. 208 с.
10. Попель С. И., Шерстобитов М. А., Царевский Б. В. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Нальчик, 1965. С. 550-557.
11. Залкинд Я. И., Троянкин Ю. В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. М. : Металлургиздат, 1964. 288 с.
12. Приходько Э. В. Металлохимия многокомпонентных систем. М. : Металлургия, 1995. 320 с.
13. Приходько Э. В., Мороз В. Ф. Методика физико-химического моделирования результатов процессов на границе раздела твердых и жидких фаз. *Неорганические материалы*. 2002. Т. 38. № 5. С. 616-621.

References

1. Ivanchenko V. V., Sheremet V. A., Kekukh A. V., Maksimenko L. G., Orel G. I., Otorvin P. I. et al. Mineraly zheleza v metallurgicheskikh shlamakh ОАО KGMK "Krivorozhstal". *Metallurgicheskaja i gornorudnaia promyshlennost*. 2004. No. 3. P. 22-26.
2. Ivanchenko V. V., Kekukh A. V., Otorvin P. I. et al. Nerudnye mineraly v metallurgicheskikh shlamakh ОАО KGMK "Krivorozhstal". *Metallurgicheskaja i gornorudnaia promyshlennost*. 2004. No. 3. P. 17-22.
3. Volovik G. A., Gladkov N. A., Katcman V. Kh. et al. Ob effektivnosti ispolzovaniia

- v domennoi plavke razlichnykh zhelezorudnykh materialov. *Stal*. 1982. No. 11. P. 7-10.
4. Koriakova O. F., Shchepanskii V. V., Partevskii A. A. Sovershenstvovanie tekhnologii domennoi plavki s tseliu umensheniia otritcatelnogo vliianiia shchelochei i tcinka. *Chernaia metallurgii*. Moskva, 1980. Collection 15. P. 13-33.
 5. Pitak N. V. Osnovnye prichiny iznosa ogneuporov v shakhte domennoi pechi i puti povysheniia ikh stoikosti. *Ogneupory*. 1980. No. 4. P. 41-45.
 6. Voronov G. V., Startcev V. A. Ogneupornye materialy i izdeliia v promyshlennykh pechakh i obektakh vspomogatelnogo naznacheniia. Uchebnoe posobie. Ekaterinburg, 2006. 286 p.
 7. Terentev V. L., Ovsiannikov V. G., Nikiforov A. N. et al. Vybor futerovki leshchadi i gorna DP No. 4 "MMK". *OAO "Chermetinformatsiia". Biulleten "Chernaia metallurgii"*. 2004. No. 10. P. 42-45.
 8. Prikhodko E. V., Khamkhotko A. F., Togobitkaia D. N., Otorvin P. E., Evglevskii V. S. Korrozionnaia aktivnost shlakov po otnosheniiu k ogneuporam i svoistva domennykh shlakov. *Metallurgicheskaiia i gornorudnaia promyshlennost*. 2006. No. 1. P. 16-21.
 9. Strelou K. K. Struktura i svoistva ogneuporov. Moskva: Metallurgii, 1982. 208 p.
 10. Popel S. I., Sherstobitov M. A., Tcarevskii B. V. Poverkhnostnye iavleniia v rasplavakh i voznikaiushchikh iz nikh tverdykh fazakh. Nalchik, 1965. P. 550-557.
 11. Zalkind Ia. I., Troiankin Iu. V. Ogneupory i shlaki v metallurgii. Moskva: Metallurgizdat, 1964. 288 p.
 12. Prikhodko E. V. Metallokhimii mnogokomponentnykh sistem. Moskva: Metallurgii, 1995. 320 p.
 13. Prikhodko E. V., Moroz V. F. Metodika fiziko-khimicheskogo modelirovaniia rezultatov protsessov na granitse razdela tverdykh i zhidkikh faz. *Neorganicheskie materialy*. 2002. Vol. 38. No. 5. P. 616-621.

N. O. Tsiupa, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-0682-461X

D. O. Stepanenko, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-5913-2284

I. R. Snihura, Ph. D. (Tech.), Researcher, ORCID 0000-0001-5872-7403

Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine

RESEARCH OF THE REGULATIONS OF INFLUENCE OF ALKALI COMPOUNDS ON THE FIREPROOF LINING OF THE BLAST FURNACE IN THE CONDITIONS OF USING SECONDARY RESOURCES

Summary. The main task of the work is to identify the regularities of the influence of alkaline compounds on the destruction of the refractory lining, to obtain a quantitative characteristic of the influence of the chemical composition of the blast furnace slag and the temperature and thermal conditions of the furnace on the adsorption of alkaline compounds by the slag in order to timely change the composition of the charge materials and the essential conditions of the furnace in order to maximum removal of alkaline compounds and neutralization of their negative impact on the lining under the conditions of using secondary resources in charge materials. The research methods are physico-chemical modeling and correlation-regression analysis. The mechanism of corrosion activity of blast furnace slags in relation to blast furnace refractory masonry was studied,

and it was shown that the corrosion activity of slag melts in relation to refractories is determined by their properties: viscosity, wettability, surface tension. At the same time, the role of viscosity is decisive. In the work, it was established that with an increase in the content of alkali metal oxides in the slag, the constant of impregnation of the refractory with slag increases, and therefore, its wear increases and, as a result, its service life decreases. Potassium and sodium oxides contained in the primary slag have the greatest influence on the wear of the blast furnace lining, as their content in it can reach up to 10%. As the temperature increases and the chemical composition of the slag changes, the content of potassium and sodium oxides decreases, and therefore their influence on the wear of the liner becomes insignificant. Therefore, the removal of alkaline compounds from the blast furnace with the final slag, and therefore an increase in their content in it, will not lead to a significant increase in the wear of refractories in the furnace area. On the basis of the conducted studies, it was established that the corrosive activity of slags in relation to refractories due to the chemical composition and properties of slag melts can be assessed using the criterion of corrosion resistance of refractories to slag melts, which is chosen as the rate constant of refractories impregnation with slag. The criterion of corrosion resistance of refractories makes it possible to choose a refractory material for different zones of the furnace depending on the temperature conditions of its operation and the slag regime, as well as to evaluate the effect of the chemical composition of the slag, in particular oxides of alkali metals, on the resistance of refractories.

Key words: alkaline aggression, blast furnace lining, secondary resources, physical and chemical properties, slag corrosion.

For citation: Tsiupa N. O., Stepanenko D. O., Snihura I. R. Doslidzhennia zakonmirnostei vplyvu luzhnykh spoluk na vohnetryvku futerivku domennoi pechi v umovakh vykorystannia vtorynnykh resursiv [Research of the regulations of influence of alkali compounds on the fireproof lining of the blast furnace in the conditions of using secondary resources]. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. 2022. Collection 36. P. 109-122. [In Ukrainian]. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-109-122.

*Стаття надійшла до редакції збірника 04.11.2022 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 5 від 20.12.2022 р.)*