

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНЕЗИТОВОЙ ФУТЕРОВКЕ ПЕЧИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

И.Г. Вертви, Л.Н. Исаев

Выплавка высокоуглеродистого феррохрома из смеси руд с использованием хромитовых уральских руд различных месторождений проводилась в открытой руднотермической печи РКО-16,5 с магнезитовой футеровкой. Длительность производственной кампании составила 7,5 лет. На рис. 1 приведены геометрические размеры футеровки печи до и после производственной кампании.

Основной объем ванны печи после проплавления занимал шлакометаллический блок с остатками непроплавленной шихты на откосах ванны между электродами. Из 12 рядов исходной футеровки подины внешне малоизмененными остались только 2-3 нижних ряда, несмотря на то, что температура днища ванны не превышала 200 °С. Между первым и вторым оставшимися рядами футеровки подины образовался шлакометаллический слой толщиной до 50 мм. Вдоль поверхности контакта огнеупора с ним в огнеупоре образовались характерные зоны светло- и темно-коричневого цвета. Подобные зоны имелись везде, где образовался контакт огнеупора со шлакометаллическим слоем. В футеровке стен наибольшему разрушению подвергся «пояс» по окружности печи ниже уровня летки. Рабочие поверхности огнеупора были оплавлены и содержали остатки шлакового или

металлического расплава по поверхности контакта. Износ футеровки стен был менее значительным в сравнении с износом футеровки подины.

Для исследования состава и структуры футеровки с использованием химического, микроструктурного, рентгеноструктурного методов анализа были отобраны пробы в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рис. 2-5.

Металлическая настель на подине печи содержала 73,86 % хрома, 14,75 % железа, 10,8 % углерода, связанного в карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_3C_2$. В незначительном количестве настель содержала кремнезем. Шлакометаллические прослойки между рядами кирпичей подины имели сложный вещественный состав и неоднородную структуру. Их металлическая составляющая содержала по данным химического анализа 60-68 % хрома, 20-27 % железа, 10-14 % углерода в виде карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_3C_2$ и содержала магнезиальные фазы (форстерит, энстатит, гиперстен). Концентрация магния, кремния, кислорода в силикатах колебалась в пределах: 21-33 % Mg; 22-30 % Si; 41-46 % O, при концентрации кальция не выше 0,35 %. Одной из особенностей шлакометаллических прослоек является наличие в

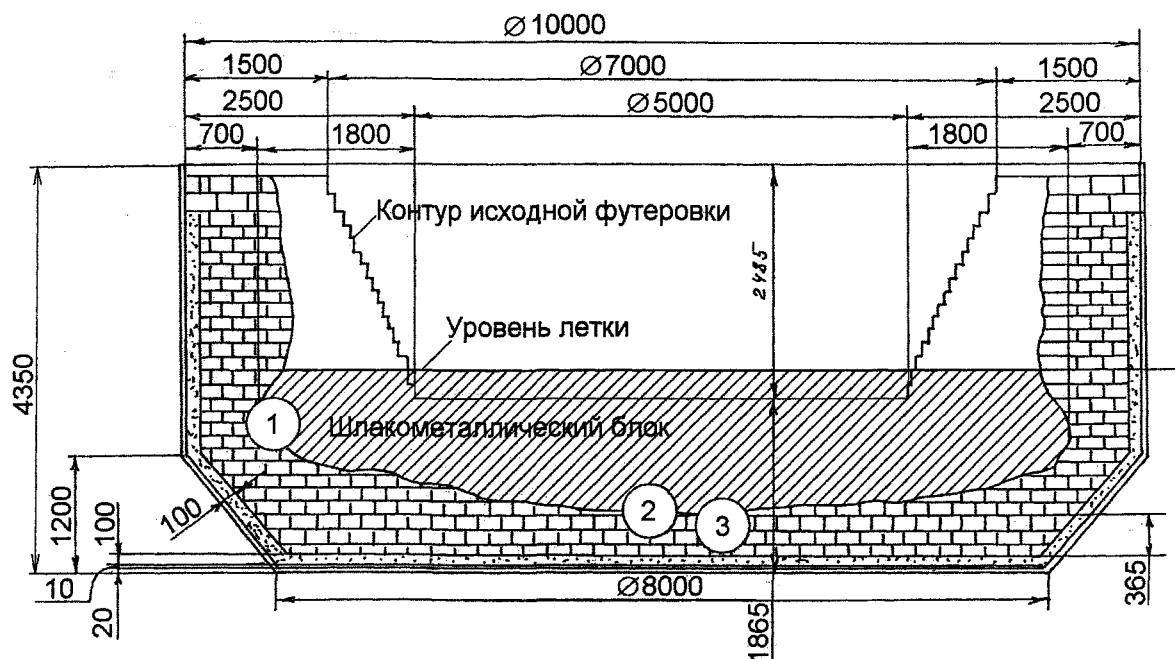


Рис. 1. Точки отбора и номера проб: т. 1 – стена; т. 2, 3 – подина. Т. 1 – проба П/531; т. 2, 3 – пробы П/526, П/528

Вещественный состав проб из подины печи №57 после эксплуатации

Проба	Химический состав, %							Минералогическая основа по данным рентгеноструктурного анализа	Микроструктура, ×300
	MgO	SiO ₂ /Si	Cr ₂ O ₃ /Cr	FeO/Fe	Al ₂ O ₃	C	CaO		
П/526а Шлакометаллический слой на 2-м ряду подины	18,2	18,4/-	22,04/-	31,6/-	0,27	-	2,16	Форстериты: Mg ₂ SiO ₄ , 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂ , α-тридимит α-SiO ₂ , хромит FeO(Cr, Al) ₂ O ₃	Основа – силикаты. В силикатной основе – карбиды (Cr, Fe) ₇ C ₃ , дисперсные шпинели и магнезиоферрихромит Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ .
П/526б Темно-серый отслаивающийся слой 2-го ряда, контактный с пробой П/526а, (подина)	65,3	8,3/-	5,72/-	14,53/-	0,87	-	0,68	Периклаз MgO, форстериты: Mg ₂ SiO ₄ , 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂ , хромшпинели	Частичная перекристаллизация периклаза. Остатки зерен периклаза с включениями магнезиоферрихромита. По линии контакта огнеупора с расплавом – микротрещина с дисперсными шпинелями со стороны расплава
П/526в Светлый диффузионный слой 2-го ряда подины	84,6	1,6/-	0,5/-	6,5/-	0,04	-	1,25	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂	Зерна MgO с выделениями Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ внутри, силикатная связка, трещины
П/526г Светло-коричневая зона (низ 2-го ряда подины)	89,7	0,5/-	0,2/-	1,68/-	0,82	-	1,35	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂	
П/528а Измененный темно-коричневый магнезит, (подина)	75,5	6,4/-	1,1/-	6,48/-	0,86	-	1,7	Периклаз MgO, форстерит 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂ , магнезиоферрихромит Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄	Основа – карбид (Cr, Fe) ₇ C ₃ . Немного силикатов. По линии контакта с магнезитом – микротрещина со шпинелями со стороны расплава и разрушенными зернами MgO с включениями Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ со стороны огнеупора
П/528б Слой металла (15 мм) на поверхности П/528а, (подина)	-	-2,6	-60,64	-22,75	-	8,2	-	Карбиды (Cr, Fe) ₇ C ₃ , (Cr, Fe) ₃ C ₂ , форстерит Mg ₂ SiO ₄ , гиперстен (Mg, Fe)SiO ₃ , энстатит MgSiO ₃	
П/531а, темный серо-коричневый слой на поверхности огнеупора, (футеровка стен)	50,4	7/-	5,1/-	31,03/-	0,49	-	1,13	Периклаз MgO, форстериты Mg ₂ SiO ₄ , 2(Fe _{0,12} , Mg _{0,88})O·SiO ₂ , энстатит MgSiO ₃	Разобщенные зерна периклаза с включениями Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ . С поверхности вглубь – включения Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ в силикатной связке. Количество и размеры Mg(Fe, Cr) ₂ O ₄ убывают в глубину

них кремнеземистых зон (α-тридимит), внутри объема которых выкристаллизовалось значительное количество оксида хрома.

Характерные окрашенные зоны в огнеупоре оказались обогащенными железом, хромом, кремнием (табл. 1, пробы П/526, П/528), что привело к существенным изменениям исходного состава огнеупора и вызвало образование принципиально новых структурных составляющих. Различные

скорости диффузии хрома, железа, кремния обусловили избирательный характер образования новых фаз и фронтальный характер их распределения в объеме огнеупора. Изменения в структурах проб П/526а,б, П/528а,б от шлакометаллического слоя на их поверхности до малоизмененных областей огнеупора дали представление о процессах, протекающих в магнезитовом огнеупоре подины работающей печи.

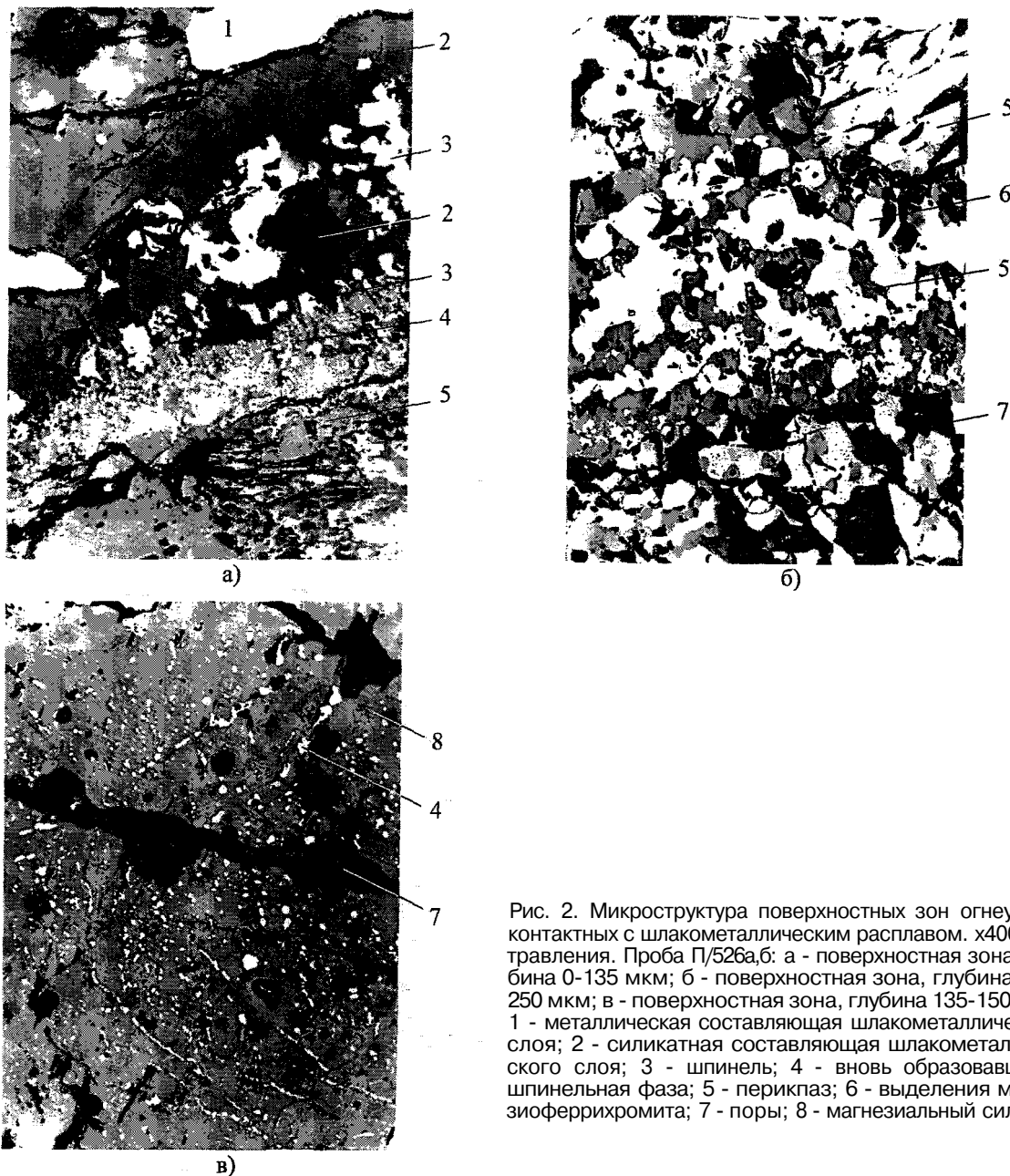


Рис. 2. Микроструктура поверхностных зон огнеупора, контактных с шлакометаллическим расплавом. $\times 400$. Без травления. Проба П/526а,б: а - поверхностная зона, глубина 0-135 мкм; б - поверхностная зона, глубина 135-250 мкм; в - поверхностная зона, глубина 135-150 мкм; 1 - металлическая составляющая шлакометаллического слоя; 2 - силикатная составляющая шлакометаллического слоя; 3 - шпинель; 4 - вновь образовавшаяся шпинельная фаза; 5 - периклаз; 6 - выделения магнетитоферрихромита; 7 - поры; 8 - магнезиальный силикат

Микроструктура поверхности огнеупора, контактирующего со шлакометаллическим слоем, представлена на рис. 2а. Непосредственно к металлической составляющей (фаза 1) прилегает форстеритовый слой (фаза 2) с включениями высокохромистых шпинелей состава: 5,0-11,24 % Mg; 50,50-54,80 % Cr; 4,9-9,23 % Fe; 28,93-31,09 % O (светлая фаза 3). Дисперсная фаза, образовавшаяся по поверхности контакта силикатного слоя с магнетитовым огнеупором (фаза 4), также имеет шпинельный характер и состав, аналогичный составу вышеуказанных шпинелей. Характер выделения шпинельных фаз (состава 45,04 % Cr; 2,46 % Fe; 14,93 % Mg, остальное - кислород и примеси), в форстерите шлакометаллического расплава в области, прилегающей к огнеупору, подтверждает предпочтительную диффузию хрома

и железа по плоскостям спаянности и дефектам кристаллической решетки, рис. 2в.

На глубине 150-250 мкм от поверхности в микроструктуре диффузионных зон установлены скопления светлой фазы с высокой отражательной способностью (рис. 2б, фаза 6) с содержанием основных компонентов в ней: 24,3-36,27 % Cr; 13,2-16,17 % Fe; 9,15-14,85 % Mg; 32,8-36,4 % O; 4,86-6,19 % Al. По результатам химического и фазового рентгеноструктурного анализов эта фаза отнесена к семейству магнетитоферрихромитов. В этих зонах значительное количество областей состоит из оксида хрома в а-тридемитной основе, рис. 3.

Проба П/528а,б отличается от П/526а,б тем, что в составе шлакометаллического слоя на ее поверхности преобладает металлическая составляющая. Это внесло изменения в состав и микрострук-

туру зон, контактирующих со шлакометаллическим слоем, рис. 4.

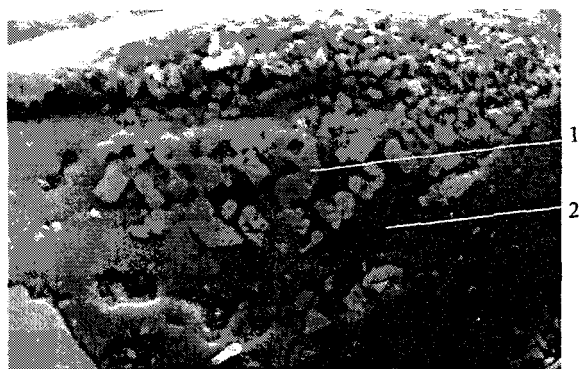


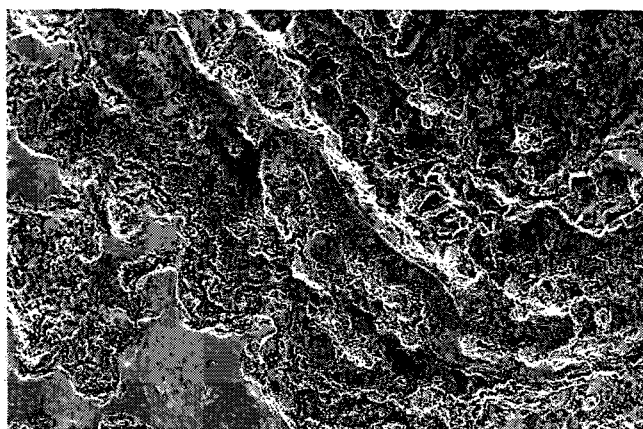
Рис. 3. Включения оксида хрома в кремнеземе в шлакометаллическом слое на поверхности огнеупора, проба П/526 а,б, $\times 1000$: 1 – оксид хрома; 2 – кремнезем

Вокруг металлической составляющей (фаза 1) шлакометаллического слоя в поверхностных слоях огнеупора образовались чередующиеся зоны шириной 10-35 мкм, которые состояли из светлых дисперсных оксидов хрома (фаза 4), силикатной

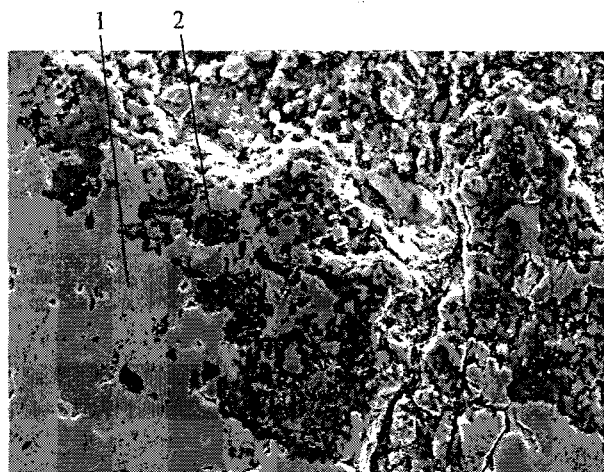
основы (преимущественно из кремнезема и незначительного количества магнезильного силиката (состава 28,47 % Si; 20,23 % Mg; 46,46 % O; 4,41 % Ca). Фаза 3 близка по составу оксиду хрома. Первые изменения минералогического состава в пробе появились на глубине 9 мм. Образовавшиеся здесь шпинели содержат 9,33–11,82 % Mg; 48,29–55,66 % Cr; 1,12–1,56 % Fe; 30,78–38,77 % O.

Установлено также, что в контактной со шлакометаллическим слоем зоне огнеупора преобладают в основном магнезильные силикаты с содержанием кальция до 1,5 %. По мере удаления от нее вглубь к малоизменной зоне возрастает количество кальциемагниевого силиката и концентрация кальция в них. Кальцийсодержащие силикаты имеют вид светлых обособленных образований в составе силикатной сетки огнеупора и в объеме зерен периклаза. Их состав изменяется в пределах: 30,90–40,08 % Ca; 9,02–15,41 % Mg; 8,81–19,36 % Si; 36,48–40,76 % O.

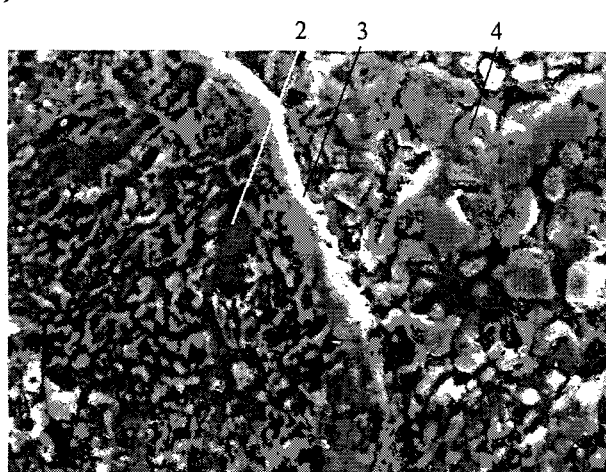
Малоизменные области магнезитового огнеупора подины содержат 84,6–89,7 % магнезия; 1,68–6,5 % железа; до 1 % хрома (в пересчете на



а)



б)



в)

Рис. 4. Микроструктура поверхностных зон огнеупора, контактных с металлическим слоем. Проба П/528а,б: а - общий вид контактной области, $\times 100$; б - общий вид контактной области с силикатной зоной, $\times 400$; в - структура в зоне «хребта» контактной области, $\times 1200$; 1 - металлическая составляющая шлакометаллического слоя; 2 - кремнезем; 3,4 - оксиды хрома

оксиды). Основными структурными составляющими их являются периклаз с дисперсными включениями магнезиоферрихромита и силикаты. Огнеупоры имеют значительное количество микротрещин и пор, рис. 5. В незначительном количестве присутствуют крупные рекристаллизованные зерна периклаза.

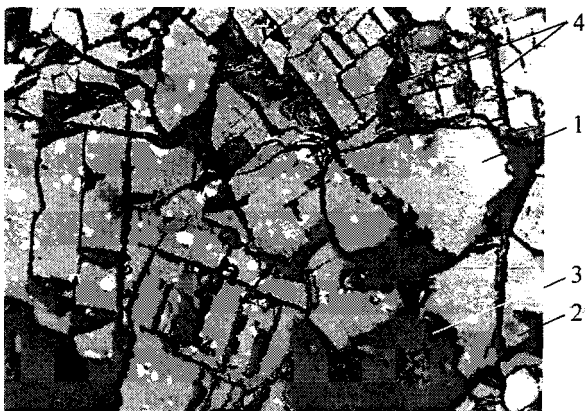


Рис. 5. Микроструктура магнезитового огнеупора. Малоизмененная область 2 ряда подины. $\times 400$. Без травления. Проба П/526г: 1 - периклаз с включениями магнезиоферрихромитов; 2 - силикаты; 3 - поры; 4 - микротрещины

Диффузионные зоны стенового огнеупора обогащены железом (преимущественно), хромом, кремнием при снижении концентрации магния в них (табл. 1, проба П/531а). В рабочих зонах огнеупора преобладают шпинели состава: 7,35 % Mg, 19,04 % Cr, 58,16 % Fe, 11,65 % O, 0,54 % Al, 3,26 % Ni. По мере удаления вглубь огнеупора количество шпинелей уменьшается. Количество хрома в них убывает, содержание железа осталось практически неизменным, возросла концентрация магния, появилось незначительное количество оксида алюминия (24 % Mg, 1,7 % Cr, 53,2 % Fe, 26,44–24,96 % O, 1,53–1,60 % Al). В отработавшем огнеупоре увеличилось количество силикатов по границам в рабочей и переходной зонах.

Полуколичественная оценка изменения состава зерен периклаза и включений магнезиоферрихромита в них по глубине магнезитового огнеупо-

ра в переходной и малоизмененной зонах исследованных проб показала следующее (табл. 2).

По мере удаления от контактной со шлакометаллическим слоем зоны огнеупора подины наблюдается тенденция к увеличению концентрации магния в зернах периклаза и к снижению количества хрома и железа в них. Дисперсные включения магнезиоферрихромитов в объеме зерен периклаза обеднялись хромом, что привело к относительному увеличению концентрации железа в них. Преобладающая концентрация железа в магнезиоферрихромитах периклаза этих зон огнеупора есть результат более высокой диффузионной способностью железа в сравнении с хромом.

Периклаз огнеупора стен имеет более высокую концентрацию магния в сравнении с периклазом огнеупора подины и значительно более дисперсные выделения магнезиоферрихромитов. Дисперсность этих фаз не позволила получить их более чистые спектры при выполнении электронно-микроскопического анализа. Установлено, что концентрация железа в них так же, как и в периклазе огнеупора подины, на порядок превышала концентрацию хрома.

Сравнение составов периклаза огнеупоров подины и стен подтверждает вывод о том, что при разрушении футеровки реализуются несколько различные механизмы их взаимодействия с железом и хромом.

Таким образом установлено, что в процессе выплавки углеродистого феррохрома из смеси руд, в том числе уральских, происходит насыщение магнезитового огнеупора футеровки железом, хромом, кремнием при условии контакта его со шлакометаллическим расплавом и при температурах, способных обеспечить протекание твердофазных процессов диффузии элементов в огнеупор.

Согласно [2] жидкая фаза в расплаве феррохрома, содержащего 70 % Cr, 8 % C, в соответствии с тройной диаграммой состояния системы Cr-Fe-C, имеет место уже при 1300 °С. Температура подины работающей печи достигала 1500 °С и выше (контроль теплотехнический). Жидкий расплав проникает в трещины, швы магнезитовой

Таблица 2

Изменение элементного состава в периклазе по глубине огнеупора, %

Место отбора проб	Удаленность от контактной зоны, мм	Периклаз			Дисперсные шпинели в периклазе			Дисперсные шпинели с включениями периклаза		
		Mg	Fe	Cr	Mg	Fe	Cr	Mg	Fe	Cr
2-й ряд подины	9	51,0	7,4	2,1	–	–	–	–	–	–
	9,3	56,0	2,5	0,8	–	–	–	–	–	–
	10,7	57,4	1,7	0,6	14,4	27,6	17,5	–	–	–
	11	58,2	1,6	0,34	22,2	34,7	5,1	–	–	–
	12	57,6	1,6	Не обн.	13,7	47,0	3,3	–	–	–
Футеровка стен	6,3	63,7	0,5	–	–	–	–	–	–	–
	7	64,6	0,6	–	–	–	–	37,6	16,4	1,21
	8	64,2	0,6	–	–	–	–	35,6	16,3	1,4
	9	64,6	0,7	–	–	–	–	44,7	16,4	1,2

кладки, обеспечивая условия для длительного контакта твердого огнеупора с ним и обеспечивая условия для реализации твердофазных диффузионных процессов между магнезитовым огнеупором и расплавом.

Одним из важнейших условий выплавки углеродистого феррохрома карботермическим методом является поддержание необходимого химического состава шлака, регулируется изменением навески флюсов. В данной кампании выплавки феррохрома следует отметить повышенное содержание кремния в сплаве и тот факт, что температура шлака достигала и превышала температуру начала деформации огнеупора футеровки ванны печи.

Распад серпентина и хлорита с потерей конституционной воды при 830-950 °С приводит к выделению оксида кремния в виде мелкодисперсной фазы, обладающей повышенной реакционной способностью в сравнении с кварцитом, вводимым в шихту в качестве флюса. Дериватографическим анализом показано, что температуры интенсивного восстановления кварцитов 1410-1430 °С, дисперсных оксидов кремния из серпентина и хлорита 1200-1230 °С, скорости восстановления кремния серпентина и хлорита в 4-5 раз превышают скорости восстановления кремния из кварцитов [3].

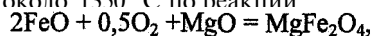
Одновременно с восстановлением оксидов кремния серпентина и хлорита восстанавливаются Fe и Cr, образуя сплав Si-Fe-Cr. Температуры начала восстановления дисперсных оксидов из пустой породы близки температурам восстановления хромитов 1250-1300 °С. При значительном количестве пустой породы образуется сплав Fe-Cr с повышенным содержанием Si.

Многочисленными исследованиями [4-7] и практикой работы металлургических, тепловых агрегатов, футерованных магнезитовым материалом [7, 9, 10], практикой обжига магнезита [1, 8, 9], в монографиях и справочной литературе [8, 9] доказана способность периклаза магнезита растворять в своей кристаллической решетке при высоких температурах значительные количества железа, хрома, алюминия, которые при охлаждении выделяются из него с образованием твердых растворов, шпинелидных фаз: магнезиовюстита, магнезиохромита, магнезиоферрита, магнезиоферрихромита. Реакции взаимодействия оксидов железа и хрома с периклазом - сложные физико-химические процессы, связанные с изменением степени окисленности железа и хрома с образованием непрерывных и ограниченных твердых растворов с изменением температуры системы, сопровождающиеся объемными изменениями продуктов реакции.

Источником поступления в огнеупор железа, хрома, кремния при выплавке углеродистого феррохрома в проведенной кампании является шлакометаллический расплав, проникающий в трещины и другие дефекты футеровки благодаря своей жидкоподвижности, наличию повышенных темпе-

ратур в зонах контакта с огнеупором и длительности этого контакта. Реализуется возможность образования шпинелидных фаз: магнезиоферрита, при наличии хрома - магнезиоферрихромита, хромита $FeO(Cr, Al)_2O_3$.

Образование непрочного слоя в рабочей зоне магнезита подины, очевидно, связано с обогащением ее железом, с окислением его при температурах около 1350 °С по реакции



которая протекает с увеличением объема на 25 % [1]. Известен также факт разбухания хромшпинелидов под влиянием оксидов железа из-за увеличения объема при поглощении оксидов железа твердым раствором [8].

Увеличение количества и изменение состава силикатов в отработавшем огнеупоре с образованием метасиликата магния, заменяющего форстерит в связке зерен периклаза, подтверждает точку зрения [3] о том, что в условиях отсутствия или недостатка восстановителя (условия на подине близки этим условиям) дисперсный оксид кремния вступает во взаимодействие с форстеритом, образуя метасиликат магния $MgSiO_3$.

В результате перечисленных процессов происходит постепенное перерождение периклазовых зерен и силикатной связки магнезитового огнеупора подины, снижение его прочности, огнеупорности и постепенное «расходование».

Значительные разрушения испытывают нижние горизонты футеровки стен печи. В результате диффузии и реакций взаимодействия компонентов шлакового и металлического расплавов с магнезитом стен происходит образование новых фаз с последующим переходом их в шлаковый расплав. Верхняя часть футеровки стен, контактирующая с относительно холодной шихтой, подвержена незначительным изменениям.

Выводы

1. Разрушение подины печи происходит постепенно в результате перерождения огнеупора в условиях длительного высокотемпературного контакта шлакометаллического расплава с огнеупором, сопровождающегося насыщением огнеупора железом, хромом, кремнием и образованием новых фаз с более низкими эксплуатационными качествами.

2. Нижние горизонты стен печи, контактные с высокотемпературным шлаковым расплавом, испытывают его агрессивное воздействие, что приводит к образованию новых (в том числе легкоплавких) фаз с постепенным переходом их в шлаковый расплав.

Литература

1. Кайнарский КС, Дегтярева Э.В. Основные огнеупоры. - М.: Металлургия, 1974. - 367 с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 784 с.

3. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд/ В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 346 с.

4. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. - Л.: Наука, 1969. - т. 1.

5. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова думка, 1970. - 544 с.

6. Белянкин Д.С., Иванов Б.В., Бапин В.В. Петрография технического камня. - М.: Изд-во АН СССР, 1952.-583 с.

7. Корякин Л. И. Петрография огнеупоров. - Харьков: Metallurgizdat, 1962. - 314 с.

8. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочник. Книга 1/ Под ред. ИД. Кощеева. - М.: Интермет инжиниринг, 2000. - 663 с.

9. Сиваш В.Г., Перепелицин В.А., Митюшов Н.А. Плавленый периклаз- Екатеринбург: Уральский рабочий, 2001. - 584 с.

10. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры. Атлас микроструктур, дифракционных характеристик/ ИГ. Вертий, Т.Л. Рождественская, Г.Г. Михайлов и др. - Челябинск: Металл, 1994. -112 с.