www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 67, 1, (2015), 71-76

Zastosowanie dolomitowych materiałów ogniotrwałych w wybranych kadziach stalowniczych

Michał Sułkowski*, Czesław Goławski, Lucyna Obszyńska, Andrzej Kielski

ArcelorMittal Refractories Sp. z o.o, Kraków, Ujastek 1
*e-mail: michal.sulkowski@arcelormittal.com

Streszczenie

Dolomitowe wyroby ogniotrwałe produkowane przez ArcelorMittal Refractories na bazie klinkieru dolomitowego, otrzymanego z krajowych złóż dolomitów, charakteryzują się dużą trwałością eksploatacyjną w procesie produkcji stali jakościowych uspokajanych krzemem. Stało się to możliwe dzięki dodatkowi substancji węglowej oraz modyfikacji spoiwa organicznego. Do uzyskania dobrych wyników eksploatacyjnych przyczyniło się też kompleksowe rozwiązanie projektu wyłożenia kadzi, obejmujące warstwę izolacyjną oraz masy uszczelniające. W opracowanym rozwiązaniu technologicznym ograniczono także emisję szkodliwych substancji do atmosfery.
Słowa kluczowe: klinkier dolomitowy, spoiwo węglowe, wyroby ogniotrwałe kadziowe

APPLICATION OF DOLOMITE REFRACTORIES IN SELECTED STEEL LADLES

Dolomite refractories based on the dolomite clinker received from domestic deposits of dolomite, produced by ArcelorMittal Refractories, are characterized by high operational stability in the production of silicon killed steel. This was possible by addition of carbonaceous material and modification of the organic binder. To obtain good performance results, a complete design solution of the ladle lining has been developed, including the insulating layer and sealing mixes. In the developed technological solution, emissions of harmful substances into the atmosphere were reduced.
Keywords: Refractory dolomite clinker, Carbon binder, Steel ladle refractories

1. Wstęp

Materiały ogniotrwałe zasadowe znajdują zastosowanie jako wyłożenie warstwy roboczej w kadziach metalurgicznych. Materiały te pod względem chemicznym są odpowiednie do zastosowania w kontakcie z żużlami metalurgicznymi, w których stosuje się wapno i dolomit. Czyste tlenki CaO i MgO wykazują bardzo wysokie ogniotrwałości wynikające z wysokiej temperatury topienia. Praktyka stosowania surowców zasadowych wykazała, że zawartość domieszek tlenków SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, tworzących fazy ogniotrwałe lub będące topnikami, wpływa na właściwości wyrobów zasadowych oraz ich odporności na czynniki korozyjne. Wyroby dolomitowe produkowane w zakładzie ArcelorMittal Refractories (AMR) należą do materiałów zasadowych wiązanych spoiwem węglowym. Materiał ogniotrwały tego typu jest rodzajem kompozytu ziarnistego złożonego z fazy ceramicznej – krystalitów peryklazu i tlenku wapnia, spajanych utwardzonym spoiwem organicznym, które jest prekursorem wiążącej fazy węglowej oraz dodatków węglowych, ceramicznych i antyutleniaczy.

Podstawowym surowcem ceramicznym do produkcji materiałów ogniotrwałych CaO-MgO-C jest klinkier dolomitowy, stanowiący jednorodną mieszaninę kryształów peryklazu i tlenku wapnia (Rys.1). Uzyskanie wysokich właściwości użytkowych materiałów ogniotrwałych zależy głównie od odporności klinkieru na rozpuszczanie w żużlu lub na erozję spowodowaną ruchem metalu i żużla podczas intensywnych procesów metalurgicznych. Właściwości użytkowe są zależne od wielkości kryształów tlenków ogniotrwałych, zawartości i rozmieszczenia domieszek ułatwiających powstawanie fazy ciekłej w kontakcie ze stopem żużla, jak również udziału bezpośrednich wiązań chemicznych pomiędzy kryształami tlenków zasadowych.

2. Produkcja klinkieru dolomitowego

Wysokie wymagania właściwości klinkieru dolomitowego do produkcji wyrobów dolomitowych sprawiają, że podstawowym problemem technologicznym jest dobór odpowiedniego źródła surowca naturalnego. Dolomity należą do skał węglanowych składających się z kryształów podwójnego węglanu wapnia i magnezu, zawierających jako domieszki głównie krzemionkę i minerały ilaste. W krajowych złożach dolomitu, które są potencjalnym źródłem surowca do produkcji klinkieru w AMR, występują odmiany pochodzące głównie z dwóch okresów: dewonu i triasu. Dolomity dewońskie są zbite, twarde, średniokrystaliczne o porowato-

ści do 2% lub grubokrystaliczne o porowatości do 21% [1]. Dolomity dewońskie charakteryzują się stabilnym składem chemicznym i niską zawartością zanieczyszczeń: Fe_2O_3, SiO_2 i Al_2O_3. Drugim typem surowca są dolomity triasowe, najczęściej drobnoziarniste o większej ilości zanieczyszczeń i o nieco mniej zwartej budowie.

Badania porównawcze spiekania dolomitów triasowych i dewońskich wykazały, że w procesie jednostopniowego wypału bryłek surowca dolomitowego dolomit triasowy spieka się kurcząc do 53,3% pierwotnej objętości, podczas gdy dolomit dewoński do 81,2%. Poza ilością domieszek na właściwości użytkowe ma wpływ ich równomierne rozmieszczenie, ponieważ w procesie ogrzewania nowo powstające fazy mogą ułatwiać lub utrudniać uzyskanie zwartego klinkieru o wysokiej gęstości.

Wytwarzanie klinkieru w piecu obrotowym pozwala na dobrą homogenizację wprowadzanych równocześnie składników dzięki wymuszonemu ruchowi spiekanych ziaren; daje również możliwość wprowadzania mineralizatorów w celu uzyskania wysokiego stopnia spieczenia. Działający na ziarna nacisk warstwy wsadu intensyfikuje spiekanie, a ziarna, które nie uzyskują właściwej wytrzymałości rozpadają się i materiał taki łatwo można oddzielić przez przesiewanie.

Rozkład węglanów magnezu i wapnia zachodzi dwuetapowo w temperaturach 750 °C i 950 °C. Uziarnienie nadawy jest tak dobrane, aby zminimalizować ilość unoszonych pyłów. Przemiany fazowe podczas procesu wypału prowadzą do powstawania, w zakresie temperatur 1100-1200 °C, fazy krzemianu dwuwapniowego C_2S, czemu towarzyszy wzrost objętości o 12% i rozluźnienie mikrostruktury. Równomierne rozmieszczenie domieszki SiO_2 oraz ruch obrotowy pieca ułatwia uzyskanie spieku o wysokiej zwartości tej fazy. W temperaturach powyżej 1300 °C powstają ferryty C_2F i C_4AF, które są odpowiedzialne za tworzenie powierzchniowej warstwy nadtopionej, utrudniającej hydratację klinkieru.

Spiekanie zachodzi w odcinku pieca o długości 26 m do temperatury maksymalnej 1900 °C kiedy to następuje rozrost ziaren MgO oraz zagęszczenie spieku. W efekcie uzyskuje się ziarna klinkieru o gęstości 3,0-3,2 g/cm^3, co oznacza, że podczas spiekania następuje 50-procentowe zmniejszenie wymiarów liniowych ziaren i równoczesna migracja związków żelaza na ich powierzchnię.

Skład chemiczny, mineralny i podstawowe właściwości klinkieru przedstawiono w Tabeli1. Wysoka zawartość tlenków żelaza jest głównie skoncentrowana na powierzchniach ziaren, co ułatwia modyfikację składu mineralnego materiału po wprowadzeniu do wyrobów ogniotrwałych fazy węglowej bez zmiany właściwości mechanicznych całego ziarna.

Tabela 1. Skład tlenkowy i właściwości klinkieru dolomitowego.
Table 1. Oxide composition and properties of dolomite clinker.

Skład chemiczny [%]	
CaO	58,4
MgO	36,3
SiO_2	1,4
Fe_2O_3	3,3
Porowatość [%]	5,88
Gęstość [g/cm^3]	3,06

3. Odporność na hydratację

Cechą szczególną materiałów zawierających tlenek wapnia jest ich odporność na hydratację. Przez wieloletnie doskonalenie procesu produkcji wypalania w piecu obrotowym AMR uzyskano wysoką odporność na hydratację surowca. Systematyczne testy prowadzi się zarówno dla klinkieru, jak i materiałów formowanych po procesie ulepszania cieplnego. Prowadzi się je w podwyższonej temperaturze w szafie klimatycznej przystosowanej do ciągłej kontroli zmiany wymiarów wyrobów ogniotrwałych.

W procesie produkcji klinkieru w piecu obrotowym skład ziarnowy nadawy dobiera się w taki sposób, aby uzyskiwać w produkcie spiekania jak najwięcej ziaren o rozmiarach odpowiednich do zastosowania w produkcji wyrobów formowanych bez uszkadzania powierzchni zewnętrznej podczas kruszenia. Takie podejście wynika z doświadczalnie stwierdzonej większej odporności na hydratację ziaren dużych (6-10 mm), uzyskanych bez kruszenia w porównaniu z ziarnami pokruszonymi. Powierzchnia ta jest wzbogacona w związki żelaza obserwowane na przekroju jako ciemne otoczki. Ferryty, występujące na nadtopionej powierzchni, ograniczają kontakt pary wodnej w atmosferze z kryształami CaO.

Innym zabiegiem zwiększającym odporność na hydratację wyrobów jest mieszanie rozgrzanego ziarna klinkieru z lepiszczem na gorąco, co ułatwia wnikanie cieczy w głąb otwartych porów, a podczas procesu ulepszania cieplnego ułatwia tworzenie szczelnej warstewy polimeru chroniącego przed wpływem wilgoci. Proces utwardzania wyrobów prowadzony jest w specjalnym piecu, w którym następuje recyrkulacja oparów substancji lotnych unoszących się z lepiszcza organicznego; mogą one wnikać do porów otwartych, osadzając się na ziarnach dolomitu o rozwiniętej powierzchni.

4. Rola fazy węglowej

Materiały typu CaO-MgO-C są wyrobami ogniotrwałymi wiązanymi spoiwem węglowym. Już przy zawartości 5% dodatków w postaci różnego typu grafitów uzyskuje się ciągłość fazy węglowej rozdzielającej ziarna klinkieru dolomitowego. Zużywanie się materiałów warstwy roboczej kadzi metalurgicznej jest intensyfikowane przez działanie tlenków żelaza obniżających temperaturę eutektyczną w układzie $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$. Stężenie FeO w żużlu zależne jest od stopnia natlenienia żużla pierwotnego, dostającego się do kadzi z pieca podczas spustu. Wzrost odporności wyrobów na działanie związków żelaza jest możliwy przez zwiększenie udziału fazy węglowej. Faza ta powoduje, że podczas infiltracji żużla następuje redukcja FeO do Fe, obniżenie lepkości i ilości fazy ciekłej, co utrudnia procesy korozyjne.

Podobnie jak w materiałach magnezjowo-grafitowych wyjaśnieniem roli fazy węglowej jest tworzenie się z udziałem fazy gazowej warstwy zwartej MgO na granicy pomiędzy strefą odwęgloną i zawierającą nieutleniony grafit, co obserwuje się w próbkach materiałów po pracy.

Badania nad wpływem ilości węgla na szybkość procesów korozyjnych podczas kontaktu ze stopionym żużlem wykazały, że dynamika zużywania się wymurówki osiąga minimum – obniża się do zawartości 10% węgla. Faza węglowa charak-

a)

b)

Rys.1. Nadawa (a) i klinkier dolomitowy z pieca obrotowego b).
Fig. 1. Dolomite stone (a) and dolomite clinker from a rotary kiln b).

Tabela 2. Właściwości wybranych wyrobów dolomitowo-węglowych.
Table 2. Properties of selected dolomite-carbon products.

Gatunek		40D	43D7	50D10	4RD
	Spoiwo	węglowe			żywica
Zawartość węgla [%]		5	7	10	5
Po ulepszniu cieplnym w 300°C/2h	Wytrzymałość na ściskanie[MPa]	34,1	23,6	18,3	77,9
	Porowatość otwarta [%]	3,69	3,79	3,69	8,1
	Gęstość pozorna [g/cm^3]	2,98	2,97	2,86	2,86
Bez dodatku D	Wytrzymałość na ściskanie[MPa]	35,1	20,3	15,7	-
Po skoksowaniu w 1000°C/2h	Wytrzymałość na ściskanie[MPa]	54,2	29,3	21	27,4
	Porowatość otwarta [%]	9,3	10,4	11,52	12,5
	Gęstość pozorna [g/cm^3]	2,96	2,92	2,79	2,78

teryzuje się niską zwilżalnością metalu, co utrudnia wnikanie ciekłego metalu lub żużla w głąb mikrostruktury wyrobów. Zwiększanie dodatku węgla powoduje obniżenie wytrzymałości wyrobów, a warunkach eksploatacyjnych przekłada się to na obniżenie odporności na erozję przez ruch metalu i żużla.

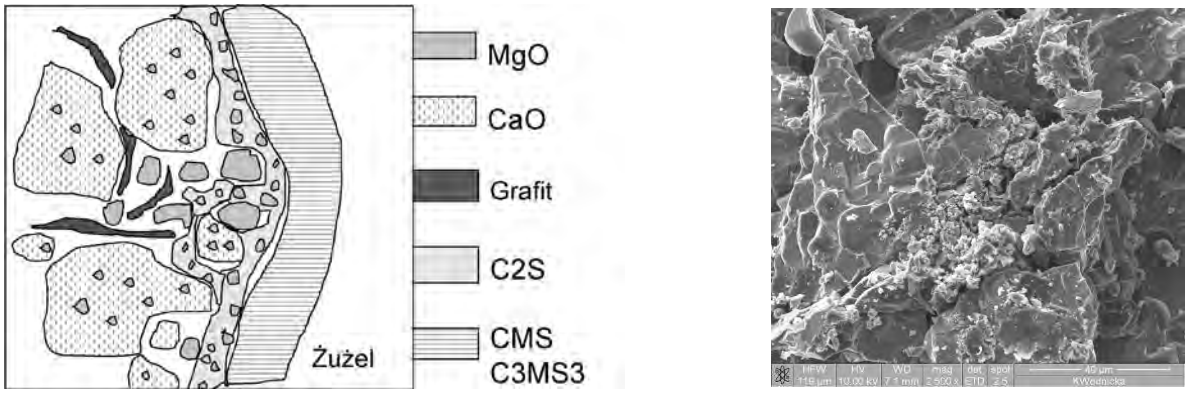
Podstawowym zadaniem rozwoju technologii jaki wyznaczają wymagania współczesnych procesów metalurgicznych jest wzrost wytrzymałości mechanicznej po skoksowaniu materiału dolomitowego o zawartości powyżej 7% węgla. W ArcelorMittal Refractories cel ten zrealizowano poprzez modyfikacje spoiwa węglowego poprzez dodatki zwiększające uzysk węgla podczas koksowania spoiwa. Typowym spoiwem w wyrobach dolomitowych są żywice ciekłe produkowane z paku węglowego w wyniku próżniowej obróbki wysokotemperaturowej. Dodawanie substancji modyfikujących polimeryzację powoduje powstawanie wydłużonych łańcuchów węglowodorowych o zwiększonej proporcji węgla do wodoru C/H. Substancje takie zwane dehydrogenatorami mają za zadanie ułatwienie odprowadzenia wodoru ze spoiwa. W konsekwencji proces koksowania takiej substancji zachodzi ze znacznie mniejszym odprowadzaniem lotnych węglowodorów i pozostawia bardziej zagęszczoną strukturę koksu.

Wyroby zawierające 9% węgla po wprowadzeniu dodatków modyfikujących proces koksowania uzyskują wytrzymałości wyższe o 30% po obróbce cieplnej i pozwoliły na osiągniecie wysokich trwałości wyrobów w strefie żużla. Również materiały zawierające 5% i 7% węgla przeznaczone do strefy metalu po skoksowaniu osiągają wysokie wytrzymałości podane w Tabeli 2. Dodatek D to substancja modyfikująca proces polimeryzacji i koksowania spoiwa węglowego tzw. dehydrogenator.

5. Przykłady zastosowania wyłożenia dolomitowego w kadziach stalowniczych

W procesie metalurgicznym odlewania wyrobów długich, uspokajanych krzemem, podczas obróbki pozapiecowej stosuje się żużle rafinacyjne uzyskiwane przez wprowadzanie wapna wraz z topnikami. Są to żużle kwaśne o zasadowości C/S 1,2-1,5.

Korozja w przypadku tych żużli ma odmienny mechanizm od korozji w procesach metalurgicznych, w których uspakajanie prowadzi się glinem, a do żużli rafinacyjnych wprowadza się gliniany wapnia. Podczas długiego czasu przebywania żużla w kadzi wymurówka jest narażona przez pewien okres na działanie stopów krzemianowych pomimo uzyskania podczas obróbki w piecokadzi końcowego żużla o zasadowości 2,6.



a) b)

Rys. 2. Schemat warstwy ochronnej krzemianów na powierzchni wyrobu ogniotrwałego (a), klinkier dolomitowy – kryształy o zróżnicowanych rozmiarach (b).
Fig. 2. Diagram of protecting calcium silicate layer on the dolomite brick surface (a), SEM image of dolomite clinker showing crystals of different sizes.

Obserwacje kadzi z wyłożeniem dolomitowo-węglowych w przypadku rafinacji żużlami kwaśnymi pozwoliły na stwierdzenie, że ilość wytopów w kampanii wymurówki zależy od umiejętności utrzymywania na powierzchni ściany powłoki przylegającego żużla. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest tworzenie się warstwy przyściennej utrudniającej dyfuzję CaO i MgO do stopu żużla (Rys. 2). Równocześnie taka warstwa chroni przed naprężeniami cieplnymi i wymywaniem poprzez mechanizm powstawania pęcherzyków CO.

6. Próby zastosowania zmodyfikowanych wyrobów wyłożenia kadzi dolomitowej

Przykładem procesu z żużlami kwaśnymi jest produkcja wyrobów szynowych ze stali uzyskiwanej w 150-tonowym konwertorze tlenowym. Do uspakajania stali podczas spustu do kadzi stosuje się dodatek krzemomanganu, który po wprowadzeniu wapna na powierzchnię ciekłego metalu w kadzi tworzy żużel kwaśny, pozostający w kontakcie ze strefą żużla ok. 30 min. Zużywanie się wymurówki obserwowano głównie w strefie metalu, uzyskując trwałości 45-55 wytopów dla materiałów MgO-C, podczas gdy strefa żużla pozostawała zużyta w niewielkim stopniu. Po wprowadzeniu utwardzanych materiałów izolacyjnych uzyskano stabilizację deformacji ścian kadzi i wzrost trwałości do 65 wytopów, ale nadal zużycie występowało głównie w strefie metalu. Próby zastosowania wyrobów dolomitowo-węglowych pozwoliły na udokumentowanie tworzenia się warstwy krzemianów wapnia pozostającej po opróżnieniu kadzi z metalu. Ta powłoka stanowiła równocześnie dodatkową ochronę dla wymurówki od naprężeń cieplnych i utleniania węgla podczas powrotu kadzi na stanowisko zalewania pod konwertorem. W efekcie uzyskano trwałości 55-60 wytopów, co dla tego typu materiałów przy 150-tonowej kadzi jest bardzo dobrym wynikiem. Do strefy żużla zastosowano zmodyfikowane wyroby 53D9, wprowadzając spoiwo polimerowe z dehydrogenatorem i 9% dodatek węgla. Dynamika zużywania się wyrobów na strefie żużla była zbliżona do szybkości korozji ścian strefy metalu; uzyskano więc zrównoważony model pracy wymurówki całego naczynia metalurgicznego (Rys. 3).

Innym przykładem zastosowania pełnego wyłożenia dolomitowego jest kadź pracująca w cyklu produkcji stali w piecu elektrycznym uspakajanej krzemem i rafinowane kwaśnymi żużlami. Również w tym przypadku obserwuje się tworzenie powłoki żużla o niskiej lepkości, przylegającej do wyrobów dolomitowych, która pełni funkcje ochrony przed bezpośrednią korozją (Rys. 4)

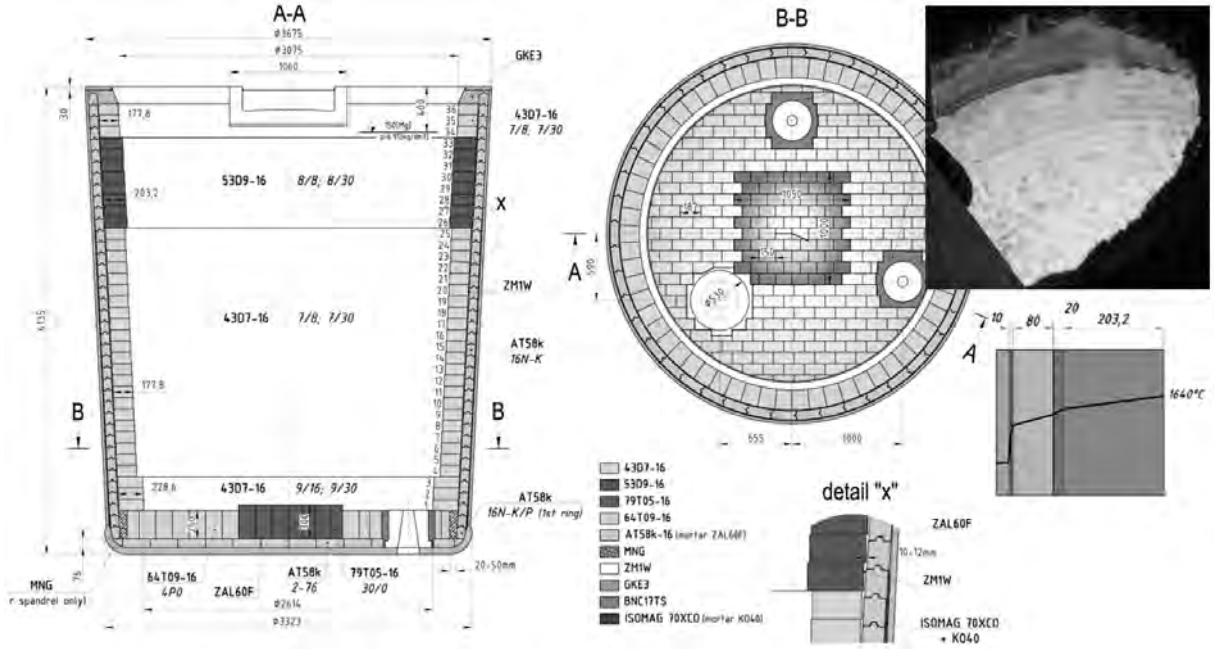
Typowa kadź metalurgiczna posiada w warstwie roboczej wymurówki strefę działania żużla, metalu i dno ze strefą uderzenia i ewentualnie wstawkami w strefach szczególnie narażonych na działanie mieszania argonem. Dynamika korozji wyrobów zasadowych z węglem jest zależna od aktualnego składu chemicznego żużla, to jest stopnia nasycenia żużla przez CaO i MgO, ale również jego lepkości wynikającej z temperatury i zawartości tlenków Fe_2O_3, Al_2O_3 i MnO. Korozja wywołana przez żużel następuje również podczas spustu na COS, kiedy końcowy żużel powleka ścianę w strefie metalu. Zastosowano wielowarstwowe wyłożenie z warstw: wyrób dolomitowy zasypka uszczelniająca z dodatkami ułatwiającymi spiekanie, warstwa izolacyjna andaluzytowa ze specjalnych kształtek z wpustami oraz 11-milimetrowa warstwa twardych płyt izolacyjnych. Właściwie dobrana szerokość warstwy spiekającej się zasypki uszczelniającej gwarantuje stabilność całej warstwy roboczej, eliminuje pionowe i poziome rozwarstwienia, a równocześnie utrzymuje spadek temperatury, dzięki któremu nie następuje infiltracja ciekłego metalu i żużla pomiędzy kształtki.

Nowa konstrukcja wielowarstwowa wymurówki ogranicza obniżanie temperatury ciekłego metalu podczas transportu, a równocześnie spadek temperatury w warstwie roboczej ogranicza infiltrację żużla w materiał ogniotrwały.

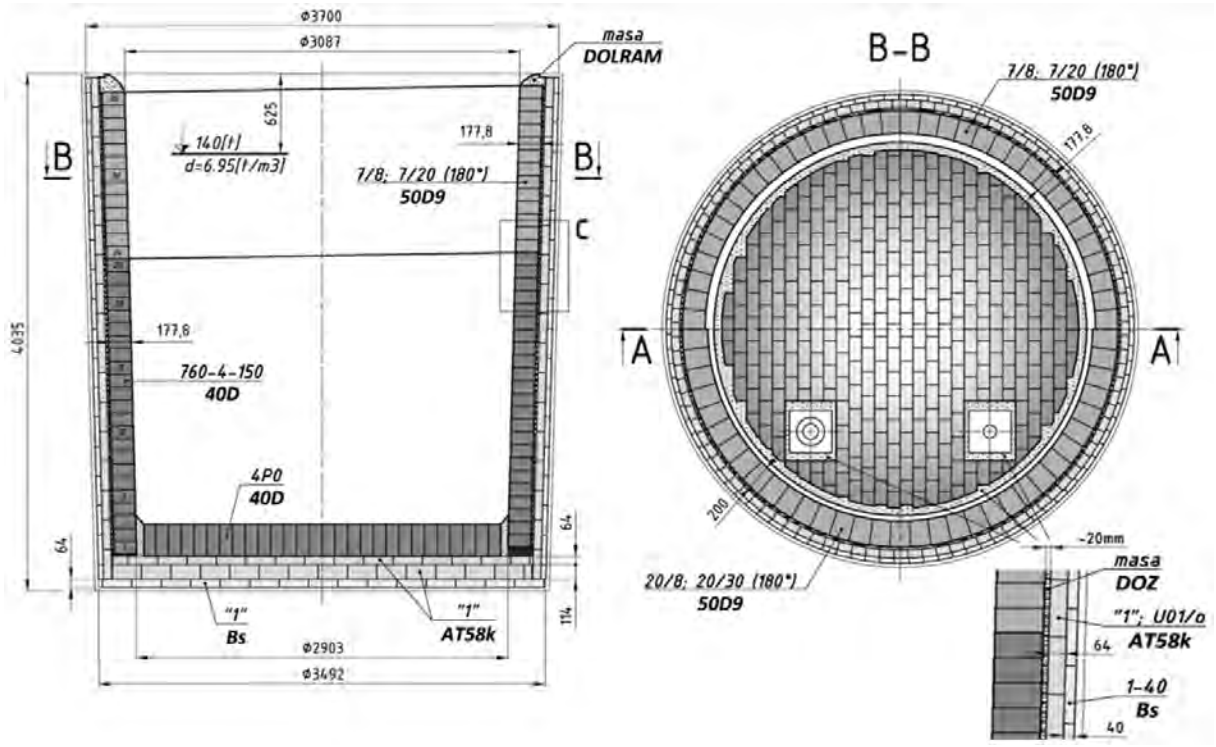
7. Wpływ modyfikacji spoiwa węglowego na ograniczenie szkodliwych substancji podczas wygrzewania

Wysokie wytrzymałości na ściskanie po skoksowaniu uzyskano dzięki wprowadzeniu dehydrogenatora do spoiwa węglowego, zwiększającego uzysk węgla na drodze polimeryzacji i tworzenia nowych łańcuchów w substancji węglowej podczas ulepszania cieplnego. Takie przemiany maja również

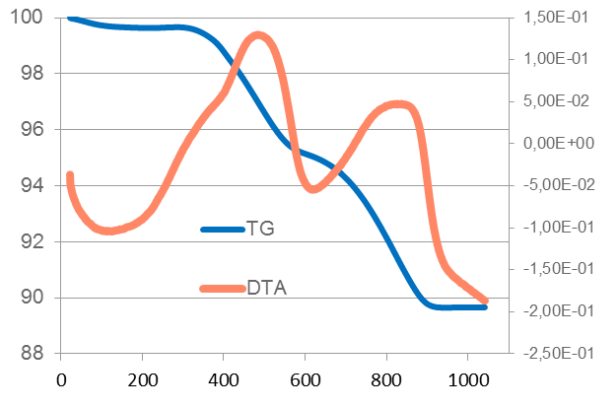
wpływ na ułatwienie uwalniania się związków lotnych o niższym wskaźniku C/H, które łatwiej ulegają utlenianiu podczas wygrzewania. Rys. 5 pokazuje wyraźne rozdzielenie etapu utleniania się części lotnych, wydzielających się ze spoiwa, od utleniania grafitu. Pozwala to na wprowadzenie programu wygrzewania z dużym nadmiarem tlenu w zakresie do 600 °C, a następnie obniżenie wskaźnika nadmiaru do bezpiecznego poziomu dla fazy węglowej w materiałach warstwy roboczej.



Rys. 3. Kompleksowe rozwiązanie wyłożenia ogniotrwałego – strefa żużla i ściana z materiałów dolomitowo-węglowych, proces konwertorowy, 150 t.
Fig. 3. Complete solution of steel ladle lining – slag zone and metal zone of dolomite – carbon refractories, BOF, 150 t.



Rys. 4. Kompleksowe rozwiązanie wyłożenia ogniotrwałego – warstwa robocza z materiałów dolomitowo-węglowych.
Fig. 4. Complete solution of steel ladle lining – working lining of dolomite – carbon refractories.



Rys. 5. Wykresy analizy termicznej dla wyrobu ze spoiwem węglowym – ulatnianie się i spalanie części lotnych do 600°C.
Fig. 5. Thermal analysis diagram for carbon bonded product showing evaporation and burning volatilities below 600°C.

8. Podsumowanie

Dalszy rozwój technologii materiałów dolomitowych ma na celu doskonalenie właściwości, które ograniczają działanie czynników korozyjnych na wyroby. Jednym z kierunków jest modyfikacja spoiwa organicznego dla uzyskania wysokich wytrzymałości po skoksowaniu w przypadku materiałów zawierających podwyższoną zawartość węgla.

Innym kierunkiem jest dobór składu ziarnowego klinkieru dolomitowego i dodatków magnezytu dla ułatwienia tworzenia warstwy przyściennej chroniącej materiał ogniotrwałym przed rozpuszczaniem w żużlu, przed erozją utlenianiem węgla i naprężeniami cieplnymi po opróżnieniu kadzi. Dla weryfikacji prowadzone są badania porównawcze korozji w warunkach laboratoryjnych dla nowo opracowanych rodzajów materiałów.

Literatura

[1] Weisser, P., Lech, R., Grabski, J.: Badanie właściwości dolomitów z trzech złóż, przeznaczonych do przemysłowego stosowania, *CWB*, 3, (2014), 194-202

[2] Szczerba, J., Prorok, R., Goławski, Cz. , Madej, D., Śnieżek, E.: Wpływ wybranych, ekologicznych paków węglowych na właściwości wyrobów dolomitowych, *Materiały Ceramiczne*, 63, 4, (2011), 779-785.

[3] Le Coq, X., Dupré, B., Gleitzer, C., Adam, R., Scheidt F., Tassot, P.: Slag corrosion of dolomite-carbon refractories, *Steel Research*, 61,12, (1990), 593-597.

♦

Otrzymano 7 września 2014, zaakceptowano 28 listopada 2014.