

# Pregled in rezultati uporabljenih novih vrst ognjeodpornih gradiv v Jeklarni Bela

## Examination and Results of the Newly Used Refractory Materials in Steelworks Bela

Klinar M.<sup>1</sup> ŠŽ – ACRONI d.o.o., Jesenice

V Jeklarni ACRONI smo l. 1993 začeli za pripravo jeklarskih agregatov uporabljati dolomit in macarbon. Tema tega članka je vpliv na kvaliteto jekla, primerjava porab in stroškov na tono izdelanega jekla med dolomitom in macarbonom ter magnezitom in krommagnezitom.

**Ključne besede:** jeklarstvo, bazični ognjeodpori materiali, raztapanje, korozija, oksidacija, specifična poraba, cena

We began to use dolomite and macarbon for the preparing of aggregate in Steelwork ACRONI in 1993. The topic of this article is the influence on steel quality, the comparison of the consumptions and the costs per ton of produced steel between dolomite and macarbon on one side and chrome magnezite and magnezite on the other side.

**Key words:** steel production, basic refractory materials, dissolution resistance, corrosion resistance, oxidation resistance, consumption, price

Eden bistvenih pokazateljev uspešnosti neke jeklarne je specifična poraba ognjeodpornih gradiv na tono izdelanega jekla. Visoka cena in visoka specifična poraba do konca l.1993 sta nas vodila k uporabi oz. testiranju novih ognjeodpornih gradiv.

Količinsko in stroškovno največji delež ognjeodpornih gradiv v jeklarni je pri pripravi livnih ponovce, zato je bil prvi ukrep znižati stroške pri agregatih, ki so največji potrošniki.

Po naravi dela oz. uporabi VOD-e postopka nastane v stopnji sekundarne metalurgije visoko bazična žlindre. Bazičnost žlindre CaO/SiO<sub>2</sub>, ki jo dosegamo pri nas znaša precej nad 2, kar je meja, kjer je poraba krommagnezitnih ognjeodpornih gradiv (od l.1987 t.j. od odprtja Jeklarni Bela pa do konca l.1993 so se za obzidavo jeklarskih agregatov uporabljala izključno ta gradična občutno večja kot poraba dolomitnih. Poleg nizke cene in ekološko neoporečnih stranskih produktov je bil to glavni vzrok, da smo se odločili za uporabo ognjeodpornih gradiv na bazi dolomita in magnezitnih gradiv z visokim odstotkom grafita.

**Tabela 1** kaže preizkušena ognjeodporna gradiva vgrajena v livne ponovce.

**Tabela 1:** Preizkušena ognjeodporna gradiva vgrajena v livne ponovce  
**Table 1:** Tested refractory materials which are built in ladles

Ime materiala	Sestava	Mesto vgradnje	Dobavitelj
dolomit	59% CaO, 38,5% MgO	cona jekla	Dolomite Franchi
macarbon	98% MgO, 12% C	cona žlindre	Radex
dolomit	59% CaO, 38% MgO	cona jekla	Wulfrath
dolomit	45% CaO, 52% MgO, 1% ZrO <sub>2</sub>	cona žlindre	Wulfrath
macarbon	97% MgO, 5% C	cona žlindre	Refratechnik
dolomit	59% CaO, 38,5% MgO, 5% C	cona žlindre	Dolomite Franchi

sekundarni materiali:

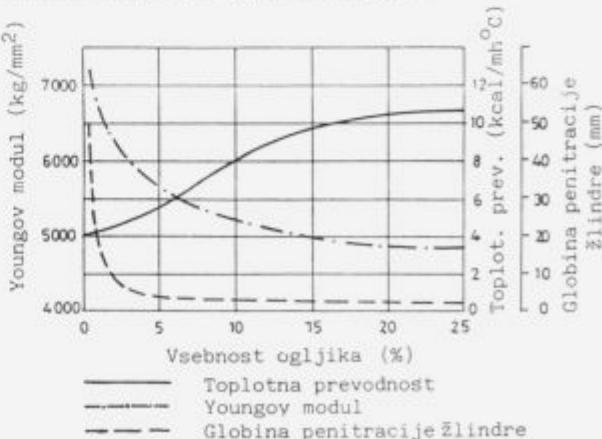
– argonske školjke in argonski kamni z usmerjeno poroznostjo oba na bazi spinela.

Termično, kemično in mehansko najbolj obremenjeni del livne ponovce predstavlja ognjeodpomi material v coni žlindre. Zaradi prekemerne specifične porabe v tem delu livne ponovce smo zamenjali krommagnezit z macarbonom.

### Teoretične osnove

*Fazna meja MgO-C (macarbon) - žlindre*

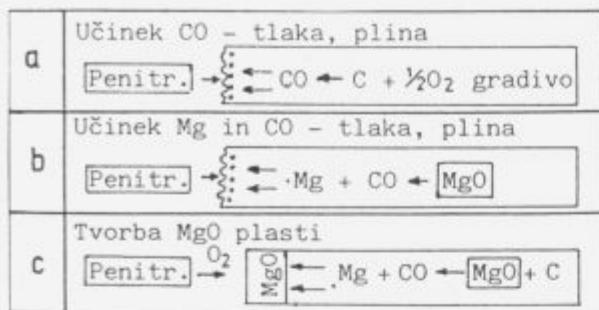
**Slika 1** prikazuje kako različna količina dodanega ogljika vpliva na toplotno prevodnost, globino penetracije žlindre in elastični modul MgO ognjevzdržnih gradiv.



**Slika 1:** Vpliv količine ogljika na toplotno prevodnost, penetracijo žlindre in Youngov modul

**Figure 1:** The influence of quantity of carbon on heat conductivity, penetration of slag and Young's modulus

<sup>1</sup> Milan KLINAR, dipl. inž. met.  
ŠŽ – ACRONI d.o.o., Jesenice  
64270 Jesenice



Slika 2: Mehanizmi zaviranja penetracije žlindre  
Figure 2: Braking mechanisms of slag penetration

Toplotna prevodnost narašča od 4 kcal/mhC do 6 kcal/mhC pri 7% C do 10 kcal/mhC pri 20% C. Druga krivulja kaže, da pri MgO gradivih brez dodanega C znaša globina penetracije žlindre 50 mm. Pri MgO gradivih impregniranih s katranom in po končanem žganju, kjer ostane v gradivu še približno 2% C, znaša penetracijska globina žlindre še 10 mm, medtem ko pri MgO gradivih z več kot 5% C le še od 2 do 3 mm. Elastični modul z rastičim procentom C pada.

Slika 2 potrjuje teorijo, da z rastičim deležem ogljika penetracijska sposobnost žlindre v notranjost gradiva pada in prikazuje mehanizme zaviranja penetracije žlindre v notranjost ognjeodpornega gradiva.

Primer a: Tlak nastalega CO plina v mikroskopskih razpokah deluje na vroči strani t.j. na mestu stika ognjeodpornega gradiva z žlindro kot nadtlak tako, da preprečuje nastanek spojin z nizkim tališčem oz. odplavljanje le teh v žlindri.

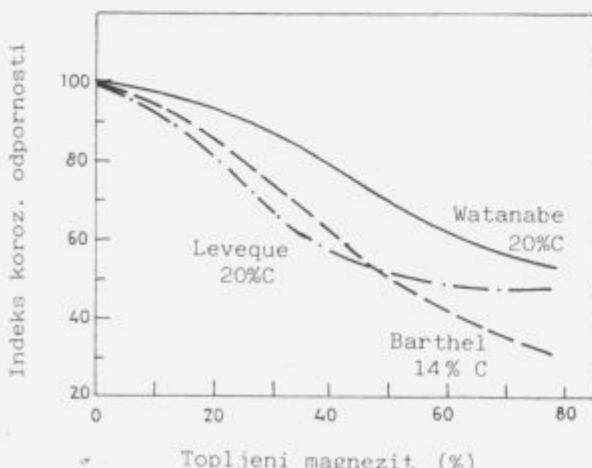
Primer b: Enak učinek oz. povratni učinek na penetracijo žlindre v ognjeodporno gradivo imajo magnezijeve pare.

Primer c: Naparjena Mg kovina tvori na vroči strani gosto plast MgO, ki učinkovito zavira korozijo ognjeodpornega gradiva.

Poleg navedenih parametrov ima velik vpliv na korozjsko obstojnost tudi procent taljenega magnezita.

Slika 3 prikazuje vpliv deleža taljenega magnezita na korozjsko obstojnost magnezitno grafitnih gradiv.

Iz krivulj treh različnih avtorjev vidimo, da stopnja korozije z naraščajočim deležem in velikostjo primarnih kristalov taljenega MgO (t.j. periklasa) v MgO-C gradivih pada.



Slika 3: Vpliv deleža taljenega MgO na korozjsko obstojnost MgO-C gradiv  
Figure 3: The influence of melting MgO on corrosion resistance of MgO-C refractory materials

### Fazna meja dolomit - jeklo, žlindra

Ko imamo pri dolomiti obzidavi povečano vsebnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, v žlindri, (rafinacijska žlindra ali narastek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zaradi ogrevanja z aluminijem) nastane na fazni meji MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - spinel s tališčem  $T = 2135$  C, ki zavira nadaljnjo korozijo.

Posebna vrsta ognjeodpornega materiala je dolomit obogaten z 1% ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> je visoko korozionsko odporen proti bazični žlindri in se uporablja izključno za obzidavo livnih ponov v coni žlindre.

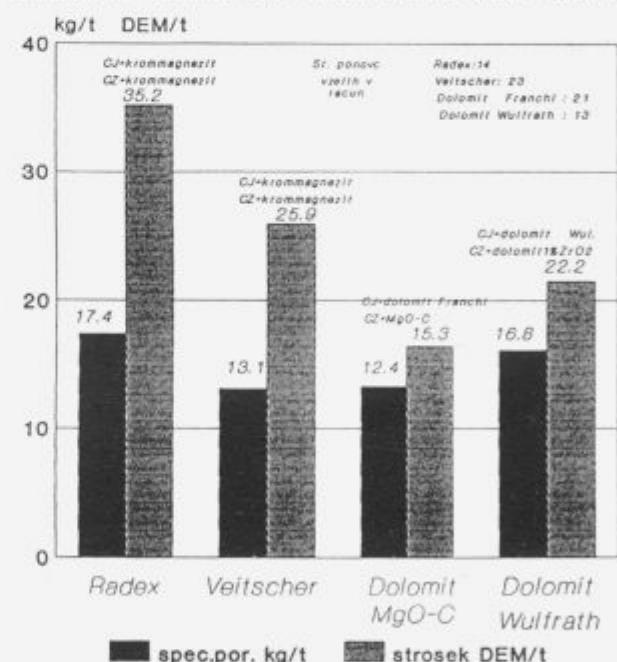
Glavna sestavina žganega dolomita sta CaO in MgO. V diagramu odvisnosti proste energije od temperature vidimo, da imata oba oksida najbolj negativno prosto energijo kar pomeni, da sta najbolj stabilna. Tudi pri višjih temperaturah, t.j. temperaturah tališča jekla ne pride do razpada CaO in MgO oz. izpusta kisika v talino. Tako si lahko razlagamo nizek kisik v talini in dobro razžveplanje z uporabo dolomitne obzidave livnih ponov.

### Rezultati porabe različnih ognjeodpornih materialov

Uporabljeni kombinaciji sta bili:

- 1) CJ = dolomit Franchi      CZ = macarbon (12% C) Radex
- 2) CJ = dolomit Wulfrath      CZ = dolomit (1% ZrO<sub>2</sub>) Wulfrath

Slika 4 prikazuje primerjalne rezultate med dvema do sedaj najpogosteje uporabljenima kombinacijama t.j. CJ + CZ = krommagnezit Veitscher in CJ + CZ = krommagnezit Radex ter kombinacijama CJ = dolomit Franchi + CZ = MgO-C (12% C) Radex in CJ = dolomit + CZ = dolomit (1% ZrO<sub>2</sub>) oba Wulfrath.



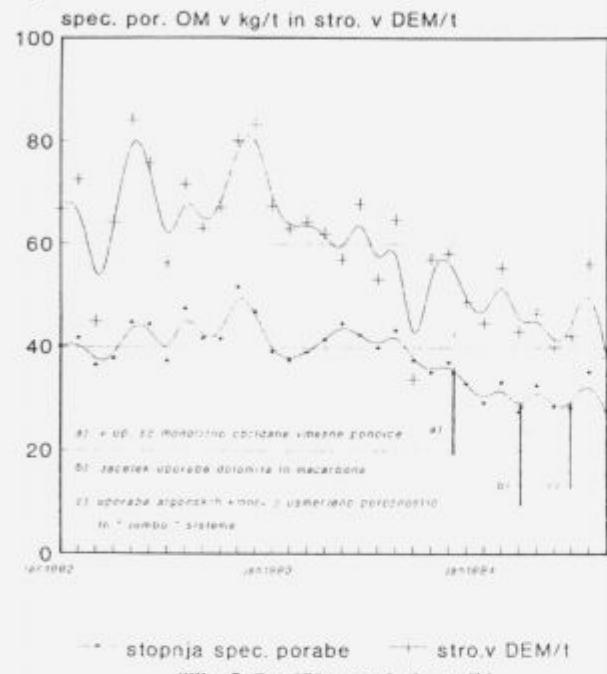
Slika 4: Stroški in specifična poraba po dobaviteljih  
Figure 4: The costs and the specific consumption according to the providers

Uvedba dolomita in macarona nam je v začetni stopnji uporabe prinesla kar nekaj težav. Najbolj izraženi sta bili nastanek vertikalnih razpok, globine nekaj cm po celotni delovni oblogi v času obratovanja in pojav luščenja 1 do 2 cm debele plasti vroče strani delovne oblage v času nekontinuirnega dela, t.j. ohlajanja na sobno temperaturo (menjava argonske školjke).

Dolomit in macaron imata zelo visoko topotno prevodnost, kar pomeni, da se v zelo kratkem času hitro segrejeti in pri-

manjšem dovolju toplotne tudi hitro ohlajata to povzroči nastanek notranjih napetosti, ki so tako velike, da material poči. Zato je bilo potrebno spremeniti režim ogrevanja, t.j. kontrolirati temperaturo plamena oz. delovne obloge. Velja pravilo, da v času prvih desetih ur sušenja temperatura delovne obloge ne sme preseči 500°C, nato pa naj v območju nadaljnih 10-14 h postopoma doseže temp. 1000-1100°C.

Hkrati z uporabo dolomita in MgO-C gradiv smo poizkusno delali z argonskimi kamni z usmerjeno poroznostjo oz. "set" sistemom za premešavanje taline, vse na osnovi spinela. Argonski kamni z usmerjeno poroznostjo se od klasičnih t.j.



**Slika 5:** Specifična poraba in stroški

**Figure 5:** The specific consumption and the costs

kamnov z neusmerjeno poroznostjo, razlikujejo v tem, da inertni plin za premešavanje taline struja skozi dvanajst po obodu nameščenih zarez z dimenijami 0.25\*20 mm in ne več skozi celotni volumen porognega jedra. Učinek razplinjanja taline je pri obeh enak, medtem ko je vzdržnost pri prvih 2.5 chg/kamen in strošek 42 DEM/chg, je pri drugih 9 chg/kamen oz. 19 DEM/chg. Še boljši rezultati so bili dosegjeni z uporabo "set" sistema. Gre za sistem, ki sestoji iz celote, t.j. argonske školjke + argonskega kamna z usmerjeno poroznostjo, ki sta 10 cm daljša od klasičnih, oba na osnovi spinela. Vzdržnost je od 22-25 chg, to pomeni, enaka kot delovna obloga, kar je bil tudi naš cilj. Imeti ognjeodporne materiale, ki omogočajo kontinuirno obratovanje livne ponovce pomeni delo z manjšim številom livnih ponov oz. vzdrževanjem le teh na visoki temperaturi, preprečevati visoke teperaturne spremembe in s tem pojav luščenja in nastanka razpok, kar vse vodi do nižjih stroškov.

Za izdelavo visokokvalitetnih šarž, npr. ACRONI 11LC, kjer je zahteva po max. 0.02 % C, se za obzidavo cone žlindre uporablja macarbon z max. 5 % kemično vezanega ogljika tako, da je možnost nasičenja taline z ogljikom izničena.

**Slika 5** prikazuje gibanje stroškov in specifične porabe OM v Jeklarni Bela.

Na sliki vidimo trend gibanja specifične porabe ognjeodpornega gradiva v kg/t in ceno v DEM/t izdelanega jekla od leta 1992 do danes. Uporaba monolitno obzidanih vmesnih ponov, dolomita in macarona za obzidavo livnih ponov, argonskih kamnov z usmerjeno poroznostjo in "set" sistema, oba na bazi spinela, so predstavljali mejnike pri zniževanju stroškov. Tako lahko z gotovostjo govorimo, da so se v L. 1994 stroški v primerjavi z do sedaj uporabljenimi bazičnimi gradivi znižali vsaj za 15 DEM/t. V Jeklarni Bela stremimo k čim večji uporabi teh gradiv in nadaljnemu zniževanju stroškov.

## Literatura

Radex Produkt Program; Januar 1984; 76