

УДК 66.043.1:662.741/.742

Г.Г. Немсадзе, глава наблюдательного совета, e-mail: ngg@gir.ua**А.Ф. Тонкушин**, консультант, e-mail: vsalde52@gmail.com

ПАО «ЗНВКИФ «GIR», Киев, Украина

Современные тенденции производства огнеупоров на основе кварца для коксовых печей

Статья посвящена актуальным вопросам коксохимического производства, как важной составляющей металлургического цикла получения чугуна. Проведен анализ проблем, возникающих в технологическом процессе выпуска кокса с заданными параметрами в коксовых батареях, с учетом их конструктивных особенностей. Определена важность качества огнеупорных динасовых и шамотных изделий, состояния футеровки батарей в обеспечении их стойкости при высоких температурах и резких ее перепадах при загрузке угля и выдаче горячего кокса, а также химической стойкости к агрессивным каменноугольным смолам и газам. Отмечена перспективность использования кварцита, как основы футеровки, с учетом его высоких служебных характеристик. При этом рассмотрены сложности его обработки, ввиду объемных изменений материалов на его основе в процессе нагревания. Предложено использование плазменного переплава чистого кварцевого песка при температурах более 1750 °С, что обеспечит стабилизацию структуры кварца. Это позволяет производить огнеупорные изделия на основе плавленного кварца для коксовых батарей, сохраняющих свои размеры при высоких температурах без потерь прочности. Отмечено, что новый метод производства таких огнеупоров исключает целый ряд технологических переделов, таких как прессование и длительный обжиг в туннельных печах, характерных для динасовых огнеупоров. Новый материал также позволяет проектировать футеровки блочного типа, резко сократить время футеровочных работ и позволяет их максимально механизировать.

Ключевые слова: кокс, коксовая батарея, динасовые огнеупоры, плавленный кварц, блочные огнеупоры.

Классическая схема получения чугуна – использование двух природных минералов: железной руды и каменного угля. Несмотря на то, что на различных форумах и конференциях предлагаются схемы, в которых один из компонентов, а именно каменный уголь, заменяется на другие ресурсы, массового распространения они пока не получают по различным причинам, в первую очередь, из-за высокой стоимости проектов.

В составе чугуна обычно содержится около 4,0 % углерода, который поступает из углероднесущего компонента и заменить его теоретически возможно, но не в многомиллионном мировом металлургическом потоке.

Как известно, реализовать прямой синтез чугуна из железной руды и каменного угля представляется затруднительным. Железная руда обычно проходит ряд технологических переделов на горно-обогатительных комбинатах (ГОКах) и металлургических комбинатах перед погрузкой в доменную печь, а каменный уголь перерабатывается в кокс на коксохимических предприятиях. Это совершенно специфическое производство в общем металлургическом цикле и порой незаслуженно обделено вниманием как в научном, так и в информационном плане, несмотря на то, что кокса производится сотни миллионов тонн в год во всем мире.

На практике получение кокса является сложным термохимическим процессом переработки каменного угля, позволяющим максимально удалить из его состава все вредные примеси (в первую очередь, смолы), и подготовить его для правильной эффективной работы доменной печи.

Коксохимическое производство основано на термической обработке каменного угля без доступа кислорода для предотвращения его прямого горения, то есть процесс идет в герметичном замкнутом объеме при высокой температуре. Кроме этого, при высокой температуре из каменного угля выделяется большое количество агрессивных смол и газов, которые необходимо своевременно отводить из этого замкнутого объема. Таким агрегатом, в котором реализуется технологический процесс получения кокса с заданными параметрами, является коксовая батарея (рис. 1). Она представляет такую же конструкцию, как и батарея отопления в жилых помещениях, состоящая из ряда секций, греющих друг друга за счет проходящего через них теплоносителя, только в коксовой батарее они называются камерами. Количество камер в батарее зависит от проектной мощности, но в среднем составляет 60–70 штук. Вокруг огнеупорной конструкции находятся все коммуникации, включая энергетические, газовые, транспортные и т. д. По производительности проекты коксовых батарей также отличаются, но в среднем одна батарея производит до 1 миллиона кокса в год.

Требования по параметрам термохимического процесса производства кокса, а именно обеспечения стойкости конструкции при высоких температурах и их резких перепадах при загрузке угля и выдаче горячего кокса, а также химической стойкости к агрессивным каменноугольным смолам и газам, обеспечиваются огнеупорными динасовыми и шамотными изделиями. Коксовая батарея на 4/5 состоит из динасовых огнеупоров. Именно они обеспечива-



Рис. 1. Коксовая батарея (общий вид)

ют многолетнюю работу коксовых батарей по всему миру. Шамотные и другие огнеупоры используются в основном в нижней части батареи и периферийных зонах. Количество огнеупоров в кладке одной коксовой батареи достигает нескольких тысяч тонн огнеупоров и мертелей (рис. 2), и при строительстве батареи огнеупоры производятся иногда одновременно на нескольких огнеупорных заводах. Проект коксовой батареи в части огнеупорной футеровки представляет собой пакет чертежей кирпича до 500 различных марок и наименований.

Главный элемент конструкции коксовой батареи (камеры коксования) представляет собой прямоугольный вертикальный канал высотой в несколько метров и длиной в среднем десять метров. Рабочее пространство камеры коксования, а также строение отопляемых простенков, перекрытия, подины и каналов подачи горячего газа для нагрева камер выполняется из динасовых кирпичей сложной геометрической формы. Для обеспечения герметичности камер коксования и газовых каналов огнеупорные кирпичи в кладке соединяются между собой посредством лабиринтного замка типа «шпунт-паз» и динасового мертеля. Главным параметром качества огнеупорной кладки является именно создание условий невозможности проникновения в камеру кислорода воздуха и выбросов коксового газа в атмосферу.

Производительность батареи, ее экологическая безопасность и качество кокса в огромной степени зависят от состояния огнеупорной футеровки. Со-



Рис. 2. Огнеупорная кладка коксовой батареи

ответственно это должно обеспечиваться качеством динасовых и шамотных огнеупоров, качеством футеровочных работ и своевременностью проведения горячих и холодных ремонтов. Требования по качеству огнеупоров для строительства и ремонтов коксовых батарей достаточно высокие и регламентируются целым рядом международных стандартов, а проведение работ при кладке огнеупоров контролируется независимыми экспертами.

Динасовые кирпичи для коксовых батарей изготавливаются из природного минерала кварцита, основой которого является диоксид кремния SiO_2 . Именно диоксид кремния, в отличие от других химических соединений, обладает целым рядом необходимых физико-химических свойств для использования в контакте с каменным углем, горячим коксом, агрессивной каменноугольной смолой и коксовым газом. Диоксид кремния в кварцитовом сырье и в виде динасового кирпича, получаемого на его основе, имеет высокую огнеупорность, прочность, химическую стойкость к агрессивной среде камеры коксования. При всех положительных качествах он имеет низкую термостойкость, что обусловлено тем, что кристаллическая решетка кварцита имеет ряд специфических отрицательных особенностей, которые не удается преодолеть технологическими процессами производства динасового кирпича. Структура кварцита при нагревании претерпевает неоднократные изменения, сопряженные с кардинальным изменением кристаллической решетки и объемными изменениями. Изменения кристаллических решеток кварца различных модификаций, тридимита и кристобалита при изменении температуры огнеупора приводят к изменению объема на несколько объемных процентов и соответственно – изменению линейных размеров динасового огнеупора (рис. 3). Если не стабилизировать структурную решетку динасового огнеупора и не перевести ее в стабильную тридимитовую структуру, полностью уничтожив другие структурные формы, то при последующих изменениях температур в преде-

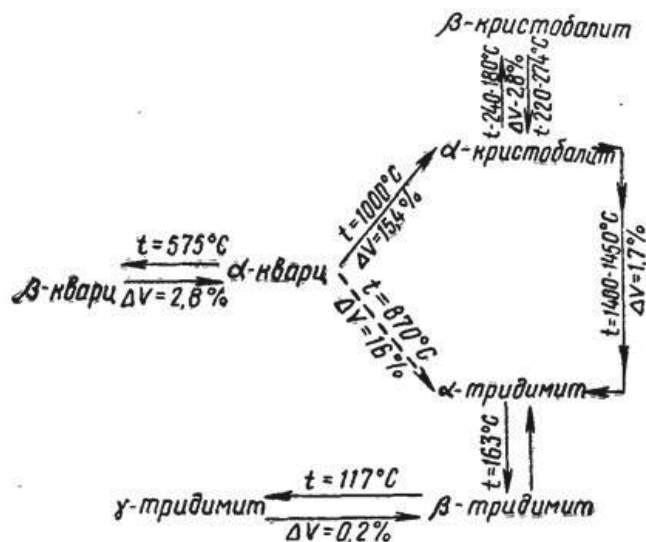


Рис. 3. Модификация структуры диоксида кремния с изменением объема

лах от 150 до 1500 °С в структуре динаса возможны процессы рекристаллизации и соответственно изменение линейных размеров кирпича и даже его разрушение растрескиванием.

Технологическим процессом производства динасового огнеупора предусматривается получение из скального кварцитового камня неопределенных размеров кирпича заданных размеров с высокой огнеупорностью, строительной прочностью, низкой пористостью и нулевым остатком кварцевой кристаллической решетки. Обеспечение данных свойств является достаточно сложной технологической задачей. Поэтому производство динасовых огнеупоров сконцентрировано на специализированных огнеупорных заводах, которые часто и носят эти названия в отличие от других огнеупорных предприятий. Процесс производства – многоэтапный и представляет собой размол природного кварцитового камня, рассев, приготовление формовочной смеси с добавкой клеящих компонентов и минерализаторов, прессование кирпича в соответствии с чертежами и, самое главное, длительный и тщательный обжиг в туннельных печах.

Размолот кварцита, естественно, не удастся каким-то образом разрушить кристаллическую решетку кварца и это выполняют посредством медленного разогрева и последующего охлаждения для того, чтобы структурные превращения не несли взрывного характера и не привели к образованию трещин в кирпиче при объемных изменениях кристаллической решетки. Обжиг динасовых огнеупоров продолжается несколько суток прохождением огнеупора через туннельную печь длиной 250 метров с максимальной температурой в зоне обжига 1450 °С. При этом следует отметить, что одновременно обжигаются несколько десятков типоразмеров кирпича, отличающихся как по геометрии, так и по весу. Это обусловлено тем, что продукция одновременно прессуется на нескольких прессах различной мощности от 200 до 1000 тонн. Эксплуатация таких огромных туннельных печей требует значительных энергоресурсов и имеет целый ряд отрицательных экономических показателей, а именно:

- туннельная печь является агрегатом непрерывного действия, остановить ее в технологическом процессе невозможно, так как для продвижения по печи требуется постоянное проталкивание через нее продукции;
- обжиг тяжеловесного изделия требует большего времени, но при этом в печи одновременно находится несколько сотен тонн других, в том числе более легких огнеупоров, для которых этого времени не нужно;
- для продвижения продукции через туннельную печь необходимо иметь более 100 туннельных вагонов грузоподъемностью до 10 тонн каждый, которые также подвергаются воздействию высокой температуры и требуют постоянного ремонта.

Качественный динасовый огнеупор после такого длительного и дорогого обжига не должен иметь в своей структуре следов или остатков структуры кварца с большим объемным расширением. Однако настоящая технология этого не обеспечивает, и стан-

дарты качества разрешают иметь несколько процентов остаточного кварца (от 0,5 до 6,0 % по различным стандартам). Соответственно в процессе проектирования и эксплуатации коксовых батарей приходится учитывать данный фактор и предусматривать то, что в процессе эксплуатации динасовые огнеупоры и вся футеровка будут подвергаться изменениям. При проектировании этот фактор закладывается расчетным путем, а вот в процессе эксплуатации его возможно определить и в дальнейшем компенсировать только при осмотрах футеровки в процессе длительной эксплуатации.

В тех случаях, когда не удастся компенсировать неуправляемые изменения размеров динаса, это приводит к разрушению футеровки и разгерметизации камер коксования и простенков, что негативно сказывается на работе батареи и экологии производства. В процессе коксования на стены камер оказывается значительное давление каменного угля и в дальнейшем горячего кокса, а затем при выдаче кокса происходит абразивный износ при проталкивании коксового пирога из камеры наружу. При этом поверхность динасового кирпича на подине и стенах камер коксования изнашивается тем быстрее, чем больше на ней трещин и сколов огнеупора (рис. 4). В корнюрной зоне, через которую подается энергоноситель для нагрева простенков, также вследствие трещин и сколов снижаются рабочие параметры, нарушаются процессы сжигания топлива, и возрастают выбросы в атмосферу вредных газов.

Для восстановления изношенной футеровки стен камер коксования применяются несколько технологических приемов холодных и горячих ремонтов, таких как торкретирование, плазменная наплавка и, наконец, перекладка огнеупоров заново. Все это требует больших дополнительных затрат и приводит к снижению производительности коксовой батареи.

Исходя из анализа диаграммы состояния кварца, следует, что для стабилизации структуры двуокиси кремния необходимо перевести его в расплав при температурах более 1750 °С, получив так называемый плавленый кварц или кварцевое стекло. Одним из процессов получения плавленого кварца является плазменный переплав чистого кварцевого песка,



Рис. 4. Дефекты динасовой кладки в камере коксования

в результате которого получается химически чистое сырье для производства огнеупоров с очень высокой термической стойкостью (рис. 5). Испытания огнеупоров на основе плавленного кварца показали, что при соответствии физико-химических параметров по прочности, огнеупорности, пористости и др. они превосходят диносовые огнеупоры по отсутствию термического расширения и остаточного изменения размеров, что и является определяющим преимуществом для футеровки коксовых батарей.

Сравнение показателей диносовых огнеупоров и огнеупоров на основе плавленного кварца приведено в таблице.

Отсутствие термического расширения у огнеупоров на основе плавленного кварца (рис. 6) особенно важно при проведении холодных ремонтов камер коксования в действующих батареях, когда они стыкуются с диносовой кладкой, так как теперь не нужно закладывать расчетные погрешности на рост огнеупоров при разогреве футеровки.

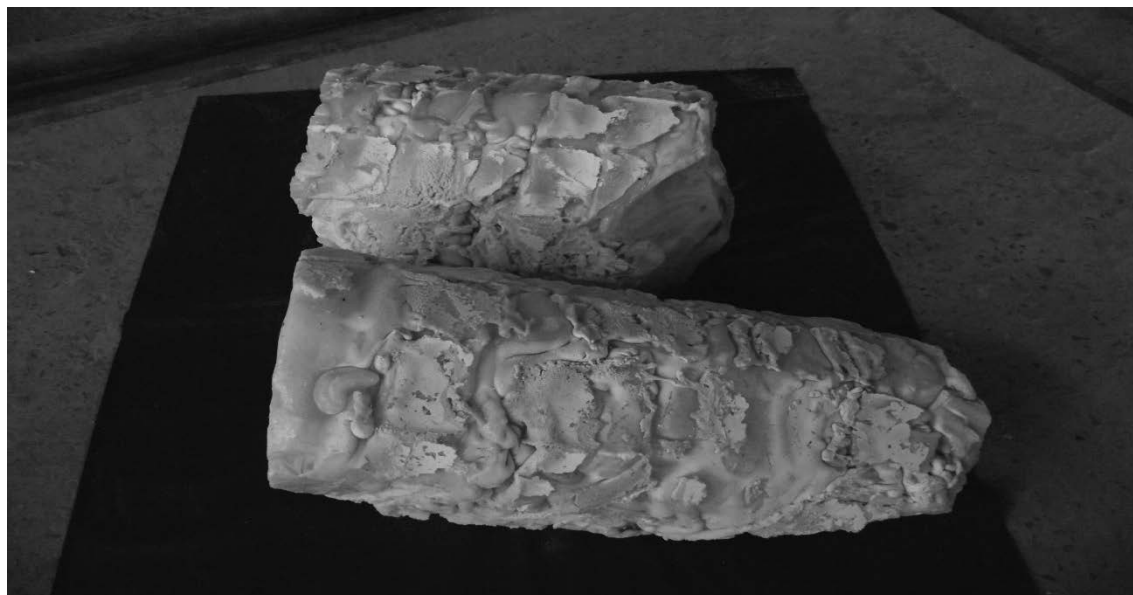


Рис. 5. Слиток плавленного кварца после воздействия плазматроном

Сравнительные показатели диносовых огнеупоров и огнеупоров на основе плавленного кварца

Показатели	Ед. изм.	Диносовые огнеупоры		Огнеупоры на основе плавленного кварца
		Стандарт GIR	DIN 1089	Стандарт GIR
SiO_2	%	94,0–95,0	94,5–95,0	99,3–99,7
Al_2O_3	%		1,2–2,0	0,2–0,6
Fe_2O_3	%	1,2–1,7	1,0–1,4	0,02–0,05
CaO	%		2,5–3,0	0,05–0,10
Щелочи R_2O	%		0,35 max	0,02 max
Остаточный кварц	%	1,5–6,0	1,5–6,0	1,0 max
Прочность на сжатие	Н/мм ²	25,0–50,0	28,0–45,0	Min 40,0
Пористость открытая	%	16,0–23,0	22,0–24,5	18,0–21,0
Температура начала деформации	°С	1620–1650	1640–1650	1650
Огнеупорность	°С	1700	1700	1700
Термическое расширение при 1000 °С	%	1,3	0,12–0,35	0
Ползучесть при температуре 1450 °С и нагрузке 0,2 Н/мм ²	%	0,05–0,1	0,12–0,35	
Ползучесть при температуре 1500 °С и нагрузке 20–50 Н/мм ²	%			0,2
Остаточное изменение размеров (рост) при температуре 1450 °С	%	0,1–0,4	0,5	0

Отсутствие у огнеупоров на основе плавленного кварца остаточного изменения размеров (роста или усадки) при резких перепадах температур, как это происходит, например, на футеровке дверей камер коксования при их высокой прочности, позволяет значительно повысить стойкость футеровки и значительно сократить ремонты дверей.

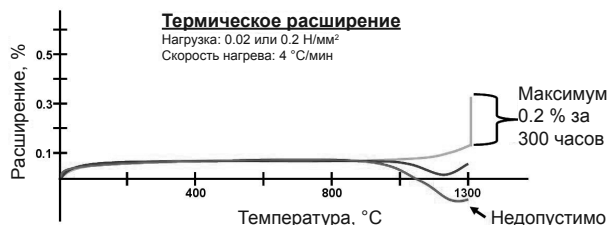


Рис. 6. Диаграмма термических изменений образца плавленного кварца под нагрузкой в температурном интервале процесса получения кокса

Практические результаты исследований и эксплуатации огнеупоров на основе плавленного кварца привели к созданию проектов футеровки современных коксовых батарей и новой технологии производства этих огнеупоров. Следуя мировой тенденции увеличения применения неформованных огнеупоров по технологии огнеупорных бетонов и смесей, а также блочной футеровки, современные конструкции коксовых батарей, а также их холодные ремонты находят все большее применение.

Исследования кварцевой керамики показали, что плавленный кварц имеет уникальную возможность приобретать вяжущие свойства при помоле в воде, так называемые ВКВС, и тем самым обеспечивать изготовление огнеупоров методом литья в крупные блочные изделия. Химическая инертность плавленного кварца к воде позволяет создавать на его базе огнеупорные бетоны на гидравлическом вяжущем, а также отливать крупные огнеупорные блоки для строительства коксовых батарей.

Внедрение в коксохимическое производство новых огнеупоров на основе плавленного кварца взамен динасовых позволяет не только улучшить качество футеровки камер коксования за счет более качественных показателей огнеупоров, но и значительно сократить количество наименований огнеупорных изделий. При проектировании блочной футеровки сразу несколько кирпичей объединяется в один блок (рис. 7) как в горизонтальном положении, так и в вертикальном, то есть количество типоразмеров огнеупоров уменьшается в несколько раз. В первую очередь это резко сокращает время футеровочных работ и позволяет их максимально механизировать. Особенно это важно в процессе проведения холодных ремонтов камер коксования на действующих батареях, когда каждый день простоя снижает производство на несколько сотен тонн кокса в сутки.

Технология производства изделий для коксовых батарей на основе плавленного кварца в корне отличается от технологии производства динасовых изде-



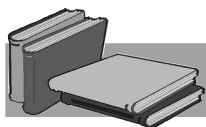
Рис. 7. Литые блоки в кладке отопляемого простенка коксовой батареи

лий, исключается целый ряд технологических переделов, таких как прессование и длительный обжиг в туннельных печах. Производительность, энергозатраты и трудозатраты на производство литых блоков на основе плавленного кварца в несколько раз меньше, чем при производстве динасовых изделий.

Выводы

Замена футеровки камер коксования современными блочными огнеупорами на основе плавленного кварца значительно увеличивает срок эксплуатации действующих коксовых батарей и резко сокращает время проведения холодных ремонтов при перекладке элементов коксовых батарей.

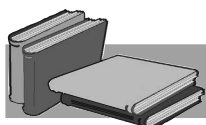
Технология производства блочных огнеупоров на основе плавленного кварца коренным образом меняет технологию производства изделий для коксовых батарей, исключая необходимость использования большого количества прессового оборудования и длительного обжига в туннельных печах динасовых огнеупоров.



ЛИТЕРАТУРА

1. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
2. Shimizu K., Yoshitomi J., Mishimay M. et al. Effects of Mineralizers on the Phase Transitions and Sintering Behavior of Silica Bricks. J. of Tech. Assoc. of Refrac. Japan. 2001. Vol. 21 (2). P. 105–110.
3. Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 607 с.
4. Роучка Г., Вутнау Х. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания. М.: Интермет Инжиниринг, 2010. 457 с.
5. Кайнарский И.С. Динас: теоретические основы, технология, свойства и служба. М.: Металлургиздат, 1961. 469 с.
6. Кащеев И.Д., Алфеева В.Г., Ладигичев М.Г. и др. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топков: справочное издание. В двух книгах. Кн. 1. Производство огнеупоров. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 633 с.
7. Огнеупоры и их применение. Пер с японского / Под. ред. Инамуры Я.М. М.: Металлургия, 1984. 448 с.

Поступила 30.07.2019



REFERENCES

1. Pivinskiy, Yu.E., Romashin, A.G. (1974). Quartz ceramics. Moscow: Metallurgiya, 264 p. [in Russian].
2. Shimizu, K., Yoshitomi, J., Mishimay, M. et al. (2001). Effects of Mineralizers on the Phase Transitions and Sintering Behavior of Silica Bricks. J. of Tech. Assoc. of Refrac. Japan. Vol. 21 (2), pp. 105–110 [in English].
3. Strelov, K.K., Kasheev, I.D. (1996). Theoretical foundations of refractory technology. Moscow: Metallurgiya, 607 p. [in Russian].
4. Rouchka, G., Vutnau, Kh. (2010). Refractory materials. Structure, properties, tests. Moscow: Internet Inzhiniring, 457 p. [in Russian].
5. Kaynarskiy, I.S. (1961). Dinas: theoretical foundations, technology, properties and service. Moscow: Metallurgizdat, 469 p. [in Russian].
6. Kasheev, I.D., Alfeeva, V.G., Ladigichev, M.G. et al. (2000). Refractories for industrial units and furnaces: a reference publication. In two books. Book 1. Production of refractories. Moscow: Internet Inzhiniring, 633 p. [in Russian].
7. Inamura, Ya.M. (Ed.) (1984). Refractories and their use. Transl. from Japanese. Moscow: Metallurgiya, 448 p. [in Russian].

Received 30.07.2019

Анотація

Г.Г. Немсадзе, голова наглядової ради, e-mail: ngg@gir.ua
А.Ф. Тонкушин, консультант, e-mail: vsalde52@gmail.com

ПАТ «ЗНВКІФ «GIR», Київ, Україна

Сучасні тенденції виробництва вогнетривів на основі кварцу для коксових печей

Статтю присвячено актуальним питанням коксохімічного виробництва, як важливої складової металургійного циклу отримання чавуну. Проведено аналіз проблем при технологічному процесі випуску коксу із заданими параметрами в коксових батареях, з урахуванням їх конструкційних особливостей. Визначено важливість якості вогнетривких динасових і шамотних виробів, стану футерівки батарей в забезпеченні їх стійкості при високих температурах і різних її перепадах при завантаженні вугілля і видачі гарячого коксу, а також хімічної стійкості до агресивних кам'яновугільних смол і газів. Відзначено перспективність використання кварциту, як основи футерівки, з урахуванням його високих службових характеристик. При цьому розглянуто складності його обробки через об'ємні зміни матеріалів на його основі в процесі нагрівання. Запропоновано використання плазмового переплаву чистого кварцового піску при температурах більше 1750 °С, що забезпечить стабілізацію структури кварцу. Це дозволяє випускати вогнетривкі вироби на основі плавленого кварцу для коксових батарей, які зберігають свої розміри при високих температурах без втрат міцності. Відзначено, що новий метод виробництва таких вогнетривів виключає цілий ряд технологічних переділів, таких як пресування і тривалий відпал у тунельних печах, характерний для динасових вогнетривів. Новий матеріал також дозволяє проектувати футерівку блочного типу, різко скоротити час футерувальних робіт і дозволяє їх максимально механізувати.

Ключові слова

Кокс, коксова батарея, динасові вогнетриви, плавлений кварц, блокові вогнетриви.

Summary**G.G. Nemsadze**, Head of the Supervisory Board, e-mail: ngg@gir.ua**A.F. Tonkushin**, Consultant, e-mail: vsalde52@gmail.com*PJSC "CUVCIF "GIR", Kyiv, Ukraine***Current trends in the production of refractories based on quartz for coke ovens**

The article is devoted to the issues of coke production, as an important component of the metallurgical cycle of pig iron producing. The analysis of the problems arising in the technological process of coke production with given parameters in coke oven batteries, taking into account their design features is carried out. The importance of the quality of refractory dinas and chamotte products, the condition of the lining of the batteries in ensuring their stability at high temperatures and its sharp drops when loading coal and the production of hot coke, as well as chemical resistance to aggressive coal tar and gases is determined. The prospects of using quartzite as a basis for lining, taking into account its high service characteristics, are noted. At the same time, the difficulties of its processing due to volumetric changes in materials based on it during heating are considered. It is proposed to use plasma remelting of pure quartz sand at temperatures above 1750 °C, which will ensure stabilization of the quartz structure. This allows the production of refractory products based on fused silica for coke oven batteries, which retain their size at high temperatures without loss of strength. It is noted that the new method for the production of such refractories eliminates a number of technological processes, such as pressing and long-term firing in tunnel kilns, characteristic of dinas refractories. The new material also allows you to design block-type linings, drastically reduce the time of lining operations and allows them to be mechanized as much as possible.

Keywords*Coke, coke oven battery, dinas refractories, fused silica, block refractories.*