

И. Д. Буга, А. И. Троцан*, Б. Ф. Белов*, О. В. Носоченко, В. А. Дерипаско

ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат», Днепропетровск

*Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

ПРОЦЕССЫ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ И ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ДОМЕННОГО ЧУГУНА

Структурно-химическое состояние плавильных доменных шлаков.

Сообщение 1.

Рассмотрена актуальная проблема образования плавильных доменных шлаков в процессе десульфурации чугуна. Полигональная диаграмма состояния тройной системы CaO-SiO₂-MgO, построенная графо-аналитическим методом на базе бинарных систем CaO-SiO₂, CaO-MgO, MgO-SiO₂, является системным классификатором доменных плавильных шлаков на основе ранкита, мелилита, монтичеллита, окерманита, диапсида, для которых установлены стехиометрический состав, температура плавления и структурный тип ионно-молекулярных комплексов, определяющих механизм десульфурации чугуна шлаками.

Ключевые слова: процесс шлакообразования, доменный чугун, десульфурация, шлаки.

Розглянута актуальна проблема утворення плавильних доменних шлаків у процесі десульфуратії чавуну. Полігональна діаграма стану потрійної системи CaO-SiO₂-MgO, яка побудована графо-аналітичним методом на базі бінарних систем CaO-SiO₂, CaO-MgO, MgO-SiO₂, є системним класифікатором доменних плавильних шлаків на основі ранкіліту, меліліту, монтичеліту, окермеліту, діапсиду, для яких встановлено стехіометричний склад, температура плавлення та структурний тип іонно-молекулярних комплексів, що визначають механізм десульфуратії чавуну шлаками.

Ключові слова: процес шлакоутворення, доменний чавун, десульфуратія, шлаки.

Devoted an actual problem of melting blast slags formation in the process of pig-iron desulphuration. The polygonal ternary diagramme CaO-SiO₂-MgO constructed by a grafo-analytical method on the basis of binary systems CaO-SiO₂, SaO-MgO, MgO-SiO₂, is system qualifier of blast melting slags based on ranquilit, melilite, monticellite, akermanite, diapsid for which the stoichiometric composition, melting point and structural type of the ionic-molecular complexes defining the mechanism of desulphuration of pig-iron by slags have been established.

Keywords: process of scorification, blast pig-iron, desulphuration, slags.

Доменные шлаки при основности $B^0 = CaO/SiO_2 = 1,2-1,4$ по сравнению с высокоосновными $B^0 = 2,8-3,6$ сталеплавильными шлаками обладают высокой жидкоподвижностью и адсорбционной емкостью по сере (A_s , %мас.), которая для сталеплавильных шлаков достигает 3,0-4,0 % против 0,5-1,0.

Исследование механизма образования жидкоподвижных и адсорбционноемких шлаков является первостепенной актуальной задачей в теории металлургических процессов. Строение и физико-химические свойства шлаков являются наименее изученными и прогнозируемыми объектами металлургических технологий, более того, теория металлургических шлаков находится в противоречии с основами геохимии, геофизики, науки о стекле [1]. В настоящее время интенсивно развивается концепция ассоциированных растворов, состоящих из ионно-молекулярных комплексов (кластеров) заданного состава и находящихся в динамическом равновесии с мономерными свободными компонентами.

Технологические свойства шлаков зависят от химического и фазового составов, которые определяются на диаграммах состояния с помощью термодинамически-диаграммного метода исследований, позволяющего оценить степень гетерогенности и предельные концентрации насыщения тугоплавкими компонентами шлаковых расплавов заданной жидкоподвижности и адсорбционной емкости [2].

В соответствии с критериями теории МГС-фаз реакционная способность жидкого шлака зависит от его структурно-химического состояния [3].

Металлургические шлаки относятся к силикатным системам, классификация которых регламентируется диаграммой состояния CaO-SiO_2 . Технологические характеристики известковых шлаков (химический состав, жидкоподвижность) на основе силикатов кальция зависят от основности $B^0 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$, которая для доменных шлаков не превышает 1,4 и отвечает эвтектическому составу ранкинит-шлака $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Силикаты кальция превращают магнезию (MgO) и глинозем (Al_2O_3) в тройные фазы: силикаты кальциймагнезия (магнезиальные шлаки) или алюмосиликаты кальция (глиноземистые шлаки). Глиноземистые доменные шлаки относятся к системе алюмосиликатов кальциймагнезия, классификация которых регламентируется диаграммой состояния $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на базе тройных систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ и $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Системным определителем-классификатором, регламентирующим по правилу «С-тетраэдра» [3] структурно-химические параметры состав→структура→свойства и синтез (образование) доменного плавильного шлака, является полигональная диаграмма состояния тройной силикатной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$, построенная ПДС-методом на базе бинарных систем CaO-MgO (доломит), CaO-SiO_2 и MgO-SiO_2 .

На рисунке, а приведена полигональная диаграмма тройной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$. Концентрационное поле большого треугольника, в вершинах которого находятся исходные компоненты, разделяется полевыми линейными системами первичных промежуточных фаз базовых бинарных диаграмм, расположенных на его ребрах, на три зоны существования силикатов кальция: магнезия у вершин и первичных промежуточных фаз в центральном треугольнике.

В зоне центрального треугольника в точке пересечения прямых линий лучевых систем образуется триангуляционная первичная тройная фаза $2\text{CaOSiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ (212), сосуществующая с первичными бинарными фазами CaOMgO (101) - 2CaOSiO_2 (210) - 2MgOSiO_2 (012). На прямых линиях полевых систем в точках пересечения лучевых линейных систем образуются пограничные тройные фазы $\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{MgO}$ (111) - $2\text{CaOSiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$ (214) - $4\text{CaOSiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ (412), отделяющие области существования промежуточных фаз на базе исходных компонентов.

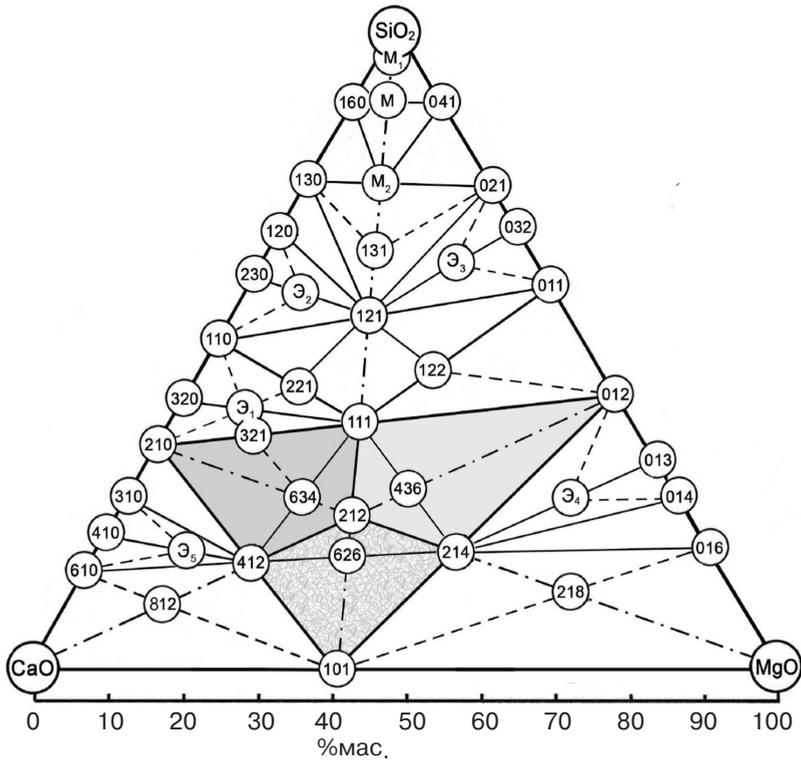
Первичная промежуточная фаза 212 состоит из минимального числа частиц – 22, максимально плотноупакованных $S_0 = 0,0124$.

В зоне кремнезема $2\text{CaOSiO}_2\text{-SiO}_2\text{-2MgOSiO}_2$ на полигональной диаграмме существуют 12 промежуточных фаз, тогда как на классической – только 4. В зоне извести $2\text{CaOSiO}_2\text{-CaO-CaOMgO}$ и периклаза $2\text{MgOSiO}_2\text{-MgO-CaOMgO}$ существуют 1 и 2 промежуточные фазы: $2\text{CaOSiO}_2 \cdot 8\text{MgO}$, Θ_5 ($4\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{MgO}$), $8\text{CaOSiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$, всего в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ обнаружены 22 промежуточные фазы.

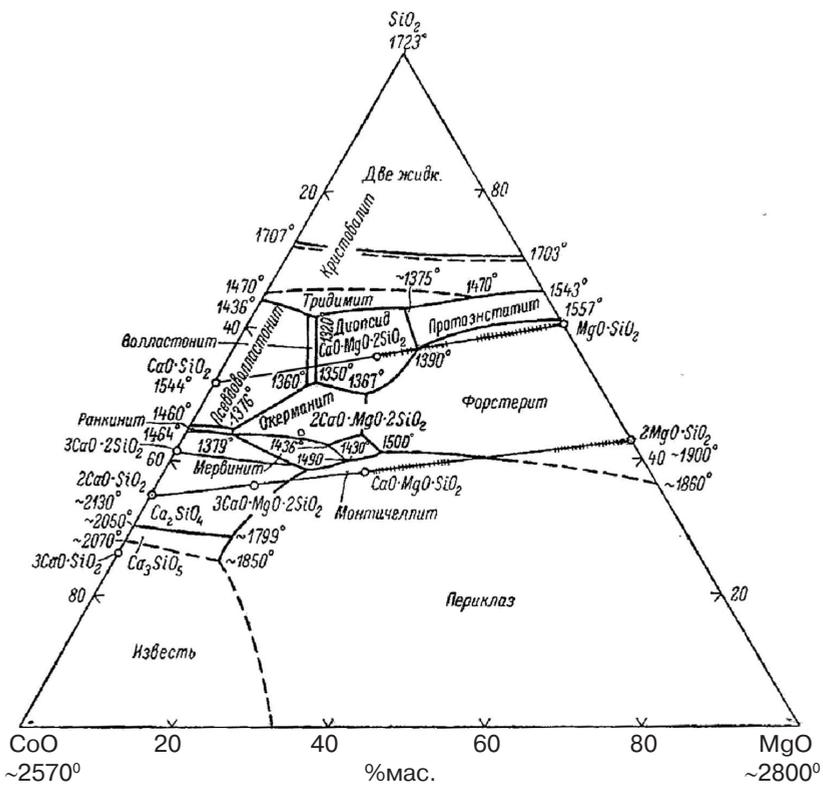
К первичным тройным фазам второй градации, которые образуются после 212 и пограничных фаз, относятся кальциймагниево-силикаты: $6\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO}$ (626) - $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{MgO}$ (634) - $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO}$ (436). В табл. 1 представлена классификация промежуточных фаз системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$.

На рисунке, б приведена классическая диаграмма системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$, на которой обозначены зоны существования равновесных промежуточных фаз: 111 - монтичеллит (МТ)→321 - мервинит (МР)→221 - окерманит (ОК)→121 - диапсид (ДП).

Известные тройные фазы – монтичеллит ($\text{CaOSiO}_2 \cdot \text{MgO}$, $T_{\text{пл}} \sim 1500$ °С) и диапсид



а



б

Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂-MgO: а – полигональная (настоящие исследования); б – классическая [4]

Получение и обработка расплавов

Таблица 1. Классификация промежуточных фаз системы CaO-SiO₂-MgO

Стехиометрический состав	Условия обозначения	Химический состав			V ⁰	ρ _н , г/м ³	Температура, °С	
		CaO	SiO ₂	MgO			образования	плав-ления
2CaOSiO ₂ 2MgO	2.1.2 ППФ	44,5	23,8	31,7	1,87	3,15	<u>875</u> н. д.	<u>1800</u> н. д.
CaOSiO ₂ MgO (монтчеллит)	1.1.1	35,9	38,5	25,6	0,93	2,98	<u>1300</u> н. д.	<u>2000</u> н. д.
2CaOSiO ₂ 4MgO	2.1.4	33,7	18,1	48,2	1,87	3,27	<u>1700</u> н.д.	<u>2400</u> н.д.
4CaOSiO ₂ 2MgO	4.1.2	61,5	16,5	22,0	3,73	3,25	<u>1500</u> н. д.	<u>1800</u> н. д.
6CaO3SiO ₂ 4MgO	6.3.4	49,7	26,6	23,7	1,87	3,10	"-" н. д.	<u>1900</u> н. д.
4CaO3SiO ₂ 6MgO	4.3.6	34,7	28,0	37,3	1,24	3,13	"-" н. д.	<u>2000</u> н. д.
6CaO2SiO ₂ 6MgO	6.2.6	48,3	17,2	34,5	2,8	3,25	"-" н. д.	<u>1800</u> н. д.
3CaO2SiO ₂ MgO (мервинит)	3.2.1	51,2	36,6	12,2	1,4	2,97	"-" н. д.	<u>1900</u> н. д.
2CaO2SiO ₂ MgO (окерманит)	2.2.1 ОК	41,2	44,1	14,7	0,93	2,89	"-" н. д.	<u>1400</u> 1440
CaO2SiO ₂ MgO (диапсид)	1.2.1	25,9	55,6	18,5	0,47	2,75	"-" н. д.	<u>1350</u> 1320
CaO3SiO ₂ MgO	1.3.1	20,3	65,2	14,5	0,31	2,63	"-" н. д.	<u>1400</u> н. д.
CaO5SiO ₂ MgO	1.5.1 (M ₂)	14,1	75,8	10,1	0,16	2,50	<u>1700</u> н. д.	<u>1700</u> н. д.
CaO10SiO ₂ MgO	1.10.1 (M)	8,0	86,2	5,8	0,08	2,75	<u>1700</u> н. д.	<u>1700</u> н. д.
4CaO3SiO ₂ MgO	4.3.1 (Э ₁)	50,5	40,5	9,0	1,24	2,91	<u>1400</u> 1380	<u>1400</u> 1380
3CaO5SiO ₂ MgO	3.5.1 (Э ₂)	33,1	59,0	7,9	0,56	2,70	<u>1300</u> 1300	<u>1300</u> 1300
CaO5SiO ₂ 3MgO	1.5.3 (Э ₃)	11,8	63,1	16,1	0,19	2,37	<u>1300</u> 1300	<u>1300</u> 1300
2CaO3SiO ₂ 10MgO	2.3.10 (Э ₄)	16,2	26,0	57,8	0,62	3,0	<u>1700</u> н. д.	<u>1700</u> н. д.
2CaOSiO ₂ 8MgO	2.1.8	12,8	13,8	73,4	0,93	3,36	"-" н. д.	"-" н. д.
8CaOSiO ₂ 2MgO	8.1.2	76,2	10,2	13,6	7,5	3,34	"-" н. д.	<u>1900</u> н. д.
4CaOSiO ₂ MgO	4.1.1 (Э ₅)	69,1	18,5	12,4	3,73	3,2	<u>1800</u> н. д.	<u>1800</u> н. д.
CaO36SiO ₂ MgO	1.36.1 (M ₁)	2,5	1,8	95,7	0,26	3,40	<u>1700</u> н. д.	<u>1700</u> н. д.

Примечание: н. д. – нет данных

(CaO2SiO₂MgO, T_{пл} ~ 1400 °С) образуются в точках пересечения лучевой линейной системы SiO₂-CaOMgO и полевых систем 2CaOSiO₂ - 2MgOSiO₂ или CaOSiO₂ - MgO-SiO₂, соответственно. На полевой системе 2CaOSiO₂ - 2MgOSiO₂ в точке пересечения лучевой системы 3CaO2SiO₂ - MgO образуется мервинит (3CaO2SiO₂MgO, T_{пл} ~ 1600 °С), на полевой системе 2CaOSiO₂ - MgOSiO₂ в точке пересечения лучевой

Получение и обработка расплавов

системы – мервинит ($3\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$, $T_{\text{пл}} \sim 1600$ °С). Тройная эвтектика Э₁ образуется между монтичеллитом и ранкинитом, Э₄ – монтичеллит, Э₂ и Э₃ – диапсид.

В табл. 2 показаны структурные конструкции и геометрические параметры базовых полигональных ячеек (ПГЯ) ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы) жидких доменных шлаков, определяющих механизм десульфурации чугуна.

Таблица 2. Структуризация системы CaO-SiO₂-MgO в жидком состоянии

Формульный состав		СИМ - комплексы
стехиометрический	структурный	геометрические параметры полигональных ячеек: $a = 0,153$ нм, $b = 0,150$ нм, $c = 0,20$ нм, $h = 0,10$ нм
$2\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_2\text{SiMg}_2\text{O}_6$ (первичная фаза – ППФ)	$4\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{Mg}_4\text{O}_{12}$ $N = 22, L = 1,534$ нм $S_0 = 0,0124$	
$\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$ CaSiMgO_4 (монтичеллит – Мт)	$4\text{CaO}4\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{Mg}_4\text{O}_{16}$ $N = 28, L = 1,924$ нм $S_0 = 0,0126$	
$2\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_2\text{SiMg}_4\text{O}_8$ (214)	$4\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{Mg}_8\text{O}_{16}$ $N = 30, L = 2,134$ нм $S_0 = 0,0127$	
$4\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_4\text{SiMg}_2\text{O}_8$ (412)	$8\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{Mg}_4\text{O}_{16}$ $N = 30, L = 2,146$ нм $S_0 = 0,0128$	
$\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{MgO}_6$ (диапсид – ДП)	$4\text{CaO}8\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{Mg}_4\text{O}_{24}$ $N = 40, L = 2,330$ нм $S_0 = 0,0120$	
$2\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{MgO}_7$ (окерманит – ОК)	$8\text{CaO}8\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_8\text{Si}_{18}\text{Mg}_4\text{O}_{28}$ $N = 48, L = 3,770$ нм $S_0 = 0,0162$	
$3\text{CaO}2\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{MgO}_8$ (мервинит – МР)	$12\text{CaO}8\text{SiO}_2\text{MgO}$ $\text{Ca}_{12}\text{Si}_8\text{Mg}_4\text{O}_{32}$ $N = 56, L = 3,052$ нм $S_0 = 0,0113$	

Примечание: N – число частиц; l – длина, нм; S₀ – относительная плотность упаковки

ПГЯ представляют собой полимерные сетки из N-числа атомов, которые центрально-симметричны относительно силановых колец кремнезема (SiO₄)⁴⁻, замкнутых на концевые атомы кислорода. Минимальное число частиц (N = 22) содержит первичная промежуточная фаза $2\text{CaOSiO}_2\text{MgO}$ (ППФ).

Таким образом, сопоставительный анализ полигональной диаграммы с экспериментальными данными свидетельствует о высокой достоверности графоаналитического метода построения диаграмм состояния металлургических систем, позволяющего выполнить системный анализ структурно-химического состояния доменных шлаков.



Список литературы

1. Зайцев Ф.И., Мотутнов Б. М., Шахлазов Е. Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Наука, 2008. – 352 с.
2. Кривоносов В. В., Старцев В. А., Братчиков С. Г. О разработке ресурсосберегающих технологий производства стали на основе исследования состава и свойств сталеплавильных шлаков // Сталь. – 1996. – № 6. – С. 20-22.
3. Белов Б. Ф., Троцан А. И., Харлашин П. С. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях // Изв. вузов. Металлургия. – 2002. – № 4. – С. 70-75.
4. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. – С. 32.

Поступила 23.10.2012

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

Расценки на размещение рекламы
(цены приведены в гривнях)

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 34/1**
 Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
телефоны: (044) 424-04-10, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua