

УДК 669.162.267.642

© Белов Б.Ф.¹, Троцан А.И.², Алексеева В.А.³, Карликова Я.П.⁴**О МЕХАНИЗМЕ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ
ПЛАВИЛЬНЫМИ ШЛАКАМИ**

В рамках теории строения металлургических фаз в жидком и твердом состоянии по модели гармонических структур вещества (теория МГС-фаз) проведен анализ структурно-химического состояния (СХС-анализ) доменных плавильных шлаков, исследован механизм десульфурации чугуна, и определены оптимальные составы жидкоподвижных, адсорбционноемких шлаков.

Ключевые слова: доменный шлак, структура жидкости, диаграмма состояния, структурно-химическая реакция, адсорбционная емкость, десульфурация, чугун.

Белов Б.Ф., Троцан А.И., Алексеева В.А., Карликова Я.П. Про механізм десульфуратії чавуну в доменній печі плавильними шлаками. У рамках теорії будови металургійних фаз в рідкому і твердому стані за моделлю гармонійних структур речовини (теорія МГС-фаз) проведений аналіз структурно-хімічного стану (СХС-аналіз) доменних плавильних шлаків, досліджений механізм десульфуратії чавуну, і визначені оптимальні склади рідкорухливих, адсорбційномістких шлаків.

Ключові слова: доменний шлак, структура рідини, діаграма стану, структурно-хімічна реакція, адсорбційна місткість, десульфуратія, чавун.

B.F. Belov, A.I. Trotsan, V.A. Alekseeva, Ya.P. Karlikova. On the mechanism of a cast iron desulfurator in blast-furnace by melting slags. Within the framework of theory of structure of metallurgical phases in the liquid and hard state on the model of harmonic structures of substance (theory of MHS-phases) the analysis of the structural and chemical state (SCS-analysis) of blast-furnace melting slags is conducted, the mechanism of desulphurization of cast-iron is investigational and optimal compositions of free-running, adsorption-capacious slags.

Keywords: blast-furnace slag, structure of liquid, diagram of the state, structural and chemical reaction, adsorptive capacity, desulphurization, cast-iron.

Постановка проблемы. Доменные шлаки при основности $V^0 = \text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,2-1,4$ по сравнению с высокоосновными $V^0 = 2,8-3,6$ сталеплавильными шлаками обладают высокой жидкоподвижностью и адсорбционной емкостью по сере (A_s , масс. %), которая достигает 3,0-4,0 % против 0,5-1,0 % для сталеплавильных шлаков.

Предварительная десульфурация при выплавке доменного чугуна магниезальными шлаками позволяет получить на выпуске менее 0,020 % серы, что значительно повышает эффективность ковшевой обработки чугуна.

Анализ последних исследований и публикаций. Исследование механизма образования жидкоподвижных и адсорбционноемких шлаков является первостепенной актуальной задачей в теории металлургических процессов. Строение и физико-химические свойства шлаков является наименее изученным и прогнозируемым объектом металлургических технологий, более того, теория металлургических шлаков находится в противоречии с основами геохимии, геофизики, науки о стекле [1].

Новый взгляд на природу структурно-химической микронеоднородности шлаковых расплавов открывает возможности исследования механизма рафинирования железоуглеродистых расплавов и, следовательно, оптимизации технологии шлаковой обработки.

¹ канд. техн. наук, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

² д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, trotsan_a_i@pstu.edu

³ ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

⁴ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

В настоящее время интенсивно развивается теория ассоциированных растворов, состоящих из ионно-молекулярных комплексов заданного состава и находящихся в динамическом равновесии с мономерными свободными компонентами.

Квазиполикристаллическая модель [2] представляет структуру жидкости в виде кристаллоподобных кластеров с ближним порядком и разупорядоченной межкластерной зоны со статистическим распределением атомов (ионов), находящихся в динамическом равновесии.

Теория строения металлургических расплавов по модели гармонических структур вещества (теория МГС-фаз, [3]) рассматривает жидкость как ансамбль разноупорядоченных и разномерных структурных элементов, состоящих из трех-двух-моно- и нульмерных статических образований, стабильных в заданном интервале температур, сумма относительных долей которых равна единице [4].

Моно- и нульмерные разупорядоченные элементы образуют плоские и объемные упорядоченные структурные ионно-молекулярные комплексы (СИМ-комплексы) в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек заданного типоразмера в зависимости от квантово-механических параметров атомов и природы химической связи.

Технологические свойства шлаков (жидкотекучесть, адсорбционная емкость) зависят от их структурно-химического состояния, анализ которых (СХС-анализ) проведен в рамках теории МГС-фаз, что и составляет основную задачу настоящей работы.

Цель статьи. На основании СХС-анализа построенной графо-аналитическим методом [5] полигональной диаграммы тройной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ исследовать механизм десульфурации доменного чугуна плавильными шлаками и определить их оптимальный состав с высокой адсорбционной емкостью.

Изложение основного материала. СХС-анализ жидких и твердых металлургических фаз включает определение стехиометрического, химического и фазового состава, структуры, температур образования и плавления и область их гомогенности.

Системным классификатором-определителем физико-химических и технологических параметров металлургических фаз: состав \rightarrow структура \rightarrow свойства \rightarrow синтез являются диаграммы состояния соответствующих систем.

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

Для СХС-анализа доменных магнезиальных шлаков на рисунке приведена полигональная диаграмма тройной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$, построенная новым графо-аналитическим методом (ПДС-метод, [5]) на базе бинарных систем CaO-SiO_2 , CaO-MgO , MgO-SiO_2 во всем интервале концентраций исходных компонентов. Классификация системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ приведена в табл. 1.

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.

Оптимальный состав рафинировочных шлаков отвечает условиям – необходимости (высокая жидкотекучесть при низкой температуре плавкости) и достаточности (высокая адсорбционная емкость по вредным примесям и неметаллическим включениям).

Первому условию – высокая жидкотекучесть, отвечают шлаки эвтектического состава. Для магнезиальных доменных шлаков – это эвтектики: $\text{Э}_1 (4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}) \rightarrow \text{Э}_2 (3\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}) \rightarrow \text{Э}_3 (\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO})$ с температурами плавкости (t °C): $1350 \rightarrow 1300 \rightarrow 1450$, соответственно.

Однако, второе условие – адсорбционная емкость шлаков определяется структурой ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы) в активированном состоянии.

Продолжение табл. 1

CaO ₂ SiO ₂ MgO	1.2.2	21,8	46,9	31,3	0,47/1,13	2,88	
3CaO ₄ SiO ₂ 3MgO	3.4.3	31,8	45,5	22,7	0,70/1,20	2,88	
CaO ₂ SiO ₂ MgO(ДП)	1.2.1	25,9	55,6	18,5	0,47/0,80	2,75	1400
CaO ₃ SiO ₂ MgO	1.3.1	20,3	65,2	14,5	0,31/0,53	2,65	
CaO ₃ 6SiO ₂ MgO (M ₁)	1.36.1	1,9	96,8	1,3	-/-	2,24	1700
CaO ₉ SiO ₂ MgO (M)	1.9.1	8,8	84,9	6,3	-/-	2,41	1600/2100
CaO ₅ SiO ₂ MgO (M ₂)	1.5.1	14,1	75,8	10,1	-/-	2,50	1700

Принятые обозначения: M₁, M, M₂ – монотектические фазы, Э₁, Э₂, Э₃, Э₄, Э₅ – эвтектические фазы, B⁰ = CaO/SiO₂, B = CaO + MgO/SiO₂, 1.1.1 – стехиометрические коэффициенты для CaO, SiO₂, MgO, соответственно, МТ – монтичеллит, МР – мервинит, ОК – окерманит, ДП – диопсид, ППФ – первичная промежуточная фаза.

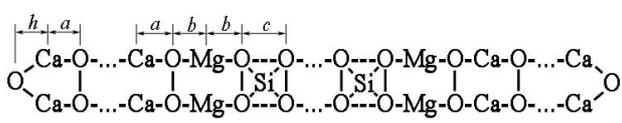
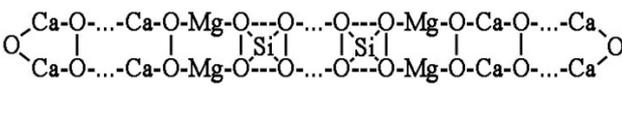
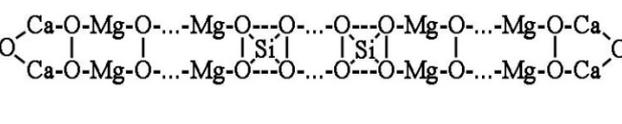
Степень активированного состояния шлаков, обладающих ионной природой химических связей, отвечает наличию свободных химических связей, образующихся в результате термического или химического воздействия. Термическая обработка шлаков при высоких перегревах разрывает химические связи, которые восстанавливаются при снижении температуры. Химические возмущения реакционно-активными элементами сохраняют свободные связи.

В качестве реакционно-активного элемента используем углерод, по химической активности способный восстанавливать не только оксиды железа, марганца, но и оксиды сульфидообразующего кальция [6].

Структуризация плавильных доменных шлаков эвтектического состава приведена в табл. 2. СИМ-комплексы представлены в виде полигональных ячеек – полимерных сеток заданных размеров центрально-симметричных относительно силановых звеньев (SiO₄)⁴⁻, соединенных через мостиковые ионы кислорода с магнием и кальцием, которые замыкаются концевыми ионами кислорода. Геометрические размеры СИМ-комплексов рассчитаны по квантово-механическим параметрам ионов кислорода, кальция, магния, кремния [6].

Таблица 2

Структуризация эвтектических доменных шлаков в жидком состоянии

Формульный состав		СИМ - комплексы
Стехиометрический	Структурный	Геометрические параметры полигональных ячеек (нм): $a=0,153, b=0,150, c=0,20=d, h=0,116$
4CaO ₃ SiO ₂ MgO (4.3.1)	12SiO ₂ 4MgO16CaO (Si ₁₂ Mg ₄ Ca ₁₆ O ₄₄) $N=76, L=5,068 \text{ нм}$ $S_0=0,0133$	
3CaO ₅ SiO ₂ MgO (3.5.1)	20SiO ₂ 4MgO12CaO (Si ₂₀ Mg ₄ Ca ₁₂ O ₄₈) $N=84, L=6,362 \text{ нм}$ $S_0=0,0151$	
CaO ₅ SiO ₂ 3MgO (1.5.3)	20SiO ₂ 12MgO4CaO (Si ₂₀ Mg ₁₂ Ca ₄ O ₅₆) $N=92, L=6,338 \text{ нм}$ $S_0=0,0138$	

- монтчелит, мервинит, окерманит, диапсид, расположенные в зоне первичных промежуточных фаз и SiO_2 , а также 5 эвтектических фаз впервые обнаруженных, что повышает информативность диаграмм состояния металлургических систем.
- Исследован механизм десульфурации чугуна плавильными шлаками на основе построенных полигональных ячеек СИМ-комплексов, представляющих собой полимерные сетки с ионным типом химической связи, центрально-симметричные относительно силансовых групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$ с концевыми атомами кислорода, который при раскислении углеродом удаляется в газовую фазу и атомы кальция освобождаются для связи с серой с образованием оксисульфидных шлаков.
 - Определены оптимальные составы плавильных (горновых) доменных шлаков, содержащих (масс. %) $45-55 \text{ CaO} + 35-40 \text{ SiO}_2 + 10-15 \text{ MgO}$ и отвечающих эвтектическому составу в активированном состоянии за счет раскисления углеродом чугуна и кокса, обеспечивающие высокую жидкотекучесть (температура ликвидус $\leq 1350^\circ\text{C}$) и адсорбционную емкость (содержание серы в шлаке $\geq 3,0\%$).

Список использованных источников:

- Современные физико-химические подходы к моделированию и управлению процессами ковшевой обработки стали / Е.Х. Шахлазов [и др.] // *Металлург.* – 2009. – № 6. – С. 42-47.
- Архаров В.И. О внутренней адсорбции в расплавах / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // *ДАН СССР.* – Т. 185. – № 5. – С. 1069.
- Белов Б.Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях / Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, П.С. Харлашин // *Изв. ВУЗов. ЧМ.* – 2002. – № 4. – С. 70-75.
- Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И.В. Гаврилин – Владимир: Госуниверситет, 2000. – 260 с.
- Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б.Ф. Белов, А.І. Троцан, І.Д. Буга та інші. // Свідectво про реєстрацію авторського права на твір. – № 48344 від 18.03.2013.
- Троцан А.И. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / А.И. Троцан, П.С. Харлашин, Б.Ф. Белов // *Изв. ВУЗов. ЧМ.* – 2002. – № 4. – С. 60-63.
- Журавлев В.М. Исследование многокомпонентных силикатных шлаковых систем с целью использования их при внепечном рафинировании чугуна / В.М. Журавлев [и др.] // *Изв. ВУЗов. ЧМ.* – 1990. – № 11. – С. 15-17.

Bibliography:

- The modern physical and chemical approaches to model operation and management of processes of ladle processing of steel / E. Shakhlov [etc.] // *Metallurg.* – 2009. – № 6. – P. 42-47. (Rus.)
- Arkharov V. About internal adsorption in melts / V. Arkharov, I. Novokhatsky // *DAN USSR.* – Т. 185. – № 5. – P. 1069. (Rus.)
- Belov B. Structurization of metallurgical phases in fluid and solid states / B. Belov, A. Trotsan, P. Harlashin // *Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya.* – 2002. – № 4. – P. 70-75. (Rus.)
- Gavrilin I. Melting and crystallization of metals and alloys / I. Gavrilin – Vladimir: State university, 2000. – 260 p. (Rus.)
- Method of construction of polygonal diagrams of the state of the triple metallurgical systems / B. Belov, A. Trotsan, I. Buga [etc.] // *Testifying to registration of copyright on work.* – № 48344 from 18.03.2013. (Ukr.)
- Trotsan A. About the nature of a chemical bond of elements in metallurgical phases / A. Trotsan, P. Harlashin, B. Belov // *Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya.* – 2002. – № 4. – P. 60-63. (Rus.)
- Zhuravlev V. Research of multicomponent silicate slag systems for the purpose of their use at extra oven refinement of cast iron / V. Zhuravlev [etc.] // *Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya.* – 1990. – № 11. – P. 15-17. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скрещцов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 17.03.2014