

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОФЛЮСОВАННОГО ДОЛОМИТА И ЕГО РАБОТЕ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ

А.М. Маноха

В работе описан способ получения сталеплавильного флюса на основе доломитов Таензинского месторождения. Изучены химические процессы, протекающие при обжиге офлюсованного доломита и его работе в сталеплавильных печах.

Введение

В настоящее время одним из основных потребителей огнеупорных материалов является сталеплавильная промышленность. В зависимости от назначения здесь используют либо формованные изделия (кирпичи и блоки), либо металлургические порошки, которые применяют в качестве добавочного материала (флюса) при производстве стали, ускоряющего процесс шлакообразования.

В сталеплавильном производстве обычно в качестве флюсов используют известняк, известь, боксит, плавиковый шпат, шамотный бой. Для ускорения процесса шлакообразования заменяют обычные шлакообразующие (известняк, железная руда) комплексными, заранее подготовленными флюсами, например, продуктами совместного обжига известняка, железной и марганцевой руд и др. [1].

В последнее время получили широкое распространение металлургические порошки, которые выполняют две роли, при производстве стали: во-первых, сажая их на горячий шлак предыдущей плавки можно увеличить срок службы формованных огнеупорных материалов, во-вторых, участвуя в химических реакциях в процессе выплавки стали, они позволяют избавиться от нежелательных примесей.

Чаще всего в качестве металлургических порошков используют спеченные при высокой температуре (1500-1800 °С) материалы, содержащие в своем составе в основном СаО и MgO, полученные на основе известняка, доломита и магнезита. Содержание этих оксидов определяет эффективность работы флюса с расплавом стали.

Однако в качестве добавочных материалов могут использоваться известняк и доломит в сыром и мягкообожженном (при температуре около 1000 °С) виде. Применение этих материалов в сталеплавильном производстве имеет ряд недостатков.

Так, например, введение в сталеплавильную печь известняка и доломита в сыром

виде нецелесообразно по причине того, что их разложение будет сопровождаться потерей массы, связанной с выделением CO₂, поэтому массовый расход этих материалов на 1 тонну стали будет больше, чем при использовании уже обожженных известняка и доломита. Кроме того, процессы разложения этих веществ являются эндотермическими.

Продуктом "мягкого" обжига известняка и доломита являются кальциевая известь (СаО) и доломитовая известь (СаО+MgO). Одним из недостатков использования кальциевой и доломитовой извести является их быстрое "гашение" на воздухе. Уже через сутки хранения обожженную известь нежелательно использовать при выплавке высококачественной стали, так как можно внести в ванну значительное количество водорода. Для устранения этого недостатка доломит и известняк обжигают до спекания. При этом пористость сильно снижается, и материал способен выдержать хранение в течение нескольких недель.

Следует отметить характерный для всех вышеперечисленных добавочных материалов (сырых и обожженных известняка и доломита) недостаток – СаО и MgO, содержащиеся в этих материалах являются тугоплавкими соединениями (температуры плавления, °С: СаО-2570, MgO-2800), поэтому при температуре плавления стали – 1450-1535 °С их растворение в ней затруднено. Куски размером более 50 мм не успевают за время плавки полностью раствориться в шлаке, поэтому для ускорения процесса шлакообразования чаще всего используют легкоплавкие офлюсованные агломераты с высокой основностью.

Наиболее часто используемыми флюсами являются "ожелезненная" известь и "ожелезненный" доломит.

"Ожелезненную" известь, содержащую 80-95 % СаО и до 10 % оксидов железа, получают путем совместного обжига известняка и железорудного компонента [1]. Образую-

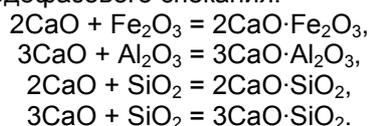
щийся при обжиге легкоплавкий двухкальциевый феррит $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает спекание смеси при температуре обжига около 1600°C и одновременно увеличивает сроки хранения флюса.

Вследствие широкого распространения месторождений доломитов и некоторых преимуществ флюсов на их основе перед флюсами на основе извести, наибольшее распространение получили "ожелезненный" или офлюсованный доломит [2-4] и комплексные флюсы на основе доломита [5].

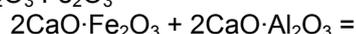
"Ожелезненный" доломит получают путем совместного обжига доломита и железной окалины (1-2 %) во вращающихся печах по сухому способу, при температуре $1600-1650^\circ\text{C}$. Особо трудно спекающиеся и неоднородные доломиты подвергают мокрому помолу, а затем обжигают во вращающихся печах. Железосодержащий компонент позволяет снизить температуру обжига флюса, причем при увеличении содержания Fe_2O_3 в готовом флюсе, температуру обжига снижают на 10°C на каждый процент его увеличения [6].

С целью снижения температуры обжига флюса, улучшения его гранулометрического состава и увеличения сроков хранения в состав шихты (доломит, железосодержащий компонент) вводят дополнительно глину в количестве 1,5-3,5 %, а в сухой шихте, поддерживают соотношение $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в пределах 16-22 [5]. При этом компоненты шихты смешивают путем совместного мокрого помола и проводят обжиг во вращающейся печи, работающей на природном газе при температуре $1360-1450^\circ\text{C}$. Введение глинистого компонента позволяет получить наряду с ферритами кальция и магния, ряд легкоплавких соединений $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, что улучшает окомковывание и гранулометрический состав флюса при обжиге.

При получении сталеплавильного флюса обжигом доломита с железосодержащей добавкой основными составляющими готового продукта являются CaO , MgO и продукты реакций твердофазового спекания:



Двухкальциевый феррит и двухкальциевый алюминат образуют серию твердых растворов, состав среднего члена этой серии $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$



Кроме перечисленных соединений в составе флюса могут присутствовать и соединения магния, такие как клиноэнстатит ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), форстерит ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) и двойные силикаты кальция и магния - монтичеллит ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), мервинит ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), магнезиоферрит ($\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Однако основными компонентами флюса, характеризующими его эффективность при работе в сталеплавильных печах, являются свободные оксиды CaO и MgO , поэтому количество введенных добавок должно быть минимальным и достаточным только для обеспечения спекания.

Экспериментальная часть

Нами была изучена возможность получения офлюсованного доломита из доломитов Таензинского месторождения Кемеровской области. Химический состав этих доломитов следующий: MgO – 20,85 %, CaO – 31,37 %, SiO_2 – 0,23 %, Al_2O_3 – 0,08 %, Fe_2O_3 – 0,07 %, потери при прокаливании (ппп) – 45,63 %.

Согласно классификации [4] доломиты Таензинского месторождения относятся к мелкокристаллическому структурному типу и являются трудно спекающимися.

В качестве технологических добавок при получении флюса использовались железосодержащий компонент (колошниковая пыль), высокопластичная глина (бентонит) и суперпластификатор С-3.

Флюс на основе доломитов Танзинского месторождения был получен в лабораторных и промышленных условиях на реконструируемом Яшкинском цементном заводе по мокрому способу.

Для получения офлюсованного доломита в лабораторных условиях сырьевая смесь готовилась путем мокрого помола в лабораторной шаровой мельнице доломита, железосодержащего компонента, бентонита, суперпластификатора С-3 и воды. Добавки вводились с целью получения необходимых характеристик шлама (растекаемость, оседаемость), а так же с целью повышения спекаемости сырьевой смеси и получения необходимого гранулометрического состава готового продукта. В связи с тем, что вращающаяся печь Яшкинского завода работает на каменноугольном топливе в лабораторных условиях, к составу шихты добавляли золу каменных углей. Введение железосодержащего компонента и бентонита позволяют получить

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОФЛЮСОВАННОГО ДОЛОМИТА И ЕГО РАБОТЕ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧАХ

ряд легкоплавких соединений, обеспечивающих спекание сырьевой смеси при температуре не выше 1450 °С.

Шлам для получения офлюсованного доломита имел влажность 32-36 % и характеризовался остатком на сите № 02 – не более 1,2 % и остатком на сите № 008 – 5-6 %. Из подсушенного шлама готовились гранулы диаметром 25-30 мм и обжигались при температуре 1450-1500 °С. Полученный продукт имел следующие характеристики: средняя плотность 2600-3200 кг/м³; химический состав: CaO – 52,15 %; MgO – 37,60 %; SiO₂ – 3,80 %; Fe₂O₃ – 3,84 %; Al₂O₃ – 1,84 %; потери при прокаливании (п.п.п.) – 1,60 %, что соответствует требованиям технических условий (ТУ 0750-001-00282814-2001) на офлюсованный доломит. Полученный нами офлюсованный доломит хранился в нормальных условиях на воздухе в течение 2-х месяцев без признаков видимого разрушения.

Выпуск промышленной партии офлюсованного доломита осуществляли на реконструируемом Яшкинском цементном заводе по технологической схеме производства цементного клинкера.

Сырьевая смесь, состоящая из доломита, железосодержащего компонента, суперпластификатора С-3 и воды, подвергалась

помолу. После помола шлам выгружали в корректировочный шлам-бассейн, откуда шлам закачивался во вращающуюся печь, работающую на твердом топливе, где происходил обжиг при температуре 1380-1450 °С.

Полученный продукт – офлюсованный доломит – имел следующий химический состав: CaO – 51,71 %; MgO – 33,59 %; SiO₂ – 4,91 %; Fe₂O₃ – 7,54 %; Al₂O₃ – 1,66 %.

Результаты и обсуждение

Рентгенографические исследования фазового состава офлюсованного доломита, полученного как в лабораторных, так и в промышленных условиях (таблица 1) показали, что на рентгенограммах имеются дифракционные максимумы большой интенсивности принадлежащие свободным CaO и MgO, наряду с этим имеются пики небольшой интенсивности принадлежащие 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ (C₄AF) и 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F), а также большое количество стеклофазы.

При проведении процесса плавки стали основные компоненты флюса взаимодействуют с вредными примесями – серой, фосфором и кремнием – способствуя, таким образом, удалению их из металла и переводения в шлак.

Таблица 1

Фазовый состав офлюсованного доломита, определенный методом рентгенографического анализа

Лабораторный обжиг						Промышленный обжиг					
Офлюсованный доломит после обжига			Офлюсованный доломит после хранения на воздухе (6 месяцев)			Офлюсованный доломит после обжига			Офлюсованный доломит после хранения на воздухе (4 месяца)		
d, нм	J	фаза	d, нм	J	фаза	d, нм	J	фаза	d, нм	J	фаза
0,3053	15	–	0,3053	15	–	0,3775	40	–	0,2765	60	CaO
0,2765	50	CaO	0,2765	30	CaO	0,2762	55	CaO	0,2650	45	C ₂ F
0,2650	30	C ₂ F	0,2650	10	C ₂ F	0,2655	50	C ₂ F	0,2590	20	C ₄ AF
0,2598	10	C ₄ AF	0,2598	30	C ₄ AF	0,2590	25	C ₄ AF	0,2393	90	CaO
0,2393	100	CaO	0,2392	30	CaO	0,2397	80	CaO	0,2323	45	–
0,2313	10	–	0,2313	40	–	0,2323	50	–	0,2104	100	MgO
0,2097	60	MgO	0,2097	100	MgO	0,2106	100	MgO	0,1690	60	CaO
0,1873	10	–	0,1468	50	MgO	0,1693	70	CaO	0,1486	60	MgO
0,1693	50	CaO				0,1486	60	MgO			
0,1468	40	MgO									

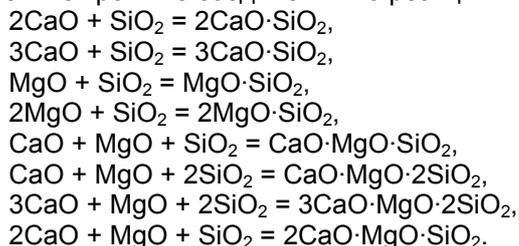
В литературе при работе флюса с расплавом стали в основном рассматриваются реакции оксида кальция, а участие оксида магния недостаточно освещено. Часто предпочтение в выборе флюса отдается "ожелезненной" извести, а не флюсам на основе доломитов, несмотря на ряд их преимуществ. Основным свойством флюсов при работе в сталеплавильном процессе является их способность обеспечивать достаточно быстрое шлакообразование, т.е. полностью растворяться в шлаке за короткое время (не более

20 минут). Это обеспечивается наличием легкоплавких соединений в флюсе, которые имеют температуры плавления близкие к температуре плавления стали. И если в системе CaO-Fe₂O₃ это могут быть только ферриты кальция, то в системе CaO-MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃, в случае получения комплексного флюса на основе доломита, такими свойствами обладают многочисленные соединения, описанные ранее, дающие низкотемпературные эвтектики. Таким образом, применение комплексного флюса позволяет расширить

температурный интервал взаимодействия флюса с расплавом стали.

В случае использования в качестве добавочного материала офлюсованного доломита при его взаимодействии с вредными примесями способно образоваться большее количество соединений, чем при использовании материалов содержащих только CaO. Это способствует более полному удалению примесей из расплава стали.

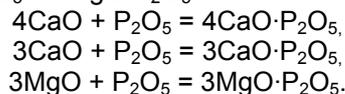
Образующийся при окислении кремния в сталеплавильной ванне оксид кремния будет взаимодействовать с основными оксидами шлака, при этом будут образовываться силикаты кальция, силикаты магния, а так же легкоплавкие тройные соединения по реакциям:



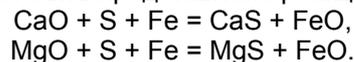
Следует отметить, что все химические реакции в стали идут в расплаве, поэтому очень важно, чтобы температуры плавления образующихся смесей силикатов находились в температурном интервале плавления стали 1450-1535 °С. Снижение температуры плавления ряда силикатов обеспечивается за счет образования легкоплавких эвтектик тройными соединениями типа CaO·MgO·SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂, 3CaO·MgO·2SiO₂, 2CaO·MgO·SiO₂, что делает офлюсованный доломит более эффективным для извлечения Si из стали.

Фосфор также является вредной примесью в стали и проведению операции его удаления уделяется большое внимание. Основными условиями проведения операции рефосфорации является высокая основность шлака, быстрое формирование шлака и относительно низкая температура. При взаимодействии CaO и MgO шлака с P₂O₅ образуются

прочные соединения типа: 4CaO·P₂O₅ или 3CaO·P₂O₅ и 3MgO·P₂O₅.



При переводе серы из металла в шлак взаимодействие основных оксидов шлака с ней может быть представлено реакциями:



При этом соединения CaS и MgS очень прочны и сера, перешедшая из металла в основной шлак, обратно из шлака в металл не переходит (если шлак имеет достаточную основность).

Заключение

Таким образом, эффективность работы флюса определяется его составом, как наличием легкоплавких соединений, необходимых для быстрого растворения в шлаке, так и наличием свободных оксидов кальция и магния, которые непосредственно участвуют в химических реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрин В.А. *Металлургия стали*. – М.: *Металлургия*, 1989. – 560 с.
2. Антонов Г.И., Гривакова Ж.А., Маслов А.Г. Исследование пригодности доломитов Завадского месторождения для использования в качестве сырья для металлургической промышленности // *Огнеупоры*, 1987. № 2. – С. 36-40.
3. Долгих Т.Н., Карклит А.К., Ковалева С.Ю., Ваничева Л.Л. Доломиты Алексеевского месторождения // *Огнеупоры*, 1992. – № 6. – С. 16-19.
4. *Химическая технология керамики и огнеупоров* / П.П. Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной и др.; Под ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полу бояринова. – М.: *Стройиздат*, 1972. – 552 с.
5. Патент РФ № 2202627 "Способ получения комплексного флюса для сталеплавильного производства".
6. Патент РФ № 2141535 "Способ получения известкового-магнезиального флюса".