

Д. Т. Н. Д. Калиш (✉), В. О. Синельников, К. Куглин

«AGH» Научно-технический университет, г. Краков, Польша

УДК 669.76:669.184.001

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКА ПРИ ЕГО РАЗБРЫЗГИВАНИИ НА ФУТЕРОВКУ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА

Футеровка кислородного конвертера является конструкционным элементом, требующим постоянного внимания и вложения немалых инвестиций на любом металлургическом предприятии. В их состав входят затраты на дорогостоящие огнеупорные материалы, средства на ремонт и замену футеровки, что существенно влияет на себестоимость выплавки стали. В связи с этим в последнее время металлургические предприятия всего мира ищут конструктивные решения и совершенствуют уже существующие технологии. Одно из таких решений — технология разбрызгивания остаточного шлака.

Ключевые слова: технология разбрызгивания шлака, футеровка конвертера, вязкость шлака, краевой угол смачивания.

В настоящее время одним из самых важных направлений в энерго- и ресурсосбережении кислородно-конвертерных цехов является продление срока службы футеровки. Технология разбрызгивания остаточного шлака известна с 80-х годов прошлого века и с каждым годом претерпевала все больше изменений. И хотя значительных успехов в применении этой технологии достигло множество стран, таких как Китай, Америка, Япония, пока нельзя говорить о высокой эффективности применения этого процесса из-за больших потерь и затрат на него финансов и энергии [1–3]. Толщина футеровки 350-т конвертеров составляет около 900 мм, а ее износ за одну плавку достигает 1 мм. На перефутеровку затрачивается 260–900 т дорогостоящих периклазоуглеродистых огнеупоров. Стоимость такой операции примерно 1 млн \$, что существенно влияет на себестоимость стали [2].

Неэффективность использования технологии разбрызгивания остаточного шлака связана в большей мере с тем, что проведение полноценного эксперимента в зоне высоких температур кислородного конвертера невозможно. Поэтому без прогнозирования (моделирования) различных вариантов этого процесса с учетом различных факторов и физических воздействий не обойтись. Этой актуальнейшей тематике посвящено множество работ [1–10], однако следует обратить внимание на физико-химические свойства шлака, о чем пойдет речь ниже.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ШЛАКОВ

Поверхностное натяжение металлургических шлаков находится в основном в следующих границах: кислые шлаки 0,3–0,4, основные шлаки 0,5–0,6 Н/м. В типовых силикатных системах наибольшее поверхностное натяжение показывают системы MnO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , FeO-SiO_2 и MgO-SiO_2 . В этих системах поверхностное натяжение уменьшается с увеличением содержания SiO_2 . Следует отметить также, что компоненты P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O уменьшают поверхностное натяжение FeO , в то время как CaO , MnO , MgO и Al_2O_3 вначале уменьшают, а затем повышают поверхностное натяжение FeO . Поверхностно-активными компонентами шлака являются MnO , SiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , FeO , Cr_2O_3 и WO_3 , в то время как CaO , CaF_2 , MgO и Al_2O_3 , наоборот, являются поверхностно-неактивными компонентами [11].

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ФУТЕРОВКА – ШЛАКОВАЯ ФАЗА

Для определения величины межфазного натяжения необходимо рассмотреть условия равновесия на границе раздела трех фаз: жидкости, контактирующей с твердой поверхностью и газом. Исходя из условий равновесия поверхностных натяжений [11]:

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos \theta, \quad (1)$$

где σ_{BG} — межфазное натяжение на границе фаз А (жидкость, образующая каплю) и В (фаза, на поверхности которой расположена жидкость, образующая каплю), Н/м; σ_{AG} — межфазное натяжение на границе фаз А и G (газовая фаза, окружающая каплю), Н/м; σ_{BG} — межфазное натяжение на границе фаз В и G, Н/м; θ — краевой угол смачивания, град (рис. 1).



Д. Калиш
E-mail: dak@agh.edu.pl

Из уравнения (1) следует, что

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{BG} - \sigma_{AB}}{\sigma_{AG}}. \quad (2)$$

Значение угла θ может изменяться в пределах от 0 до 180 град и является критерием смачиваемости. При $\theta = 0$ происходит полное смачивание, при котором $\cos\theta = 1$, и таким образом $\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = \sigma_{AG}$, или $\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG}$. (3)

При $\theta = 180$ град происходит полное несмачивание. Тогда

$$\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = -\sigma_{AG}, \quad (4)$$

или

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} - \sigma_{AG}. \quad (5)$$

При $\theta < 90$ град жидкость смачивает поверхность твердого тела — притяжение между молекулами соприкасающихся фаз больше, чем действие сил когезии, в результате чего обе фазы стремятся к максимально большой площади контакта. Жидкость под действием сил адгезии разливается, т. е. смачивает поверхность контакта. Чем больше величина θ приближена к нулю, тем полнее это смачивание. Из уравнения (2) следует, что величина θ , а следовательно, и степень смачивания определяются соотношением натяжений на поверхности соприкасающихся фаз. Правильное определение и вследствие этого знание углов смачивания фаз в процессе разбрызгивания шлака — важная составляющая правильного понимания этих процессов. Главная цель процесса разбрызгивания шлака — это адгезия, т. е. взаимное притяжение фаз на границе раздела. Таким образом, работа адгезии $A_{адг}$ — это работа, которую необходимо выполнить для разрыва двух фаз: жидкий шлак — огнеупорный материал на площади соприкосновения 1 м^2 :

$$A_{адг} = \sigma_{ш-г} + \sigma_{ф-г} + \sigma_{ф-ш}, \quad (6)$$

$$\theta_{ф-ш} = 0,$$

$$\sigma_{ф-г} = \sigma_{ф-ш} + \sigma_{ш-г} \cdot \cos\theta_{ш-г}, \quad (7)$$

$$A_{адг} \approx \sigma_{ш-г} + \sigma_{ш-г} \cdot \cos\theta_{ш-г} + \sigma_{ф-ш} - \sigma_{ф-ш} = \sigma_{ш-г} (1 + \cos\theta_{ш-г}), \quad (8)$$

где $\sigma_{ш-г}$ — межфазное натяжение на границе фаз шлак — газ; $\sigma_{ф-г}$ — межфазное натяжение на границе фаз футеровка — газ; $\sigma_{ф-ш}$ — межфазное натяжение на границе фаз футеровка — шлак (рис. 2).

Из уравнения (8) можно вычислить работу, которую необходимо израсходовать для отделения шлака от футеровки.

АДГЕЗИЯ ЧАСТИЦ ОСТАТОЧНОГО ШЛАКА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ФУТЕРОВКИ

Для расчета адгезии частиц шлака с поверхностью футеровки кислородного конвертера, с

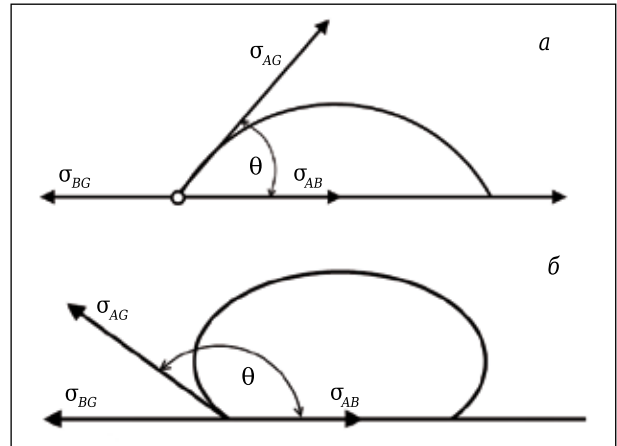


Рис. 1. Форма капель жидкости, соприкасающейся с поверхностью твердого тела и газом на границе раздела трех фаз: а — жидкость смачивает твердое тело; б — жидкость не смачивает твердое тело

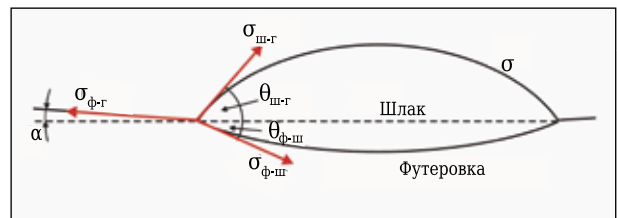


Рис. 2. Равновесие поверхностных сил на поверхности разделения контактирующих жидких фаз

учетом разбрызгивания шлака, применили математическую модель адгезии частиц неметаллических включений, находящихся в жидкой стали, для керамических поверхностей, например погруженных переливов или фильтров, находящихся в промежуточных сталеразливочных ковшах [12]. Адгезия происходит в результате действия капиллярных сил, при этом главную роль здесь играет смачивание поверхности жидким шлаком. Стабильное соединение между шлаковой фазой и футеровкой кислородного конвертера, достигается в результате действия поверхностных сил. На рис. 3, а показана схема футеровки и сферическая часть шлака, образующие прочное соединение [11]; на рис. 3, б, изображены геометрические размеры в области контакта. Радиусы R_1 и R_2 определяют геометрическую форму газового кольца, они определены через радиусы частиц жидкого шлака и угол θ смачивания огнеупорного материала жидким шлаком [12]. Радиус R_2 , получаемый таким способом, называется шейкой, он может быть определен в соответствии с процедурой, описанной в работе [12]. В случае адгезии шлака с футеровкой кислородного конвертера следует принять, что один из радиусов возрастает (теоретически до бесконечности). Эффект адгезии является достаточно сильным, чтобы частица оксида приклеилась к стенке печи.

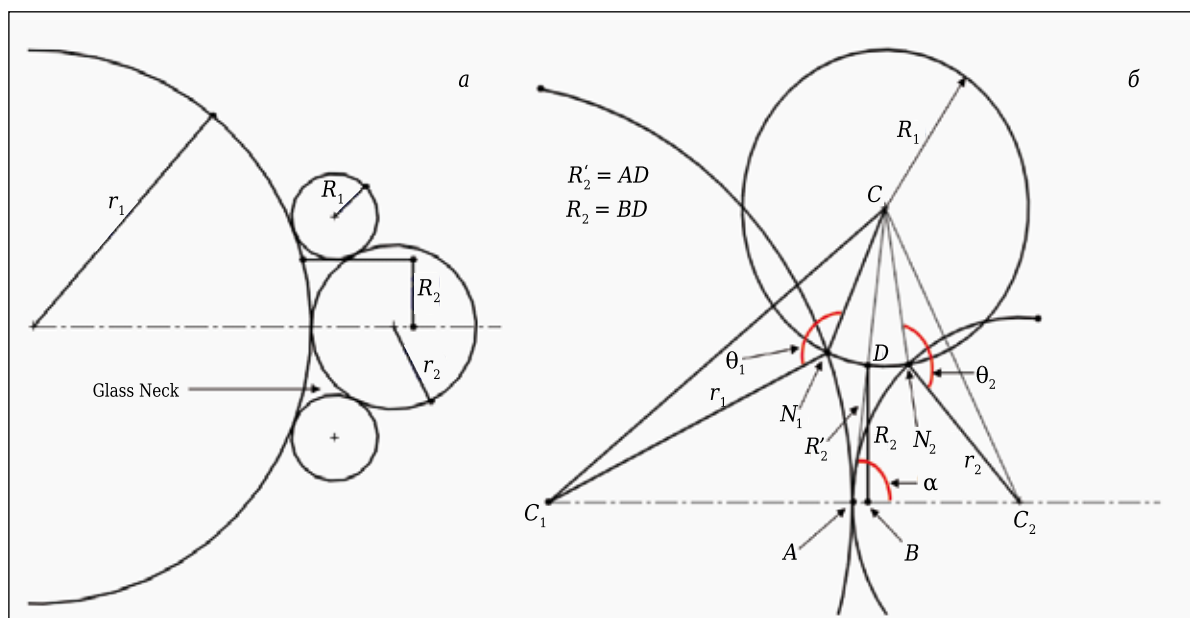


Рис. 3. Геометрия области адгезии двух сферических частиц [12]

На рис. 3, а показаны основные размеры рассчитанной области двух фаз, в том числе вспомогательная переменная:

$$R'_2 = R_2 / \sin \alpha = R_2 / \sqrt{1 - \cos^2 \alpha}. \quad (9)$$

Если радиусы одинаковые, то $R'_2 = R_2$.

При двойном применении закона косинусов для пар треугольников $C-C_1-N_1$ и $C-C_2-N_2$, а также $A-C-C_1$ и $A-C-C_2$ (см. рис. 3, б), получаем зависимости:

$$(r_1 + r_2)(R_2'^2 + 2R_1R_2') + 2r_1r_2R_1(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) = 0, \quad (10)$$

$$\cos \alpha = \frac{R_1(r_1 \cos \theta_1 - r_2 \cos \theta_2)}{(r_1 + r_2)(R_1 + R'_2)}, \quad (11)$$

где R_2 — это радиус кривизны поверхности в области шейки; θ_1 и θ_2 — краевые углы смачивания; α — угол между R_2 и линией, соединяющей середины частиц шлака.

Если радиусы одинаковы, то уравнение представляется в форме [13]

$$R_2^2 + 2R_1R_2 + 2r_1r_2\cos\theta = 0. \quad (12)$$

В соответствии с уравнением Фишера [14] сила адгезии между двумя фазами имеет две причины: разница давлений ΔP и поверхностное натяжение шлака σ_s :

$$F_{\text{адг}} = \pi \cdot R_2^2 \cdot \Delta P_s + 2\pi \cdot R_2 \cdot \sigma_s, \quad (13)$$

где $F_{\text{адг}}$ — сила адгезии, Н; ΔP_s — разность давлений, Па; σ_s — поверхностное натяжение шлака, Дж/м².

Разница давлений ΔP_s , т. е. добавочное давление, выражается из формулы Лапласа

$$\Delta P_s = \sigma_s \cdot (1/R_1 - 1/R_2). \quad (14)$$

Это давление уравновешивается давлением

жидкого шлака, которое является суммой гидростатического давления и атмосферного:

$$\Delta P_s = \rho \cdot g \cdot h_s + P_{\text{атм}}, \quad (15)$$

где ρ — плотность шлака, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; h_s — высота шлака, м.

Зависимость между радиусами шейки R_1 и R_2 следует из уравнения

$$R_1 = \frac{R_2 \sigma}{\sigma + R_2 \Delta P_s}. \quad (16)$$

Расчет значений радиуса R_2 можно выполнить с помощью итерационной процедуры [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Приведенные выше уравнения послужили толчком к расчетам силы адгезии частиц жидкого шлака и футеровки кислородного конвертера. Результаты моделирования приведены в виде графиков, на которых представлены изменения значений силы адгезии в зависимости от начального радиуса частицы шлака r_2 для различных значений угла смачивания θ . Расчет проведен для двух различных высот шлака в конвертере — 1 и 7 м, а также была принята плотность шлака 3000 кг/м³. На рис. 4 показаны изменения $F_{\text{адг}}$ в зависимости от радиуса r_2 при различных значениях угла смачивания θ на различной высоте шлака в конвертере.

Следует отметить, что моделирование проводили при постоянной толщине футеровки кислородного конвертера. Однако в реальности этот параметр будет переменным, потому что он зависит от многих параметров: особенности изначальной кладки футеровки, объема кислородного конвертера, степени износа футеровки

[1, 2], количества плавков в конвертере, частоты выполнения операций по повышению стойкости (факельное торкретирование и разбрызгивание шлака) и многих других. Отсюда следует, что радиус шейки r_2 , как и величина силы адгезии, стремится к постоянным значениям, в то время как радиус частицы растет при фиксированной величине второго радиуса. Ключевую роль здесь играет явление смачивания.

Было установлено также, что адгезия возможна в случае отрицательного значения функции угла смачивания B :

$$B = \left[\left(\frac{4 \cdot (1 - \cos \theta_{S-CM})}{(2 + \cos \theta_{S-CM})} \right)^2 \cdot \frac{2 - \cos \theta_{S-CM} - \cos^2 \theta_{S-CM}}{1 - \cos \theta_{S-CM}} - 4 \right] < 0. \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17) значений функции угла смачивания B при θ от 60 до 120 град приведены ниже:

B	-2,4	-1,04	1,035	4	8,05	13,38	20
θ , град.....	60	70	80	90	100	110	120

Расчеты показали, что наименьшее значение функции B достигается при $\theta = 60$ град. Было установлено также, что чем более отрицательное значение имеет функция B , тем больше вероятность поглощения (прилипания) частицы шлака футеровкой кислородного конвертера.

ВЯЗКОСТЬ ШЛАКА

Роль вязкости в повышении стойкости футеровки довольно высока [1, 6–8], однако в публикации [6] отмечено, что для более эффективного формирования шлаковой корочки необходимо строго соблюдать некоторые условия, одно из которых — снижение вязкости шлака в момент его раздува. В действительности вязкость шлака описывается сложной функцией, учитывающей химический состав шлака, температуру и парциальное давление кислорода в системе [6]. Поэтому определение вязкости зачастую является сложной задачей. Трудность и высокая стоимость измерения вязкости шлаков привели к развитию ряда моделей вязкости. Авторы настоящей статьи считают, что наиболее точным и подходящим методом расчета вязкости конвертерного шлака является модель Riboud [1].

Совокупные молярные доли X' оксидов шлака с учетом изначально присутствующих оксидов X в шлаке определяются выражениями:

$$X'_{SiO_2} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}, \quad (18)$$

$$X'_{Al_2O_3} = X_{Al_2O_3} + \{X_{P_2O_5}\}, \quad (19)$$

$$X'_{CaO} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + \{X_{MgO} + X_{NiO} + X_{CrO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3}\}, \quad (20)$$

$$X'_{Na_2O} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + \{X_{Li_2O}\}. \quad (21)$$

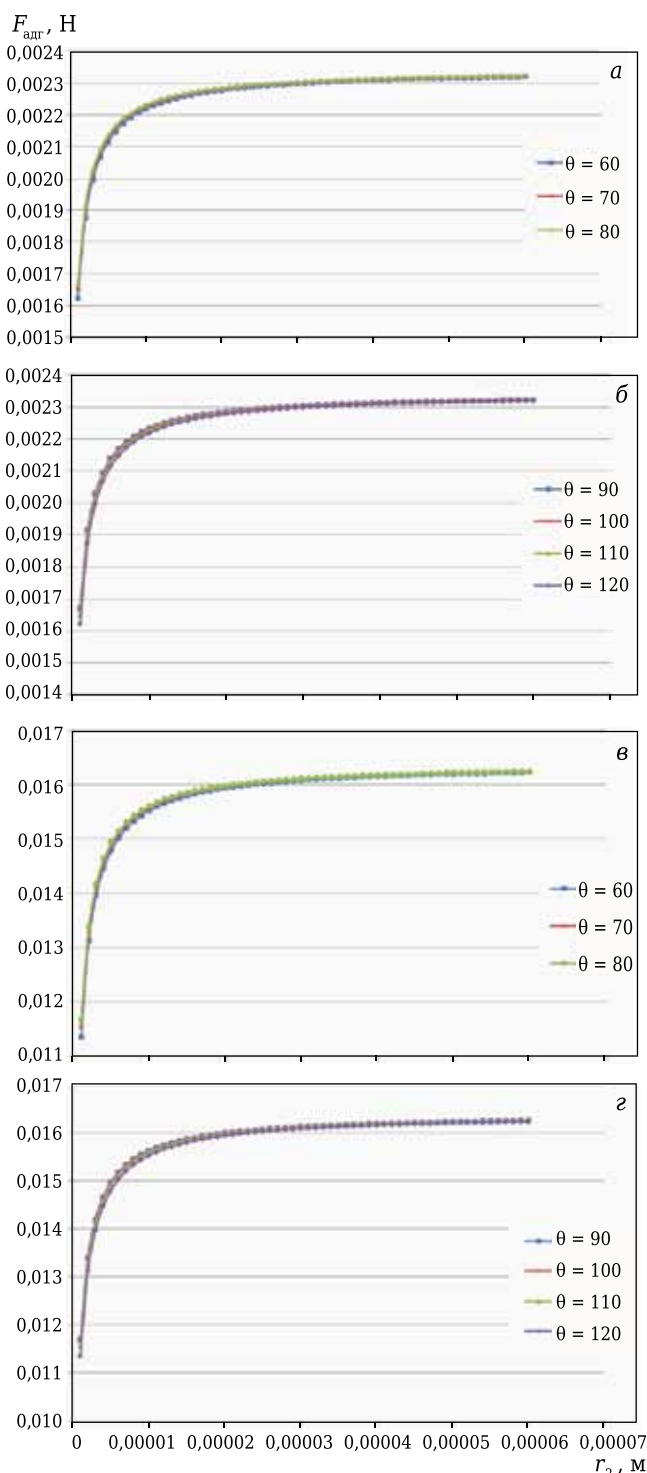


Рис. 4. Зависимости силы адгезии $F_{адг}$ от радиуса частицы r_2 на высоте шлака 1 м при $\theta = 60 \div 80$ град (а); то же при $\theta = 90 \div 120$ град (б); на высоте шлака 7 м при $\theta = 60 \div 80$ град (в); то же при $\theta = 90 \div 120$ град (г)

Кроме того, в расчете необходимо учитывать присутствие в шлаке CaF_2 в виде молярной доли X_{CaF_2} . Таким образом, выполняется условие

$$X'_{SiO_2} + X'_{Al_2O_3} + X'_{CaO} + X'_{Na_2O} + X'_{CaF_2} = 1. \quad (22)$$

Химический состав моделируемых шлаков

Шлак	Массовая доля, %					
	CaO	FeO	MgO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃
1	44,6	13	8	24,8	5,0	3,0
2	41,8	15	10	23,6	5,0	3,0

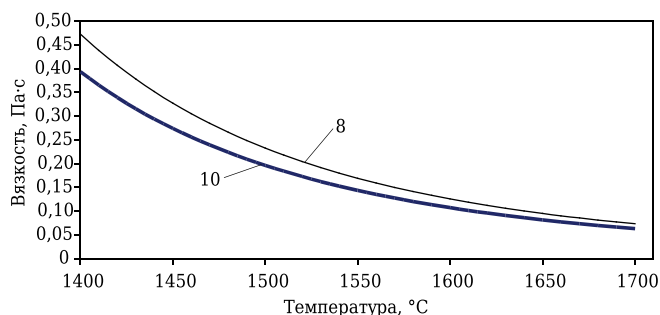


Рис. 5. Влияние температуры на вязкость шлака по модели Riboud при различном содержании MgO (указано на кривых, %)

Динамическая вязкость выражается как функция температуры:

$$\eta = A \cdot T \cdot e^{B/T}, \quad (23)$$

где A и B — параметры функции состава жидкого шлака, выражающиеся в совокупных молярных долях:

$$A = \exp(-19,81 + 1,73X'_{CaO} + 5,82X'_{CaF_2} + 7,02X'_{Na_2O} - 35,76X'_{Al_2O_3}), \quad (24)$$

$$B = 31140 - 23896X'_{CaO} - 46356X'_{CaF_2} - 39159X'_{Na_2O} + 68833X'_{Al_2O_3}, \quad (25)$$

где A и B — функции состава жидкого шлака, молярные доли.

В статье [6] приведены результаты эксперимента, которые указывают на положительную динамику смещения шлака по составу в область MgO. При этом авторы этого эксперимента перед раздувкой шлака увеличили содержание MgO до 10 % и снизили содержание CaO до 41,8 %. Опираясь на результаты и учитывая успешность этого эксперимента, авторами настоящей статьи было проведено моделирование вязкости шлака в период перед продувкой с учетом заданного химического состава и температуры в полости кислородного конвертера. Результаты расчета по модели Riboud (рис. 5) показали, что при более низком содержании FeO и MgO в шлаке (13 и 8 % соответственно) его вязкость выше, чем в том случае, когда их соотношение составляет 15 и 10 %. Однако здесь следует обратить внимание на тот факт, что массовое содержание CaO в шлаке, наоборот, снижалось. Так, при содержании MgO 8 % и CaO 44,6 %, а также при температуре 1500 °C вязкость шлака была равна 0,232 Па·с, а при той же температуре и содержании MgO 10 % и CaO 41,8 % получали вязкость, равную 0,196 Па·с, что свидетельствует об огромном влиянии этих компонентов на вязкость шлака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ряд вычислений, проведенных в этой работе, показал, что радиус шейки, как и величина силы адгезии, стремится к постоянным значениям, в то время как радиус частицы шлака растет (при постоянной величине второго радиуса, т. е. футеровки). Значительная величина радиуса одной из частиц по отношению к другой соответствует условиям адгезии на плоской поверхности. Расчеты подтвердили, что условием адсорбции частицы шлака материалом футеровки является отрицательное значение функции B , которое достигается при небольших краевых углах смачивания.

Главную роль в адгезии между частицами шлака и футеровкой кислородных конвертеров играет химический состав шлаковой частицы (шлаковой фазы), при этом важнейшими характеристиками являются межфазное натяжение и смачивание. Ход процесса адгезии определяют капиллярные и физико-химические свойства шлака (химический состав, вязкость), а также температура процесса разбрызгивания.

Моделирование показало, что с ростом температуры вязкость шлака уменьшается. Аналогично на вязкость шлака влияют повышение содержания FeO и MgO, а также снижение содержания CaO в шлаке.

Библиографический список

1. **Sinelnikov, V. O.** Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining / V. O. Sinelnikov, D. Kalisz // Glass Ceram. — 2016. — Vol. 73, № 3/4. — P. 144–148.
2. **Харлашин, П. С.** К вопросу о повышении стойкости футеровки кислородных конвертеров / П. С. Харлашин, В. О. Синельников, Ассиш Кадхим Мохаммед // Вісник Приазовського державного технічного університету. Сер. : Технічні науки. — 2015. — Vol. 1, № 30. — P. 80–89.
3. **Харлашин, П. С.** Модель расчета термогазодинамических параметров струи в конвертере / П. С. Харлашин, А. Б. Ковура // Металлургическая и горноуродная промышленность. — 2010. — № 7. — С. 97–103.
4. **Протопопов, Е. В.** Новые технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертеров / Е. В. Протопопов, А. Г. Чернятевич, С. В. Фейлер [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 6. — С. 7–11.
5. **Галиуллин, Т. Р.** Перспективные технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера / Т. Р. Галиуллин, Е. В. Протопопов, А. Г. Чернятевич [и др.] // Новости науки Приднестровья. — 2008. — № 1/2. — С. 98–100.
6. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы / Л. М. Аксельрод, А. П. Лантеев, В. А. Устинов [и др.] // Металл и литье Украины. — 2009. — № 1/2. — С. 9–15.
7. **Ciechanowska, M.** Model research of the maintenance of the refractory lining of the BOF with «slag splashing» method / M. Ciechanowska, J. Pieprzyca // Hutnik

Wiadomości Hutnicze. — 2014. — Vol. 81, № 3/4. — P. 136–141.

8. **Sinelnikov, V. O.** Modeling viscosity of converter slag / V. O. Sinelnikov, D. Kalisz // Archives of foundry engineering. — 2015. — Vol. 15, № 4, Special Issue. — P. 119–124.

9. **Barron, M. A.** Numerical analysis of slag splashing in a steelmaking converter / M. A. Barron, I. Hilerio // Computer Technology and Application. — 2011. — № 2. — P. 828–834.

10. **Barron, M. A.** CFD Analysis of Influence of Slag Viscosity on the Splashing Process in an Oxygen Steelmaking Converter / M. A. Barron, D. Y. Medina, I. Hilerio // Modeling and Numerical Simulation of Material Science. — 2013. — № 3. — P. 90–93.

11. **Mazanek, T.** Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza / T. Mazanek, K. Mamro. — Wydawnictwo Śląskie. — Katowice : Metalurgia, 1969. — 351 p.

12. **Kawecka-Cebula, E.** Filtration of nonmetallic inclusions in steel / E. Kawecka-Cebula, Z. Kalicka, J. Wypatrowicz // Archives of Metallurgy and Materials. — 2006. — Vol. 51, № 2. — P. 113–149.

13. **Sasai, K.** Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel / K. Sasai, Y. Mizukami // ISIJ Int. — 2001. — Vol. 41, № 11. — P. 1331–1339.

14. **Raiber, K.** Experimental studies on Al_2O_3 inclusion removal from steel melts using ceramic filters / K. Raiber, P. Hammerschmidt, D. Janke // ISIJ Int. — 1995. — Vol. 35, № 4. — P. 380–388. ■

Получено 13.02.17

© Д. Калиш, В. О. Синельников,
К. Куглин, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The International Nanotech & NanoScience Conference and Exhibition

NANOTECH FRANCE 2017

June 28 - 30, 2017 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

Nanotech 2017 — конференция и выставка по наноматериалам

28–30 июня 2017 г. г. Париж, Франция

Темы:

- Расширенные группы наноматериалов**
 - Наночастицы. Синтез и приложения
 - Нанокompозиты/бионанокompозитные материалы
 - Наноструктурные / нанопористые материалы и устройства
 - Наноструктурные покрытия, поверхности и мембраны
 - Углеродные наноструктуры
 - Графен
 - Полимеры, получаемые по нанотехнологиям
 - Мягкие нанотехнологии и коллоиды
- Наноматериалы. Изготовление, характеристика и инструменты**
 - Синтез наноматериалов
 - Устойчивое нанопроизводство
 - Характеристика наноматериалов
 - Моделирование на наноуровне
- Наномасштабная электроника**
- Нанотехнологии в области естественных наук и медицины**
- Безопасность нанотехнологий**

www.nanotechfrance.com