

Д. т. н. О. Ю. Шешуков¹, к. т. н. И. В. Некрасов¹, к. т. н. М. А. Михеенков¹ (✉),
Д. К. Егизарьян¹, к. г.-м. н. Л. А. Овчинникова¹, д. т. н. И. Д. Кашеев²,
к. т. н. К. Г. Земляной², к. т. н. В. А. Каменских²



¹ ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 66.046.582.3:[621.746.329:66.043.1

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА РАФИНИРОВОЧНОГО ШЛАКА НА СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТА КОВШ-ПЕЧЬ*

Рабочий слой футеровки агрегата ковш-печь (АКП), выполненный из периклазографитовых огнеупоров, наиболее сильно подвержен влиянию корродирующих факторов, к которым относятся термическое, механическое и химическое воздействия. Наиболее сильное разрушающее действие на футеровку оказывает химический фактор. В настоящей статье представлены результаты определения влияния фазового состава шлаков на химическое разрушение периклазографитовой футеровки АКП.

Ключевые слова: агрегат ковш-печь (АКП), периклазографитовая футеровка, отходы производства вторичного алюминия (ОПВА), шлак, белит.

ВВЕДЕНИЕ

По данным [1, 2], рафинировочные шлаки агрегата ковш-печь (АКП) должны обеспечивать удаление серы из стали, раскисление стали, очистку стали от неметаллических включений, надлежащий химический состав готовой стали, защиту стали от воздействия атмосферы, теплоизоляцию поверхности металла. Опыт эксплуатации АКП показал, что помимо указанных свойств шлаков, обуславливающих получение стали высокого качества, рафинировочные шлаки АКП не должны оказывать разрушающее действие на футеровку АКП; иметь стабильную структуру, не склонную к самораспаду; по возможности обладать свойствами минеральных вяжущих веществ или щебня. Среди факторов, оказывающих деструктивное воздействие на футеровку АКП, можно выделить механическое, термическое и химическое воздействия. Химическое воздействие шлака на футеровку является наиболее значимым среди отмеченных.

Степень химического воздействия шлаков на футеровку АКП зависит от типа выплавляемых марок стали, определяющих состав рафинировочных шлаков. На рис. 1 [3] показаны области химического состава рафинировочных шлаков АКП, со-

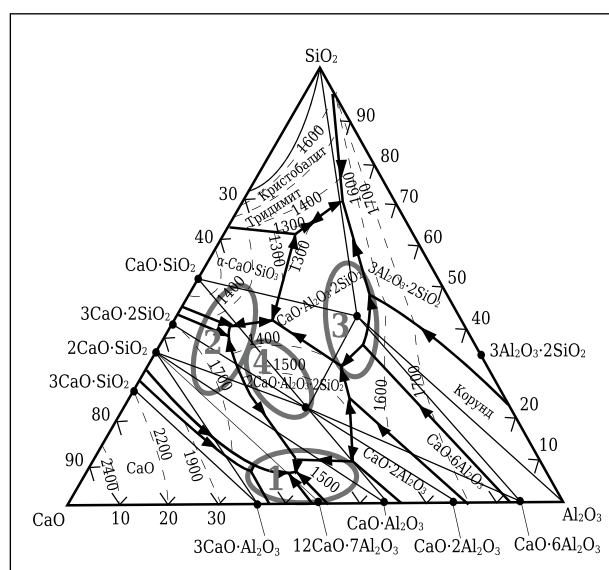


Рис. 1. Области химического состава рафинировочных шлаков АКП, соответствующие маркам выплавляемых сталей

ответствующие маркам выплавляемых сталей. Области химического состава рафинировочных шлаков соответствуют следующим маркам стали: 1 — рафинировочные шлаки для получения сверхчистых сталей с низким содержанием Al, имеющие в составе значительное количество CaO, обеспечивающего высокую степень десульфурации и раскисления стали; 2 — волластонитовые шлаки для сталей, предназначенных для получения проволоки корда шин и конструкционной стали повышенной обрабатываемости; 3 — шлаки для сталей, предназначенных для производства машиностро-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



М. А. Михеенков
E-mail: silast@mail.ru

ительных изделий с высокими требованиями к поверхности — гидравлических цилиндров, обойм подшипников, мелющих тел; низкая степень десульфурации, высокая степень поглощения Al_2O_3 ; 4 — ковшевые шлаки для сталей, используемых при производстве шарикоподшипников; раскисление C и Si без добавки Al, бескальциевая обработка, высокая степень поглощения Al_2O_3 .

Большинство работ, посвященных химическому воздействию шлаков на футеровку АКП, рассматривает влияние оксидного состава шлака и соотношение основных оксидов на стойкость футеровки. В работах [4, 5] изучали влияние состава ковшевых шлаков на стойкость периклазовых огнеупоров. Установлено, что повышение содержания глинозема в шлаке положительно влияет на стойкость, причем авторы связывали этот эффект со стабилизирующим влиянием глинозема на белит (C_2S) шлака. Ковшевой шлак проникает в поры огнеупора и при дальнейшем охлаждении полиморфное превращение C_2S , сопровождающееся увеличением объема шлака, приводит к повышению давления на стенки пор и вызывает сколы пропитанной шлаком поверхности огнеупора. По данным [6], при введении в ковшевые шлаки глинозема и замене кремнезема на глинозем снижается растворимость MgO в шлаках. Следствием снижения растворимости MgO является умень-

шение износа огнеупоров, которое подтверждается известным положением химической термодинамики об отсутствии взаимодействия на поверхности раздела фаз в случае равенства концентрации диффундирующего компонента и концентрации насыщения [7–10].

В работе [7] описан механизм защитного действия глинозема на ковшевые огнеупоры. При достаточно высоком содержании глинозема и оксида магния в шлаке ($Al_2O_3 > 15\%$, $MgO > 8\%$) из шлака на поверхности огнеупоров осаждается тугоплавкая шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, обладающая огнеупорными свойствами. На поверхности футеровки формируется защитный слой, снижающий скорость износа огнеупоров. Данные работы [7] подтверждаются результатами [11]. Таким образом, увеличение содержания глинозема в шлаке повышает стойкость ковшевых огнеупоров вследствие исключения растрескивания пропитанного шлаком огнеупора путем стабилизации C_2S шлака, снижения растворимости MgO (основного компонента огнеупоров) в шлаке и формирования на поверхности огнеупора защитного слоя из $MgO \cdot Al_2O_3$. Кроме того, эффективность действия глинозема на повышение стойкости футеровки заключается в снижении вязкости шлака, что исключает необходимость использования плавикового шпата (традиционного разжижителя шлака), который резко усиливает износ огнеупоров [12]. Факты положительного влияния глинозема на стойкость футеровки важны, поскольку основной объем огнеупоров разрушается в результате химического взаимодействия [13, 14]. В работах [15, 16] приводится сравнение механизмов износа периклазового огнеупора двумя видами шлаков, низкая вязкость одного из них достигается введением глинозема, а другого — введением кремнезема.

На рис. 2 показан характерный вид зоны взаимодействия огнеупора и глиноземистого шлака. Содержание силикатов в шлаке невелико, поскольку вязкость шлака уменьшалась введением не SiO_2 , а Al_2O_3 (основность шлака $CaO/SiO_2 \sim 6$ ед.). Как видно из рис. 2, зерно MgO в малой степени подверглось агрессивному воздействию шлака. Разъедание проявляется только в скруглении поверхности зерна MgO , а вокруг него на малом расстоянии формируются мелкие кристаллы шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Слой защитной шпинели отделяет кристалл MgO от шлака, состоящего из белита и майенита. Таким образом, продукт взаимодействия глиноземистого шлака и магnezальной футеровки — $MgO \cdot Al_2O_3$ формирует защитный гарнисажный слой.

Химическое взаимодействие периклазового огнеупора и шлака на основе геленита проходит по схеме $MgO + 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \rightarrow MgO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2$. Иначе выглядит зона контакта огнеупора при увеличении доли SiO_2 в шлаке (рис. 3, $CaO/SiO_2 \sim 1$ ед.). Видно, как зерно MgO разрушается на более мелкие составляющие и поглощается шла-

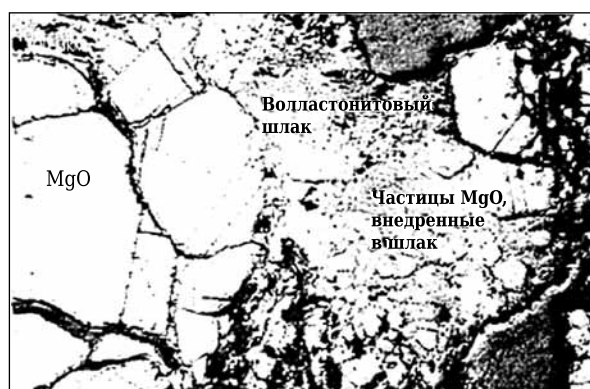


Рис. 3. Зона взаимодействия периклазового огнеупора с низкоосновным кремнеземистым (волластонитовым) шлаком



Рис. 2. Зона взаимодействия периклазового огнеупора с глиноземистым ковшевым шлаком

ком, а затем мигрирует в объем шлака. Продукты взаимодействия шлака и огнеупора представлены не огнеупорной шпинелью $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а мелилитом, т. е. твердым раствором геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, которые имеют низкую температуру плавления и легко вымываются шлаком.

Таким образом, в большинстве работ, относящихся к теме стойкости периклазографитовых огнеупоров АКП, в основном рассматриваются факторы, зависящие от оксидного состава шлака, такие как его основность и действие отдельных оксидов шлака на футеровку. Полная картина фазообразования при взаимодействии шлакового расплава различного состава, зависящего от марки выплавляемых сталей, в литературе отсутствует. В настоящей работе рассматриваются вопросы фазообразования шлаков различного состава с периклазографитовой футеровкой и их влияние на стойкость футеровки АКП.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучали влияние фазового состава рафинировочных шлаков на стойкость футеровки АКП в широком диапазоне фазового состава шлаков, охватывающем все случаи рафинирования стали. Исследования проводили с применением методов симплекс-решетчатого планирования. Фазовый состав шлаков по содержанию основных оксидов $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в области фазовой диаграммы при содержании CaO от 40 до 80 мас. %, SiO_2 от 10 до 50 мас. %, Al_2O_3 от 10 до 50 мас. %. Область проведения эксперимента показана на рис. 4 в виде треугольника $A-B-C$ на диаграмме состояния $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Помимо основных оксидов шлаки содержали примесные оксиды, всегда присутствующие в рафинировочных шлаках — MgO , MnO , FeO , Cr_2O_3 . Химический состав модельного шлака, мас. %: CaO 65,4, SiO_2 14,0, Al_2O_3 3,4, FeO 0,5, MgO 9,6, MnO 0,4.

Варьирование основных оксидов модельного шлака в соответствии с планом проведения эксперимента осуществляли путем введения в модельный шлак кварцевого песка, содержащего 98,9 % SiO_2 , и отходов производства вторичного алюминия (ОПВА). Химический состав ОПВА, мас. %: Al_2O_3 20,0–75,0, SiO_2 1,0–10,0, $\text{Al}_{\text{мет}}$ 5,0–20,0, ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{NaF} + \text{KF} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 5,0–20,0. В соответствии с планом проведения эксперимента модельный шлак смешивали с SiO_2 и ОПВА и помещали в периклазогрфитовый тигель. На высокотемпературной установке для измерения вязкости шлаковых расплавов тигли с исследуемым образцом шлака нагревали до 1550 °С и замеряли вязкость, затем тигли вынимали из печи и помещали в теплоизоляционный блок для медленного охлаждения.

На охлажденных образцах шлака проводили петрографические исследования, определяли хи-

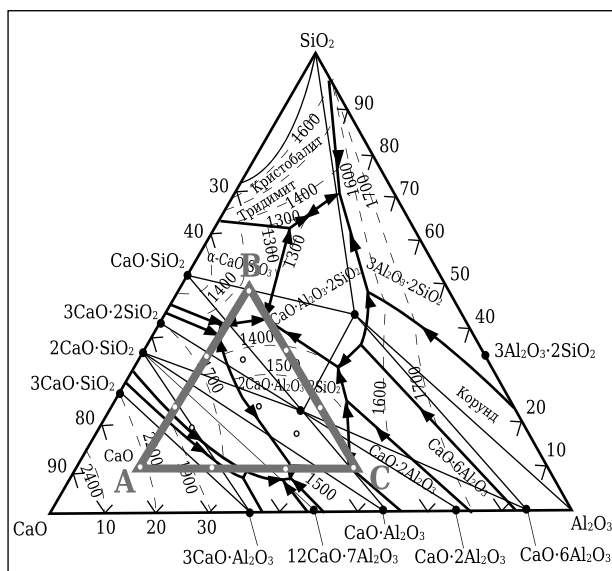


Рис. 4. Область А-В-С проведения эксперимента

мический и минеральный составы. Фазовый состав шлаков оценивали на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 7000» (Shimadzu, Япония) и на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» (Bruker AXS, Германия) с высоко- и низкотемпературными камерами и зеркалом Гебеля. Структуру шлака изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа «Carl Zeiss EVO 40» с приставкой для анализа дифракционных картин HKL EBSD Channel 5 (Carl Zeiss, Великобритания). Термогравиметрические исследования проводили на сканирующем калориметре «STA 449 F3 Jupiter» (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) по DIN 51004:1994.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве функций отклика рассматривали вязкость шлака при 1550 °С и содержание фаз в шлаке. В табл. 1 приведены матрица планирования и результаты эксперимента. На рис. 5 показаны изолинии функции отклика для вязкости шлака при 1550 °С в области факторного пространства и нанесенные на область факторного пространства области существования основных фаз шлака.

Из результатов испытаний следует отметить, что наименьшую вязкость имеют шлаки в области со значительным содержанием SiO_2 . Это связано с гомогенностью шлаков в этой области и стеклообразующими свойствами SiO_2 . Повышение гетерогенности шлаков в областях, в которых возможно образование твердой фазы, приводит к росту вязкости. Это происходит в областях с повышенным содержанием CaO и Al_2O_3 . В области со значительным количеством CaO образуется белит, а в области с повышенным содержанием Al_2O_3 – тугоплавкая шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер опыта	Содержание в смеси, мас. %			Содержание в шлаке наиболее важных фаз, мас. %									
	шлака	ОПВА	SiO ₂	C ₂ AS	γ-C ₂ S	β-C ₂ S	C ₂ MS ₂	C ₃ MS ₂	CS	CMS ₂	C ₁₂ A ₇	MgO	MA
1	66,7	6,7	26,7	92,9	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4	0,0
2	60,0	13,3	26,7	95,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,0
3	86,7	0,0	13,3	2,4	12,5	0,0	0,0	81	0,0	0,0	0,0	4,1	0,0
4	73,3	0,0	26,7	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	73,3	13,3	13,3	55,1	0,0	0,0	0,0	43,8	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0
6	73,3	13,3	13,3	55,5	0,0	0,0	0,0	44,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	60,0	0,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,4	84,6	0,0	0,0	0,0
8	86,7	6,7	6,7	15,4	30,6	0,0	0,0	50,1	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0
9	86,7	13,3	0,0	0,0	0,0	42,8	0,0	0,0	0,0	0,0	49,1	8,1	0,0
10	73,3	26,7	0,0	51,0	0,0	28,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15	5,0	1,0
11	60,0	40,0	0,0	31,8	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	46,3	1,9	15,0
12	100,0	0,0	0,0	0,0	93,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	0,0
13	60,0	26,7	13,3	90,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,9	0,0
14	66,7	26,7	6,7	56,8	0,0	0,0	0,0	34,9	0,0	0,0	0,0	8,3	0,0

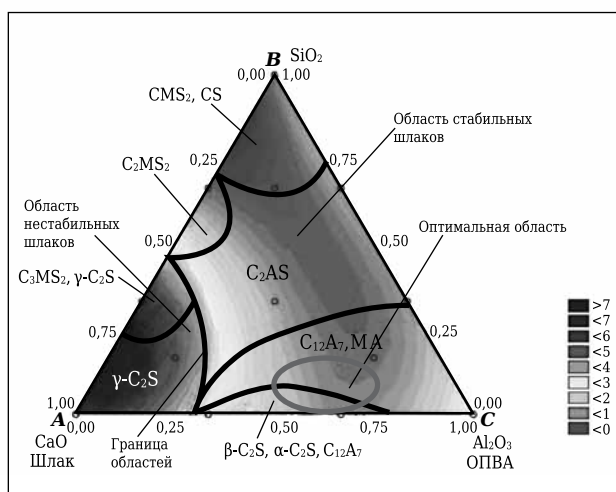


Рис. 5. Изолинии функции отклика для вязкости шлака при 1550 °C и области существования основных фаз шлака

Таблица 2. Результаты расчета $MgO_{\text{нас}}$, $MgO_{\text{факт}}$ и $dMgO$ в шлаке*1

Номер опыта	$MgO_{\text{нас}}$, мас. %	$MgO_{\text{факт}}$, мас. %	$dMgO$, мас. %	F_{MgO} *2
1	23,1	15,9	-7,2	0,7
2	26,1	13,3	-12,8	0,5
3	10,0	18,3	8,3	1,8
4	17,2	13,8	-3,4	0,8
5	14,5	17,2	2,7	1,2
6	14,5	17,2	2,7	1,2
7	31,5	13,0	-18,5	0,4
8	9,4	13,6	4,2	1,4
9	8,7	22,4	13,7	2,6
10	12,3	12,4	0,2	1,0
11	18,1	13,5	-4,6	0,7
12	6,6	15,3	8,7	2,3
13	21,6	20,5	-1,1	0,9
14	16,1	8,9	-7,2	0,6

*1 Состав сырьевой смеси в опытах 1–14 указан в табл. 1.

*2 F_{MgO} — фактор насыщения шлака по MgO, $F_{MgO} = \frac{MgO_{\text{факт}}}{MgO_{\text{нас}}}$.

При значительном содержании в шлаке SiO₂ образуются волластонит CS (CaO·SiO₂) и диопсид CMS₂ (CaO·MgO·2SiO₂). С повышением основности в направлении B → A (SiO₂ → CaO) диопсид превращается сначала в окерманит C₂MS₂ (2CaO·MgO·2SiO₂), а затем в мервинит C₃MS₂ (3CaO·MgO·2SiO₂). При дальнейшем повышении основности мервинит распадается с образованием белита γ-C₂S (2CaO·SiO₂) и периклаза. При повышении содержания в шлаке ОПВА (Al₂O₃) в направлении A → C происходят превращение γ-C₂S в β-C₂S и образование алюминатных фаз майенита C₁₂A₇ (12CaO·7Al₂O₃) и геленита C₂AS (2CaO·Al₂O₃·SiO₂). В области с максимальным содержанием ОПВА образуется шпинель МА (MgO·Al₂O₃). При повышении содержания в шлаке SiO₂ в направлении C → B происходит распад шпинели с образованием геленита C₂AS и выделением периклаза. В центральной области факторного плана образуется в основном только геленит C₂AS. На границе областей существования основных фаз обнаружены незначительное содержание магнийсодержащих фаз, таких как метасиликат магния MgO·SiO₂ и монтчеллит CaO·MgO·SiO₂, и твердые растворы основных фаз с нестехиометрическим соотношением коэффициентов, такие как магнезиальный геленит 2CaO·(Al,Mg)O·2SiO₂.

Известно, что концентрация MgO в шлаке является наиболее значимым фактором, определяющим стойкость периклазографитовой футеровки АКП, поэтому с использованием данных по химическому составу шлаков в каждой точке факторного плана производили расчет концентрации насыщения MgO в шлаке по модели, которую предложил В. Б. Охотский [17], с уточнением А. А. Бабенко [18]. Результаты расчетов сравнивали с фактическим содержанием MgO в каждой точке факторного плана по данным химического анализа шлаков. Вычитая величину предельного насыщения шлака $MgO_{\text{нас}}$ из фактического содержания $MgO_{\text{факт}}$, получали дефицит или избыток $dMgO$ в каждой точке факторного плана (табл. 2).

Визуализация результатов расчета $MgO_{\text{нас}}$ в области факторного плана показана на рис. 6. Результаты определения $dMgO$ в области факторного плана показаны на рис. 7. В соответствии с приведенными данными наибольший дефицит содержания MgO в шлаках наблюдается в области факторного плана со значительным содержанием SiO_2 , в которой образуются диопсид $CaSiO_3$ и геленит Ca_2SiO_5 . В ряду магнийсодержащих силикатных фаз, обнаруженных в области факторного плана, $CaSiO_3$ имеет наибольшую молярную емкость по MgO : диопсид $CaSiO_3$ 18,6 %, окерманит Ca_2SiO_5 14,8 %, мервинит $Ca_3Si_2O_7$ 12,3 %. Поэтому для достижения предельного молярного насыщения фазы по MgO диопсид будет наиболее активно воздействовать на периклазографитовую футеровку, вызывая ее растворение и переход MgO в шлак. По степени возрастания агрессивности воздействия этих фаз на периклазографитовую футеровку их можно поместить в ряд $Ca_3Si_2O_7 \rightarrow Ca_2SiO_5 \rightarrow CaSiO_3$. Следует отметить, что среди магнийсодержащих силикатных фаз еще большую молярную емкость по MgO имеют монтичеллит $CaMgSi_2O_6$ (25,76 %) и метасиликат магния $CaSiO_3$ (40 %). Следовательно, они оказывают еще более агрессивное воздействие на периклазографитовую футеровку, чем диопсид, но в условиях проведения эксперимента эти фазы обнаружены в незначительных количествах.

Данные по дефициту (избытку) MgO подтверждаются расчетами по содержанию в области факторного плана периклаза по результатам рентгенофазового анализа. Содержание периклаза в области факторного плана показано на рис. 8. Периклаз по данным рентгенофазового анализа образуется только в областях с избытком MgO . На рис. 9 показана зона взаимодействия периклазографитового тигля со шлаком № 7 на основе диопсида. На рис. 10 показаны данные рентгенофазового анализа областей тигля, шлака и зоны раз-

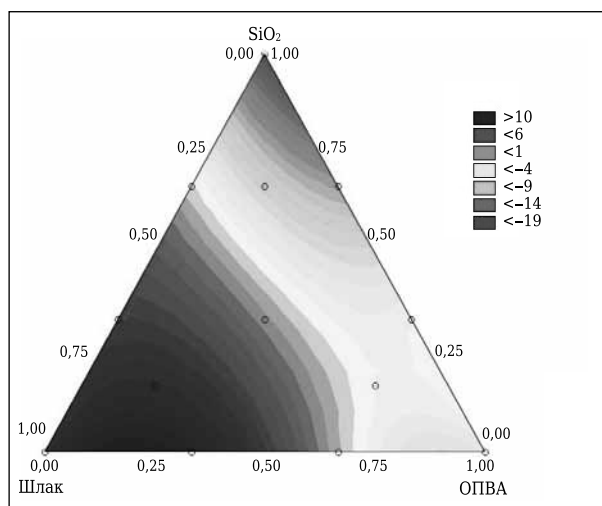


Рис. 7. Результаты определения $dMgO$ в области факторного плана, мас. %

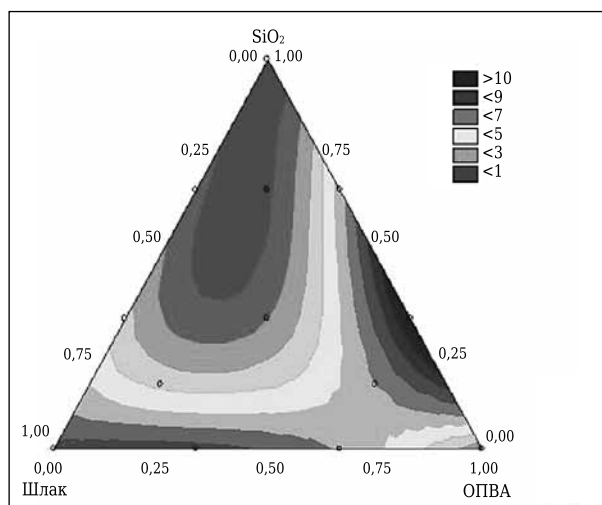


Рис. 8. Содержание периклаза в области факторного плана, мас. %

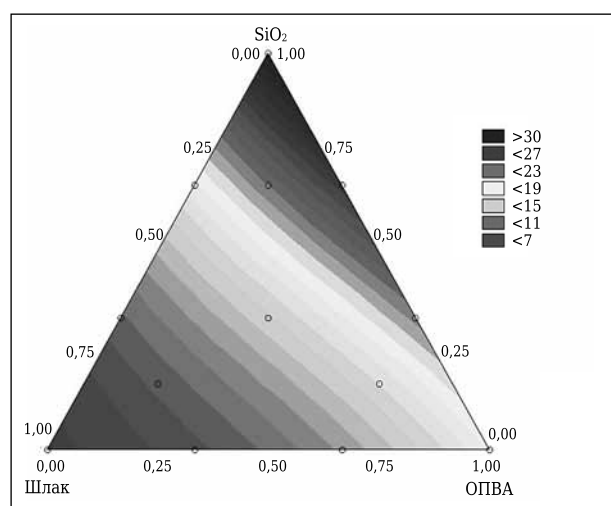


Рис. 6. Результат расчета $MgO_{\text{нас}}$ в области факторного плана, мас. %

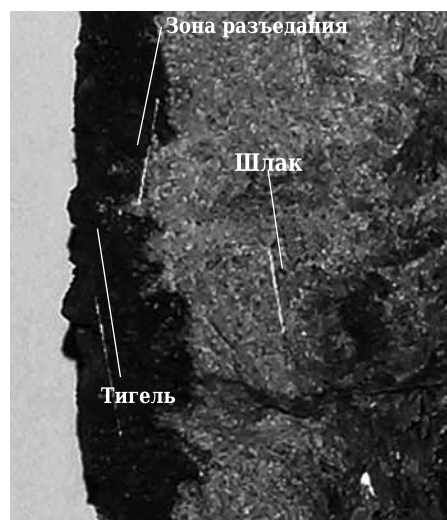


Рис. 9. Зона разъедания периклазографитового тигля шлаком № 7 на основе диопсида

едания; видно, что зона разъедания тигля представлена смесью фаз тигля и шлака.

Другим наиболее значимым химическим фактором, оказывающим деструктивное воздействие шлака на футеровку АКП, по данным литератур-

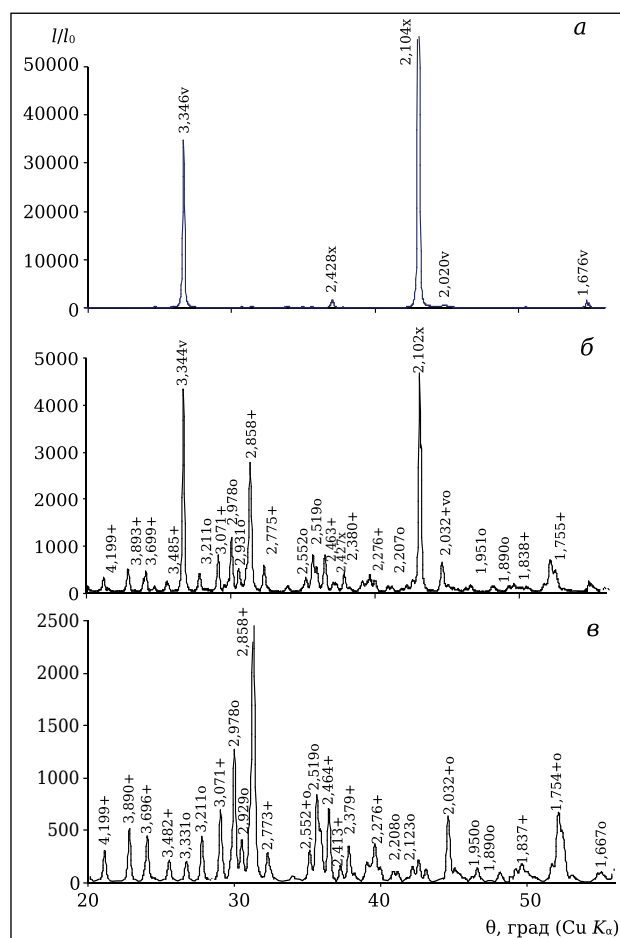


Рис. 10. Данные рентгенофазового анализа областей тигля (а), зоны разъедания (б) и шлака (в): х — MgO; v — C (графит); + — $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})_2\text{SiO}_7$ (магнезиальный геленит); о — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)

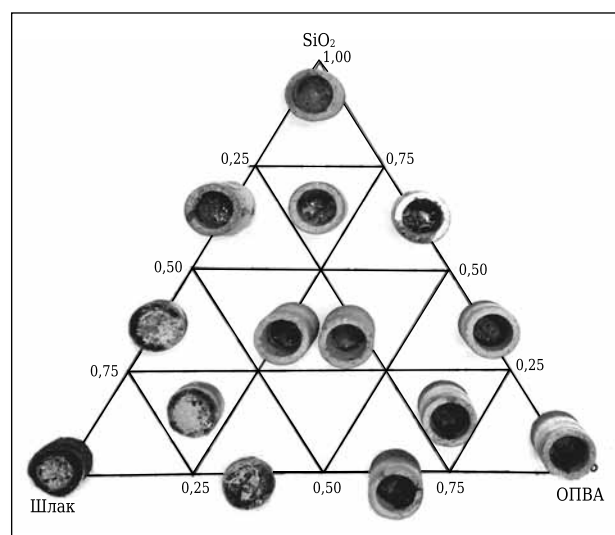


Рис. 11. Общий вид тиглей со шлаком после охлаждения

ных источников, является нестабильная структура шлака. По результатам определения фазового состава шлаков (см. рис. 5, табл. 1) видно, что в области с повышенным содержанием CaO образуется значительное количество нестабильной низкотемпературной модификации белита — шеннонита $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. На рис. 11 показан общий вид тиглей со шлаком после охлаждения, расположенных на факторном пространстве в соответствии с планом проведения эксперимента. Видно, что в области со значительным содержанием CaO, соответствующей образованию $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, шлак при охлаждении рассыпается и вызывает разрушение тиглей. Увеличение содержания ОПВА в шлаке приводит к его стабилизации (см. рис. 5). Стабильный шлак не оказывает столь деструктивного воздействия на тигель, как нестабильный. Все тигли в области факторного плана с большим содержанием ОПВА не разрушились несмотря на то, что в этих составах наблюдается дефицит MgO и периклаза в данной области не образуется (см. рис. 7, 8), в то время как образуется значительное количество шпинели MA в виде гарнисажа на поверхности периклазографитового огнеупора. В оптимальной области стабильного шлака (см. рис. 5) наблюдается избыток содержания MgO.

По данным [19–21], для предотвращения распада белита C_2S вследствие его сложного полиморфизма необходима стабилизация его высокотемпературных полиморфных модификаций, осуществляемая четырьмя способами:

1 — термической стабилизацией высокотемпературных модификаций C_2S путем их резкого охлаждения (заковки). За счет заковки высокотемпературная модификация $\beta\text{-C}_2\text{S}$ приобретает способность метастабильного существования в диапазоне от 25 до 700 °C;

2 — стабилизацией шлака введением в него боратов, которые частично замещают в структуре C_2S ионы SiO_4^{4-} ионами бора BO_3^{3-} и препятствуют трансформации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ при полиморфном превращении;

3 — неборотной стабилизацией, основанной на изоморфном замещении ионов Ca^{2+} на Mg^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и ионов SiO_4^{4-} на SiO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Для стабилизации высокотемпературных модификаций $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ и $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ используют оксиды MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO, K_2O , P_2O_5 и Cr_2O_3 , а для стабилизации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — оксиды Na_2O , K_2O , BaO, MnO_2 , Cr_2O_3 или их комбинации. Не все указанные в данном разделе добавки пригодны для стабилизации белита в металлургической технологии из-за ограничений по содержанию в стали фосфора (PO_4^{3-}) и серы (SiO_4^{2-}), а многие, такие как Mg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , уже имеются в шлаке и могут самостоятельно оказывать стабилизирующее действие;

4 — химической стабилизацией, основанной на управлении фазовым составом шлака путем введения в него химических соединений, исключаящих образование минерала C_2S .

Для выяснения механизма и границ стабилизации белита в шлаке АКП в модельный шлак вводили ОПВА в количестве от 10,0 до 30,0 % с шагом 2,0 %. Поскольку модельный шлак содержит значительное количество примесных оксидов, которые могут самостоятельно оказывать стабилизирующее действие на белит (MnO_2 , Cr_2O_3 и др.), то для предотвращения их влияния на процесс стабилизации параллельно проводили эксперимент с чистым белитом, синтезированным при 1400 °С из природных минералов и охлажденным вместе с печью. Данные рентгенофазового анализа исходных материалов показали, что модельный шлак имеет фазовый состав, соответствующий шлаку № 12 первичного эксперимента, а синтезированный белит содержит 100 % $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Приготовленные составы нагревали до 1350 °С и охлаждали вместе с печью. На рис. 12 показан общий вид тиглей с модельным шлаком и синтетическим белитом после термообработки. По результатам испытаний установлено, что шлак и синтетический белит начинают стабилизироваться при введении в шлак 18 % ОПВА, а при содержании ОПВА 22 % и более материалы становятся полностью стабильными. Продукты прокаливания подвергали рентгенофазовому, рентгеноструктурному и химическому анализам. По результатам испытаний можно утверждать, что при введении в шлак ОПВА белит стабилизируется двумя способами: неборатной стабилизацией ионами щелочных металлов, входящими в состав ОПВА, и химической стабилизацией за счет преобразования белита C_2S в геленит C_2AS . На рис. 13 показаны результаты количественного рентгенофазового анализа образцов синтетического белита, стабилизированного ОПВА. Видно, что при полной стабилизации $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ исчезает за счет преобразования части белита в геленит по схеме $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и стабилизации оставшегося белита в $\beta\text{-C}_2\text{S}$. При этом общее

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическое воздействие рафинировочного шлака на периклазографитовую футеровку вызывает ее разрушение, наиболее сильное разрушающее действие на футеровку оказывают ее взаимодействие с SiO_2 и нестабильность шлака.

Определен фазовый состав шлака во всем диапазоне составов рафинировочных шлаков. В областях с наибольшим содержанием в шлаке SiO_2 образуются волластонит и диопсид. В этой области наблюдается наибольший дефицит по MgO , достигающий 18,5 % и восполняющийся за счет растворения в шлаке периклазовой футеровки. Повышение основности шлака приводит к преобразованию диопсида сначала в окерманит, далее в мервинит и к последующему распаду мервинита с образованием белита с периклазом. Увеличение основности снижает дефицит по содержанию в шлаке MgO .

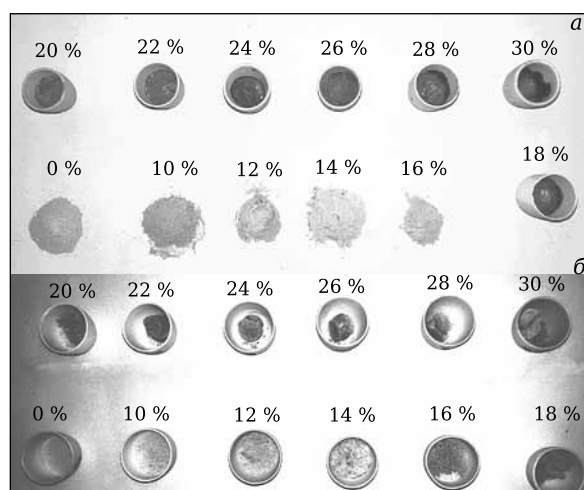


Рис. 12. Общий вид тиглей с модельным шлаком (а) и синтетическим белитом (б) после термической обработки

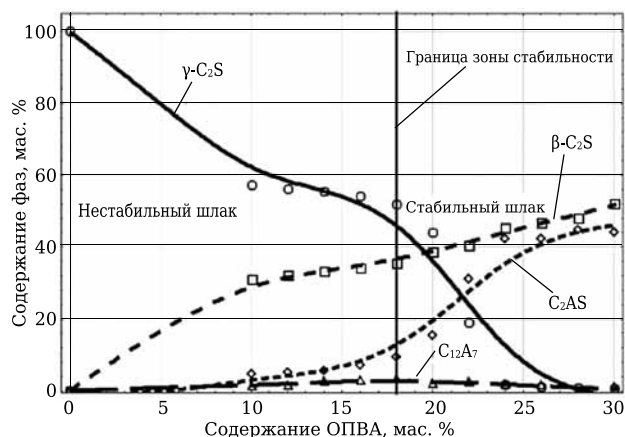


Рис. 13. Результаты количественного рентгенофазового анализа образцов синтетического белита, стабилизированного ОПВА

количество белита снижается со 100 до 55 %, а содержание геленита повышается до 45 %. Технология стабилизации шлака запатентована.

Повышение содержания в шлаке ОПВА приводит к стабилизации шлака и снижению дефицита содержания в шлаке MgO . Минимальное количество ОПВА, при котором начинается стабилизация шлака, составляет 18 % от массы шлака. В области с максимальным содержанием в шлаке ОПВА образуется алюмомагнезиальная шпинель, которая создает гарнисаж на поверхности футеровки и защищает ее от химического воздействия шлака.

* * *

Прикладные научные исследования (проект) проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097).

Библиографический список

1. **Дюдкин, Д. А.** Производство стали на агрегате печь-ковш / Д. А. Дюдкин, С. Ю. Бать, С. Е. Гринберг, С. Н. Маринцев. — Донецк : Юго-Восток, 2003. — 300 с.
2. **Wcisło, Z.** Role of slag in the steel refining process in the ladle / Z. Wcisło, A. Michaliszyn, A. Baka // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. — 2012. — Vol. 55, № 2. — P. 390–395.
3. **Lis, T.** Desulphurisation of steel by using slag with regulated chemical composition / T. Lis // Metallurgist – News Metallurgical. — 1994. — № 5. — P. 146–149.
4. **Ровнушкин, В. А.** Исследование составов ковшевого шлака и периклазохромитовых огнеупоров на стойкость футеровки вакууматора RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогозова, С. А. Спирин [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2005. — № 4. — С. 47–50.
5. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшевого шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматора RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогозова, С. А. Спирин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 33–36.
6. **Rovnushkin, V. A.** Composition of ladle slag and refractory materials and its effect on the wear resistance of the lining of an RH vacuum degasser / V. A. Rovnushkin, E. A. Visloguzova, S. A. Spirin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 193–196.
7. **Bruggmann, C.** MgO saturation in secondary metallurgical Lime-aluminate and Lime-silica slags / C. Bruggmann, J. Potschke // Steel Research Int. — 2011. — Vol. 82, № 4. — P. 422–427.
8. **Попель, С. И.** Теория металлургических процессов : учеб. пособие для вузов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. — М. : Металлургия, 1986. — 463 с.
9. **Новиков, В. К.** Полимерная природа расплавленных шлаков / В. К. Новиков, В. Н. Невидимов. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. — 62 с.
10. **Новиков, В. К.** Развитие полимерной модели силикатных расплавов / В. К. Новиков // Расплавы. — 1987. — Т. 1, № 6. — С. 21–33.
11. **Климов, А. В.** Модель расчета растворимости огнеупоров в металлургических шлаках / А. В. Климов // Новые технологии и материалы в металлургии: сб. науч. тр. — Екатеринбург : УрО РАН, 2005. — С. 186–190.
12. **Метелкин, А. А.** Повышение износоустойчивости футеровки агрегатов ковшевой обработки стали : дис. ... канд. техн. наук / А. А. Метелкин. — Екатеринбург, 2014. — 187 с.
13. **Дюдкин, Д. А.** Производство стали. Т. 3. Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2008. — 550 с.
14. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : учебное пособие для вузов; 2-е изд., перераб. и доп. / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. — М. : Металлургия, 1996. — 608 с.
15. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справ. изд. / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
16. **Янсен, Х.** Износ огнеупоров посредством коррозии и окисления при производстве стали / Х. Янсен // Черные металлы. — 2006. — № 1. — С. 32–37.
17. **Янсен, Х.** Износ огнеупоров в результате действия термомеханических процессов и трения / Х. Янсен // Черные металлы. — 2006. — № 4. — С. 30–33.
18. **Охотский, В. Б.** Модели металлургических систем / В. Б. Охотский. — Днепропетровск : Системные технологии, 2006. — 287 с.
19. **Бабенко, А. А.** Анализ влияния температуры металла, основности и окисленности магнезиальных шлаков на предел насыщения MgO и рафинирующие свойства / А. А. Бабенко, С. М. Челпан, Л. Ю. Кривых [и др.] // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. тр. — Екатеринбург, 2005. — С. 170–178.
20. **Pontikes, Y.** Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags / Y. Pontikes, P. T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain // Archives of Metallurgy and Materials. — 2010. — Vol. 55, № 4. — P. 1169–1172.
21. **Леонтьев, Л. И.** Технологические особенности переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО СТЗ / Л. И. Леонтьев, О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков [и др.] // Сталь. — 2014. — № 6. — С. 106–109.
22. **Леонтьев, Л. И.** Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия / Л. И. Леонтьев, О. Ю. Шешуков, В. С. Цепелев [и др.] // Строительные материалы. — 2014. — № 10. — С. 70–74. ■

Получено 19.03.15

© О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков, Д. К. Егуазарьян, Л. А. Овчинникова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. А. Каменских, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



GRAPHITE SUPPLY CHAIN 2016

Конференция и семинар

13–15 ноября 2016 г.
г. Ньюпорт-Бич, Калифорния, США

The world's new meeting place for the natural graphite industry



Industrial Mineral Forums & Research



<http://www.benchmarkminerals.com/graphite2016/>