

Раздел 1 Основы теории металлургических процессов.

Тема 1.2. Основы учения о шлаках

Лекция № 9

Тема: Основные и кислые сталеплавильные шлаки, их характерные особенности

План лекции:

1. Основные и кислые сталеплавильные шлаки, их характерные особенности.

Шлаки выполняют важные и разнообразные функции в высокотемпературных металлургических процессах. Управление процессами окисления и восстановления различных элементов металлического расплава, удаление вредных примесей (серы, фосфора и др.) из расплавленного металла и другими процессами в значительной мере основано на изменении состава и физико-химических свойств расплавленного шлака.

Под шлаком понимают расплав различных оксидов. В составе шлака могут быть также в небольшом количестве сульфиды и фториды.

Металлургические шлаки имеют в своем составе следующие оксиды: FeO, MnO, CaO, MgO, SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅.

Расчет активностей компонентов расплавленного шлака производят на основе двух модельных представлений о строении шлакового расплава, получивших название молекулярной (или химической) и ионной теории расплавленных шлаков.

Шлаки, в которых преобладают основные окислы (CaO, MnO, MgO, FeO), относятся к *основным*. Шлаки, в которых (CaO/SiO₂) 1,5, есть низкоосновными, в шлаках средней основности отношения (CaO/SiO₂) составляет 1,8-2,2. К высокоосновным относятся шлаки с основностью 2,5. Характеристикой кислых шлаков является отношение SiO₂/(FeO + MnO) или SiO₂/(FeO + MnO + CaO), званое кислотностью шлака.

Кислые сталеплавильные *шлаки* предоставляют большое действие на футеровку сталеплавильных агрегатов. Главным компонентом кислых шлаков является окисел кремния SiO₂, содержание которого в конечных шлаках составляет 50-60 %. Такая концентрация SiO₂ в кислых шлаках отвечает границы его растворимости, то есть конечные кислые шлаки являются насыщенными растворами по SiO₂ и потому его активность приближается к единице.

В состав кислых шлаков входят окислы FeO, MnO, Al₂O₃, CaO SiO₂ и др. Содержание FeO в начале плавки составляет 20-30%, до конца ее снижается до 10-15%. Содержание окисла марганца MnO определяется содержанием марганца в металлической шихте. Концентрация Al₂O₃ и CaO относительно небольшая (в пределах 2-8%) и заметного влияния на свойства

кислых шлаков не оказывает. Основным недостатком кислых шлаков заключается в том, что они не могут осуществлять десульфурацию и дефосфорацию металлической ванны.

Основные сталеплавильные плавки предоставляют рафинирующее действие, удаляя серу и фосфор. Главным компонентом основных шлаков является окисел кальция CaO , содержание которого до конца процесса находится в пределах 45-50 %. Если вводить в шлак известка для получения высшего содержания CaO , то он может стать гетерогенным, таким, что владеет значительно меньшей десульфурующей и дефосфорирующей способностью. Чтобы предотвратить гетерогенное состояние шлака, применяют разные разжижители - боксит, плавиковый шпат и др.

Вторым по степени важности компонентом основных шлаков является окисел кремния SiO_2 , что поступает в шлак в результате окисления кремния металлической части шихты, перехода SiO_2 из пустой породы неметаллической части шихты и из миксерного шлака. Содержание SiO_2 в начале плавки составляет 25-35%, до конца ее 15-20%. Если возникает необходимость в проведении глубокой десульфурации и дефосфорации металла, содержание SiO_2 в конечных шлаках снижается до 10-12%.

Окисел магния MgO при его концентрации до 8-10 % не оказывает заметного негативного влияния на свойства шлака. При высшем содержании MgO в шлаке (к 12- 15%) ухудшается растворение известка в шлаке, он становится гетерогенным и резко снижает свои десульфурующие и дефосфорирующие свойства.

Мартеновский и конвертерные шлаки содержат 5-10 % окисла алюминия Al_2O_3 , который убыстряет растворимость известка, повышает жидкотекучесть шлаку и способствует общему улучшению физико-химических свойств шлака. При высшей концентрации Al_2O_3 (12-15%) снижаются жидкоподвижность и активность шлака.

В последние годы сталеплавильные цеха металлургических предприятий работают на передельном чугуна с пониженным или низким содержанием марганца. В связи с этим существенно снизилось содержание окисла марганца MnO в шлаке по ходу сталеплавильного процесса.

Важной технологической характеристикой основных шлаков является их окислительная способность, что характеризуется направлением из шлака в металл кислорода для окисления элементов металлической ванны. Это становится возможным, когда повышается концентрация кислорода в металле, равновесная с шлаком данного состава, над фактическим содержанием кислорода в металле:

$$[\text{O}]_{\text{р.ш}} - [\text{O}]_{\text{ф}} = \Delta[\text{O}] > 0,$$

где $[\text{O}]_{\text{р.ш}}$ - содержание кислорода в металле, равновесное с шлаком %; $[\text{O}]_{\text{ф}}$ - фактическое содержание кислорода в металле %; $\Delta[\text{O}]$ - превышение равновесного содержания кислорода над фактическим.

Для определения содержания кислорода в металле, равновесном с шлаком, можно пользоваться уравнением:

$$[O]_{p.ш} = \alpha_{(\Sigma FeO)} / \eta_o = (\Sigma FeO) \gamma_{(FeO)} / \eta_o$$

где $\alpha_{(\Sigma FeO)}$ - и (ΣFeO) - активность и концентрация окисла железа в шлаке; η_o - коэффициент деления кислорода; (ΣFeO) - коэффициент активности окислов железа в шлаке.

Если уменьшить концентрацию окислов железа в шлаке (до 0,5-1,0%), то $A[O] < 0$, то есть шлак становится неспособным передавать кислород в металл, а будет поглощать кислород из металла. Шлак с такими свойствами есть раскислительным или восстановительным.

Величина $\alpha_{(\Sigma FeO)}$ определяется, кроме окислов железа, концентрацией других компонентов шлака, главными из которых является CaO и SiO₂. Из этого выходит, что $\gamma_{(FeO)}$, главным образом, зависит от основности шлака. В свою очередь коэффициент деления кислорода то зависит от температуры. Таким образом, содержание кислорода в металле, равновесное с шлаком, находится в зависимости от концентрации окислов железа у шлака, основности и температуры шлака. На фактическое содержание кислорода в металле значительно влияет концентрация углерода.

Рассмотренные данные указывают на то, что окислительная способность шлака находится в сложной зависимости от концентрации в нем окислов железа (SFeO), основности шлака, концентрации углерода в металле, температуры металла в шлаке, то есть $A[O] = f\{FeO, CaO/2SiO_2, [C], t\}$.

Недостатком сталеплавильных шлаков является их способность растворять газы - азот и водород. Растворимость указанных газов обусловлена тем, что активность (фугитивность) газов в газовой фазе существенно выше их активности в металле. Согласно закона деления, азот и водород не могут оставаться только в газовой фазе, потому они растворяются в шлаке и металле.

Тип сталеплавильного процесса определяют в зависимости от состава шлака и футеровки ванны агрегата. Если шлак и футеровка основные, то есть у них преобладают основные компоненты, то процесс имеет основной тип, иначе процесс считают кислым. Это деление связано с тем, что лишь в основном процессе возможное выведение с постоянные серы и фосфора в шлак. Однако кислый процесс также имеет определенные преимущества, связанные с содержанием в стали кислорода как нежелательной примеси.

Во время разливания и затвердеваемости формируется стальной слиток, который может быть кипящим, полуспокойным и спокойным. Это зависит от того, как во время затвердеваемости стали происходило выделение из нее газов, что определяется в первую очередь содержанием в стали кислорода.

Физико-химические свойства сталеплавильных шлаков в значительной степени определяют качество металла, что выплавляется, и производительность сталеплавильных агрегатов. Оксиды, что составляют сталеплавильные шлаки, в соответствии с их химическими свойствами разделяются на три группы: основные (CaO, MnO, MgO, FeO), кислотные (SiO₂, P₂O₅, V₂O₅) и амфотерные (Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃). Особенность амфотерных окислов заключается в том, что в основных шлаках они ведут

себя как кислотные окислы, а в кислых шлаках - как основные. При выплавке стали с использованием легированных материалов шихты в шлаках могут содержаться окислы Cr_2O_3 и V_2O_3 (амфотерные), TiO_2 и WO_3 (кислотные) и окислы щелочных металлов Na_2O и K_2O .

Контрольные вопросы

1. Назовите положительное и отрицательное значение шлака.
2. Перечислите источники образования шлака.
3. Расскажите о строении жидких шлаков.
4. Расскажите о закономерности изменения и роль содержания отдельных оксидов в шлаках.
5. Оксид магния является неизбежным компонентом основного шлака, откуда он поступает в него?
6. Назначение глинозема в шлаках.
7. Какой оксид принадлежит к числу полезных компонентов основных шлаков.
8. Почему основные шлаки сложнее по химсоставу.
9. Как кислые шлаки воздействуют на футеровку.
10. Назовите обязательные компоненты кислых шлаков.

Использованная литература.

Бигеев А.М. «Металлургия стали», стр.102-110
Борнацкий И.И. «Производство стали».