

Раздел 1 Основы теории металлургических процессов.
Тема 1.2 Основы учения о шлаках

Лекция № 8

**Тема: Источники образования шлака в сталеплавильных процессах.
Общая характеристика и технологические свойства металлургических
шлаков.**

План лекции:

1. Источники образования шлака в сталеплавильных процессах.
2. Общая характеристика и технологические свойства металлургических шлаков.

Источники шлака.

При наличии окислительной атмосферы в агрегате выплавка стали неизбежно сопровождается процессами окисления железа и его примесей. В процессе плавки происходит постепенное разрушение футеровки агрегатов. Для проведения различных технологических операций в сталеплавильные агрегаты вводят различные добавки (флюсы). Образующиеся при этом соединения легче стали, ни всплывают и образуют над металлической ванной слой шлака.

Основные источники шлака следующие:

1. Продукты окисления примесей чугуна и скрапа: кремния, марганца, фосфора, хрома и т.п., т.е. SiO_2 , MnO , P_2O_5 , Cr_2O_3 и т.п.
2. Продукты разрушения футеровки агрегата. Если футеровка агрегата сделана из магнезита, то, постепенно от плавки к плавке разрушаясь, она обогащает шлак MgO ; если футеровка магнезитохромитовая, то, кроме MgO , шлак обогащается таким соединением, как Cr_2O_3 ; если футеровка сделана из диасового кирпича, то шлак будет обогащаться SiO_2 и т.д.
3. Загрязнения, внесенные шихтой (песок, грязь, миксерный шлак и т.п.). Песок и глина состоят в основном из SiO_2 и Al_2O_3 , в миксерном шлаке часто содержится много серы (в виде MnS).
4. Ржавчина, покрывающая скрап, особенно легковесный (стружка, кровельное железо и т.п.), т.е. FeO , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
5. Добавочные материалы и окислители (известняк, известь, боксит, плавиновый шпат, железная марганцевая руда и т.п.), т.е. CaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , CaF_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 и т.п.

Роль шлака.

Жидкий металл в процессе плавки и разливки непрерывно находится в контакте со шлаком и взаимодействует с ним. Состав шлака, его температура, жидкоподвижность и другие параметры оказывают решающее влияние на процесс плавки и на качество металла.

К шлаку предъявляются следующие требования:

- 1) шлак должен обеспечить необходимую степень очищения металла от содержащихся в нем вредных примесей;
- 2) в окислительные периоды плавки шлак должен обеспечить интенсивный переход кислорода из атмосферы агрегата через шлак в металл;
- 3) в другие периоды, а также в ковше после выпуска плавки шлак должен препятствовать переходу кислорода из атмосферы в металл;
- 4) шлак должен препятствовать процессам перехода газов (азота и водорода) из атмосферы в металл;
- 5) шлак, удаляемый из агрегата, не должен содержать много железа, так как в этом случае степень использования железа шихты снижается;
- 6) во время плавки стали в мартеновских или двухваннных печах шлак должен хорошо передавать тепло от факела металлу;
- 7) во время разливки шлак должен препятствовать охлаждению (т.е. передаче тепла) металла, находящегося в ковше;
- 8) во многих случаях к составам шлаков предъявляются дополнительные требования: например тогда, когда шлаки используются для изготовления строительных или других материалов, для дорожных покрытий, для известкования или удобрения почвы, для извлечения из металла таких ценных примесей, как ванадий, титан, хром и т.д.

Шлакообразование

При производстве стали в сталеплавильных агрегатах вместе с переработкой металлошихты в сталь происходят процессы шлакообразования.

Процесс образования шлака протекает во времени. С определенной скоростью идут процессы окисления примесей шихты (кремния, марганца, фосфора и т.д.) и образования соответствующих окислов, продолжительны процессы прогрева и расплавления загруженных в агрегатах кусков железной руды, извести и т.д., процессам расплавления предшествуют процессы разложения карбонатов и гидратов, из которых часто состоят шлакообразующие материалы и т.д. Расход шлакообразующих материалов определяется расчетом, выполняемым с учетом состава шихтовых материалов, самих шлакообразующих добавок и того шлака, который желательно получить в процессе шлакообразования.

Скорость шлакообразования, т.е. скорость перехода всех составляющих шлака в жидкий однородный раствор, зависит от многих факторов: температуры ванны, состава первичного (образующегося в начале плавки) шлака, интенсивности перемешивания ванны, размеров кусков шлакообразующих материалов, порядка их загрузки и т.д. Для ускорения шлакообразования используют ряд приемов: предварительное смешение шлакообразующих, измельчение их, искусственное перемешивание ванны, использование взамен железной руды офлюсованного агломерата с определенным соотношением (основностью) CaO и SiO_2 , вдувание в металл шлакообразующих в порошкообразном состоянии и т.п. Ускорение шлакообразования обеспечивается также своевременным введением

добавочных материалов, снижающих температуру плавления шлакообразующих материалов. Так, например, добавка в основной шлак плавикового шпата (CaF_2) или глинозема (основная составляющая Al_2O_3) приводит к снижению температуры плавления шлака и повышению его жидкотекучести.

В кислых сталеплавильных процессах шлак получается прежде всего вследствие окисления элементов, раскрытых в металле, с созданием конденсированных продуктов реакции. К ним принадлежат кремний, марганец и железо, а в некоторых случаях - титан, хром, ванадий и прочие элементы, которые помещаются в природнолегованных чугунах или в легированном ломе. Продукты окисления создают первичный шлак преимущественно системы $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MnO}$, составные которой в сумме при использовании перерабатываемых чугунов достигают 90-95%.

Если используют жидкий чугун, то с ним к кислому сталеплавильному агрегату обычно поступает до 2-3% доменного или миксерного шлака в зависимости от схемы доставки и сохранения чугуна. Доменный шлак содержит 40-45% SiO_2 , 40-45% CaO , 5-10% MgO , 5-10% Al_2O_3 , 1-2% S и прочие компоненты. В миксерном шлаке помещается 30-40% SiO_2 , 30-40% CaO , 5-7% MgO , 5-7% Al_2O_3 , 0,5-1,5% S, 5-10% MnO , 5-10% FeO . Оба вида шлака содержат определенное количество оксида кальция, вследствие чего содержание последнего в кислом сталеплавильном шлаке может достигать 5-10%. Из-за отсутствия оксида кальция в кислом шлаке последний насыщенный при 50-52% кремнезема и потому густой и иногда даже твердый. С повышением концентрации CaO в шлаке увеличивается концентрация насыщения кремнеземом до 55-60%. Из-за отсутствия соответствующего количества кремния в чугуне насыщение шлака кремнеземом происходит путем раствора в нем футеровки, которая обычно содержит свыше 90-95% SiO_2 .

Насыщение кислого шлака кремнеземом предотвращает его вспенивание. Наоборот, при повышении содержания оксидов марганца, железа и кальция и перехода всего кремнезема в раствор текучесть шлака увеличивается, что причиняет вспенивание. При высокой скорости окисления углерода, который происходит в кислых бессемеровских конвертерах, это приводит к выбросам шлака вместе с эмульгированными в нем каплями металла.

Иногда в доменном шлаке встречаются повышенные концентрации оксидов калия K_2O и натрия Na_2O , которые усиливают вспенивание бессемеровского шлака. В этих случаях приходится менять шихтовые материалы доменного процесса, с которыми они поступают, чтобы предотвратить постоянным осложнениям в виде выбросов в технологии сталеплавильного процесса.

При насыщении кислого шлака кремнеземом растворение кислой футеровки в шлаке существенным образом уменьшается, а

продолжительность ее работы, то есть кампания футеровки конвертора , увеличивается.

Чтобы обеспечить насыщение кислого шлака кремнеземом, нужно поддерживать достаточно низкую концентрацию оксидов марганца и железа. Первое достигается путем выбора соответствующего соотношения марганца и кремния в чугуна: приблизительно 1:2. В этом случае после окисления этих элементов первичный шлак становится насыщенным кремнеземом. Количество оксидов железа в шлаке зависит от добавок твердых окислителей в ванну, а при вдувании воздуха в кислых конвертерах - от глубины ванны металла, через которую проходят пузырька воздуха.

Иногда в случае неблагоприятного состава чугуна или других факторов используется насыщение шлака кремнеземом путем добавок песка. Если шлак значительно пресыщен кремнеземом на протяжении продолжительного времени, он налипает на футеровку толстым пластом, который уменьшает объем ванны и усиливает выбросы шлака и металла. В этом случае возможное травление шлака плавиковым шпатом.

Шлакообразование в основных сталеплавильных процессах происходит с постоянным применением флюсов. Первичный шлак получается, как и в кислых процессах, в следствие окисления элементов металла: кремния, марганца и железа, при легированной металлошихте - титана, хрома, ванадия и др. Поскольку первичный шлак почти не содержит оксида кальция и способен быстро растворять основную футеровку, которая состоит преимущественно из оксидов магния и кальция, чтобы предотвратить этому обычно с самого начала сталеплавильного процесса в ванну поступают основные флюсы в виде известняка (преимущественно мартеновский процесс) и извести (конвертерный процесс).

Флюсы, которые помещаются в первичном шлаке, нагреваются и растворяются в нем вследствие протекания реакций



Благодаря этому основность шлака постоянно возрастает от 0,5 - 0,7 в начале процесса, до 1,8 - 2,0 - в середине его.

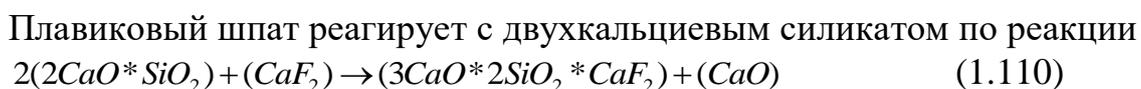
Создание $2CaO * SiO_2$, которые имеет свойства крепкого соединения, которое почти не диссоциирует, приводит к гетерогенизации шлака. Сначала при маленьком содержании двухкальциевого силиката это причиняет повышение стойкости динамической пены шлакометаллической эмульсии. Возрастание активности оксидов железа, которая отвечает такому составу шлака, приводит к нарушению равновесия реакции



которая происходит на поверхности контакта капель металла, который содержит углерод, со шлаком. Монооксид углерода, который получается при этом в виде пузырьков размером порядка нескольких миллиметров прикрепляется к каплям металла, поддерживая их в взвешенном состоянии и одновременно вспенивая шлаки. Маленький размер пузырьков и повышенная

вязкость гетерогенизированного шлака усиливают стойкость пены, которая причиняет возрастание ее газонасыщения и уровня шлакометаллической эмульсии. Аналогичные процессы происходят в процессе переработки фосфористых чугунов вследствие образования $3CaO \cdot P_2O_5$. Если размеры ванны в мартеновской печи или рабочего пространства в конвертере оказываются недостаточными, шлакометаллическая эмульсия выбрасывается газами, которые выделяются при окислении углерода, приводя к так называемым выбросам. Предотвратить это удастся путем уменьшения содержания оксидов железа в шлаке и замедления процесса окисления углерода.

Дальнейший переход оксида кальция к шлаку происходит путем растворения извести благодаря тому, что концентрация насыщения оксидом кальция шлака превышает ее фактическое содержание. Первая обычно составляет 50-55% в силикатных и фосфатных шлаках, в то время как даже конечная концентрация оксида кальция в шлаке меньше чем насыщенная. Во время растворения извести получается двухкальциевый силикат, который пластом покрывает куски растворенной извести. Если такой пласт получается, то благодаря его гетерогенизации растворение извести прекращается или значительно замедляется. Предотвратить это можно, расплавив пласт добавками плавикового шпата или повысив содержание в шлаке оксидов марганца и железа, которые снижают температуру плавления этого пласта.



расщепляя последний и создавая соединение, которое называется "каспидин". Температура плавления этого соединения приблизительно равняется $1450^\circ C$, то есть ниже чем обычная в настоящее время температура ванны. Создание пласта двухкальциевого силиката предотвращает достаточное содержание в шлаке оксидов железа и марганца.

Устранение пласта двухкальциевого силиката на кусках извести восстанавливает их растворение в шлаке.

Постепенно оксид кальция извести переходит к шлаку и последний приобретает нужную основность. Последняя подбирается такой, чтобы обеспечить нужное обособление из металла серы и фосфора, но вместе с тем же сохранить гомогенное состояние шлака. В противном случае во время гетерогенизации шлака скорость массопереноса в нем серы и фосфора снижается. Иногда создается шлак высокой основности и серо- и фосфоропоглощающей способности, которая не используется из-за большой вязкости шлака, а сера и фосфор из металла не выводятся.

Чем выше нужна основность шлака, тем больше надо использовать плавней, которые бы поддерживали температуру плавления шлака на уровне фактической температуры ванны и сохраняли гомогенное состояние шлака. Как в процессе плавки, так и в конце ее этому оказывает содействие

плавиковый шпат (в конвертерном процессе), боксит (в мартеновском процессе), оксиды марганца и железа (в обоих процессах).

Сталеплавильный шлак контактирует с футеровкой ванны, оксиды которой обычно растворяются в шлаке, что приводит к постепенному нарушению футеровки. Наиболее стойким против растворения в шлаке есть оксид магния благодаря низкой концентрации растворимости в шлаке. Последняя зависит от содержания кремнезема в шлаке и изменяется от 30-35% в начале плавки, до 10-15% - в конце ее. Соответственно растворимость оксида магния в шлаке уменьшается с 20-25% до 5-7%. Чтобы предотвратить растворение оксида магния, искусственно повышается его содержание в шлаке путем присадки в последний материалов, которые содержат оксид магния. Ними могут быть отработанные огнеупоры той самой футеровки, которые образовались на предшествующих кампаниях агрегата, известняк с повышенным содержанием оксида магния или доломит. Количество материала подбирают такое, чтобы не превысить концентрацию растворимости оксида магния в шлаке и предотвратить его гетерогенизацию.

Существуют технологии сталеплавильного производства, в которых одна из стадий выполняется при основной футеровке, но без использования основных флюсов. Они обычно связаны с переработкой металлошихты особого состава, прежде всего природнолегированных чугунов, и требуют минимизации создаваемого шлака. В таких случаях получается первичный шлак, который является продуктом окисления элементов, в том числе легирующих, которые помещаются в металлошихте. Этот шлак отделяется от металла перед следующими этапами процесса. Желательно иметь гетерогенный шлак, который оказывает содействие обособлению.

В процессе внепечной обработки стали используют так называемые синтезированные шлаки, которые получают расплавлением в электропечи или другом агрегате шихты из соответствующих материалов. Обычно это шлак системы $CaO-Al_2O_3$ или $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. В дальнейшем он смешивается со сталью, выводя из нее -вредные примеси.

Иногда для этого применяются твердые смеси соответствующих материалов, которые во время смешивания со сталью нагреваются, плавятся и образуют растворы. Наиболее часто это смеси извести и плавикового шпата.

Таким образом, шлакообразование происходит при разливке стали, если используются твердые смеси материалов, которые образуют шлаки системы $SiO_2-Al_2O_3$ и других оксидов. Существует много разновидностей этих смесей в зависимости от наличия и цены материалов, которые образуют их.

Оксидные расплавы и их термодинамические характеристики.

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.

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», стр. 37-50