



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
(ИМЕТ УрО РАН)

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



Докладчик  
**Михеенков Михаил Аркадьевич**  
Канд. техн. наук  
Старший научный сотрудник



В соответствии с требованиями к внепечной обработке сталей, рафинировочные шлаки агрегата «ковш-печь» (АКП) должны обеспечивать:

- удаление серы из стали;
- раскисление стали;
- очистку стали от неметаллических включений;
- обеспечение надлежащего химического состава готовой стали;
- защиту стали от воздействия атмосферы;
- тепловую изоляцию поверхности металла.

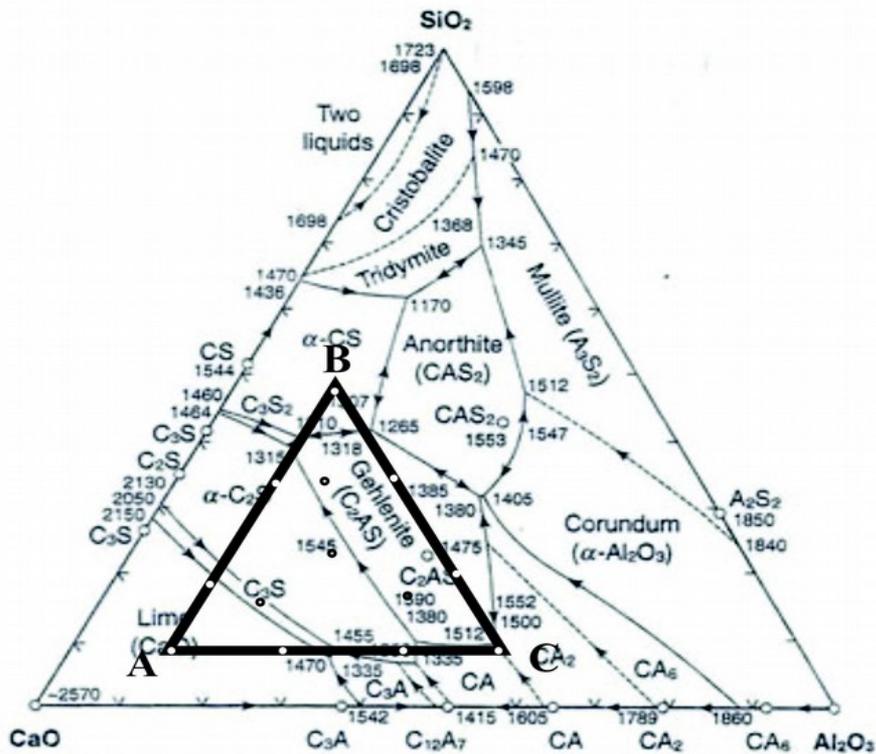
Опыт эксплуатации АКП показал, что помимо указанных свойств шлаков, обеспечивающих получение стали высокого качества, рафинировочные шлаки АКП:

- не должны оказывать разрушающее действие на футеровку АКП;
- обладать стабильной структурой, не склонной к самораспаду;
- по возможности обладать свойствами минеральных вяжущих веществ или щебня.



В агрегате печь-ковш металлургические процессы протекают в восстановительных условиях, при основности шлака, близкой к 3, поэтому футеровку агрегата печь-ковш выполняют из периклазо-графитовых огнеупоров.

Наиболее интенсивно периклазо-графитовая футеровка разрушается из-за химического воздействия. Наиболее сильное химическое воздействие на периклазо-графитовую футеровку оказывает рафинировочный шлак. Состав рафинировочного шлака зависит от типа выплавляемых сталей и типа используемого раскислителя. В случае раскисления стали Si и C, образуются рафинировочный шлаки со значительным содержанием  $\text{SiO}_2$  и основностью меньше 1, а при раскислении стали Al образуются высокоосновные шлаки с основностью около 3. При значительном содержании в шлаке  $\text{SiO}_2$  он разъедает футеровку за счет химического взаимодействия  $\text{SiO}_2$  шлака с MgO футеровки, а при высокой основности шлака за счет распада шлака, попавшего в трещины огнеупора.



Большинство работ, посвященных химическому воздействию шлаков на футеровку АКП, рассматривают влияние оксидного состава шлака и соотношение основных оксидов на стойкость футеровки. Нами изучалось влияние фазового состава рафинировочных шлаков на стойкость футеровки АКП в широком диапазоне фазового состава шлаков, охватывающем все случаи рафинирования стали. Исследования проводились 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  $\text{CaO}$  от 40 до 80 масс. %,  $\text{SiO}_2$  от 10 до 50 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 10 до 50 масс. %. Область проведения эксперимента приведена на рисунке в виде треугольника А-В-С на диаграмме состояния  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Рисунок Область А-В-С проведения эксперимента на фазовой диаграмме  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



Точке А на плане проведения эксперимента соответствовал химический состав модельного шлака, используемого в настоящее время на большинстве металлургических заводов в качестве рафинировочного.

Помимо основных оксидов шлаки содержали примесные оксиды, всегда присутствующие в рафинировочных шлаках – MgO, MnO, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Химический состав модельного шлака приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав модельного шлака

Наименование материала	Содержание в шлаке, масс. %					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO
Шлак рафинировочный модельный	65,4	14,0	3,4	0,5	9,6	0,4

Варьирование основных оксидов модельного шлака в соответствии с планом проведения эксперимента осуществлялось путем введения в модельный шлак кварцевого песка, содержащего 98,9 % SiO<sub>2</sub> и отходов производства вторичного алюминия (ОПВА). Химический состав ОПВА приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Химический состав ОПВА

Наименование материала	Содержание в ОПВА, масс. %			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>мет</sub>	NaCl+KCl+ NaF+KF+ Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
Отходы производства вторичного алюминия	20,0-75,0	1,0-10,0	5,0-20,0	5,0-20,0

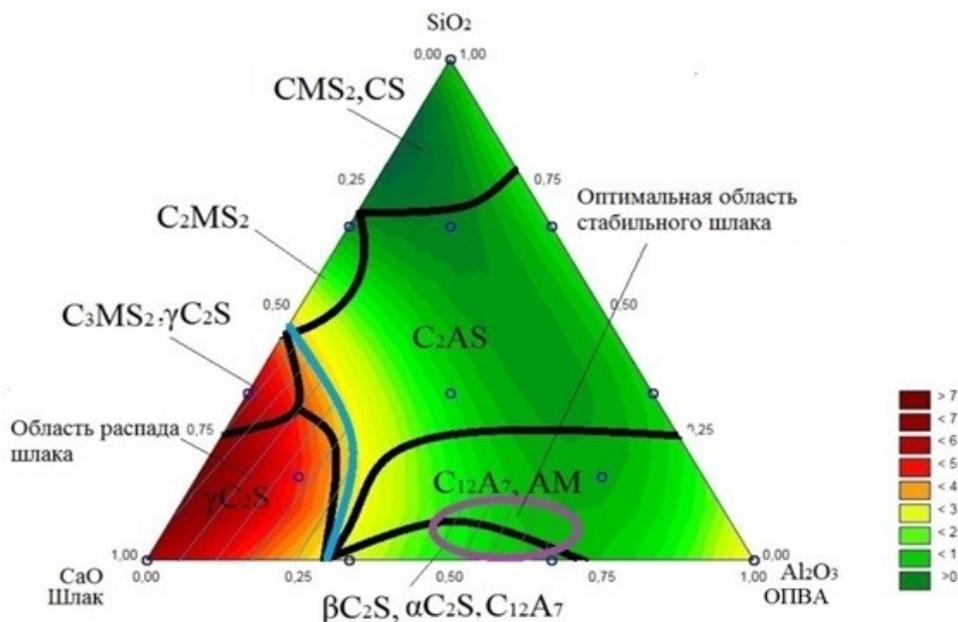


Рисунок - Изолинии функции отклика для вязкости шлака при температуре 1550 °С и области существования основных фаз шлака

В качестве функций отклика рассматривались вязкость шлака при температуре 1550 °С, и содержание фаз в шлаке. На рисунке представлены изолинии функции отклика для вязкости шлака при температуре 1550 °С в области факторного пространства и нанесенные на область факторного пространства области существования основных фаз шлака.

При значительном содержании в шлаке  $\text{SiO}_2$  образуются волластонит  $\text{CS}$  ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и диопсид  $\text{CMS}_2$  ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). С повышением основности в направлении  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  ( $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO}$ ) диопсид превращается сначала в окерманит  $\text{C}_2\text{MS}_2$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), а потом в мервинит  $\text{C}_3\text{MS}_2$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). При дальнейшем повышении



При повышении содержания в шлаке ОПВА ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в направлении  $A \rightarrow C$  происходит превращение  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  в  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и образование алюминатных фаз майенита  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и геленита  $\text{C}_2\text{AS}$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). В области с максимальным содержанием ОПВА ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образуется шпинель  $\text{MA}$  ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). При повышении содержания в шлаке  $\text{SiO}_2$  в направлении  $C \rightarrow B$  происходит распад шпинели  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием геленита  $\text{C}_2\text{AS}$  и выделением периклаза  $\text{MgO}$ . В центральной области факторного плана образуется в основном только геленит  $\text{C}_2\text{AS}$ . На границе областей существования основных фаз обнаружено незначительное содержание магний содержащих фаз, таких как метасиликат магния  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и монтчеллит  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и твердые растворы основных фаз с не стехиометрическим соотношением коэффициентов такие как магнезиальный

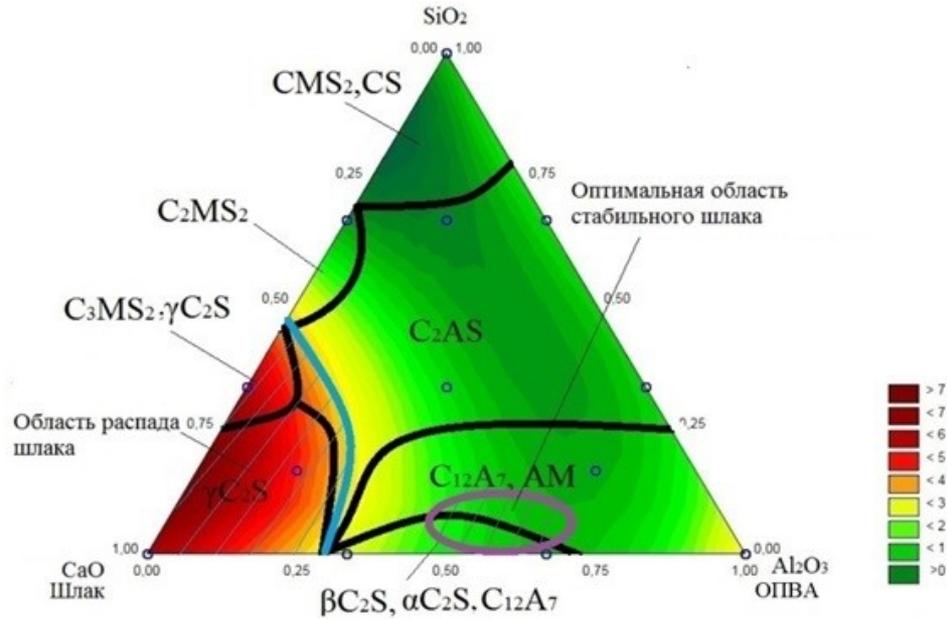
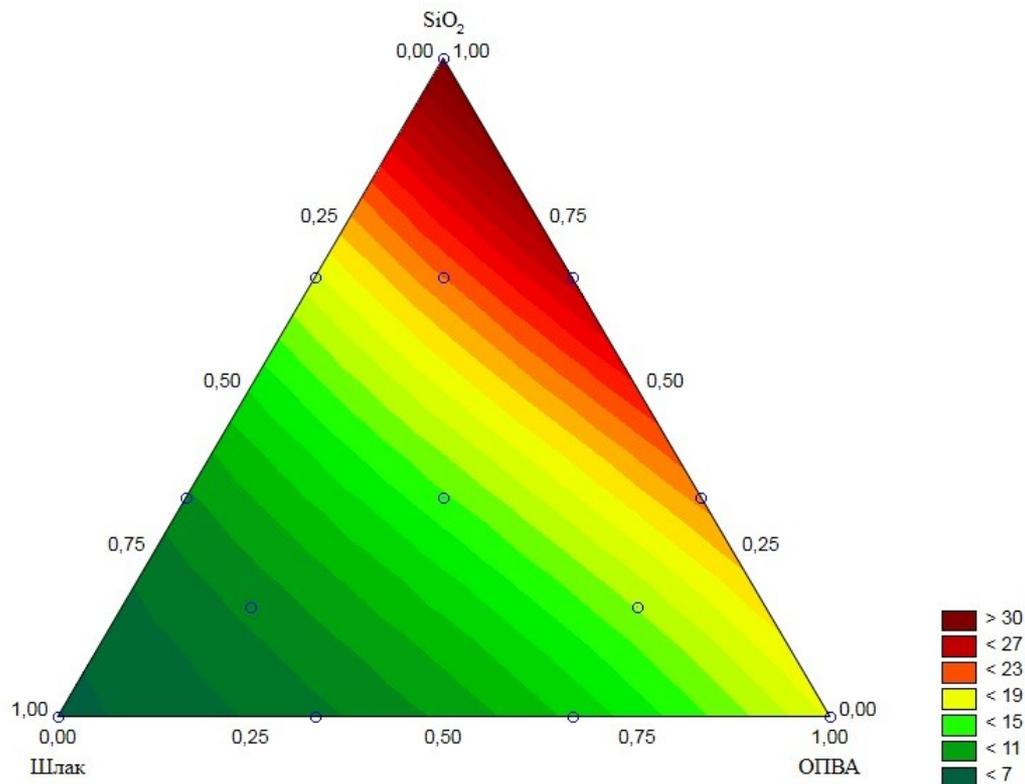


Рисунок - Изолинии функции отклика для вязкости шлака при температуре  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  и области существования основных фаз шлака



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

Концентрация  $MgO$  в шлаке является наиболее значимым фактором, определяющим стойкость периклазо-графитовой футеровки АКП, поэтому с использованием данных по химическому составу шлаков в каждой точке факторного плана, производился расчет концентрации насыщения  $MgO$  в шлаке по модели Охотцкого В.Б. с уточнением Бабенко А.А.

Визуализация результатов расчета  $MgO_{\text{нас}}$  в области факторного плана представлена на рисунке. Максимальное  $MgO_{\text{нас}}$  наблюдается в области с максимальным содержанием  $SiO_2$ .

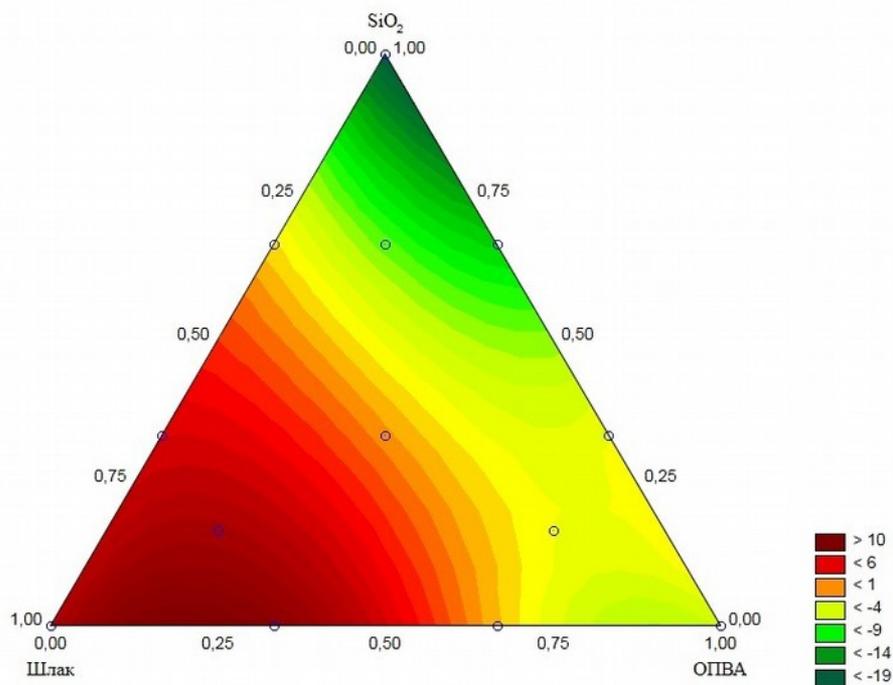
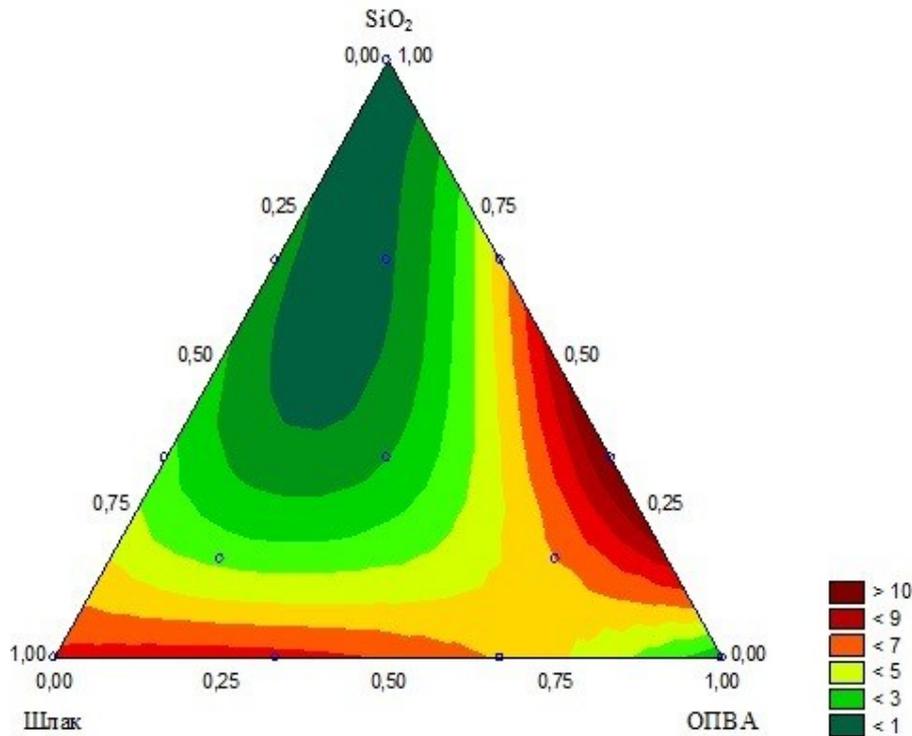


Рисунок - Результаты определения дефицита (избытка)  $dMgO$  области факторного плана, масс. %

Результаты определения дефицита (избытка)  $dMgO$  области факторного плана представлены на рисунке.

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  $CaSi_2$  и геленит  $C_2AS$ . В ряду магнийсодержащих силикатных фаз, обнаруженных в области факторного плана, диопсид  $CaSi_2$  имеет наибольшую мольную емкость по  $MgO$ , составляющую соответственно: диопсид  $CaSi_2$  - 18,6 %, окерманит  $C_2MS_2$  - 14,8%, и мервинит  $C_3MS_2$  - 12,3%, поэтому для достижения предельного мольного насыщения фазы по  $MgO$ , диопсид будет наиболее активно воздействовать на периклазографитовую футеровку, вызывая ее растворение и переход  $MgO$  в



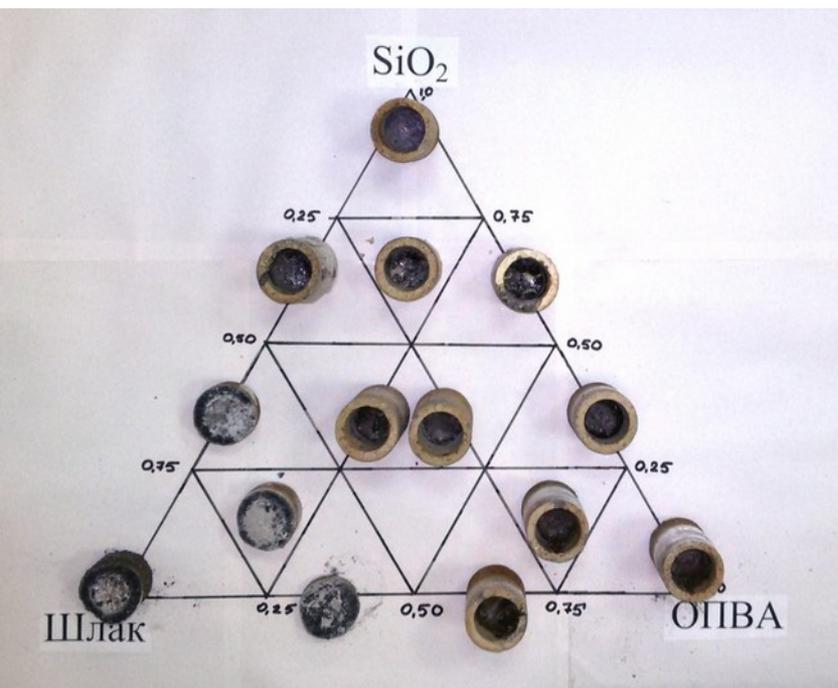
Данные по дефициту (избытку) MgO подтверждаются расчётами по содержанию в области факторного плана периклаза по результатам рентгенофазового анализа. Содержание периклаза в области факторного плана приведено на рисунке .

Рисунок - Содержание периклаза в области факторного плана

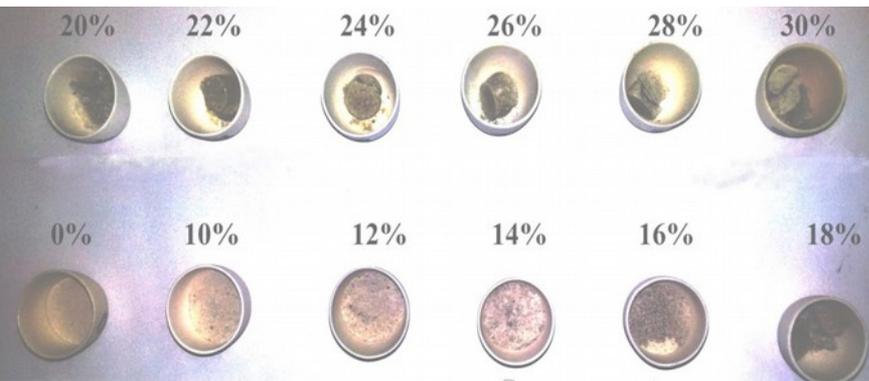


На рисунке показана зона взаимодействия периклазографитового тигля шлаком № 7 на основе диопсида.

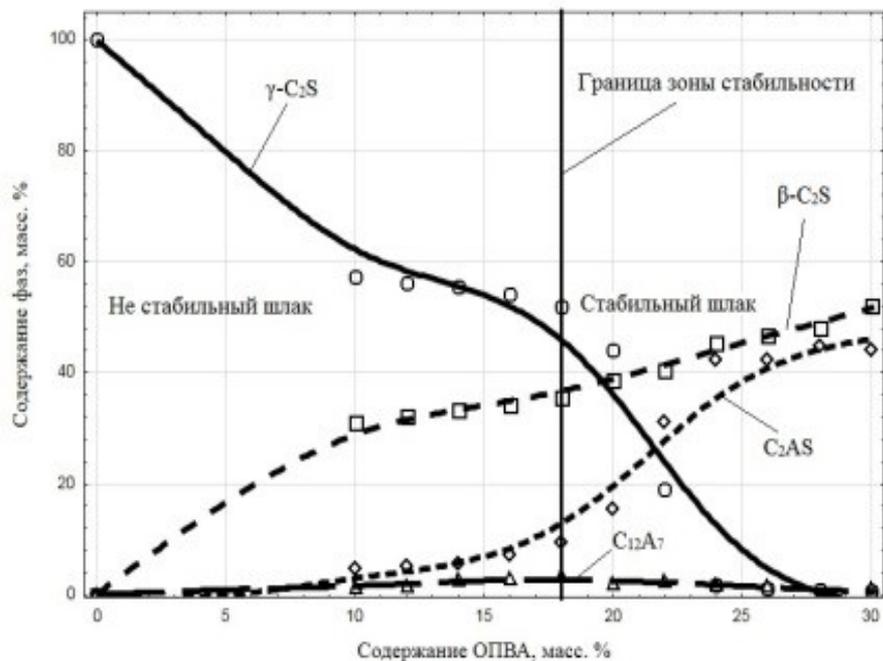
Рисунок - Зона разъедания периклазографитового тигля шлаком №7 на основе диопсида.



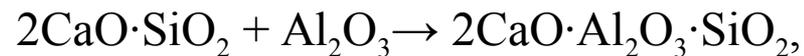
Другим наиболее значимым химическим фактором, оказывающим деструктивное воздействие шлака на футеровку АКП, по данным литературных источников, является не стабильная структура шлака. По результатам определения фазового состава шлаков (видно, что в области с повышенным содержанием CaO образуется значительное количество нестабильной низкотемпературной модификации белита – шеннонита  $\gamma\text{C}_2\text{S}$ ). На рисунке приведен общий вид тиглей со шлаком после охлаждения, расположенных на факторном пространстве в соответствии с планом проведения эксперимента. По данным, представленным на рисунке видно, что в области со значительным содержанием CaO, соответствующей образованию  $\gamma\text{C}_2\text{S}$ , шлак при охлаждении рассыпался и вызвал разрушение тиглей. По данным рисунка видно, что увеличение содержания ОПВА в шлаке, приводит к его стабилизации. Стабильный шлак не оказывает столь деструктивного воздействия на тигель, как не стабильный шлак.



Для выяснения механизма и границ стабилизации белита в шлаке АКП, в модельный шлак вводился 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 проводился эксперимент с чистым белитом, синтезированным при температуре 1400 °С из природных минералов и охлажденным вместе с печью. Приготовленные составы нагревались до температуры 1350 оС и охлаждались вместе с печью. На рисунке представлен общий вид тиглей с синтетическим белитом после термической обработки.



По результатам испытаний установлено, что шлак и синтетический белит начинают стабилизироваться при введении в шлак 18% ОПВА и при содержании ОПВА 22% и более, материалы становятся полностью стабильными. На рисунке представлены результаты количественного рентгенофазового анализа образцов синтетического белита, стабилизированного ОПВА. По результатам испытаний видно, что при полной стабилизации,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S исчезает за счет преобразования части белита в геленит по схеме



и стабилизации оставшегося белита в  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, при этом общее количество белита снижается со 100 до 55%, а содержание геленита повышается до 45%. Технология стабилизации шлака запатентована.



Рисунок - Перегородочные плиты

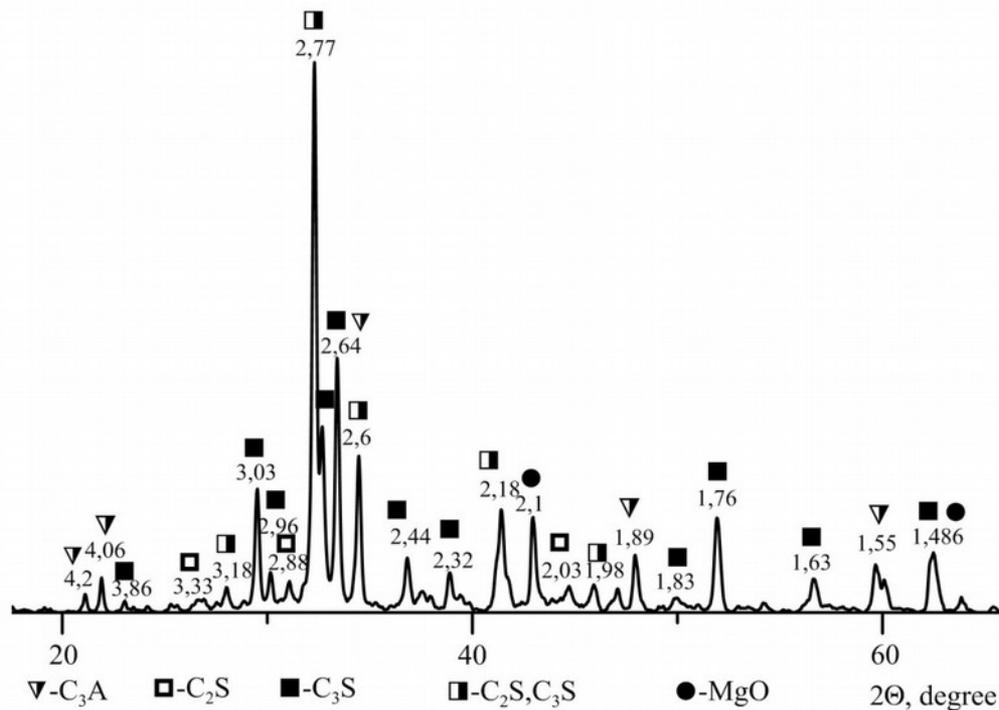


Рисунок – Фазовый состав клинкера, полученного из шлаков ДСП и АКП

В шлаке, получены фазы портландцементного клинкера в количестве :  
51,3% C<sub>3</sub>S, 30.1% C<sub>2</sub>S, 10.7% C<sub>3</sub>A, 3.8% MgO.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !**