

И. Д. Буга, А. И. Троцан*, Б. Ф. Белов*, О. В. Носоченко, В. В. Ивко

ОАО “Днепровский металлургический комбинат”, Днепродзержинск

* Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

ПРОЦЕССЫ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ ЖИДКОГО ПОЛУПРОДУКТА В КОНВЕРТЕРЕ И ПРИ КОВШОВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

Структуризация фосфатов кальция и первичного шлака при дефосфорации шихтовыми материалами жидкого полупродукта в конвертере. Сообщение 1

На базе построенной диаграммы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ выполнен анализ структурно-химического и наноструктурного состояний ионно-молекулярных комплексов и первичного конвертерного шлака. С помощью изучения стохастических металлургических систем исследован механизм дефосфорации жидкого полупродукта шихтовыми материалами. Определены расходные коэффициенты шихтовых материалов при загрузке, а также количество, состав и адсорбционная емкость конвертерного шлака.

Ключевые слова: структуризация, фосфаты кальция, шлак, конвертер.

На базі побудованої діаграми $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ виконано аналіз структурно-хімічного і наноструктурного стану іонно-молекулярних комплексів і первинного конвертерного шлаку. За допомогою вивчення стохастичних металургійних систем досліджувано механізм дефосфорації рідкого напівпродукту шихтовими матеріалами. Визначено видаткові коефіцієнти шихтових матеріалів при завантаженні, а також кількість, склад і адсорбційна ємкість конвертерного шлаку.

Ключові слова: структуризація, фосфати кальцію, шлак, конвертер.

The analysis structured-chemical and nanostructured condition of the ion-molecular complexes and primary converter of the slag on the base of the constructing diagram $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ is executed. By examination of the stochastic metallurgical systems the mechanism dephosphorization fluid semi-product burden materials is explored; the expense factors the burden material white loading, as well as amount, composition and adsorption capacity of converter slag are determined.

Keywords: structurization, phosphate calcium, slag, converter.

Процессы шлакообразования в результате химических и фазовых взаимодействий исходных компонентов присадочных материалов происходят при выплавке полупродукта в конвертере и последующем его рафинировании и доводке до марочного состава в сталеразливочном ковше. Присадочные материалы делят на шихтовые и добавочные. Шихтовые материалы (металлолом, чугун, известь и другие) используют для твердой (жидкой) завалки в плавильный агрегат и получения жидкого металла и шлака, добавочные (ферросплавы, лигатуры, шлакообразующие и другие) – для печной и ковшовой обработки жидкого металла и шлака.

В связи с этим целью настоящей работы являются комплексные исследования физико- и структурно-химических закономерностей шлакообразования и рафинирования железоуглеродистых расплавов на всех этапах поточной технологии получения конвертерной стали, включающих выплавку полупродукта, выпуск жидкого металла в сталеразливочный ковш и доводку стали до заданного марочного состава.

Комплексные физико- и структурно-химические исследования выполнены в рамках феноменологической теории строения жидких и твердых металлургических фаз по модели гармонических структур вещества (теория МГС-фаз, [1]).

Теория МГС-фаз включает:

– наноструктурный анализ исходных компонентов и промежуточных фаз металлургических (шлаковых и металлических) систем на основе квантово-механических параметров химических элементов, рассчитанных по теории радиально-орбитальной модели электронного строения атомов (теория POM-атом [2]);

– построение полигональных диаграмм состояния металлургических систем для жидких и твердых компонентов новым графо-аналитическим методом (ПДС-метод, [3]);

– анализ структурно-химического состояния исходных компонентов и промежуточных фаз (СХС-анализ), определяющий условия их образования (стехиометрический состав, температуры образования и плавления), области гомогенности и структуризации твердых и жидких растворов;

– стохастический анализ металлургических систем (СМС-анализ), раскрывающий механизм рафинирования железоуглеродистых расплавов.

В зависимости от концентраций в металле углерода (0,03-0,08 %) на повалке конвертера химический состав конечного шлака содержит следующие компоненты (%мас.): (33,3-46,2) CaO + (6,9-14,5) MgO + (13,0-22,7) SiO₂ + (10,0-22,3) FeO + (3-5) MnO + (1-2) Al₂O₃ + (0,05-0,10) S + (0,5-1,0) P₂O₅ при основности шлака CaO/SiO₂ = 1,7-3,4. Шлаковые компоненты вносятся в основном при завалке шихты, а также при окислении жидкого металла с целью его фришевания газообразным кислородом.

Основными минералами такого шлака [4] являются силикаты кальция, магния, железа и марганца из группы белита, алита, фаялита, тифроита, монтичелита, мервинита, окерманита, а также фосфаты кальция из группы витлокита и нагельшмидтита. Силикатные фазы относятся к тугоплавким компонентам, однако жидкотекучесть конвертерного шлака обусловлена оксидами железа и фосфора, образующих легкоплавкие химические соединения эвтектического типа.

Фосфор при окислении полупродукта переходит в силикатную известь плавильного шлака, в котором образует промежуточные фазы – фосфаты кальция, термическая и термодинамическая стабильность которых зависит от основности шлака.

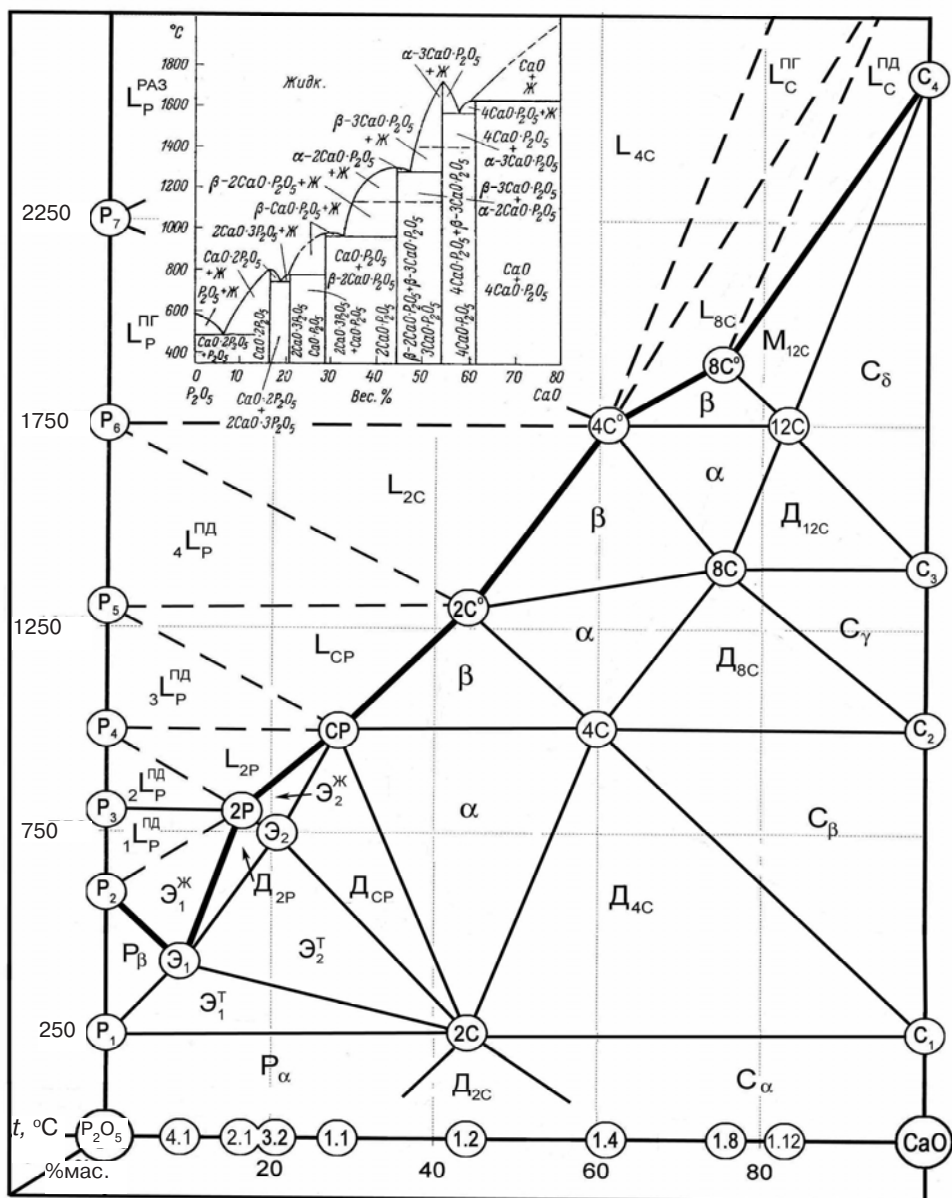
В связи с этим первым этапом комплексных физико- и структурно-химических исследований является построение полигональной диаграммы состояний во всем интервале жидких и твердых исходных компонентов и промежуточных фаз бинарной системы CaO-P₂O₅.

Полигональная диаграмма системы CaO-P₂O₅

Анализ структурно-химического состояния (СХС-анализ) промежуточных фаз в системе CaO-P₂O₅ проводится на бинарной полигональной диаграмме, построенной новым графо-аналитическим методом (ПДС-метод), во всем интервале концентраций жидких и твердых исходных компонентов. На классической диаграмме [5], представляющей собой диаграмму плавкости последовательного ряда фосфатов кальция CaO2P₂O₅ → 2CaO3P₂O₅ → CaOP₂O₅ → 2CaOP₂O₅ → 3CaOP₂O₅ → 4CaOP₂O₅, температуры их образования, области гомогенности твердых и жидких растворов неизвестны, также как и составы 5-ти эвтектических фаз, указанных на рисунке (вставка).

На рисунке показана полигональная диаграмма CaO-P₂O₅, геометрический образ которой определяется первичной промежуточной фазой, отличающейся минимальной температурой образования в твердом состоянии при 450 °С и конгруэнтной точкой плавления при 1300 °С. Стехиометрический состав первичной промежуточной фазы отвечает химическому соединению 2CaOP₂O₅, которое характеризуется минимальным числом частиц максимально плотно и симметрично упакованных в пространстве. Плотность упаковки структурных ячеек рассчитана из приведенной площади и объема полигональной (ПГЯ) и полиэдрической (ПДЯ) ячеек и представляет наноструктурные элементы жидких и твердых ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы), соответственно.

В табл.1 приведен наноструктурный анализ отдельных фосфатов кальция, энергетические и геометрические параметры которых рассчитаны из квантово-механических характеристик элементарных частиц трехкомпонентной системы Ca-O-P по теории POM-атома.



Полигональная диаграмма состояния системы P_2O_5 -CaO (вставка – классическая диаграмма [5])

ПГЯ СИМ-комплексов представляют собой центрально-симметричные относительно пентаоксида фосфора, замкнутые концевыми атомами кальция, полимерные двумерные сетки конечных размеров. ПДЯ СИМ-комплексов образуются спаренными ПГЯ при замыкании трехмерного пространства элементарного объема.

В табл. 2 приведена классификация и выполнен СХС-анализ системы CaO - P_2O_5 , включающий химические реакции образования промежуточных фаз в линейных квазибинарных системах, температуры их образования и плавления, область гомогенности твердых и жидких растворов, химический и стехиометрический составы.

Последовательный ряд промежуточных фаз включает восемь химических соединений, в том числе две эвтектические фазы:

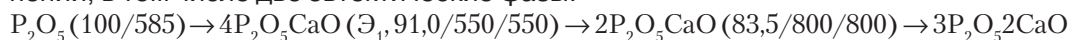
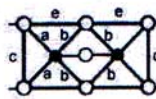
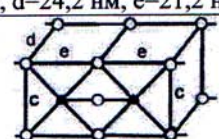

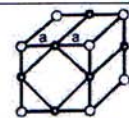
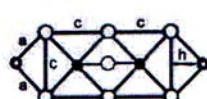
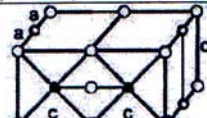
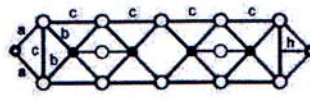
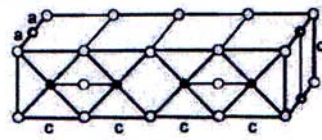
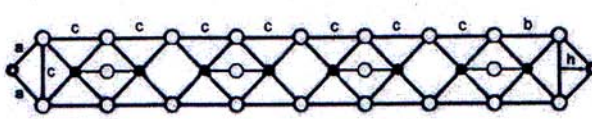
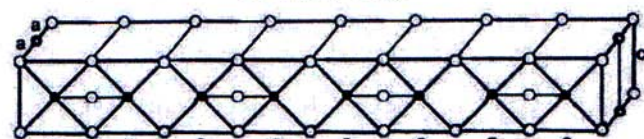


Таблица 1. Структуризация фосфатов кальция

Формульный состав		СИМ - комплексы (О - кислород, ● - кальций, ● - фосфор)	
Стехиометрический	Структурный	Структурные ячейки полигональные / полиэдрические	
P ₂ O ₅	(P ₂ O ₇) ⁴⁻	a=15,8 нм, b=13,8 нм, c=22,3 нм, d=24,2 нм, e=21,2 нм	
	(P ₄ O ₁₄) ⁴⁻	 N=9, S ₀ =110,5	 N=18, V ₀ =1288,2
CaO	(Ca ₄ O ₄) ⁰	a=15,4 нм, c=24,2 нм	
	(Ca ₈ O ₈) ⁰	 N=8, S ₀ =118,6	 N=16, V ₀ =1434,8
2CaOP ₂ O ₅	(Ca ₂ P ₂ O ₇) ⁰	a=15,4 нм, c=19,7 нм, h=10,6 нм	
	(Ca ₄ P ₄ O ₁₄) ⁰	 N=11, S ₀ =92,5	 N=22, V ₀ =1070,0
CaOP ₂ O ₅	(Ca ₂ P ₄ O ₁₂) ⁰	a=15,4 нм, b=13,8 нм, c=19,7 нм, h=10,6 нм	
	(Ca ₄ P ₈ O ₂₄) ⁰	 N=18, S ₀ =100,1	 N=36, V ₀ =1341,6
CaO ₂ P ₂ O ₅	(Ca ₂ P ₈ O ₂₂) ⁰	 N=32, S ₀ =104,4	
	(Ca ₄ P ₁₆ O ₄₄) ⁰	 N=64, V ₀ =1494,1	

(Э₂,79,2/750/750)→P₂O₅CaO (71,7/1000/1000)→P₂O₅2CaO (ППФ/55,9/250/1300)→P₂O₅4CaO (38,8/1000/1750)→P₂O₅8CaO (24,1/1500/1900)→P₂O₅12CaO (12,1/1750/-)→CaO (100/2600), где в скобках первые цифры обозначают содержания P₂O₅ (%мас.), вторые и третьи – температуры образования и плавления (t, °C). На горизонтальной оси диаграммы стехиометрический состав промежуточных фаз условно обозначен двухзначными числами, где первое число для P₂O₅, второе – CaO.

Жирная линия на диаграмме – линия ликвидуса, проведенная через сингулярные точки P₂→Э₁→2P→Э₂→CP→2C⁰→4C⁰→8C⁰→C₄, отвечающие температурам конгруэнтного плавления промежуточных фаз. Ниже ликвидуса сплошные линии (линии сольвуса) разделяют концентрационное поле диаграммы на области гомогенности

Таблица 2. Классификация системы СаО-Р₂О₅

Номер химического соединения	Линейные системы	Химические реакции	химические формулы	условные обозначения	Р ₂ О ₅ , %мас.	СаО/Р ₂ О ₅	Промежуточные фазы	
							образовани	Температура, °С плавления
1	СаО-Р ₂ О ₅	2СаО + Р ₂ О ₅ ↔ 2СаОР ₂ О ₅ 3(2СаОР ₂ О ₅) ↔ 2(СаОР ₂ О ₃) + 4СаОР ₂ О ₅	2СаОР ₂ О ₅	2С(2.1)	55,9	0,79	250 н.д.*	1300 1300
2	Р ₂ О ₅ - -2СаОР ₂ О ₅	7Р ₂ О ₅ + 2СаОР ₂ О ₅ ↔ 2(СаО4Р ₂ О ₅) СаО4Р ₂ О ₅ ↔ СаО2Р ₂ О ₅ + 2Р ₂ О ₅	СаО4Р ₂ О ₅	Э ₁ (1.4)	91,0	0,10	450 475	450 475
3	СаО4Р ₂ О ₅ - -2СаОР ₂ О ₅	4(СаО4Р ₂ О ₅) + (2СаОР ₂ О ₅) ↔ 7(2СаО3Р ₂ О ₅) 2СаО3Р ₂ О ₅ ↔ СаО2Р ₂ О ₅ + СаОР ₂ О ₅	2СаО3Р ₂ О ₅	Э ₂ (2.3)	79,2	0,26	750 750	750 750
4	СаО4Р ₂ О ₅ - -2СаО3Р ₂ О ₅	СаО4Р ₂ О ₅ + 2(2СаО3Р ₂ О ₅) ↔ 5(СаО2Р ₂ О ₅)	СаО2Р ₂ О ₅	2Р(1.2)	83,5	0,20	800 н.д.	800 800
5	2СаОР ₂ О ₅ - -2СаО3Р ₂ О ₅	2СаОР ₂ О ₅ + 2СаО3Р ₂ О ₅ ↔ 4(СаОР ₂ О ₅)	СаОР ₂ О ₅	СР(1.1)	71,7	0,39	1000 н.д.	1000 1000
6	2СаОР ₂ О ₅ -СаО	2СаОР ₂ О ₅ + 2СаО ↔ 4СаОР ₂ О ₅ 3(4СаОР ₂ О ₅) ↔ 2(2СаОР ₂ О ₅) + 8СаОР ₂ О ₅	4СаОР ₂ О ₅	(4.1)	38,8	1,58	1000 н.д.	1750 1600
7	СаО-4СаОР ₂ О ₅	4СаО + 4СаОР ₂ О ₅ ↔ 8СаОР ₂ О ₅ 2(8СаОР ₂ О ₅) ↔ 4СаОР ₂ О ₅ + 12СаОР ₂ О ₅	8СаОР ₂ О ₅	8С(8.1)	24,1	3,15	1400 н.д.	1900 н.д.
8	СаО-8СаОР ₂ О ₅	4СаО + 8СаОР ₂ О ₅ ↔ 12СаОР ₂ О ₅	12СаОР ₂ О ₅	12С(12.1)	17,4	4,7	1750 н.д.	н.д. н.д.

* н.д. - нет данных

твердых растворов, образующихся на базе химических соединений промежуточных фаз. Для сингулярных фаз, возникающих в твердом состоянии и имеющих конгруэнтную точку плавления, существуют три области существования в твердом состоянии: монокристаллическая фаза в двух модификациях (α и β) и двухструктурная модификация (диссипативная фаза – Д) выше и ниже температуры образования соответственно. Для промежуточных фаз, образующихся в твердом состоянии и плавящихся инконгруэнтно, существуют две области гомогенности – монокристаллическая (М) и дисструктурная (Д) выше и ниже температуры образования. Для чистых исходных компонентов между точками структурных превращений (полиморфные, политипные) существуют области монокристаллических модификаций (α , β , γ и т. д.).

В отличие от классической диаграммы над ликвидусом штриховые линии (линии ликвуса) разделяют области гомогенности жидких растворов, образующихся на базе сингулярных фаз – полиэдрическая жидкость, при перегревах – полигональная или разупорядоченная. Кроме того, из 5-ти эвтектик на ПДС сохранились две, состав которых отвечает химическому соединению $P_2O_5 \cdot 4CaO$, $3P_2O_5 \cdot 2CaO$ и сингулярная фаза $P_2O_5 \cdot 3CaO$ представлена как твердый раствор на базе первичной промежуточной фазы – $2CaO \cdot P_2O_5$.

Механизм дефосфорации жидкого полупродукта и структуризация первичного конверторного шлака

Металлургические процессы протекают в неравновесных условиях, что исключает применимость законов термодинамики и подчиняет их законам вероятности [6, 7] при реализации последовательного ряда необратимых структурно-химических реакций отдельных стадий взаимодействий компонентов металла и шлака в стохастических системах.

Анализ стохастических металлургических систем (СМС-анализ) из балансовых уравнений суммарных структурно-химических реакций позволяет определить расходные коэффициенты присадочных материалов, а также количество и состав шлаковой фазы, неметаллических включений.

При продувке (фришевании) металлической ванны газообразным кислородом окисляются примеси металлошихты (углерод, кремний, фосфор и другие) и железо, переходящие в шлаковую фазу. Пентаоксид фосфора в жидком состоянии существует в виде СИМ-комплекса $(P_2O_7)^{4-}$ из 9-ти частиц, полигональная ячейка которого представлена в виде открытой полимерной сетки с концевыми однозарядными анионами кислорода площадью $S_{\text{ПФ}} = 945,5 \text{ нм}^2$ и плотностью упаковки $S_0 = 110,5$ реакционноспособного для образования фосфатных фаз (см. табл. 1). При высокой основности шлака ($B \geq 2,0$) и температурах жидкого металла $\geq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ образуются и существуют ди-тетра-октафосфаты кальция (см. рисунок), которые определяют механизм шлакообразования и дефосфорации жидкого полупродукта в конвертере. Кроме того, на механизм рафинирования конверторного полупродукта влияют окисленность металла и шлака. Окисленность жидкого металла зависит от конечного содержания углерода и типа огнеупорной футеровки конвертора [8] и составляет 0,08-0,12 % кислорода в металле $[O]_{\text{Me}}$ при содержании серы 0,020-0,040 %. Окисленность шлака определяется содержанием FeO и MnO , сумма которых достигает 20-30 %.

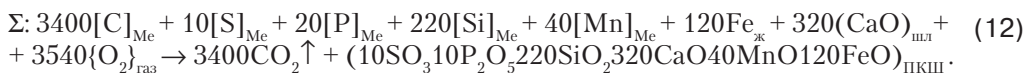
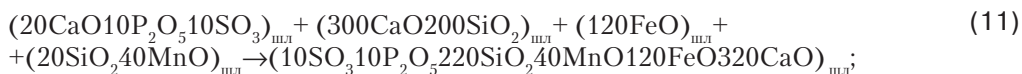
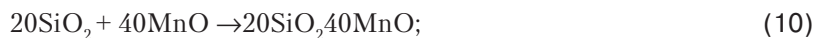
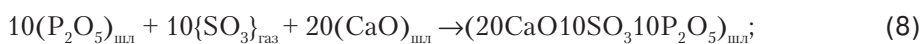
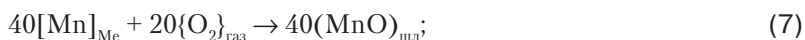
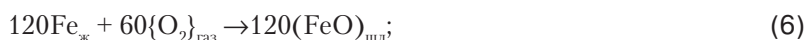
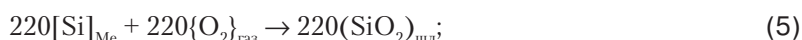
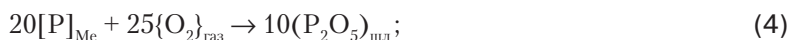
На этапе выплавки полупродукта в конвертере дефосфорация происходит самопроизвольно в связи с наличием необходимых и достаточных условий для окисления фосфора и перехода его в высокоосновной шлак с образованием термостойких фосфатов кальция.

Реакции шлакообразования, определяющие удельный расход извести, учитывают существование промежуточных фаз заданного состава на диаграммах состояния [9, 10] $CaO-SiO_2$, $CaO-MgO$ [5] и представленной ПДС $CaO-P_2O_5$.

При расплавлении металлошихты, содержащей (в %) 4,13 C; 0,6 Si; 0,5 Mn; 0,15 P и 0,03 S, на повалке конвертера в полупродукте остается (в %) 0,05 C; 0,05 Si; 0,005 P; 0,025 S и 0,1 Mn.

Получение и обработка расплава

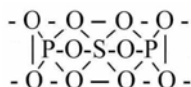
Механизм шлакообразования и дефосфорации описывается последовательным рядом следующих структурно-химических реакций:



Из уравнения (12) следует, что при фришевании металлошихты газообразным кислородом в количестве 113,3 кг/т окисляются примесные элементы, (кг/т): углерод (40,8), кремний (6,16), марганец (2,2), железо (6,72), сера (0,32) и фосфор (0,62), которые образуют первичный конвертерный шлак (ПКШ) в количестве 44,8 кг/т, содержащий (в %) 0,71 S; 3,2 пентаоксида фосфора (P_2O_5); 29,5 SiO_2 ; 40,0 CaO; 6,4 MnO и 19,3 FeO при основности $B = 1,36$ и $M = 1,90$.

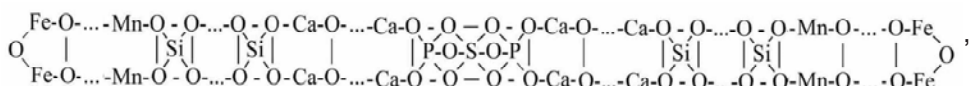
Масса металлошихты, следовательно, составляет 1073,6 и 17,9 кг/т CaO, что ниже нормативных расходов по заводским технологическим инструкциям и дает экономию металлошихты на 50-100 и 25-30 кг/т извести.

Приведенный состав ПКШ плотностью 3,6 г/см³ отвечает стехиометрической формуле: $SO_3P_2O_522SiO_232CaO4MnO12FeO$, фазовый состав которого включает (в %): 7,5 $2CaOSO_3P_2O_5$; 64,2 $2SiO_23CaO$; 9,0 $2SiO_24MnO$ и 19,3 FeO, где химические формулы отвечают минеральным фазам: фосфатангидрит двухкальциевый → ранкинит → ортосиликат марганца и вюстит. С повышением основности шлака появляются трех-четырёх-восьми кальциевые фосфат-ангидриды-нагельшмидтит, витлокит, гильгенштокит, томасит, стэдит, соответственно. Образование кальций-фосфат-ангидритов происходит на базе пентаоксида фосфора, стабилизированного ионом серы с зарядом +6, СИМ-комплекс которого представлен полигональной ячейкой вида $(SP_2O_{10})^{-4}$ из 13-ти частиц, расположенных в полимерной сетке длиной 58,7 нм, площадью 1162,3 нм² и плотностью упаковки $S_0 = 89,4$.



Получение и обработка расплава

Структурная формула ПКШ $SP_2Si_{22}Ca_{32}Mn_4Fe_{12}O_{100}$ отвечает полигональной ячейке (ПГЯ) СИМ-комплекса



состоящего из 173 частиц, расположенных в полимерную сетку длиной 1260 нм, площадью 28000 нм², плотностью упаковки $S_0 = 162,0$, центрально-симметричной относительно реакционно-активного сульфат-фосфатного отрицательно заряженного СИМ-комплекса $(SP_2O_{10})^{4-}$. Концевые атомы ПГЯ ПКШ замыкаются на кислород с железом.

Для повышения жидкотекучести шлака допускается замена 5-20 % извести на магнезит или доломит. При замене части извести на магнезию в количестве 6,8 % структурная формула первичного конвертерного шлака имеет вид $SP_2Si_{22}Ca_{24}Mg_8Mn_4Fe_{12}O_{100}$ с основностью 1,3 и адсорбционной емкостью по пентаоксиду фосфора $A_{P_2O_5} = 3,3\%$ ($A_p = 1,3\%$) и $A_s = 0,73\%$. Однако основность шлака не следует повышать более 2,0, так как при этом содержание извести оптимально для сохранения эвтектичности шлака-ранкинита и термически стабильного двухкальциевого фосфат-ангидрида, существующего в жидком состоянии при 1300-1750 °С.

Выводы

- Графо-аналитическим методом построена полигональная диаграмма состояний системы $CaO-P_2O_5$ во всем интервале твердых и жидких исходных компонентов.
- Проведен анализ структурно-химического состояния и наноструктурный анализ СИМ-комплексов фосфатов кальция и первичного конвертерного шлака.
- Выполнен стохастический анализ металлургических систем в процессах дефосфорации жидкого полупродукта шихтовыми материалами и определены количество, состав, адсорбционная емкость по фосфору и сере при оптимальной основности первичного конвертерного шлака, равного 1,2-1,8 из соотношения CaO/SiO_2 .



Список литературы

1. Белов Б. Ф., Троцан А. И., Харлашин П. С. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2002. – № 4. – С. 70-75.
2. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Там же. – 2002. – № 4. – С.60-63.
3. А. с. 2825 Украина. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко. – Оpubл. 14.03.2000.
4. Шелудяков Л. Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. – Алма-Ата: Наука, 1980. – 155 с.
5. Торопов Н. А., Борзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 255 с.
6. Казаков С.В. Кафедра металлургии стали МИСиИ: вчера, сегодня, завтра // Сталь. – 2005. – № 10. – С. 62-67.
7. Стомахин Ф. Я. О суммировании химических реакций и их термодинамических характеристик // Сталь. – 2006. – № 6. – С. 60-61.
8. Влияние огнеупорных материалов на окисленность жидкого железа / Б. Ф. Белов, И. А. Новохатский, О. П. Вольперт и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – № 1. – С. 57-70.
9. О строении силикатных шлаковых расплавов / Б. Ф. Белов, П. П. Харлашин, А. И. Троцан, П.С. Харлашин // Процессы литья. – 2003. – № 2. – С.18-22.
10. Полигональная диаграмма состояний металлургических шлаков тройной системы $FeO-SiO_2-CaO$ / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, Ф. С. Крейденко и др. // Там же. – 2006. – № 4. – С. 18-22.

Поступила 13.04.2010