

А.Ф. Хамхотько, Д.Н. Тогобицкая, П.И. Оторвин, Ю.М. Лихачев,  
В.С.Евглевский,

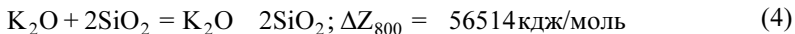
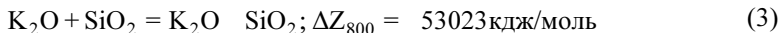
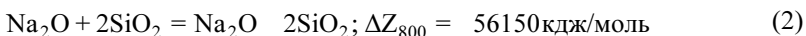
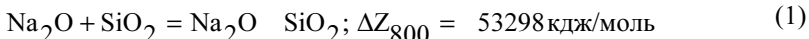
### РОЛЬ ЩЕЛОЧЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ.

Рассматривается проблема организации контроля полного химического анализа всех материалов аглодоменного производства от шихтовых компонентов до продуктов доменной плавки.

#### Постановка задачи.

Одной из важных задач в работе доменных печей в современных условиях является повышение стойкости футеровки шахты, лещади и горна. На основе изучения эксплуатации огнеупоров в кладке доменной печи и исследования футеровки после службы установлено, что одним из главных разрушающих факторов являются щелочи [1].

Каждый час из шихты доменной печи в восходящие газы выделяются сотни килограммов щелочей. Часть из них насыщает футеровку, в значительной степени изменяет физико–механические свойства и фазовый состав огнеупоров. Щелочные соединения (окислы, карбонаты, хлориды, сульфаты, сульфиты и др.) с 800<sup>0</sup>С начинают реагировать в газообразном состоянии с алюмосиликатными огнеупорами с образованием щелочных алюмосиликатов, например, по реакциям [2]:



В результате реакций (1)–(4) и других реакций происходит насыщение огнеупорной кладки щелочами, что приводит к разложению муллита и образованию стекла калиофилитового и нефелинового состава. Происходит значительное снижение огнеупорности, температуры деформации под нагрузкой, повышается смачивание огнеупоров и их коррозия первичными доменными шлаками [3].

В рабочей зоне огнеупора после службы в шахте печи присутствуют: лейцит ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), калиофилит ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), нефелин ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), акмит ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), сандин ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), а также карбонаты калия и натрия. Количество щелочных алюмосиликатов по высоте шахты и глубине кладки колеблется в широких пределах. Пробы огнеупора, отобранные из средней части

шахты, в меньшей степени насыщены легкоплавкими компонентами расплава по сравнению с огнеупорами из нижней части шахты.

При высоких температурах щелочные соединения могут восстанавливаться до чистых металлов, которые при взаимодействии с газами образуют карбонаты, бикарбонаты, цианиды, часть из которых уходит с газами, а другая часть реагирует с огнеупорами. В результате химической коррозии углеродистой футеровки металлоприемника в ней формируется хрупкий слой (рыхлая зона), насыщенный щелочами в комбинации с соединениями цинка. Этот слой под горячей поверхностью (изотерма 800<sup>0</sup>С) повышает напряжения в углеродистой футеровке, приводящие к ее разрушению [4].

Наряду с отрицательным влиянием щелочей на стойкость футеровки доменных печей возникает ряд других проблем щелочной агрессии, сформулированных в последних аналитических исследованиях [5, 6]. В частности, в работе [5] показано, что для эффективного удаления щелочей с конечным доменным шлаком и снижения их количества, циркулирующего в доменной печи, необходимо поддерживать основность шлака  $CaO/SiO_2$  на уровне 0,9–1,0. В условиях ОАО «Криворожсталь» при высоком содержании серы в шихтовых материалах длительная работа на таких кислых шлаках нереальна, поэтому на практике для частичного выведения щелочей из циркуляционного цикла применяют периодические промывки [6].

#### **Изложение основных материалов исследования.**

В свете изложенного актуальной являются прогнозная оценка влияния щелочей на свойства доменных шлаков. Для решения этой задачи нами была использована экспериментальная информация, накопленная в Банке данных «Металлургия».

В работе [7] исследовано влияние щелочей на вязкость и плавкость безжелезистых и железосодержащих синтетических шлаков, близких к первичным и конечным доменным шлакам. Состав безжелезистых шлаков находился в интервале (мас. %):  $CaO$ – 23,8–59,2;  $SiO_2$ – 35,9–63;  $K_2O$ – 0–16,6;  $Al_2O_3$ – 0–11;  $MgO$ – 2;  $MnO$ – 2;  $CaO/SiO_2$ – 0,5–1,52. Состав железосодержащих шлаков (мас. %):  $CaO$ – 16,3–46,5;  $SiO_2$ – 34,7–53,4;  $K_2O$ – 2,6–15,9;  $Al_2O_3$ – 4,1–5,3;  $FeO$ – 0–32,4;  $Fe_2O_3$ – 0–7,5;  $MgO$ – 2;  $MnO$ – 2;  $CaO/SiO_2$ – 0,5–1,16. В качестве щелочного компонента взята окись калия, так как изучение химического состава показало, что она является преобладающим компонентом натуральных первичных шлаков, извлеченных из распара и заплечиков доменных печей при выплавке литейного и перепельного чугунов.

Авторами работы [7] установлено, что  $K_2O$  снижает вязкость и температуру кристаллизации как кислых, так и основных безглиноземистых шлаков, причем более сильное влияние оказывают первые 3%  $K_2O$ . Увеличение содержания  $K_2O$  в глиноземистых шлаках с 5–10%  $Al_2O_3$ , что соответствует шлакам заводов Украины, снижает вязкость и температуру

кристаллизации только кислых шлаков и повышает значения этих свойств в основных шлаках. Увеличение содержания  $K_2O$  до 16% снижает вязкость и температуру кристаллизации железосодержащих первичных шлаков во всем изученном диапазоне  $CaO/SiO_2$ .

Нами проанализированы экспериментальные данные, полученные в работе [7], с позиций модели упорядоченной структуры оксидных шлаковых расплавов [8] и получены уравнения для прогнозирования вязкости при любой температуре от 1300<sup>0</sup>C до 1500<sup>0</sup>C и температуры кристаллизации, соответствующей вязкости 6 Па·с, в вышеуказанном диапазоне составов.

#### Безжелезистые шлаки.

Температура кристаллизации, <sup>0</sup>C:

$$T_{кр} = 735 \quad 13,438K_2O \quad 48,91\Delta 8 + 772,75\rho \quad (5)$$

$$r = 0,54; \quad \mu = 6,0; \quad S_{кв} = 5.3\%$$

Вязкость, Па·с:

$$\lg \eta = 33,564 \quad 0,01088\Delta, \quad 108,3326\rho + 76,1583\rho^2 + 7,1753(1000/T) \quad (6)$$

$$r = 0,7; \quad \mu = 18,7; \quad S_{кв} = 23\%$$

где  $K_2O$ , % – содержание  $K_2O$  в шлаке,

$\Delta$ е – химический эквивалент шлака,

$\rho$  – стехиометрия шлака,

$T$ , <sup>0</sup>C – температура шлака.

#### Железосодержащие шлаки

Температура кристаллизации, <sup>0</sup>C:

$$T_{кр} = 1618 \quad 5,25(FeO + Fe_2O_3) + 45,39\Delta 5 \quad 214,76\rho \quad (7)$$

$$r = 0,87; \quad \mu = 17,2; \quad S_{кв} = 3,5\%$$

Вязкость, Па·с:

$$\lg \eta = 0,5438 \quad 0,02384 \quad (FeO + Fe_2O_3) \quad 0,3388 \quad \Delta e \quad 2,2064 \quad \rho + \quad (8) \\ + 4,4247 \quad (1000/T) \quad r = 0,86; \quad \mu = 29,9; \quad S_{кв} = 23\%$$

Попытка использования  $K_2O$  в количестве до 23% для разжижения безмагнезиальных высокоглиноземистых ( $Al_2O_3=15-17,5\%$ ) первичных шлаков оказалась бесперспективной [9]. Повышение вязкости и температуры кристаллизации при введении в шлаки  $K_2O$  наблюдалось во всем диапазоне  $CaO/SiO_2$  от 0,21 до 1,35.

Существенный интерес представляют экспериментальные данные, изложенные в работе [10]. Диапазон изученных синтетических составов практически полностью охватывает доменные шлаки заводов Украины с повышенной основностью  $CaO/SiO_2$ – 1,07–1,57 (масс.%):  $CaO$ – 48–57;  $SiO_2$ – 36–45;  $Na_2$ – 0–9;  $Al_2O_3$ – 5–14;  $MgO$ – 2–11.

В качестве щелочного компонента авторами принята окись натрия с содержанием до 9%, причем ее влияние на свойства шлаков изучали симплексно–решеточным методом планирования, так что четко обозначилась

роль каждого компонента шлака во взаимосвязи с другими компонентами на формирование уровня свойств.

Установлено, что в изученном диапазоне составов  $Na_2O$  снижает вязкость и температуру плавления шлаков при любой основности как при введении взамен  $MgO$ , так и взамен  $Al_2O_3$ . Аналогично  $K_2O$  [7] более сильное влияние оказывают первые 3% окиси натрия. Так, ориентировочно каждый процент  $Na_2O$  до 3% взамен  $MgO$  или  $Al_2O_3$  снижает вязкость исходных бесщелочных шлаков в диапазоне  $CaO/SiO_2$  от 1,14 до 1,5 на 15% и температуру плавления – на 1,5%.

Нами проанализированы экспериментальные данные [10] с вышеизложенных позиций и получены прогнозные уравнения:

Температура плавления,  $^{\circ}C$ :

$$T_{пл} = 300 - 18,3413 Na_2O + 102,0245 \Delta e + 2619,578 p \quad (9)$$

$$r = 0,85; \mu = 19,5; S_{кв} = 1,9\%$$

Вязкость, Па·с:

$$\lg \eta = 14,5403 + 0,9962\Delta, + 16,8907p - 4,401p^2 + 10,0319(1000/T) \quad (10)$$

$$r = 0,91; \mu = 78,2; S_{кв} = 17,7\%$$

где  $Na_2O$ , % – содержание  $Na_2O$  в шлаке в диапазоне 0–9%;  $T$ ,  $^{\circ}C$  – температура в диапазоне 1400–1600 $^{\circ}C$ ;  $T_{пл}$  – температура плавления шлака, определенная на высокотемпературном микроскопе МНО–2.

Японскими исследователями изучено влияние  $Na_2O$  на свойства безмагнезиального кислого шлака ( $CaO/SiO_2=0,854$ ;  $Al_2O_3=11\%$ ) [11]. Окись натрия вводили в шлак в количестве до 12,5% при сохранении постоянным соотношения основных компонентов и установили ее разжижающее действие во всем изученном диапазоне. Однако, как и в других аналогичных исследованиях, наибольший эффект был достигнут при добавлении первых 3%  $Na_2O$ . В частности, каждый процент  $Na_2O$  снизил вязкость примерно на 11,4% в диапазоне температур 1450–1350 $^{\circ}C$  и на 0,7% – температуру кристаллизации, соответствующую вязкости 4 Па·с.

Результаты исследования обобщены нами в виде прогнозных уравнений:

Температура кристаллизации,  $^{\circ}C$ :

$$T_{кр} = 1424 + 32,58\Delta - 464,44p \quad r = 0,996; \mu = 190; S_{кв} 0,29\% \quad (11)$$

Вязкость, Па·с:

$$\lg \eta = 107,1204 + 2,6723\Delta, + 283,7617p - 182,4036p^2 + 8,6207(1000/T) \quad r = 0,994; \mu = 291; S_{кв} = 3\% \quad (12)$$

В реальных доменных шлаках содержится до 0,5% окислов щелочных металлов, преимущественно в виде  $K_2O$ . Поэтому при обстоятельном изучении свойств синтетических шлаков, близких к реальным доменным шлакам заводов Украины, Нестеренко С.В. с соавторами вводил в их состав 0,5%  $K_2O$  [12, 13].

Анализ этих экспериментальных данных в сочетании со свойствами бесщелочных шлаков подтвердил эффективность разжижающего воздействия малых добавок оксидов щелочных металлов. Так, в пересчете на 1% исследованная авторами работ [12, 13] добавка 0,5%  $K_2O$  снижает вязкость конечных доменных шлаков в широком диапазоне составов в среднем на 45%, что в 3–4 раза выше, чем по данным [10, 11].

С учетом стехиометрии  $p$ , отражающей химический состав шлаков, нами получено уравнение для более точного расчета градиента вязкости  $\Delta\eta$ , %/‰ $K_2O$ :

$$\Delta\eta = 590,36p - 461,69 \quad r = 0,837; \quad \mu = 6,1; \quad S_{\text{кв}} 9,9\% \quad (13)$$

Таким образом, исследованиями разных авторов показано существенное разжижающее действие щелочных окислов на конечные и, особенно, первичные железосодержащие доменные шлаки.

Наиболее эффективно снижают вязкость и температуру плавления первые порции щелочных окислов в доменных шлаках особенно до 0,5% и вплоть до 3%, затем разжижающее действие несколько снижается.

Оксид натрия оказывает более сильное разжижающее воздействие на шлаки различной основности, чем оксид калия, что может быть объяснено различием размеров ионных радиусов натрия (0,98 ангстрема) и калия (1,33 ангстрема).

### **Заключение.**

Существенная роль малых добавок оксидов щелочных металлов в формировании свойств доменных шлаков свидетельствует о полной неприемлемости использования существующих фондов экспериментальных данных о свойствах синтетических бесщелочных шлаков для разработки прогнозных моделей свойств реальных металлургических шлаков, содержащих даже минимальные количества оксидов щелочных металлов.

Для прогнозной оценки свойств щелочесодержащих реальных первичных и конечных доменных шлаков целесообразно использовать уравнения (5)–(8) и (13). Однако следует иметь в виду, что в практике доменного производства анализы шихтовых материалов и реальных шлаков на содержание щелочных оксидов, как правило, не производятся, что является существенным препятствием для повышения точности прогнозов. В связи с этим актуальной является проблема организации контроля полного химического анализа всех материалов аглодоменного производства от шихтовых компонентов до продуктов доменной плавки.

1. *Питак Н.В.* Основные причины износа огнеупоров в шахте доменной печи и пути повышения их стойкости // Огнеупоры. – 1980. – №4. – С.41–45.
2. *Сорокин И.Н., Фрейденберг А.С.* Механизм коррозии алюмосиликатных материалов первичным доменным шлаком // Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками (Сборник трудов ГИО). – Ленинград. – 1981. – С.36–39.

3. *Питак Н.В., Шуляк Р.С., Жукова З.Д.* Некоторые факторы, определяющие стойкость шахт доменных печей // Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками (Сборник трудов ГИО). – Ленинград. – 1978. – С.16– 21.
4. *Выбор футеровки лещади и горна ДП№4 ММК / В.Л. Терентьев, В.Г.Овсянников, А.Н.Никифоров и др. //* ОАО «Черметинформация». Бюллетень «Черная металлургия». – 2004. – №10. – С.42– 45.
5. *Гладков Н.А., Николаев С.А., Будник Л.Г.* Влияние щелочей на процесс доменной плавки // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – №2. – С.12– 14.
6. *Проблемы щелочной агрессии в доменном производстве / Г.И.Орел, П.И.Оторвин, Г.П.Костенко и др. // Труды Междунар. конф. «Теория и практика производства чугуна». – Кривой Рог. – 2004. – С.263–266.*
7. *К исследованию вязкости первичных доменных шлаков / Н.Л.Жило, А.В.Руднева, Г.А. Соколов, Л.М.Цылев //*Изв. АН СССР. ОТН. – 1957. – №2. – С.27–35.
8. *Приходько Э.В., Хамхотько А.Ф., Тогобицкая Д.Н.* Строение и физико– химические свойства металлургических шлаковых расплавов. – М.: Экспресс информация / ин– т «Черметинформация». – 1983. – 21 с.
9. *Влияние окиси калия на вязкость расплавов системы извесь– глинозем– кремнезем, соответствующей составам первичных доменных шлаков / И.И.Гультяй, Н.Л.Жило А.В.Руднева и др. // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. – 1959. – №2. – С.3– 7.*
10. *Разработка математической модели зависимости свойств шлаков пятикомпонентной системы  $CaO-SiO_2-MgO-Na_2O-Al_2O_3$  от изменения их состава / П.К.Бондаренко, В.Х. Кацман, В.И.Котов и др. // ДМетИ. – Деп. №1581– ЧМ. – 09.04.1982 в Черметинформации. – 26с.*
11. *Като, Минова.* Физические свойства шлаков при высоких температурах. Ч.2. Влияние добавок окиси натрия и кремнийфторида натрия на вязкость и электропроводность шлака  $CaO$  (41)–  $SiO_2$  (48)–  $Al_2O_3$  (11) // Нагоя коге гидзюцу сикэнсе хоккоку. – 1972. – т.21. – №11. – С.314– 321.
12. *Нестеренко С.В.* Исследование вязкости и плавкости синтетических доменных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – №2. – С.38–42.
13. *Нестеренко С.В., Хоменко В.М.* Изучение физических свойств шлаков системы  $CaO-MgO-SiO_2-5\%Al_2O_3$  с добавками 2%S; 1%MnO; 1%FeO и 0,5%K<sub>2</sub>O //Изв. АН СССР. Металлы. – 1982. – №5. – С. 48– 52.

*Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Э.В.Приходько*