

**Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Д.А.Степаненко**

**ОЦЕНКА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КОНЕЧНЫХ ДОМЕННЫХ  
ШЛАКОВ В СЫРЬЕВЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ  
ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ ЗАВОДОВ УКРАИНЫ**

Целью работы является оценка кристаллизационной способности и минералогического состава конечных доменных шлаков, характерных для шихтовых и технологических условий доменных печей Украины. Проведен анализ шлакового режима ДП №9 ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», исследовано количество выделяющейся твердой фазы при охлаждении доменного шлака, максимальная скорость его кристаллизации. По комплексу свойств, характеризующих кристаллизационную способность шлака, вязкость и серопоглотительную способность, обоснован его оптимальный состав.

**доменные печи, доменные шлаки, шлаковый режим, минералогический состав, кристаллизация, вязкость**

**Современное состояние вопроса.** Доменный шлак, как и многие другие шлаки, участвующие в процессах черной металлургии, а именно его состав, химическая активность, температура плавления, вязкость и другие свойства в значительной мере определяют качество выплавляемого чугуна, интенсивность плавки, ровность хода доменной печи и тем самым оказывает влияние на расход кокса и других энергоносителей. В то же время доменный шлак, помимо своих первостепенных задач, выполняемых в процессе доменной плавки, является богатейшим сырьевым источником для получения строительных материалов. Из огненно-жидких медленно охлажденных доменных шлаков можно получить бутовый камень, щебень для бетона и дорожного строительства, легкий заполнитель для изготовления сборных железобетонных конструкций и крупноблочного строительства, дорожную брусчатку, а из быстро охлажденных – ценнейший полуфабрикат для цементной промышленности и для изготовления обычных и активированных шлакобетонов, а также другие дешевые и высококачественные строительные материалы [1]. Также доменные шлаки используют при получении шлакоситаллов – стеклокристаллических материалов, получаемых управляемой катализируемой кристаллизацией стекол, сваренных на основе металлургических, топливных и др. шлаков, минерального и синтетического сырья. Они характеризуются высокой химической устойчивостью и стойкостью к истиранию. Изделия из шлакоситаллов применяются в строительстве, химической, горнорудной и других отраслях промышленности для защиты строительных конструкций и оборудования от коррозии и абразивного износа [2].

В связи со значимостью доменного шлака в процессе производства чугуна, а также при его использовании в строительстве, технике и хими-

ческой промышленности очень важным является изучение его кристаллизационной способности и факторов, оказывающих на нее влияние. Эти знания позволят усовершенствовать технологии, в которых важную роль отводят шлаку и расширить область его применения.

**Целью настоящей работы** является расчет параметров и оценка кристаллизационной способности и минералогического состава конечных доменных шлаков в интервале температур солидус ( $T_c$ ) – ликвидус ( $T_l$ ), характерных для шихтовых и технологических условий доменных печей Украины.

**Изложение основных материалов исследования.** Основными параметрами, характеризующими кристаллизационную способность доменных шлаков являются температуры ликвидус ( $T_l$ ) и солидус ( $T_c$ ), скорость кристаллизации, количество выделяющейся в интервале  $T_l - T_c$  гетерогенной микрокристаллической фазы, ее минералогический состав. В данной работе в дополнение к ранее разработанным и внедренным нами в доменных цехах ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» системам прогнозирования и управления шлаковым режимом доменной плавки [3] выполнено исследование, выбор методик, разработка алгоритмического и программного обеспечения оценки влияния микрогетерогенности на свойства конечных доменных шлаков. Основой для исследований явилась созданная в ИЧМ в рамках банка данных «Металлургия» база данных «Шлак» о свойствах металлургических шлаков [4].

Для определения температурного диапазона перехода шлака из жидкого состояния в твердое пользуются вискозиметрическими данными. Васильев В.Е. предложил считать температурой ликвидус температуру достижения шлаком вязкости 1 Па·с [5]. Близкую к этому значению величину вязкости 0,8 Па·с рекомендуют авторы работы [6]. Однако более обоснованным, на наш взгляд, за температуру начала кристаллизации шлака ( $T_l$ ) следует принимать перелом, соответствующий на графике  $\lg \eta = f(1/T)$  самой высокой температуре [7].

При перегреве шлакового расплава выше  $T_l$  его структуру можно трактовать как разупорядоченную гомогенную. Тогда появление при охлаждении расплава ниже  $T_l$  упорядоченных группировок соответствует образованию в гомогенном расплаве твердых частиц, и расплав становится микрогетерогенным. Обычно температурная зависимость вязкости в координатах  $\eta - T$  (рис.1) состоит из линейного высокотемпературного и экспоненциального низкотемпературного участков. Точка перехода одного участка в другой соответствует  $T_l$ , а экстраполяция линейного участка в область низких температур вплоть до  $T_c$  дает гипотетическую температурную зависимость вязкости гомогенного расплава ( $\eta_o$ ).

Учитывая изложенное, с привлечением экстраполяционного метода и соотношений, представленных в [8, 9], получим

$$\varphi_{мв.} = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $\varphi_{мв.}$ , % – объемная доля микрогетерогенной фазы расплава,  $\eta_o$  и  $\eta$  – вязкость соответственно гомогенного и гетерогенного расплава.

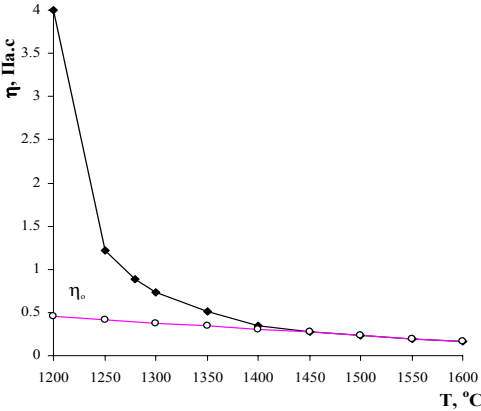


Рис.1. Вязкость шлага в координатах  $\eta - T$

Полученное уравнение (1) позволяет по вискозиметрическим характеристикам шлаков определить количество выделяющейся микрогетерогенной фазы в температурном диапазоне  $T_{л} - T_{с}$ .

Для полной оценки кристаллизационной способности шлаков наряду с величинами  $T_{л}$ ,  $T_{с}$  и  $\varphi_{мв.}$  важно знать скорость их кристаллизации, которая определяет характер кривой вязкости ниже  $T_{л}$ , и минералогический состав.

С позиций теории направленной химической связи, разработанной Приходько Э.В. [10], были проанализированы данные, определенные методом закалки, опубликованные в работах Кручинина Ю.Д. с соавторами о кристаллизационной способности синтетических [11] и натуральных [12] доменных шлаков и получены уравнения:

$$\lg V_{\max} = -28,424 - 0,618 \cdot \Delta e + 42,388 \cdot \rho \quad (2)$$

$$R = 0,87; \quad \mu = 26,4; \quad S_{ост.} = 12,9\%$$

$$T_{л} = -523,3 + 72,984 \cdot \Delta e + 3390,435 \cdot \rho \quad (3)$$

$$R = 0,85; \quad \mu = 24,1; \quad S_{ост.} = 1,8\%,$$

где  $V_{\max}$ , мк/мин – максимальная линейная скорость кристаллизации;  $T_{л}$ , К – температура ликвидус;  $\Delta e$  и  $\rho$  – химический эквивалент и стехиометрия шлака соответственно [8],  $R$  – коэффициент корреляции;  $\mu$  – критерий надежности;  $S_{ост.}$  – остаточное среднеквадратичное отклонение.

Расчетные величины  $T_{л}$  по уравнению (3), идентичны таковым, полученным из графиков зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$  [13].

Для расчета нормативного минералогического состава шлаков доменных цехов комбината нами в соответствии с рекомендациями, изложен-

ными в работах [5,7], разработано соответствующее алгоритмическое и программное обеспечение.

Основными минералами доменных шлаков, кристаллизующимися в процессе охлаждения, являются мелилит, волластонит –  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $T_n = 1544^\circ\text{C}$ ), ларнит –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $T_n = 2130^\circ\text{C}$ ). Кроме того, образуются силикаты железа и марганца и сульфиды кальция, магния, железа, марганца. Содержание мелилита является преобладающим (более 55 %). Он представляет собой твердый раствор окерманита  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_n = 1454^\circ\text{C}$ ) и геленита  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  ( $T_n = 1590^\circ\text{C}$ ), диаграмма состояния которого показана на рис.2.

Из рис.2 следует, что наименьшая температура кристаллизации мелилита соответствует около 70% окерманита в его составе, т.е. минерала, содержащего  $\text{MgO}$  и 30% геленита, содержащего  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . А это, в свою очередь, предполагает соотношение в шлаке  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} \approx 1,1$ , аналогичное предложенным нами ранее величинам в рекомендациях по оптимизации шлакового режима доменной плавки с целью повышения качества чугуна [14].

В соответствии с температурами кристаллизации минералов в процессе охлаждения доменных шлаков при  $T_n$  первой микрогетерогенной фазой выпадает ларнит, затем начинают выделяться микрокристаллы волластонита, затем мелилита. Соотношение этих фаз определяется химическим составом шлаков.

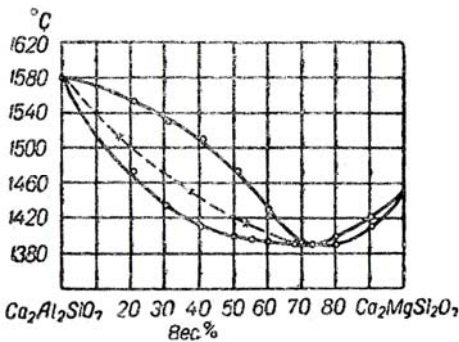


Рис.2. Диаграмма состояния системы окерманит – геленит

В рамках настоящего исследования нами выполнен анализ шлакового режима ДП №9 ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в изменяющихся шихтовых условиях за 2005 г. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл.1, высокоосновные шлаки с  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,23$  гарантировано обеспечивают высокую степень десульфурации чугуна ( $0,011 < [\text{S}] < 0,026$ ;  $C_s = 26,8$ ) за счет высокого перегрева ( $0,72 < [\text{Si}] < 2,29$ ;  $\Delta H = 1870$  кДж/кг). Однако такие шлаки являются тугоплавкими. Они содержат высокое количество тугоплавкого минерала ларнита, кристаллизующегося с большой скоростью сразу же по достижении  $T_n$  в коротком температурном интервале, что существенно снижает стабильность шлака, требует его перегрева и повышения расхода кокса. Низкоосновные шлаки ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,1$ ) являются самыми легкоплавкими и маловязкими, и имеют

низкую склонность к кристаллизации, а, следовательно, высокую стабильность. Работа на таких шлаках обеспечивает снижение расхода кокса. Однако их серопоглотительная способность понижена, а низкая вязкость повышает склонность к агрессивному взаимодействию с футеровкой печи.

Таблица 1. Анализ кристаллизационной способности доменных шлаков ДП №9 в различных диапазонах основности ( в скобках приведены средние значения)

Показатели	CaO/SiO <sub>2</sub> >1,23	1,19<CaO/SiO <sub>2</sub> <1,23	CaO/SiO <sub>2</sub> <1,1
Чугун			
[Si], %	0,72–2,29 (1,24)	0,43–1,06 (0,69)	0,31–0,95 (0,62)
[S], %	0,011–0,026 (0,015)	0,019–0,040 (0,025)	0,021–0,059 (0,036)
Шлак			
CaO, %	48,5–51,8 (49,3)	46,0–47,8 (47,0)	40,7–45,4 (44,4)
SiO <sub>2</sub> , %	35,3–36,8 (36,4)	38,1–39,8 (38,9)	39,4–43,9 (41,0)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	6,4–8,8 (8,05)	6,3–7,9 (7,2)	6,1–7,5 (6,8)
MgO, %	5,40–6,60 (5,80)	5,60–6,40 (6,00)	5,10–6,70 (6,06)
MnO, %	0,10–0,21 (0,15)	0,18–0,74 (0,34)	0,15–1,36 (0,13)
FeO, %	0,08–0,35 (0,16)	0,10–0,43 (0,20)	0,15–0,62 (0,32)
S, %	1,3–1,9 (1,56)	1,1–1,5 (1,37)	1,1–1,5 (1,32)
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,334–1,467 (1,357)	1,19–1,225 (1,208)	0,93–1,10 (1,084)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	1,054–1,537 (1,39)	1,06–1,32 (1,205)	1,0–1,35 (1,13)
T <sub>л</sub> , °C	1435–1472 (1440)	140–1420 (1415)	1390–1403 (1400)
T <sub>с</sub> , °C	1337–1395 (1346)	1294–1312 (1303)	1236–1280 (1272)
η <sub>1500</sub> , Па·с	0,42–0,86 (0,48)	0,29–0,33 (0,306)	0,24–0,28 (0,25)
ΔH <sub>1500</sub> , кДж/кг	1862–1883 (1870)	1833–1842 (1838)	1823–1828 (1824)
Cs	24,7–38,6 (26,8)	16,4–19,7 (18,0)	6,6–13,9 (12,6)
φ <sub>мс</sub> , (T <sub>л</sub> –20°C), %об	20	10	5
V <sub>max</sub> , мк/мин	4000–12300 (5000)	1500–2600 (2000)	190–1200 (900)
Минералогический состав (%)			
Волластонит (1544°C)	0–14 (10,6)	20–27 (23)	30–59 (35,6)
Ларнит (2130°C)	23–40 (26,4)	11–18 (15)	0–5 (2,5)
Геленит (1590°C)	17–23,6 (21,5)	17–21 (19,2)	16–20 (18)
Окерманит (1454°C)	35–43 (37,8)	37–42 (39)	33–44 (40)
Мелилит (1400°C)	56,4–64,2 (59,3)	53,7–62,9 (58,4)	52–62 (58)

Оптимальными по комплексу свойств, характеризующих их кристаллизационную способность, вязкость и серопоглотительную способность, являются шлаки в диапазоне основности 1,19<CaO/SiO<sub>2</sub><1,23. Тугоплав-

кий минерал ларнит образуется в количестве не более 15 %, кристаллизация этих шлаков начинается при температуре существенно более низкой, чем высокоосновных, с уменьшенной в 6–7 раз скоростью и в более широком температурном интервале.

### Выводы

1. Разработана методика, алгоритмическое и программное обеспечение для оценки кристаллизационной способности доменных шлаков в интервале  $T_l - T_c$ :

- количество гетерогенной микрокристаллической фазы;
- скорость кристаллизации;
- минералогический состав.

2. Основным минералом, определяющим кристаллизационную способность доменных шлаков ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог», является ларнит ( $2CaO \cdot SiO_2$ ). С увеличением основности шлаков количество ларнита возрастает и при основности выше 1,23 способствует резкому увеличению кристаллизационной способности и снижению стабильности шлаков, что требует существенного их перегрева и увеличения расхода кокса.

3. Показано, что соотношение окерманита и геленита 70:30 и соответственно  $Al_2O_3/MgO \approx 1,1 - 1,2$  в мелилите обеспечивает его минимальную  $T_{кр} \approx 1400^\circ C$  и является оптимальным для доменных шлаков.

1. *Доменные шлаки в строительстве.* / Под редак. А.Б.Виткуп и др. – К.: Госстройиздат УССР. – 1956. – С.452.
2. *Шлакосталлы.* / Под ред. К.Т. Бондарева и др. – М. – 1970. – С.280.
3. *Совершенствование* шлакового режима доменной плавки в сырьевых условиях КГГМК «Криворожсталь». / П.И.Оторвин, Д.Н.Тогобицкая, А.И.Белькова и др. // Сталь. – 2004. – №6. – С.24–28.
4. *Фактографические* базы физико–химических данных в рамках банка данных «Металлургия» / А.Ф.Хамхотько, Т.Б.Рудненко, В.Л.Столярова и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – №4. – С.221–223.
5. *Васильев В.Е.* Доменная плавка на устойчивых шлаках. – Киев: Гостехиздат, 1956. – 260 с.
6. *Оптимизация* шлакового режима доменной плавки в условиях ОАО ДМЗ им.Петровского. / В.Н.Ковшов, И.И.Дышлевич, С.Н.Каракай и др. // Теория и практика металлургии. – 2002. – №1. – С.6–8.
7. *Свойства* жидких доменных шлаков. / В.Г.Воскобойников, Н.Е.Дунаев, А.Г.Михалевич и др. – М.: Металлургия, 1975. –184 с.
8. *Новохатский И.А., Архаров В.И.* Количественная оценка структурной микрогетерогенности жидких металлов. // ДАН СССР. Физическая химия. –1971. – Т.201. – №4. – С.905–908.
9. *Скрябин В.Г., Новохатский И.А.* Исследование некоторых особенностей вязкого течения оксидных расплавов // ЖФХ. – 1971. – Т.XLIX. – №11. – С.2759–2762.

10. *Приходько Э.В.* Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствами оксидных расплавов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т.16. – №5. – С.900–906.
11. *Кручинин Ю.Д., Иванова Л.В.* О кристаллизации и вязкости доменных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. – 1968. – №2. – С.50–58.
12. *Кручинин Ю.Д., Иванова Л.В., Румбах В.Э.* Кристаллизационные свойства уральских доменных шлаков. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1965. – №6. – С.14–23.
13. *Использование* базы вискозиметрических данных для расчета кристаллизационной способности металлургических шлаков / Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Ю.М.Лихачев, Д.А.Степаненко. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Сб.научн.тр.ИЧМ. – Выпуск №18. – 2008. – С.200–209.;
14. Способ ведения доменной плавки. / П.И.Оторвин, Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько и др. // Патент Украины №62589, МКИ С21В5/00. –2003. – Бюл.№12. – 6 с.

*Статья рекомендована к печати:  
 Ответственный редактор  
 раздела «Доменное производство»:  
 академик НАН Украины В.И.Большаков  
 докт.техн.наук, проф. Э.В.Приходько*

***Д.М.Тогобицка, А.Ф.Хамхотько, Д.А.Степаненко***

**Оцінка здатності кристалізації і мінералогічного складу кінцевих доменних шлаків в сировинних і технологічних умовах доменних печей заводів України**

Метою роботи є оцінка здатності кристалізації і мінералогічного складу кінцевих доменних шлаків, характерних для шихтових і технологічних умов доменних печей України. Проведено аналіз шлакового режиму ДП №9 ВАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг», досліджено кількість твердої фази, що виділяється при охолодженні доменного шлаку, максимальна швидкість його кристалізації. За комплексом властивостей, що характеризують здатність кристалізації шлаку, в'язкість і здатність поглинати сірку, обґрунтовано його оптимальний склад.