

Е.А. ЛУНЕВ, асп. каф. хим. технологии и инженерии, Приазовский государственный технический университет, Мариуполь;
А.Е. КАПУСТИН, д.х.н., проф., зав. каф. хим. технологии и инженерии, Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

АССИМИЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И МЕЖФАЗНАЯ КИНЕТИКА ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ

Досліджені основні характеристики шлакотворних сумішей (ШТС), їх залежність від елементного і фазового складів. Показані способи управління властивостями ШТС. Вивчена кінетика і термодинаміка переходу різних хімічних елементів з металевої фази в оксидну і назад. Показано, що ці процеси адекватно описуються кінетичними рівняннями другого порядку.

Исследованы основные характеристики шлакообразующих смесей (ШОС), их зависимость от элементного и фазового составов. Показаны способы управления свойствами ШОС. Изучена кинетика и термодинамика перехода различных химических элементов из металлической фазы в оксидную и обратно. Показано, что данные процессы адекватно описываются кинетическими уравнениями второго порядка.

Basic descriptions of slag-forming mixtures (SFM), their dependence on element and phase compositions are investigated. Control methods for SFM properties are shown. Kinetics and thermodynamics of different chemical elements transition from a metallic phase in an oxide and back are studied. It is shown that these processes are adequately described by second-order kinetic equations.

Введение. В последние годы в Украине наблюдается заметный рост не только общих объемов сталеплавильного производства, но также возрастание доли непрерывной разливки. Доля металла, разливаемого на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с каждым годом увеличивается, и, судя по темпам ввода в строй МНЛЗ на ряде металлургических предприятий страны, этот рост продолжается [1].

С ростом производства непрерывнолитых заготовок расширяется область применения металла непрерывной разливки для изготовления металлопродукции с повышенными требованиями к их качеству, что связано с совершенствованием сквозной технологии производства непрерывно-литых заготовок. В этой технологической цепочке, включающей выплавку полупродукта, его внепечную обработку, разливку на МНЛЗ и последующий прокатный передел, заметную роль в повышении качества литых заготовок и стабилизации процесса разливки играет промежуточный ковш (ПК) МНЛЗ. В последние годы в Украине и за рубежом большое внимание уделяется так называемой „металлургии промежуточного ковша”. В современной технологии непрерывной разливки стали ПК выполняет не только функции распределителя и регулятора расхода металла по ручьям МНЛЗ, но является также агрегатом, где осуществляется дополнительная очистка металла, поступающего из сталеразливочного ковша, от неметаллических включений различного происхождения и газов, стабилизируется температура металла по ходу раз-

ливки. И основную роль в этих процессах играют защитный шлак, покрывающий зеркало металла в промежуточном ковше, а также характер и скорости потоков металла в ванне промежуточного ковша, определяющие условия взаимодействия шлака с неметаллическими включениями, находящимися в металле промежуточного ковша.

Анализ процессов. Эффективность отмеченных выше процессов зависит от основных свойств шлака и, прежде всего, от его способности адсорбировать неметаллические включения (главным образом, глиноземистые) на границе "шлак-металл", от его теплопроводности и газопроницаемости, от которых зависят стабильность температуры металла по ходу разливки и защита металла в промежуточном ковше от вторичного окисления [2].

Не менее важными свойствами защитного покровного шлака является нейтральность по отношению к футеровке промежуточного ковша и к разливаемому металлу, а также минимальное количество вредных выделений. Шлакообразующая смесь (ШОС), формирующая защитный покровный шлак, должна обладать хорошей конкурентоспособностью по отношению к зарубежным смесям.

Особенность защитной шлакообразующей смеси для промежуточного ковша, в отличие от ШОС, применяемых для кристаллизаторов, заключается в том, что сформированный покровный шлак практически не обновляется в течение длительной серийной разливки больших масс металла через один промежуточный ковш.

Применяемые в настоящее время на МНЛЗ ШОС условно можно разделить на три группы: «кислые», на базе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, «основные», на базе CaO-MgO-SiO_2 и «промежуточные», на основе системы $\text{CaO(MgO)-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Последняя система с основностью в пределах от 0,5 до 1,5 получила наибольшее распространение. В свою очередь все эти смеси делятся на фтористые, где главным флюсующим компонентом (наряду с окислами щелочной группы) является фтор, и на бесфтористые, где вместе с окислами щелочной группы флюсующими компонентами являются окислы железа и марганца [3].

Ведущие зарубежные фирмы, производящие ШОС для ПК, предлагают смеси бесфтористые, теплоизолирующие, преимущественно на базе систем CaO-MgO либо $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такой подход к составу смесей (без фтора) объясняется высокими экологическими требованиями за рубежом к условиям работы МНЛЗ.

Вместе с тем, как показал отечественный опыт, даже небольшие концентрации фтора (до 3 %) значительно улучшают технологические свойства шлака, в частности, ассимилирующую способность по отношению к глиноземистым включениям за счет снижения вязкости расплава. Это происходит из-за разрыва кремнекислородных связей, путем замещения ионов кислорода на ионы фтора, вследствие идентичности ионных радиусов кислорода и фтора. Анализ показал, что шлаки на базе $\text{CaO(MgO)-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие фтор и имеющие основность в пределах 0,5-1,5, обладают достаточно хорошей ассимилирующей способностью и сохраняют это свойство при длительной раз-

ливке при условии, что содержание Al_2O_3 в шлаке не превышает 32-35% .

В некоторых исследованиях отмечается, что до 70% загрязнений, вносимых в непрерывный слиток, можно предотвратить за счет соответствующей металлургической технологии ПК. Как показывает накопленный опыт, в комплекс этой технологии входят не только ШОС оптимального состава, но и условия ввода металла в ПК, геометрические размеры ПК, характер потоков металла в нем, а также стойкость футеровки [3-5].

Ассимилирующая способность защитного покровного шлака может быть существенно усилена за счет увеличения времени контакта металла со слоем шлака и улучшения условий массообмена на границе „шлак – металл”. Первое условие реализуется в ПК большей емкости с увеличением уровня металла, второе – за счет рациональной организации потоков в ванне ПК.

Активному удалению неметаллических включений способствуют правильный выбор наклона стенок ПК и расстановки перегородок, продувка металла аргоном через вращающиеся насадки для дробления газовой струи и эффективного перемешивания расплава.

На основании анализа литературных данных были сформулированы основные требования к утепляюще-рафинирующим смесям [1-5].

1. Максимальное утепление зеркала металла, обеспечивающее стабильную разливку с минимальным перепадом температур в течение плавки.

2. Хорошая ассимиляция и высокая емкость по отношению к неметаллическим включениям, так как шлак в промковше не обновляется в течение всей серии разливаемых плавов.

3. Надежная защита металла от вторичного окисления.

4. Нейтральность или слабая реакционная способность по отношению к огнеупорам футеровки и стопоров.

5. Отсутствие толстой спеченной корки, прихватывающей стопора и затрудняющей осуществление замеров температуры.

6. Минимальные вредные выделения над ПК, обеспечивающие приемлемые санитарно-гигиенические условия на верхней площадке.

7. Технологичность в изготовлении и применении смесей, их невысокая стоимость.

Основными требованиями, предъявляемыми к покровному шлаку в промежуточном ковше, являются: низкая теплопроводность, низкая газопроницаемость и сохранение ассимиляционной способности по отношению к ряду окислов, находящихся в металле промковша, в течение длительной разливки без обновления шлака.

Теплозащитная функция шлака, позволяющая сохранять равномерность температуры металла в промежуточном ковше по ходу разливки, определяется не только величиной теплопроводности расплавленного шлака, но и содержанием углерода в смеси, соотношением слоев расплавленного шлака и спеченной и порошкообразной части, а в целом - от толщины шлакового покрытия.

Газопроницаемость шлакового покрытия, влияющая на степень вторич-

ного окисления металла в промежуточном ковше со стороны зеркала, определяется соотношением жидкого и нерасплавленного слоев, наличием окислов переменной валентности, а также вязкостью жидкой части шлака: чем больше толщина жидкого слоя, тем больше его вязкость, и чем меньше содержание окислов Fe и Mn, тем ниже степень вторичного окисления металла в промежуточном ковше.

Ассимиляционная способность шлака и длительность сохранения этого свойства без смены шлака определяются оптимальной величиной основности и вязкости шлака. Применяемые ШОС должны быть в достаточной степени экологически безопасны для обслуживающего персонала. В условиях приточно-вытяжной вентиляции концентрация летучих элементов в рабочей зоне у промежуточного ковша не должна превышать ПДК, особенно по фторидам.

Оптимальный интервал основности шлака, обладающего высокой ассимиляционной способностью в течение длительного времени разливки, определен требованиями (см. выше). Однако нет данных о влиянии на это качество внешних воздействий (эрозия футеровки, попадание ковшевого шлака, изменение температуры, влияние толщины покрова и др.), нет конкретных данных о влиянии состава ШОС, вязкости, температуры плавления, толщины жидкого слоя и применяемых теплозащитных составов на другие технологические свойства ШОС. Недостаточны сведения о влиянии постоянства характеристик и свойств ингредиентов на свойства ШОС.

Эффективность ассимиляции неметаллических включений покровным шлаком в промежуточном ковше, наряду с его оптимальными физико-химическими характеристиками, в значительной степени определяется условиями массообмена на границе „шлак-металл”, т.е. способами регулирования направления и скорости потоков металла в промежуточном ковше, обеспечивающих „доставку ” неметаллических включений покровному шлаку и исключаящими отрыв шлаковых частиц и вынос их в выпускной стакан промежуточного ковша.

Как было отмечено, основой для формирования защитных шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей является тройная диаграмма $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ в разных соотношениях этих оксидов и с добавками флюсующих компонентов (рис. 1).

Присутствующие в металле, поступающем на разливку, неметаллические включения, как правило, представляют собой комплексные многокомпонентные, многофазные композиции, химический и фазовый состав которых подвержен закономерному изменению по ходу выпечной обработки металла. Количественно интерпретировать ассимилирующую емкость шлака можно, используя данные об условиях равновесия фаз, по диаграмме состояния системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$.

Кроме емкости шлака, важным фактором, контролирующим его ассимилирующую способность, является термодинамический стимул перехода включения в шлаковый расплав, определяемый величиной изменения энергии Гиббса при растворении включения в шлаке. Наиболее просто его

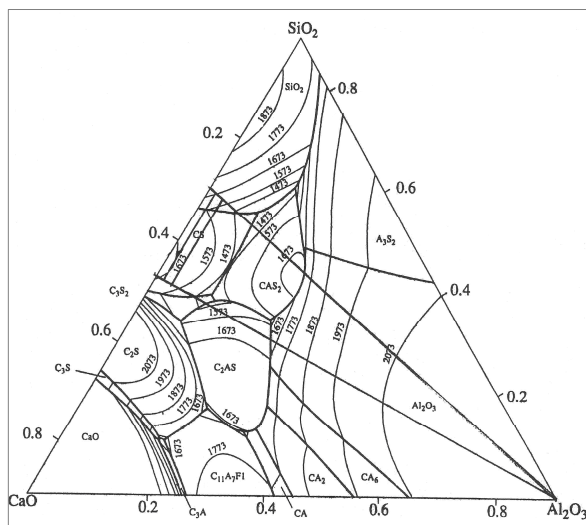


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ (CaF₂ – 0,1 моль/моль) [2]

необходима оценка их энергии Гиббса (химических потенциалов компонентов), как в исходном, так и конечном состоянии.

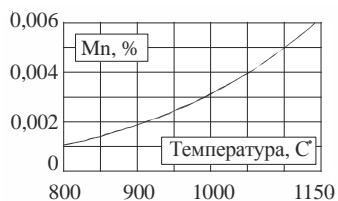


Рис. 2. Переход Mn из стали в ШОС в зависимости от температуры

Кинетика и термодинамика перехода химических элементов их шлаковой фазы в металлическую и обратно были изучены для следующих элементов – Ni, Al, Cr, Co, Mn, Pb, Cu, Bi, Sn, V, Cd, W. Модельная ШОС имела следующий состав: NaF – 20 %, C – 20 %, SiO₂ – 30 %, CaO – 30 %. Процессы проводили при температурах от 900 до 1300 °C, время контакта варьировалось от 1 до 30 минут. На рис. 2 показаны результаты для Mn.

Выводы. Для исследования перехода элементов из ШОС в металл обработанный образец исследовался послойно. Толщина слоев металла составляла от 0,002 до 0,2 мм. Полученные результаты обрабатывались кинетическими методами. Было показано, что для всех исследованных элементов результаты адекватно описываются кинетическими уравнениями второго порядка. Причина таких неожиданных кинетических закономерностей будет изучена в дальнейшем.

Список литературы: 1. Совершенствование защитных теплоизолирующих шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей МНЛЗ / А.М. Топтыгин, Е.Г. Полозов, Ю.М. Айзин и др. // Сталь. – 2007. – № 3. – С. 20-24. 2. Теплоизолирующая шлакообразующая смесь для промежу-

точных ковшей МНЛЗ для разливки сталей широкого профилируемого и марочного сортамента / А.М. Топтыгин, И.В. Неклюдов, Е.Г. Полозов и др. // Metallurg. – 2007. – №3 – С. 48-50. 3. Лейтес А.Б. Защита стали в процессе непрерывной разливки. – М.: Metallurgiya, 1984. – 200 с. 4. Шеховцов Е.В. Оптимизация утепляющей смеси для промежуточных ковшей / Е.В. Шеховцов, Л.К. Федоров, Е.Р. Ларикова // Сталь. – 2005. – №2. – С. 43-44. 5. Освоение производства шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали на ОАО «ЗСМК» / В.В. Соколов, Д.Б. Фойгт, И.А. Журавлев и др. // Сталь. – 2004. – №9. – С. 20-22.

Поступила в редакцию 12.01.12