

Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотъко, Д.А.Степаненко

СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ С ИХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

Показано влияние структуры и соответствующего минералогического состава доменных шлаков на их вязкость и температуру кристаллизации. Получена температурная зависимость вязкости доменных шлаков с учетом суммарного содержания минералов простой структуры. Обоснована важность учета соотношения Al_2O_3/MgO для оценки технологических свойств доменных шлаков с точки зрения их минералогии.

шлак, химический состав, структура, вязкость, температура кристаллизации, связь, минералогический состав.

Введение. В процессе доменной плавки физико–химические свойства шлака в значительной мере определяют качество выплавляемого чугуна, интенсивность плавки, тем самым оказывая влияние на расход различных энергоносителей.

Как известно, учет структуры шлака является определяющим фактором при оценке его физико–химических свойств. Оперативный анализ структуры жидких доменных шлаков в темпе с процессом на сегодняшний день неосуществим в силу отсутствия необходимого оборудования и методики. Представление о шлаках в жидком состоянии в значительной степени уясняется после изучения их минералогического состава в твердом состоянии.

Целью настоящей работы является, изучение влияния структуры доменных шлаков на формирование их технологических свойств с учетом минералогического состава.

Изложение основных материалов исследования.

Многочисленными исследованиями, обобщение которых выполнено, в частности, Васильевым В.Е. [1], показано, что вязкость шлаковых расплавов находится в непосредственной зависимости от сложности и размеров составляющих его ионов, соответствующих химическому составу шлака. В то же время о сложности молекул алюмосиликатов, входящих в шлаковые системы, можно судить, исходя из их минералогического состава (табл.1).

Кремнезем (SiO_2) в шлаках находится обычно в виде тридимита, имеющего гексагональную структуру из тетраэдров, в центре которых находится кремний, а по вершинам – атомы кислорода. Кремнекислородные тетраэдры связаны между собой вершинами и образуют сложный каркас из ассоциированных молекул в виде колец и винтов. Подвижность связей в таких молекулах и подвижность самих ассоциированных молекул низкая, и поэтому вязкость расплавленного кремнезема даже при существенном перегреве над температурой плавления чрезвычайно высока.

Таблица 1. Структура и вязкость минералогических составляющих доменных шлаков по данным [1, 2]⁽¹⁾

Название	Формула		Структура	$\rho^{(4)}$	$T_{пл}^{(4)}$, °C	Вязкость, Па·с, при $T_{пл} + 50^\circ\text{C}$
	молекулярная	ионная				
Кремнезем	$(\text{SiO}_2)_x$		Каркас из ассоциированных молекул (кольца, винты)	0,500	1723	$3,9 \cdot 10^6$
Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Каркас $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_6)$	0,625	1550	2,5
Диопсид	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Длинные двойные цепочки $(\text{SiO}_3)_\infty$	0,667	1391	0,38
Псевдо-воластонит	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}[\text{SiO}_3]$	Тройное кольцо $(\text{SiO}_3)_3$	0,667	1540	0,24
Геленит	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\{\text{Al}[(\text{SiAl})\text{O}_7]\}$	Изолированные двоянные тетраэдры $[(\text{SiAl})\text{O}_7]$	0,714	1590	0,27
Окорманит	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\{\text{Mg}[(\text{Si}_2\text{O}_7)]\}$	Изолированные двоянные тетраэдры (Si_2O_7)	0,714	1458	0,23
Ранкинит	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Изолированные двоянные тетраэдры (Si_2O_7)	0,714	1464 разлагается	$0,23^{(2)}$
Монтгеллит	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$	Единичные тетраэдры (SiO_3)	0,750	1498	0,12
Ларнит	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$	Единичные тетраэдры (SiO_3)	0,750	2130	$\leq 0,1^{(3)}$
Шпинель	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}[\text{Al}_2\text{O}_4]$	Единичные тетраэдры (AlO_3)	0,750	2135	$\leq 0,1^{(3)}$

Примечания: 1) Сравнение вязкости минералогических составляющих доменных шлаков в жидком состоянии производилось при одинаковом перетреве на 50°C над их температурами плавления [1, 2] Ранкинит разлагается при температуре плавления, в связи с чем данные о его вязкости отсутствуют. О величине вязкости ранкинита судили по соединению с аналогичным анионом – окорманиту. 3) Данные о вязкости ларнита отсутствуют в связи с его тугоплавкостью. В связи с этим вязкость ларнита ориентировочно оценили экстраполяцией данных о вязкости расплавов системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ по данным, приведенным в работе [2]. Аналогичным образом по данным [2] оценили вязкость шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. 4) ρ – показатель стехиометрии системы, равный отношению чисел катионов к анионам [3].

По данным, приведенным в табл.1, вязкость SiO_2 при $T_{\text{пл}} + 50^\circ\text{C}$ может быть оценена величиной $3,9 \cdot 10^6$ Па·с. Анортит ($\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$) является наиболее сложным алюмосиликатом в шлаках. Его структуру можно представить как образованную из кремнекислородной решетки кварца (SiO_2), в которой два атома кремния замещены алюминием и через каждые два ряда в общей схеме включены молекулы CaO . Вязкость анортита наивысшая из силикатов, входящих в состав шлаков, а именно 2,5 Па·с при перегреве на 50°C над температурой плавления 1550°C . Однако она существенно ниже вязкости кремнезема, что связано с сильным разрушающим воздействием на связи Si-O катинообразующего окисла CaO , количество которого в анортите составляет 25 % (моль).

Еще более разрушены связи Si-O в диопсиде, в котором под воздействием 50%(моль.) $\text{CaO} + \text{MgO}$ образуются длинные двойные цепочки кремнезема, соединенные между собой окисью кальция и окисью магния одновременно. Вязкость диопсида при перегреве на 50°C над $T_{\text{пл}}$ составляет 0,38 Па·с, что в 6,6 раз меньше вязкости анортита (табл.1).

По количеству катинообразующего оксида (CaO) с диопсидом аналогичен псевдоволластонит. Его структура представлена строенными кольцами $(\text{SiO}_3)_3$, которые проще, чем у диопсида. Соответственно вязкость псевдоволластонита примерно в 1,5 раза меньше вязкости диопсида и составляет 0,24 Па·с. Минералы геленит, окерманит и ранкинит образуют в расплавах шлаков еще более простую структуру в виде сдвоенных тетраэдров (Si_2O_7) или $[(\text{SiAl})\text{O}_7]$, что обеспечивает вязкость на уровне 0,23–0,27 Па·с. Наиболее простые молекулы и, соответственно, анионы из единичных тетраэдров (SiO_3) имеют минералы монтичеллит и ларнит, в связи, с чем вязкость их расплавов самая низкая – 0,1–0,12 Па·с. Такое же строение и низкую вязкость имеет магнезиальная шпинель $\text{Mg}[\text{AlO}_4]$, образующая в расплаве тетраэдры (AlO_3).

В обобщенном виде зависимость вязкости минералогических составляющих доменных шлаков от их структуры показана на рис. 1. Как видно из рис.1, с увеличением показателя ρ , а следовательно количества катионов–модификаторов в структуре шлаков, прочный кремний–алюмокислородный каркас разрыхляется, размеры молекул и кремний–алюмокислородных анионов уменьшаются, и вязкость их расплавов понижается, что соответствует принятым взглядам на механизм вязкого течения шлаковых расплавов, изложенных в работах [1, 4].

Обращает на себя внимание тот факт, что минимальная величина $\rho = 0,5$ присуща чистому кремнезему SiO_2 , в котором катион кремния является сеткообразователем, а катионы–модификаторы, разрыхляющие кремнекислородный каркас, отсутствуют. Вязкость кремнезема в расплавленном состоянии настолько высока, что даже при перегреве его над $T_{\text{пл}}$ на $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (до $2400\text{--}2500^\circ\text{C}$), едва осуществимом на грани технических возможностей эксперимента, ее величина достигает около 1000 Па·с [2].

Лишь при достижении значения $\rho=0,625$ у анортита, который присутствует в кислых доменных шлаках и содержит 25 % (мол.) окисла катиона-модификатора (CaO), вязкость снижается до едва приемлемой для доменных шлаков величина 2,5 Па·с.

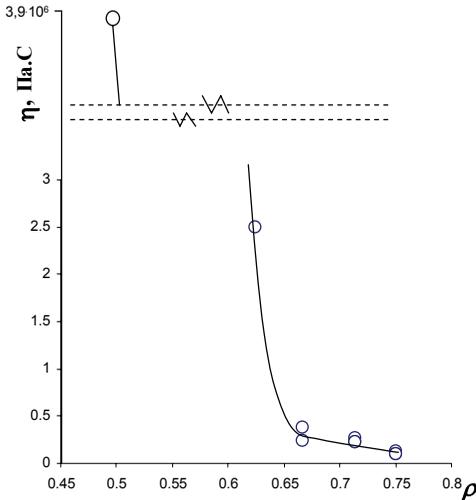


Рис.1. Зависимость вязкости минералогических составляющих доменных шлаков от отношения катионов к анионам в их структуре

При повышении количества катионов до величины $\rho = 0,667$ и наличии достаточного количества MgO образуется минерал диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) с еще более низкой вязкостью 0,38 Па·с. Вязкость 0,23–0,27 Па·с, которая на практике

считается оптимальной при выпуске шлаков из доменной печи, при этом доменным шлакам с $\rho = 0,7–0,714$. Основными минералогическими составляющими таких шлаков являются геленит и окерманит, образующие твердый раствор – мелилит, а также ранкинит ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) со стехиометрией $\rho = 0,714$, разлагающийся при 1464°C на псевдоволластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с $\rho = 0,667$ и ларнит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) с $\rho = 0,75$.

Для более четкого представления о связи минералогического состава доменных шлаков с их вязкостью целесообразно проанализировать экспериментальные данные о реальных доменных шлаках, например, представленные в работах Жило Н.Л. и Большаковой Л.И. [5, 6]. В этих работах изучены натуральные и полусинтетические доменные шлаки Магнитогорского металлургического комбината в широком диапазоне сочетания и соотношения компонентов (мас. %): $\text{SiO}_2=31,82–45,63$; $\text{CaO}=33,5–45,65$; $\text{MgO}=4–13$; $\text{Al}_2\text{O}_3=11,28–14,47$; $\text{FeO}=0,18–0,26$; $\text{MnO}=0,07–0,11$; $\text{S}=0,85–1,2$; $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,8–1,3$; $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=0,89–1,71$; $\rho = 0,668–0,74$.

Соответственно химическому составу в широком диапазоне изменяется минералогический состав шлаков и вязкость их расплавов, особенно вблизи температур ликвидуса. Это свидетельствует о представительности выбранного массива экспериментальных данных для оценки связи минералогического состава доменных шлаков с их вязкостью и построения соответствующих прогнозных моделей.

Нами в соответствии с ранее изложенными данными о вязкости минералов, входящих в состав доменных шлаков, в качестве основного фактора, уменьшающего вязкость, принят параметр M , характеризующий суммарное содержание минералов простой структуры, образующих в расплавах единичные $[\text{SiO}_4]$, двойные $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_7]$ тетраэдры, которые и обеспечивают высокую текучесть расплавов:

M , мол. %=мелилит (геленит+окерманит)+монтичеллит+мервинит (1)

Анализ с этой позиции экспериментальных данных, позволил получить достаточно точные зависимости вязкости шлаковых расплавов от параметра M в широком температурном диапазоне: от существенного перегрева над температурой ликвидус ($T_{\text{л}}$), когда развиваются процессы диссоциации и упрощения анионных группировок, до температуры солидус ($T_{\text{с}}$), когда строение и минералогический состав шлака приближается к характерному для твердого состояния (рис.2, табл.2).

M = геленит + окерманит + мервинит + монтичеллит

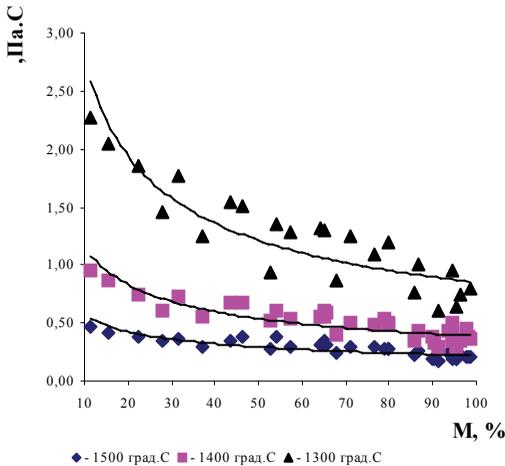


Рис.2. Зависимость вязкости доменных шлаков от минералогического состава

Таблица 2. Зависимость вязкости шлаков от их минералогического состава при различных температурах

Температура, °C	Коэффициенты уравнения $\lg \eta = A_0 + A_1 \cdot M + A_2 \cdot M^2$			R	μ	Номер уравнения
	A_0	A_1	A_2			
1500	-0,36887	-0,00109	-0,00002	0,88	24	(2)
1450	-0,20212	-0,0026	-0,00001	0,86	20	(3)
1400	-0,00289	-0,00476	0,000005	0,84	17	(4)
1350	0,18101	-0,00547	0,000005	0,89	21	(5)
1300	0,41512	-0,00695	0,00001	0,83	14	(6)

Примечания: R – коэффициент корреляции, μ – критерий надежности.

Учитывая известную температурную зависимость вязкости расплавов по уравнению Френкеля $\left(\lg \eta = A + \frac{B}{T} \right)$ экспериментальные данные обобщены нами уравнением:

$$\lg \eta (\text{Па} \cdot \text{с}) = -4,05895 - 0,00461 \cdot M + 5,68857 \cdot \frac{1000}{T}, \quad (7)$$

$$R = 0,958; \quad \mu = 155.$$

Это уравнение позволяет с более высокой точностью прогнозировать вязкость доменных шлаков в зависимости от их минералогического состава и температуры.

В целом выполненные исследования связи вязкости доменных шлаков с их минералогическим составом, показали, что вязкость жидких шлаков хорошо согласуется с представлением о сохранении в диапазоне температур ликвидус – солидус и некотором перегреве выше $T_{\text{л}}$ минералогических соединений и соответствующих им анионных группировок, характерных для твердого состояния. Снижение вязкости шлаковых расплавов обусловлено повышением в их составе количества минералов простой структуры в виде единичных и сдвоенных кремний–алюмоокислородных тетраэдров.

Для оценки связи температуры кристаллизации с минералогическим составом по экспериментальным данным [7] в системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ был сформирован массив из 253 составов синтетических доменных шлаков в диапазоне температур $T=1225\text{-}1610^\circ\text{C}$ и стехиометрией $\rho=0,579\text{-}0,901$, охватывающей все возможные шлаки от «кислых» до «основных». В качестве первичной фазы в указанном диапазоне кристаллизуются минералы: анортит, пироксен, волластонит, форстерит, ранкинит, мервинит, монтichelлит, мелилит, ларнит (рис.3).

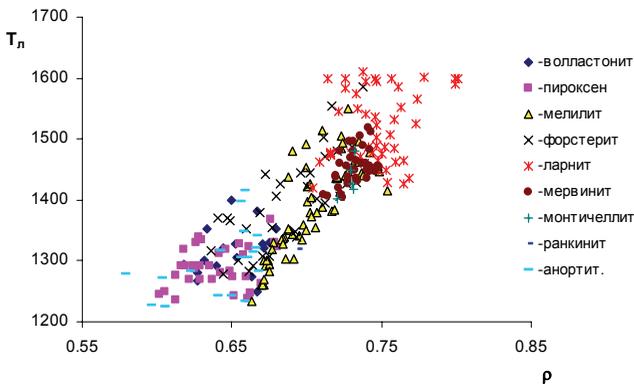


Рис.3. Связь химического состава (ρ) синтетических доменных шлаков системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с их минералогическим составом и оценка их влияния на $T_{\text{л}}$

Из рис.3 видно, что с увеличением соотношения катионов к анионам (ρ) шлаковых расплавов от 0,58 до 0,8 их температура начала кристаллизации (T_n) возрастает от 1225⁰С до 1610⁰С. Низкие величины T_n от 1225⁰С до 1400⁰С в диапазоне ρ от 0,58 до 0,68 соответствуют шлакам, в которых при охлаждении ниже этой температуры в качестве первичной кристаллической фазы выпадают кислые минералы: анортит, пироксен и волластонит с соотношением суммы молекул оксидов ($\text{CaO}+\text{MgO}$), ослабляющих кремний–алюмоокислородный каркас, к сумме молекул каркасообразующих оксидов ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) от 1/3 до 1/1. Высокие величины T_n от 1400⁰С до 1610⁰С в диапазоне ρ от 0,71 до 0,8 соответствуют шлакам, в которых в качестве первичной кристаллической фазы выпадают основные минералы: ларнит и мервинит с соотношением $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=2/1$.

Минерал мелилит является преобладающим в доменных шлаках. Он по данным [7] выпадает в качестве первичной кристаллической фазы в диапазоне $\rho = 0,66-0,75$ и соответственно $T_n=1234 - 1549^0\text{C}$ с равномерным распределением точек на рис.3. Более легкоплавкие шлаки с $T_n=1234-1360^0\text{C}$ соответствуют диапазону $\rho=0,66-0,7$, а тугоплавкие шлаки с $T_n=1360-1549^0\text{C}$ – диапазону $\rho=0,7-0,75$. Объясняется это сложным составом мелилита, который является твердым раствором относительно тугоплавкого геленита ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) ($T_n=1590^0\text{C}$) и более легкоплавкого окерманита ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) ($T_n=1454^0\text{C}$) с соотношением $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ соответственно 2/2 и 3/2. Диаграмма состояния системы геленит – окерманит представлена на рис.4 по данным [8].

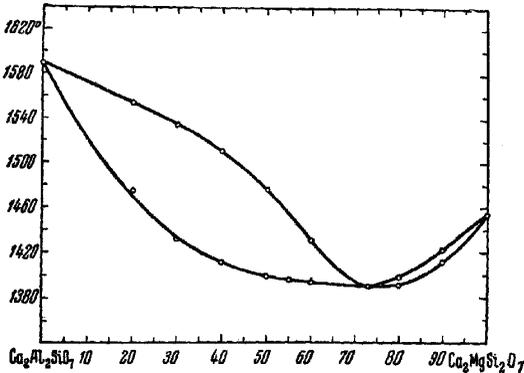


Рис. 4. Диаграмма состояния системы геленит – окерманит

Из диаграммы следует, что в данной системе образуется эвтектика с температурой плавления $T_n \approx 1390^0\text{C}$ при содержании окерманита

около 73% по массе. Строгое математическое описание представленных данных позволило получить уравнение для расчета с высокой точностью температуры плавления мелилита в зависимости от соотношения его составляющих: геленита и окерманита:

$$T_n = 1595,5 - 5,70874 \cdot O_k + 0,04213 \cdot O_k^2, \quad (8)$$

$$R = 0,992; \mu = 179,8; S_{\text{кв}} = 0,6\%,$$

где T_n – температура плавления мелилита, $^{\circ}\text{C}$;

O_k – содержание окерманита в мелилите, мас. %;

R – коэффициент корреляции; μ – критерий надежности; $S_{\text{кв}}$ – остаточное среднеквадратичное отклонение, %.

В зависимости от соотношения геленита и окерманита в мелилите температура плавления последнего изменяется в диапазоне 200°C , то есть от 1590°C для чистого геленита до 1390°C для эвтектической смеси. Следовательно, будет изменяться и T_n доменных шлаков в зависимости от их состава. При повышенном содержании в шлаках Al_2O_3 и низком содержании или отсутствии MgO мелилит состоит преимущественно из более тугоплавкого геленита, а при достаточном содержании MgO и пониженном содержании Al_2O_3 основу мелилита составляет более легкоплавкий окерманит или еще более легкоплавкая эвтектика.

Эвтектическое соотношение геленита и окерманита в мелилите в свою очередь соответствует $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} \approx 1,1$. Это соотношение обеспечивает минимальную температуру кристаллизации доменных шлаков заводов Украины и было рекомендовано нами для корректировки шлакового режима доменной плавки с целью повышения качества чугуна [9].

Заключение. Обобщены материалы о структуре и свойствах основных минералов доменных шлаков. Получена зависимость для оценки влияния минералогического состава доменных шлаков, на основе параметра, характеризующего суммарное содержание минералов простой структуры, на их вязкость с учетом температуры.

На основе экспериментальных данных показана связь химического и минералогического состава шлаков с их температурой кристаллизации. Получено уравнение для расчета температуры плавления мелилита, как преобладающего минерала доменных шлаков, в зависимости от соотношения его составляющих: геленита и окерманита.

Обоснована важность учета соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ для оценки технологических свойств доменных шлаков с точки зрения их минералогии.

1. *Васильев В.Е.* Доменная плавка на устойчивых шлаках. –Киев.: Государственное издательство технической литературы УССР, 1956. – 260 с.
2. *Атлас* шлаков. Пер. с нем. Жмойдина Г.И. –М.: Металлургия. –1985. –553с.
3. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. – М.: Металлургия. –1995. –320 с.
4. *Свойства жидких доменных шлаков.* / В.Г.Воскобойников, Н.Е.Дунаев, А.Г.Михалевич и др. –М.: Металлургия. –1985. –184 с.

5. Жило Н.Л., Большакова Л.И. Влияние минералогического состава доменных шлаков на их физические свойства //Изв.АН СССР. Metallургия и гонное дело. –1964. –№4. –С.40–46.
6. Жило Н.Л., Большакова Л.И. Связь структуры закристаллизованных доменных шлаков с физическими свойствами их расплавов. // Изв. АН СССР. Металлы. –1966. –№3. –С.67–72.
7. Osborn E.F., Devries R.C., Gee K.H. and Kraner H.M. // J.Metals. –1954. –V.6. – №1. –P.33–45.
8. Белянкин Д.С., Иванов Б.В., Лапин В.В. Петрография технического камня. – М.: Изд.АН СССР. –1952. –584с.
9. Сокурченко А.В. и др. Способ ведения доменной плавки. – Пат. Украины №62589А, МПК 7 С21В5/00. – 15.12.2003. – Бюл. №12. – 4.136 с.

*Статья рекомендована к печати
докт. техн. наук, проф. Э.В. Приходько*

Д.М. Тогобицька, А.Ф. Хамхотько, Д.О. Степаненко

Зв'язок в'язкості та температури кристалізації доменних шлаків з їх мінералогічним складом

Показано вплив структури і відповідного мінералогічного складу доменних шлаків на їх в'язкість та температуру кристалізації. Отримана температурна залежність в'язкості доменних шлаків з урахуванням загального вмісту мінералів простої структури. Обґрунтовано важливість врахування співвідношення Al_2O_3/MgO для оцінки технологічних властивостей доменних шлаків з точки зору їх мінералогії.