

0201
Министерство высшего и среднего специального образования СССР
Челябинский политехнический институт имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

БАЛАПАНОВ Малик Кошшибаевич

УДК 669.162.263

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Специальность 05.16.02 - "Металлургия черных металлов"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск-1985

Работа выполнена в Химико-металлургическом институте
Центрально-Казахстанского отделения АН Казахской ССР, на кафедре
физики № I Челябинского политехнического института им. Ленинского
комсомола.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
ВЯТКИН Г.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
ЖИЛО Н.Л.;

кандидат технических наук
ИПАТОВ Б.В.

Ведущее предприятие - Орско-Халиловский металлургический
комбинат.

Защита диссертации состоится "8 января 1986 г., в 14 ч,
на заседании специализированного совета КО53.13.03 при Челябинском
политехническом институте им. Ленинского комсомола (аудитория 244).


Отзывы в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью, про-
сим направлять по адресу: 454044, г. Челябинск-44, пр.им.В.И.Ле-
нина, 76, ЧПИ им. Ленинского комсомола, ученому секретарю специа-
лизированного совета, тел. 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧПИ им.
Ленинского комсомола.

Автореферат разослан "___" _____ 1985 г.

Ученый секретарь специализированного
совета КО53.13.03,

кандидат технических наук, доцент

 О.К. ТОКОВОЙ

Актуальность темы. Основными направлениями развития народного хозяйства СССР в XII пятилетке предусмотрено интенсивное развитие металлургической промышленности Казахстана и ее рудной базы. Повышение темпов роста черной металлургии республики вызывает необходимость обеспечения ее качественным железорудным сырьем. В то же время уменьшение запасов богатых руд приводит к вовлечению в эксплуатацию более бедных и труднообогатимых бурых железняков (лисаковские и айтские), содержащих помимо железа значительные количества фосфора, оксида алюминия, ванадия и др. Запасы этих руд составляют десятки миллиардов тонн.

Работа доменных печей с использованием такого сырья осложнена ухудшением жидкоподвижности шлаков с ростом концентрации оксида алюминия. Опыт работы Орско-Халиловского металлургического комбината (ОХМК) на бурожелезняковых рудах Ново-киевского месторождения показал невозможность выплавки передельного чугуна в таких условиях. Опытная доменная плавка (1972г.) лисаковских обжигмагнитных концентратов (ЛОМК) Лисаковского горно-обогатительного комбината (ЛГОК) на Алапаевском металлургическом комбинате (АМК) также выявила затруднения в отработке продуктов плавки при снижении содержания кремния в чугуне менее 1% и ухудшение показателей работы доменной печи.

Высокая эффективность доменной плавки во многом зависит от газопроницаемости зоны образования чугуна и шлака и фильтрации их в гори печи. Практика показывает, что, именно, на этот участок приходится до 75% общей потери напора газа. Следовательно, освоение концентратов ЛГОК требует знания условий лучшего разделения металла и шлака под действием поверхностных сил, вязкости и межфазного натяжения системы чугун-шлак, оказывающих существенное влияние на газодинамику зоны плавления и тем самым наметить пути повышения производительности печей при постоянно увеличивающейся доле ЛОМК в доменной шихте.

Учитывая огромные запасы лисаковских руд и высокую проектную мощность ЛГОК по схеме обжигмагнитного обогащения, а также возможность вовлечения в производство руд аналогичных месторождений, следует считать, что изучение физико-химических свойств шлака и металла открывает перспективы для достижения высоких технико-экономических показателей доменной плавки различных типов концентратов из бурых железняков.

Целью работы является комплексное исследование свойств шлака и металла для выплавки передельного чугуна из железных руд, содержащих тугоплавкую пустую породу.

Научная новизна. На основе термодинамически-диаграммного анализа определены элементарные политопы системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, отвечающие рациональным составам шлаков производства чугуна из глиноземсодержащих железных руд. По результатам экспериментальных исследований реологических свойств натуральных шлаков разработаны требования к составам конечных шлаков доменной плавки смесей лисаковского гравитационно-магнитного концентрата (ЛГМК) и ЛОМК. С использованием планирования эксперимента впервые разработана математическая модель межфазного натяжения фосфористых чугунов на границе с глиноземистыми шлаками. Выведена математическая зависимость, характеризующая изменение плотности чугуна при 1450-1500°C от содержания в нем фосфора. Выявлен механизм процесса разделения металлических и оксидных расплавов доменной плавки. Установлены адсорбция фосфора на поверхностный слой железноуглеродистого расплава и тип соединений железо-фосфор в структуре поверхностного слоя, определена зависимость межфазного перехода кремния из шлака в металл от содержания фосфора в чугуне.

Практическая ценность. Для условий работы доменных печей Карагандинского металлургического комбината (КарМК) рекомендованы значения основности и содержания оксида магния в шлаках при совместном использовании в доменной шихте ЛГМК и ЛОМК с целью достижения высоких технико-экономических показателей плавки. Новый способ доменной плавки глиноземсодержащих железных руд и установка для производственного контроля качества железорудных материалов защищены авторскими свидетельствами СССР.

Реализация результатов работы в промышленности. Способ выплавки передельного фосфористого чугуна на шлаках с повышенным содержанием оксида алюминия и установка для исследования процесса плавления железорудного сырья внедрены на КарМК с экономической эффективностью за 1981-1984 годы 414тыс.руб. Результаты работы экспонировались (1984г.) в павильоне "Металлургия" ВДНХ СССР и удостоены бронзовой медали.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены: на научно-практической конференции "Комплексное использование железорудного, полиметаллического и химического сырья центрально-го Казахстана" (Караганда, 1977г.), на третьей и пятой Всесоюзных

конференциях по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Стердловск, 1978 и 1983 гг.), на научно-технических конференциях молодых специалистов КарМК (Темиртау, 1979 и 1980 гг.), на региональных научно-технических конференциях "Проблемы обогащения и комплексной переработки фосфористых лисаковских руд" (Темиртау, 1979 и 1982 гг.), на пятой всесоюзной конференции "Физико-химические исследования фосфатов" (Ленинград, 1981г.), на Всесоюзной научно-технической конференции "Теория и практика современного доменного производства" (Днепропетровск, 1983 г.).

Публикация. По теме диссертации опубликовано 13 научных статей и докладов, получено 2 авторских свидетельства СССР.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и содержит 115 страниц машинописного текста, 29 рисунков, 34 таблицы и 6 приложений, список использованной отечественной и зарубежной литературы из 203 наименований.

I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

При обогащении лисаковских руд получают железорудные концентраты с повышенным содержанием оксида алюминия. Переработка этих концентратов в доменных печах сопровождается образованием тугоплавких шлаков, требующих большего подвода тепла, что вызывает трудности в выплавке малокремнистых чугунов. В настоящее время доменная плавка окискованных ЛГМК освоена на КарМК. Однако невысокое содержание железа в ЛГМК приводит к повышению удельного расхода кокса и снижению производительности доменной печи.

Более перспективным является совместное использование ЛГМК и ЛОМК, приводящее к увеличению содержания железа в шихте доменной печи. Однако с повышением доли ЛОМК в шихте происходит и рост концентрации оксида алюминия в шлаке с 15 до 28-30%. Опыт выплавки переделного чугуна с таким содержанием Al_2O_3 в шлаке в практике металлургии отсутствует. Опытная плавка небольшой партии ЛОМК на АМК в принципе показала возможность выплавки из него чугуна с содержанием кремния 1%, хотя результаты ее еще не могут служить надежным основанием для рекомендации данной технологии для мощных доменных печей.

В современных условиях создание эффективных способов плавки лисаковских концентратов на всех этапах их освоения требует углубленного изучения физико-химических свойств реальных расплавов.

Однако имеющиеся в литературе данные о вязкости шлаков, в основном, относятся к синтетическим и к тому же противоречивы. С другой стороны, оптимизация состава промышленных шлаков на основании лишь изучения свойств синтетических расплавов с ограниченным числом компонентов, как правило, приводит к несовместимости исследовательских и производственных результатов. Причиной этого являются примесные составляющие (FeO , MnO , S и др.), оказывающие существенное влияние на физические свойства реальных шлаков. Наряду с указанным, малочисленность данных о вязкости и температуре кристаллизации, а также о других физических свойствах шлаковых расплавов с концентрацией 18-22% Al_2O_3 (изучено, в основном, у кислых $CaO/SiO_2 = 0,8-0,9$ - шлаков), затрудняет возможность выявления рационального шлакового режима при совместном использовании ЛГМК и ЛОМК в доменной шихте. К тому же главное внимание исследователями уделено вязкости шлаков, а поверхностное и межфазное натяжение расплавов, как одно из основных структурно-чувствительных свойств, влияющих на взаимодействие жидких продуктов плавки, не рассматривается.

В этой связи, на наш взгляд, представляет интерес совмещение изучения вязкости шлака и поверхностного натяжения чугуна и шлака, а также межфазного натяжения чугуна на границе со шлаком для разработки способов получения передельного чугуна из бурожелезняковых руд.

Изложенное позволило обосновать и решить следующие задачи:

1. Изучить реологические свойства шлаков, содержащих 15-30% оксида алюминия, составы которых наиболее приближены к реальным многокомпонентным сплавам;
2. Определить поверхностное и межфазное натяжение расплавов доменной плавки шихты из смесей ЛГМК и ЛОМК, изучить процессы их разделения и массообмена;
3. На основании выполненных исследований разработать способ доменной плавки глиновемсодержащих железных руд.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Комплекс исследований включал определение вязкости (η), поверхностного натяжения шлаков (σ_2) и поверхностного натяжения чугунов (σ_1), межфазного натяжения (σ_{1-2}) чугуна на границе со шлаком. В ходе измерения величин поверхностного натяжения параллельно установлена плотность (ρ) расплавов.

Вязкость определялась с помощью ротационного вискозиметра ЭВИ-72. Измерения вязкости производились начиная от 1550°C в режиме охлаждения со скоростью 2-3°C/мин.

Для исследований вязкости использовались реальные шлаки доменной плавки ЛМК в КарМК и лабораторные шлаки, полученные восстановительной плавкой агломератов из ЛОМК. Смешивание реальных шлаков (с 14-15% Al_2O_3) с лабораторными (с 27-35% Al_2O_3) позволило получить широкий интервал вариации основности и содержания оксида алюминия в шлаках, что максимально отражает продукты совместной плавки ЛМК и ЛОМК в различных этапах освоения последнего.

Поверхностное натяжение чугунов и шлаков определялось при 1450 и 1500°C методом лежащей капли, признанным как наиболее точным и надежным. Установка для изучения поверхностных свойств металлургических расплавов была создана на базе печи Таммана.

Межфазное натяжение рассчитывалось по углу контакта двух фаз, измеренном в подложке из графита с чашечкой для чугуна и кольцевой канавкой для шлака (метод С.И.Попеля). При определении величин поверхностного натяжения для чугуна использовались подложки из карбонитрида бора, для шлака - из графита.

Измерение размеров капель, а также углов контакта между чугуном и шлаком производилось с фотопластинок на микроскопе УИМ-23. Расчет поверхностного натяжения выполнялся по видеоизменному способу Дорсея, а вычисление плотности жидких чугунов и шлаков - по методу Д.В.Хантадзе. Краевой угол смачивания расплава определялся по формуле, предложенной нами.

Ошибка эксперимента на вискозиметре составила $\pm 2\%$, погрешность измерения плотности равна $\pm 1\%$, поверхностного натяжения - $\pm 2\%$ и межфазного натяжения - $\pm 3\%$.

Шлаки для исследований поверхностных свойств сплавлялись из реактивов ч.д.а., чугуны - из железа марки Армко с добавлением ферросплавов. Расплавленный чугун выливался в специальную изложницу для охлаждения с высокой скоростью и получения структуры белого чугуна с целью уменьшения его графитизации. Для экспериментов также использовались промышленные чугуны и шлаки КарМК, ОКМК и завода "Азовсталь".

3. СОСТАВЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Посредством термодинамически-диаграммного анализа диаграммы фазового состава системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (в дальнейшем: $MgO-M$; $CaO-C$; Al_2O_3-A и SiO_2-S) проведена оценка состава и прогнозирование свойств шлаков процесса освоения лисаковских концентратов. Анализ показал, что в системе имеются, в основном, три элементарных тетраэдра $C_2S-C_2AS-C_2MS_2-CS$, $C_2AS-C_2MS_2-CAS_2-CS$ и $C_2AS-C_2MS_2-CAS_2-MA$, отвечающих составам конечных шлаков доменной плавки глиноземистого железорудного сырья (рис. 1). При этом изменение состава шлака по содержанию ос-

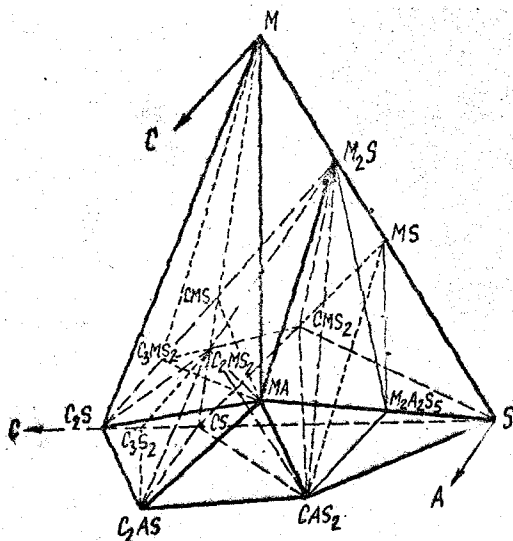


Рис. 1 Область глиноземистых доменных шлаков диаграммы фазового состава системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

новных компонентов вызывает переход его из области одной квазисистемы к другой, а это, в свою очередь, обуславливает перестройку структуры расплавов, что учитывалось при исследованиях их физико-химических свойств.

Для оценки возможности переработки лисаковских концентратов по схеме плавки разноосновных материалов составы исследуемых шлаков изменялись по основности (CaO/SiO_2) от 0,5 до 2,0. В шлаках, содержащих 4% MgO , повышение основности с 0,96 до 1,70 уменьшило их вязкость при 1450-1550°C с 0,65-1,5 до 0,25-0,5 Па·с и снизило температуру на-

чала кристаллизации ($T_{н.кр.}$) с 1520 до 1430°C.

Добавка оксида магния до 7% улучшила физические свойства расплавов. Увеличение основности до 1,65 изменило вязкость с 0,5-0,9 до 0,2-0,6 Па·с (1450-1550°C) и расширило $T_{н.кр.}$ до 1385-1415°C. Лучшие показатели вязкости у шлаков с 7-7,5% MgO при основности

I,4-I,6. Они имели хороший диапазон жидкоподвижности (0,6-0,8 Па·с при 1400°C), а $T_{н.кр.}$ их оказалась на 85-115°C ниже предполагаемой температуры шлака при выпуске из доменной печи (1500°C). Однако они затвердевали в коротком интервале температур. Рост содержания оксида магния до 10% приводит к дальнейшему улучшению свойств расплавов: шлаки кристаллизуются при 1380-1390°C; вязкость их при 1400°C составляет 0,4-0,5 Па·с.

Отрицательно сказывается на физических свойствах шлаков повышение концентрации MgO до 15%. По сравнению с предыдущими сериями они во всем диапазоне основности имели худшие показатели как по вязкости, так и по $T_{н.кр.}$. Вязкость возрастала до 1,3-3,0 Па·с (1450-1500°C), а температура кристаллизации - до 1460-1515°C. Эти шлаки на диаграмме фазового состава системы $M-C-A-S$ располагаются в области шпинельсодержащего тетраэдра $C_2AS-C_2MS_2-CAS_2-MA$ (рис. 1) и выпадение шпинели в расплаве делает шлак тугоплавким, что ухудшает технологичность данной группы шлаков.

Исследованные шлаки, отвечающие составом конечных шлаков при доменном переделе смеси ЛГМК и ЛОМК до содержания обеммагнитного концентрата в шихте 10-70%, по основности можно разделить, условно, на четыре группы: I,02-I,03; I,08-I,09; I,11-I,13; I,16-I,18.

$T_{н.кр.}$ шлаков с основностью I,02-I,03 находилась в пределах 1335-1350°C. Увеличение содержания оксида алюминия с 17 до 19% повысило вязкость расплава в гомогенном состоянии (1450-1550°C) до 0,94-0,46 Па·с. Возрастание концентрации оксида магния с 7 до 10% улучшило жидкотекучесть расплавов выше $T_{н.кр.}$ (0,43-0,22 Па·с).

Рост основности шлаков до I,08-I,09 снизил $T_{н.кр.}$ до 1285-1320°C. Температура кристаллизации шлаков с основностью I,11-I,13 соответствовала значениям $T_{н.кр.}$ расплавов с $CaO/SiO_2 = 1,02-1,03$. Исключение составлял шлак, содержащий 19,4% Al_2O_3 . У него $T_{н.кр.}$ повысилась до 1405°C с одновременным ухудшением вязкости - при 1450°C она оказалась равной 0,68 Па·с. Здесь, уместно отметить, что и у других шлаков с концентрацией 19,3-19,4% Al_2O_3 при различной основности существенно изменились физические свойства, что связано с переходом шлаков из квазисистемы $C_2S-C_2AS-C_2MS_2-CS$ в область тетраэдра $C_2AS-C_2MS_2-CAS_2-CS$ (рис. 1).

Повышение основности до уровня I,16-I,18 снизило $T_{н.кр.}$ до 1310-1350°C, вязкость расплавов при 1450°C не превышала 0,5 Па·с. При этом изменение содержания оксида алюминия с 16,7 до 22,2% (7-9% MgO) не повлияло на физические свойства шлаков. Увеличение

основности до I,27 сопровождалось ростом вязкости шлаков в гомогенножидком состоянии, хотя $T_{н.кр.}$ оставалась на уровне значений предыдущих расплавов (1330°C).

Таким образом, изучение свойств шлаков доменной плавки шихты из смеси ЛГМК и ЛОМК показало, что имеются две области окисных расплавов, благоприятных как по вязкости, так и по температуре кристаллизации. При содержании оксида алюминия 16-18% основность шлака следует поддерживать на уровне I,02-I,08 с 8-10% MgO, а при 19-22% Al_2O_3 необходимо увеличить основность шлака до I,12-I,18, снижая содержание оксида магния до 7-8%.

4. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ ЧУГУН-ШЛАК

Межфазное натяжение является сложным свойством, зависящим от составов контактирующих расплавов и для его оптимизации требуется проведение значительного количества опытов. Указанное предопределило применение математического планирования эксперимента.

Эксперименты осуществлялись с использованием симплексно-решетчатого метода для системы чугун-шлак. Факторами выбраны содержание оксида алюминия (X_1) и фторида кальция (X_2) в шлаке, фосфора (X_3) в чугуне. Исходя из приближения составов взаимодействующих фаз к реальным условиям переработки лисановского сырья и технологической целесообразности содержание компонентов изменялось в следующих пределах, в мас. %: Al_2O_3 - 16 ± 26; CaF_2 - 0 ± 1,6 и P - 0,2 ± 1,8. Для получения достаточно достоверных и полных сведений о параметре оптимизации предпочли модель четвертой степени.

Обработкой результатов экспериментов на мини-ЭВМ "Электроника ДЭ-28" были получены уравнения, описывающие зависимость межфазного натяжения чугуна на границе со шлаком от вышеуказанных факторов:

при 1500°C

$$\begin{aligned}
 Y = & 1155X_1 + 945X_2 + 1033X_3 + 76X_1X_2 + 52X_1X_3 + 186,7X_1X_2(X_1-X_2) + \\
 & 234,7X_1X_3(X_1-X_3) + 16X_2X_3(X_2-X_3) - 368X_1X_2(X_1-X_2)^2 + \\
 & 37,3X_1X_3(X_1-X_3)^2 - 160X_2X_3(X_2-X_3)^2 + 3616X_1^2X_2X_3 - \\
 & 2938,7X_1X_2^2X_3 - 1168X_1X_2X_3^2
 \end{aligned} \quad (1)$$

при 1450°C

$$\begin{aligned}
 Y = & 1076X_1 + 840X_2 + 976X_3 + 80X_1X_2 + 172X_1X_3 + 128X_2X_3 + \\
 & 363X_1X_2(X_1-X_2) + 363X_1X_3(X_1-X_3) + 176X_2X_3(X_2-X_3) - \\
 & 427X_1X_2(X_1-X_2)^2 + 528X_1X_3(X_1-X_3)^2 + 256X_2X_3(X_2-X_3)^2 + \\
 & 2352X_1^2X_2X_3 - 651X_1X_2^2X_3 - 1232X_1X_2X_3^2 \quad (2)
 \end{aligned}$$

Надежность полученных результатов проверялась по итогам контрольных экспериментов, выполненных внутри исследуемой области, оценка адекватности модели, произведенная по критерию Стьюдента, показала возможность практического использования математического описания для выбора оптимальной величины межфазного натяжения между фосфористым чугуном и глиноземистым шлаком.

Анализ полученных выражений (1) и (2) показывает, что увеличение содержания фосфора и оксида алюминия повышает межфазное натяжение, а фторида кальция — уменьшает. При 1500°C у чугуна с 0,2% P межфазное натяжение на границе со шлаками, имеющими 16–18% Al_2O_3 , изменялось в пределах 945–962 мДж/м² (рис. 2). С ростом концентрации фосфора оно повышалось и при 1,32% P достигло величины 1000–1030 мДж/м². При 1450°C показатели σ_{1-2} ниже. Изотермы межфазного натяжения чугуна на границе со шлаками, содержащими 20–22% Al_2O_3 имели экстремумы. Это особенно заметно при 1500°C: значение σ_{1-2} возрастало до [P] = 1% и затем снижалось (20% Al_2O_3). С увеличением содержания оксида алюминия до 22% максимум величины σ_{1-2} достигался уже при 0,68% P. Это объясняется изменением свойств шлаков, вследствие перемены их фазового состава с ростом концентрации оксида алюминия. Следует сказать, что минимум значения σ_{1-2} при 20–22% Al_2O_3 превышал величины межфазного натяжения чугуна на границе со шлаками с 16–18% Al_2O_3 во всем интервале возрастания фосфора в металле.

Увеличение количества оксида алюминия с 16% до 22% повысило значение σ_{1-2} с 942 до 1096 мДж/м² при 0,20% [P] (1500°C). Изменение концентрации фосфора в чугуне до 0,5; 0,8 и 1,2% при этих же пределах содержания Al_2O_3 привело к возрастанию межфазного натяжения с 958–996 до 1132–1148 мДж/м². При этом чем больше содержание фосфора в чугуне, тем выше оказалось значение σ_{1-2} .

Добавка 0,5% CaF_2 незначительно снизила межфазное натяжение. Введение фторида кальция до 1% оказало существенное влияние на σ_{1-2} : оно уменьшилось с 1032–1080 до 980–1022 мДж/м² (при

16-20% Al_2O_3). Таким образом, наибольшие величины σ_{1-2} наблюдались при содержании 0,85-1,2% фосфора в чугунах и 18-22% оксида алюминия в шлаке.

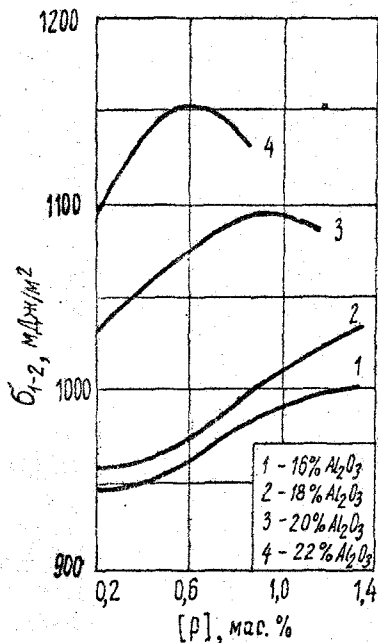


Рис. 2 Влияние фосфора на межфазное натяжение системы чугун-шлак (1500°C)

Результаты лабораторных исследований σ_{1-2} синтетических расплавов сопоставлены со свойствами промышленных чугунов и шлаков. Межфазное натяжение малофосфористых чугунов (0,120-0,144% P) КарМК при 1450-1500°C находилось в пределах 757-905 мДж/м². Увеличение содержания фосфора в чугунах КарМК в результате плавки ЛГМК до 0,997-1,142% привело к повышению значений σ_{1-2} до 907-1010 мДж/м². Высокое межфазное натяжение выявилось между шлаками и фосфористым чугуном (1,15% P) завода "Азовсталь" (929-875 мДж/м²). Величина σ_{1-2} расплавов доменного производства ОХМК находилась на уровне малофосфористых чугунов КарМК. Несколько заниженные значения межфазного натяжения промышленных расплавов по сравнению с синтетическими объясняется присутствием в

чугунах и шлаках сильно капиллярно-активного элемента - серы.

Общезвестно, что для оценки межфазного взаимодействия чугуна и шлака наравне с σ_{1-2} служит и работа адгезии (W_a), характеризующая прочность сцепления жидких фаз. W_a малофосфористых чугунов КарМК равнялась 661-831 мДж/м², она у доменных расплавов ОХМК оказалась значительно выше: 876-921 мДж/м². Для фосфористых чугунов КарМК работа адгезии уменьшалась до 582-741 мДж/м², для чугуна "Азовстали" - до 535-584 мДж/м².

Таким образом, малофосфористый чугун КарМК в природнолегированный — ОХМК характеризовались высокими значениями адгезии и низкими межфазного натяжения, что указывает на неблагоприятные условия разделения жидких фаз, способствующих потерям чугуна со шлаком.

С увеличением содержания фосфора в чугуне с 0,20 до 1,8% плотность его заметно снижается. Она в исследованном интервале температур (1450–1500°C) и составов ($Si = 0,8\%$, $C = 4-4,5\%$) аппроксимирована линейными уравнениями, коэффициенты которых рассчитаны методом наименьших квадратов:

$$\rho^{1450} = 6,635 - 0,209 [P], \quad (3)$$

$$\rho^{1500} = 6,606 - 0,275 [P], \quad (4)$$

где $[P]$ — содержание фосфора в чугуне, мас.%

Экспериментальные данные показывают, что плотность жидких фосфористых чугунов не изменяется аддитивно, что свидетельствует о межчастичных взаимодействиях между Fe и P .

Поверхностное натяжение чугуна при содержании в нем фосфора 0,25% равно 1408 и 1320 мДж/м², соответственно при 1500 и 1450°C. Первые добавки фосфора оказывают сильное влияние на поверхностное натяжение чугуна: оно с указанных величин уменьшается при 0,5% P на 212–157 мДж/м².

Дальнейшее увеличение концентрации фосфора влияет слабее: при 1% P величина σ_1 падает до 1157–1113 мДж/м², повышение содержания фосфора до 1,8% уменьшает поверхностное натяжение чугуна до значений 1054–994 мДж/м².

По полученным данным поверхностного натяжения чугуна вычислена адсорбция фосфора по уравнению Гиббса. Кривая адсорбции фосфора имеет две экстремальные точки: максимальная составляет $11,4 \cdot 10^{-10}$ моль/см² (при 0,42% P); минимум ее равен $4,74 \cdot 10^{-10}$ моль/см² (при 0,70% P). Как и отклонение изменения плотности от аддитивности, характер адсорбционной кривой указывает на то, что структура поверхностного слоя чугуна претерпевает изменение в зависимости от количества фосфора в металле.

Расчетная площадь, приходящаяся на одну молекулу фосфора в поверхностном слое, при Γ_{max} равна $14,6 \cdot 10^{-16}$ см², а при Γ_{min} — $35,02 \cdot 10^{-16}$ см². При этом, сравнивая результаты вычисления площади сечений адсорбата с размерами молекул его соединений, сделано пред-

положение, что при максимальной адсорбции фосфора структура поверхностного слоя состоит из FeP_2 , а при минимальной — из Fe_2P и FeP . Полученные результаты свидетельствуют о высокой капиллярной активности фосфора. Адсорбируясь на поверхностный слой в виде фосфидов железа, он может блокировать реакционную поверхность, препятствуя массопереносу примесей из одной фазы в другую.

В связи с этим изучали межфазный переход кремния из шлака в углеродистый металл в зависимости от концентрации фосфора. Сплавы до опыта содержали 4,0–4,5% C, 0,017–1,13% P, 0,13% Si, остальное — железо; шлак — 20% Al_2O_3 при основности 1,0.

Металл под шлаком выдерживали в течение 3^х- часов в печи Таммана при температуре 1500°C. Результаты экспериментов свидетельствуют, что в условиях постоянства химического состава шлака и температуры опыта, с ростом концентрации фосфора в чугуне с 0,017 до 1,13% переход кремния в металл снижается на 0,2%. В данных условиях адсорбция фосфора является главным фактором, препятствующим переносу кремния из шлака в чугун. Следовательно, присутствие фосфора в шихте доменных печей позволяет снизить переход кремния из шлака в металл, что особенно важно при повышенном содержании в железорудном сырье глиноземистых соединений.

Общезвестно, что фосфор и железо, содержащиеся в доменной шихте, практически полностью восстанавливаются в чугун, поэтому для использования полученных результатов на производстве удобно применять отношение железа к фосфору в железорудной шихте, как меру регулирования межфазного натяжения и адсорбции в системе чугун-шлак.

В связи с изложенным предложен новый способ доменной плавки железных руд с глиноземистой пустой породой, позволяющий получать химически холодный чугун при тугоплавких глиноземистых шлаках за счет управления физико-химическими свойствами металла и шлака.

Способ осуществляется следующим образом. Загрузка ПАВ-фосфора в доменную печь осуществляется присадкой к железорудной части шихты фосфорсодержащего сырья в виде кускового материала в количестве 0,2–99% от массы сухой железорудной шихты, обеспечивающем отношении железа к фосфору в шихте от 188 до 49,5. Величина присадки определяется из выражения

$$Q = 100 / \left[1 + \frac{R_0 \cdot Fe_p (R_w - R_g)}{R_g \cdot Fe_o (R_o - R_w)} \right], \quad (5)$$

где Q - добавляемое количество ПАВ, % от массы сухой шихты;
 $R_0, R_d, R_{ш}$ - отношение железа к фосфору, соответственно, в исходной шихте, в добавке и в шихте с добавкой ПАВ;
 Fe_0, Fe_d - содержание железа в исходной шихте и в добавке.

Данная технология защищена авторским свидетельством СССР.

Результаты лабораторных исследований апробированы в промышленных условиях. В доменной печи КарМЖ проведено испытание шихт с различным отношением железа к фосфору. Отношение Fe/P изменяли путем проплавки шихты, состоящей из малофосфористого агломерата и фосфористого (из ЛГЖ) (табл.). Плавки показали, что изменение

Технические показатели промышленных испытаний

Показатели	! Единица ! измерения	Периоды				
		1	2	3	4	5
Отношение Fe/P	-	182	151	108	100	94
Производительность: $t/m^3 \cdot сут$						
фактическая		1,500	1,513	1,558	1,572	1,562
приведенная		1,518	1,537	1,567	1,572	1,596
Расход кокса:	кг/т чугуна					
фактический		631	620	618	615	624
приведенный		635	636	612	615	613
Содержание в чугуне: Si	%	0,93	0,89	0,77	0,72	0,70
P	%	0,52	0,70	0,81	0,93	0,99

отношения Fe/P в шихте с 182 до 94 создало возможность снижения кремния в чугуне с 0,93 до 0,70%. При этом увеличение производительности печи составляло 5%, снижение расхода кокса - 3,5%.

5. ОПЫТНЫЕ ДОМЕННЫЕ ПЛАВКИ ШИХТ ИЗ ЛИСАКОВСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ

Практическая реализация разработанных положений по совместному использованию ЛГЖ и ЛОЖ осуществлялась на двух крупных доменных печах КарМЖ в 1981, 1983 и 1984 гг. Доля обжигмагнитного концентрата в железорудной части доменной шихты соответствовала 40%. Отношение железа к фосфору в шихте печей находилось в пределах 95-80. Увеличение содержания железа в агломератах и омытах из ЛОЖ составило по сравнению с сырьем из ЛГЖ 0,2-0,6% на каждые 10% обжигмагнитного концентрата в шихте.

В опытных плавках основность шлаков колебалась на уровне 0,90-1,10 при содержании 17-20% оксида алюминия и 7-10% оксида магния. Вязкость их при 1400-1500°C составила 0,3-0,9 Па·с, температура начала кристаллизации - 1280-1320°C, что практически совпадает с полученными значениями лабораторных исследований. Шлаки, обладая хорошей жидкотекучестью, были технологически устойчивыми и при приходе серы с шихтовыми материалами 6-8 кг/т чугуна обеспечивали получение чугуна с содержанием ее 0,009-0,025%. Температура чугуна и шлака при выпусках находилась на уровне нагрева расплавов из ЛМК (1465-1510°C), что способствовало их отработке без затруднений. Как установлено изучением проб жидких продуктов опытных плавки, благоприятные условия для улучшения отделения чугуна от шлака создаются при основности шлака выше 1,0 - высокое значение межфазного натяжения на границе металл-шлак и повышение жидкотекучести оксидного расплава в гомогенном состоянии приводят к исчезновению эмульсии чугуна в шлаке. При снижении основности до 0,9 возрастание работы адгезии и низкое межфазное натяжение замедляют процесс разделения расплавов и в шлаке остаются корольки чугуна, что подтверждается наличием гранул металла в пробах шлаков опытных плавки.

Автоклавированные окатыши 1981 г. из ЛМК характеризовались низкой прочностью: содержание фракции 5-0 мм в окисловых окатышах достигало 20%. Это привело к ухудшению газопроницаемости столба шихты и сдерживанию степени форсирования хода доменной печи: при возрастании содержания железа в шихте в опытный период на 1% производительность агрегата оставалась на уровне базового. Удельный расход кокса снизился с 600 до 594 кг/т чугуна. Улучшение качества окатышей 1983 г. позволило повысить показатели доменной плавки: производительность возросла с 1,589 до 1,607 т/м³·сут, удельный расход кокса уменьшился на 5 кг/т чугуна. Содержание кремния в чугуне составляло, в среднем, 0,81%.

Ухудшение термопластичных свойств агломерата из ЛМК 1981 г. привело к нестабильности теплового режима опытной плавки. Ход печи был напряженным, интенсивность плавки несколько снизилась, степень использования восстановительной способности газового потока уменьшилась. Улучшение характеристик зоны образования жидких фаз опытного агломерата 1983 г. устранило нарушения газодинамического режима плавки и значительно повысило технико-экономические показате-

тели работы доменной печи. Производство чугуна увеличилось с 1,597 до 1,656 т/м³·сут, удельный расход кокса снизился с 606 до 588 кг/т чугуна при выплавке передельного чугуна с содержанием кремния 0,8-0,9%, марганца 0,6-0,7% и серы 0,009-0,025%.

Тепловой режим доменной плавки при использовании в шихте обожженных окатышей из ЛОМК был нестабильным. Среднее содержание кремния в чугуне составило 0,94% против ожидаемого 0,8%, хотя в отдельные выпуски концентрация кремния достигала до 0,6% при удовлетворительной работе печи с нормальной отработкой продуктов плавки. Причиной повышенного содержания кремния в чугуне в опытный период является прежде всего, низкое, в отдельных моментах плавки, качество окатышей (содержание фракции 5-0 мм колебалось от 0,8 до 23,2%), понижение форсирования хода печи, связанное с неудовлетворительным состоянием футеровки на шахте, частые простои, что сопровождалось, как правило, всплеском концентрации кремния в чугуне. Производительность печи увеличилась на 1,5%, удельный расход кокса уменьшился на 2,7%.

Таким образом, при использовании в железорудной части шихты лисаковских обжигмагнитных концентратов до 40% существует реальная возможность выплавки передельного чугуна при основности конечного шлака на уровне 1,0 и выше. При снижении основности до 0,9 возрастают потери чугуна со шлаком.

В мощных доменных печах КарМК внедрен способ доменной плавки глиноземсодержащих железных руд, позволивший увеличить объем производства чугуна и улучшить его качество, а также снизить расход топлива за счет интенсификации процесса разделения чугуна и шлака в горне печей при одновременном воздействии на физико-химические свойства шлака и металла путем изменения химического состава шихты с исключением из нее фтористых добавок. Экономический эффект от внедрения в течение 1981-1984 гг. составил 414 тыс.руб.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. Анализом диаграмм фазового состава и состояния системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ установлено, что в системе имеются три элементарных тетраэдра: ларнит-геленит-окерманит-волластонит; геленит-окерманит-анортит-волластонит и геленит-окерманит-анортит-шпинель, характеризующих составы конечных шлаков доменной плавки лисаковских концентратов.

2. Экспериментально изучена вязкость натуральных шлаков в зависимости от содержания оксида алюминия и магния, а также от основности. В результате выяснено, что для совместной плавки ЛГМК и ЛОМК (10-70% в шихте) наиболее благоприятны две области составов шлаков, характеризуемые основностью CaO/SiO_2 , равной 1,12-1,18 (содержащих 19-22% Al_2O_3 и 7-8% MgO) и 1,02-1,08 (с 16-18% Al_2O_3 и 8-10% MgO) со следующими параметрами: вязкостью 0,6-0,75 Па·с при 1400°C и температурой начала кристаллизации, равной 1320-1380°C. Для доменной плавки окускованного ЛОМК предложены составы шлаков с основностью 1,2-1,35 при концентрации 28-30% Al_2O_3 и 7-9% MgO , обладающих вязкостью 0,95-0,25 Па·с при 1400-1550°C и температурой начала кристаллизации - 1355-1370°C.

3. С целью оценки межфазных характеристик расплавов чугуна и шлака, существенно влияющих наряду с другими физическими свойствами жидких фаз на газопроницаемость слоя в зоне образования расплавов в доменной печи, впервые определены межфазное натяжение, поверхностные свойства чугуна и шлаков, образующихся на переходных этапах освоения ЛОМК. В результате разработаны требования для комплексного изменения свойств расплавов, которые в значительной мере определяют получение передельного чугуна с высокими технико-экономическими показателями работы доменной печи.

4. На основе реализации симплексно-решетчатого плана эксперимента для системы чугун-шлак впервые разработана математическая модель зависимости межфазного натяжения чугуна на границе со шлаком при 1450-1500°C от изменения состава металлических и оксидных расплавов. Адекватность разработанной модели подтверждена результатами контрольных экспериментов.

5. Исследованиями межфазного взаимодействия промышленных расплавов выявлено, что малофосфористый чугун КарМК и природнолегированный - ОКМК обладают низким межфазным натяжением (757-905 мДж/м²) и высокой работой адгезии (661-921 мДж/м²), а фосфористые чугуны КарМК и "Азовстали" имеют высокое межфазное натяжение (875-1010 мДж/м²) и низкую адгезию (535-704 мДж/м²). В результате в первом случае происходит ухудшение условий разделения фаз, приводящее к большим потерям металла со шлаками, а во-втором, - наоборот, осуществляется интенсификация этого процесса за счет роста скорости укрупнения капель металла и их отделения от шлака, а также снижение межфазного перехода кремния из шлака в чугун. На основании этих результатов разработан новый способ доменной плавки глиноземсодер-

жащих железных руд, который защищен авторским свидетельством СССР. Внедрение его в доменных печах КарМК в течение 1981-1984 гг. позволило получить экономический эффект 414 тыс.руб.

6. Проведены опытно-промышленные испытания проплавки агломератов и окатышей из обжигмагнитного концентрата ЛГОК. Использование их до 40% в шихте доменных печей КарМК получило повышение производительности агрегатов на 1,12-3,56% и снижение удельного расхода кокса на 0,84-2,97%.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Балапанов М.К., Никитин Г.М., Вакулин В.Н. Некоторые вопросы совершенствования шлакового режима доменных печей Карметкомбината при увеличении доли лисаковских концентратов в шихте. - В кн.: Комплексное использование железорудного, полиметаллического и химического сырья Центрального Казахстана: Тез. докл. обл. науч.-техн. конф. - Караганда, 1977, с.67-68.

2. К вопросу о выборе состава конечных шлаков при доменной плавке комплексных руд / Б.Г.Пластинин, Г.М.Никитин, В.Ф.Ухов, М.К.Балапанов, Г.П.Вяткин. - В кн.: Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Часть 3. Исследования шлаковых расплавов. - Свердловск, 1978, с.91-93.

3. Балапанов М.К., Пластинин Б.Г., Никитин Г.М. Физические свойства шлаков переходного режима доменной плавки лисаковского сырья. - В кн.: Проблемы обращения и комплексной переработки фосфористых лисаковских руд: Тез. докл. регионального науч.-техн. совещания. Темиртау, 1979, с.79-82.

4. Пластинин Б.Г., Никитин Г.М., Балапанов М.К. Реологические свойства глиноземистых шлаков. - Там же, с.82-85.

5. Влияние фосфора на поверхностные свойства расплавов на основе железа / Б.Г.Пластинин, Г.М.Никитин, М.К.Балапанов, Н.В.Чайникова, Г.П.Вяткин. - В кн.: Физико-химические исследования фосфатов: Тез. докл. У Всесоюз. конф. Ленинград, 1981, с.308-309.

6. А.с. № 854987 (СССР). Способ доменной плавки / КМИ АН КазССР; Авт. изобрет. Пластинин Б.Г., Никитин Г.М., Ухов В.Ф., Вяткин Г.П., Балапанов М.К., Емушинцев В.В., Миникес Э.Э. - Заявл. 07.05.79, № 2763132/02; Опубли. в Б.И., 1981, № 30. МКИ С21В 5/02 УДК 669.162.142.

7. А.с. № 962739 (СССР). Лабораторная печь для определения

качества железорудных материалов / *ЖМИ АН КазССР; Авт.изобрет.* Никитин Г.М., Пластинин Б.Г., Мирко В.А., Емущинцев В.В., Балапанов М.К., Цымбал Г.И., Просви́ров С.И., Ахметов К.М. - Заявл. 26.02.81, № 3289706/22-02; Оpubл. в Б.М., 1982, № 36, МКИ F 27 В17/02 УДК 669.1:622.785.5.

8. Температурный уровень жидких продуктов доменной плавки безобжиговых окатышей ЛГСК /Б.Г.Пластинин, М.К.Балапанов, Г.М.Никитин, В.Н.Потанин, М.С.Сабитов, Б.В.Дунаев.- В кн.: Комплексное использование руд Лисаковского месторождения: Тез.докл. II региональной конф. Темиртау, 1982, с.88-90.

9. Пластинин Б.Г., Никитин Г.М., Балапанов М.К. Исследование физико-химических свойств металлургических расплавов при доменной плавке лисаковского сырья.- В кн.: Теория и практика современного доменного производства: Тез.докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Днепропетровск, 1983, с.40-42.

10. Поверхностное натяжение фосфористых чугунов и их адгезия к шлакам /М.К.Балапанов, Б.Г.Пластинин, Г.М.Никитин, Н.В.Чайникова, Г.П.Вяткин, Б.М.Зелогаревский.- В кн.: Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1983, с.321-323.

11. Балапанов М.К. О возможности снижения энергоемкости доменной плавки лисаковских бурожелезняковых руд.- Караганда, 1983, - 8 с. Деп. в ВНИИТИ 16 февраля 1984, № 933-84.

12. Балапанов М.К., Никитин Г.М. К вопросу разработки оптимальных условий доменной плавки лисаковского сырья.-Караганда, 1984, - 14 с. Деп. в ВНИИТИ 29 января 1985, № 842-85.

13. Балапанов М.К., Байсанов С.О. Особенности диаграмм состояния и фазового состава системы $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ и моделирование свойств конечных шлаков доменной плавки с помощью этих диаграмм.-Караганда, 1985,- 40 с. Деп. в ВНИИТИ 17 мая 1985, № 3372-85.

14. Балапанов М.К., Никитин Г.М., Вяткин Г.П. Влияние структурно-чувствительных свойств чугуна и шлака на полноту их разделения.-Караганда, 1985,- 7 с. Деп. в ВНИИТИ 17 мая 1985, № 3373-85.

15. Балапанов М.К., Никитин Г.М., Вяткин Г.П. Адсорбция и массообмен на границе раздела шлак-чугун.-Караганда, 1985, - 12 с. Деп. в ВНИИТИ 5 июня 1985, № 4878-85.

МБАТ