

регулируемого нагрева заготовок не очень большого сечения.

При нагреве очень крупных заготовок максимальные значения требуемой плотности теплового потока на поверхности и температурного перепада по сечению заготовки достигаются в конце периода регулируемого нагрева; при этом наличие фазовых превращений изменяет только значения этих величин, а характер их изменения во времени остается практически прежним.

УДК 621.746.56

Б.П. Юрьев

Уральский федеральный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ

Анализ современного состояния организации разлива и защиты металла на машинах непрерывного литья заготовок показал, что защита струи металла погружаемыми стаканами и трубками в сочетании с защитой зеркала его в промежуточных ковшах и кристаллизаторах шлаками занимает ведущее место в производстве высококачественных заготовок [1 – 3].

Шлакообразующая порошкообразная смесь, подаваемая на мениск металла в кристаллизаторе, защищает расплавленный металл от вторичного окисления, ассимилирует неметаллические включения, выполняет роль смазки рабочих стенок кристаллизатора и уменьшает потери теплоты в окружающую среду.

Шлакообразующие смеси, используемые при непрерывной разливке стали и обработке в ковше, представляют собой специально приготовленные многокомпонентные и многофазные системы. При подготовке и использовании шлакообразующих смесей в них протекают сложные физико-химические превращения, связанные с изменением химического и фазового состав, протеканием экзо- и эндотермических эффектов, формированием силикатов и шлакового расплава. Наличие этих данных позволяет прогнозировать технико-экономические показатели (включая теплотраты) использования смесей как на стадии выбора исходных материалов при изготовлении гранул, так и при разливке стали.

В данной работе исследовались шлакообразующие смеси, приготовленные путем грануляционной распылительной сушки¹. Исходную механическую смесь минеральных ингредиентов вначале подвергают суспензированию в водном растворе, содержащем хлорид кальция, сульфитно-спиртовую барду (ССБ) и карбоне-

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справ. руководство для расчетов и проектирования. 2-е изд. доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1975. – 368 с.
2. Арутюнов В.А., Бухмиров В.В., Крупенников С.А. Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

© 2012 г. В.В. Курносов, И.А. Левицкий
Поступила 12 мая 2012 г.

тилцеллюлозу (КМЦ). Количество ингредиентов контролируют, регулируя устойчивость суспензии и прочность получаемых гранул. Затем суспензию распыляют в газопламенном теплоносителе.

Фазовые и химические превращения в смесях возможны уже на стадии их изготовления. Исходный фазовый состав шлакообразующих смесей – важная характеристика, так как именно ею определяются особенности формирования из смеси шлака, а также теплотраты.

Исходный ингредиентный состав исследованных смесей приведен в табл. 1.

Рентгенограммы порошков, изготовленных из исследованных веществ, снимали на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α). Обработкой дифрактограмм определяли характерные межплоскостные расстояния и интенсивности соответствующих линий. Инфракрасные спектры в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ получены на спектрофотометре UR-20. Вещества для исследований смешивали с бромидом калия (1 мг вещества на 300 мг KBr) и прессовали в таблетки. Термогравиметрические исследования проводили в атмосфере воздуха на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей. Эталонном сравнения служил прокаленный оксид алюминия. Скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура 1000°C , масса навески вещества $800 - 900 \text{ мг}$.

Обработка дифрактограмм показала, что исходный кремнезем – рентгеноаморфное вещество. Его порошковая характеристика характеризовалась высоким малоинтенсивным максимумом в области $\theta = 9 - 13^\circ$ с вершиной 11° ($d = 0,4 \text{ нм}$). Порошковые исходной извести и плавикового шпата совпадали с приводимыми в литературе [4]. Рентгенограмма нефелина характеризовалась набором линий малой интенсивности, что может свидетельствовать о неупорядоченности структуры вещества.

¹ Пат. 1459068 РФ. 1993.

Таблица 1

**Ингредиентный и химический состав
гранулированных шлакообразующих смесей,
% (по массе)**

Ингредиенты, компоненты	Смесь А	Смесь Б	Смесь В
Известь	40	40	33,9
Пылевидный кварц	20	20	16,8
Нефелин	25	25	21,0
Плавленый шпат	12	12	11,0
Аморфный графит	3	–	6,0
Карбид кремния	–	3	–
CaCl ₂ (сверх 100%)	–	3	6,0
SiO ₂	34,5	30,1	30,1
Al ₂ O ₃	12,3	6,6	7,3
CaO	21,1	32,5	28,1
Na ₂ O	5,3	3,4	5,5
K ₂ O	3,1	1,5	1,4
F	5,2	4,8	3,5
S	–	0,6	Не опр.
C _{общ}	8,0	8,6	6,0
FeO	–	1,5	–
H ₂ O	–	–	1,3

Рентгенограммы порошков исходных гранулированных смесей, полученных распылительной сушкой, были практически идентичными. Это вполне объяснимо, так как смеси готовили на основе одинаковых ингредиентов. На рентгенограммах обнаруживаются линии, характерные для практически всех исходных веществ (Ca(OH)₂, CaF₂, нефелин). Однако если исходный кремнезем – рентгеноаморфен, то на порошковых рентгенограммах смесей четко проявляются линии SiO₂ в форме α-кварца в полном соответствии с данными работы [5]. Это связано с тем, что в процессе распылительной сушки под действием температуры происходит превращение аморфного SiO₂ в α-SiO₂. Таким образом, за время термической распылительной сушки не происходит каких-либо заметных фазовых, химических превращений и шлакообразующие гранулированные смеси по своему фазовому составу соответствуют исходным ингредиентам.

Для получения дополнительных сведений о состоянии химических соединений, формирующих состав гранулированных шлакообразующих смесей, исследовали их инфракрасные спектры. Наиболее характерные полосы поглощения, наблюдаемые в спектрах смесей и исходных веществ показывают, что все образцы содержат воду. Об этом свидетельствует широкая полоса поглощения при 3420 см⁻¹ и более слабая полоса при 2310 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям молекул воды [6]. В спектре извести наблюдается очень

сильная и узкая полоса при 3640 см⁻¹, относящаяся к колебаниям связи свободной гидроксильной группы О–Н. Для кварца характерны полосы колебаний связи Si–О (1070; 785; 440 см⁻¹), которые присутствуют и в нефелине (960 и 870 см⁻¹) [6]. Полосу 470 см⁻¹ нефелина можно рассматривать как результат колебаний Si–О и Al–О. Для плавленого шпата полоса 400 см⁻¹ соответствует колебаниям связи Ca–F.

Анализ спектров гранул смесей показал, что они сходны по всей области спектра. Незначительный подъем интенсивности от 2800 см⁻¹ с максимумом при 3400 см⁻¹ (континуумное поглощение) свидетельствует о том, что в гранулах также присутствует вода. В области 400 – 1700 см⁻¹ наблюдается широкая полоса сильной интенсивности с максимумом при 1430 см⁻¹ и плечо слабой интенсивности при 1600 см⁻¹, которые возникают в результате наложения деформационных колебаний связей C–H, σH₂O, ароматических колец и карбоксильной группы, обусловленных наличием в гранулах органических соединений барды и КМЦ. Широкие полосы средней интенсивности во всех спектрах образцов с максимумом 1000 – 1090 см⁻¹ могут быть обусловлены колебаниями S–О (сульфито-группы) и связи Si–О. Полосы с максимумами при 415 – 520 см⁻¹ вызваны колебаниями связей Me–O, Me–F [6].

Наблюдали поведение материала смесей при нагреве в инертной атмосфере. Гранулированные смеси истирали до порошкообразного состояния и из порошков прессовали таблетки массой 210 – 250 мг. Для каждой смеси проводили три опыта. Таблетки помещали в печь на молибденовый нагреватель (подложка) и в центр таблетки устанавливали спай платинородий-платиновой термопары. Печь заполняли гелием. Для записи изменений температуры (50 °C) использовали автоматический потенциометр КСП-4. Определяли температуру (°C) появления расплава ($t_{пр}$), расплавления ~1/3 и ~1/2 части таблетки (соответственно $t_{1/3}$ и $t_{1/2}$ и температуру, соответствующую окончанию плавления:

Смесь	$t_{пр}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	t_k	$t_k - t_{пр}$
А	1032	1057	1084	1158	126
Б	979	1025	1102	1248	269
В	992	1018	1082	1166	174

Все исследованные смеси относятся к сравнительно легкоплавким системам, что обусловлено содержанием в них оксидов Na₂O, K₂O и фторида кальция. При этом относительный рост содержания CaO при уменьшении суммарного содержания Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaF₂ (см. смесь Б) увеличивал уровень значений t_k и температурный интервал перехода смеси в расплавленное состояние ($t_k - t_{пр} = 269$ °C).

Во время плавления таблеток из смеси Б наблюдалось испарение летучего компонента продукта пиролиза ССБ и КМЦ. Все смеси после расплавления

представляли собой гомогенные на вид стеклообразные черного цвета образцы. Анализ термограмм показывает (табл. 2), что при нагреве образцов происходят процессы, не совпадающие для разных смесей по температурным интервалам. Однако для всех образцов начальная стадия нагрева (до 200 °С) сопровождается эндотермическим эффектом, возможно вследствие удаления влаги. Согласно термогравиметрическим данным, убыль массы (из-за потери воды) наблюдается при 80 °С. У образцов Б и В после удаления воды в интервале температур 350 – 500 °С отмечается незначительная (1,69 и 1,71 %) прибыль массы, вызванная, в частности, окислением оксида железа (II) кислородом воздуха, а также адсорбцией кислорода на углеродсодержащих материалах.

Экзотермические эффекты в интервале 270 – 600 °С, которые не сопровождаются заметной убылью массы, обусловлены модификационными превращениями SiO_2 [5, 7] и процессами взаимодействия компонентов смесей с образованием (в присутствии CaF_2) силикатов и алюмосиликатов.

Основная убыль массы (до 20 %) происходит при температурах выше 500 °С вплоть до 720 – 750 °С. Существенный экзотермический эффект обусловлен выгоранием из смесей органики (ССБ, КМЦ) и углерода.

Для исследования фазовых превращений, протекающих при нагреве, порцию смеси В массой до 2 г нагревали в печи сопротивления в атмосфере воздуха до определенной температуры и после 30 мин выдержки охлаждали. Температуры опытов выбирали в соответствии с характерными точками термогравиметрических измерений.

Как было отмечено ранее из анализа дериватограмм, уменьшение массы образца начинается уже при 80 °С и сопровождается вначале эндотермичес-

ким эффектом. Фазовый анализ продукта нагрева до 270 °С показал, что при этой температуре на порошковой диаграмме исчезают линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, эндозэффект при 170 °С и убыль массы (1,77 %) обусловлены разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и удалением влаги. Однако CaO в чистом виде рентгенофазовым методом не выявили из-за аморфности оксида или по причине твердофазного низкотемпературного образования силикатов (Na_2SiO_3 , Ca_3SiO_5) в присутствии такого сильного минерализатора, как CaF_2 [8]. Этому могут также способствовать пары воды.

При нагреве до 350 °С и выдержке не наблюдалось заметного уменьшения массы образца, но термографически отмечался экзотермический эффект, что соответствует выявленным при этой температуре линиям соединений Na_2SiO_3 , Ca_3SiO_5 , Al_2SiO_5 . Свободный оксид кремния при указанных температурах наблюдали в виде кристобалита и α -кварца. В образце, исследованном при 500 °С, наряду с указанными силикатами наблюдали превращение α -кварца в α -тридимит [9]. В образце, исследованном при 550 °С, существенных изменений в составе твердой фазы не отмечалось. На данном этапе происходят изменения: силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ переходит в γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, для которого в образце обнаружены характерные дифракционные максимумы [10].

При 620 °С на порошковых диаграммах образцов появляются новые линии и одна из них характеризуется дифракционным максимумом $d/n = 0,492$ нм. Это связано с образованием соединения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [11] в результате взаимодействия оксида кальция, высвобождающегося при переходе $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$, с оксидом алюминия. Кроме того, в твердой фазе присутствует CaSiO_3 , появление которого связано с образованием ранкинита и разложением его по схеме: $\text{Ca}_3\text{SiO}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaSiO}_3$ [8].

Таблица 2

Результаты термогравиметрических исследований гранулированных смесей

Смесь	$t_{\text{нр}}, ^\circ\text{C}^*$	Температура наблюдаемого эффекта, $^\circ\text{C}^{**}$									Уменьшение массы при температуре		Увеличение массы при температуре	
											$\Delta m, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$t, ^\circ\text{C}$
А	80	120 – 310	310	360	455	490	560	690	730	800	20,75	560	–	–
		(–)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(–)	(–)				
Б	80	200	325	–	425	500	–	610	750	820	19,10	520	1,69	400 – 500
		(–)	(+)		(+)	(+)		(+)	(–)	(–)			5,90	800 – 960
В	80	170	320	–	430	–	550	620	720	790	20,45	500	1,71	350 – 480

Предполагаемые процессы:

– дегидратация, модификационные превращения SiO_2 ;

– $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSiO}_3$;

– α -кварц \rightarrow β -кварц, выгорание органики

* $t_{\text{нр}}$ – температура начала разложения смеси

** Эндозэффект помечен знаком минус, экзозэффект – знаком плюс

При нагреве до 720, 770 и 820 °С не происходит существенных изменений в фазовом составе образцов. В этом диапазоне температур существенно уменьшается интенсивность линий с дифракционными максимумами d/n : 0,335; 0,314 нм. Последнее связано с уменьшением содержания свободного фторида кальция (0,314 нм [4]) и α -кварцита (0,335 нм), расходуемых в реакциях.

Испытания образцов при более высоких температурах (870 – 1110 °С) показали следующие особенности. Продукты нагрева гетерогенны и неоднородны, они или светло-коричневого, или серого цвета. При 1100 °С образцы спекаются. Как показала расшифровка порошкограмм, фторид кальция сохраняется в твердой фазе до 870 °С, а затем линии CaF_2 ($d/n = 0,314$ нм) исчезают. Это связано с взаимодействием при температурах выше 900 °С фторида кальция с одним из компонентов системы (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO). Содержание свободного оксида SiO_2 продолжает уменьшаться, что подтверждается ослаблением интенсивности соответствующих линий. При температуре 820 °С и выше постепенно уменьшается содержание $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При повышенных температурах образуются кристаллические фазы более сложного состава. Можно отметить появление геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (линия 0,284 нм значительно усиливается) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (линии $d/n = 0,370$; 0,332; 0,264 нм; 870 °С). Это тугоплавкие соединения, и их образование должно оказывать влияние на прочность смеси в высокотемпературной области.

При нагреве выше 1100 °С исходная смесь плавится и при последующем охлаждении затвердевает в виде рентгеноаморфной системы. На порошкограмме можно выделить две слабоинтенсивные линии с дифракционными максимумами 0,306 и 0,286 нм, которые свидетельствуют о сохранении в аморфной стеклообразной фазе небольшого количества $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (0,306 нм) и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (0,286 нм).

Нагрев образцов до 1400 °С на воздухе показал, что в течение 10 мин выдержки из смеси еще не образуется шлаковый расплав. Проба представляет собой спеченную массу, которая рентгенофазовым методом определяется как смесь аморфного стекла и кристаллической силикатной фазы. При выдержке образцов в течение 20 и 30 мин возникал шлак в виде разобренных графитом капель, которые по мере выгорания углерода сливались в общую массу.

Инфракрасная спектроскопия образцов смеси В, выдержанных при указанных температурах, соответствует выявленным фазовым превращениям. Так, в области до 500 °С происходят существенные изменения в спектрах, обусловленные изменениями в содержании воды и

Ca(OH)_2 . Например постепенно, с увеличением температуры до 500 °С, уменьшается интенсивность полосы при 3640 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи (ОН) свободных гидроксильных групп. Исчезает полоса с 1600 см^{-1} и возникает при 1795 см^{-1} , что связано с разрушением углеводородных связей и частичным выделением воды.

При 500 °С и выше в интервале полос от 400 до 600 см^{-1} наблюдается их более сильное разрешение, возникают новые максимумы при 560, 505, 460, 420 см^{-1} , что свидетельствует о возникновении новых модификаций с участием связей Si–O. При 720 °С наблюдается смещение полос, отвечающих связи Si–O, что можно объяснить (по данным фазового анализа) переходом одной формы силиката кальция в другую.

Выводы. С использованием рентгенофазовых, спектрометрических и термогравиметрических методов исследований проведено изучение фазовых и химических превращений в шлакообразующих смесях, используемых при непрерывной разливке стали и обработке стали в ковше в широком диапазоне изменения температур. Результаты работы позволяют прогнозировать получение и использование шлакообразующих смесей с заданными физико-химическими свойствами, обеспечивающими высокие технико-экономические показатели как при выборе исходных материалов при изготовлении гранул, так и при разливке стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лейтес А.В. Защита стали в процессе непрерывной разливки. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
2. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976. – 552 с.
3. Емельянов В.А. Тепловая работа машин непрерывного литья заготовок. – М.: Металлургия, 1988. – 143 с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.
5. Лазарев В.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 432 – 436.
6. Грасели Д., Снейвили Н., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. – М.: Мир, 1984. – 216 с.
7. Тришина Т.Д., Смелунов В.Н., Черняк А.С. // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 793 – 795.
8. Торопов Н.А., Барзановский В.П. Высокотемпературная химия силикатных и других систем. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. – 258 с.
9. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
10. Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. – М.: Машиностроение, 1979. – 465 с.
11. Будников П.П., Гинстлинг А.Н. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

© 2012 г. Б.П. Юрьев
Поступила 15 мая 2012 г.