

УДК 622.788

М.Н. Бойко, Д.А. Ковалев, Е. Волкова, П. Шеллер

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{FeO}_x\text{-CaO}\text{-SiO}_2\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ В ПРОЦЕССАХ ОКУСКОВАНИЯ

В работе исследованы свойства расплава, образующегося в процессах окускования железорудных материалов. В частности экспериментально определены температура плавления и угол контакта расплава с магнетитом. Используя различные модели, были вычислены поверхностное натяжение и вязкость расплавов. Рассмотрено влияние соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и MgO/SiO_2 на свойства расплавов. Изучение свойств различных минеральных фаз, образование которых возможно при окусковании, может применяться для прогнозирования структуры связки и качества окускованного железорудного сырья.

У роботі досліджено властивості розплаву, що утвориться в процесах окускування залізорудних матеріалів. Зокрема експериментально визначена температура плавлення і кут контакту розплаву з магнетитом. Використовуючи різні моделі, був обчислений поверхневий натяг і в'язкість розплавів. Розглянуто вплив співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ і MgO/SiO_2 на властивості розплавів. Вивчення властивостей різних мінеральних фаз, утворення яких можливо при окускуванні, може застосовуватися для прогнозування структури зв'язки і якості окускованої залізорудної сировини.

The addition of various mineral components such as dolomite and alumina in an iron ore changes the slag composition during the sintering and pellets burning processes and can improve the effectiveness and quality of these processes. In this investigation the properties of slags from sintering and pellets burning processes such as liquidus temperature and contact angle with Al_2O_3 -ceramic and magnetic iron ore were measured. The surface tension and viscosity of slags were calculated using a different models.

Постановка проблемы

Окончательное упрочнение в процессе спекания происходит с участием жидких фаз, источником которых является твердофазные ферриты. По мере роста температуры обжига ферритный расплав ассимилирует первичный расплав шихты, кварц и остаточные включения флюса, в его состав переходит некоторое количество гематита преимущественно мелкой фракции. На стадии жидкофазного упрочнения увеличивается скорость диффузии компонентов, облегчается перемещение рудных частиц относительно друг друга. При достаточной смачиваемости кристаллов гематита расплавом проявляются капиллярные силы, приводящие к усадке.

Анализ публикаций по теме исследования

Тесный контакт на границах фаз оксидов с расплавом зависит от смачиваемости и вязкости, что в свою очередь зависит от состава расплава, при этом присутствие в окатышах оксидов магния и алюминия оказывает серьезное влияние на свойство расплава и как следствие итоговые качества окатышей. Изучение состава ферритных фаз в готовом железорудном сырье,

проведенное М.С. Моделем, В.Я. Лядовой и Н.В. Чугуновой [1], позволило для характеристики степени подготовленности аглошихты и шихты ока-тышней к процессам феррито- и силикатообразования предложено, помимо основности, использовать глиноземный Al_2O_3/SiO_2 и магнезиальный модуль MgO/SiO_2 в качестве оценочных характеристик реакционной способ-ности шихты.

Формирование целей исследования

Изучение свойств различных минералов, образование которых воз-можно при окусковании, с учетом основности, глиноземного и магнезиаль-ного модулей может применяться для прогнозирования структуры связки и качества окускованного железорудного сырья на стадии подготовки его шихты. В этой работе были исследованы свойства расплава, образующегося в процессах окускования железорудных материалов. В частности экспери-ментально определены температура плавления и угол контакта расплава с магнетитом. Используя различные модели, были вычислены поверхностное натяжение и вязкость расплавов.

Основная часть

Экспериментальное исследование

Подготовка материалов. Химические составы исследованных смесей показаны в таблице 1. Для проведения экспериментов были подготовлены образцы в виде брикетов диаметром 3-5 мм и высотой 6-8 мм.

Методика исследования. Схематическая диаграмма экспериментально-го аппарата приведена на рисунке 1. Для исследования использовалась горизонтальная индукционная печь с генератором мощностью 15 кВт и частотой тока 0,4 - 0,7 МГц. Нагревательный элемент представлял собой трубку, состоящую из углерода с внутренним диаметром 40 мм. Чтобы обеспечить защитную газовую атмосферу применяли аргон. Температуру измеря-ли термопарой PtRh18.

Температура плавления была измерена согласно германскому стандар-ту DIN51730 (2006-09)/ISO540 (1995-03).

Углы контакта между расплавом и подложкой были определены по форме капли при температуре $T_{пл}+10K$, а также при температурах 1573, 1623 и 1673 К. В качестве подложки использовали полированную пластин-ку, изготовленную из магнетитовой руды. Подготовленные образцы укла-дывали на пластинку, которую по уровню устанавливали на держатель и вводили в печь. С открытого конца печи была установлена видеокамера. Образец нагревали до температуры плавления и производили запись.

Изображения были проанализированы, используя программу “Analysis” (модуль “IMES”) от Aquinto AG, рисунок 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемых смесей

| № | Содержание, % | | | | | | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | MgO/SiO_2 | Основность* |
|----|-------------------------|-------|-------|----------------|------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------|
| | Fe_2O_3 | FeO | CaO | SiO_2 | MgO | Al_2O_3 | | | |
| 13 | 35,81 | 16,11 | 25,18 | 14,86 | 2,81 | 5,24 | 0,35 | 0,19 | 1,69 |
| 14 | 35,99 | 16,19 | 25,37 | 14,57 | 4,51 | 3,37 | 0,23 | 0,31 | 1,74 |
| 15 | 45,43 | 20,44 | 14,42 | 13,29 | 3,31 | 3,11 | 0,23 | 0,25 | 1,09 |
| 16 | 41,81 | 18,81 | 20,48 | 14,68 | 2,01 | 2,21 | 0,15 | 0,14 | 1,4 |
| 17 | 41,81 | 18,81 | 19,16 | 13,47 | 2,01 | 4,75 | 0,35 | 0,15 | 1,42 |
| 18 | 35,99 | 16,20 | 24,73 | 16,14 | 4,51 | 2,43 | 0,15 | 0,28 | 1,53 |
| 19 | 35,99 | 16,20 | 23,27 | 14,81 | 4,51 | 5,22 | 0,35 | 0,30 | 1,57 |
| 20 | 41,81 | 18,81 | 21,06 | 13,25 | 2,01 | 3,07 | 0,23 | 0,15 | 1,59 |
| 21 | 35,81 | 16,11 | 26,64 | 16,19 | 2,81 | 2,44 | 0,15 | 0,17 | 1,65 |

* CaO/SiO_2

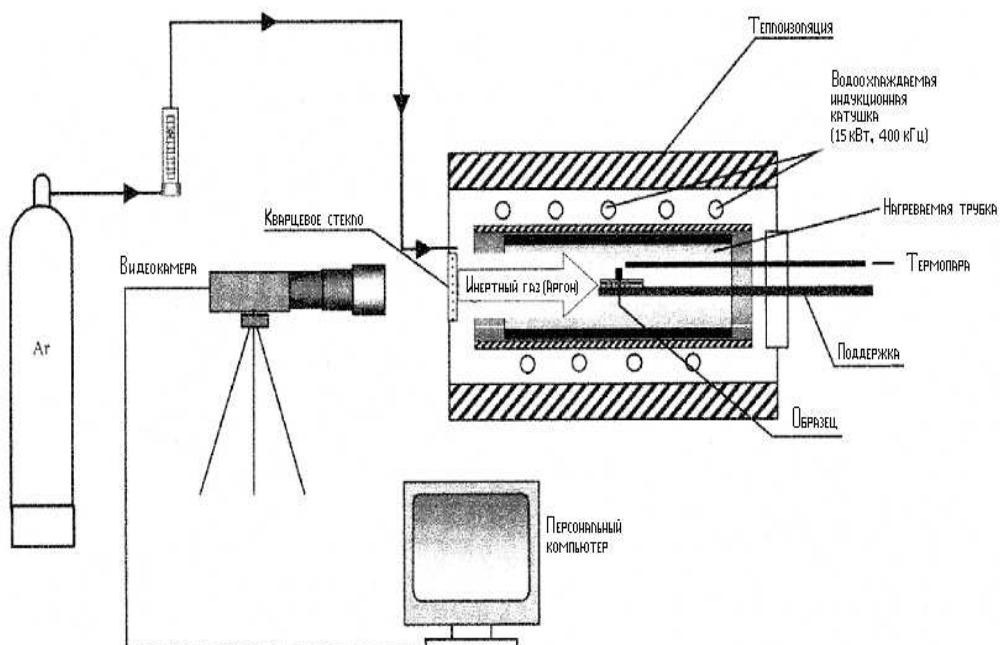


Рисунок 1 - Схематическая диаграмма экспериментальной установки

Результаты исследования

Температура плавления смесей. Результаты экспериментов по определению температуры плавления показаны в таблице 2.

Таблица 2

Температура плавления смесей

| Номер образца | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $T_{\text{пл}} [\text{K}]$ | 1623 | 1656 | 1763 | 1712 | 1679 | 1668 | 1728 | 1622 | 1576 |

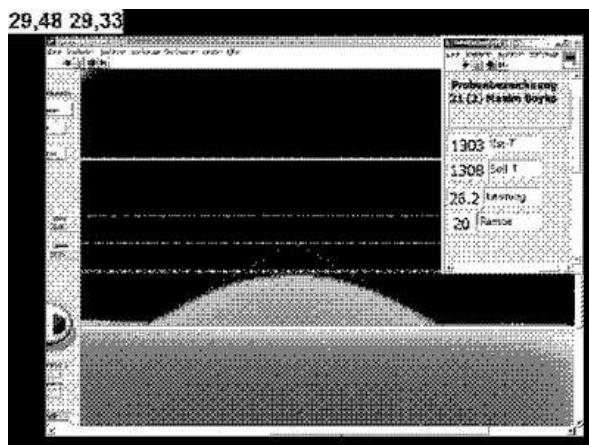


Рисунок 2 - Пример обработанного изображения

Угол контакта. Результаты исследования угла контакта расплава и магнетитовой подложки при температуре $t_{пл} + 10$ К показаны в таблице 3.

Таблица 3

Угол контакта при температуре $t_{пл} + 10$ К

| Номер образца | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Угол контакта, ° | 23,70 | 24,61 | 21,83 | 17,61 | 35,76 | 19,20 | 27,51 | 37,85 | 26,80 |

На рисунке 3 показано изменение угла контакта при изменении при изменении отношения MgO/SiO_2 при различных отношениях Al_2O_3/SiO_2 .

Так же в ходе исследования были измерены углы контакта расплава и магнетитовой подложки при температурах 1300, 1350, 1400 °C. Результаты представлены в таблице 4.

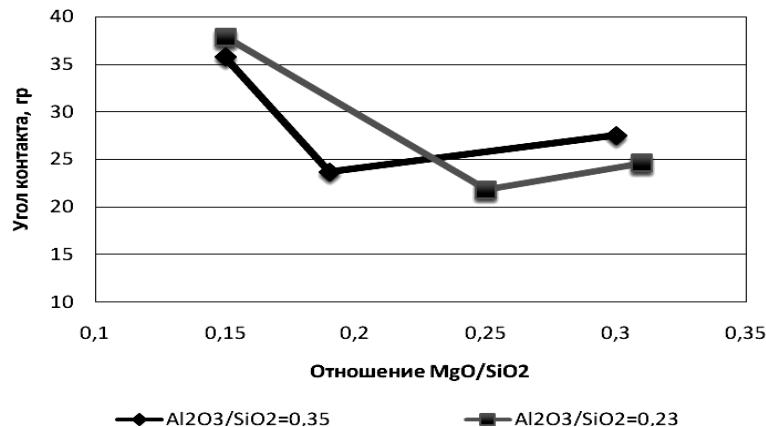


Рисунок 3 - Изменение угла контакта в зависимости от отношения MgO/SiO_2

Аналитические исследования

Поверхностное натяжение. В настоящей работе поверхностное натяжение для исследуемых расплавов было рассчитано с использованием моделей Сато, Дитцеля, Салманга и Джоуена [2, 3]. Результаты расчетов поверхностного натяжения при температуре 1723 К представлены в таблице 5.

Таблица 4

Угол контакта при различных температурах

| Номер образца | Температура, К | | |
|---------------|----------------|-------|-------|
| | 1573 | 1623 | 1673 |
| 13 | 37,00 | 23,75 | - |
| 14 | 35,50 | 23,50 | 16,50 |
| 15 | - | 57,50 | 23,83 |
| 16 | - | - | 17,50 |
| 17 | - | - | 34,25 |
| 18 | - | 34,50 | 19,00 |
| 19 | - | - | 36,67 |
| 20 | - | 38,00 | - |
| 21 | 27,33 | 19,50 | - |

Таблица 5

Рассчитанное поверхностное напряжение при температуре 1723 К

| Номер образца | Поверхностное натяжение, мН/м | | |
|---------------|-------------------------------|---------|---------|
| | Дитцель | Дитцель | Дитцель |
| 13 | 459 | 459 | 459 |
| 14 | 465 | 465 | 465 |
| 15 | 469 | 469 | 469 |
| 16 | 464 | 464 | 464 |
| 17 | 462 | 462 | 462 |
| 18 | 465 | 465 | 465 |
| 19 | 462 | 462 | 462 |
| 20 | 465 | 465 | 465 |
| 21 | 461 | 461 | 461 |

На рисунке 4 показано изменение поверхностного натяжения при изменении основности, а на рисунке 5 – при изменении отношения MgO/SiO_2 при различных отношениях Al_2O_3/SiO_2 .

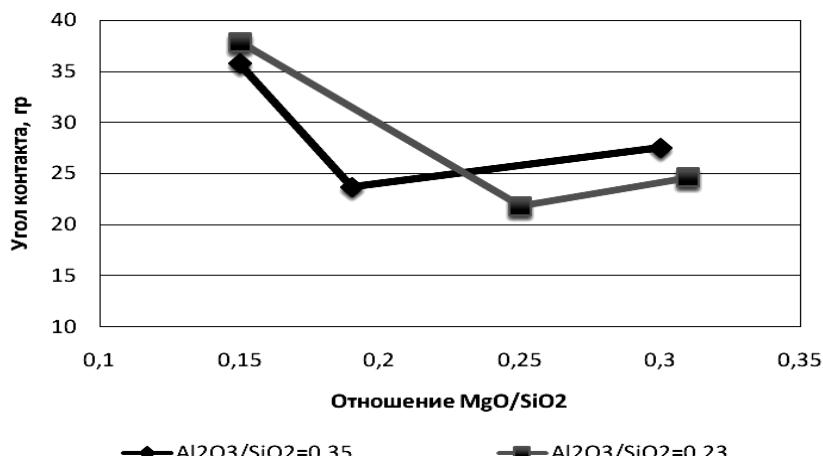


Рисунок 4 - Изменение поверхностного натяжения при изменении основности

Вязкость.. В данной работе вязкость расплавов была рассчитана, используя модели Рубойда и Урбана.

Для проверки моделей была рассчитана вязкость шлаков системы $Al_2O_3-FeO-CaO-SiO_2$, для составов, вязкость которых была определена экспериментально А.А. Гиммельфарбом и К.И. Котовым. [4]

Рассчитанная и определенная экспериментально вязкость, а также состав шлаков приведены в таблице 6. На рисунке 6 показано сравнение опытных результатов определения вязкости с данными, полученными по моделям.

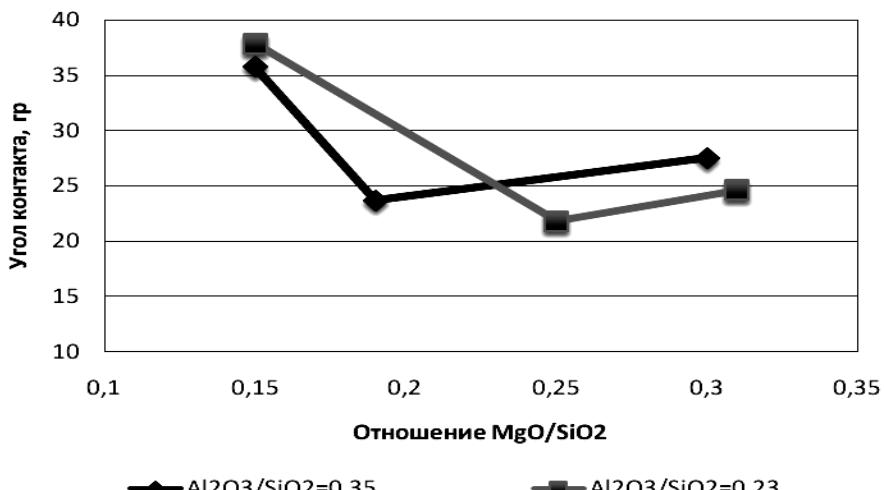


Рисунок 5 - Изменение поверхностного натяжения в зависимости от отношения MgO/SiO_2

Таблица 6

Расчетные и экспериментальные (из литературных источников) значения вязкости шлаков

| № | Содержание, % | | | | Основность* | Вязкость, Па·с | | |
|---|---------------|------|------|---------|-------------|----------------|--------|-------|
| | Al_2O_3 | FeO | CaO | SiO_2 | | Опыт | Рубойд | Урбан |
| 1 | 5,7 | 16,6 | 30,9 | 46,8 | 0,66 | 0,8 | 1,176 | 0,469 |
| 2 | 5,2 | 19,8 | 28,6 | 46,9 | 0,61 | 0,9 | 1,033 | 0,373 |
| 3 | 5,4 | 21,7 | 41,5 | 31,4 | 1,33 | 0,2 | 0,281 | 0,063 |
| 4 | 5,5 | 24,9 | 36,3 | 33,3 | 1,09 | 0,05 | 0,319 | 0,077 |
| 5 | 6,6 | 20,0 | 27,1 | 36,9 | 1,00 | 0,05 | 0,730 | 0,329 |
| 6 | 6,1 | 22,7 | 27,9 | 43,3 | 0,64 | 0,45 | 0,799 | 0,312 |

* CaO/SiO_2

Вязкость и плотность, рассчитанные при температуре 1723 К по моделям Рубойда и Урбана для исследуемых расплавов представлены в таблице 7.

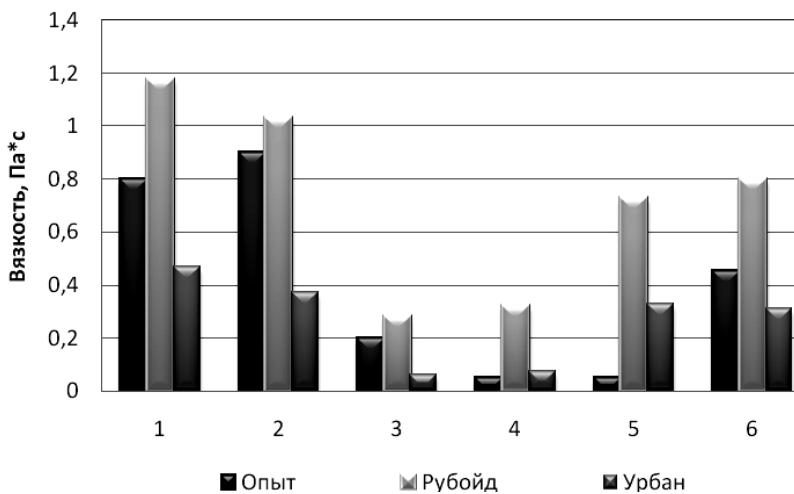


Рисунок 6 - Сравнение опытных данных с расчетными по моделям

Таблица 7

Вязкость и плотность при температуре 1723 КБ

| Номер образца | Вязкость, Па [*] с | | Плотность, кг/см ³ |
|---------------|-----------------------------|-------|-------------------------------|
| | Рубайд | Урбан | |
| 13 | 1,113 | 1,100 | 3,921 |
| 14 | 1,155 | 0,800 | 3,229 |
| 15 | 0,835 | 0,600 | 3,431 |
| 16 | 0,988 | 0,579 | 3,337 |
| 17 | 0,921 | 0,797 | 3,336 |
| 18 | 1,118 | 0,736 | 3,219 |
| 19 | 1,099 | 1,067 | 3,226 |
| 20 | 0,97 | 0,602 | 3,345 |
| 21 | 1,194 | 0,700 | 3,213 |

На рисунке 7 показано изменение вязкости при изменении основности, а на рисунке 9 – при изменении отношения MgO/SiO₂ при различных отношениях Al₂O₃/SiO₂.

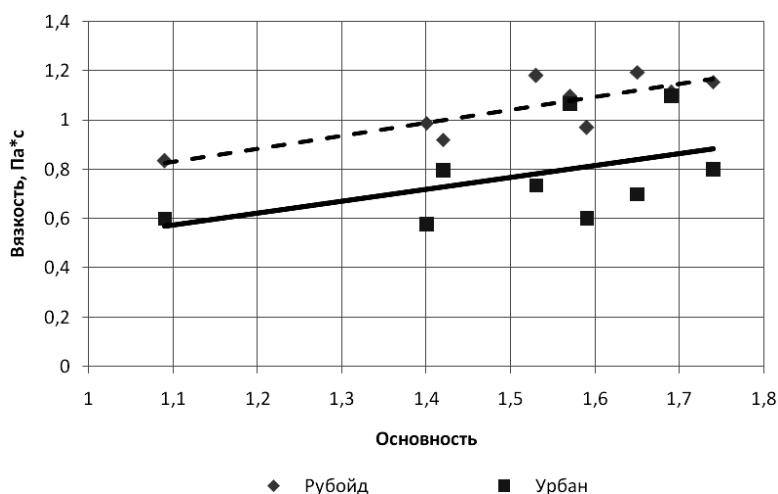


Рисунок 7 - Изменение вязкости при изменении основности

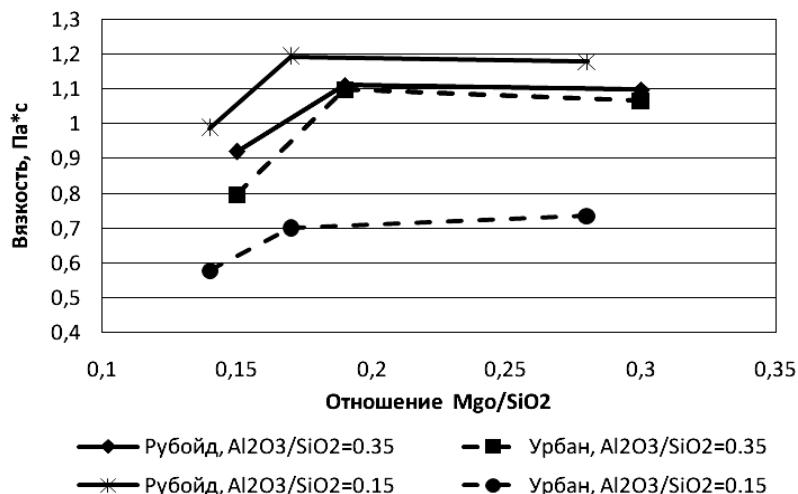


Рисунок 8 - Изменение вязкости в зависимости от отношения MgO/SiO_2

Аналіз результатов ісследования

При рассмотрении зависимости угла контакта от основности наблюдаются два пика, соответствующие основности 1,4 и 1,6. С увеличением отношения Al_2O_3/SiO_2 наблюдается некоторое увеличение угла контакта. Увеличении отношения MgO/SiO_2 0,15 до 0,25 приводит к снижению угла контакта с 35 до 20 ° при отношении Al_2O_3/SiO_2 0,23-0,35

По данным модели Сато наблюдается некоторое увеличение поверхностного натяжения расплава с увеличением отношения Al_2O_3/SiO_2 , а при изменении увеличении отношения MgO/SiO_2 поверхностное натяжение изменяется незначительно.

По данным модели Рубойда с увеличением основности расплава с 1,1 до 1,7 наблюдается повышение вязкости с 0,82 до 1,2 Па \cdot с. С увеличением отношения Al_2O_3/SiO_2 наблюдается незначительное увеличение вязкости. Увеличение отношения MgO/SiO_2 с 0,14 до 0,2 приводит к увеличению вязкости с 0,9 до 1,2 Па \cdot с. Это согласовывается с известными зависимостями [5], так при вводе 3-10 % Al_2O_3 в состав расплава его вязкость и характер ее изменения практически не изменяются. При вводе в состав расплава основностью 1,2 - 3 % MgO расширяется интервал затвердевания расплава и уменьшается его кристаллизационная способность. Однако при дальнейшем увеличении содержания MgO в расплаве его кристаллизационная способность резко возрастает.

Выводы и перспективы дальнейших исследований

В этой работе были исследованы свойства расплава, образующегося в процессах окускования железорудных материалов. В частности экспериментально определены температура плавления и угол контакта расплава с магнетитом. Используя различные модели были вычислены поверхностное натяжение и вязкость расплавов.

Рассмотрено влияние основности, а также глиноземного и магнезиального моделей (отношений Al_2O_3/SiO_2 и MgO/SiO_2) на свойства расплавов, образующихся в процессе спекания при агломерации и обжиге окатышей.

Изучение свойств различных минералов, образование которых возможно при окусковании, с учетом основности, глиноземного и магнезиального модулей может применяться для прогнозирования структуры связки и качества окускованного железорудного сырья. Полученные данные могут служить физико-химическим обеспечением для решения важной практической задачи — получению прочных связок в железорудном сырье путем формирования фазовых структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышева Т.Я. Железорудное сырьё: упрочнение при термообработке.- М.: Наука, 1988.- 198 с.
2. Sato R. Powered mold additives for continuous casting characteristic properties of the instructions for the use of C-series teemix // Steelmaking Proceedings, ISS-AIME Detroit, 62 (1979), pp. 48-67.
3. Jouenne, C.A.: p. 147 in: Ivanov, O.: Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazitdt. Deutsche Dissertation, TU Bergakademie Freiberg 2003.
4. Гиммельфарб А.А., Котов К.И. Процессы восстановления и шлакообразования в доменных печах.– М.: Металлургия, 1982.– 328 с.