

УДК 661.846.22

ПЛАВКА ПЕРИКЛАЗА С ПОДШИХТОВОЙ ГЛИНОЗЕМА И ТАЛЬКА

Азаревич М.М.

Научный руководитель – к.т.н. Скородумов В.В.

Сибирский федеральный университет

Одним из свойств электротехнического периклаза, предусмотренных ГОСТом 13236-83 является "Влагопоглощение",

Периклаз, полученный электродуговым способом из магнетитовых руд, содержит кроме основного компонента MgO ряд примесей (согласно ГОСТ 13236-83 Fe₂O₃, SiO₂, CaO, Al₂O₃). Наличие примесей оказывает большое влияние на свойства периклаза, в том числе и на влагопоглощение. Разработка эффективных мероприятий, направленных на улучшение этой характеристики периклаза, возможна только при наличии достоверных сведений о фазовом составе примесных включений и характера их распределения в выплавляемом блоке.

Исследования, проведенные нами с использованием рентгеновского дифрактометра ДРФ-2, показали, что доминирующими кристаллическими примесными фазами в продуктах периклазового производства являются: MgAl₂O₄, CaMgSiO₄, CaO, Mg₂SiO₄.

Образование шпинели MgAl₂O₄, наиболее регулярно встречаемой примесной фазой, зависит от присутствия соединений алюминия в исходной шихте и практически не связано с содержанием других компонентов. По-видимому, это единственная кристаллическая макропримесная фаза, содержащая алюминий. Шпинель встречается во всех типах продуктов. Она образуется в горячих зонах блока и затем мигрирует к корке и центру блока. В осыпи содержание фазы резко падает. По-видимому, в силу своей тугоплавкости (T_{пл}=2408 К) шпинель не в состоянии мигрировать в осыпь, поэтому же это соединение чаще других встречается в плавном периклазе.

Важной кристаллохимической особенностью MgAl₂O₄ является широкая возможность замещения ионов металла другими, в том числе и катионом железа. С процессом изоморфного вхождения ионов железа в MgAl₂O₄, по-видимому, связана эмпирически установленная корреляция распределения алюминия и железа по блоку. Этим же объясняется факт очистки периклаза от оксидов железа при введении глинозема или других алюмосодержащих добавок в процесс плавки.

Монтichelлит CaMgSiO₄ - вторая после шпинели наиболее регулярно регистрируемая фаза. Соединение, по-видимому, образуется в процессе плавки взаимодействием CaO с Mg₂SiO₄. Сравнительно низкая температура плавления, равная 1771 К объясняет кристаллизацию фазы в более холодных зонах блока. Фаза практически не регистрируется в монокристаллической и электродной зонах выплавляемого блока. О ее наличии в продуктах этих зон можно судить по химическому анализу на SiO₂, содержание которой не превышает 0,5 %. В недоплаве и шлаке содержание фазы становится доминирующим, составляя в среднем 3-4 % по SiO₂.

Монтichelлит, по-видимому, дает наибольший эффект по удалению CaO из расплава. Однако, учитывая кристаллохимические особенности (CaMgSiO₄ является изоструктурным с γ - Ca₂SiO₄, Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄) существует определенная возможность варьирования его состава.

Оксид кальция CaO - наиболее тугоплавкая примесь (T_{пл}=2843 К). Эта фаза в плавных продуктах и недоплаве четко регистрируется дифрактометром при 2^х-3^х кратном превышении содержания CaO над другими примесями. Следует отметить, что CaO фиксируется с меньшей точностью, чем другие примеси, ввиду малого количества интенсивных линий на рентгенограмме, а также некоторой аморфизованности фазы за

счет гигроскопичности. Вместе с тем расчеты рационального минералогического состава промпродуктов по данным рентгенофазового и химического анализов указывают на наличие CaO в наиболее важных продуктах - таких как плавленный и монокристаллический периклаз. Сам окисел слабо мигрирует по блоку, однако вступая в реакцию с Mg_2SiO_4 с образованием $CaMgSiO_4$ выводится в более холодные зоны блока. По-видимому, в этом состоит механизм миграции оксида кальция по блоку, обеспечивая равномерное распределение CaO и $CaMgSiO_4$, при их минимальном содержании по сечению зоны электротехнического периклаза и резкое увеличение содержания этих фаз в зонах металлургического периклаза и недоплава.

Учитывая гигроскопичность CaO можно предположить, что влагопоглощение во многом определяется соотношением в периклазе примесей CaO и SiO_2 . В пользу этого свидетельствует большая окамкованность порошков периклаза с повышенным содержанием CaO, которые хранятся в негерметичной таре.

Наличие свободной окиси кальция в периклазе подтверждается и микроскопическим анализом.

Фаза Mg_2SiO_4 регистрируется в периферийных областях блока, главным образом в недоплаве. Фаза образуется из силикатов магния присутствующих непосредственно в сырье.

В результате проведенных исследований на рентгенограммах не было зарегистрировано индивидуальных фаз, содержащих железо. Вместе с тем обнаружено, по крайней мере, два пути, по которым может проходить миграция окислов железа по блоку:

1. Если в периклазе соотношение CaO и SiO_2 равно 1:1, то FeO внедряется в решетку $MgAl_2O_4$ и мигрирует с этой фазой. В этом случае наблюдается корреляция примесей FeO и Al_2O_3 по сечению блока.

2. Если в периклазе имеется избыток SiO_2 по сравнению с CaO, то FeO может внедряться в решетку Mg_2SiO_4 , так как Fe_2SiO_4 образует с Mg_2SiO_4 непрерывный ряд твердых растворов. В этом случае наблюдается корреляция FeO и SiO_2 .

Миграция примесей приводит к перераспределению соотношения между CaO и SiO_2 в различных точках сечения блока и, следовательно, к изменению механизма миграции в зонах металлургического и электротехнического периклаза. Накопление одной из фаз приводит к замещению Mg^{2+} на Fe^{2+} или в Mg_2SiO_4 или в $MgAl_2O_4$.

С целью снижения влагопоглощения периклаза и повышения степени его очистки от оксидов железа в ванну печи в процессе плавки подшихтовывают комплексную присадку, содержащую 200-300 кг глинозема и 100-200 кг талька. Присадку загружают по технологии, предусмотренной стандартом «Раздолинского периклазового завода» на введение глинозема.

Результаты опытно-промышленной проверки, представленные в таблице, подтверждают эффективность использования комплексной присадки и указывают, что оксиды железа могут мигрировать одновременно с $MgAl_2O_4$ и Mg_2SiO_4 , при наличии обеих фаз в расплаве.

Таблица.

Влияние присадки талька и глинозема на степень очистки периклаза от оксидов железа

№ блока	Присадка	Fe ₂ O ₃ , %		П.П.П. в магнез., %	Степень очистки, %
		магнез.	перикл.		
136 ₂	-	0,15	0,28	49,96	7,45
135 ₂	глинозем 300 кг	0,18	0,24	50,42	33,28
137 ₂	глинозем 300 кг тальк 150 кг	0,21	0,27	50,38	36,20
134 ₃	тальк 300 кг	0,19	0,30	50,05	21,11

Вывод: Подшихтовка комплексной присадки глинозема и талька в плавку увеличивает выход периклаза первого и второго сортов и уменьшает его влагопоглощение.