

На правах рукописи



УШАКОВ Максим Владимирович

**РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ
СТАЛЬНОГО ПОЛУПРОДУКТА В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ
ПЕЧИ ПОД МАГНЕЗИАЛЬНЫМИ ШЛАКАМИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук
Бабенко Анатолий Алексеевич

Официальные
оппоненты: Бигеев Вахит Абдрашитович,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.Н. Носова», профессор кафедры
металлургии и химических технологий, г. Магнитогорск

Метелкин Анатолий Алексеевич,
кандидат технических наук, Нижнетагильский
технологический институт (филиал) федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Уральский
федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры
металлургических технологий, г. Нижний Тагил

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный
университет», г. Новокузнецк

Защита состоится «12» ноября 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного
совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской
академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии
Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Электросталеплавильное производство развивается высокими темпами и в настоящее время доля производства стали в мировом объеме достигает 34 % и 29 % – в России.

В условиях наблюдаемого дефицита и возрастающей стоимости энергоносителей перспективным направлением повышения энергетической и технико-экономической эффективности технологии выплавки стального полупродукта в современных дуговых сталеплавильных печах (ДСП) является его выплавка под магнезиальными шлаками. Технология выплавки стального полупродукта под магнезиальными шлаками обеспечивает повышение эффективности использования электрической энергии дуги за счет раннего формирования устойчивой шлаковой пены и увеличение стойкости футеровки ДСП за счет снижения агрессивного воздействия магнезиальных шлаков на огнеупоры.

Перспективным считается формирование магнезиальных шлаков с химическим составом в области высокотемпературных фаз магнезиоферрита, магнезиовюстита и ларнита. Такие шлаки будут не только хорошо пениться при вдувании углерода, но также будут полностью совместимы с магнезиальными огнеупорами. Однако чрезмерное пересыщение магнезиальных шлаков оксидом магния сопровождается их гетерогенизацией, снижением рафинирующих свойств и ухудшением отдельных технологических и технико-экономических показателей процесса. Поэтому исследование и разработка технологии формирования по периодам плавки в ДСП магнезиальных шлаков рационального состава, обеспечивающих раннее формирование устойчивой шлаковой пены, обладающих низким агрессивным воздействием на огнеупорную футеровку и сохраняющих высокие рафинирующие свойства, является задачей актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Большой вклад в развитие теории и практики процессов вспенивания шлаков в кислородных конвертерах и мартеновских печах, повышения стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов, рафинирующих свойств магнезиальных шлаков внесли труды отечественных и зарубежных ученых В.И. Явойского, В.И. Баптизманского, В.Б. Охотского, М.П. Собакина, Я.Д. Вербицкого, И.Л. Яновского, А.А. Кожухова, К.Н. Демидова, Ameling D, Morales R, Khanna R, Hideaki S., Поррачина П., Luz A.P., Fruehan R.J. Заложенные ими основы были

использованы при разработке технологии выплавки стального полупродукта в современных ДСП под магнезиальными шлаками.

Объект исследования – физико-химические свойства магнезиальных шлаков.

Предмет исследования – технология выплавки стального полупродукта в ДСП под магнезиальными шлаками.

Целью диссертационной работы является разработка и внедрение технологии формирования по периодам плавки в ДСП магнезиальных шлаков, обеспечивающих формирование устойчивой шлаковой пены, низкое агрессивное воздействие на огнеупорную футеровку с сохранением высоких рафинирующих свойств.

Для достижения поставленной цели предполагается решить **задачи**:

1. Численное моделирование влияния температуры и химического состава шлаков на концентрацию насыщения оксидом магния.

2. Теоретические и экспериментальные исследования рафинирующих свойств магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП с различной степенью насыщения оксидом магния.

3. Изучение вязкости и фазового состава магнезиальных шлаков в области насыщения оксидом магния и их роль в эффективности формирования устойчивой шлаковой пены.

4. Анализ влияния химического состава шлаков окислительного периода плавки в ДСП на уровень их вспенивания и отдельные технико-экономические показатели процесса.

5. Разработка рационального состава магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП, технологии их формирования и оценка эффективности ее внедрения.

Научная новизна работы

1. Методом численного моделирования в совокупности с симплекс решетчатым методом планирования получены новые данные о влиянии температуры и химического состава шлаков на концентрацию насыщения оксидом магния, представленные в виде диаграмм состав – свойство.

2. Установлено, что с ростом основности формируемых шлаков расширяется область концентрации FeO, когда окисленность шлака практически не влияет на концентрацию насыщения оксидом магния, выше которой окисленность начинает проявлять основные свойства, обеспечивая сохранение достигнутой концентрации насыщения шлака оксидом магния с

понижением его основности.

3. Установлено, что шлаки основностью 1,9 и выше, стремящиеся к насыщению оксидом магния, сохраняют высокие рафинирующие свойства на протяжении всего периода плавки, а смещение шлаков окислительного периода плавки основностью, не превышающей 1,9, в область пересыщения оксидом магния приводит к ухудшению их рафинирующих свойств, сопровождаясь развитием процесса рефосфорации металла.

4. Результаты исследования фазового состава магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП, стремящиеся к насыщению оксидом магния, обеспечивают благодаря высокой (более 60 %) суммарной концентрации высокотемпературных фаз ларнита, магнезиовюстита и магнезиоферрита формирование устойчивой шлаковой пены.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработка рационального состава магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП, обеспечивающих формирование устойчивой шлаковой пены, сохранение высоких рафинирующих свойств и обладающих низким агрессивным воздействием на огнеупорную футеровку печи.

2. Разработка технологических приемов, включающих оставление в печи на «болоте» высокомагнезиальных шлаков окислительного периода, содержащих 9-10 % MgO, присадку в печь в период плавления лома извести, содержащей не менее 92 % CaO, совместно с антрацитом, содержащим 92-94 % углерода, а в окислительный период при расходе 75-88 % электроэнергии за плавку присадку в два приёма высокомагнезиального флюса «Магма», содержащего не менее 70 % MgO, в общем количестве 1200 кг на плавку.

Внедрение разработанных технологических режимов формирования по периодам плавки магнезиальных шлаков обеспечило высокий уровень основных технологических и технико-экономических показателей процесса. Продолжительность работы печи под током сократилась в среднем на 1,5 мин, удельный расход электроэнергии уменьшился в среднем на 15 кВт·ч/т. Достигнута рекордная стойкость огнеупорной футеровки печи, превышающая 1950 плавков за кампанию. Отмечено сокращение расхода огнеупорных материалов на футеровку и обслуживание печи (торкрет-массы, заправочные материалы) в среднем на 3,76 кг/т. При этом формируемые шлаки сохраняют высокие рафинирующие свойства, обеспечивая среднее содержание фосфора в металле в конце окислительного периода плавки на уровне 0,006 %.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались теоретические и экспериментальные методы исследования, включающие численное моделирование влияния температуры металла и химического состава шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-P}_2\text{O}_5$ на концентрацию насыщения оксидом магния с использованием метода симплексных решеток планирования, позволяющего построить математические модели, описывающие связь получаемого свойства с составом оксидной системы и графически отобразить результаты моделирования в виде диаграмм состав-свойство; исследование вязкости магнезиальных шлаков с использованием вибрационного вискозиметра конструкции С.В. Штенгельмейера; исследование структуры и фазового состава магнезиальных шлаков периода плавления и окислительного периода с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа JSM-59000LV (Япония) и энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford INCA Energy 200 (Великобритания); проведение промышленных экспериментов на АО «Северский трубный завод» с выплавкой полупродукта в ДСП номинальной емкостью 135 тонн одношлаковым процессом; химический анализ проб металла и шлака с использованием спектрометра эмиссионного «Spectrolab» и анализатора рентгенофлуоресцентного «Spectro Xeros»; статистические методы обработки экспериментальных данных и анализ результатов промышленного эксперимента по оценке эффективности разработанной технологии выплавки стального полупродукта в ДСП-135 под вспененным шлаком.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты численного моделирования влияния температуры металла и химического состава шлаков на концентрацию насыщения оксидом магния.
2. Результаты теоретических и экспериментальных исследований рафинирующих свойств магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП в зависимости от степени насыщения оксидом магния.
3. Результаты изучения вязкости и фазового состава магнезиальных шлаков в области насыщения оксидом магния и оценки их эффективности в формировании устойчивой шлаковой пены.
4. Результаты анализа влияния химического состава шлаков окислительного периода плавки на уровень их вспенивания и технико-экономические показатели процесса.

5. Результаты оценки эффективности внедрения технологии формирования магнезиальных шлаков, разработанного состава, по периодам плавки в ДСП.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций подтверждаются большим объемом результатов теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в лабораторных и промышленных условиях с применением метода симплексных решеток планирования, известных моделей расчета концентрации насыщения шлаков оксидом магния и равновесного содержания фосфора в металле, эффективностью разработанных и внедренных технологических решений. Достоверность и новизна технологических решений подтверждена патентом.

Апробация работы

Основные материалы и положения диссертационной работы доложены на международных и всероссийских конференциях: Международная молодежная научно-практическая конференция «Горизонты», 5-8 октября, 2012, Сочи, Россия; Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, 29-30 марта, 2012, Москва, Россия; XII Международный конгресс сталеплавильщиков, 22-26 октября, 2012, Выкса, Россия; XIII Международный конгресс сталеплавильщиков, 12-18 октября, 2014, Полевской, Россия; XIV Международный конгресс сталеплавильщиков, 17-21 октября, 2016, Электросталь, Россия; XV Международный конгресс сталеплавильщиков, 15-19 октября, 2018, Тула, Россия; XVI Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», 5-9 октября, 2015, Магнитогорск, Россия; XVII Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», 3-6 октября, 2017, Челябинск, Россия; XVIII Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», 24-27 сентября, 2019, Первоуральск, Россия; Международная научно-практическая конференция «Абишевские чтения», «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», 22-23 июня, 2011, Караганда, Казахстан; Международная научно-практическая конференции «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: Теория и практика», 17-18 сентября, 2013, Караганда, Казахстан; Международная научнопрактическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья», 25-26 июня, 2015, Караганда, Казахстан; Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных

фундаментальных исследований и НИОКР», 3-5 июня, 2015, Екатеринбург, Россия; Международная научнопрактическая конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина «Физико-химические основы металлургических процессов», 25-28 ноября, 2019, Москва, Россия.

Личный вклад автора состоит в обосновании цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, обсуждении основных положений научного исследования и подготовке публикаций, внедрении технологии выплавки стального полупродукта в ДСП под магнезиальными шлаками разработанного состава.

Публикации. Результаты выполненных исследований опубликованы в 20 статьях, в том числе 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования результатов кандидатских и докторских диссертаций (из них 3 – статьи в журналах, цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus). Получен патент РФ на изобретение.

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 12 «Электрометаллургические процессы и агрегаты», п. 17 «Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 105 наименований и 5 приложений. Диссертация изложена на 113 страницах текста, содержит 36 рисунков и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе аналитический обзор отечественных и зарубежных литературных данных показал, что перспективным направлением снижения энерго – и материалоемкости процесса выплавки стального полупродукта в современных ДСП является его выплавка под магнезиальными шлаками, формирование которых обеспечит повышение эффективности использования

электрической энергии дуги и увеличение стойкости футеровки печи. На основании данных аналитического обзора определены основные направления исследования и сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе, используя метод симплексных решеток планирования, построены диаграммы концентрации насыщения оксидом магния шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-P}_2\text{O}_5$.

Численное моделирование свойств изучаемой оксидной системы осуществлялось в ограниченной области химического состава, представляющего интерес для теории и практики выплавки стального полупродукта в современных ДСП. Планирование численного моделирования осуществлялось в координатах псевдокомпонентов, представленных в долях единиц, что позволяло использовать все известные планы симплекса, применяемые для полных диаграмм. На переменные составляющие оксидной системы выбранного локального участка диаграммы были наложены ограничения: $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5\text{-}3,0$; 20-40 % FeO; 4 % Al_2O_3 ; 0,3 % P_2O_5 ; 7 % MnO.

При численном моделировании свойств изучаемой оксидной системы концентрацию насыщения шлаков изучаемой оксидной системы оксидом магния для температур 1550 и 1650 °С определяли, используя известную модель, разработанную В.Б. Охотским, основанную на анализе диаграмм состояния, содержащих оксид магния, адаптированную по известным экспериментальным данным к реальной оксидной системе.

Для описания зависимости рассчитанной концентрации насыщения шлаков оксидом магния от состава изучаемой оксидной системы в качестве аппроксимирующей модели была выбрана математическая модель в виде приведенного полинома третьей степени. Коэффициенты полинома рассчитывались с использованием данных, полученных при реализации адаптированной модели В.Б. Охотского, по формулам, приведенным в методическом пособии Кима В.А., Николая Э.И., Акбердина А.А. и др.

Корректность построенных математических моделей проверяли по трем контрольным точкам, не входящим в план локального симплекса с помощью t-критерия при уровне значимости $\alpha=0,01$. Полученные экспериментальные значения t-критерия для всех составов шлаков контрольных точек оказались меньше табличного ($t_{0,01/3}^{\text{табл}} = 3,58$) и гипотеза об адекватности построенных математических моделей не отвергается.

Графическое изображение результатов математического моделирования представлено в виде диаграмм «состав – свойство», анализ которых позволяет количественно оценить влияние температуры металла и химического состава шлаков оксидной системы на концентрации насыщения оксидом магния.

Явно прослеживается влияние температуры металла и основности шлаков изучаемой оксидной системы на концентрацию насыщения оксидом магния. В интервале основности шлака 1,5-2,0 и окисленности 25-40 % наблюдается максимальная концентрация насыщения оксидом магния, достигающая 9,0-10,0 % при температуре 1550 °С. Увеличение основности шлака до 2,5-3,0 сопровождается снижением концентрации насыщения оксидом магния до 7,0 %. При этом характер влияния окисленности формируемых шлаков на концентрацию насыщения оксидом магния во многом зависит от их основности. Например, формирование шлака основностью 1,6 обеспечивает концентрацию насыщения оксидом магния 10 %, которая практически не зависит от окисленности шлака в диапазоне 25-27 % содержания FeO. Влияние окисленности шлака на концентрацию насыщения оксидом магния начинает проявляться в области повышенного до 28-31 % содержания FeO. В рассматриваемом диапазоне окисленности шлака он начинает проявлять основные свойства, обеспечивая, несмотря на наблюдаемое снижение его основности до 1,5, концентрацию насыщения оксидом магния на уровне 10 %, достигнутую при основности 1,6. С увеличением основности формируемых шлаков увеличивается диапазон уровня окисленности, практически не оказывающего влияния на концентрацию насыщения оксидом магния. При формировании шлаков, например, основностью 2,7 влияние окисленности на концентрацию насыщения оксидом магния практически отсутствует уже в диапазоне 25-37 % содержания FeO и основные свойства шлака начинают проявляться уже в области более высокого уровня окисленности, ограниченной 37-40% содержания FeO.

Аналогичные закономерности влияния основности и окисленности шлака на концентрацию насыщения оксидом магния прослеживаются и в области повышенной до 1650 °С температуры.

Таким образом, методом численного моделирования в совокупности с симплекс решетчатым методом планирования получены новые данные о влиянии температуры, основности и окисленности формируемых шлаков на

концентрацию насыщения оксидом магния, представленные в виде диаграмм «состав – свойство».

В третьей главе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований рафинирующих свойств магниальных шлаков по периодам плавки в ДСП с различной степенью насыщения оксидом магния. Рафинирующие свойства высокомагниальных шлаков оценивали по равновесной концентрации фосфора $[P]_p$ под шлаками изучаемой оксидной системы, полноте протекания реакции окисления фосфора $\frac{[P]_{\phi}}{[P]_p}$ по периодам плавки в ДСП и по изменению фактического содержания фосфора в металле за время окислительного периода плавки.

Используя известную модель расчета равновесного содержания фосфора в металле (1):

$$[P]_p = [P]_p^k / 2,7 - 3,0(X_{CaO} + X_{FeO}), \quad (1)$$

где $[P]_p^k$ – равновесное содержание фосфора в металле, рассчитанное по модели В.А. Кожеурова; X_{CaO} , X_{FeO} – мольные доли оксида кальция и закиси железа.

Температурную зависимость константы равновесия реакции окисления фосфора ($LgK_p = 10920/T - 7,47$) и экспериментальные данные опытных плавов, проведенных в ДСП-135, оценили влияние окисленности, основности и степени насыщения оксидом магния шлаков по периодам плавки в ДСП на их рафинирующие свойства (табл.1).

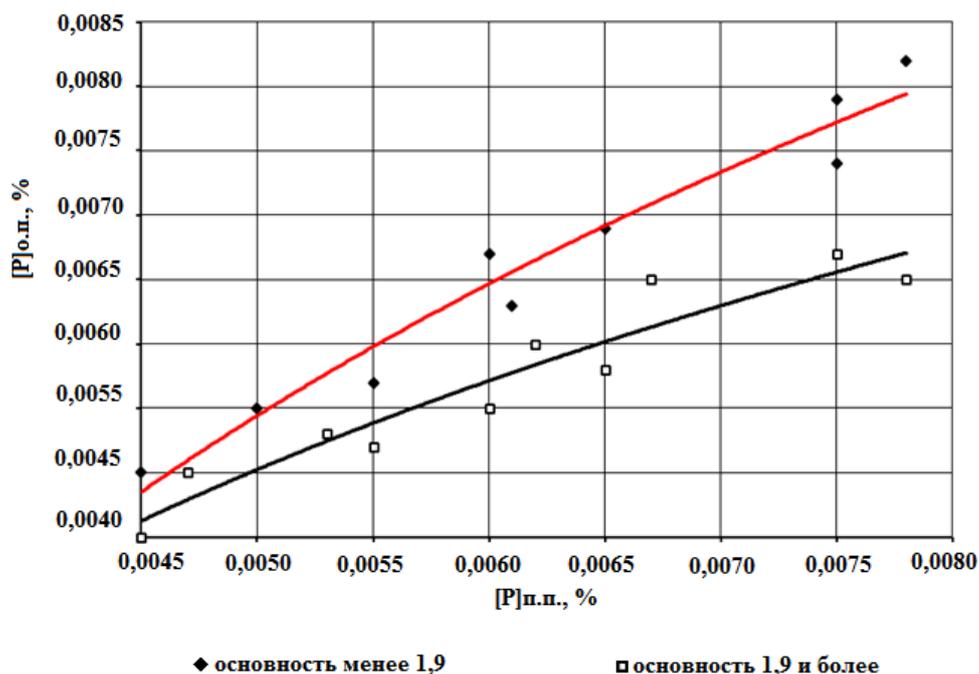
Таблица 1 – Влияние окисленности, основности и степени насыщения шлаков оксидом магния $(MgO)_{\phi}/(MgO)_n$ на рафинирующие свойства

Периоды плавки	$\frac{(MgO)_{\phi}}{(MgO)_n}$	$t_{мет.}, ^\circ C$	B	(FeO), %	$[P]_{\phi}, %$	$[P]_p, %$	$\frac{[P]_{\phi}}{[P]_p}$
Период плавления	0,93	1589	1,7	24,9	0,0060	0,0036	1,66
	1,24	1588	1,9	26,4	0,0070	0,0040	1,76
Период окисления	0,80	1653	2,0	27,2	0,0054	0,0050	1,10
	1,34	1643	1,8	25,7	0,0087	0,0066	1,38

Видно, что шлаки периода плавления, приближающиеся к насыщению оксидом магния, сохраняют, несмотря на низкий (1,7) уровень основности, достаточно высокие рафинирующие свойства, однако наблюдаемая полнота протекания реакции окисления фосфора в металле под шлаками изучаемой оксидной системы характеризует достаточно высокую степень её отклонения от равновесия. Смещение шлаков периода плавления в область пересыщения

оксидом магния, когда отношение $(MgO)_ф/(MgO)_н$ достигает в среднем 1,24, приводит, несмотря на повышенный до 1,9 уровень основности, к ухудшению рафинирующих свойств шлака и более высокой степени отклонения реакции окисления фосфора от равновесия.

Шлаки окислительного периода с повышенной основностью в среднем до 2,0 и окисленностью до 27,2 %, формируемые в области, стремящейся к насыщению оксидом магния, обладают высокими рафинирующими свойствами. Реакция окисления фосфора в металле под шлаком изучаемой оксидной системы практически приближается к равновесию ($[P]_ф/[P]_р = 1,1$). При этом формирование шлаков основностью 1,9 и выше обеспечивает развитие процесса дефосфорации металла в этот период плавки или в худшем случае сохранение содержания фосфора в металле окислительного периода на уровне его концентрации в металле периода плавления при формировании шлака основностью менее 1,9 (рис.1).

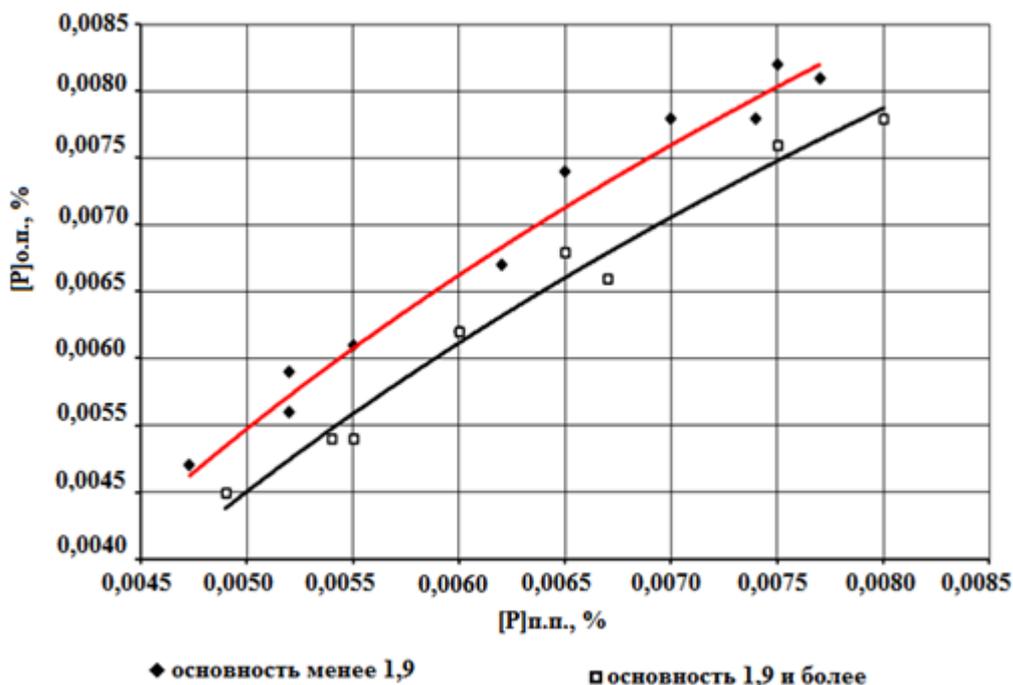


[P]п.п. – содержание фосфора в металле периода плавления
 [P]о.п. – содержание фосфора в металле окислительного периода

Рисунок 1 – Влияние основности шлаков, формируемых в области, стремящейся к насыщению оксидом магния, на изменение фактического содержания фосфора в металле за время окислительного периода плавки

Смещение шлаков окислительного периода с пониженной в среднем до 1,8 основностью и окисленностью до 25,7 %, в область пересыщения оксидом

магния сопровождается ухудшением рафинирующих свойств формируемых шлаков и, как следствие, значительным отклонением реакции окисления фосфора от равновесия ($[P]_{\phi}/[P]_p = 1,38$). При этом формирование шлаков основностью менее 1,9 сопровождается развитием процесса рефосфорации металла или в лучшем случае сохранением содержания фосфора в металле окислительного периода на уровне его концентрации в металле периода плавания при формировании шлака основностью 1,9 выше (рис. 2).



[P]п.п. – содержание фосфора в металле периода плавания

[P]о.п. – содержание фосфора в металле окислительного периода

Рисунок 2 – Влияние основности шлаков, формируемых в области пересыщения оксидом магния, на изменение фактического содержания фосфора в металле за время окислительного периода плавки

В четвертой главе приведены результаты исследования вязкости и фазового состава магнезиальных шлаков в области насыщения MgO и их роль в эффективности формирования устойчивой шлаковой пены.

Для исследования влияния окисленности и основности магнезиальных шлаков различной степени насыщения оксидом магния на их вязкость были использованы промышленные шлаки, отобранные по расплавлению и в конце окислительного периода перед выпуском металла из печи. Вязкость шлаков измеряли на вибрационном вискозиметре. Результаты измерения вязкости опытных образцов шлака приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Вязкость опытных образцов шлака

Период плавки	$t_{мет.},$ °C	$\frac{(MgO)_ф}{(MgO)_н}$	$(MgO)_ф,$ %	$(FeO),$ %	$V_{шл.}$	$\eta,$ Па·с
Период плавления	1550	0,45	2,9	23,0	3,1	0,32
		1,04	7,1	22,0	3,1	0,46
		1,48	10,1	21,0	3,1	0,54
		0,88	7,2	31,0	2,2	0,05
Окислительный период	1600	0,59	3,9	24,0	3,4	0,09
		1,05	7,2	23,0	3,4	0,12
		1,41	10,4	22,0	3,4	0,24
		1,14	10,0	31,0	2,2	0,05

Шлак периода плавления, не достигающий насыщения оксидом магния (0,45), формируемый в области с низким содержанием оксида магния (2,9 %), умеренной окисленности (23 % FeO) и повышенной до 3,1 основностью, характеризуется при температуре 1550 °C относительно низкой вязкостью, не превышающей 0,32 Па·с. Смещение шлаков в область насыщения и пересыщения оксидом магния (1,04 и 1,48) сопровождается при повышенных до 7,1 и 10,1% содержаниях оксида магния и практически равных условиях (FeO = 21 и 22 % и основности шлака 3,1), увеличением вязкости до 0,46 и 0,54 Па·с соответственно. Шлак периода плавления, стремящийся к насыщению оксидом магния (0,88), формируемый в области с повышенной концентрацией оксида магния (7,2 %), высокой окисленности (31 % FeO) и умеренной основности (2,2) характеризуется высокой текучестью. Вязкость такого шлака при температуре 1550 °C не превышает 0,05 Па·с.

Шлаки окислительного периода при температуре 1600 °C характеризуются пониженной до 0,05-0,24 Па·с вязкостью с сохранением описанных выше закономерностей.

Несмотря на высокую жидкоподвижность магниезальных шлаков высокой окисленности и умеренной основности, их формирование в области насыщения MgO обеспечивает интенсивное вспенивание шлака за счет присутствия в жидкой фазе твердых частиц – высокотемпературных соединений ларнита и серии твердых растворов магнезиезиовюстита и магнезиоферрита. Химический и минералогический состав магниезальных шлаков, формируемых в области насыщения MgO, и обеспечивающих формирование устойчивой шлаковой пены приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Химический состав шлака

Период плавки	Массовая доля компонентов в шлаке, %								CaO
	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	S	SiO ₂
период плавления	29,7	13,2	7,2	31	9,5	0,3	5,5	0,14	2,2
окислительный период	26,5	12,0	10,0	31	8,8	0,3	5,4	0,09	2,2

Таблица 4 – Минералогический состав исследованных образцов шлака

Период плавки	Фазовый состав шлака, %			
	2CaO·SiO ₂	MgO·Fe ₂ O ₃ + MgO-FeO	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ + nCaO·Fe ₂ O ₃	RO-фаза
период плавления	35,3	26,7	13,4	15,6
окислительный период	37,7	29,5	18,8	14,9

Исследованные образцы шлака в основном представлена высокотемпературной силикатной фазой ларнитом (2CaO·SiO₂) с температурой плавления ~2200 °С, концентрация которого достигает 35,3-37,7 % и ожелезненным периклазом с серией твердых растворов магнезиовюстита (MgO-FeO) и магнезиоферрита (MgO·Fe₂O₃) с температурой плавления 2000 °С и 1750 °С соответственно, суммарная концентрация которых достигает 26,7-29,5 %. Низкотемпературная фаза в исследованных образцах шлака представлена в основном серией твердых растворов, близких по составу к гелениту (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) с температурой плавления 1500 °С, и ферритами кальция (nCaO·Fe₂O₃) с температурой плавления 1220-1440 °С, суммарная концентрация которых составляет 13,4-18,8 %.

Таким образом, приведенные результаты исследований минералогического состава магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП-135 показали, что шлаки умеренной основности с повышенным до 31 % содержанием FeO, формируемые в области насыщения MgO, обладая низкой вязкостью и высокими рафинирующими свойствами, обеспечивают, как показали визуальные наблюдения, в течение всего периода плавки в ДСП сохранение шлаковой пены за счет присутствия в жидком шлаке большого количества высокотемпературных соединений ларнита, магнезиовюстита и магнезиоферрита, которые способствуют вспениванию шлака и формированию устойчивой шлаковой пены.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований влияния химического состава шлаков окислительного периода плавки в ДСП на

уровень вспенивания шлака и отдельные технико-экономические показатели процесса.

Высоту вспененного шлака в ДСП-135 определяли по углу наклона печи и расстоянию между порогом и открытой заслонкой рабочего окна, обеспечивающими максимальное удержание формируемого вспененного шлака в печи (2):

$$H_{\text{шл}} = R \cdot \operatorname{tg} \alpha + H_{\text{р.о.}}, \quad (2)$$

где $H_{\text{шл}}$ – высота вспененного шлака, мм; R – радиус печи на уровне откосов, мм; α – угол наклона печи; $H_{\text{р.о.}}$ – расстояние между порогом и открытой заслонкой рабочего окна, мм.

Анализ отдельных технико-экономических показателей плавов текущего производства позволил выделить явно прослеживающуюся тенденцию наблюдаемого сокращения расхода электроэнергии и времени работы печи под током с увеличением высоты вспененного шлака. Установлено, что при высоте вспененного шлака 300-380 мм процесс выплавки стального полупродукта в ДСП характеризуется повышенным расходом электроэнергии и временем работы печи под током. Расход электроэнергии на 100 % плавов составляет более 55 МВт·ч, а длительность работы печи под током превышает 40 минут. Это обусловлено тем, что при частичном экранировании дуги шлаком снижается вводимая в печь мощность и энергия излучения дуг расходуется на нагрев футеровки и водоохлаждаемых панелей печи. При свободном горении электрической дуги общая степень передачи энергии металлической ванне составляет ~ 36 %.

При высоте шлаковой пены 390-510 мм расход электроэнергии меняется от 49,5 до 54,5 МВт·ч, и на 95 % плавов не превышает 54 МВт·ч, при этом на 85 % плавов длительность работы печи под током не превышает 39 мин. Это обусловлено тем, что при визуальном наблюдении в окислительный период дуга экранирована шлаком на 90-95 %. Этот факт подтверждается, тем что дуги, погруженные в шлак, горят стабильнее, уменьшаются колебания силы тока и напряжения, что позволяет повысить вводимую в печь мощность примерно на 15 %.

При более высоком уровне шлаковой пены (более 510 мм) наблюдается тенденция к увеличению расхода электроэнергии и времени работы печи под током. Это обусловлено, по-видимому, тем, что при избыточной толщине шлака, происходит перекрытие электродов шлаком и срабатывание максимальной токовой защиты печного трансформатора из-за увеличения концентрации проводящих частиц в шлаке, притягиваемых из пограничного слоя.

Из приведенного анализа влияния уровня вспенивания шлака в ДСП на

отдельные технико-экономические показатели процесса видно, что для достижения низкого расхода электроэнергии и времени работы печи под током высоту вспененного шлака целесообразно поддерживать на уровне 390-510 мм.

Анализ влияния содержания оксида магния в шлаке на высоту его вспенивания показал, что формирование шлаков в области пониженного до 8 % и менее содержания MgO не обеспечивает высокого стабильного уровня вспенивания. Доля плавов, находящихся в области пониженного до 300-380 мм уровня вспенивания шлака, составляет менее 18 % от общего количества плавов. Это, как отмечалось выше, сопровождается повышенным расходом электроэнергии и временем работы печи под током. Смещение шлака в область, приближающуюся к насыщению MgO (более 8 %), приводит к повышению уровня вспенивания шлака до 390-510 мм. И практически более, чем на 82 % плавов выплавка стального полупродукта ведется под вспененным шлаком, что обеспечивает сокращением времени работы печи под током и снижение расхода электроэнергии.

При окисленности шлака, изменяющейся от 24 до 37 % FeO, высока вероятность формирования устойчивой шлаковой пены, рекомендованной в пределах 390-510 мм высоты, обеспечивающей стабильное экранирование электрической дуги. При содержании FeO в шлаке более 37 % происходит снижение уровня вспенивания шлака до уровня 300 мм, что обусловлено, по-видимому, повышением плотности шлака.

При основности формируемого шлака менее 1,9 наблюдается снижение уровня вспенивания шлака до 300 мм, что приводит к нестабильному экранированию дуги и снижению электрической вводимой мощности. Шлаки основностью 1,9 и выше приводят к лучшему вспениванию шлака и повышению вводимой полезной мощности.

Таким образом, результаты исследования влияния химического состава шлаков на эффективность его вспенивания показывают, что формирование шлаков основностью 1,9 и выше, содержащих 24-37 % FeO и не менее 8 % MgO, стремящихся к области насыщения MgO, обеспечивают высокую вероятность достижения рекомендованного в диапазоне 390-510 мм уровня вспенивания шлака и, как следствие, пониженный, не более 54 МВт·ч, расход электроэнергии и длительность работы печи под током не более 39 мин.

В шестой главе приводится анализ особенностей шлакового режима плавки в ДСП-135 с использованием извести и результаты эффективности технологии

формирования по периодам плавки в ДСП-135 магнезиальных шлаков разработанного состава с использованием высокомагнезиального флюса «Мagma».

Шлаковый режим плавки в ДСП-135 с использованием извести предусматривал при общем расходе на плавку в количестве от 4500 до 6000 кг ее присадку в печь сверху через свод в два приема: 50 % извести от общей массы в начале проплавления первой бадьи при достижении расхода электроэнергии 6-8 МВт·ч и 50 % извести при плавлении второй бадьи при достижении расхода электроэнергии 26-28 МВт·ч. Совместно с известью в ванну печи вводили углеродсодержащий материал (антрацит) в количестве 600-800 кг для стабилизации горения дуги во время проплавления металлошихты.

При расходе извести на плавку в количестве не более 4500 кг доля плавков с повышенной до 1,9-2,2 основностью шлаков, обладающих, как было отмечено выше, повышенными рафинирующими свойствами, не превышает 65 % отн. Увеличение расхода извести на плавку до 5000-5500кг обеспечивает на 86 % плавков формирование шлаков основностью 1,9-2,2 с достаточно высокими рафинирующими свойствами, обеспечивающими концентрацию фосфора в металле конца окислительного периода плавки на уровне 0,006 %. При расходе извести на плавку 6000 кг и более доля плавков с повышенной до 2,3 и более основностью шлаков увеличивается на 12 % без существенного повышения их рафинирующих свойств. При этом отмечен перерасход извести и ухудшение технико-экономических показателей процесса выплавки стального полупродукта, таких, например, как время работы печи под током и расход электроэнергии.

Исходя из приведенного анализа шлакового режима плавки в ДСП-135 было принято решение для обеспечения основности шлаков на уровне 1,9-2,2 расход извести на плавку поддерживать на уровне 5000-5500 кг. Однако, низкое содержание оксида магния в формируемом шлаке, когда его концентрация на 71 % плавков не превышает 5 % и высокий уровень окисленности шлака, когда на 65 % плавков концентрация FeO превышает 25,1 %, не обеспечили достижения высоких технико-экономических показателей процесса выплавки полупродукта. Расход электроэнергии находился на уровне более 55 МВт·ч, время работы печи под током более 40 мин. Расход огнеупорных материалов составил 9,95 кг/т. При этом стойкость футеровки ДСП за кампанию не превышала 700-800 плавков.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, приведенных выше, были положены в основу разработки рационального состава магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП, обеспечивающих

формирование устойчивой шлаковой пены, низкое агрессивное воздействие на огнеупорную футеровку с сохранением высоких рафинирующих свойств. Было рекомендовано в период плавления при средней температуре металла 1550 °С, в диапазоне основности 1,9-2,2 и окисленности шлака 25-30 % концентрацию MgO поддерживать на уровне 8-9 % и 9-10 % MgO в окислительный период при средней температуре металла 1650 °С в диапазоне основности 1,9-2,2 и окисленности шлака 30-35 %.

Для формирования шлаков рекомендованного состава была разработана и запатентована в РФ (патент РФ № 2493263 от 20.09.2013) технология, включающая оставление на «болоте» высокомагнезиальных шлаков окислительного периода, содержащих 9-10 % MgO; присадку в печь в период плавления лома извести совместно с антрацитом в количестве, обеспечивающем основность шлаков периода плавления и окислительного периода на уровне 1,9-2,2; присадку в окислительный период в два приёма при расходе 75-88% электроэнергии за плавку высокомагнезиального флюса «Магма» в количестве 1200 кг на плавку, обеспечивающим содержание оксида магния в шлаках в среднем 9,4 % и не менее 8 % в шлаках периода плавления.

Внедрение разработанного режима формирования по периодам плавки в ДСП-135 магнезиальных шлаков рекомендованного состава обеспечило высокий уровень основных технологических и технико-экономических показателей процесса: сохранение высоких рафинирующих свойств формируемых шлаков, обеспечивающих содержание фосфора в металле не более 0,010 % при средней его концентрации 0,006 %; сокращение продолжительности работы печи под током в среднем на 1,5 мин и удельного расхода электроэнергии на 15 кВт·ч/т; рекордную стойкость огнеупорной футеровки печи, превысившую 1950 плавов за кампанию; сокращение расхода огнеупорных материалов на футеровку и обслуживание печи (торкрет-массы, заправочные материалы) в среднем на 3,76 кг/т; экономический эффект от внедрения разработанной технологии более 7 млн руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов численного моделирования влияния температуры, основности и окисленности шлаков изучаемой оксидной системы на концентрацию насыщения оксидом магния, представленных в виде диаграмм «состав – свойство»,

позволил подтвердить и количественно оценить роль температурного фактора и основности в достижении концентрации насыщения оксидом магния.

Установлено, что с ростом основности формируемых шлаков расширяется диапазон концентрации FeO, когда окисленность практически не оказывает влияния на концентрацию насыщения оксидом магния, выше которой монооксид железа начинает проявлять основные свойства, обеспечивая с понижением основности шлака сохранение достигнутой концентрации насыщения оксидом магния.

Показано, что шлаки периода плавления и окислительного периода плавки основностью 1,9 и более, стремящиеся к насыщению оксидом магния, сохраняют высокие рафинирующие свойства. Смещение шлаков окислительного периода основностью менее 1,9 в область пересыщения оксидом магния сопровождается развитием процесса рефосфорации металла.

Установлено, что формирование шлаков основностью 1,9-2,2 с повышенным до 31% содержанием FeO в области насыщения оксидом магния, обладают низкой вязкостью и сохраняют высокие рафинирующие свойства, несмотря на повышенную до 60%, долю высокотемпературных соединений ларнита, магнезиовюстита и магнезиоферрита в жидком шлаке, благодаря которым обеспечивается формирование устойчивой шлаковой пены.

Установлено, что формирование шлаков основностью 1,9 и более, содержащих 25-35 % FeO и не менее 8 % MgO, стремящихся к насыщению оксидом магния, обеспечивает высокую вероятность вспенивания шлака на высоту 390-510 мм и снижение энергоемкости процесса, повышение производительности агрегата за счет сокращения длительности работы печи под током.

Внедрение по периодам плавки в ДСП магнезиальных шлаков, разработанного состава, обеспечило рекордную стойкость огнеупорной футеровки печи, превышающую 1950 плавов за кампанию, и высокий уровень технологических и технико-экономических показателей процесса. Экономический эффект от внедрения разработанной технологии составил более 7 млн руб. в год.

Рекомендации для дальнейшего применения результатов работы

Разработанная и внедренная в ЭСПЦ АО «СТЗ» технология выплавки стального полупродукта в современных дуговых сталеплавильных печах (ДСП) под магнезиальными шлаками, обеспечивающими формирование устойчивой шлаковой пены, низкое агрессивное воздействие на огнеупорную футеровку с сохранением высоких рафинирующих свойств, может быть рекомендована для использования в

современных ЭСПЦ, входящих в состав металлургического предприятия.

Основное содержание диссертации изложено в печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Петров, С.М. Повышение стойкости футеровки ДСП-135 на ОАО «Северский трубный завод» за счет наведения в печи высокомагнезиальных шлаков / С.М. Петров, М.В. Ушаков // Новые огнеупоры – 2011 – № 9. – С. 3-5.

2. Зуев, М.В. Комплекс технологических и технических решений снижения энерго- и материалоемкости процесса выплавки стального полупродукта в современных ДСП / М.В. Зуев, А.А. Бабенко, С.П. Бурмасов, Е.Г. Житлухин, М.В. Ушаков // Металлург. – 2014. – № 7. – С. 45-48.

3. Красильников, В.О. Передовые технологии эксплуатации футеровки электросталеплавильной печи на примере ДСП-135 ОАО «СТЗ» / В.О. Красильников, Л.В. Зубаков, М.В. Ушаков, С.М. Петров, А.А. Головня, М.Ф. Сельчук // Сталь. – 2014. – № 6. – С. 31-34.

4. Бабенко, А.А. Термодинамика и кинетика дефосфорации железоуглеродистого расплава под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, Л.Ю. Михайлова, М.В. Ушаков, А.В. Сычев // Расплавы. – 2015. – № 3. – С. 53-60.

5. Бабенко, А.А. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-концентрация насыщения шлаков системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO-P₂O₅-FeO оксидом магния / А.А. Бабенко, М.В. Ушаков, А.Г. Уполовникова, Р.Р. Шартдинов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – № 11. – С.102-106.

6. Бабенко, А.А. Рафинирующие свойства магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП – 135 с различной степенью насыщения оксидом магния / А.А. Бабенко, М.В. Ушаков, Л.Ю. Михайлова // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Т.76. – № 4. – С. 353-358.

7. Бабенко, А.А. Разработка и освоение технологии выплавки полупродукта в ДСП под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, М.В. Ушаков, А.В. Мурзин, Л.Ю. Михайлова // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2019. – Том 75. – № 8. – С. 936-943.

В других изданиях:

8. Бабенко, А.А. Освоение технологии выплавки стали в современных ДСП под магнезиальными шлаками рационального состава / А.А. Бабенко, С.А.

Спирин, Е.П. Кузнецов, А.И. Степанов, А.В. Мурзин, М.В. Ушаков // Материалы международной научно-практической конференции «Абишевские чтения-2011»: «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», 22-23 июня, 2011. – Казахстан, Караганда. – С. 118-121.

9. Бабенко, А.А. Термодинамика и макрокинетика дефосфорации железоуглеродистого расплава под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, Л.Ю. Кривых, М.В. Ушаков // Сборник трудов международной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», 28-29 ноября, 2012. – Россия, Москва. – С. 22.

10. Бабенко, А.А. Формирование магнезиальных шлаков по периодам плавки в ДСП и их роль в образовании шлаковой пены / А.А. Бабенко, С.П. Бурмасов, М.В. Ушаков и др. // Труды XII Международного конгресса сталеплавателей, 22-26 ноября, 2012. – Россия, Выкса. – С. 106-108.

11. Бабенко, А.А. Разработка составов магнезиальных шлаков и режимов их формирования по периодам плавки в ДСП / А.А. Бабенко, М.В. Ушаков, С.П. Бурмасов, А.И. Степанов, А.В. Мурзин, Е.Г. Житлухин // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика», 17-18 сентября, 2013. – Казахстан, Караганда. – С. 65-68.

12. Зуев, М.В. Формирование магнезиальных шлаков рационального состава по периодам плавки в ДСП – перспективное направление снижения энерго – и материалоемкости процесса / М.В. Зуев, С.П. Бурмасов, А.А. Бабенко, М.В. Ушаков, Е.Г. Житлухин, А.И. Степанов, А.В. Мурзин, Е.Н. Селиванов, С.А. Спирин // Материалы XV Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», 2013. Ч.2. – Россия, Челябинск. – С. 40-45.

13. Бабенко, А.А. Теоретические и технологические особенности выплавки железоуглеродистого расплава в кислородных конверторах и ДСП под магнезиальными шлаками / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, Л.Ю. Михайлова, М.В. Ушаков, С.А. Спирин // Сборник трудов, посвященный 60-летию ИМЕТ УрО РАН «Физическая химия и технология в металлургии», 2015. – Россия, Екатеринбург. – С. 234-250.

14. Ушаков, М.В. Технология выплавки стали в ДСП-135 ПАО «СТЗ» под магнезиальными шлаками / М.В. Ушаков, А.А. Бабенко, С.А. Спирин и др. // Труды научно-практической конференции с международным участием и

элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 03-05 июня, 2015. – Россия, Екатеринбург. – С. 191-194.

15. Бабенко, А.А. Теоретические и технологические решения повышения стойкости футеровки кислородных конверторов и современных ДСП / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, Л.Ю. Михайлова, М.В. Ушаков // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья», 25-26 июня, 2015. – Казахстан, Алматы. – С. 226-234.

16. Ушаков, М.В. Влияние химического и фазового состава магниезиальных шлаков на эффективность их вспенивания в процессе выплавки в ДСП / М.В. Ушаков, А.А. Бабенко, В.Г. Кузякин, А.И. Степанов, В.Г. Цикарев // Материалы XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», 2015. – Россия, Челябинск. – С. 50-55.

17. Бабенко, А.А. Теоретические основы и технология плавки в кислородных конверторах и ДСП под магниезиальными шлаками / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, Л.Ю. Михайлова, М.В. Ушаков, С.А. Спиринов // Труды XIV международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, 17-21 октября, 2016. – Россия, Москва – Электросталь. – С. 157-162.

18. Ушаков, М.В. Теоретические и технологические особенности выплавки полупродукта в ДСП под магниезиальными шлаками / М.В. Ушаков, А.А. Бабенко, А.В. Мурзин, В.Г. Кузякин, Р.Р. Шартдинов // Сборник трудов XV международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла, 15-19 октября, 2018. – Россия, Москва – Тула. – С. 142-148.

19. Ушаков, М.В. Исследование, разработка и освоение технологии выплавки стального полупродукта в ДСП-135 под магниезиальными шлаками / М.В. Ушаков, А.А. Бабенко, А.В. Мурзин, Л.Ю. Михайлова, А.В. Сычев // Материалы XVIII международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», 2019. Ч.1. – Россия, Челябинск. – С. 72-81.

20. Пат. № 2493263, Российская Федерация, С21С 5/52, МПК. Способ выплавки стали в дуговой сталеплавильной печи / А.А. Бабенко, С.П. Бурмасов, А.В. Воронцов, Е.Г. Житлухин, М.В. Зуев, Л.В. Зубаков, А.В. Мурзин, С.М. Петров, С.А. Спиринов, А.И. Степанов, М.В. Ушаков; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество "Северский трубный завод" (RU). – заявл.: 2012131249/02, 20.07.2012; опубл.: 20.09.2013, Бюл. № 26.

