

На правах рукописи



Егиазарьян Денис Константинович

**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО-И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОБРАБОТКИ СТАЛИ НА АГРЕГАТЕ «КОВШ-ПЕЧЬ» НА ОСНОВЕ
АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ШЛАКА**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Шешуков Олег Юрьевич.

Официальные оппоненты: Михайлов Геннадий Георгиевич -
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВПО «Южно-Уральский государственный
университет»(национальный исследователь-
ский университет), заведующий кафедрой фи-
зической химии,

Дюльдина Эльвира Владимировна -
кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ
ВО «Магнитогорский государственный тех-
нический университет имени Г.И. Носова»,
профессор кафедры физической химии и хи-
мической технологии.


Ведущая организация: ФГБУН «Институт металлургии и материало-
ведения им. А.А. Байкова Российской акаде-
мии наук», г. Москва.

Защита состоится 20 сентября 2016 г. в 15 часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.111.01, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государст-
венный технический университет им. Г.И. Носова», 455000, г. Магнитогорск,
пр. Ленина, 38, малый актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носо-
ва» и на сайте <http://www.magtu.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Селиванов Валентин Николаевич

Актуальность работы. К настоящему времени в металлургической промышленности обострились проблемы, связанные со складированием шлаков и других отходов производства. На сегодняшний день предложены схемы переработки уже имеющихся отвалов с извлечением из них корольков стали и чугуна, цветных металлов, лома огнеупоров, строительных материалов. Но эти схемы неприменимы для решения проблемы утилизации саморассыпающихся шлаков чёрной металлургии (образование которых составляет по году до 1,4 млн. т), которые при затвердевании и охлаждении быстро превращаются в мельчайшую пыль, загрязняющую пригодные к переработке отвалы, воды, почвы. Это также приводит к невозможности организации защитного шлакового гарнизона на огнеупорной футеровке агрегатов, повышенному износу огнеупорных изделий за счёт сколов внешнего слоя, пропитанного шлаковым расплавом.

Существующие методы стабилизации таких шлаков имеют значительные недостатки, мешающие их внедрению в производство, и в первую очередь из-за нестабильности получаемых результатов, т.к. зачастую для стабилизации шлака требуется очень небольшое количество материала, но организовать его равномерное распределение в шлаковом расплаве оказывается невозможно.

Кроме того существует необходимость поиска заменителя плавикового шпата (традиционного разжижителя ковшевых шлаков): его отечественные запасы исчерпаны, использование ухудшает экологическую обстановку и снижает стойкость огнеупорной футеровки; разжижающий эффект носит временный характер; шлаки с повышенным содержанием плавикового шпата обладают повышенной водородопроницаемостью.

Таким образом, решение проблемы утилизации саморассыпающихся рафинировочных шлаков сталеплавильного производства является актуальной.

Целью работы является разработка химического состава и технологии применения флюсообразующей добавки на основе отходов производства вторичного алюминия (далее добавка, ОПВА) при обработке стали на агрегатах «ковш-печь» (АКП), которая позволит стабилизировать рафинировочные шлаки, исключить использование плавикового шпата, улучшить рафинировочные свойства шлаков, снизить затраты на производство стали. В соответствии с этим были поставлены следующие **задачи**:

- провести анализ литературных источников по темам стабилизации рафинировочных шлаков, использования в чёрной металлургии отходов различных производств, влиянию химического состава шлаков на электрические характеристики горения дуги в шлаках;
- проанализировать шлаки внепечной обработки разных предприятий;

- провести анализ возможности использования флюсообразующей добавки на основе ОПВА в чёрной металлургии: обосновать верхний и нижний пределы введения добавки в шлаки, оценить влияние на физико-химические свойства шлаков (вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение);
- провести оценку изменения электрических характеристик горения дуги в шлаках, в которые введена исследуемая добавка;
- провести промышленные испытания разработанной добавки.

Методы исследования Для решения поставленных задач применён комплекс методов, включающий расчётные исследования физико-химических характеристик шлаков, измерения вязкости, межфазного натяжения и электропроводности шлаков, рентгено-фазовые исследования шлаков, отбор и обработку параметров горения электрических дуг, характеризующих величину вентильного эффекта, средства вычислительной техники.

Достоверность полученных результатов подтверждается достаточно большим массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического и фазового анализа (рентгено-флуоресцентный спектрометр S4 Explorer, дифрактометр рентгеновский XRD 7000C Shimadzu), вискозиметрии, определения электропроводности и поверхностного натяжения шлаков, положительными результатами промышленных испытаний разработанной добавки.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методика исследования влияния комплексных флюсообразующих материалов на физико-химические характеристики шлаков.
2. На основании анализа тройной диаграммы сульфидной ёмкости шлаковых расплавов, электропроводности шлаков, характеристик горения электрических дуг в шлаках с высоким содержанием Al_2O_3 определены границы проявления оксидом алюминия кислотно-основных свойств.
3. На основании рентгенофазового анализа шлаков установлено минимальное количество комплексной флюсообразующей добавки на базе ОПВА, необходимое для стабилизации рафинировочных шлаков.
4. Разработан состав комплексной флюсообразующей добавки на основе ОПВА, обеспечивающий стабилизацию рафинировочных шлаков в интервале введения добавки в шлаки от 10 до 18 масс. %.
5. Определено влияние содержания Al_2O_3 на характеристики горения электрических дуг в слое шлака.

Научная новизна работы

1. Предложен новый подход к исследованию и прогнозированию характеристик рафинировочных шлаков для агрегатов внепечной обработки стали, оснащённых трансформаторами переменного тока.

2. Впервые на теоретическом уровне рассмотрен вопрос о характере влияния количества Al_2O_3 в рафинировочном шлаке на активность свободных анионов кислорода O^{2-} .

3. Для предотвращения распада рафинировочных шлаков предложено использовать флюсообразующую добавку на основе ОПВА исходя из расчёта увеличения содержания Al_2O_3 в шлаке до 10-16 масс.% с введением дополнительного стабилизирующего компонента Na_2CO_3 .

4. Предложена методика отбора и контроля параметров горения электрических дуг в электродуговых агрегатах, пригодная для использования на агрегатах разной мощности. Исследован процесс стабилизации электрического режима горения дуг переменного тока в слое шлака при введении Al_2O_3 в зону разряда.

Практическая значимость работы

1. Показана перспективность использования материалов на основе ОПВА в качестве флюсообразующих при производстве стали, со снижением затрат на её производство.

2. На основе расчётных и экспериментальных исследований определены рациональные границы введения в рафинировочные шлаки разработанной добавки, позволяющие обеспечить требуемые рафинирующие свойства шлаков и их стабилизацию.

3. Предложено для обеспечения стабилизации рафинировочного шлака в интервале содержания добавки от 10 до 16 масс.%, в состав добавки вводить дополнительный стабилизатор $-Na_2CO_3$, который начинает стабилизировать шлак при содержании от 10 масс.% в составе добавки.

4. Подготовлена заявка на патент № 2015119723 по составу композиционной флюсообразующей добавки и методам стабилизации шлаков.

5. На основании проведённых промышленных испытаний подготовлены рекомендации по внепечной обработке стали с использованием разработанной флюсообразующей добавки и показано, что:

- добавка может успешно применяться как нейтрализатор шлака;
- при использовании добавки на дуговых сталеплавильных печах, работающих по классической технологии плавки, в восстановительный период значительно снижены содержания оксидов FeO и MnO;
- применение добавки на АКП позволило: полностью исключить использование плавикового шпата, снизить расход алюминиевого концентрата, снизить затраты на производство стали;
- шлаки опытных плавок с АКП являются подходящим сырьём для производства строительного щебня.

Результаты применения рекомендаций подтверждены актами испытаний и внедрения.

Апробация работы Основные положения работы докладывались и об-

суждались на XIII Конгрессе сталеплавильщиков (г. Полевской, 2014), 72-й межрегиональной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2014), Международной научно-технической конференции «Технологии и оборудование для внепечной обработки и непрерывной разливки стали» (Москва, 2014), 73-й межрегиональной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2015), XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2015), 11-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2015), XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2015), Международной научно-технической конференции «Эффективное производство стали» (Москва, 2016).

Личный вклад автора Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, получении экспериментальных данных по вязкости и поверхностному натяжению рафинировочных шлаков, их электросопротивлению и характеристик горения электрических дуг в слое таких шлаков, обработке данных, проводил расчёты физико-химических характеристик экспериментальных шлаков, участвовал в проведении промышленных испытаний добавки и обобщении результатов исследований, подготовке публикаций по работе.

Публикации. По результатам работы опубликовано 18 статей, из них 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 5 статей в изданиях, рецензируемых в базе данных Scopus.

Структура диссертационной работы: работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка терминов, определений и сокращений, списка литературы и 11 приложений. Диссертация изложена на 213 листах машинописного текста, содержит 29 таблиц, 92 рисунка и 168 источников.

Диссертационная работа выполнена в рамках прикладных научных исследований (проект), проводимых при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность темы диссертационной работы, представлены её цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а так же сведения об апробации работы.

В первой главе проведён аналитический обзор литературы по теме исследования. Показано, что разработанные и внедрённые методы утилизации шлаковых отвалов не подходят для переработки саморассыпающихся шлаков

внепечной обработки стали. Установлено, что основной причиной разрушения таких шлаков при охлаждении является полиморфное превращение двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$). Отмечено, что есть 4 способа предотвращения разрушения таких шлаков: термическая стабилизация высокотемпературных модификаций C_2S , (в частности $\beta\text{-C}_2\text{S}$); стабилизация шлака введением боратов; не боратная стабилизация; химическая стабилизация. Каждый из перечисленных способов имеет определённые недостатки, мешающие их внедрению в производство. Показана перспективность использования добавок на основе Al_2O_3 для стабилизации рафинировочных шлаков. Однако имеющиеся в литературе данные по использованию подобных материалов противоречивы и точных пределов использования таких материалов нет.

Также были проанализированы имеющиеся в литературе данные по контролю электрических параметров дуги, горящей между металлом и графитовым электродом в слое шлака. Эти параметры характеризуют величину вентильного эффекта, который отражает стабильность горения дуг. Рядом авторов отмечена связь величины вентильного эффекта с работой выхода электронов из шлаковых расплавов. Однако в литературе отсутствуют данные по связи работы выхода электронов из шлаков с разным содержанием амфотерных оксидов, в частности оксида алюминия.

Во второй главе проведен анализ рафинировочных шлаков следующих предприятий: ОАО «НСММЗ» (г. Ревда, Свердловская область); ОАО «ММК» (г. Магнитогорск, Челябинская область); ОАО «МЗ им. А.К. Серова» (г. Серов, Свердловская область); ОАО «ЕВРАЗ НТМК» (г. Нижний Тагил, Свердловская область); ОАО «Ижсталь» (г. Ижевск, Республика Удмуртия).

Оценка рафинировочных и физико-химических свойств образцов отобранных шлаков проводилась расчётным путём с использованием полимерной модели строения шлаков. Проведённый анализ составов и технологических свойств шлаков разных предприятий показал, что химические и фазовые составы шлаков внепечной обработки варьируются в значительных пределах. В частности пробы, отобранные на ОАО «ЕВРАЗ НТМК» в конце обработки металла на АКП распались на несколько разных по фазовому составу кусков и мелкую пыль, что говорит о макронеоднородности этих шлаков. Эта особенность рафинировочных шлаков приводит к необходимости искать комплексный подход к стабилизации таких шлаков.

Для оценки адекватности проведённых расчётов с помощью вибрационной вискозиметрии были проведены лабораторные эксперименты по определению вязкости анализируемых шлаков. Сравнение расчетных и экспериментальных данных позволяет утверждать, что расчёт вязкости шлака с учётом его гетерогенности позволяет получить значения более приближенные к реальным, чем по расчёту без этой поправки. Однако при этом всё равно

остаётся некоторое несоответствие расчётных и экспериментальных данных. Это может быть связано с ограничениями применения модельных расчётов, поскольку, например, сейчас в полимерной модели принят упрощённый подход к роли Al_2O_3 в шлаке.

В третьей главе представлены результаты исследований по влиянию разработанной флюсообразующей добавки на основе ОПВА (добавка) на физико-химические характеристики рафинировочных шлаков. Химический состав разработанной добавки представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав.

Материал	Массовая доля компонентов, масс.%					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO
Добавка	1,92	5,01	76,7	10,03	0,49	0,57
Базовый шлак	65,42	14,01	3,43	9,59	0,40	0,50

Разработана методика, позволяющая оценивать комплексное влияние сложных по химическому

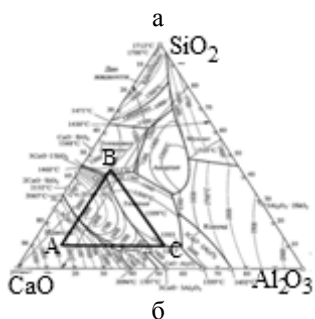


Рисунок 1 – Область проведения эксперимента (а) и исследуемая область тройной диаграммы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (б)

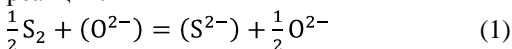
составу флюсообразующих материалов на физико-химические характеристики шлака. Она основана на использовании симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента (рисунок 1а). В основе плана лежит базовый шлак (таблица 1), к которому в разных соотношениях добавляются необходимые материалы. Полученные шлаки анализируются расчетными и экспериментальными методами с нанесением результатов на план эксперимента. Такой подход позволяет наглядно отследить комплексное влияние двух и более материалов при любых количествах их введения в шлак. На рисунке 1б представлена область (А-В-С) тройной диаграммы оксидов $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, которую охватил план.

Согласно полученным данным в обозначенной области основные металлургические показатели меняются в широком диапазоне. Введение добавки с высоким содержанием Al_2O_3 в эти шлаки не снижает рафинировочные свойства, а так же способствует разжижению шлака, и повышению межфазного натяжения, что должно способствовать удалению неметаллических включений из стали. Кроме того, введение этой добавки позволяет ста-

билизировать шлаки, предотвращая их рассыпание.

Расчёты подтвердили предположение, что ввод флюсов с высоким содержанием Al_2O_3 в ковшевой шлак должен способствовать повышению межфазного натяжения на границе «сталь-шлак». Для экспериментального подтверждения межфазных свойств шлаков, в которые введена добавка, была использована методика большой капли. Полученные данные качественно согласуются с расчётными, количественное несоответствие отнесено на наличие в добавке поверхностно активного $NaCl$, который сильно снижает поверхностное натяжение шлаков, при этом его воздействие не учитывается в известных моделях поверхностного натяжения.

Известно, что Al_2O_3 в сталеплавильных шлаках проявляет амфотерные свойства. Для выполнения задач данной работы было необходимо установить характер влияния содержания Al_2O_3 в шлаке на активность свободных анионов кислорода O^{2-} , которая характеризует основность. Были использованы представленные в литературе экспериментальные данные по сульфидной ёмкости шлаков (C_s) для анализа влияния Al_2O_3 на $a_{O^{2-}}$. C_s определяет способность шлака растворять серу. Сера растворяется в оксидном расплаве в виде сульфидного иона S^{2-} . Она экспериментально определяется по изучению равновесия шлака с серосодержащим газом. То есть изучается равновесие реакции:



C_s , выраженная через константу равновесия реакции 1, равна:

$$C_s = (S^{2-}) \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{0,5} = K_1 \cdot a_{O^{2-}}, \quad (2)$$

где, (S^{2-}) - содержание серы в шлаке, масс.%; p_{S_2} - парциальное давление серы в газовой фазе, мПа; p_{O_2} - парциальное давление кислорода в газовой фазе, мПа; K_1 - константа равновесия реакции (уравнение 1); $a_{O^{2-}}$ - активность (эффективная концентрация) свободного аниона кислорода O^{2-} в шлаке.

На рисунке 2 приведены экспериментальные данные по сульфидной ёмкости шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ при $1650^\circ C$. Данная трёхкомпонентная система охватывает свыше 90 % валового оксидного состава ковшевых шлаков и является базовой. Поскольку данные получены для одной температуры, то константа K_1 для всех опытных точек одинакова. Поэтому все изменения (либо постоянно) C_s , которые видны на рисунке 2, вызваны именно структурой шлака. Причём, на диаграмме имеются изолинии, которые отмечают составы шлака с постоянным значением C_s . Изменение состава в пределах одной линии не влияет на активность свободного кислорода O^{2-} . Т.е. анализируя одну отдельно взятую линию, можно сказать, например, в какой пропорции увеличение содержания Al_2O_3 с точки зрения структуры шлака эквивалентно изменению содержания CaO и SiO_2 . Поскольку CaO и SiO_2 - основной и кислотный оксиды, то можно определить, в каких услови-

ях Al_2O_3 проявляет основные или кислотные свойства.

Проведен анализ на примере изолинии $C_s=55 \cdot 10^{-4}$ (выделена жирным в левой нижней части рисунка 2). До содержания примерно 23-24 масс.% увеличение Al_2O_3 в шлаке сопровождается большим снижением содержания основного оксида, чем кислото. Производная изменения содержания основного оксида более отрицательна. То есть для поддержания постоянства структуры шлака добавка Al_2O_3 должна компенсироваться преимущественным снижением содержания основного оксида. Значит, до содержания Al_2O_3 23-24 масс.% при движении вдоль изолинии $C_s = 55 \cdot 10^{-4} Al_2O_3$ ведет себя преимущественно как основной оксид.

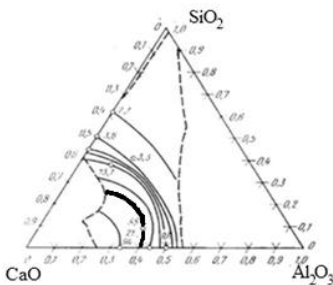


Рисунок 2 – $C_s \cdot 10^4$ шлаковой системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 1650 °С в зависимости от состава (мол.доли)

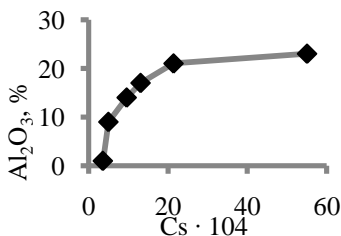


Рисунок 3 – Концентрация Al_2O_3 , при которой наблюдается равновесие кислотных и основных свойств Al_2O_3 , для шлаков с разными сульфидными емкостями

вах Al_2O_3 в расплаве не способны формировать стабильные обособленные комплексы. Только при наличии большого количества SiO_2/Al_2O_3 получает

При содержании Al_2O_3 23-24 масс.% производные пересекаются и равны -0,5. В этот момент наблюдается полное равенство кислотных и основных свойств оксида алюминия. Вводимый в шлак Al_2O_3 (при следовании вдоль изолинии) просто разбавляет CaO и SiO_2 , половина оксида алюминия ведет себя как основной оксид, а половина как кислотный.

При повышении содержания Al_2O_3 более 30 масс.% наблюдается резкий рост его кислотных свойств. Соответственно и добавку в шлаки необходимо вводить исходя из этого условия – увеличения Al_2O_3 в шлаке не выше 30 масс.%.

На рисунке 3 показано, как изменяется концентрация Al_2O_3 , при которой наблюдается равновесие кислотных и основных свойств Al_2O_3 , при изменении C_s шлака. Отсюда следует, что со снижением C_s (а значит и основности), кислотные свойства Al_2O_3 , начинают доминировать при меньшем содержании Al_2O_3 . Катионы алюминия Al^{3+} , обладающие небольшой силой поля, в сравнении с катионами кремния Si^{4+} , при небольших количествах

возможность встраиваться в цепочки кремнекислородных комплексов SiO_4^{4-} в виде комплексов AlO_4^{5-} . Поэтому в низкоосновных шлаках Al_2O_3 проявляет преимущественно свойства кислотного оксида.

Нижнюю границу введения добавки в рафинировочные шлаки определяли по способности добавки стабилизировать такие шлаки. В ходе экспериментов по стабилизации синтезированного C_2S установлено, что стабилизация происходит по 2 механизм: химическому и не боратному. На рисунке 4 представлены данные по количественному определению фаз в пробах синтезированного C_2S при введении в них добавки.



Рисунок 4 – Изменение содержания фаз при введении добавки в синтезированный C_2S

Фазовый анализ выявил увеличение содержания высокотемпературной модификации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и преобразование низкотемпературной модификации $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ в алюмосиликатные фазы. Установлено, что добавка способна стабилизировать рафинировочные шлаки при её введении в шлак от 18 масс.% от массы шлака. В интервале от 10 до 18 масс.% стабилизация рафинировочных шлаков возможна при наличии в составе добавки дополни-

тельных стабилизирующих компонентов. Определено, что для стабилизации рафинировочных шлаков в этом интервале в составе добавки должно содержаться от 1 масс.% Na_2CO_3 . На основании этих результатов была подготовлена и отправлена заявка на патент РФ, получен приоритет (заявка № 2015119723).

В четвертой главе представлены результаты исследований по влиянию добавки на электрические характеристики горения дуги в слое шлака. Эксперименты проводили на установке, представляющей собой однофазную дуговую печь, футерованную магнезитом. Для контроля хода процесса отбирали три электрических сигнала: напряжение на электродах, ток дуги и производную тока по времени.

В ходе экспериментов по оценке величины вентильного эффекта при горении дуги в системе «графит-графит» было установлено, что имеется три равноправных критерия, подходящих для этого: постоянная составляющая тока дуги (ПСТ), разность установившихся значений напряжений в положительный и отрицательный полупериоды (ПСНД) и разница длительностей этих полупериодов (ΔT). Характер изменения этих величин одинаков.

Эксперименты по оценке величины вентильного эффекта при варьировании основности шлака показали, что все три параметра при увеличении

основности шлака уменьшаются, приближаясь к 0. Такой характер зависимостей обусловлен снижением работы выхода электрона из шлака, что подтверждается имеющимися в литературе экспериментальными данными. Расчеты по полимерной модели строения шлаков, произведенные для экспериментальных шлаков, показали, что низкоосновные шлаки состоят из сложных, многоатомных анионов, которые локализуют в себе значительную часть химических связей. Поэтому такие шлаки имеют низкие значения поверхностного натяжения и электрических свойств, вентильный эффект в таких шлаках выше, чем в высокоосновных.

Эксперименты по оценке величины вентильного эффекта при варьировании количества добавки показали, что введение добавки из расчета увеличения Al_2O_3 до 20 масс.%, благоприятно скажется на электрических характеристиках горения дуги (рисунок 5).

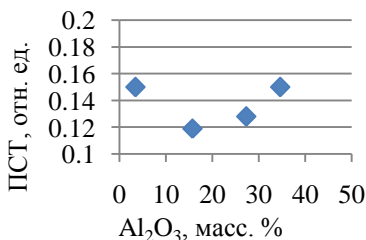


Рисунок 5 – Зависимость ПСТ от содержания Al_2O_3 в шлаке

разработанной добавки. На основании проведенных исследований по рекомендациям ИМЕТ УрО РАН, компанией ООО «СЕАЛ и К» (г. Березовский, пос. Монетный) были произведены опытные партии флюсообразующих добавок «МША–ФРАДО» разных сортов.

Испытания проводились на следующих предприятиях:

1. На этапе вакуумирования стали - ОАО «ММК» (г. Магнитогорск, Челябинская область) (таблица 2).

Таблица 2 - Химические составы шлаков опытных и штатных плавков

№	Содержание до вакуумирования и после, масс. %							
	Al_2O_3		MgO		FeO		S	
1	12,81	17,05	7,28	9,21	7,62	5,71	0,181	0,154
1с	10,23	11,33	9,08	9,37	14,81	14,93	0,049	0,041
2	0,50	13,44	8,91	10,57	8,98	7,13	0,159	0,201
2с	7,04	7,51	6,31	6,46	14,39	14,19	0,128	0,127
3	10,42	18,39	8,78	10,16	8,82	4,81	0,110	0,131

На ОАО «ММК» в кислородно-конвертерном цехе были проведены опытно-промышленные испытания «МША–ФРАДО» на циркуляционном

вакууматоре № 1. Целью испытаний был поиск материала, который должен стабилизировать химико-минералогический состав шлака, чтобы снизить негативное взаимодействие шлака с рабочей поверхностью футеровки вакууматора. Добавку вводили в сталеразливочный ковш перед вакуумированием в количестве от 0,25 до 0,81 кг/т. Всего было отобрано 60 проб шлаков с 30 опытных плавов (таблица 2, усредненные пробы №1-100 кг материала, 2-200 кг, 3-300 кг) и 52 пробы шлаков с 26 штатных плавов (таблица 2, усредненные пробы № 1с-100 кг, 2с-200 кг). В таблице 2 представлены усредненные данные по этим пробам. Добавка показала хорошие разжижающие и нейтрализующие способности, снизив окисленность шлака и повысив содержание Al_2O_3 в шлаке.

2. На этапе восстановительного периода выплавки стали в дуговой печи:

- ЗАО «МРК» (г. Магнитогорск, Челябинская область);

В литейном цехе ЗАО «МРК» проводились испытания шлакообразующего материала «Фрадо» в восстановительный период выплавки стали на ДСП-6. Целью испытаний были замена плавикового шпата и снижение затрат на производство стали.

На опытных плавках жидкоподвижность шлаков была удовлетворительна, поэтому плавиковый шпат не применялся, добавка проявила хорошую раскисляющую способность, снизив содержания FeO с 7-29 масс.% до 1-5 масс.% и MnO с 6,5-29 масс.% до 2-21 масс.% в зависимости от марки стали. Содержание алюминия в стали не изменяется. Снижение затрат на производство литейных сталей, рассчитанное только по снижению расхода алюминиевого концентрата составило 86,5 руб./т. Результаты испытаний на ЗАО «МРК» подтверждены актом внедрения.

- ОАО «СЗВЦМ» (г. Сухой лог, Свердловская область);

На ОАО «СЗВЦМ» были проведены испытания флюсообразующей добавки «МША ФРАДО». Целью испытаний были изучение возможности замены плавикового шпата на испытываемую шлакообразующую добавку и оценка влияния добавки на окисление марганца и кремния.

Испытания проводились при выплавке стали марки 110Г13Л в восстановительный период выплавки на ДСППТ-6. Расход материала составил от 5 до 25 кг/т. По результатам испытаний отмечено следующее: применение флюсообразующей добавки позволило исключить использование плавикового шпата, ориентировочный расход порядка 17 кг/т; добавка показала хорошую раскисляющую способность, снизив конечные содержания FeO в шлаке с 1-6 до 0,9-2 масс.% и MnO с 25-27 до 7-16 масс.%; за счёт восстановления марганца из шлака получена экономия ферромарганца, а так же произведена замена плавикового шпата, за счёт этого снижена стоимость выплавки стали на 50,75 руб./т.

3. На этапе внепечной обработки стали в АКП - ОАО «НСММЗ» (г. Ревда, Свердловская область).

На ОАО «НСММЗ» испытания проводились на этапе внепечной обработки стали. Целью испытаний были: замена плавикового шпата, снижение затрат на производство, стабилизация ковшевого шлака с получением щебня, пригодного для использования в строительстве, без снижения параметров рафинирования металла. Испытания проходили в несколько этапов, разница между этапами состояла в составе добавки и её расходе (от 0,33 до 2,9 кг/т стали) и моменте её ввода (на АКП или при выпуске металла из ДСП). Следует отметить, что добавка не оказала существенного влияния на процесс десульфурации металла, увеличение скорости десульфурации составило 0,0001 масс.%/мин.

Применение добавки с дополнительным стабилизатором в виде 10 масс.% Na_2CO_3 позволило снизить расход алюминиевого концентрата с 2,3-2,8 кг/т стали до 0,3-1 кг/т стали, отказаться от использования плавикового шпата, за счёт его замены и снижения расхода алюминиевого концентрата снижены затраты на производство стали от 3 до 41 руб./т стали. Полученные шлаки являются подходящим сырьем для производства строительного щебня, удовлетворяющего ГОСТ 3344-83. Последнее подтверждено протоколом экспертизы из специализированной лаборатории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных источников показано, что существует несколько возможных путей стабилизации рафинировочных шлаков, однако, каждый из них имеет свои недостатки. Показаны основные методики контроля электрических характеристик горения дуги и взаимосвязь этих характеристик с химическим составом шлаков.

Предложен новый подход к исследованию характеристик рафинировочных шлаков, позволяющий приблизить расчёты вязкости гетерогенных шлаков по полимерной модели строения шлаков к экспериментальным данным. Представлена методика исследования, позволяющая проанализировать комплексное влияние флюсообразующих добавок, отследить их взаимодействие в разных соотношениях.

Проведён анализ составов и технологических свойств промышленных рафинировочных шлаков разных предприятий, показавший, что химические и фазовые составы шлаков внепечной обработки варьируются в больших пределах, а так же в большинстве случаев шлаковый режим организован так, что наводимый шлак пресыщен оксидами кальция и магния и является гетерогенным при температурах обработки.

Подтверждена возможность стабилизации рафинировочных шлаков с помощью добавки на основе ОПВА. Показано, что ввод в шлаки Al_2O_3 , позволяющий работать на высокоосновных шлаках, улучшает поверхностные

свойства шлаков, повышая стойкость огнеупоров, снижая потери металла в виде корочек и количество неметаллических включений.

С использованием экспериментальных данных, представленных в литературе, а так же термодинамических расчётов определено, что максимально допустимое с точки зрения технологии обработки металла на АКП содержание Al_2O_3 в шлаке не более 30 масс. %.

Результаты экспериментов по стабилизации модельного шлака исследуемой добавкой показали, что в этом случае реализуется в основном химический способ стабилизации. Стабилизация синтезированного C_2S шла сразу по 2 механизмам: химическому и неборатному.

Эксперименты по определению точного содержания флюсообразующей добавки, оказывающего стабилизирующее действие на модельный шлак, показали, что добавка начинает оказывать стабилизирующее действие с содержания 16 масс. %. Для обеспечения стабилизации шлака в интервале содержания добавки от 10 до 16 масс. %, вместе с исследуемым материалом предложено вводить натрий двууглекислый (лучше Na_2CO_3) в количестве от 10 масс. % от массы добавки. Подобранные методы стабилизации сталеплавильных шлаков, позволили подготовить заявку на патент РФ (заявка № 2015119723).

Предложена методика отбора и контроля параметров горения электрических дуг в электродуговых агрегатах, подходящая для использования на агрегатах разной мощности. Определены три равноправных критерия для оценки величины вентильного эффекта дуги – ПСТ, ПСНД и ΔT .

Показано, что влияние содержания Al_2O_3 в шлаке на его электрические характеристики связано с изменением содержания структурных составляющих шлака. Увеличение содержания Al_2O_3 в шлаке выше 18 масс. % ведёт к уменьшению доли свободных анионов кислорода O^{2-} , что свидетельствует об образовании комплексных анионов AlO_4^{5-} . Это подтверждает необходимость ограничения использования флюсообразующей добавки из расчёта увеличения содержания Al_2O_3 в шлаке не более 18 масс. %.

Проведённые промышленные испытания разработанной флюсообразующей добавки показали следующее:

- разработанная флюсообразующая добавка может успешно применяться как нейтрализатор шлака, при её введении в сталь-ковш перед вакуумированием; добавка показала хорошие разжижающие и нейтрализующие способности, снизив окисленность шлака и агрессивность к футеровке за счет повышения содержания Al_2O_3 в шлаке;
- на дуговых печах в восстановительный период введение добавки позволило значительно снизить окисленность шлака и содержание MnO в шлаке, снижение затрат на производство литейных сталей за счет экономии раскислителей и ферросплавов составило от 50,75 до 86,5 руб./т;

- применение разработанной добавки на АКП позволило полностью исключить использование плавикового шпата, коэффициент замены плавикового шпата составил порядка 1:1; за счёт содержащегося в составе добавки металлического алюминия – снижен расход алюминиевого концентрата, тем самым за счёт замены плавикового шпата и снижения расхода алюминиевого концентрата снижены затраты на производство стали от 3 до 41 руб./т стали;

- шлаки опытных плавов с АКП являются подходящим сырьём для производства строительного щебня.

Полученные результаты подтверждаются актами испытания и внедрения, полученными от производителя материала.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Егиазарьян, Д.К.** Анализ рафинировочных свойств и вязкости шлаков внепечной обработки стали [текст]: сб. тр. 72 международной науч.-техн. конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» / Егиазарьян Д.К., Шаманов А.Н., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Метелкин А.А., Овчинникова Л.А. // Магнитогорск – 2014. – Т. 1 – С. 180-185

2. **Егиазарьян, Д.К.** Метод анализа вязкости сталеплавильных рафинировочных шлаков [текст]: сб. тр. XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»/ Егиазарьян Д.К., Ярмухаметов М.Р // Екатеринбург – 2015. – С. 216-217

3. Sheshukov, O.Y. The Slag Regime of Equipment Used for the Secondary Treatment of Steel and the Durability of Its Refractories [text] / Sheshukov O.Y., Nekrasov I.V., Mikheenkoy M.A., **Egiazar'yan D.K.**, Ovchinnikova L.A., Metelkin A.A., Kashcheev I.D., Tsepelev V.S. // Refractories and Industrial Ceramics – 2015. – vol. 56. – iss. 4 – P. 327-332 (Scopus)

4. Шешуков, О. Ю. Применение глиоземистых флюсов при выплавке и внепечной обработке стали [Текст] / Шешуков О.Ю., **Егиазарьян Д.К.**, Шаманов А.Н., Некрасов И.В., Метелкин А.А. // сб. тр. XIII международного конгресса сталеплавильщиков – Москва-Полевской. – 2014. С. 215-219.

5. Некрасов, И.В. Влияние глиоземистого флюса на межфазное натяжение ковшевого шлака и стали [текст]: сб. тр. XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»/ Некрасов И.В., Шешуков О.Ю., Ченцов В.П., **Егиазарьян Д.К.**, Михеенков М.А. – Екатеринбург – 2015 – С. 228-229

6. Некрасов, И.В., О координации катионов алюминия в оксидных расплавах [текст]: сб. тр. XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических шлаковых расплавов»/ Некрасов И.В., Шешуков О.Ю., **Егиазарьян Д.К.**, Михеенков М.А // Екатеринбург – 2015. – С.200-201

7. Шешуков, О.Ю. К вопросу о рациональном расходе глиоземосодержащих флюсов [текст]: материалы XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» в 2 ч. под ред. В.Е. Рощина.

/ Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Михеенков М.А., **Егиазарьян Д.К.**, Овчинникова Л.А., Ярмухаметов М.Р., Крылов А.П. // Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – Ч.2. – С. 61-65

8. Шешуков, О.Ю. Уточнение механизма стабилизации рафинировочных шлаков [текст]: материалы XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» в 2 ч. под ред. В.Е. Рощина. / Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Михеенков М.А., **Егиазарьян Д.К.**, Овчинникова Л.А., Ярмухаметов М.Р., Крылов А.П. // Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – Ч.2. – С. 56-61

9. Леонтьев, Л.И. Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия [текст] / Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Цепелев В.С., Михеенков М.А., Некрасов И.В., **Егиазарьян Д.К.** // Строительные материалы – 2014. – № 10. – С. 70-73 (ВАК РФ)

10. Михеенков, М.А. Оптимизация фазового состава рафинировочного шлака с целью его стабилизации и придания свойств гидравлических вяжущих веществ [текст]: тр. 11-й Межд. научн.-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии (СММТ, 15)» / Михеенков М.А., Некрасов И.В., Овчинникова Л.А., Шешуков О.Ю., Леонтьев Л.И., **Егиазарьян Д.К.** // С.-Петербург: Изд-во Полит.ун-та – 2015. – С. 1319-1327

11. Леонтьев, Л.И. Оперативный контроль состояния металла и шлака в электропечных агрегатах на основе анализа характеристик электрических дуг [текст] / Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Цымбалист М.М., Сивцов А.В., **Егиазарьян Д.К.** // Электрометаллургия – 2015. – № 3. – С.8-13 (ВАК РФ)

12. Sheshukov, O.Y. Electric characteristic of steel-making electric furnace and the process control / Sheshukov O.Y., Nekrasov I.V., Syvtsov A.V., Tsymbalist M.M., Stepanov A.I., **Egiazar'an D.K.**, Kataev V.V. // Applied Mechanics and Materials – 2013. – Vols. 268-270. – P. 1376-1379 (Scopus)

13. Sheshukov, O.Y. Dynamic monitoring of slag oxidation and thickness in the ladle-furnace unit / Sheshukov O.Y., Nekrasov I.V., Sivtsov A.V., Tsymbalist M.M., **Egiazar'yan D.K.**, Metelkin A.A. // Steel in Translation – 2014. – vol. 44. – № 1 – P. 43-46 (Scopus)

14. Шешуков, О.Ю. Технологический режим и контроль внепечной обработки стали [текст] / Шешуков О.Ю., **Егиазарьян Д.К.**, Лапин М.В., Некрасов И.В., Метелкин А.А., Овчинникова Л.А., Сапожникова Т.В., Сивцов А.В., Цимбалист М.М. // Черная металлургия – 2014. – Вып. 9 (1377). – С. 35-41 (ВАК РФ)

15. Sivtsov A.V. The Valve Effect of an Electric ARC and Problems in Controlling Electric-ARC Furnaces / Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Tsymbalist M.M., Nekrasov I.V., **Egiazar'yan D.K.** // Metallurgist – 2015. – Volume 59. – Issue 3. – P. 380-385 (Scopus)

16. Сивцов, А.В. Динамические вольт-амперные характеристики цепей с электрической дугой как средство контроля и управления технологическими режимами дуговых сталеплавильных печей [текст]: материалы XVI международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» в 2 ч. под ред. В.Е. Рощина / Сивцов А.В., Цымбалист М.М., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., **Егиазарьян Д.К.** // Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – Ч.2. С. 66-69

17. Leontiev, L.I. Optimization of the phase composition of high-calcium-content slag for stabilization and the obtaining of hydraulic properties / Leontiev L.I., Sheshukov O.Y., Mikheenkov M.A., Nekrasov I.V., **Yegiazaryan D.K.** // International Journal of Materials Research – 2016. – Vol. 107. – P. 269-276 (Scopus)

18. Михеенков, М.А. Придание сталеплавильным шлакам свойств минеральных вяжущих [текст] / Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., **Егиазарьян Д.К.**, Лобанов Д.А. // Сталь – 2016. – №3. – С.66-69. (ВАК РФ)