

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт политехнический
Факультет материаловедения и металлургических технологий
Кафедра пирометаллургических и литейных технологий

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

(должность)
_____/ А.Д. Дрозин /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,
д.т.н., профессор

_____/ Б.А. Кулаков /
« ____ » _____ 2017 г.

Сравнение свойств магнезиальных флюсов, используемых для повышения стойкости футеровки кислородных конвертеров

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2017.185.00.00ПЗ ПЗ

Руководитель работы
д.т.н., профессор

(должность)
_____/ В.Е. Рошин /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Автор работы
студент группы П-241

_____/ М.В. Большаков /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер
к.т.н., доцент

(должность)
_____/ А.В. Карпинский /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

АННОТАЦИЯ

Большаков М. В. Сравнение свойств магнезиальных флюсов, используемых для повышения стойкости футеровки кислородных конвертеров. - Челябинск: ЮУрГУ, П-241, 2017. - 36 с., 14 ил., библиогр. список - 8 наименований.

В выпускной квалификационной работе проведены исследования свойств железных магнезиальных флюсов и композитных флюсов из сидеритовой руды Бакальского месторождения. Пояснительная записка включает в себя следующие разделы: литературный обзор, материалы и методика проведения исследования, сравнение характеристик исследуемых материалов, расчет количества оксида магния и железа, вносимых металлофлюсом в кислородный конвертер.

Целью работы является изучение возможности применения сидеритовой руды в качестве композитного флюса при завалке в конвертер.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Влияние оксидов магния в шлаковом расплаве на стойкость футеровки конвертеров.....	6
1.2 Комплексные магнезиальные флюсы для сталеплавильного производства.	9
1.3 Восстановление железа в сидерите	11
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1 Выбор материалов для исследования	15
2.2 Технология производства материалов	16
2.2.1 Технология производства ФОМ	16
2.2.2 Предполагаемая технология производства металлофлюса	18
2.3 Методика исследования	19
2.3.1 Восстановление сидерита.....	19
2.3.2 Определение скорости растворения флюсов одинаковой массы в шлаковом расплаве	21
2.3.3 Определение скорости растворения флюсов, содержащих равное количество оксидов магния, в шлаковом расплаве	22
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФЛЮСОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВОМ.....	23
4 РАСЧЕТ ВНОСИМОГО МЕТАЛЛОФЛЮСОМ КОЛИЧЕСТВА ЖЕЛЕЗА ПРИ ПЛАВКЕ В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	36

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

ВВЕДЕНИЕ

Кислородно-конвертерный процесс является основным способом производства стали на крупных металлургических предприятиях. Существенной статьей издержек при производстве стали являются затраты на эксплуатацию и ремонт футеровки конвертеров, снижение которых достигается путем увеличения срока службы огнеупорных футеровок. Для повышения ее стойкости были созданы новые технологические параметры выплавки стального полупродукта, которые повышают стойкость огнеупоров футеровки конвертера. Одним из таких параметров является образование высокомагнезиальных шлаков при использовании специально изготовленных синтетических флюсов с высоким содержанием оксидов магния.

Целью данной работы является сравнение свойств существующих магнезиальных флюсов, используемых для повышения стойкости футеровки кислородных конвертеров, с природным металло-магнезиальным композитным материалом из сидероплезита Бакальского месторождения, который содержит 15...25 % MgO и металлизированное железо, и может быть использован в качестве частичной замены лома и синтетического магнезиального флюса одновременно.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Влияние оксидов магния в шлаковом расплаве на стойкость футеровки конвертеров

Конвертирование чугуна в кислородном конвертере сопровождается образованием шлаков, насыщенных значительным количеством оксидов железа, которые оказывают негативное влияние на разрушение футеровки конвертеров. Агрессивность шлака по отношению к футеровке, а именно, количество MgO, перешедшего из футеровки в шлаковый расплав в единицу времени, велика в начале продувки, уменьшается в течение периода обезуглероживания и повышается к концу продувки вследствие увеличения растворимости MgO огнеупора в железистом шлаке [1].

Отрицательное влияние оксидов железа на разрушаемость периклазоуглеродистых огнеупоров объясняется тем, что оксиды железа шлака, взаимодействуя с огнеупором при температурах выше 1600 °С в процессе продувки, образуют поры, по которым происходит проникновение шлака в обезуглероженный слой. При продувке оксид железа взаимодействует с углеродом по реакции:



Кроме этого, образующиеся восстановленные капельки железа служат концентраторами напряжения в огнеупоре, приводящими к его механическому разрушению в результате изменения температуры огнеупора в процессе выплавки полупродукта.

Снижение агрессивного воздействия высокожелезистых шлаков на футеровку кислородного конвертера достигается введением в плавку магнийсодержащих материалов. Обогащение шлака путем ввода магнезии в составе шлакообразующих магниезаменяемых материалов затрудняет переход MgO из огнеупоров в шлак вследствие приближения к пределу растворимости MgO в шлаке.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

Содержание в шлаке оксидов магния влияет на активность оксидов железа. Чем больше шлак насыщен оксидами магния, тем меньше активность оксидов железа. Ввод в конвертер в начале плавки в завалку магниальных материалов в количестве, которое определяет перенасыщение шлака оксидами магния (6...13 % MgO в шлаке), позволяет значительно снизить активность оксидов железа при взаимодействии с периклазоуглеродистыми огнеупорами.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		7

1.2 Комплексные магнезиальные флюсы для сталеплавильного производства

Для искусственного введения оксида магния в шлак разработаны и специально изготавливают флюсы: флюс ожелезнённый магнезиальный, магнезиально-глиноземистый флюс, известково-магнезиальный флюс, самораспадающиеся магнезиальные гранулы и другие [2].

Флюсы получают спеканием (ИМФ), обжигом (ФОМ), брикетированием (МГФ) или грануляцией (СМГ) магнезита, каустического магнезита или доломита. Для ускорения процесса растворения во флюсы добавляют железосодержащие материалы – руду, окалину, агломерат (ИМФ, ФОМ). Их введение позволяет получать во флюсе относительно легкоплавкие железистые фазы. В некоторые флюсы (МГФ, СМГ) вводят углеродсодержащие материалы, которые при попадании в шлаковый расплав сгорают с выделением газообразных веществ, в результате чего брикет или гранула флюса распадается. Поэтому высокая скорость растворения характерна лишь для углеродсодержащих флюсов с высокими потерями при прокаливании и прессованных флюсов, в которых в качестве связки используется лигносульфонат, содержащий серу [3].

Для обеспечения интенсивного производства появилась необходимость использования высокомагнезиальных шлакообразующих материалов. В зависимости от экономико-технологических условий работы конвертерных цехов, были разработаны следующие комплексные магнезиальные флюсы [1]:

- известково-магнезиальный флюс (ИМФ);
- флюс ожелезнённый магнезиальный (ФОМ);
- флюс ожелезнённый магнезиальный известь содержащий (ФОМИ);
- флюс магнезиальный, содержащий углерод и оксиды железа (ФМБУЖ);
- магнезиально-глиноземистый флюс (МГФ);
- самораспадающиеся магнезиальные гранулы (СМГ).

Химический состав представлен в таблице 1.1.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

Таблица 1.1 – Средний химический состав флюсов, масс. % [1]

	ИМФ-30	ФОМ	ФОМИ	ФМБУЖ	МГФ-1	СМГ-10С
MgO	28,0...34,0	85...92	66,1	71,3...82,1	70,6...75,8	57,2
CaO	49,0...55,0	2,5...3,5	23,7	2,4...4,9	2,8...4,1	-
SiO ₂	менее 5,0	1,5...2,5	3,0	менее 5,0	менее 5,0	0,93
Al ₂ O ₃	0,5...1,5	менее 0,5	менее 0,5	0,2...1,7	5,4...7,3	-
Fe ₂ O ₃	5,0...10,0	4,0...8,0	6,21	4,0...8,0	4,0...8,0	-
C	-	-	-	4,0...8,0	-	9,9
$\Delta m_{\text{прк}}$	-	-	-	-	-	33,9

1.3 Восстановление железа в сидерите

Запасы сидеритовой руды в Бакальском месторождении составляют около 1 млрд т. Особенностью Бакальского сидерита является высокое содержание в нём магния. Руда содержит 29...34 % железа, до 2 % марганца и до 14 % оксида магния. Железосодержащим минералом руды является сидероплезит, представляющий твёрдый раствор карбонатов железа, магния и марганца и соответствующий в среднем составу $(\text{Fe}_{0,74}, \text{Mg}_{0,24}, \text{Mn}_{0,02})\text{CO}_3$. При термическом разложении карбонатов вследствие выделения CO_2 теряется порядка 38 % массы сидероплезита, а раствор карбонатов превращается в оксидный раствор [4].

Авторами разработаны теоретические положения селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных соединений [5 – 7]. Селективное восстановление основано на передаче освободившихся на поверхности комплексного оксида электронов при извлечении кислорода по оксидным прослойкам невосстанавливаемых катионов в объём куска руды и выделении твёрдого металла восстанавливаемых катионов внутри твёрдой оксидной фазы. Так как металл выделяется внутри твёрдой оксидной фазы, то он не загрязняется вредными примесями, содержащимися в восстановителе. Поэтому в качестве восстановителя можно использовать низкокачественный энергетический уголь.

С точки зрения селективного восстановления железа сидероплезит является почти идеальным материалом, поскольку при восстановлении катионов железа и марганца в руде всегда сохраняется оксидный остаток в виде частиц оксидов магния и кремния, и на поверхности куска руды не образуется сплошной корки металла. Остаточные оксиды являются каналами проводимости электронов, обеспечивающими распространение восстановительного процесса по всему объёму куска руды.

Поскольку при селективном восстановлении в твёрдом оксидном растворе выделяется твёрдое железо, то получают дисперсные металл-оксидные композиты. На рисунках 1.1 и 1.2 представлены такие композиты, в которых

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

мелкие металлические частицы смешаны с оксидами. Для разделения таких композитов механическим путём требуется весьма тонкое измельчение, поэтому разделить продукты твёрдофазного восстановления механически не удаётся. Получаемый при селективном восстановлении железа в сидероплезите металло-оксидный композиционный материал содержит металлическое железо (60...85 %), оксид магния (15...25 %), оксиды марганца (3...6 %), а также в небольшом количестве оксиды железа, кремния и алюминия. Металлическая и оксидная фазы представлены смесью очень мелких (порядка 1 мкм) частиц, перемешанных друг с другом и весьма плотно упакованных. Так как селективно восстановленное железо практически не содержит углерода, то на поверхности рудных кусочков и на поверхности шлифа чистое малоуглеродистое железо интенсивно окисляется. Однако, благодаря плотной упаковке металлических и оксидных частиц окисление не распространяется в объём кусочков [4].

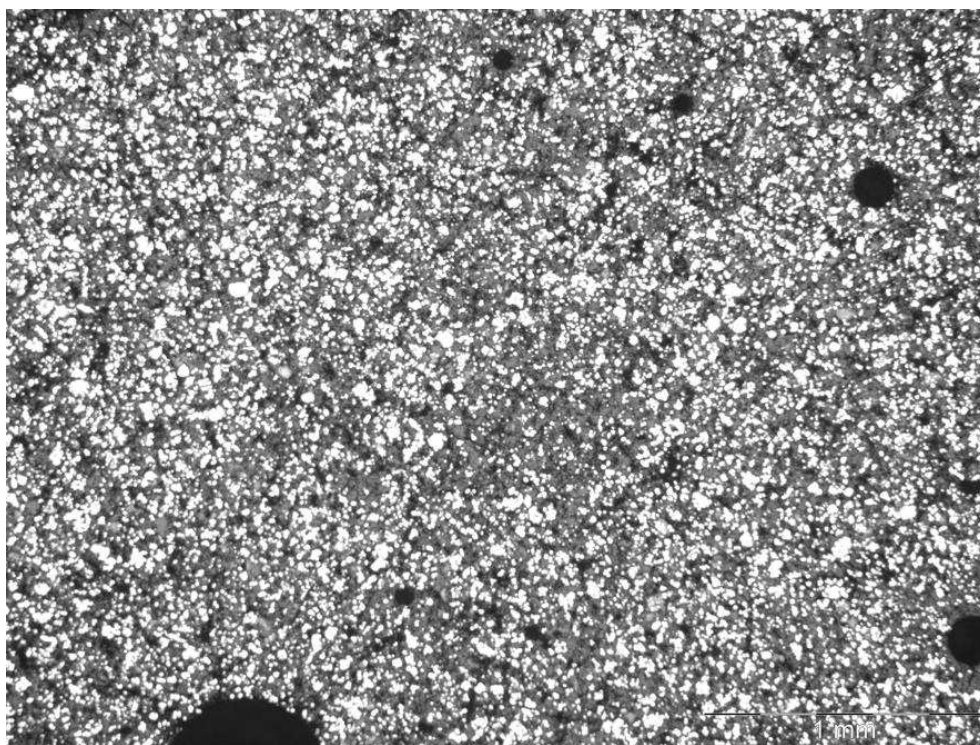


Рисунок 1.1 – Микроструктура металло-оксидного композита в плоскости шлифа [4]

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

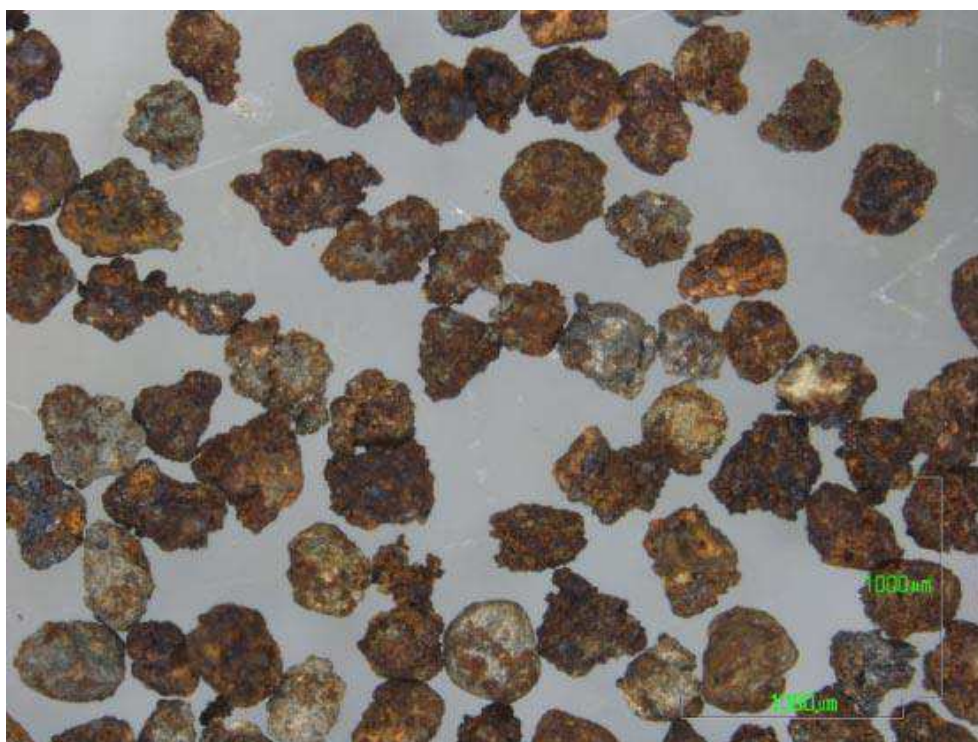


Рисунок 1.2 – Внешний вид продукта восстановления после хранения на воздухе [4]

В селективно восстановленном железе Бакальского сидероплезита оксидные частицы представлены преимущественно магнезией. Из-за высокой ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуры плавления магнезии продукт восстановления практически невозможно не только расплавить, но и растворить даже в перегретом металлическом расплаве. Однако, продукты селективного восстановления можно и не разделять, так как и восстановленный металл, и остаточные оксиды представляют собой ценные компоненты шихты сталеплавильного процесса. Восстановленное первородное железо не содержит примесей цветных металлов и может использоваться вместо чугуна для разбавления этих примесей, вносимых металлическим ломом, или как основной металлоноситель шихты. Оксидная часть продукта представлена преимущественно оксидом магния, который специально вводят в сталеплавильные шлаки с целью уменьшения эрозии магнезиальной футеровки шлаками, а также для нанесения на футеровку тугоплавкого гарнисажа [4].

Таким образом, Бакальский сидерит можно использовать как комплексный металлофлюс, который представляет собой металлическую губку восстановленного железа, которая включает в себя вкрапления, состоящие преимущественно из оксидов магния и невосстановленных оксидов железа и марганца. Данный материал отличается низким содержанием вредных примесей и отсутствием цветных металлов, поэтому является ценной добавкой при выплавке стали, которая также позволяет повысить содержание MgO в шлаке. При этом оксид магния, переходя в шлак, снижает его агрессивное воздействие на футеровку сталеплавильных агрегатов.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор материалов для исследования

Для сравнения с металлофлюсом необходимо выбрать материал – один из существующих магнезиальных флюсов.

ИМФ и ФОМИ содержат в своем составе значительное количество извести. Известково-магнезиальный флюс не обеспечил значительного повышения стойкости футеровки в условиях увеличения объемов производства стали. Флюс ожелезненный магнезиальный известковый применяется, в основном, в дуговых электропечах. Было решено не рассматривать данные материалы в исследованиях.

Самораспадающиеся магнезиальные гранулы изготавливают из сырого магнезита, кокса, каустического магнезитового порошка. Ввод на шлак таких флюсов приводит к разрыву флюсов за счет диссоциации $MgCO_3$, что позволяет им быстро усваиваться шлаком, и насыщать его оксидами магния. Благодаря быстрому усвоению, данный флюс присаживают в конечный шлак, для нанесения гарнисажа.

Флюс магнезиальный, содержащий углерод и оксиды железа (ФМБУЖ), а также магнезиально-глиноземистый флюс (МГФ) являются брикетированными флюсами, которые изготавливаются из мелкой фракции, не подходят для сравнения с кусковым металлофлюсом.

Исходя из вышесказанного, для сравнения с металлофлюсом был выбран флюс ожелезненный магнезиальный (ФОМ).

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

2.2 Технология производства материалов

2.2.1 Технология производства ФОМ

Флюс ожелезненный магнизиальный изготавливается во вращающихся печах сухим способом подачи в печь материалов мелкой фракции. Схема изготовления ФОМ представлена на рисунке 3.

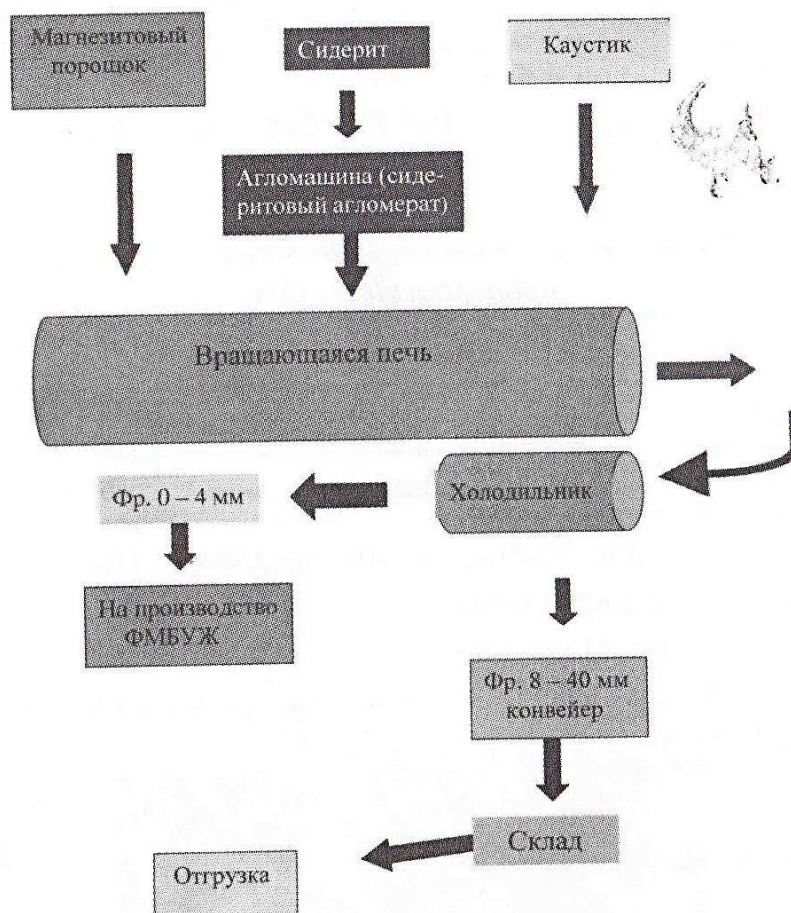


Рисунок 2.1 – Схема производства флюса ФОМ

Исходными материалами для производства являются магнезит, каустическая пыль и железосодержащие добавки (сидерит). Содержание MgO изменяется в пределах 83,3...93,5 %. Химический состав представлен в таблице 1.1.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

Добавка оксидов железа ускоряет процесс спекания за счет рекристаллизации и размеров кристаллов периклаза, и происходит ожелезнение, а также образуется фаза магнезиоферрита. Частицы ожелезненного периклаза интенсивно спекаются между собой, образуя высокопористую губкообразную матрицу.

При производстве ФОМ образуется 40...50 % мелочи фракции менее 4 мм, которая отсеивается и используется при производстве ФМБУЖ.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

2.2.2 Предполагаемая технология производства металлофлюса

Технология производства металлофлюса практически не отличается от схемы производства ФОМ. В качестве восстановительного агрегата также можно использовать вращающуюся печь.

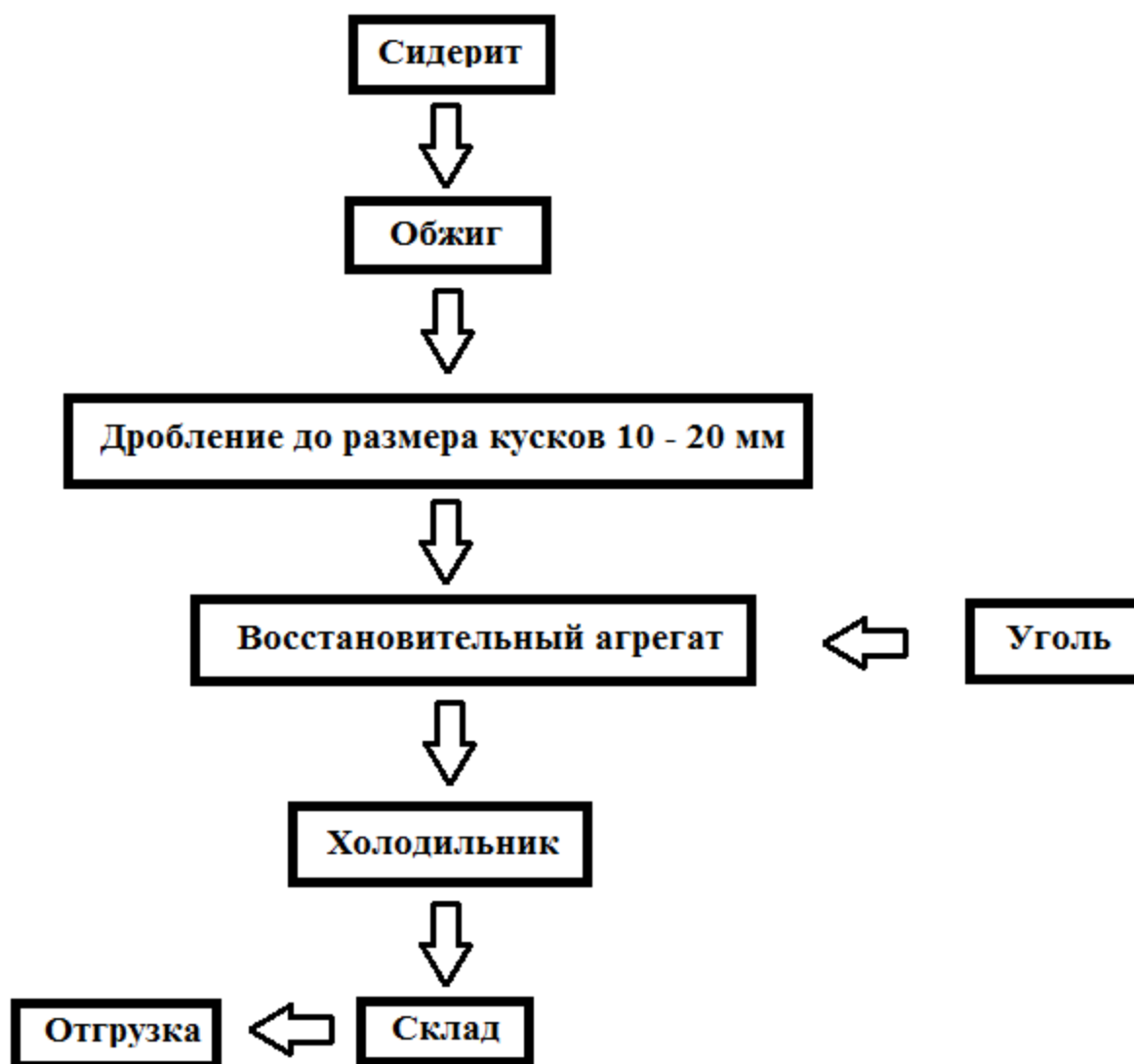


Рисунок 2.2 – Схема производства металлофлюса

2.3 Методика исследования

2.3.1. Восстановление сидерита

Цель данного исследования: восстановление Бакальского сидерита для получения металлофлюса.

Опыты проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). Схема экспериментальной установки печи Таммана представлена на рисунке 2.2.

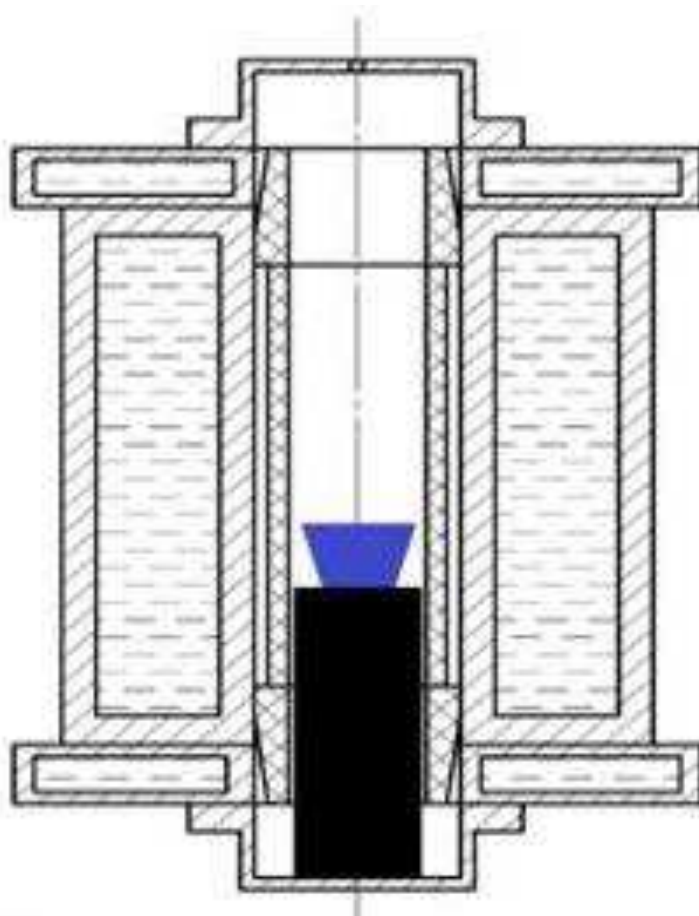


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки (печь Таммана)

Суть экспериментов заключалась в том, что в рабочее пространство печи Таммана устанавливался тигель с образцом, который был засыпан углем с избытком. В тигель помещали образцы исходной сидеритовой руды в виде кусков размером $\sim 10 \dots 20$ мм.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

Печь герметизировали и нагревали до 1250 °С. Делали выдержку 120 минут.

После проведения эксперимента кусочки руды были залиты в эпоксидную смолу. Поверхности образцов были исследованы на оптическом микроскопе для качественной оценки полноты процессов восстановления в куске руды. Шлифы изготавливались путем механической полировки.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

2.3.2. Определение скорости растворения флюсов одинаковой массы в шлаковом расплаве

Для определения скорости растворения флюсов в шлаковом расплаве были проведены эксперименты в печи Таммана. Суть экспериментов заключалась в том, что в печь загружался графитовый тигель с синтетическим шлаком. Шлак включает в себя (масс. %): 40 % CaO, 40 % SiO₂ и 20 % Al₂O₃. Тигель нагревали до 1600 °С для расплавления шлака. После того, как шлак плавился, в него через кварцевую трубку загружали исследуемый флюс массой 2 г. Непосредственно после загрузки засекали время и визуально наблюдали за процессом растворения флюса в шлаковом расплаве. Как только происходило растворения, время останавливали и тигель выгружали из печи, а шлак разливали в изложницу. В качестве изложницы использовали другой чистый графитовый тигель.

После застывания шлака его доставали из изложницы и дробили на мелкие кусочки молотком для визуального осмотра. Убеждались, что кусочки флюса в шлаке растворились полностью, не осталось их включений.

Поверхность кусков шлака на оптическом микроскопе не смотрели, так как главным критерием являлась скорость и полнота растворения флюса в шлаковом расплаве.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		20

2.3.3. Определение скорости растворения флюсов, содержащих равное количество оксида магния, в шлаковом расплаве

Предыдущий эксперимент не дает полного представления о скорости растворения металлофлюса в шлаковом расплаве из-за неравенства содержания MgO в ФОМе и металлофлюсе. Поэтому были проведены эксперименты в печи сопротивления «Nabertherm». Суть экспериментов заключалась в том, что в печь загружался графитовый тигель с синтетическим шлаком. Шлак был подобран таким образом, чтобы конечный шлак после растворения флюса содержал (масс. %): 38 % CaO, 38 % SiO₂, 19 % Al₂O₃ и 5 % MgO. Тигель нагревали до 1600 °С для расплавления шлака. После того, как шлак плавился, в него через кварцевую трубку загружали исследуемый флюс. Непосредственно после загрузки засекали время и визуально наблюдали за процессом растворения флюса в шлаковом расплаве. Поскольку кусков металлофлюса, которые загружались в шлаковый расплав, было несколько, было решено выгружать тигель из печи спустя 60 секунд, а во втором эксперименте – спустя 90 секунд. Как только происходило растворение ФОМа, время останавливали и тигель выгружали из печи, а шлак разливали в изложницу. В качестве изложницы использовали другой чистый графитовый тигель.

После застывания шлака его доставали из изложницы, подготавливали образец, заливали в эпоксидную смолу и подготавливали шлифы путем механической полировки. Поверхность шлака изучалась на оптическом и электронном микроскопах для качественной и количественной оценки.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		21

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФЛЮСОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВОМ

Флюсы оценивают не только по скорости растворения в шлаке, но и по требованиям, удовлетворяющим запросы сталеплавильщиков. Такими требованиями являются:

- содержание серы и фосфора не более 0,4 %, чтобы не вносить дополнительные вредные примеси в сталь;
- содержание оксидов кремния не более 5 % для предотвращения изменения основности шлака и, как следствие, увеличения расхода извести;
- размеры кусков флюса должны быть примерно одинаковы, так как при слишком малом размере (меньше 5 мм) их может уносить вместе с отходящими газами, а большие по размеру куски будут долго растворяться в шлаковом расплаве;
- флюс не должен впитывать влагу при транспортировке и хранении, так как это может привести к нарушению процесса выплавки и аварийным ситуациям.

Флюсы ожеженные магнезиальные, производимые на ПАО «Комбинат Магнезит», проходят контроль качества по всем вышеперечисленным пунктам.

Металлофлюс из сидеритовой руды Бакальского месторождения имеет ряд преимуществ перед флюсом ожеженным магнезиальным. Так, содержание серы и фосфора в металлофлюсе минимально, потому что он содержит, в основном, первородное железо, которое не имеет вредных и цветных примесей. Исходная руда для получения металлофлюса практически не содержит в своем составе серы и фосфора. Это также позволяет заменять лом при завалке в конвертер, который содержит большое количество нежелательных примесей. Вредные примеси переходят при плавке в сталь и существенно ухудшают качество готовой продукции.

В сидеритовой руде минимальное содержание SiO_2 , однако, могут попадаться кусочки металлофлюса с повышенным содержанием кремния. Это связано с неоднородностью породы, из которой добывается руда. В общем случае,

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

содержание диоксида кремния в металлофлюсе не превышает 5 %, что удовлетворяет требованиям.

Размер кусков флюса играет значительную роль при изготовлении, транспортировке и загрузке в конвертер. ФОМы имеют размер кусков от 5...60 мм, а иногда отклонение от верхней и нижней границы составляет до 10 %. Такой разброс размеров осложняет применение данного флюса при плавке за счет разного времени растворения кусков. При долгом растворении крупных кусков, которые вводятся в завалку, шлак будет не насыщен оксидом магния. MgO начнет переходить в шлак из футеровки, что вызовет ее ускоренный износ.

Металлофлюсы можно применять, не подвергая их измельчению до порошкообразного состояния. Оптимальный размер кусков составляет 10...20 мм, при этом минимальная разница в размерах обеспечивает равномерное и быстрое растворения в шлаке. Шлак быстро насыщается оксидом магния и износ футеровки будет минимальным.

В процессе производства ФОМ спекание ускоряется за счет рекристаллизации и размеров кристаллов периклаза, а также происходит ожелезнение и образуется фаза магнезиоферрита. При этом флюс получается пористым. Пористость составляет 15...20 %. При уменьшении фракции частиц открытая пористость понижается из-за того, что повышается плотность материала при его спекании. Длительность хранения флюса без разрушения составляет более одного года.

Сидероплезит имеет плотную упаковку, что не позволяет проникать воздуху и влаге внутрь куска. Окисление протекает лишь на поверхности, образуя оксидную пленку. Это обуславливает отсутствие особых условий хранения материала.

Сидеритовую руду в качестве металлофлюса возможно использовать только после предварительного твердофазного восстановления. При восстановлении из оксидной фазы выделяется металлическое железо, а остальной объем, в основном, состоит из оксида магния. В дальнейшем именно этот фактор позволяет частично заменять высокомагнезиальный флюс и стальной лом. Особенно важно, чтобы восстановилось как можно больше железа, поскольку присутствие оксида железа FeO в больших количествах негативно влияет на футеровку печи, а именно

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

вызывает разрушение периклазоуглеродистых огнеупорных изделий путем химической эрозии. Полнота восстановления железа показана на рисунках 3.1 и 3.2.

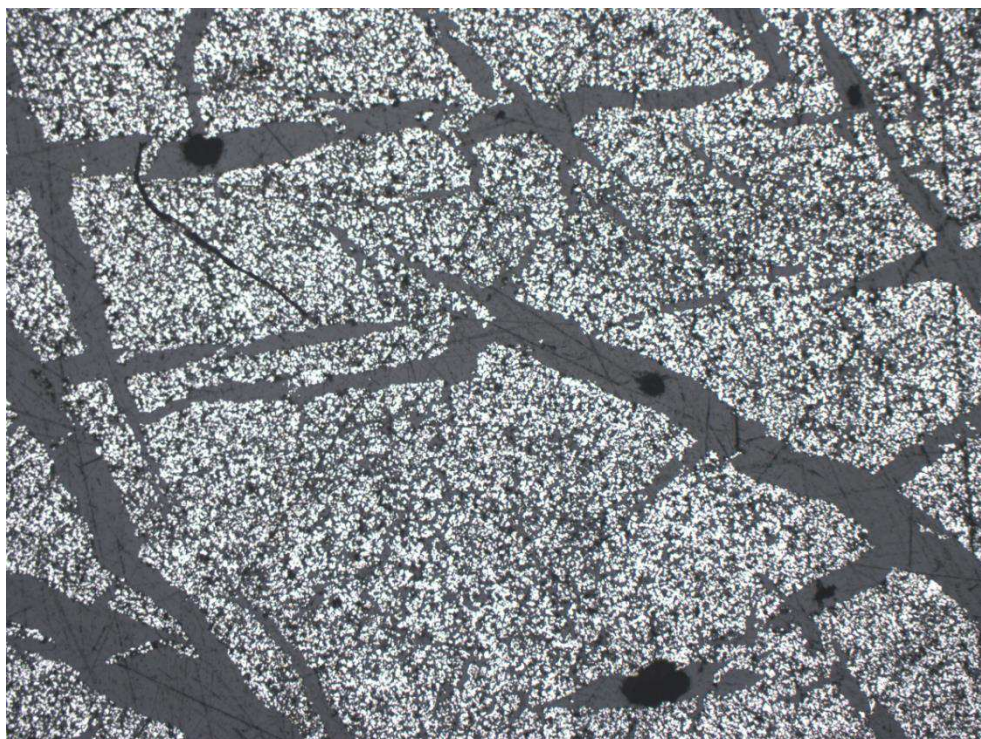


Рисунок 3.1 – Микроструктура металлофлюса при увеличении 50

На данных фотографиях с оптического микроскопа видно, что восстановление прошло полностью по всему объему куска сидеритовой руды. При большем увеличении (рисунок 3.2) можно наблюдать картину равномерно распределенных зерен восстановленного железа, не произошло их коагуляции. Это свидетельствует о том, что выбранная температура и время выдержки достаточны для полноты протекания процесса не только на поверхности, но и по всему объему куска.

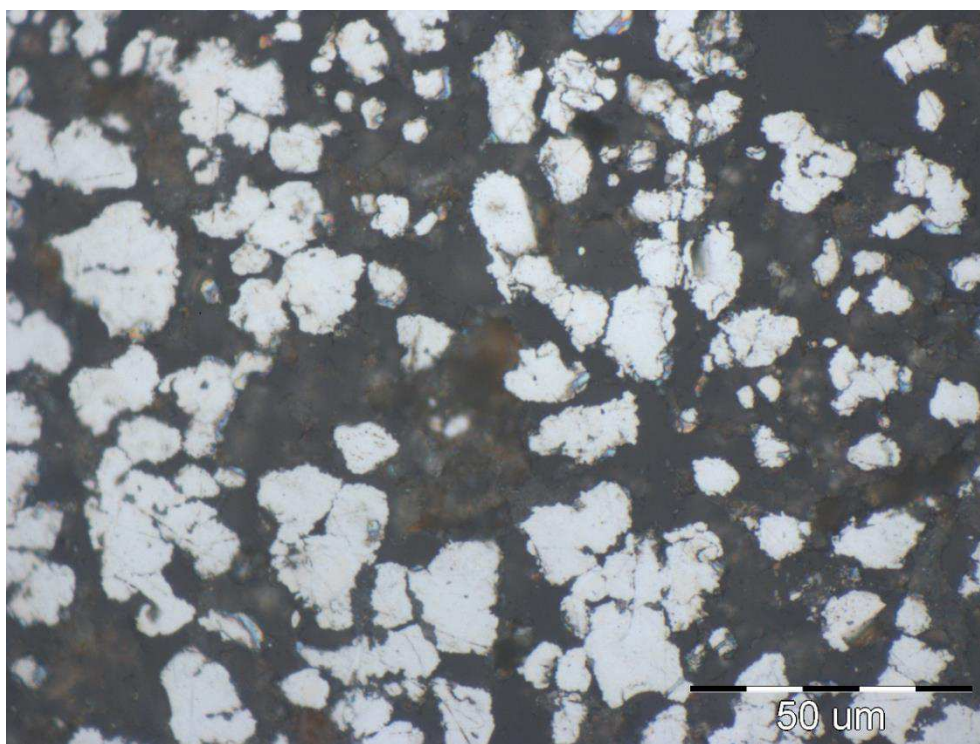


Рисунок 3.2 – Микроструктура металлофлюса при увеличении 1000

При сравнении скорости растворения одинаковых по массе кусочков ФОМа и сидерита выявлено, что кусок ФОМа весом 2 г растворяется в шлаковом расплаве за 2 минуты. Кусок восстановленной сидеритовой руды такой же массы растворяется в шлаке за 40 секунд. Однако, ФОМ содержит в своем составе 80...90 % MgO, а сидеритовый металлофлюс – 15...25 % MgO. Содержание оксида магния в флюсе из восстановленной сидеритовой руды значительно меньше, что не позволяет достичь желаемого результата по насыщению шлака MgO. Также сравнение получается не достоверным, так как масса кусков не является главным критерием. Именно по этой причине было принято решение проводить эксперимент, подбирая массу металлофлюса по вносимому им количеству MgO в шлаковый расплав.

Кусочки восстановленного сидерита загружали в тигель, находящийся в печи, через кварцевую трубку. Эта трубка имела длину 30 см и диаметр 3 см. Поэтому кусочки восстановленной руды загружались последовательно и поступали в шлаковый расплав с небольшим интервалом времени. Через выдержку в 1 минуту тигель доставали и разливали шлак в изложницу. После этого шлак оставляли

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

затвердевать. После того, как шлак остывает, брали образец для подготовки шлифа. Подготовленный шлиф смотрели на оптическом и электронном микроскопах. При рассмотрении кусков образовавшего шлака были обнаружены разные стадии растворения металлофлюса, что показано на рисунках 3.3, 3.4 и 3.5.

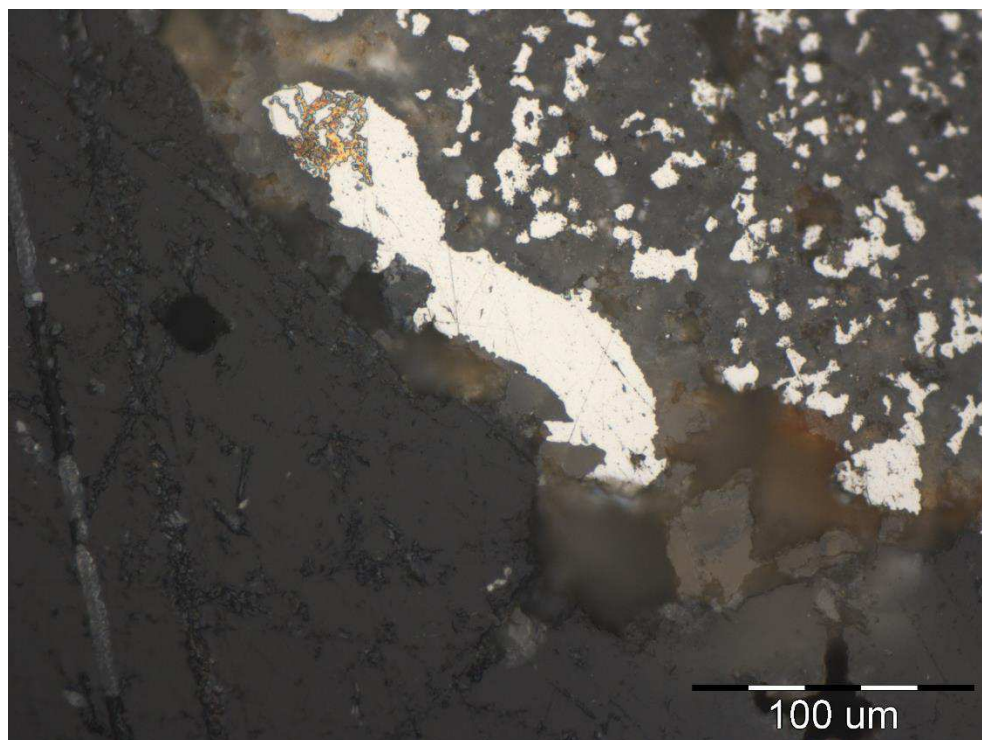


Рисунок 3.3 – Граница реагирования металлофлюса с шлаком

Рисунок 3.3 отображает четкую границу раздела двух фаз: шлака и куска нерастворившегося металлофлюса. Можно предположить, что растворения не произошло из-за недостаточного времени нахождения куска в расплаве. Это связано с поочередностью закидывания кусков металлофлюса, поэтому последний кусок находился в расплаве меньшее количество времени.

Растворение кусков металлофлюса начинается с перехода капель металла в шлаковый расплав, что можно наблюдать из рисунка 3.4.

Это можно связать с разной температурой плавления металла и оксидной части металлофлюса. Для большей четкости понимая данного процесса шлиф рассматривали на электронном микроскопе. Микроструктура поверхности шлифа в начальный период растворения металлофлюса представлена на рисунке 3.5.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		26

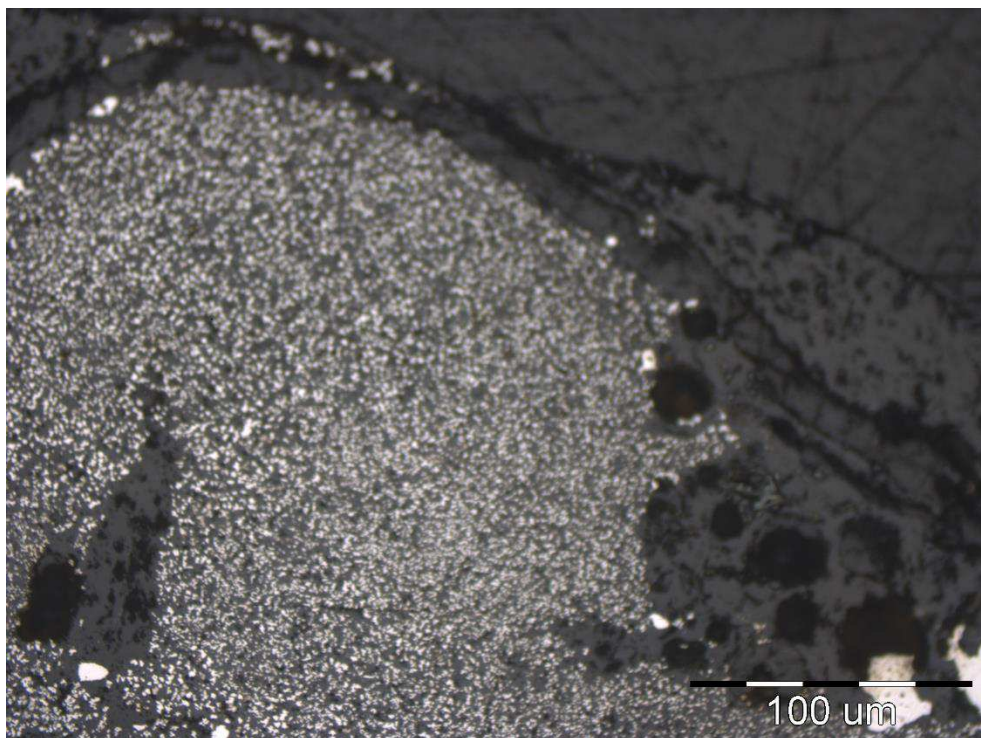


Рисунок 3.4 – Начало перехода капель железа в шлаковый расплав

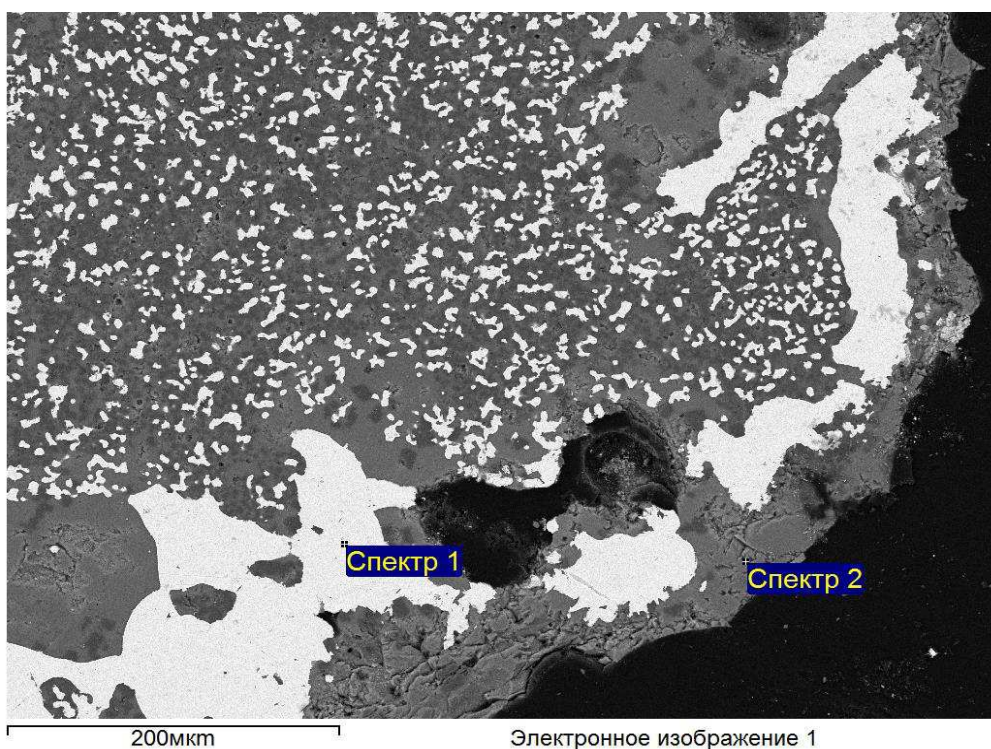


Рисунок 3.5 – Начало растворения металлофлюса в шлаковом расплаве

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ

Лист

27

Таблица 3.1 – Химический состав на границе металлофлюс-шлак в масс. %

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	2,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	97,6
Спектр 2	50,2	2,4	11,3	12,7	22,4	0,0	1,0

Оксид магния из металлофлюса начинает реагировать с шлаком и переходить в него. Однако, при рассмотрении было выявлено, что состав внутри куска металлофлюса не соответствует исходному и близок к составу шлака, насыщенного оксидами магния (рисунок 3.6). Это, по-видимому, связано с тем, что кусок сидерита после декарбонизации имеет поры, по которым шлак может проникать внутрь куска, что также способствует ускоренному растворению флюса из восстановленной сидеритовой руды в шлаке. При этом шлак насыщается оксидами магния.

Таким образом, реакция шлака с металлофлюса протекает не только на поверхности куска, но и внутри.

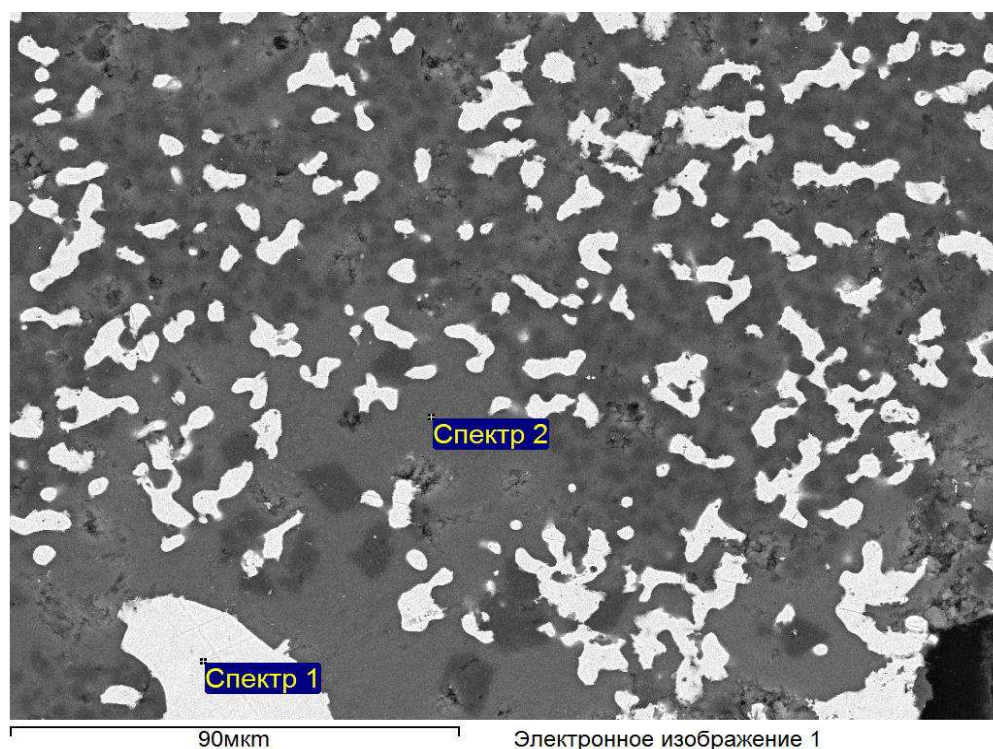


Рисунок 3.6 – Проникновение шлака вглубь куска металлофлюса

Таблица 3.2 – Химический состав металлофлюса в глубине куска, масс. %

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	2,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	97,1
Спектр 2	48,2	8,6	6,4	14,3	19,7	0,5	2,3

Далее растворение куска флюса протекает с объединением капель металлического железа. На рисунке 3.7 можно заметить, что металл из металлофлюса начал плавиться и коагулировать. Данный рисунок позволяет рассмотреть момент отделения железа от флюса. В дальнейшем железо будет оседать на дне тигля.

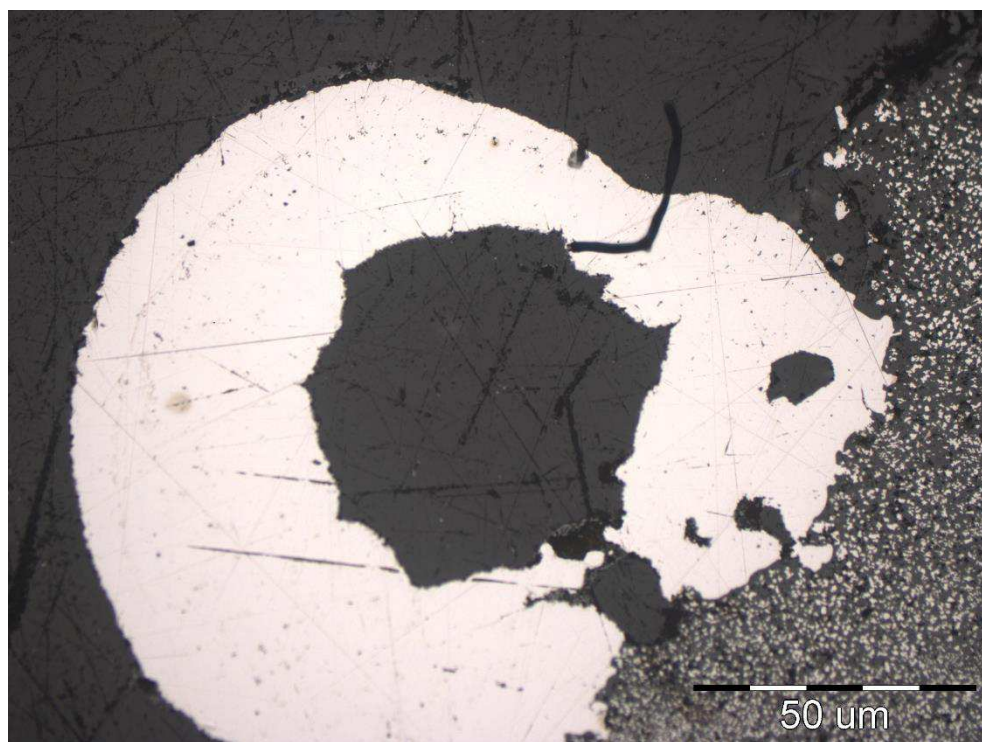


Рисунок 3.7 – Коагуляция металлического железа

Таким образом, выдержки в одну минуту недостаточно для полного растворения металлофлюса из сидеритовой руды в шлаковом расплаве. Поэтому был проведен эксперимент с выдержкой 1,5 минуты. При этом, в эксперименте были взяты более крупные куски сидерита по сравнению с первым опытом.

После затвердевания и остывания шлака раскалывали его на несколько частей и проводили визуальный осмотр. Было замечено, что флюс растворился в шлаке

полностью и включений не содержал. На дне тигля был обнаружен металл. Визуальный осмотр полной картины не описывает, поэтому получившийся шлак был исследован на оптическом и электронном микроскопах.

Шлаковый расплав после затвердевания не содержит включений нерастворившегося металлофлюса. По своей структуре конечный шлак однороден, что можно наблюдать из рисунка 3.8. Металлическая губка сидеритовой руды в шлаке отсутствует, что свидетельствует о том, что металл в большом количестве не застревает в шлаке при растворении композитного флюса, а почти полностью оседает на дне тигля.

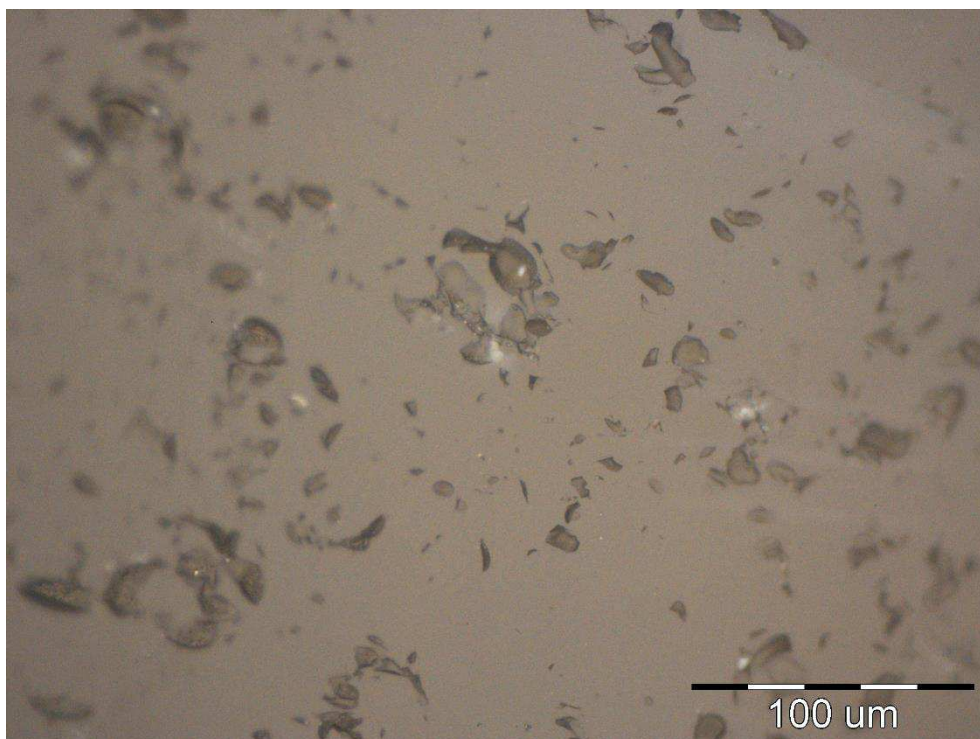


Рисунок 3.8 – Микроструктура конечного шлака (оптический микроскоп)

При рассмотрении нескольких образцов получившегося конечного шлака довольно редко встречаются единичные корольки запутавшегося железа, что видно из рисунка 3.9. Для определения состава включений металла, шлак был исследован на электронном микроскопе с изучением их химического состава, показанного в таблице 3.3.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

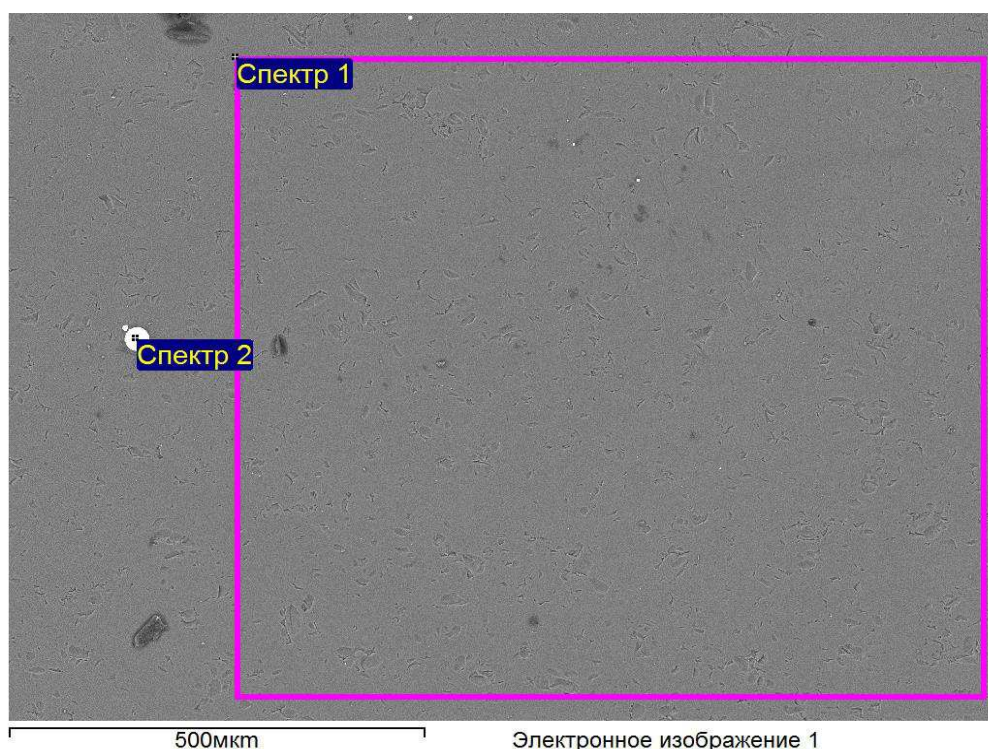


Рисунок 3.9 – Микроструктура конечного шлака (электронный микроскоп)

Таблица 3.3 – Химический состав конечного шлака, масс. %

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	47,0	3,3	12,0	12,9	24,5	0,3	0,0
Спектр 2	1,8	0,1	0,1	0,4	0,2	1,4	96,0

Может быть несколько причин присутствия королек металла в шлаке:

- недостаточная температура нагрева при проведении эксперимента, что могло вызвать повышенную вязкость шлака;
- повышенная вязкость шлака, вызванная высоким содержанием в нем тугоплавкого MgO;
- недостаточное время выдержки, вследствие чего корольки металла не успели опуститься на дно тигля;
- особенности проведения эксперимента, а именно необходимость разливки шлака для предотвращения дальнейшего разрушения тигля при извлечении из него затвердевшего шлака.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что выдержки в полторы минуты после завалки кусков металлофлюса в шлаковый расплав при температуре 1600 °С достаточно для их полного растворения, выравнивания состава шлака и оседания металлической фазы на дне тигля.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		32

4 РАСЧЕТ ВНОСИМОГО МЕТАЛЛОФЛЮСОМ КОЛИЧЕСТВА ЖЕЛЕЗА ПРИ ПЛАВКЕ В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ

Главным преимуществом композитного флюса из восстановленной сидеритовой руды Бакальского месторождения является то, что кроме оксида магния он вносит в конвертер в качестве шихты чистое первородное железо, которое частично может заменить стальной лом. Лом сильно загрязнен примесями цветных металлов, а также серой и фосфором. Вредные примеси значительно ухудшают качество окисленного полупродукта и усложняют процесс его внепечной обработки. Для более точной оценки возможного количества заменяемого лома был проведен расчет вносимого металлофлюсом железа.

В завалку при конвертерной плавке вносится 10 кг/т стали ФОМа.

Известно, что ФОМ содержит в своем составе до 90 % MgO. Тогда как восстановленная сидеритовая руда содержит порядка 20 % MgO. Исходя из этого, можно сделать вывод, что металлофлюса потребуется в 4,5 раза больше, то есть примерно 45 кг/т стали.

На 1 миллион тонн стали

$$N_{\text{МФ}} = \frac{45}{1000} \cdot 1000000 = 45000 \text{ т}, \quad (4.1)$$

где $N_{\text{МФ}}$ – количество требуемого металлофлюса.

Металлофлюс содержит порядка 80 % металлического железа $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Следовательно, с флюсом в конвертер попадет n_{Fe} количества железа

$$n_{\text{Fe}} = 45000 \cdot 0,8 = 36000 \text{ т}. \quad (4.2)$$

На выплавку 1 миллиона стали в конвертере требуется 25 % стального лома.

$$n_{\text{лома}} = 1000000 \cdot 0,25 = 250000 \text{ т}, \quad (4.3)$$

где $n_{\text{лома}}$ – количество стального лома.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

Исходя из вышеперечисленного, найдем сколько может заменить лома железо, вносимое металлофлюсом

$$f = \frac{36000}{250000} = 0,144, \quad (4.4)$$

где f – доля металлофлюса.

Таким образом, флюс из сидеритовой руды Бакальского месторождения может заменить 14,4 % стального лома при завалке в кислородный конвертер.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были проведены эксперименты, по которым сделаны следующие основные выводы:

1) Флюс ожелезненный магниальный возможно применять в завалку и по ходу продувки в конвертере, тогда как применение металлофлюса ограничено только стадией завалки, поскольку он содержит большое количество железа и частично заменяет стальной лом.

2) По всем проведенным экспериментам было выявлено, что для замены ФОМа композитным металлофлюсом необходимо учитывать содержание в нем MgO. Металлофлюса требуется в 4...4,5 раза больше, чем ФОМа, за счет более низкого содержания в нем MgO.

3) Количество железа, вносимого флюсом из Бакальского сидерита, при выплавке 1 миллиона тонн составляет 36 тысяч тонн или 14,4 % от массы стального лома.

4) Металлофлюс растворяется в шлаковом расплаве с большей скоростью, чем магниальный ожелезненный флюс. Причем растворение происходит одновременно с поверхности и середины куска, благодаря наличию пор.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства / К.Н. Демидов, Т.В. Борисова, А.П. Возчиков, и др. – М.: Завод брикетированных материалов, 2013. – 280 с.
2. Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы / Л.М. Аксельрод, А.П. Лаптев, В.А. Устинов, Ю.Д. Геращук // *Металл и литье Украины*. – 2009. – № 1 – 2. С. 9 – 15.
3. Демидов, К.Н. Технология производства высокомагнезиальных флюсов и повышение стойкости футеровки при их использовании в конвертерной плавке (сообщение 1) / К. Н. Демидов, Л. А. Смирнов, А. П. Возчиков и др. // *Сталь*. – 2011. – № 11. – С. 21 – 25.
4. Технология и оборудование для прямой комплексной переработки кусковой сидеритовой руды при производстве стали / В.Е. Роцин, С.А. Брындин, С.П. Салихов, А.В. Роцин // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. – 2016. – с. 22 – 27.
5. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Металлы*. – 2013. № 2. С. 12 – 20.
6. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. – 2013. – № 5. – С. 44 – 54.
7. Роцин, В.Е. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе. / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // В кн.: *Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции*. СПб.: Изд-во политехн. универ. – 2013. – С. 225 – 231.
8. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.

					22.04.02.2017.185.00.00 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		36