

УДК 621.747.45

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОГО ФЛЮСА ФЛЮМАГ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А. П. Возчиков, К. Н. Демидов, Т. В. Борисова,
В. И. Носенко, А. Н. Филатов

ООО «Русское горно-химическое общество» (г. Москва, Россия)

Изложены результаты использования высокомагнезиального флюса Флюмаг, содержащего в основе брусит $Mg(OH)_2$, при производстве стали в кислородных конвертерах и электропечах (ДСП). Приведены данные по физико-химическим свойствам этого флюса и определено его влияние в разные периоды конвертерной плавки на химический состав шлакового расплава и другие технологические параметры, а также на повышение эффективности процесса нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера. При выплавке стали в ДСП проведен сравнительный анализ процесса вспенивания шлакового расплава и формирования шлакового гарнисажа на футеровке печи при использовании магнезиальных флюсов разного состава.

Ключевые слова: конвертер, дуговая сталеплавильная печь, футеровка, шлаковый гарнисаж, оксид магния в шлаке, магнезиальные флюсы, флюс Флюмаг, брусит, технология применения.

В настоящее время на отечественных металлургических предприятиях при производстве стали в кислородных конвертерах и большегрузных электропечах в зависимости от технологии выплавки используются высокомагнезиальные флюсы, в основу которых входит магнезит. Актуально изыскание альтернативных высокомагнезиальных флюсов, обеспечивающих требуемый уровень стойкости футеровки, при снижении затрат на добавочные магнезиальные материалы.

Назначение высокомагнезиального флюса Флюмаг состава, мас. %: 58 – 65 MgO ; 2 – 5 CaO ; 1 – 6 SiO_2 ; 0,1 – 0,5 Fe_2O_3 ; < 0,03 S и P, и 25 – 35 п.п.п., поставляемого ООО «Русское горно-химическое общество», — повышение содержания MgO в первичных конвертерных шлаках и формирование износостойкого шлакового гарнисажа на футеровке сталеплавильного агрегата с соответствующим снижением затрат на огнеупорные материалы в период эксплуатации футеровки конвертеров и электропечей.

При малом времени (3 – 5 мин), отведенном в конвертерах на раздув шлака азотом, фактор скорости растворения магнезиальных материалов в железистых шлаках важен для придания конечному шлаку требуемой вязкости при насыщении шлака тугоплав-

кими фазами $MgO \cdot FeO$ и $MgO \cdot Fe_2O_3$ ($t_{пл} \geq 1750$ °С), способствующими формированию износостойкого шлакового гарнисажа на футеровке конвертера. Основной минеральной составляющей Флюмаг является природный гидроксид магния $Mg(OH)_2$ — брусит, дегидратация которого согласно термографическим исследованиям происходит в пределах 350 – 500 °С (рис. 1, а) с образованием ультрадисперсного MgO в сравнении, например, с температурой разложения магнезита в интервале 550 – 720 °С (рис. 1, б).

Эндотермический эффект дегидратации брусита ниже, чем декарбонизации магнезита, и соответственно составляет 606,6 и 707,2 Дж/т. При высоких температурах 800 – 1000 °С Флюмаг превращается в кальцинированный периклаз, который способствует упрочнению шлакового гарнисажа, наносимого на футеровку конвертера, при использовании флюса.

Основная минералогическая составляющая флюса Флюмаг — $Mg(OH)_2$; содержание $CaCO_3$, серпентина и оливина незначительно [1]. Таким образом, с точки зрения растворения в шлаковом расплаве Флюмаг предпочтительнее флюсов с магнезитовой основой. Например, применяемый в настоящее время флюс ФОМИ, полученный спеканием магнезита, доломита

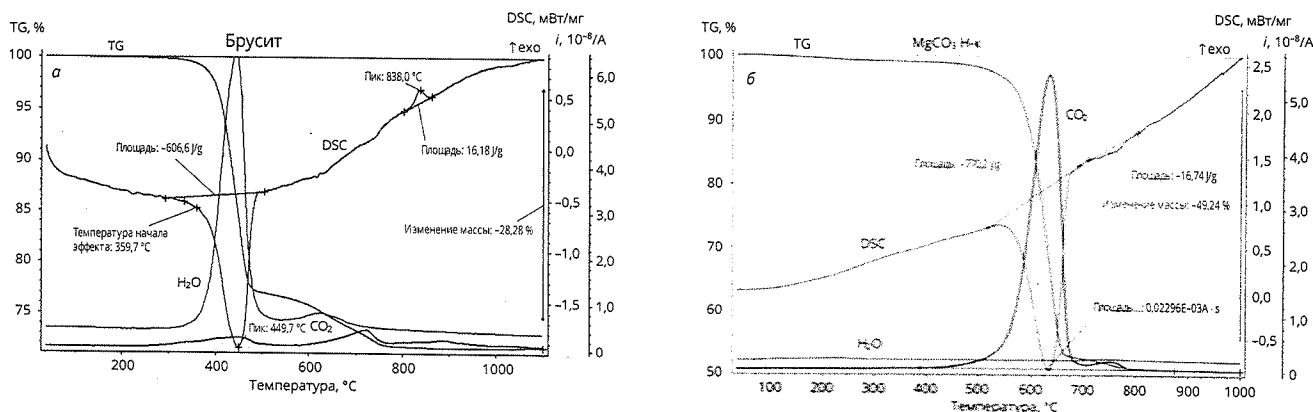


Рис. 1. Термограммы флюса Флюмаг (а) и магнезита (б)

и сидерита, состоит из тугоплавких минералогических фаз: магнезиоферрита ($MgO \cdot Fe_2O_3$) — основа с $t_{пл} = 1730^\circ C$, мервинита ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) с $t_{пл} = 1575^\circ C$ и монтичеллита ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$) с $t_{пл} = 1490^\circ C$.

Известно, что агрессивность шлака в процессе продувки металла кислородом по отношению к футеровке высока в начале продувки, уменьшается в течение обезуглероживания расплава и вновь повышается к концу продувки вследствие увеличения растворимости MgO в железистом шлаке.

Для определения необходимости формирования стойкого гарнисажа в условиях выплавки стали в конвертерах рассчитаны материально-тепловой баланс продувки плавки с определением изменения массы и состава шлака по содержанию (MgO), (FeO) и основности B , а также предел растворимости $(MgO)_p$ в шлаках, формируемых по ходу плавки, с применением методики и программы расчета для металлургических шлаков системы $CaO - MgO - MnO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. В основе методики расчета предела растворимости $(MgO)_p$ в шлаке лежит равенство активности компонента шлака с активностью чистого твердого оксида [2]. Из результатов расчета (табл. 1) видно, что предел растворимости оксида магния в шлаке, формируемом по ходу продувки плавки, показывает максимальный уровень в начальный период продувки, затем снижается в середине плавки и повышается к концу продувки кислородом. Поэтому технология применения высокомагнезиального флюса Флюмаг заключалась во введении этого флюса в завалку конвертера, а также перед выпуском металла или после выпуска металла в период нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера. Присадка быстрорастворимого флюса Флюмаг в завалку конвертера позволяет уже на первых минутах плавки за счет взаимодействия флюса с заливаемым чугуном и доменным (миксерным) шлаком образовать высокомагнезиальный шлак, снижающий агрессивное воздействие в начале плавки на предварительно нанесенный шлаковый гарнисаж в период раздува шлака, защищая футеровку конвертера.

При выплавке стали в 160-т конвертерах с долей металлолома в металлошихте ~ 20 % при содержании в чугуне 0,50 % [Si] и 0,08 % [P] на обычных плавках использовали обожженный доломит 20 — 30 кг/т стали в процессе продувки кислородом, а на опытных плавках расход обожженного доломита снижали на 5 — 7 кг/т стали и дополнительно присаживали Флюмаг (3 — 6 кг/т стали) в завалку на дно конвертера для подваривания днища и для дополнительного внесения MgO на плавку. Последнее обстоятельство вызвано тем, что дополнительная присадка высокомагнезиальных шлакообразующих в начале продувки целесообразна при соблюдении условий теплового баланса, иначе дополнительная масса обожженного доломита при низкой скорости его растворения может привести к увеличению выбросов шлакометаллической эмульсии из конвертера. Установлено, что присадка флюса Флюмаг в завалку конвертера не приводит к повышению на первых минутах продувки металла кислородом

содержания водорода в отходящих газах (находится в пределах 1 — 5 %) и соответствует уровню сравнительных плавок.

С применением Флюмаг при нанесении шлакового гарнисажа отработывали эффективный режим присадки флюса. Его расход определялся жидкоподвижностью и температурой шлака перед раздувом азотом. Отмечено, что прирост (MgO) в раздуваемом шлаке в результате присадки флюса в период нанесения шлакового гарнисажа возможен в случае отсутствия роста (CaO) и $(Fe_{общ})$. Содержание (MgO) в пробах шлака, отобранных перед выпуском металла из конвертера и после нанесения шлакового гарнисажа, увеличилось на 1,8 % при присадке Флюмаг 3 кг/т без изменения содержания $(Fe_{общ})$ и основности шлака. При переделе чугуна с повышенным содержанием фосфора (> 0,10 % [P]_ч) отмечено повышение додувок металла, что увеличивает потребность в работе с высокомагнезиальными флюсами при повышении расхода в 1,5 — 2 раза как в процессе нанесения шлакового гарнисажа, так и для снижения износа днища.

Исследования эффективности нанесения шлакового гарнисажа с Флюмаг проводили в 160-т конвертерах с долей металлолома в металлошихте ~ 16 % при содержании в чугуне 0,40 % [Si] и 0,05 % [P]. Флюс Флюмаг присаживали на шлак порционно по 2 — 4 кг/т стали в первую минуту подачи азота, а также в зависимости от выплавляемой марки 6 — 7 кг/т в завалку: на лом перед заливкой чугуна. Флюмаг для загущения шлака в процессе нанесения гарнисажа применяли дискретно в зависимости от его жидкоподвижности и температуры. На сравнительных плавках в завалку присаживали известковомагнезиальный железистый флюс (ФИМЖ), содержащий до 35 % MgO. Средний расход магнезиальных флюсов в опытный и сравнительный периоды плавки был сопоставимым и составлял 8 кг/т стали. Среднее содержание MgO в шлаке на плавках с Флюмаг было выше и составило 5,9 %, против показателя 5,5 % (MgO) в случае ФИМЖ.

Результаты сканирования остаточной толщины в зонах локального износа футеровки конвертера в опытный и сравнительный периоды плавки с флюсами Флюмаг (числитель) и ФИМЖ (знаменатель):

Период работы	Сравнительный
Стойкость, плавки	2741/2876
Толщина футеровки, мм, в местах локального износа на уровне цапф (высота 4 — 5 м) по результатам сканирования, град:	
0	500/400 — 500
90	300/Н.д.
120	300 — 400/300 — 400
180	400 — 500/500
240	300 — 400/300
270	300/300 — 400
Доля плавков с нанесением шлакового гарнисажа на футеровку, %	74,8

Период работы	Опытный	Содержание в шлаке (MgO), %	11,1/10,0
Стойкость, плавки	2876/3065	Основность шлака	3,33/3,55
Толщина футеровки, мм, в местах локального износа на уровне цапф (высота 4 – 5 м) по результатам сканирования, град:		Внесено шлакообразующими материалами на плавку:	
0	400 – 500/500	m_{MgO} , т	4,33/3,96
90	Н.д./300	m_{CaO} , т	18,47/18,99
120	300 – 400/400	m_{MgO}/m_{CaO}	0,23/0,21
180	500/500 – 600	Внесено материалами для формирования шлакового гарнисажа:	
240	300/400 – 500	m^r_{MgO} , т	0,55/0,27
270	300 – 400/300 – 400	m^r_{CaO} , т	0,43/0,35
Доля плавков с нанесением шлакового гарнисажа на футеровку, %	67,2	m^r_{MgO}/m^r_{CaO}	1,29/0,78

Отмечено, что несмотря на меньшую долю плавков с проведением нанесения шлакового гарнисажа на футеровку в опытный период, качество формируемого гарнисажа при применении высокомагнезиального флюса Флюмаг было выше, что позволило эффективно защищать футеровку конвертера.

В условиях выплавки стали в 350-т конвертерах при высокой доле металлолома в металлошихте ~ 25 % и содержании в чугуне 0,50 % [Si] и 0,08 % [P] проведены исследования эффективности применения Флюмаг для формирования качественного шлакового гарнисажа на футеровку. На сравнительных плавках в период нанесения шлакового гарнисажа присаживали кокс и сырой доломит, расход которых был в 1,5 раза выше, чем на опытных плавках. В опытный период работы в условиях дефицита флюса ожелезненного магнезиального ФОМ, содержащего 85 – 90 % MgO и 4 – 6 % Fe₂O₃, присаживаемого по ходу продувки плавки кислородом, проводили присадку Флюмаг в завалку перед заливкой чугуна.

Известно [3], что основные конечные шлаки, содержащие менее 8 % MgO при введении доломита или извести для загущения шлака, при раздуве азотом не обеспечивают формирования износоустойчивого гарнисажа. Они на 90 % находятся в области насыщения CaO и характеризуются высоким содержанием низкотемпературных фаз – ферритов кальция CaO · Fe₂O₃ и 2CaO · Fe₂O₃ с температурой плавления 1215 и 1440 °С соответственно. В результате формируемый гарнисажный слой обладает низкой эрозивной устойчивостью и практически не защищает футеровку.

Применение высокомагнезиального флюса Флюмаг позволяет сформировать стойкое гарнисажное покрытие на футеровке конвертера, состоящее из высокотемпературных фаз периклаза, магнезиоферрита и магнезиовюстита, температура плавления которых более 1750 °С с одновременным снижением легкоплавких ферритнокальциевых фаз в конечном шлаке. Содержание (MgO) и основность шлака на плавках опытного (с Флюмаг, числитель) и сравнительного (без Флюмаг, знаменатель) периодов:

Соотношение внесенных материалами масс оксида магния и оксида кальция по ходу плавки (m_{MgO}/m_{CaO}) составляет 0,20 – 0,23, обеспечивая содержание MgO в шлаке опытных плавков 9,9 – 11,1 %, против показателя сравнительных плавков 10,0 – 10,2 % при получении $m_{MgO}/m_{CaO} = 0,21 – 0,22$. Показатель соотношения (m^r_{MgO}/m^r_{CaO}) для формирования шлакового гарнисажа составил 1,19 – 1,29 на опытных плавках, против 0,78 на сравнительных плавках, что позволяет повысить стойкость гарнисажа при работе с флюсом Флюмаг.

С целью определения усвоения оксида магния из флюса Флюмаг проведен отбор проб шлака до присадки флюса 2 кг/т стали (проба 1 – шлак после основной продувки металла кислородом) и после присадки флюса (проба 2 – шлак в процессе выпуска металла из конвертера). Изменение состава шлака, мас. %, после додувки металла и присадки Флюмаг:

Проба №	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	47,5	10,8	27,1	8,6	3,9	1,69	1,52
2	45,0	9,4	29,5	10,7	3,5	1,50	1,43

Использование флюса Флюмаг в большегрузных конвертерах в завалку на металлолом позволило иметь достаточную концентрацию оксида магния в конвертерных шлаках, а в период раздува шлакового расплава получать на футеровке прочное гарнисажное покрытие. Применение флюса Флюмаг в 350-т конвертерах повысило стойкость футеровки на 20 %.

Одним из направлений улучшения ТЭП выплавки стали в ДСП является повышение стойкости электропечей за счет их перехода на работу со шлаками, содержащими высокую концентрацию MgO, близкую к области насыщения в шлаковом расплаве. Публикации свидетельствуют о перспективности применения магнезиальных шлакообразующих материалов в электроплавке. В частности, в работе [4] отмечается, что при переходе 50-т ДСП на работу со шлаками с повышенным содержанием (MgO) продолжительность кампании увеличилась с 800 до 2614 плавков. Достижение полной совместимости магнезиальных шлаков с магнезиальными огнеупорами и стабилизация процесса вспенивания шлака, приводящая к снижению теплового воздействия электрических дуг на футеровку, служат решающим фактором применения в ДСП магнезиальных шлакообразующих флюсов.

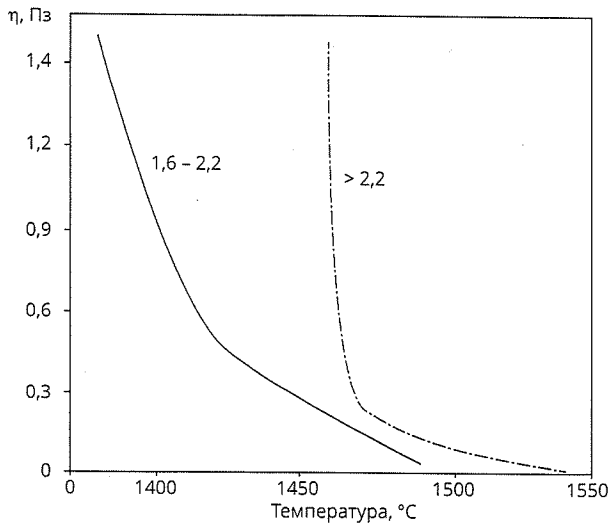


Рис. 2. Вязкость шлаков с разной основностью (CaO)/(SiO₂) (у кривых)

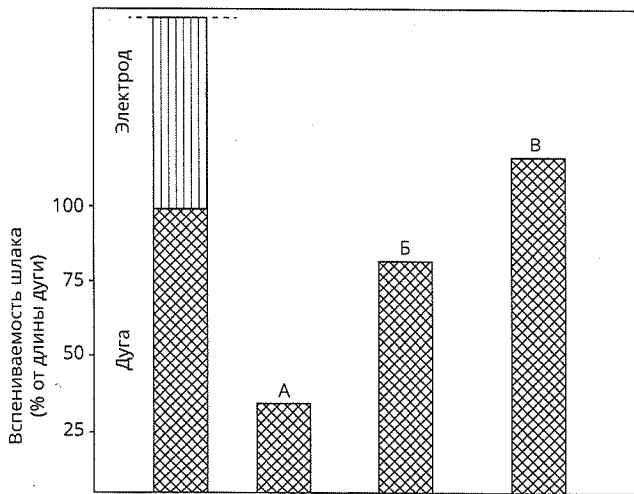


Рис. 3. Вспениваемость шлаков в ДСП при использовании магнезиальных флюсов: А — незащищенная шлаком дуга; Б — дуга частично экранирована вспененным шлаком, присадка спеченных магнезиальных материалов; В — дуга полностью экранирована шлаком, присадка природных магнезиальных материалов с учетом 30 – 50 % потерь при прокаливании

Известно, что шлаковая пена представляет собой многофазную систему, в состав которой обязательно входят жидкий оксидный расплав, большое количество мелких газовых пузырей и очень мелкие кусочки нерастворившихся кусочков извести и магнезиальных добавок. Способность шлака удерживать вспенивающий газ СО, образующийся в результате реакции вдуваемого углерода с оксидами железа шлака, определяется индексом вспенивания $\Sigma = \eta n / (\tau D)$, где η — вязкость шлака; n — количество образующихся пузырей; τ — скорость прохождения пузырей через слой шлака; D — диаметр образующихся пузырей.

Основное влияние на индекс вспенивания шлака оказывает вязкость шлака, которая зависит в период вдувания в ДСП углеродсодержащих материалов от основности шлака. При низкой основности (1,6 – 2,2) вязкость «длинного» шлака с увеличением темпера-

туры изменяется постепенно по сравнению с «короткими» шлаками основностью более 2,2, вязкость которых резко изменяется при малых интервалах повышения температуры (рис. 2) [5].

Работа в области «длинных» шлаков позволяет повысить индекс вспенивания за счет низкой скорости прохождения и малого диаметра образующихся газовых пузырей. При «коротких» шлаках индекс вспенивания низкий, вследствие вытекания шлака из низкопрочных прослоек, разделяющих пузыри, в результате чего пузыри сливаются, их диаметр увеличивается, количество уменьшается, при этом увеличивается скорость всплывания и газ напрямую выходит в атмосферу. На рис. 3 представлены варианты вспенивания шлака в зависимости от присадок в ДСП магнезиальных флюсов:

вариант А: без вдувания в печь углеродсодержащих материалов и без использования магнезиальных материалов; в этом случае электрическая дуга не защищена шлаком, низка эффективность передачи тепловой энергии металлической ванны, которая составляет 30 – 35 %, увеличивается расход электроэнергии и продолжительность плавки, значителен износ футеровки;

вариант Б: вдувание в печь углеродсодержащих материалов и применение обожженного доломита или флюса ожеженного доломита (ФОМИ), содержащего 65 – 68 % MgO и 18 – 24 % CaO, изготовленного спеканием во вращающейся печи природных доломита и магнезита; дуга частично экранирована вспененным шлаком; эффективность передачи тепловой энергии металлу 55 – 65 %; вспениваемость шлака достигается в основном за счет окисления оксидами железа шлака, вдуваемого в ванну углерода. Влияние магнезиальных флюсов незначительно вследствие повышенного содержания в них оксида кальция (18 – 50 %), приводящего к образованию «коротких» шлаков, а также значительного расхода тепловой энергии на растворение спеченных магнезиальных материалов;

вариант В: вдувание в печь углеродсодержащих материалов и присадка в печь флюса Флюмаг, дуга полностью экранирована шлаком, высока эффективность передачи энергии металлу (80 – 90 %) достигается за счет высокой вспениваемости шлака в результате окисления углерода и дегидратации Флюмаг с выделением оксида водорода. Показатели опытных (с Флюмаг, числитель) и сравнительных (с ФОМИ, знаменатель) плавок в ДСП-150 при одинаковом расходе извести:

Электроэнергия, кВт · ч/т стали	388/405	398/403
Расход, кг/т стали:		
извести	40	45
флюса	6,3/7,5	6,8/8,0
углеродсодержащих материалов	11,1/11,7	11,5/11,7
Температура металла, °С	1631/1649	1643/1649
Содержание в шлаке MgO, %	5,6/7,8	5,3/7,0

Таблица 1. Расчетные состав и масса шлака, а также предел растворимости (MgO)_p в шлаке, формируемом по ходу продувки, в зависимости от количества шлака в 160-т (числитель) и 350-т (знаменатель) конвертерах

Период продувки, %	Масса шлака, т	Температура металла, °С	<i>B</i> , ед.	(FeO _{общ}), %	(MgO) _{мб} , %	(MgO) _p , %
20/24	5,3/19,4	1320/1250	1,2/1,6	22,6/30,0	4,8/6,6	13,2/11,5
Н.д./36	Н.д./26,8	Н.д./1350	Н.д./1,9	Н.д./18,0	Н.д./5,7	Н.д./8,1
61/65	14,0/27,1	1500/1420	3,0/2,2	14,0/13,0	6,5/5,8	4,2/5,2
88/88	16,6/31,2	1590/1500	3,4/2,4	15,4/16,0	7,0/5,2	6,4/5,5
100/100	18,4/35,0	1648/1617	3,6/2,5	17,0/20,5	7,0/4,9	8,3/9,1

Примечание: (Mg)_{мб} и (MgO)_p — содержание оксида магния в шлаке по расчетам, соответственно, материального баланса и предела растворимости насыщения.

Таблица 2. Изменение содержания водорода в стали с применением флюса Флюмаг в 60-т сталеразливочный ковш

Марка стали	Расход Флюмаг, кг/т	Водород в стали, ppm, до/после присадки флюса
35Л	0,55	2,9/3,9
35Л	0,76	Н.д./2,9
25Л	1,01	3,6/3,3
35Л	1,11	3,5/Н.д.
25Л	1,06	4,0/3,5
45	1,01	Н.д./3,5
Среднее	0,92	3,5/3,4

Электроэнергия, кВт · ч/т стали	401/404	426/455
Расход, кг/т стали:		
извести	50	> 55
флюса	6,6/7,2	6,4/7,6
углеродсодержащих материалов	11,2/11,8	12,0/12,0
Температура металла, °С	1636/1663	1635/1658
Содержание в шлаке MgO, %	Н.д./7,3	6,8/6,2

Эти плавки в 150-т ДСП показали, что в сопоставимых условиях выплавки стали при одинаковом расходе извести 40 — 45 кг/т стали, при меньшем расходе Флюмаг на 1,2 кг/т стали содержание MgO в конечных шлаках оказалось ниже на 1,7 — 2,2 % и выше на 0,6 % на плавках с расходом извести > 55 кг/т стали. Расход электроэнергии оказался значительно ниже, чем с применением ФОМИ на плавках с расходом извести 40 кг/т стали и > 55 кг/т стали. На опытных и сравнительных плавках расход углеродсодержащих материалов был сопоставим. Применение Флюмаг обеспечило требуемый уровень вспенивания и формирования шлакового гарнисажа на футеровке ДСП.

Учитывая, что разложение Флюмаг происходит с выделением H₂O, провели испытания флюса при разливке стали в ковш с целью определения водорода в стали. Исследования проводили в 60-т сталеразливочном ковше с введением разных количеств Флюмаг в ковш, наполненный на 1/6 — 1/5 металлом при сливе из ДСП. Результаты по содержанию водорода в стали приведены в табл. 2, данные которой свидетельствуют, что содержание водорода в стали не увеличивается в результате присадки флюса Флюмаг в сталеразливочный ковш. Полученные данные проб металла по содержанию водорода объясняются тем, что при разложении брусита при $t > 500$ °С по реакции $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$ выделяются периклаз,

который со шлаком образует тугоплавкий шлаковый гарнисаж на стенках ковша, и пары воды, быстро удаляющиеся в атмосферу и не успевающие разложиться на кислород и водород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кислородных конвертерах и электропечах при выплавке стали исследовано применение высокомагнезиального флюса Флюмаг, содержащего в основе минералогическую фазу брусит Mg(OH)₂, позволяющего повысить стойкость огнеупоров сталеплавильных агрегатов. Выявлено, что вследствие быстрого растворения Флюмаг достигается повышенное содержание в шлаковом расплаве MgO, положительно влияющего на формирование шлакового гарнисажного покрытия огнеупорной футеровки кислородных конвертеров, в результате чего на 20 % увеличивается стойкость огнеупоров. Использование Флюмаг в ДСП позволяет улучшить вспенивание шлакового расплава, соответственно снижается расход электроэнергии, а также формируется качественный шлаковый гарнисаж на футеровке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сиваш В. Г., Перепелицын В. А., Митюшов Н. А. Плавленный периклаз. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2001. — 584 с.
2. Демидов К. Н., Борисова Т. В., Возчиков А. П. и др. Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2013. — 280 с.
3. Демидов К. Н., Витущенко М. В., Смирнов Л. А. и др. // Новые огнеупоры. 2013. № 1. С. 3 — 5.
4. Сэнфорд Д., Гарсайд В., Шонквиль К. // Новости черной металлургии за рубежом. 2005. № 1. С. 25 — 26.
5. Атлас шлаков : справ. изд. / пер. с нем. — М. : Металлургия, 1985. — 208 с.