

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Нижнетагильский технологический институт
Кафедра металлургических технологий

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ ПЕРЕД ГЭК

Зав. кафедрой металлургических технологий

 О.И. Шевченко

« 14 » 02 2024 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ В КОНВЕРТЕРНОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛУПРОДУКТА
ДУПЛЕКС-ПРОЦЕССОМ

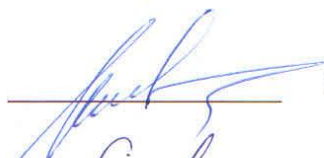
Пояснительная записка
22.04.02 000 000 308 ПЗ

Руководитель
канд. техн. наук, доцент



А.А. Метелкин

Консультант
д-р техн. наук, доцент



О.И. Шевченко

Консультант
канд. техн. наук, доцент



К.Б. Пыхтева

Нормоконтролер



А.Ю. Лапина

Студент группы
ТМ-222204-НТ



К.В. Воробьев

Нижний Тагил
2024

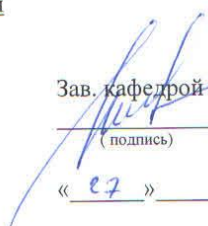
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт Нижнетагильский технологический

Кафедра металлургических технологий

Направление 22.04.02 Металлургия

Образовательная программа Металлургия

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой МТ

(подпись) О.И. Шевченко
(Ф.И.О.)

« 27 » 08 2024 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Воробьева Кирилла Владимировича

группы ТМ-222204-НТ

1 Тема ВКР: «Исследование процесса дефосфорации в конвертерном производстве стали при переработке полупродукта дуплекс-процессом».

Утверждена приказом по институту от «21» ноября 2023 г. № 81/05 (НТ)

2 Руководитель: Метелкин Анатолий Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры МТ НТИ (филиал) УрФУ.

3 Исходные данные к работе: АО ЕВРАЗ НТМК, конвертерный цех №1, технологические инструкции, технико-экономические показатели.

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов): Развитие мирового производства конвертерной стали; Технологии выплавки стали «дуплекс» процессом в условиях конвертерного цеха №1, АО ЕВРАЗ НТМК; Влияние фосфора на свойства стали; Свойства шлакового режима в конвертерной плавке стали; Теория ионного строения шлаков; Структура полимерных оксидных расплавов; Расчет физико-химических свойств шлака; Теоретический расчет шлаков; Перераспределение оксидов FeO и Fe₂O₃ в конвертерном шлаке; Распределение фосфора между металлом и шлаком; Определение константы равновесия реакции дефосфорации; Экономическое обоснование проекта.

5 Перечень демонстрационных материалов: Конвертерный цех, конвертерное отделение НТМК; Анализируемые данные АО ЕВРАЗ НТМК; Состав шлака; Зависимость рафинирующих свойств шлака от содержания CaO и FeO; Перераспределение оксидов FeO и Fe₂O₃ в конвертерном шлаке; Оптимальный состав оксидов для дефосфорации стали в конвертерном производстве при переделе полупродукта; Техничко-экономические показатели.

6 Консультанты по проекту (работе) с указанием относящихся к ним разделов проекта

Раздел	Консультант	Подпись, дата	
		задание выдал	задание принял
Графическая часть (спецчасть)	О.И. Шевченко	20.05.2024	20.05.2024
Экономический	К.Б. Пыхтеева	27.05.2024	27.05.2024
Нормоконтроль	А.Ю. Лапина	03.06.2024	03.06.2024

7 Календарный план

Наименование этапов выполнения работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении
Технологическая часть	20.05.2024 - 22.05.2024	выполнено
Литературный обзор	23.05.2024 - 25.05.2024	выполнено
Научно-исследовательская работа	27.05.2024 - 31.05.2024	выполнено
Анализ результатов	03.06.2024 - 05.06.2024	выполнено
Разработка технологии	05.06.2024 - 07.06.2024	выполнено
Оформление ВКР	10.06.2024 - 13.06.2024	выполнено

Руководитель

(подпись)

А.А. Метелкин

Задание принял к исполнению

(подпись)

К.В. Воробьев

8 Выпускная квалификационная работа закончена «14» июня 2024 г.

Пояснительная записка и все материалы просмотрены

Оценка консультантов: * а) затруднительно б) затруднительно
в) затруднительно г) _____

Считаю возможным допустить Воробьева Кирилла Владимировича к защите его выпускной квалификационной работы в экзаменационной комиссии.

Руководитель А.А. Метелкин

9 Допустить Воробьева Кирилла Владимировича к защите выпускной квалификационной работы в экзаменационной комиссии (протокол заседания кафедры

№ 6 от «14» 06 2024 г.)

Зав. Кафедрой

(подпись)

Шевченко О.И.

**ПЕРЕЧЕНЬ ЛИСТОВ ГРАФИЧЕСКИХ
(ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ) МАТЕРИАЛОВ**

№ п/п	Наименование	Обозначение	Формат
1	Конвертерное отделение конвертерного цеха №1 АО «ЕВРАЗ НТМК»	22.04.02 000 001 308	A1
2	Анализируемые данные ЕВРАЗ НТМК	22.04.02 000 002 308	A1
3	Состав шлака	22.04.02 000 003 308	A1
4	Зависимость рафинирующих свойств шлака от CaO и FeO	22.04.02 000 004 308	A1
5	Перераспределение оксидов FeO и Fe ₂ O ₃ в конвертерном шлаке	22.04.02 000 005 308	A1
6	Оптимальный состав оксидов для дефосфорации стали в конвертерном производстве при переделе полупродукта	22.04.02 000 006 308	A1
7	Технико – экономические показатели	22.04.02 000 007 308	A1

РЕФЕРАТ

Отчет содержит 102 страницы, 22 таблицы, 19 рисунков, 63 используемых источников.

Ключевые слова: дефосфорация стали, шлакообразующие материалы, кислородно-конвертерное производство, шлак, полупродукт.

Объект ВКР – процесс дефосфорации стали.

Цель работы – получить высокоокисленный, жидкоподвижный, гомогенный шлак для успешной дефосфорации стали.

Методы и методология проведения работы – произведен теоретический расчет конвертерных шлаков, коэффициент распределения фосфора на основе полимерной модели.

Результаты работы и их новизна – получены системы оксидов конвертерных шлаков с оптимальным химическим составом и наилучшим коэффициент распределения фосфора.

Экономическая эффективность – оптимизировать расход шлакообразующих смесей.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗВИТИЯ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОНВЕРТОРНОЙ СТАЛИ....	8
1.1 Современные технологии выплавки стали в кислородных конвертерах	10
1.2 Технологии выплавки стали «дуплекс» процессом в условиях конвертерного цеха №1 АО ЕВРАЗ НТМК	17
1.3 Влияние фосфора на свойства стали	31
2 СВОЙСТВА ШЛАКОВОГО РЕЖИМА ВКОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКЕ СТАЛИ	35
2.1 Теория ионного строения шлаков	43
2.2 Структура полимерных оксидных расплавов	48
2.2.1 Силикатный расплавы	48
2.2.2 Алюмосиликатные расплавы	51
2.2.3 Ферритные расплавы	52
2.2.4 Фосфатные расплавы	52
2.2.5 Оксифторидные расплавы	53
2.3 Расчет физико-химических свойств оксидных расплавов с помощью полимерной модели	53
2.4 Расчет физико – химических свойств шлака.....	59
2.4.1 Теоретический расчет шлаков	62
3 ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ	72
3.1 Перераспределение оксидов FeO и Fe ₂ O ₃ в конвертерном шлаке	74
3.2. Распределение фосфора между металлом и шлаком	79
3.3 Определения константы равновесия реакции дефосфорации	82
4 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЕКТА.....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	100

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время выплавка стали в кислородных конвертерах является наиболее распространенным и прогрессивным способом ее производства. Это связано с высокой производительностью агрегатов, относительной простотой их конструкции, высоким уровнем автоматизации процессов, гибкостью технологии плавки, позволяющей в сочетании с вне агрегатной обработки и непрерывной разливкой получать сталь высокого качества и широкого сортамента.

Технология плавки стали в конвертере является важным звеном производственного процесса и определяет его основные технико-экономические показатели. Она состоит из совокупности различных операций, приемов и методов, выполняемых в определенной последовательности и сочетании для получения жидкого металла высокого качества.

По своей сущности выплавка стали представляет из себя сложный комплекс физико-химических и тепловых процессов. Многообразие материалов, постоянное изменение их состава и температуры, недостаточная текущая информация о параметрах плавки, требуют систематической коррекции технологии плавки стали. Это приводит к необходимости проведения как прогнозных (до начала плавки), так и оперативных расчетов по ходу процесса.

При проведении расчетов сущность сталеплавильных процессов проявляется наиболее полно: прослеживаются роль и значение материалов, взаимосвязь между параметрами плавки и ее результатами.

Шлаки являются важнейшей составляющей технологического процесса выплавки стали. Состав шлака оказывает значительное влияние на удаление фосфора из металла, поэтому основная задача определить:

– влияния химического состава рафинированного шлака на процесс дефосфорации стали в конверторном производстве при переделе полупродукта,

- наличие и количество нерастворенных твердых частиц в шлаке,
- перераспределение FeO и Fe₂O₃ в шлаке,
- подобрать оптимальный состав оксидов для дефосфорации стали в конверторном производстве при переделе полупродукта.

1 РАЗВИТИЯ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОНВЕРТОРНОЙ СТАЛИ

Освоенный в начале 60-х годов прошедшего столетия и получивший наибольшее распространения в настоящее время кислородно-конверторный процесс наиболее полно отвечает задачам повышения экономической эффективности и улучшения качества металлопродукции [1].

Состояние конверторного производства России практически полностью отражает основные проблемы мировой практики как по определению оптимального состава перерабатываемой шихты, так и по направлению снижению потерь и расходных показателей процесса [2, 3]. При этом современные экономические условия определяют необходимость совершенствования технологий, а также разработки дефосфорации стали.

В настоящее время, несмотря на стремительное увеличение объемов производства неметаллических и композиционных материалов, стали продолжают занимать лидирующие позиции среди конструкционных материалов. Характерно, что в мировом балансе производимых материалов и сплавов при широком многообразии цветных металлов по объемам производства, физико-механическим и эксплуатационным свойствам лидируют именно черные металлы. На долю сплавов на основе железа (включая стали) приходится порядка 95% всей металлической продукции. Металлургия научилась выплавлять более 1500 марок сталей, различных по химическому составу, назначению и свойствам. Стали обладают самой широкой областью применения в различных отраслях мировой экономики.

Среди различных процессов производства стали ведущее место в мировой практике уверенно занимает конверторный процесс с использованием для продувки металла технически чистого кислорода [4-6].

Многолетняя эксплуатация конверторов с верхней продувкой [4-9] убедительно доказала достоинства последних: высокую производительность, достаточно высокую стойкость футеровки, простоту конструкции и эксплуатации оборудования, технологическую гибкость по составам

перерабатываемых чугунов. В тоже время выяснился и ряд существенных недостатков, к которым можно отнести низкую эффективность перемешивания конвертерной ванны; неравномерность химического состава ванны ее температуры; чрезмерную окисленность металла и шлака при выплавке низкоуглеродистых сталей; некоторые проблемы в управлении поведением ванны, в особенности при вспенивании и образовании выбросов; ограниченные возможности в плане совершенствования теплового баланса плавки.

Основными производителями стали в кислородных конверторах являются Китай, Япония, США, Россия, Южная Корея, Германия, Бразилия, Индия. В Китае производится более 50% всей конвертерной стали, выплавленной в мире [10].

При рассмотрении основных технологических и конструктивных схем современного конвертерного производства можно выделить следующие характерные положения, при этом современная технология конвертирования металла, как правило, предусматривает [4, 6, 11]:

- оборудование конвертерных цехов двумя-тремя крупнотоннажными конвертерами садкой 160-400 тонн, что позволяет оптимизировать основные грузопотоки при высокой удельной производительности агрегатов,
- для стабилизации процесса конвертерной плавки, снижения расхода материалов и ее длительности используются технологии вне доменной обработки чугуна,
- возможность совмещения верхней кислородной продувки с продувкой инертными газами через днище (~80% из 700 конвертеров мира переоборудованы под такой вариант технологии) с целью интенсификации перемешивания, улучшения хода и результатов продувки,
- отсечку шлака, чаще всего – газодинамическую для предотвращения попадания окисленного шлака из конвертера в ковш во время выпуска,
- автоматизацию процесса с использованием вспомогательной фурмы – зонда, а также автоматизацию анализа отходящих газов для определения

момента окончания операции и выпуска плавки без додувок, а в ряде случаев без ожидания анализа («прямой выпуск»),

– систему предотвращения выбросов для увеличения выхода годного и усовершенствование управления технологическими процессами,

- использования для внепечной обработки стали агрегатов комплексной внепечной обработки типа «печь-ковш» (АКП) для обеспечения разливки на МНЛЗ,

– применение литейно-прокатных комплексов, обеспечивающих существенное снижение удельных энергозатрат.

Таким образом, производство стали в конвертерах с применением кислорода представляет собой наиболее эффективную схему получения металла, обеспечивающую технологию с высокой производительностью плавильного агрегата и позволяющую синхронизировать работу всей технологической схемы от производства чугуна до разливки стали. Процессы и варианты технологии производства стали в конвертерах непрерывно совершенствуются, что определяет дальнейший научно-технический прогресс в сталеплавильном производстве.

1.1 Современные технологии выплавки стали в кислородных конвертерах

Прошло более 60 лет с начала промышленного использования кислородно-конвертерного способа производства стали. За этот период произошли заметные изменения в конструкции агрегатов и технологии выплавки стали. В промышленных масштабах используются различные варианты конвертерных процессов в агрегатах вместимостью до 400 т. с удельной интенсивностью продувки от 2 м³/(т.мин) до 5 м³/(т.мин) и более.

Высокая производительность агрегатов, относительно простая их конструкция, высокий уровень автоматизации процессов, гибкость технологии плавки, позволяющей в сочетании с ковшевой обработкой и непрерывной разливкой получать сталь высокого качества и широкого сортамента обеспечивают ведущую роль конвертерного способа в мировом

производстве стали. Основная задача выплавки стали в конвертере состоит в получении жидкого железоуглеродистого расплава с необходимыми параметрами: химическим составом, температурой и массой при минимальных затратах материальных и энергетических ресурсов [12].

Рабочее пространство конвертера состоит из простейших геометрических фигур, симметричных относительно вертикальной оси: верхний усеченный конус, цилиндрическая часть, нижний усеченный конус и шаровый сегмент.

Конвертер – сосуд, вытянутой по вертикали: его высота всегда более самой широкой цилиндрической части (примерно в полтора раза). В конце плавки жидкие продукты: металл и шлак сосредоточены в нижней части рабочего пространства, которую обычно называют ванной конвертера. Глубина ванны в зависимости от вместимости конвертера изменяется в пределах 1-2 м. Геометрия рабочего пространства такова, что на каждую тонну жидкого металла в конвертере приходится 0,8-1 м³ свободного объема. Такая конфигурация внутреннего устройства конвертера наилучшим образом соответствует характеру движения жидких и газообразных продуктов плавки во время продувки по классической технологии.

Симметричность рабочего пространства нарушается наличием сталевыпускного отверстия верхней части конструкции при переходе от цилиндрической к конической форме горловины. При этом ось отверстия располагают перпендикулярно либо цилиндрической, либо конической поверхности. Рабочее пространство конвертера заданной формы футеруют из огнеупорных изделий.

Сущность технологии разнообразных вариантов конверторных процессов примерно одинакова: в конвертере проводят окислительное рафинирование (удаление избытка углерода, фосфора и других химических элементов) металлошихты, состоящей из жидкого чугуна (более 70%), металлического лома, скрапа и металлизированного сырья, используя в качестве основного реагента технически чистый кислород. Нагрев металла

производится, как правило, без подвода тепла из внешних источников за счет физического тепла жидкого чугуна и тепла экзотермических химических реакций. Состав и количество образующегося шлака регулируют различными твердыми материалами, главным из которых является известь. Раскисление, легирование, десульфацию, дегазацию, очистку металла от неметаллических включений проводят в сталеразливочном ковше [13].

Технология выплавки стали в конвертере определяется конкретными условиями ее реализации: конструкция агрегата, состав и свойства металлошихты, способ продувки, сортамент и др.

Рассмотрим вариант технологии с продувкой металла кислородом сверху как наиболее простой и ставший классическим. Элементы этой технологии являются составной частью любого современного производственного процесса. Такой вариант технологии предусматривает соблюдение следующих условий [14]:

- использование жидкого чугуна как основного материала для получения стали в количестве более 70% от суммы расходов чугуна и металлического лома,
- подача в конвертер дутья, содержащего не менее 99,5% кислорода,
- применение водоохлаждаемой фурмы, подающей кислород в конвертер сверху через горловину по направлению вертикальной оси агрегата,
- переменное положение наконечника фурмы над поверхностью конвертерной ванны во время продувки,
- использование основных огнеупорных материалов для футеровки конвертера, состоящих преимущественно MgO и CaO,
- применение кусковой извести и разжижающих добавок для формирования шлака,
- продувка без перерывов до заданных уровней параметров плавки (промежуточное удаление шлака не производится),
- использование только внутренних источников тепла (физическое тепло чугуна и химическое тепло процессов окислительного рафинирования),

– определение расхода лома на плавку из теплового баланса плавки в зависимости от заданной температуры металла (лом используется в качестве основного охладителя),

– использование материалов, содержащих оксиды FeO (твердые окислители): железная руда, агломерат, окатыши и окалина, в небольших количествах в качестве дополнительной охлаждающей добавки при необходимости снижения температуры металла по ходу продувки,

– предварительное раскисление и легирование металла в сталеразливочном ковше во время выпуска металла из конвертера.

После выплавки металл подвергают ковшевой обработке для улучшения его качества путем удаления газов и неметаллических включений (как правило, применяют продувку металла инертным газом, но может быть и вакуумирование, и обработка порошками, шлаками или шлаковыми смесями). Разливку стали в современных конвертерных цехах производят на машинах непрерывного литья заготовок.

Выплавка стали в конвертере по классической технологии включает в себя следующие основные технологические операции:

Завалка лома осуществляется в наклонном положении конвертера при помощи емкостей, объем которых выбирают так, чтобы весь лом был подан в одном устройстве (совке), сокращенно, то есть завалку производят в один прием. Подача лома несколькими порциями увеличивает продолжительность завалки и плавки в целом, следовательно, снижает производительность конвертера. Массу загружаемого лома определяют из условий получения заданной температуры металла в конце продувки.

После завалки лома, как правило, загружают на него порцию извести (30-60% от общего расхода на плавку). Для этого конвертер устанавливают в вертикальное положение, поскольку сыпучие подаются сверху, через специальную автоматизированную систему, включающую в себя расходные бункера весодозирующие устройства и трубчатые каналы (течки). Продолжительность завалки лома – 2-4 мин.

Заливка чугуна осуществляется в один прием при помощи ковшей соответствующей вместимости. Предварительно с поверхности чугуна в ковше скачивают миксерный шлак, содержащий кислотные оксиды и серу. Химический состав, температура и масса заливаемого чугуна должны быть известны. Для классической технологии необходимо, чтобы чугун содержал более 4,0% С, 0,5-0,8% Si, 0,8-1,2% Mn, не более 0,2% P, и менее 0,04% S. Температура чугуна – не менее 1350 °С. Продолжительность заливки – 2-4 мин.

Продувка является основной технологической операцией, призванной обеспечить окислительное рафинирование и нагрев металла до необходимой температуры. Продолжительность продувки зависит от количества вводимого кислорода и интенсивности его подачи в конвертер. Обычно удельная интенсивность продувки составляет 2-4 м³ / (т.мин).

Фурма в течении продувки находится на высоте 4,8-0,8 м. от уровня ванны в спокойном состоянии, причем для ускорения шлакообразования продувку начинают при повышенном положении фурмы, а через 3-4 мин. ее опускают до оптимального положения. По ходу продувки, обычно в ее первой трети, подают сыпучие материалы известь, плавиковый шпат, железорудные или комплексные, предварительно подготовленные шлакообразующие материалы. Эти материалы вводят порциями в количестве 1,0-1,5% от массы металлошихты, чтобы не вызвать переохлаждения ванны и нарушения нормального хода плавки (избежать выбросов).

В течении продувки протекают следующие процессы:

- окисление избыточного углерода, а также кремния, марганца, фосфора, и небольшого количества железа вдуваемым кислородом с выделением тепла, идущего на нагрев продуктов плавки,
- шлакообразование,
- десульфурация металла,
- нагрев металла до требуемой температуры,
- растворение и расплавление металлического лома,

- удаление части водорода и азота, растворенных в жидком металле,
- вынос отходящими из конвертера газами дисперсных частиц железа и его оксидов, испаряющихся в высокотемпературных реакционных зонах.

Момент окончания продувки определяется по рекомендациям автоматизированной системы управления, количеству израсходованного кислорода или длительностью продувки. Динамика элементов металла и компонентов шлака показана на рисунках 1.1 и 1.2. Продолжительность продувки 12-20 мин.

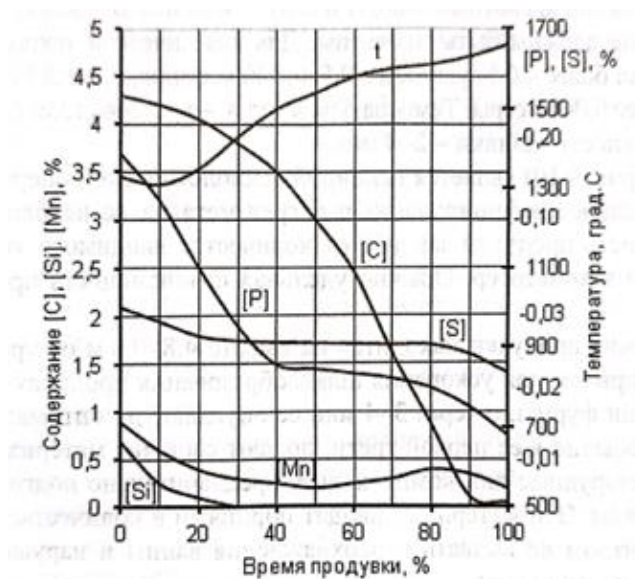


Рисунок – 1.1. Динамика элементов и температура металла (t) во время продувки по классической технологии [12, с. 78]

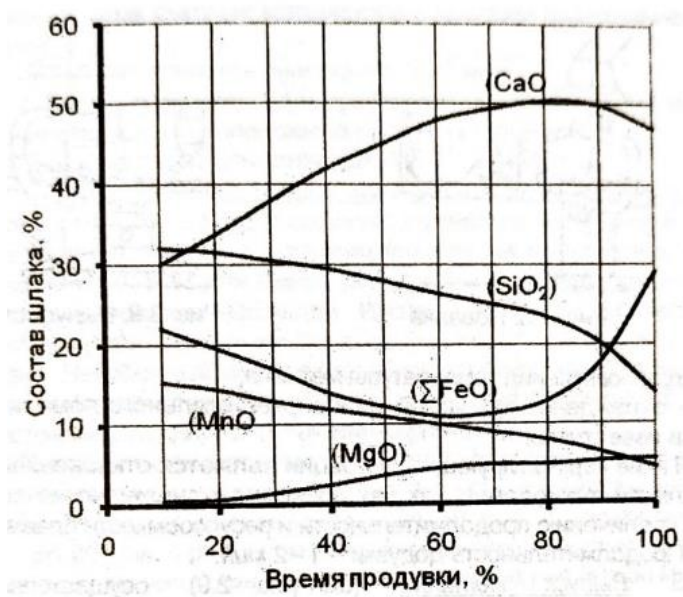


Рисунок – 1.2. Динамика основных компонентов шлака во время продувки по классической технологии [30, с. 166]

Повалка конвертера отбор проб металла и шлака, замер температуры. Отбор проб на химический анализ, а также измерение температуры металла обычно производят в конце продувки с помощью специального зонда или, повернув («повалив») конвертер механизмами поворота в горизонтальное положение, с помощью пробоотборников и термопар. Основная цель этой операции – определить химический состав и температуру металла. Продолжительность операции – 4-6 мин.

Если по результатам анализа проб и замера температуры параметры металла соответствуют заданным, его выпускают. В случае несоответствия проводят необходимые корректирующие операции:

- додувку при рабочем положении фурмы для окисления избыточного углерода,

- додувку при повышенном положении фурмы, иногда с предварительной загрузкой в конвертер ферромарганца или силикомарганца, для повышения температуры металла,

- додувку при повышенном положении фурмы с предварительной загрузкой извести для дополнительного удаления фосфора и серы,

- охлаждение присадкой конвертер стального лома, извести или известняка.

Такие корректирующие операции являются отклонением от нормальной технологии, поскольку они приводят к снижению качества стали, увеличению продолжительности и ресурсоемкости плавки. Продолжительность додувки – 1-2 мин.

Слив (выпуск) металла осуществляется в сталеразливочный ковш через сталевыпускное отверстие (летку). Выпуск металла совмещается с его раскислением – лигированием, поэтому продолжительность этой операции должна быть достаточной для полного расплавления и равномерного распределения в объеме металла вводимых присадок. Конвертерный шлак отсекают поворотом конвертера, забрасывая специальные шары внутрь конвертера в конце выпуска, подовая инертный газ в сталевыпускное

отверстие снаружи, применяя более сложные системы отсечки шлака. Продолжительность выпуска металла составляет – 4-9 мин.

Слив шлака осуществляют через горловину, наклоняя конвертер в противоположную от летки сторону. Продолжительность слива шлака – 2-3 мин.

Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке сводится к осмотру и восстановлению футеровки, устранению обнаруженных повреждений. К обычным повреждениям относятся неизбежный износ (более или менее равномерное разрушение) футеровки и образование настывлей. Иногда наблюдаются местные разрушения при механическом воздействии кусков лома при его загрузке. Неизбежный износ футеровки восстанавливают торкретированием или нанесением шлакового гарнисажа. Местные разрушения устраняют подваркой огнеупорными материалами (остатками кирпичей).

Продолжительность осмотра и подготовки конвертера к работе без горячих ремонтов составляет – 1-2 мин., с нанесением гарнисажа – 5-7 мин., с подваркой – до 10 мин., с торкретированием – 20 мин., с ремонтом сталевыпускного отверстия – 2-3 ч. Продолжительность плавки в целом 30-50 мин [15].

1.2 Технологии выплавки стали «дуплекс» процессом в условиях конвертерного цеха №1 АО ЕВРАЗ НТМК

Для научной работы рассмотрим основные положения технологии по выплавки стали «дуплекс» процессом в условиях конвертерного цеха №1 АО ЕВРАЗ НТМК.

Технологию производства стали путем переработки ванадиевого чугуна в кислородных конвертерах осуществляют дуплекс и моно – процессами с использованием комбинированной продувки металла [47].

Дуплекс-процесс – двухстадийный процесс переработки ванадиевого чугуна в сталь по технологической схеме «конвертер – конвертер». На первой стадии из ванадиевого чугуна получают ванадиевый шлак и металл-

полупродукт, на второй стадии во втором конвертере из металла – полупродукта выплавляется сталь [48].

Моно-процесс выплавка стали из чугуна с использованием металлолома. Выплавка осуществляется в одном конвертере.

Многолетний опыт эксплуатации кислородных конвертеров позволил повсеместно установить следующий порядок загрузки шихты. В освободившийся после предыдущей плавки конвертер загружают лом, лоток с ломом предварительно взвешивают и доставляют к конвертеру заблаговременно; в момент загрузки лоток при помощи крана наклоняют (опрокидывают) и лом сыпается в конвертер [14].

Металлолом заваливается в конвертер до заливки чугуна и должен соответствовать требованиям ГОСТ 2787-75 с дополнениями, указанными в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Металлы черные вторичные

Вид лома	Состав лома	Максимальные размеры куска, мм, не более	Масса куска, т, не более
5АПт	Стальной скрап в виде остатков металла промежуточных ковшей МНЛЗ	1000×800×500	3
5АОс	Технологическая обрезь и брак прокатного производства	2000×1000×500	1
10Ас	Пакеты	2000×1050×750	2
16Ал	Вьюнообразная стальная стружка	Не регламентируется	

Металлолом, поставляемый в КЦ № 1 в завалочных совках, не должен содержать:

– взрывоопасных и легковоспламеняемых предметов, в зимнее время лом в совках не должен содержать льда и снега,

– амортизационного лома (за исключением лома, поставляемого в виде пакетов),

– лома и материалов с повышенным содержанием серы (трубчатые теплообменники, резина, обрезиненные изделия),

- лома цветных металлов и их отходов,
- лома сплавов цветных металлов,
- легированного лома,
- скрапа стального и чугунного металлургического производства, доменного присада, за исключением стального скрапа в виде остатков металла промежуточных ковшей МНЛЗ,
- окалины, смеси окалины и скрапа,
- неметаллических предметов, мусора.

Металлолом используется только при выплавке стали моно – процессом.

Металлолом в КЦ № 1 должен поступать в соответствии с нормами расхода, в загрузочных совках по стандартной схеме загрузки, обеспечивающей свободную загрузку лома в конвертер.

Допускается осуществлять выплавку легированных марок стали с использованием легированных отходов. Количество легированных отходов, применяемых в плавке, должно обеспечивать соблюдение теплового режима конвертерной плавки и получение заданного химического состава стали.

После загрузки лома в конвертер заливают необходимое количество жидкого чугуна (состав с чугуновозными ковшами заранее подают к конвертеру) [14]. Рекомендуемый химический состав ванадиевого чугуна в заливочных ковшах, масс. %:

- ванадий, не менее 0,35;
- кремний, не более 0,15;
- марганец, не более 0,40;
- сера, не более 0,030;
- фосфор, не более 0,050.

При производстве стали с содержанием серы не более 0,010 % содержание серы в чугуне не должно превышать 0,025 %. Жидкий чугун должен подаваться из доменного цеха в предварительно очищенных ковшах с минимальным количеством шлака. Весь чугун, поступающий из ДЦ и

принятый конверторным цехом № 1, должен переливаться в один из трех миксеров, обеспеченных пылегазоулавливающими установками.

При невозможности перелива чугуна в миксер допускается, минуя миксер, переливать чугун из ковша в ковш. Допустимый суточный объем чугуна, переданный в конвертерное отделение, минуя миксер, не должен превышать 20 % от общего объема чугуна, передаваемого в конвертерное отделение.

При превышении данного показателя, информация об аварийных доменных ковшах передается диспетчеру комбината и диспетчеру ДЦ для принятия решения по устранению зарастания доменных ковшей. В период режима неблагоприятных метеорологических условий (НМУ) переливы чугуна осуществляют с использованием пылегазоочистного оборудования. Количество чугуна в миксере должно быть не менее 50 % от номинальной емкости миксера. Снижение запаса чугуна менее 50 % от номинальной емкости миксера допускается только с разрешения Технического директора ЕВРАЗ НТМК. Выдача чугуна из миксеров и их наполнение производится поочередно с таким расчетом, чтобы один из них максимально возможное время находился на отстое для лучшего усреднения химического состава чугуна. Чугун заливается в заливочный ковш в количестве, обеспечивающем получение необходимой массы плавки [13]. Химический состав чугуна определяется на каждой плавке по пробам, отобранным из заливочного ковша после его наполнения. Пробы чугуна отбираются специальным пробоотборником. Подготовка проб производится миксеровым. Отобранная проба в горячем виде с фиксацией номеров миксера и заливочного ковша передается в контейнерную лабораторию «QUANTOSHELTER» миксерного отделения № 2 или в холодном виде в контейнерную лабораторию «СПЕКТРОЛУХ № 4» конвертерного отделения, либо на экспресс-участок лаборатории по аналитическому контролю ЦЛК (далее ЛАК ЦЛК КЦ № 1), для определения содержания в пробе С, Si, Mn, Ti, V, P, S, Cr, Ni, Cu. Проба, предназначенная для передачи в ЛАК ЦЛК КЦ № 1, сопровождается номером

заливочного ковша. При отсутствии химического анализа пробы в паспорте плавки должна отображаться причина отсутствия. Температура чугуна измеряется на каждой плавке в заливочном ковше. Оптимальная температура чугуна для эффективной переработки в конвертерах от 1250 °С до 1350 °С.

При производстве металла-полупродукта, предназначенного для обработки на установке десульфурации, содержание углерода должно быть не менее 2,8 %, температура – не менее 1350 °С.

Допускается снижение температуры полупродукта до 1300 °С для выплавки с содержанием углерода 0,40 % и менее, при условии выполнения требований по температуре и содержанию углерода в стали перед выпуском. Продолжительность пребывания металла-полупродукта в ковше после выпуска из конвертера до заливки во второй конвертер не должна превышать 1 ч, для полупродукта, обрабатываемого на установке десульфурации – 1,5 ч. Допускается увеличение длительности при аварийных простоях, начале производства серии с регламентированным содержанием серы не более 0,005 %, при этом необходимо производить утепление металла-полупродукта в ковше путем засыпания на его поверхность перлита – углеродистой смеси. При пребывании металла – полупродукта в ковше более 1,5 ч, при наличии на поверхности металла шлакометаллической настыли, не обеспечивающей безаварийный слив металла-полупродукта в конвертер, производится разрушение настыли.

При производстве стали с регламентированным содержанием серы, мас. %, не более:

для стали марок типа «Ю» – 0,020,

для остальных марок – 0,015,

металл-полупродукт подвергается обязательной обработке на установке десульфурации.

Металл-полупродукт по содержанию углерода и температуре должен удовлетворять требованиям таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики металла-полупродукта

Параметры металла- полупродукта	Назначение металла-полупродукта	
	Для выплавки стали с верхним регламентированным содержанием углерода $\leq 0,40\%$	Для выплавки стали с верхним регламентированным содержанием углерода $> 0,40\%$
Содержание углерода, масс. %	2,6 – 3,1	3,0 – 3,5
Температура, °С	не менее 1330	
Примечание – Рекомендуемая температура не более 1380 °С.		

Шлакообразующие и добавочные материалы вводят в конвертер в предварительно измельченном виде (до фракции 20-25 мм). Такие материалы называют сыпучими. Подачу сыпучих материалов осуществляют тремя способами:

- все сыпучие загружают в конвертер до заливки чугуна (под чугун) или даже до загрузки лома,
- сыпучие материалы вводят непрерывно сверху по ходу продувки.

Часть сыпучих (около половины) присаживают одновременно с началом продувки, остальное количество вводят в течение нескольких минут непрерывно по ходу продувки [14].

Обычно в первой половине продувки по ходу, подают сыпучие: материалы известь, плавиковый шпат, железорудные или комплексные, предварительно подготовленные шлакообразующие материалы. Эти материалы вводят порциями примерно 1 % массы металла, чтобы не вызвать переохлаждения ванны и нарушения нормального хода плавки. При ручном управлении в момент окончания продувки определяют по количеству израсходованного кислорода, а при автоматических системах управления по результатам косвенного или прямого измерения содержания углерода и температуры металла в сочетании с количеством израсходованного кислорода, как правило, обрабатывая эти данные с помощью ЭВМ [13].

Для охлаждения металла при выплавке стали используются: металлолом, доломит сырой, другие материалы, обеспечивающие безаварийную выплавку металла.

При выплавке стали необходимо учитывать охлаждающий эффект от применения материалов. Охлаждающий эффект от присадки 1 т. материала приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Охлаждающие материалы

Материал	Охлаждающий эффект, °С
Металлолом	5 – 10
Доломит сырой	20 – 25

Материалы должны задаваться в воздушно – сухом состоянии. Содержание влаги в них должно быть не более 5 %.

В качестве шлакообразующих материалов для выплавки стали используются известь, марганцевая руда и (или) агломерат, магниезиальные флюсы, кремнийсодержащие материалы.

Фракционный состав шлакообразующих материалов должен быть в пределах от 10 до 50 мм. Допускается отклонение фракционного состава от указанных значений не более, чем на 10 % менее минимального значения и не более, чем на 10 % более максимального значения.

Охлаждающий эффект от присадки 1 т. шлакообразующих материалов на плавку указан в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Охлаждающий эффект материалов

Материал	Охлаждающий эффект, °С
Марганцевая руда	10 – 15
Марганцевый агломерат	10
Известь	10 – 15
Плавиновый шпат	15 – 20
Магниезиальные флюсы	10 – 20
Обоженная кремнеземсодержащая добавка	5 – 10

Фракционный состав шлакообразующих материалов должен быть в пределах от 10 до 50 мм. Допускается отклонение фракционного состава от указанных значений не более, чем на 10 % менее минимального значения и не более, чем на 10 % более максимального значения.

По химическому и фракционному составу известь должна соответствовать требованиям ТУ 14-2Р-361-2004 «Известь обожженная».

Шлакообразующие и добавочные материалы вводят в конвертер в предварительно измельченном виде (до фракции 20-25 мм). Такие материалы называют сыпучими. Подачу сыпучих материалов осуществляют тремя способами:

- все сыпучие загружают в конвертер до заливки чугуна (под чугун) или даже до загрузки лома,
- сыпучие материалы вводят непрерывно сверху по ходу продувки,
- часть сыпучих (около половины) присаживают одновременно с началом продувки, остальное количество вводят в течение нескольких минут непрерывно по ходу продувки.

Продолжительность продувки обычно изменяется в пределах 10-20 мин и зависит от удельной интенсивности продувки, изменяющейся в современной практике в пределах 2,5-5 м³/ (т, мин), и от удельного расхода кислорода на процесс, обычно составляющего 45-55 м³/т. Для обеспечения бесперебойной подачи кислорода каждый конвертер оборудуют двумя фурмами, одна из которых находится в работе, а другая в резерве.

Характерной особенностью продувки жидкого металла кислородом сверху является неизбежность интенсивного испарения железа и его оксидов (дымовыделение), выноса отходящими газами мелких капель металла и шлака, мелких частиц сыпучих материалов, а также возможность выбросов (выливания через горловину) металла и шлака [16]. Эти явления имеют отрицательное значение, поскольку они приводят к снижению выхода годного металла, а интенсивное дымообразование требует обязательной очистки отходящих газов. Очистка конверторного газа представляет сложную задачу.

Во – первых, содержание пыли в газах очень высокое, обычно 50-200 г/м³, а по санитарным нормам допускается всего 80-100 мг/м³. Во – вторых, та часть пыли, которая представляет конденсат оксидов железа (дым), имеет очень малые размеры частиц (0,05-1 мкм), что создает большие трудности в их улавливании. Поэтому каждый конвертер оборудуется сложной системой охлаждения и очистки отходящих газов с фильтрами «мокрого» или «сухого» типов [21].

Для продувки плавки используется технический кислород с концентрацией O₂ не менее 99,3 %, давление кислорода в цеховой магистрали во время продувки должно быть не менее 12,5 бар.

Дутьевой режим плавки можно считать оптимальным, если обеспечивается выполнение следующих основных требований:

- высокая скорость удаления примесей металла (окисления углерода) при наиболее полном и примерно постоянном усвоении кислорода;
- быстрое шлакообразование,
- отсутствие выбросов металла и шлака,
- минимальное образование выносов и дыма,
- минимальное содержание газов в конечном металле [16].

Выполнение этих требований возможно лишь при поддержании в заданных пределах основных параметров дутьевого режима, к которым относятся интенсивность подачи дутья (продувки), давление и чистота кислорода, положение (высота) фурмы над уровнем спокойной ванны и проведение продувки в один прием (без додувки).

Наиболее важный параметр дутьевого режима плавки – интенсивность продувки, так как от нее в первую очередь зависит главный технико-экономический показатель продолжительность продувки или производительность конвертера. В таких случаях удобно пользоваться удельной интенсивностью продувки, которая выражает расход дутья в кубических метрах на 1 тонну металла в единицу времени, обычно в минуту [iO_2 м³/(т, мин)]. Для конверторного агрегата (при заданной его вместимости)

пользуются интенсивностью продувки IO_2 т.е. минутный расход дутья на всю садку ($\text{м}^3/\text{мин}$).

Связь между продолжительностью продувки $\tau_{\text{пр}}$ (мин.) и величинами iO_2 и IO_2 выражается уравнениями [13]:

$$\tau_{\text{пр}} = W_{\text{д}} / iO_2, \quad (1.1)$$

$$\tau_{\text{пр}} = W_{\text{д}} / IO_2, \quad (1.2)$$

где iO_2 – средняя за плавку удельная интенсивность продувки, $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$;

IO_2 – средняя за плавку интенсивность продувки, $\text{м}^3/\text{мин}$;

$W_{\text{д}}$ – удельный расход дутья на плавку, $\text{м}^3/\text{т}$ металлошихты.

$$W_{\text{д}} = 7g_{\text{д}} \quad (1.3)$$

где $g_{\text{д}}$ – расход дутья, кг на 100 кг металла (%);

$W_{\text{д}}$ – расход дутья на всю садку, м^3 ;

7 – переводной коэффициент.

Расход дутья $g_{\text{д}}$ можно определить из уравнения баланса кислорода, представив его в следующем виде:

$$g_{\text{д}} = \frac{100}{O_2^{\text{д}} u_{O_2}} \left[\left(g_{O_2}^{[C]} + g_{O_2}^{[E]} + g_{O_2}^{(\Sigma \text{FeO})} \right) - g_{O_2}^{[\text{др}]} \right], \quad (1.4)$$

где $g_{O_2}^{[C]}$ – расход кислорода на окисление углерода, кг/100 кг. масс. (%);

$g_{O_2}^{[E]}$ – расход кислорода на окисление примесей, кроме углерода (%);

$g_{O_2}^{(\Sigma \text{FeO})}$ – расход кислорода на образование оксидов железа шлака;

$g_{O_2}^{[\text{др}]}$ – поступление кислорода в ванну из других источников, кроме

кислорода: из твердых окислителей, окалины, ржавчины лома, боксита, CO_2 , извести (известняка);

$O_2^{\text{д}}$ – содержание кислорода в дутье (%);

u_{O_2} – средний за плавку коэффициент усвоения дутья, выражающий отношение количества кислорода дутья к количеству его, усвоенному ванной в нормальных плавках.

Из уравнения (1.1) видно, что на удельный расход дутья влияет большое число факторов. Таким образом основное влияние (на 75-85 %) оказывает расход кислорода на окисление углерода, причем эта статья оказывается переменной не только вследствие необходимости удаления разного количества углерода в разных плавках, но и в результате возникновения разного соотношения CO и CO₂ в продуктах реакций окисления углерода.

Величина расхода дутья изменяется в пределах 50-55 м³/т, но может быть и выше. Таким образом для конкретных условий данного цеха W_d изменяется незначительно, поэтому продолжительность продувки практически зависит только от величины iO_2 : чем она больше, тем короче плавка, выше производительность конвертера [13].

В начале развития кислородно-конвертерного процесса удельная интенсивность продувки была 2,0-2,5 м³/(т·мин), поэтому продолжительность продувки составляла 20-30 мин. В настоящее время величина iO_2 достигает 4-5 м³/(т·мин), в связи с чем продолжительность продувки снижается до 10-15 мин. В дальнейшем существенное повышение удельной интенсивности и уменьшение продолжительности продувки связано с преодолением трудностей, вызываемых подводом кислорода к конвертеру, организацией подачи кислорода в ванну и отводом образующихся газов [12].

При плавке стали в 350 т конвертерах с удельной интенсивностью продувки 7 м³/(т·мин) необходим расход кислорода почти 2,5 тыс. м³/мин, или 150 тыс. м³/ч. Организовать подачу такого количества дутья в конвертер, подводить, особенно, не снижая усвоения кислорода и не вызывая выбросов металла, довольно сложно. Очень сложной задачей является отвод образующихся газов. Когда в процессе интенсивной плавки, когда кислород практически расходуется только на окисление углерода в основном до CO по реакции $2 [C] + \{O_2\} = 2 \{CO\}$, на 1 м³ вдуваемого кислорода образуется примерно 2 м³ продуктов реакции, т. е. для рассматриваемого случая выход газа составит примерно 5 тыс. м³/мин или больше 300 тыс. м³/ч при нормальной температуре. Если учесть, что отходящие из конвертера

температура газов 1500-1600 °С, фактический выход составит до 35 тыс. м³/мин или > 2,0 млн. м³/ч. При работе с газами полными окислением СО до СО₂ в камине под действием кислорода воздуха объем газа увеличивается в три и более раз. Осложнения являются особенно значительными для действующих цехов, рассчитанных на меньшую интенсивность продувки. Необходимо в этом случае полная замена кислородопроводов и газоотводящего тракта, включая газоочистные устройства [30].

При чрезмерном повышении интенсивности продувки случаются трудности в получении нормального гомогенного конечного шлака: процесс обезуглероживания и нагрева металла опережает шлакообразование. Важный параметр дутьевого режима плавки, давление кислорода представляет, изменение которого в широких пределах необходимо и возможно, но не по ходу продувки, а при проектировании нового агрегата. Давление обычно измеряют у магистрального кислородопровода или у отсечного клапана. Газодинамические параметры струи кислорода определяются его давлением в фурме перед соплами. Магистраль – фурма, на участке, давление обычно уменьшается примерно в полтора раза, но может уменьшиться и до двух и более раз, если увеличение интенсивности продувки, достигается не повышением давления кислорода, а увеличением сечения сопел. Как следствие, необходимая для нормальной работы интенсивность продувки должна быть обеспечена при минимальном сечении сопел и максимально возможном давлении кислорода у сопел, достигая его как путем повышения давления в магистрали, так и уменьшения потерь давления на участке магистраль – фурма.

Как правило для обеспечения нормальных газодинамических характеристик струи кислорода в современных конвертерах необходимо иметь давление в фурме перед соплами больше 1 МПа, следовательно, в магистрали 1,5-2,0 МПа и более, конвертеры малой вместимости, имеющие относительно меньшую глубину ванны, могут нормально работать и при давлении в магистрали 1-1,2 МПа.

В случае падение давления кислорода ниже значений, установленных при проектировании, приводит к увеличению продолжительности продувки выводу фурмы из расчетного режима работы, снижению усвоения кислорода ванной и другим отрицательным последствиям, поэтому поддержание давления кислорода в установленных пределах является наиболее важным фактором, обеспечивающим проведение операций продувки с требуемой интенсивностью и в оптимальном режиме по другим параметрам.

Заданное содержание кислорода в дутье также является важным параметром дутьевого режима. При необходимости получения стали с низким содержанием 0,002 % азота содержание кислорода в дутье 99,5-99,7 масс. %. Если необходимо достижение в стали [N] ниже 0,002 %, то содержание азота в дутье не должно превышать 0,1 %. Использование кислорода высокой чистоты производительность установок разделения воздуха снижается. Чистота кислорода не является единственным фактором, влияющим на содержание азота в готовой, стали. Большое влияние, особенно при высокой чистоте дутья, могут оказать содержание азота в шихте, в первую очередь в чугуне и неизбежный подсос воздуха через горловину конвертера, который является особенно опасным при работе с додувкой [47].

Расположение фурмы над уровнем спокойной ванны представляет тот параметр, изменением которого в основном и регулируют режим взаимодействия дутья и металла в соответствии с необходимостью, возникающей по ходу каждой плавки. Необходимая величина расстояния от конца фурмы до уровня спокойной ванны зависит от вместимости конвертера и периода продувки. Оно обычно колеблется от 0,8-1,2 до 3-3,5 м. Необходимый режим изменения этого расстояния по ходу процесса устанавливаются экспериментально в каждом цехе и вносят в технологическую инструкцию. Закономерность изменения положения фурмы по ходу продувки примерно одинакова, начале продувки обычно 2-3 мин. фурма находится на максимальном расстоянии. При необходимости ускорения шлакообразования путем повышения содержания оксидов железа в шлаке. Далее фурму

ступенчато опускают до уровня, на котором она находится в основное время продувки.

Во время интенсивного газовыделения, наблюдается в середине продувки, когда для улучшения шлакообразования фурму иногда несколько поднимают, обычно на 100-200 мм. Подъем фурмы особенно необходим при выплавке низкомарганцовистых чугунов, когда наблюдается так называемое свертывание шлака, полная потеря жидкоподвижности его, вызванное резким снижением содержания оксидов железа. В конце продувки при выплавки низкоуглеродистой стали, фурму опускают немного ниже основного положения, это позволяет несколько уменьшить окисленность шлака и металла [13].

При продувке с повышенным положением фурмы применяют также для дополнительного нагрева ванны, который при этом достигается в результате окисления некоторого количества железа и дожигания части CO до CO₂ над ванной. Отрицательно влияет на качество стали, прием нагрева ванны в конце продувки, поскольку вызывает повышение окисленности шлака и металла. Положение фурм изменяют и при появлении выбросов, если выбросы появляются в начале плавки, когда шлак не сформировался, производят подъем фурмы 100-300 мм. В случае если выбросы появляются при сформировавшемся шлаке, фурму опускают без снижения или с одновременным снижением интенсивности продувки. В случаях, когда изменением положения фурмы в обычных пределах не удастся устранить выбросы в дальнейшем это может быть вызвано изменением уровня спокойной ванны, снижается, расстройством системы регулирования уровня фурмы и чрезмерным количеством шлака. Необходимо и целесообразно в таких случаях делать промежуточное скачивание шлака, и после окончания продувки проверять уровень ванны, а также состояние системы регулирования фурм.

Прекратить выбросы, осадить ванну можно при помощи сыпучих, механически воздействуя на пенящуюся ванну. Обычно эта мера вызывает

только временное прекращение выбросов. Так как присадка сыпучих, как правило, приводит к накоплению избытка оксидов железа в шлаке вследствие снижения температуры ванны, через некоторое время после присадки сыпучих выбросы могут возобновиться. Этот избыток расходуется на окисление углерода, при дальнейшем повышении температуры, вызывая новую вспышку увеличения объема выделяющихся газов, что приводит к еще большим выбросам. Однако учитывая, что значительные выбросы могут приводить к выводу оборудования из строя, вызывают не только снижение выхода годного, но и возникновению опасной ситуации для персонала, необходимо исключить образование выбросов [13].

1.3 Влияние фосфора на свойства стали

Фосфор в рудах всегда сопутствует железу и часто в больших количествах. В процессе доменной плавки рудного сырья он восстанавливается в одинаковой степени железом поэтому практически полностью переходит в чугуны. В зависимости от химического состава перерабатываемого железорудного сырья содержание фосфора в чугуне изменяется в диапазоне от 0,05 до 2,5% [17].

Относительно форм существования фосфора в расплавах железа известно, что при низких температурах образуются фосфиды железа Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 [16, 18-20]. Действительно, поскольку теплота растворения фосфора в железе, достигающая 122,4 кДж/моль, близка к теплоте образования соединения фосфора с железом (например, 144,6 кДж/моль для Fe_2P), полагается, что фосфор в расплаве железа находится в форме фосфоридов. Подтверждением наличия относительно крупных группировок фосфоридов в расплаве железа служит сравнительно медленная диффузия фосфора в жидком металле [19].

В настоящее время имеются экстремальные данные [18, 22, 23], позволяющие судить о преимущественном присутствии в расплавленном железе фосфида железа с упорядоченным строением и составом, соответствующим отношению числа ионов железа к числу ионов фосфора,

равному двум. Доказательством этого служит наличие четко выраженного максимума на диаграмме состояние система железо – фосфор, показана на рисунке 1.3, свидетельствующая о том, что наиболее устойчивым в жидком железе является фосфид Fe_2P , содержащий 21,5 мас. % фосфора.

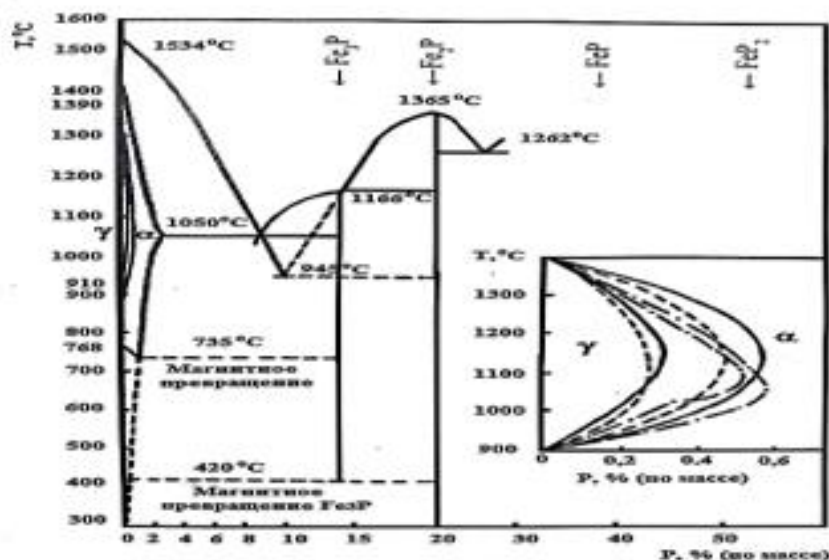


Рисунок – 1.3. Диаграмма состояния сплавов Fe – P [17, с. 11]

В работах [19] в результате проведения высокотемпературных гальванических экспериментов подтверждено существование в жидком железе устойчивого соединения фосфида железа Fe_2P . Отмечено, что на кривой электродвижущей силы гальванического элемента имеется излом при содержании фосфора в железе, равном 21,5 мас. %. На диаграмме железа-фосфор это значение соответствует составу фосфида Fe_2P .

В работах [22, 23] авторам которых удалось установить, что изотермы вязкости и линии энергии активации вязкого течения и свободной энергии активации вязкого течения сплавов железа – фосфор имеют максимум при содержании фосфора равном 21,5 мас. %, а изотермы удельного электросопротивления и поверхностного натяжения сплавов имеют изломы при том же содержании фосфора. Все эти данные позволяют предположить, что в растворах Fe – P существуют преимущественно группировки, подобные фосфидам Fe_2P .

Фосфор в стали является вредным элементом, ухудшающим ее качество: снижает ударную вязкость, увеличивает хладноломкость, особенно при повышенном содержании углерода и низких температурах [24-27]. Негативное влияние фосфора на свойства стали связано в первую очередь с тем, что он имеет неограниченную растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в твердом железе, особенно в аустените. Как показано на диаграмме состояние железа – фосфор предельная растворимость фосфора в α – Fe при температуре 1050 °С составляет 2,8 мас. % и уменьшается с понижением температуры, а растворимость фосфора в твердом растворе γ – Fe при температуре 1150 °С составляет всего 0,25 мас. % и приближается к нулю при температуре 900 °С. При кристаллизации и дальнейшем охлаждении стали фосфор выделяется в виде фосфидов, которые, имея температуру плавления ниже температуры кристаллизации стали и обладая свойствами смачивать металл, располагаются преимущественно вдоль границ зерен. Фосфиды, которые выделяются в межосных пространствах дендритов в твердом железе при температурах 650-680 °С и выше, способны перераспределяться и переходить к границам зерен. В результате этих процессов фосфор снижает пластичность металла, особенно ударную вязкость при низких температурах, вызывая хладноломкость в стали.

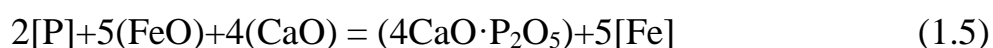
Повышенное содержание фосфора в стали ухудшает ее свариваемость. Это приводит к плохому завариванию пустот в слитках и литых заготовках при обработке давлением, что приводит к увеличению головной обрезки слитков и расслоению металла в готовом прокате. Совместно с серой и кислородом фосфор повышает анизотропию прочностных свойств проката. Низкая прочность проката в поперечном направлении по сравнению с прочностью в продольном направлении нежелательно для емкостей, работающих под высоким давлением, газопроводов, где металл испытывает растяжение в основном в поперечном направлении [24].

Углерод и марганец усиливают негативное отрицательное влияние фосфора на охрупчивание стали, вытесняя его из твердого раствора на

границы зерен [25]. При увеличении содержания углерода в стали с 0,03 до 0,40 мас. % относительная ликвидация фосфора увеличивается со 140 до 240%. С понижением содержания углерода в стали вредное влияние фосфора уменьшается, однако не в такой степени, чтобы им можно было пренебречь, поэтому при производстве стали, предназначенной для работы в низкотемпературных условиях, устанавливаются особо строгие пределы по содержанию фосфора, концентрация которого в металле, как правило, не должна превышать 0,006-0,010 мас. % [26, 27, 29].

Данные обстоятельства, особенно в условиях переработки чугунов, и постоянно растущие требования к качеству стали вызывает необходимость разработки технологии, обеспечивающей глубокую дефосфорацию металла при минимальных материальных и энергетических затратах.

Удаление фосфора из стали происходит путем его окисления и перевода в шлак. Происходит такое окисление при наличии в шлаке достаточного количества CaO и FeO, связывающего оксиды фосфора и понижающего их активность. Эту реакцию в молекулярной форме можно записать стехиометрическим уравнением:



При переделе нормальных чугунов это условие относительно легко выполняется с самого начала плавки, поэтому в конвертерах удаление фосфора из металла происходит практически в течение всей плавки, причем в первой половине плавки более интенсивно, чем во второй, о чем свидетельствует характер изменения P_2O_5 в шлаке [13].

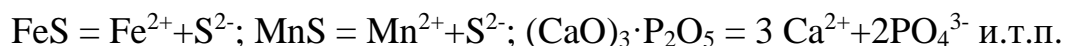
2 СВОЙСТВА ШЛАКОВОГО РЕЖИМА ВКОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКЕ СТАЛИ

Жидкий металл в процессе плавки, ковшевой обработки и разливки постоянно находится в контакте со шлаком и взаимодействует с ним. Состав шлака, его температура, жидкоподвижность и другие параметры оказывают решающее влияние на процесс плавки и качества металла. На разных этапах производства стали к шлаку предъявляют различные требования [30]:

- шлак должен обеспечить необходимую степень удаления из металла примесей, особенно вредных (фосфора и серы),
- шлак должен препятствовать процессам перехода газов (азота и водорода) из атмосферы в металл,
- во время плавки стали в подовых агрегатах шлак должен хорошо передавать тепло от пламени горящего топлива (факела) к металлу и должен обеспечить интенсивный переход кислорода из атмосферы агрегата в металл,
- при ковшевой обработке шлак должен препятствовать охлаждению металла и поступлению газов из окружающей среды в металл,
- со шлаком не должно быть чрезмерных потерь железа,
- дополнительные требования предъявляют к шлаку в определенных случаях: максимально возможное содержание ванадия при переделе ванадийсодержащих чугунов, максимум фосфора в шлаках переработки высокофосфористых чугунов и т.д.

Шлак неизбежный продукт производства стали, массу, состав и свойства которого можно изменять, вводя то или иное количество шлакообразующих материалов. Качество стали в значительной степени зависит от качества шлака [15].

По современным представлениям шлак состоит из большого числа различных компонентов, между которыми преобладает ионная связь. Образование заряженных частиц (катионов – положительно заряженных и анионов – отрицательно заряженных) при расплавлении компонентов шлака представляют обычно такими реакциями:



Какое-то количество этих элементарных структурных единиц может входить в состав более или менее сложных комплексов или электронейтральных молекул. Примеры катионов: Fe^{2+} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Mn^{2+} ; анионов: O^{2-} ; S^{2-} ; SiO_4^{4-} ; PO_4^{3-} ; FeO_2^- ; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Силы взаимодействия между ионами в шлаке зависят от отношения величины заряда ионов к его радиусу (чем меньше радиус, тем сильнее данный ион при одинаковой величине заряда). Различие в силе ионов приводит к тому, что вокруг сильных катионов группируются сильные анионы, а слабые ионы образуют свои группировки. В шлаке существует определенная упорядоченность заряженных частиц, которую проще рассматривать как молекулы различного типа: оксиды, сульфиды, силикаты, ферриты и др. Однако, по химическим формулам нельзя установить, состоят ли данные вещества в расплавленном шлаке из молекул или из ионов. Эти формулы характеризуют только соотношение элементов шлаков.

Минералогический (фазовый) состав закристаллизовавшегося шлака не может полностью отражать природу этого шлака в жидком состоянии, однако качественная картина, выявляемая на пробах холодных шлаков под микроскопом, помогает объяснить ряд особенностей их формирования. [14]

Данные анализа застывших проб шлака обычно пересчитывают на массовый состав и приводят содержание компонентов шлака в виде обычных оксидов (FeO , CaO , MnO , SiO_2 и др.) или в чистом виде: (Fe), (S), (P) и т.д. Оксиды в соответствии с их химическими свойствами разделяются на три группы:

- основные (CaO , MgO , MnO , FeO),
- кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5),
- амфотерные (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3).

Шлак, в котором преобладают основные оксиды, называют основным, в случае преобладания кислотных оксидов шлак называют кислым.

Главными показателями химического состава шлака являются основность и окисленность. Основность шлака определяется отношением содержания суммы основных оксидов в шлаке к сумме кислотных оксидов. В большинстве случаев основность определяют, как отношение массовой концентрации в шлаке (%) оксида кальция к концентрации (%) оксида кремния [30].

Важнейшей характеристикой шлака является также величина, называемая окисленностью шлака [13]. Под этим понимают способность шлака передавать металлу кислород. Практически только оксиды железа способны участвовать в передаче кислорода от газовой фазы к металлу за счет реакции.

На границе раздела шлак – газ.



на границе раздела шлак – металл



Совокупность технологических операций, обеспечивающих получения шлака заданных свойств, называется шлаковым режимом. Этот режим включает показатели, определяющие количество, состав и физические свойства шлака.

Скорость шлакообразования определяется главным образом скоростью ассимиляции извести. Если учесть, что продолжительность продувки сегодня составляет 15-20 мин., то необходимо обеспечить благоприятные условия для растворения извести в первой трети периода, чтобы оставшуюся часть времени вести продувку при сформированном шлаке [30].

В начале в продувке в шлаке образуется максимальное количество оксидов кремния и марганца, содержится достаточно много (более 20%) оксидов кальция и оксидов железа. Содержание оксидов железа зависит от параметров дутьевого режима (в основном от положения наконечника фурмы при верхней подаче дутья). По ходу продувки изменение химического состав

шлака характеризуется непрерывным уменьшением относительного содержания в шлаке формулой SiO_2 и MnO и увеличением относительного и абсолютного содержания CaO , FeO , Fe_2O_3 , MgO . Наибольшая скорость растворения извести наблюдается во второй половине продувки, что связано с повышением температуры и увеличением окисленности шлака.

Окисленность шлака тесно связана с содержанием в шлаке CaO : с увеличением основности увеличивается содержание $\Sigma \text{FeO} = (\text{FeO}) + (\text{Fe}_2\text{O}_3)$, причем параллельно возрастает абсолютное и относительное количество (Fe_2O_3) [30].

Если в кислом (первичном) шлаке FeO является основным оксидом, то по мере роста основности шлака оксиды железа принимают форму, характерную для кислых оксидов (т.е. Fe_2O_3). В монтichelлите, представляющем собой главную фазу шлака начального периода продувки, монооксид железа вместе с другими оксидами (CaO , MgO , MnO) связан с кремнеземом в виде молекул: $m [(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4]$. По мере роста основности шлака CaO вытесняет из состава монтichelлита все другие оксиды, образуя силикаты кальция ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – ларнит и $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – алит). При основности более 2 появляется избыточное количество CaO которое в силу своего исключительно высокого сродства к кислым оксидам не может оставаться в свободном виде. Почти весь оксид кальция сверх связанного с кремнеземом входит в состав феррита кальция – $(2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$, в котором Fe_2O_3 выполняет роль кислого оксида. Именно по этой причине с увеличением основности шлака уменьшается коэффициент активности FeO . Поддержание активности FeO на относительно постоянном уровне в этот момент, определяемом дутьевым режимом плавки, обеспечивается увеличением общего содержания оксидов железа в шлаке. Активность FeO на протяжении всей плавки колеблется в узких пределах (0,25-0,50), хотя содержание оксидов железа меняется значительно (10-35% и более).

Окисленность шлака зависит также от качества применяемой извести. При использовании высокорекреакционной мягко обожженной извести

окисленность шлака при прочих равных условиях ниже, чем в случае применения твердообожженной извести [31].

Кристаллическая решетка высокореакционной мягко обожженной извести обладает большим запасом внутренней энергии. Взаимодействие такой извести с компонентами шлака осуществляется быстро. Поэтому процессы миграции оксидов железа и химического взаимодействия их с известью протекают одновременно, вследствие чего часто не наблюдается в кусочках извести зональной структуры, характерной при пропитывании извести легко плавкими компонентами шлака.

Содержание оксидов железа в шлаке зависит и от фракционного состава извести. При прочих равных условиях применение мелкой извести сопровождается меньшей окисленностью шлака.

Окисленность конечного шлака зависит также от химического состава металла. С уменьшением содержания углерода и марганца увеличивается количество железа в шлаке. Увеличение это связано с уменьшением скорости окисления углерода и соответственно интенсивности перемешивания ванны при низком содержании углерода. Происходит накопление кислорода в шлаке и, согласно закону распределения, в металле.

Применение плавикового шпата позволяет без значительного переокисления шлака добиться более полной ассимиляции извести.

С увеличением основности шлака растет количество неассимилированной в нем извести, представляющей собой отдельную твердую фазу. Присутствие в шлаке определенного количества неассимилированной извести неизбежно, однако, необходимо эту величину свести к минимуму. Это достигается, в частности, путем увеличения расхода плавикового шпата.

Одним из основных физических свойств шлака является его вязкость. Вязкость характеризует способность жидкости оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Величину, обратную вязкости, называют текучестью. Для сравнения, вязкость воды при 25 °С

составляет 0,00089 Па·с., а глицерина – 0,5 Па·с, чистого железа при 1600 °С – 0,0045-0,006 Па·с., вязкость стали в зависимости от ее состава равна 0,005-0,0085 Па·с., а шлака – 0,02-0,04 Па·с.

Чрезмерно вязкий шлак содержит повышенное количество королек железа, что приводит к излишним потерям металла. С другой стороны, жидкотекучие шлаки агрессивно воздействуют на футеровку конвертера.

В практике конвертерного производства имеют дело не с фактической вязкостью, а с кажущейся. Дело в том, что в шлаке всегда присутствуют твердые не растворившиеся частицы (известь, оксиды магния и хрома), которые сильно искажают величину внутреннего трения в жидкости. Вязкость вспененного шлака также искажаются наличием в нем мелких газовых пузырей.

Изменение минералогического состава шлака тесно связано со скоростью растворения извести в шлаке и, следовательно, с основностью шлака. Низкоосновные первичные шлаки 3-5 мин. продувки содержат много стекла (SiO_2) и марганцовисто – железистого монтичеллита. Оксид кальция, содержащийся в шлаке, входит в состав монтичеллита. По данным известного немецкого [30] исследователя Г. Тремеля, монтичеллит представляет смесь кристаллов тефрита ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) и ларнита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Химический состав монтичеллита весьма разнообразен.

Монтичеллитовые стекловидные шлаки начала продувки малоактивны, так как в них содержится очень мало RO – фазы (свободных оксидов FeO, MnO, CaO, MgO). Задача шлакового режима конвертерной плавки состоит в том, чтобы возможно быстрее монтичеллитовые шлаки превратить в алитоларнитовые с большим количеством RO – фазы [31].

Если футеровка конвертера выложена из кирпича на доломитовой основе, то содержание MgO в шлаке не превышает 10%. Монтичеллит полностью перерождается в ларнит и алит во второй половине продувки. В середине продувки на короткое время появляется отдельная силикатная фаза – меллит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Кристаллы меллита имеют различную форму:

иглообразную, розетковидную, овальную. В дальнейшем фаза меллилита обогащается известью и переходит в браунмиллерит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Превращение мончилитта в ларнит и (или) алит осуществляется постепенно путем вытеснения оксидом кальция из монтичиллита оксидов, имеющих меньшее сродство к SiO_2 по сравнению с CaO . Монтичиллит, в котором значительное количество оксидов MnO и FeO замещено оксидом кальция, называется полиминеральным, в отличие от мономинерального характерного для начала продувки. Количество RO – фазы к концу продувки резко увеличивается.

Последующая гомогенизация шлака и выравнивание его химического состава сопровождаются разложением алита на двукальциевый силикат и известь. Последнее, в свою очередь, реагирует с RO – фазой образуя двукальциевый феррит ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Двукальциевый феррит является после ларнита и RO – фазы наиболее представительной фазой.

Первичным продуктом взаимодействия извести с кислым шлаком является двукальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Температура плавления $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ составляет 2130°C . Результаты многочисленных исследований показывают, что молекулы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образуют вокруг куска, извести плотную твердую корочку, преграждающую доступ свежим порциям шлака. А лишь в конце продувки при взаимодействии с легко плавкими компонентами шлака и под влиянием повышающейся температуры корочка $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ растворяется. Однако она очень устойчива и остатки ее иногда можно обнаружить в конечном шлаке.

При замедленном росте температуры ванны и уменьшении в шлаке оксидов железа часто в середине продувки происходит гетерогенизация («сворачивание») шлака, то есть превращение его в твердое состояние сворачивание сопровождается усиленными выносами частиц металла и шлака из конвертера.

Таким образом, изменение химического и фазового состава шлака в конвертере определяется в основном процессом растворения извести.

Растворение извести в шлаке (точнее, ассимиляции ее шлаком) представляет сложный гетерогенный процесс, в котором явление массо и теплопередачи сочетаются с разнообразными физико-химическими превращениями. По ходу продувки в связи с изменением химического состава шлака изменяется и механизм ассимиляции извести. Определяющие влияние на него оказывают реакционная способность и фракционный состав извести, температура ванны и интенсивность перемешивания.

По ходу продувки можно выделить два периода шлакообразования.

В первом периоде, который продолжается от начала продувки до полного разложения монтичеллита и связывание всего кремнезема в соединения, основным продуктом шлакообразования являются силикаты кальция, из которых наибольшее значение имеет двукальциевый силикат.

Второй период характеризуется преимущественным взаимодействием извести с оксидами железа, образуя при этом ферриты кальция.

В первом периоде продувки лимитирующим звеном процесса является межфазный переход продуктов реакции с реакционной поверхности в жидкую фазу. Для ускорения процесса в этот период необходимо постоянно разрушать и удалять образующуюся корочку с поверхности извести, не допуская образования плотных слоев. В этом направлении может быть намечено несколько путей.

Первый из них заключается в понижении температуры плавления $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ путем использования некоторых соединений (оксидов железа плавикового шпата, глинозема) и в применении высокоактивной мягко обожженной извести. В этом случае корочка $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ имеет не плотное строение и не препятствует доступу к извести свежих порций шлака. В целом реакция протекает во внутренней диффузионной области, причем перемещение ее во внутреннюю область вызвано присутствием продуктов реакции на поверхности извести (для малоактивной твердо обожженной извести в этот период характерно полное блокирование реакционной поверхности продуктами реакции). Ускорению растворения известковых

материалов (известни доломита) способствует наличие оксидов железа на их поверхности (ожезненных материалов), которые вводят при обжиге исходного сырья (известняка сырого доломита).

Следующий способ ускорения процесса состоит в максимально возможном подъеме температуры в самом начале продувки. Растворение корочки $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с повышением температуры ускоряется. Идеальным следует признать вариант, при котором температура ванны быстро повышается до 1580-1600 °С, а затем остается постоянной в течении всей продувки.

В связи с этим при использовании металлолома в качестве основного охладителя в плавке и необходимостью присаживать его полностью до начала продувки создаются не благоприятные температурные условия по сравнению с вариантом охлаждения плавки твердыми окислителями, которые, как правило, присаживаются порциями по ходу продувки. По опытным данным в начале продувки температура ванны в случае охлаждения плавки металлоломом 80-100 °С ниже, чем при охлаждении железной рудой.

После полного связывания кремнезема основным продуктом реакции являются [30] ферриты кальция $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, которые представляют собой легкоплавкие соединения и удаление их с реакционной поверхности в ядро шлакового потока не представляя трудности. В этом случае скорость химического взаимодействия не искажается процессом межфазного перехода продуктов реакции и зависит от химической активности применяемой извести. При использовании мягко обожженной извести реакция в целом может лимитироваться стадией диффузии реагентов к реакционной поверхности и продуктов реакции от последней. В случае же твердо обожженной извести возможно значительное увеличение сопротивления кинетического звена.

2.1 Теория ионного строения шлаков

Шлаки являются важнейшим составляющим технологического процесса производственного процесса выплавки стали. В современном

металлургическом производстве невозможно получить качественный металл без обработки рафинирующими шлаками. Поэтому изучение физико-химических свойств шлаков является одной из важных задач современного образовательного процесса обучения магистрантов по специальности металлургия.

Общепринято считать несколько теорий о строении шлаков. Так в начале XX века преобладала молекулярная теория строения шлаков. Основоположниками данной теории принято считать В.В. Грум-Гржимайло, М.М. Карнаухова, Г. Шенки, Дж. Чипмен и др. Данная теория удовлетворительно дает объяснения о протекающих процессах между металлом и шлаком. В своих научных работах они предполагали, что шлак состоит из электронейтральных молекул, свободных оксидов, сульфидов и их соединений. Основные оксиды представляли в виде RO , CaO , MgO , MnO , FeO ; кислотные оксиды – SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ; их соединения – $2RO \cdot SiO_2$; фосфаты – $4RO \cdot P_2O_5$; ферриты – $2RO \cdot Fe_2O_3$; алюминаты – $2RO \cdot Al_2O_3$; хромиты – $2RO \cdot Cr_2O_3$, а также сульфидами RS [49].

Однако по данным [13] попытки использовать данную теорию для количественной характеристики сталеплавильных реакций оказались безуспешными.

Более глубокое изучение металлургических процессов позволило представить, что шлак состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов. Впервые данное предположение было высказано в 1912-1916 г. русским исследователем В.А. Ванюковым. Теория ионного строения шлаков получила свое развитие в 50-х и 60-х годах XX в. Ее основными разработчиками были советские ученые А.И. Самарин, О.А. Есин, М.И. Темкиным, Л.А. Шварцманом и В.А. Кожеуровым.

Доказательством ионного строения шлаков служат многочисленные рентгеноструктурные исследования застывших шлаков, электрическая проводимость расплавленных шлаков, наличие электрических зарядов в

пограничных слоях металла и шлака, высокие значения поверхностного натяжения шлаков и т.д.

В расплавленных металлургических шлаках существуют ионы следующих групп [13, 49, 50]:

1. Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ;
2. Анионы O^{2-} , S^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} , FeO_2^{1-} ;
3. В кислых шлаках могут образовываться более сложные кремнекислотные анионы $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ и т.д. [49, 50, 51].

Рентгеноструктурный анализ твердых шлаков показывает, что их структуру можно рассматривать как плотную упаковку ионов кислорода, в которой имеется два вида плоскостей [50, 51].

Тетраэдрические плоскости – между четырьмя ионами кислорода, центры которых образуют правильный тетраэдр рисунок 2.1. [14].

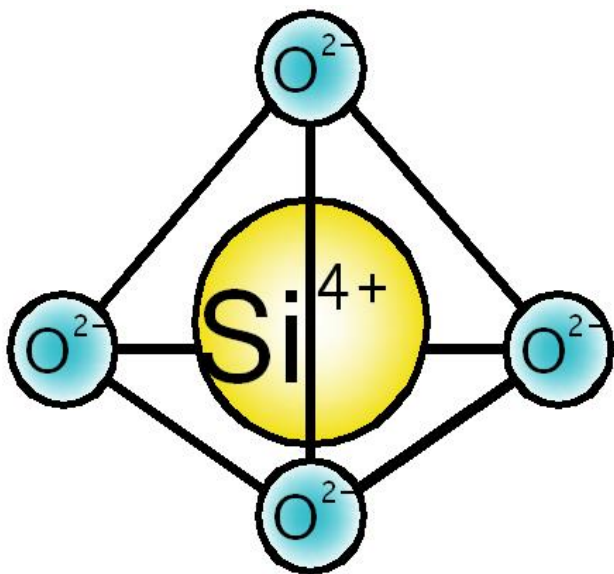


Рисунок – 2.1. Тетраэдрическое и октаэдрическое строение ионов в шлаке – анион SiO_4^{4-}

А также октаэдрические – между шестью, центры которых образуют правильный октаэдр, показанный на рисунке 2.2.

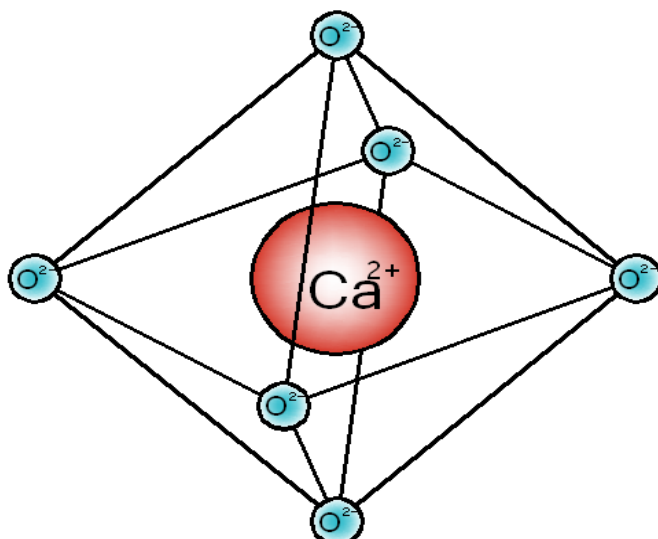


Рисунок – 2.2. Тетраэдрическое и октаэдрическое строение ионов в шлаке – катион Ca^{2+}

Основные оксиды (CaO , MgO , FeO , MnO и др.) имеют решетки типа NaCl , в которой каждый катион металла окружен шестью анионами кислорода, а каждый анион кислорода шестью катионами металла, т.е. образуют октаэдрическую координацию рисунок 2.3 [50]. По данным [51] такую же структуру могут также образовывать катионы Al^{3+} и Fe^{3+} .

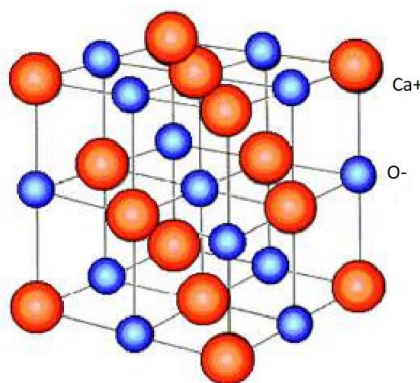
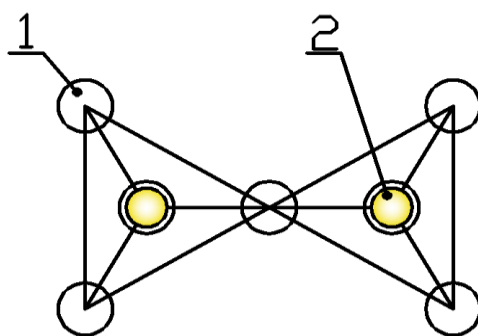


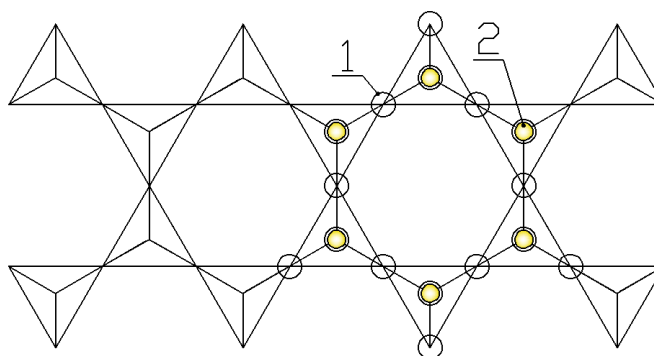
Рисунок – 2.3. Октаэдрическая координация катионов металла и анионами кислорода

При повышенном содержании диоксида кремния тетраэдры объединяются вершинами друг с другом, образуя цепочки, кольца и более сложные соединения рисунки 2.4, 2.5 [50].



1 – анион O^{2-} ; 2 – катион Si^{4+}

Рисунок – 2.4. Схема сдвоенного кремнекислородного тетраэдра



1 – анион O^{2-} ; 2 – катион Si^{4+}

Рисунок – 2.5. Схема плоской цепочки тетраэдров

Тетраэдрические плоскости заняты катионами Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+} [14, 54], также в данные плоскости могут встраиваться катионы Al^{3+} и Fe^{3+} [51].

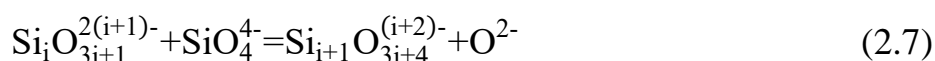
Наличие в диоксиде кремния четвертой координации обусловлено высокой долей ковалентной связи, обладающей направленностью. Оценка распределения электронной плотности около атомов металла в основных оксидах по разности электроотрицательности и непосредственное ее определение методами рентгеновской и электронной спектроскопии показывает, что, например, в кристалле CaO заряд катиона кальция близок к $+1,6e$, а аниона кислорода – $(-1,6e)$. Следовательно, доля ионной связи, оцениваемая по смещению электронной плотности, составляет 80%. В других оксидах она оказывается несколько меньшей; в MgO 76%, в FeO и MnO 72%; в амфотерном оксиде Al_2O_3 доля ионной связи близка к 63%; в кислотном SiO_2 50%, а в P_2O_5 , т.е. из четырех валентных электронов атома кремния в кристалле SiO_2 у катиона Si^{4+} находятся только две, а остальные два электрона в среднем

равномерно распределены около четырех ближайших атомов кислорода. Поскольку каждый атом кислорода в кристалле является вершиной двух тетраэдров, то он ведет себя как однозарядный анион. Таким образом, кристаллические оксиды имеют ионное строение, причем заряды ионов оказываются меньшими их валентностей. Существенна еще одна особенность: хотя по распределению электронной плотности доля ионной связи в SiO_2 близка к 50%, энергия гетерополярного взаимодействия ионов $\text{Si}^{2+}-\text{O}^-$, определенная, например, по закону Кулона, оказывается значительно больше энергии гомеополярной связи $\text{Si}-\text{O}$. Значительная доля ковалентной связи, обладающей направленностью, повышенной жесткостью и несколько большей энергией взаимодействия внутри тетраэдра (250 кДж на одну связь, для кристалла CaO 200 кДж, для оксида FeO 195 кДж, для оксида MnO 190 кДж), показывает высокую стабильность кремнекислородных тетраэдров [50].

2.2 Структура полимерных оксидных расплавов

2.2.1 Силикатный расплавы

Впервые высказывания о том, что расплавленные силикаты являются полимерными жидкостями, содержащими различные кремнекислородные анионы, было высказано О.А. Есиным в 1946 г. Он предложил ряд равновесий реакций полимеризации:



Визуально данные реакции можно представить следующим образом реакция полимеризации показана на рисунке 2.6.

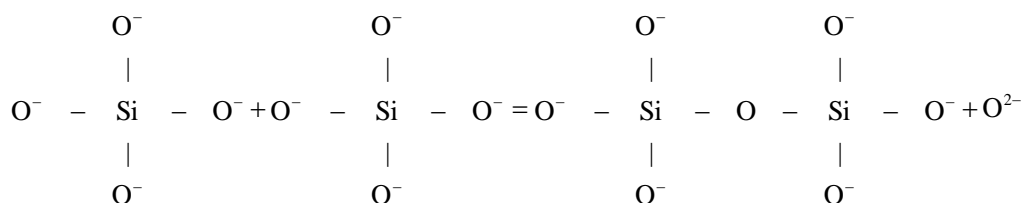


Рисунок – 2.6. Реакция полимеризации с образованием аниона SiO_7^{6-}

По данным [51] при небольшом содержании в шлаке SiO_2 (не более 50%) образуются только линейные цепочки по реакции 4, однако при повышенном содержании SiO_2 в шлаке (более 50%) могут образовываться циклические тетраэдры смотреть рисунок 2.7.

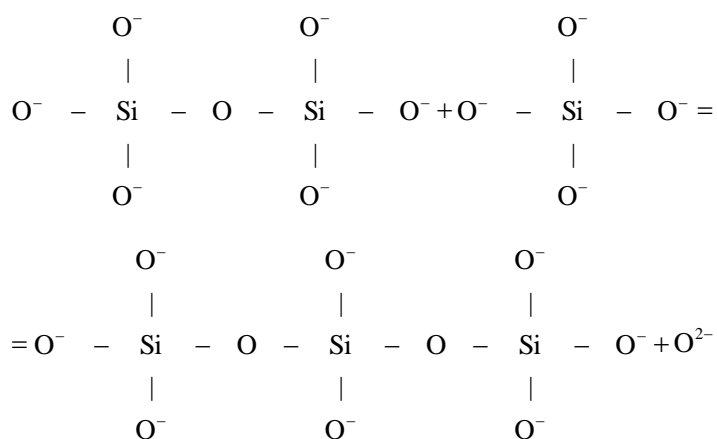


Рисунок – 2.7. Реакция полимеризации с образованием аниона $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$

Кремнекислородные тетраэдры могут выстраиваться и в циклические структуры показаны на рисунке 2.8.

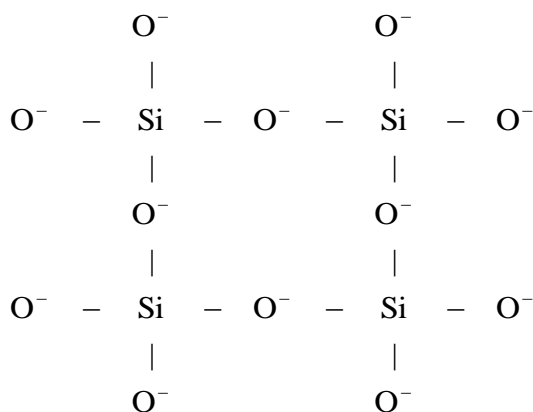


Рисунок – 2.8. Анион $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$

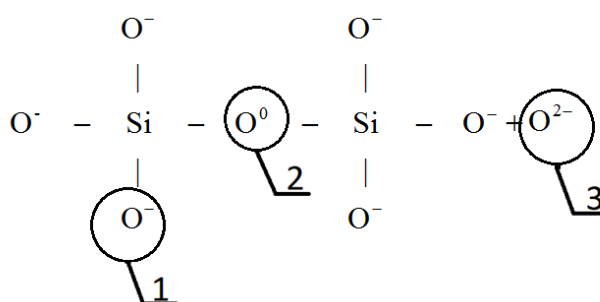
В большинстве случаев металлургические шлаки содержат невысокое количество SiO_2 , так как для успешного проведения рафинировочных процессов в шлаках сталеплавильного производства необходимо повышенное содержание «свободных» анионов кислорода, поэтому в шлаках образуется только линейные цепочки. Учитывая данный факт можно считать, что реакция полимеризации сводится к взаимодействию двух концевых ионов кислорода (O^-) с образованием одного взаимодействующего кислорода (O^0) и одного свободного иона (O^{2-}), т.е.



где O^- – кислород, связанный с одним атомом кремния;

O^0 – с двумя атомами кремния;

O^{2-} – несвязанный атомами кремния.



1 – с одним атомом кремния; 2 – с двумя атомами кремния;

3 – не связанный атомами кремния

Рисунок – 2.9. Схема связей атомов кислорода

Кремнезем SiO_2 представляет собой предельную комплексного кремнекислородного аниона. Если добавить к расплавленному диоксиду кремния оксидов MeO или Me_2O_3 , которые будут являться поставщиками «свободных» ионов кислорода O^{2-} , то произойдет реакция деполимеризации:



И соответственно разрушение двойных связей в SiO_2 , образованию концевых ионов кислорода, т.е. произойдет появление комплексных анионов.

Реакцию образования, простейшего кремнекислородного аниона SiO_4^{4-} , можно представить в следующем виде:



или, если представлять только кислород, то получим:



По данным [51] константа равновесия $K_{\text{п}}$ реакции полимеризации (2.8) связана со стандартными изменениями энергии Гиббса. Например, образование ортосиликата по реакции (2.10) из чистых переохлажденных до температуры расплава жидких оксидов связана соотношением:

$$\Delta G_{\text{ПДЖ}(1.10)}^0 = 2RT \ln K_{\text{п}}, \quad (2.13)$$

где $K_{\text{п}}$ – равновесная константа по давлению, Бар;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная.

2.2.2 Алюмосиликатные расплавы

Глинозем является одним из разжижителей шлака при не печной обработке металла, поэтому изучение поведения Al_2O_3 в шлаках является необходимым и важным вопросом.

Al_2O_3 является амфотерным оксидом, он может быть, как шести, так и четырехвалентным, и, соответственно, образовывать, как тетраэдрические, так и октаэдрические полости. Экспериментально отмечено, что растворенный в расплаве Al_2O_3 из координации 6 может переходить в координацию 4.

По данным [51] Al_2O_3 диссоциирует на ионы



Реакцию образования ортоалюминатного аниона можно представить в следующем виде:



2.2.3 Ферритные расплавы

При расчетах оксидных расплавов необходимо учитывать не только FeO, а также комплексообразующее влияние Fe₂O₃.

По данным [51], трехвалентное железо образует с кислородом комплексные анионы, которые записывают в виде FeO₂⁻. Возможно, они являются результатом реакции диссоциации:



А возникновение тетраэдра FeO₄⁵⁻ может быть представлено реакцией:



Исходя из вышесказанного Fe₂O₃ можно представить в виде соединения FeO [FeO], т.е. по данным [51] можно сказать, что половина атомов трехвалентного железа находится в четвертой координации по кислороду, а половина в шестерной.

2.2.4 Фосфатные расплавы

P₂O₅ является кислым оксидом, поэтому в шлаках всегда находится в тетраэдрических плоскостях кислородной упаковке и поэтому можно считать, что он всегда является элементом – комплексообразователем. Простейшей структурой единицей фосфатных расплавов является ортофосфатный анион PO₄³⁻. Одна из связей фосфата с кислородом является двойной и, поэтому из четырех атомов кислорода реакционными (функциональными, способными вступить в реакцию полимеризации) является только три [51].

При осуществлении термодинамических расчетов необходимо считать, что в шлаке находится PO_{5/2}, а не P₂O₅. Это обусловлено тем, что в химическую формулу компонента необходимо включать столько атомов рассматриваемого элемента, сколько их содержится в реальной структурной единице [51]. Таким образом реакцию образования ортофосфатного PO₄³⁻ можно представить в следующем виде:



Необходимо учитывать, что реакция отличается по стехиометрии от реакции образования ортосиликата аниона SiO_4^{4-} по реакции (2.12).

2.2.5 Оксифторидные расплавы

В основном, можно считать, что введение вторидов положительно влияет на поведение шлакового расплава, понижается вязкость, повышается рафинирующая способность. Однако необходимо отметить, что применение фтористых соединений ухудшает экологическую обстановку на рабочей площадке [52]. Фториды по-разному влияют на активность MeO .

В кислых расплавах с высоким содержанием SiO_2 введение фторидов повышает активность MeO , это связано с тем, что происходит разрушение мостиковых связей Si-O-Si ионами фтора рисунке 2.10 [51]:

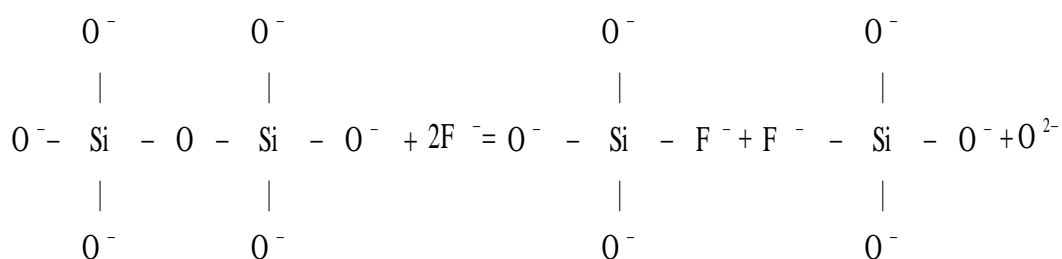


Рисунок – 2.10. Разрушение мостиковых связей Si-O-Si ионами фтора

В шлаках с невысоким содержанием SiO_2 имеются простые кремнекислородные анионы SiO_4^{4-} , поэтому реакция не происходит и появление анионов F^- приводит к уменьшению ионной доли свободных анионов O^{2-} , а следовательно, активности MeO .

2.3 Расчет физико-химических свойств оксидных расплавов с помощью полимерной модели

Представленная полимерная модель разработана на кафедре «Теория металлургических процессов» УрФУ. Подробные теоретические выкладки представлены в учебном пособии «Полимерная природа расплавленных шлаков».

Первым кто начал изучение расплавленных силикатов с точки зрения полиионных жидкостей, содержащих кремнекислородные анионы, находящиеся в химическом равновесии между собой и анионами кислорода, был О.А. Есин. Это предположение легло в основу различных полимерных моделей на основе силикатных расплавов.

Константу равновесия реакции полимеризации можно выразить через число молей O^{2-} , O° и O^{-} , приходящихся на моль бинарного силикатного расплава $MeO-SiO_2$ ($n_{MeO} + n_{SiO_2} = 1$)

$$K_{II} = \frac{n_{O^{2-}} \cdot n_{O^{\circ}}}{n_{O^{-}}^2} \quad (2.19)$$

В одном моле такого расплава число всех связей кремния с кислородом равно $4N_{SiO_2}$, где N_{SiO_2} – мольная доля SiO_2 , из них на каждый мостиковый кислород приходится по две, а на концевой – по одной связи [51]. Таким образом согласно балансу связей возможно следующее уравнение (2.20) рисунок 2.11:

$$4N_{SiO_2} = 2n_{O^{\circ}} + n_{O^{-}} \quad (2.20)$$

или

$$n_{O^{\circ}} = \frac{4N_{SiO_2} - n_{O^{-}}}{2} = 2N_{SiO_2} - \frac{n_{O^{-}}}{2} \quad (2.21)$$

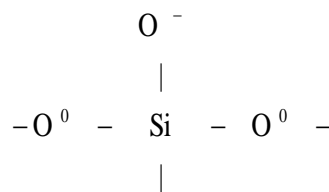


Рисунок – 2.11. Из трех атомов кислорода приходящегося на моль бинарного силикатного расплава два находятся на мостиковой связи и один на концевой

При расчете констант полимеризации K_{II} , необходимо учитывать кислород внесенный MeO , т.к. анионы O^{2-} частично остаются свободными, а частично захватываются в состав комплексных анионов, тогда согласно

материальному балансу и с учетом равновесия (2.8) получаем следующее уравнение:

$$N_{MeO} = 1 - N_{SiO_2} = n_{O^{2-}} + \frac{n_{O^-}}{2} \quad (2.22)$$

или

$$n_{O^{2-}} = \left(1 - N_{SiO_2}\right) - \frac{n_{O^-}}{2} \quad (2.23)$$

Константу полимеризации, с учетом уравнений (2.21) и (2.23) можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_{II} = \frac{\left(2N_{SiO_2} - \frac{n_{O^-}}{2}\right) \left(1 - N_{SiO_2} - \frac{n_{O^-}}{2}\right)}{n_{O^-}^2} \quad (2.24)$$

При известном значении K_{II} из представленных выше уравнений (2.24), (2.21) и (2.23) можно рассчитать значения n_{O^0} , n_{O^-} , $n_{O^{2-}}$ при каждом заданном значении N_{SiO_2} , а также ионную долю «свободных» анионов кислорода

$$N_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{n_{O^{2-}} + n_{O^-} + n_{O^0}} = \frac{\left(1 - N_{SiO_2}\right) - \frac{n_{O^-}}{2}}{1 + N_{SiO_2}} \quad (2.25)$$

Линейные цепочки полисиликатных анионов образуются путем полимеризации псевдобифункциональных мономеров SiO_4^{4-} , т.е. ионов SiO_4^{4-} , у которых только два из четырех концевых атомов кислорода O^- могут вступать в реакцию полимеризации (2.8), то есть предполагается функциональность $f = 2$. В случае учета разветвленных цепочек мономер SiO_4^{4-} считается четырехфункциональным $f = 4$, т.е. предполагается, что все четыре концевых атома кислорода O^- в любом ионе SiO_4^{4-} могут вступать в реакцию полимеризации (2.8). Другими словами, принимается, что все концевые атомы кислорода обладают одинаковой реакционной способностью [51]. В полимерной модели предложенной В.К. Новиковым и В.Н. Невидимовым считаются позволительными все конфигурации цепочечных анионов, но не учитывается реакции между двумя концевыми атомами кислорода одного и того же иона с образованием кольцевых структур.

При небольшом содержании SiO_2 в шлаке менее 50%, образуются только линейные цепочки, в которых ионы SiO_4^{4-} имеют только два из четырех

концевых атомов кислорода O^- , вступающих в реакцию полимеризации (2.8), т.е. принимаем функциональность $f=2$. В данных условиях шлакового расплава $N_{O^{2-}}$ и K_{II} можно вычислить по следующим формулам [55]:

$$N_{O^{2-}} = \frac{1-3N_{SiO_2}+aN_{SiO_2}}{1-2N_{SiO_2}} \quad (2.26)$$

$$K_{II} = \frac{aN_{SiO_2}}{(1-a) \cdot (1-N_{O^{2-}})}, \quad (2.27)$$

где a – степень полимеризации.

Степень полимеризации равна доле функциональных (реакционноспособных) концевых атомов кислорода O^- , находящихся в полностью деполимеризованном расплаве (в расплаве с разобращенными мономерами, вступившим в реакцию полимеризации) [51].

В представленной полимерной модели, так же, как и в теории совершенных ионных растворов, принимают активность MeO в расплаве равной произведению ионных долей металла и «свободного» кислорода.

$$a_{MeO} = (N_{Me^{2+}}) \cdot N_{O^-} \quad (2.28)$$

За стандартное состояние принимается – чистый жидкий (переохлажденный) стехиометрический оксид при температуре расплава.

В бинарном расплаве $MeO-SiO_2$ катионная доля $N_{Me^{2+}}=1$, поэтому можно считать следующее выражение верным:

$$a_{MeO} = N_{O^{2-}} \quad (2.29)$$

Полимерная модель, разработанная на кафедре «Теория металлургических процессов» УрФУ, позволяет рассчитать структурные и термодинамические характеристики бинарных силикатных расплавов и применить полученные данные на многокомпонентные оксидные расплавы, содержащие различные элементы комплексобразователи.

В рамках представленной модели были получены уравнения для расчета анионной доли «свободных анионов» кислорода $N_{O^{2-}}$:

$$N_{O^{2-}} = \frac{1-3N_{SiO_2}+2aN_{SiO_2}}{1-2N_{SiO_2}+aN_{SiO_2}} \quad (2.30)$$

$$K_{II} = \frac{a(1-3N_{SiO_2}+2aN_{SiO_2})}{N_{SiO_2} \cdot (1-a)^2} \quad (2.31)$$

Из представленных выражений (2.30) и (2.31) видно, что при известном значении константы равновесия полимеризации K_{II} , можно найти, a – степень полимеризации при заданном N_{SiO_2} в дальнейшем, подставляя a – в уравнение (2.12), можно определить $N_{O^{2-}}$.

Значения констант полимеризации для ряда бинарных силикатных расплавов $MeO-SiO_2$, найденных экспериментально, а также другие необходимые для расчетов показатели представлены в таблице 2.1 [51].

Таблица 2.1 – Температуры, теплоты плавления MeO , тепловой эффект реакции полимеризации в системе $MeO - SiO_2$ и константа полимеризации в бинарных оксидных расплавах при 1873К

Оксид	$T_{пл.}$	$\Delta H_{пл.}$	$\Delta H_{пл.}$	$K_{II, MeO-SiO_2}$	$K_{II, MeO-Al_2O_3}$	$K_{II, MeO-Fe_2O_3}$	$K_{II, MeO-P_2O_5}$
	$^{\circ} K$	Дж/моль	Дж/моль				
CaO	2888	79549	76200	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$	0,012	$0,20 \cdot 10^{-2}$
MgO	3098	77456	76200	0,025	0,055	0,045	0,025
MnO	2148	54368	13200	0,19	0,30	0,14	0,19
FeO	1651	33980	13200	1,0	1,0	0,28	0,80
Na_2O				$0,79 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-6}$	$0,79 \cdot 10^{-6}$
K_2O				$0,30 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{-6}$

При расчетах выше представленных формул необходимо учитывать, что в реакциях полимеризации участвуют, не только оксиды на основе аниона SiO_4^{4-} , а также оксидов, образующих тетраэдрические соединения $PO_{5/2}$, Fe_2O_3 , а также Al_2O_3 . Однако, возможно для расчета влияния глинозема на образование полимерных цепочек необходимо внести поправку, т.к. по

последним исследованиям [53], Al_2O_3 может являться как основным оксидом, так и кислотным, при его содержании в шлаке до 18% он является основным, при содержании более 30 % кислым, в интервале от 18 до 30 % нет ярко выраженных свойств ни основного ни кислого характера.

Учитывая последние исследования формулы (2.30 и 2.31), можно представить в следующем виде [51, 52]:

Константа полимеризации уравнении (2.32):

$$K_{II} = \frac{\alpha(1-3N_{SAF}-2,5N_{PO_{5/2}}+2\alpha N_{SAF}+1,5\alpha N_{PO_{5/2}})}{(1-\sum_{j=1}^k N_j)(1-\alpha)^2}, \quad (2.32)$$

где N_{SAF} – сумма мольных долей оксидов SiO_2 , Al_2O_3 (учитывается если содержание в шлаке более 30%), Fe_2O_3 ;

$N_{PO_{5/2}}$ – мольная доля $PO_{5/2}$.

Уравнение (2.14) позволяет рассчитать степень полимеризации – а. Известное значение, а позволяет рассчитать ионную долю «свободных» анионов кислорода $N_{O^{2-}}$ из следующего уравнения [55]:

$$N_{O^{2-}} = \frac{1-3N_{SAF}-2,5N_{PO_{5/2}}+2\alpha N_{SAF}+1,5\alpha N_{PO_{5/2}}}{1-2N_{SAF}-1,5N_{PO_{5/2}}+\alpha N_{SAF}+0,5\alpha N_{PO_{5/2}}} \quad (2.33)$$

Рассчитанные значения а, $N_{O^{2-}}$ и данные таблицы позволяют определить активность a_j основных оксидов MeO [51]:

$$\ln a_j = \ln(N_{O^{2-}} \cdot N_{Me}) + (1-\alpha) / \left(\sum_{j=1}^k N_j \right)^2 \cdot \sum_{m=1}^k N_m \cdot \ln \left[\left(\frac{K_{II,j-SiO_2}}{K_{II,m-SiO_2}} \right)^{N_{SiO_2}} \left(\frac{K_{II,j-Al_2O_3}}{K_{II,m-Al_2O_3}} \right)^{N_{Al_2O_3}} \left(\frac{K_{II,j-Fe_2O_3}}{K_{II,m-Fe_2O_3}} \right)^{N_{Fe_2O_3}} \left(\frac{K_{II,j-PO_{5/2}}}{K_{II,m-PO_{5/2}}} \right)^{N_{PO_{5/2}}} \right], \quad (2.34)$$

где N_{Me} – катионная доля металла, входящего в основной оксид:

$$N_{Me} = \frac{n_{MeO}}{\sum_{j=1}^{k-1} n_j}, \quad (2.35)$$

где n_{MeO} и n_j – число молей оксида MeO и остальных основных оксидов в 100 г. расплава.

2.4 Расчет физико – химических свойств шлака

Для исследований рафинирующих свойств шлака необходимы фактические данные:

- химический состав полупродукта,
- экспресс анализ стали на повалке конвертера,
- химический состав конвертерных шлаков,
- шлакообразующие материалы, отдаваемые на плавку в конвертере,
- вес заваливаемого стального лома и заливаемого чугуна,
- вес сливаемой стали в сталеразливочном ковше,

Исследовались производственные данные 83217 плавок конверторного цеха №1 АО «ЕВРАЗ НТМК» по выплавке стали за 2016 – 2018 года.

В объем данных входит:

1. Дата выплавки стали.
2. Процесс выплавки стали (моно/дуплекс).
3. Марка стали.
4. Химический состав (C, Mn, Si, P, S, V) чугуна/полупродукта.
5. Температура чугуна/полупродукта.
6. Расход материалов на выплавку:
 - Вес заливаемого чугуна в конвертер,
 - Вес заваливаемого металлического лома в конвертер,
 - Марганецсодержащий агломерат,
 - Доломит,
 - Известь,
 - Флюс, обожженный магнезиально известковый,
 - Обоженная кремнеземисто содержащая добавка,
 - Раздувные.
7. Расход кислорода на продувку.
8. Признак додувки.

9. Химический состав (C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, V, N) металла на повалке.

10. Компонентный состав (CaO, SiO₂, V₂O₅, TiO₂, MnO, MgO, FeO, Al₂O₃, S, P) стального шлака.

11. Вес годного металла.

Из данного массива данных были исключены плавки, с додувкой и моно-процесс.

Отбор пробы металла и шлака на химический анализ, а также измерение температуры металла обычно производят в конце продувки с помощью специального зонда или, повернув (повалив) конвертер в горизонтальное положение, с помощью ручных пробоотборников и термопар. Основная цель этой операции – определить содержание углерода и температуру металла. При нормально проведенной продувке эти параметры должны находиться в заданных пределах, устанавливаемых с учетом марки выплавляемой, стали и способа ее разливки. Возможны случаи окончания продувки при значениях одного или нескольких параметров, не соответствующих заданным. Тогда необходимо принимать меры по корректировке того или иного параметра, учитывая характер отклонения от нормы. Чаще всего встречаются отклонения по температуре или по содержанию углерода в металле, тогда, основными мерами, принимаемыми для устранения ненормальностей, обнаруженных после первой повалки конвертера, являются додувка, науглероживание металла в ковше и охлаждение его в конвертере или ковше. Додувка является отклонением от нормальной технологии, поскольку она приводит к снижению качества стали, увеличению продолжительности и ресурсоемкости плавки. Для упрощения ведения продувки в современной практике сознательно идут на получение низкого конечного содержания углерода в металле (0,03-0,05 %) при выплавке большинства марок стали. Естественно, это требует обязательного науглероживания в ковше. Снижение качества стали при додувке прежде всего связано с повышением содержания азота в металле (на 0,001-0,003 %) вследствие попадания в конвертер большого количества

воздуха (азота) в перерыве между продувками. Кроме того, при додувке возможно существенное повышение концентрации кислорода в металле, если выплавляют низкоуглеродистую сталь.

Науглероживание металла можно производить следующими способами: коксиком во время выпуска, но этим способом трудно получить металл с содержанием углерода более 0,20-0,30%; завалкой твердого или заливкой жидкого чугуна на повалке; доливкой жидкого чугуна в сталеразливочный ковш. При производстве высокоуглеродистых сталей (>0,50 %) хорошо зарекомендовала себя технология выпуска металла в ковш, в который предварительно наливают требуемое количество жидкого чугуна, совместно с вводом небольшого количества коксика.

Охлаждение перегретого металла возможно, как в конвертере, так и в ковше. Рациональнее всего охлаждение вести в ковше, поскольку при этом, во-первых, можно более точно регулировать температуру металла перед разливкой, что очень важно при разливке на МНЛЗ; во-вторых, исключается лишняя операция в конвертере.

Наиболее распространенным вариантом охлаждения металла в ковше является опускание на некоторое время крупного куска металла (сляба) в жидкую сталь и продувка ее инертным газом (аргоном). В конвертере охлаждение металла иногда осуществляют присадкой чистого лома или твердого чугуна, а также доломита [14]. На ЕВРАЗ НТМК для охлаждения перегретого металла в конвертере применяют доломит 2-3 тонны на плавку оттают в конце плавки после экспресс анализа химического состава стали [10]. Присадка железорудных материалов (твердых окислителей) в этих целях не рекомендуется, чтобы избежать повышения окисленности металла. После любой корректировки, проведенной в конвертере, снова отбирают пробы металла и шлака, измеряют температуру. Это приводит к дополнительному удлинению плавки (снижению производительности конвертера). Нормальное проведение продувки с достижением на каждой плавке заданных пределов содержания углерода и температуры металла с первой повалки является одним

из важных факторов повышения эффективности конвертерного процесса. Это возможно при использовании автоматизированной системы управления, предусматривающей хотя бы одноразовое измерение указанных параметров плавки незадолго до конца продувки, используя для этой цели специальный зонд. Совершенно другие возможности по регулированию температуры металла открываются при использовании агрегата типа «печь – ковш» в технологической связке с конвертером. Здесь возможен нагрев металла в сталеразливочном ковше, что позволяет заведомо снизить температуру металла на выпуске на 50-80 °С. Это позволяет сократить расход чугуна на плавку на 15-20 кг/т, увеличить срок службы футеровок конвертеров и сталеразливочных ковшей [13].

Полимерная модель не позволяет оценить влияние оксидов ванадия на другие оксиды в шлаке, поэтому производить оценку дефосфорации металла моно – процессом не целесообразно.

Как ясно из изложенного выше, для установления оптимального шлакового режима плавки прежде всего необходимо знать количество неизбежно образующегося шлака, которое является параметром, не поддающимся прямому измерению, но определение его расчетом вполне возможно. Для вывода формулы, позволяющей определять количество образующегося шлака, удобно его компоненты делить на две группы, каждая из которых изменяется по своим законам: оксиды железа и все остальные оксиды.

2.4.1 Теоретический расчет шлаков

Металло-полупродукт по технологическим инструкциям содержит углерод и следы Si, Mn, которые были удалены при первом переделе, при деванадации чугуна, поэтому их влияние на общий прирост оксидов не значителен и учитывать в общий баланс шлака не целесообразно. Химический состав полупродукта представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав полупродукта масс., %

C	Si	Mn	S	P	V
3,014	0,02	0,038	0,021	0,05	0,04

Основную массу шлака образуют оксиды, вносимые шлакообразующими материалами. Для наведения высокоосновного рафинированного шлака в начале плавки в конвертор вводят различные шлакообразующие материалы, состав которых представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав шлакообразующих материалов масс., %

Материалы	Содержание оксидов в материалах, %					
	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
ОКД ¹	2,5	51	1,5	0	0	22,5
Mn-агломерат	4	16,5	1	40	0	0
Известь	94	1,5	0,5	0	0	0
ФОМИ ²	21	4	63	0	8	0
Доломит	33,6	0	18,2	0	0	0
МКФ ³	0	51	31	0	7	0
Алюмошлак	3	5	2	0	3	65
Mn-известняк	35	14	5	15	0	0

Примечания:

1 Обоженная кремнеземисто содержащая добавка.

2 Флюс обожженный магниезально известковый.

3 Материал корундовый для нейтрализации шлак.

Исходя из выше предоставленных расчетов получили средние значения химического состава шлаков, которые представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Среднее значение химического состава шлаков, %

CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
40-60	5-11	5-15	1-4	2-4	15-45

Для расчета рафинирующей способности шлака от его химического состава проведем выборку [56] различного химического состава шлака. Выборка, представленная в таблице 2.5 будет состоять из изменяющихся основных элементов шлака CaO, SiO₂, MgO с шагом 2%, MnO, Al₂O₃ изменять

не будем так как в процентном содержании незначительно, остальное содержание будет составлять FeO.

Таблица 2.5 – Выборка химического состава шлака


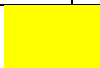
CaO		MgO		SiO ₂		MnO	Al ₂ O ₃	FeO
№ п/п	%	№ п/п	%	№ п/п	%	%	%	%
1.	40-42	1.	5 – 7	1.	5 – 7	1-4	2-4	15-45
2.	42-44	2.	7 – 9	2.	7 – 9			
3.	44-46	3.	9-11	3.	9-11			
4.	46 – 48	4.	11-13					
5.	48 – 50	5.	13-15					
6.	50 – 52							
7.	52 – 54							
8.	54 – 56							
9.	56 – 58							
10.	58-60							

Обработав весь массив данных, получили 114 экспериментов.

В таблице 2.6 представлена информация о наличии или отсутствие плавок в предоставленных производственных данных.

Таблица 2.6 – Наличие или отсутствие плавков в экспериментах

№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента		
1	1	1	2	1	1	3	1	1	4	1	1	5	1	1
1	1	2	2	1	2	3	1	2	4	1	2	5	1	2
1	1	3	2	1	3	3	1	3	4	1	3	5	1	3
1	1	4	2	1	4	3	1	4	4	1	4	5	1	4
1	1	5	2	1	5	3	1	5	4	1	5	5	1	5
1	2	1	2	2	1	3	2	1	4	2	1	5	2	1
1	2	2	2	2	2	3	2	2	4	2	2	5	2	2
1	2	3	2	2	3	3	2	3	4	2	3	5	2	3
1	2	4	2	2	4	3	2	4	4	2	4	5	2	4
1	2	5	2	2	5	3	2	5	4	2	5	5	2	5
1	3	1	2	3	1	3	3	1	4	3	1	5	3	1
1	3	2	2	3	2	3	3	2	4	3	2	5	3	2
1	3	3	2	3	3	3	3	3	4	3	3	5	3	3
1	3	4	2	3	4	3	3	4	4	3	4	5	3	4
1	3	5	2	3	5	3	3	5	4	3	5	5	3	5
№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента			№ эксперимента		
6	1	1	7	1	1	8	1	1	9	1	1	10	1	1
6	1	2	7	1	2	8	1	2	9	1	2	10	1	2
6	1	3	7	1	3	8	1	3	9	1	3	10	1	3
6	1	4	7	1	4	8	1	4	9	1	4	10	1	4
6	1	5	7	1	5	8	1	5	9	1	5	10	1	5
6	2	1	7	2	1	8	2	1	9	2	1	10	2	1
6	2	2	7	2	2	8	2	2	9	2	2	10	2	2
6	2	3	7	2	3	8	2	3	9	2	3	10	2	3
6	2	4	7	2	4	8	2	4	9	2	4	10	2	4
6	2	5	7	2	5	8	2	5	9	2	5	10	2	5
6	3	1	7	3	1	8	3	1	9	3	1	10	3	1
6	3	2	7	3	2	8	3	2	9	3	2	10	3	2
6	3	3	7	3	3	8	3	3	9	3	3	10	3	3
6	3	4	7	3	4	8	3	4	9	3	4	10	3	4
6	3	5	7	3	5	8	3	5	9	3	5	10	3	5

 Есть плавки  Нет плавков

Средний химический состав шлака, коэффициенты распределения исследуемых экспериментов и их номера представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Номера экспериментов, коэффициенты распределения и химический состав шлака

№ п/п	№ эксперимента			Коэффициент распределения по полимерной модели, $L_p^{ПМ}$	Коэффициент распределения L_p	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
1	2			3	4	5	6	7	8	8	10
1.	1	1	1	1,486	78,166	41,361	6,002	5,702	1,786	43,034	2,104
2.	2	1	2	1,349	72,178	42,862	6,727	8,560	1,320	38,240	2,282
3.	2	1	3	1,200	69,261	43,078	6,713	10,445	1,336	36,189	2,229
4.	2	1	4	1,270	72,204	42,972	6,569	12,134	1,367	34,762	2,182
5.	2	1	5	1,302	75,666	42,905	6,497	13,848	1,387	33,187	2,160
6.	2	2	1	1,007	50,981	43,766	7,397	5,250	2,548	38,471	2,558
7.	2	2	2	1,007	50,981	43,766	7,397	5,250	2,548	38,471	2,558
8.	2	2	3	1,435	77,450	43,066	7,875	10,404	1,628	34,376	2,642
9.	2	2	4	1,410	77,410	43,065	7,806	12,010	1,662	32,835	2,612
10.	2	2	5	1,485	82,991	43,057	7,822	13,677	1,717	31,097	2,616
11.	2	3	3	1,546	81,530	43,304	9,562	10,624	1,924	31,272	3,307
12.	2	3	4	1,653	86,608	43,107	9,597	12,026	2,034	29,952	3,274
13.	2	3	5	1,645	89,463	43,031	9,840	13,902	2,166	27,706	3,344
14.	3	1	2	1,704	96,096	45,061	6,685	8,375	1,346	36,305	2,221
15.	3	1	3	1,350	77,720	45,105	6,607	10,340	1,378	34,391	2,169
16.	3	1	4	1,258	72,801	44,883	6,644	12,134	1,391	32,742	2,192
17.	3	1	5	1,352	80,340	44,864	6,568	13,838	1,396	31,145	2,172
18.	3	2	1	1,745	87,330	44,849	8,746	5,746	1,830	35,746	3,078
19.	3	2	2	1,432	77,283	44,867	7,711	8,515	1,575	34,701	2,624
20.	3	2	3	1,469	80,041	44,979	7,938	10,416	1,660	32,351	2,647
21.	3	2	4	1,480	81,759	45,014	7,966	12,082	1,684	30,584	2,660
22.	3	2	5	1,517	86,016	45,039	7,937	13,707	1,698	28,950	2,656
23.	3	3	3	1,551	82,057	45,216	9,472	10,333	1,919	29,782	3,268
24.	3	3	4	1,853	100,483	45,072	9,600	12,053	2,025	27,975	3,265
25.	3	3	5	1,608	88,323	45,091	9,900	13,811	2,158	25,670	3,359

Продолжение таблицы – 2.7

1	2			3	4	5	6	7	8	8	10
26.	4	1	3	1,310	76,559	47,062	6,648	10,323	1,436	32,356	2,164
27.	4	1	4	1,326	76,837	46,908	6,687	11,944	1,428	30,831	2,188
28.	4	1	5	1,324	79,741	46,870	6,605	13,922	1,377	29,029	2,180
29.	4	2	2	1,628	87,138	46,762	7,796	8,226	1,755	32,818	2,637
30.	4	2	3	1,516	82,416	47,027	8,113	10,433	1,698	30,019	2,702
31.	4	2	4	1,483	82,449	46,958	8,138	12,030	1,715	28,435	2,712
32.	4	2	5	1,515	86,491	47,070	8,078	13,763	1,732	26,650	2,693
33.	4	3	2	1,816	92,350	46,680	9,467	8,606	1,837	30,094	3,309
34.	4	3	3	1,521	80,914	46,954	9,533	10,388	1,944	27,895	3,278
35.	4	3	4	1,576	84,523	47,123	9,622	12,136	2,003	25,846	3,261
36.	4	3	5	1,579	86,309	47,165	9,792	13,810	2,101	23,807	3,313
37.	5	1	1	1,114	59,359	48,453	6,800	6,786	2,686	33,260	2,011
38.	5	1	2	1,715	92,485	48,583	6,778	8,695	1,460	32,299	2,178
39.	5	1	3	1,482	84,082	48,907	6,649	10,262	1,468	30,556	2,147
40.	5	1	4	1,350	78,570	48,885	6,669	12,063	1,377	28,820	2,173
41.	5	1	5	1,498	90,532	48,882	6,690	14,037	1,451	26,742	2,182
42.	5	2	2	1,604	93,770	48,921	7,805	8,380	1,659	30,555	2,672
43.	5	2	3	1,808	98,032	49,002	8,101	10,366	1,700	28,139	2,684
44.	5	2	4	1,526	84,805	49,009	8,289	12,116	1,749	26,079	2,748
45.	5	2	5	1,508	85,130	49,023	8,329	13,905	1,772	24,186	2,771
46.	5	3	2	1,941	101,146	48,889	9,454	8,533	2,051	27,804	3,262
47.	5	3	3	1,588	85,089	49,055	9,535	10,481	1,960	25,707	3,254
48.	5	3	4	1,534	82,319	49,106	9,697	12,277	2,022	23,614	3,275
49.	5	3	5	1,485	81,832	49,149	9,708	13,692	2,052	22,118	3,269
50.	6	1	2	1,758	96,649	50,940	6,347	8,855	1,212	30,593	2,045
51.	6	1	3	1,639	92,953	50,992	6,655	10,350	1,417	28,430	2,146
52.	6	1	4	1,520	90,517	51,040	6,733	11,918	1,469	26,662	2,165
53.	6	1	5	1,415	87,618	50,949	6,773	13,882	1,368	24,803	2,210
54.	6	2	1	2,093	108,011	51,577	8,438	5,751	1,647	29,654	2,929
55.	6	2	2	1,437	78,201	50,869	7,970	8,113	1,612	28,747	2,683
56.	6	2	3	1,519	84,875	50,877	8,111	10,391	1,734	26,210	2,668

Продолжение таблицы – 2.7

1	2			3	4	5	6	7	8	8	10
57.	6	2	4	1,532	85,671	51,011	8,426	12,171	1,749	23,839	2,793
58.	6	2	5	1,415	80,632	50,967	8,387	13,920	1,769	22,162	2,781
59.	6	3	1	1,772	91,839	51,511	9,671	6,433	1,867	27,096	3,417
60.	6	3	2	2,107	107,978	51,377	9,246	7,844	1,928	26,348	3,249
61.	6	3	3	1,580	83,959	50,912	9,539	10,562	1,943	23,791	3,245
62.	6	3	4	1,471	79,979	51,032	9,613	12,237	1,988	21,887	3,233
63.	6	3	5	1,381	76,014	50,963	9,677	13,690	2,010	20,405	3,244
64.	7	1	2	1,663	93,612	53,754	6,652	8,633	1,326	27,489	2,138
65.	7	1	3	1,563	90,704	53,118	6,726	10,338	1,435	26,224	2,148
66.	7	1	4	1,689	97,306	53,072	6,645	11,788	1,446	24,908	2,128
67.	7	1	5	1,335	86,454	52,950	6,779	14,046	1,537	22,503	2,169
68.	7	2	1	1,252	63,542	53,338	8,718	5,554	2,307	27,155	2,925
69.	7	2	2	1,480	83,630	52,868	7,718	8,185	1,981	26,763	2,479
70.	7	2	3	1,560	89,175	52,968	7,982	10,437	1,725	24,272	2,607
71.	7	2	4	1,442	81,661	52,920	8,392	12,113	1,739	22,062	2,763
72.	7	2	5	1,338	77,381	52,810	8,385	13,802	1,736	20,481	2,773
73.	7	3	2	1,522	78,873	53,315	9,495	8,608	2,065	23,277	3,234
74.	7	3	3	1,510	82,484	53,031	9,693	10,323	2,073	21,586	3,286
75.	7	3	4	1,375	75,433	52,880	9,604	12,210	1,938	20,132	3,227
76.	7	3	5	1,291	71,379	52,801	9,670	13,664	1,934	18,669	3,250
77.	8	1	3	1,583	91,315	54,836	6,784	10,437	1,482	24,297	2,155
78.	8	1	4	1,652	99,656	54,738	6,811	11,827	1,532	22,911	2,168
79.	8	1	5	1,376	85,857	54,661	6,644	13,695	1,397	21,441	2,146
80.	8	2	1	2,096	113,185	55,285	8,575	5,931	2,036	25,064	3,098
81.	8	2	2	1,613	89,891	54,998	8,115	8,561	1,618	23,999	2,703
82.	8	2	3	1,553	88,066	55,042	8,002	10,320	1,685	22,333	2,610
83.	8	2	4	1,336	77,680	54,840	8,340	12,023	1,679	20,362	2,746
84.	8	2	5	1,179	69,425	54,792	8,274	13,876	1,664	18,668	2,714
85.	8	3	1	1,705	87,363	55,292	10,121	6,042	2,014	22,915	3,611
86.	8	3	2	1,538	80,966	55,170	9,985	8,091	1,957	21,310	3,482
87.	8	3	3	1,561	85,548	54,935	9,860	10,355	1,940	19,530	3,372

Окончание таблицы – 2.7

1	2			3	4	5	6	7	8	8	10
88.	8	3	4	1,259	69,579	54,911	9,703	12,238	1,817	18,041	3,281
89.	8	3	5	1,255	70,427	54,891	9,561	13,645	1,751	16,896	3,243
90.	9	1	2	1,493	83,792	57,274	6,722	8,396	1,626	23,885	2,090
91.	9	1	3	1,486	87,566	56,964	6,785	10,530	1,378	22,168	2,165
92.	9	1	4	1,488	90,596	56,974	6,684	11,898	1,397	20,910	2,125
93.	9	1	5	1,263	73,166	57,097	6,846	14,890	1,572	17,503	2,076
94.	9	2	2	1,815	100,376	56,869	7,934	8,336	1,808	22,467	2,578
95.	9	2	3	1,543	87,422	56,962	8,034	10,058	1,644	20,671	2,623
96.	9	2	4	1,332	80,230	56,973	8,217	12,044	1,566	18,483	2,707
97.	9	2	5	1,197	70,576	56,848	8,401	13,865	1,577	16,517	2,778
98.	9	3	1	2,790	139,056	56,211	10,313	5,825	2,410	21,562	3,673
99.	9	3	2	1,482	79,323	56,870	9,964	7,929	2,079	19,720	3,432
100.	9	3	3	1,327	74,270	57,013	9,789	10,257	1,779	17,793	3,360
101.	9	3	4	1,338	75,759	56,910	9,762	12,020	1,579	16,369	3,351
102.	9	3	5	1,187	66,033	56,691	9,414	13,456	1,506	15,690	3,231
103.	10	1	2	1,288	77,264	59,267	6,880	8,664	1,477	21,524	2,181
104.	10	1	3	1,381	79,655	58,557	6,778	9,822	1,363	21,344	2,127
105.	10	1	4	1,623	96,873	58,817	6,685	11,750	1,340	19,282	2,114
106.	10	1	5	1,161	68,782	59,430	6,640	14,143	1,387	16,243	2,139
107.	10	2	2	1,253	69,985	59,239	7,950	8,362	1,527	20,251	2,663
108.	10	2	3	1,312	77,241	59,061	8,254	10,305	1,563	18,096	2,712
109.	10	2	4	1,226	74,134	58,997	8,339	12,072	1,485	16,332	2,763
110.	10	2	5	1,277	76,042	58,851	8,007	13,561	1,345	15,573	2,650
111.	10	3	2	1,399	79,464	59,244	9,882	8,472	1,749	17,198	3,449
112.	10	3	3	1,407	78,139	59,100	9,911	10,455	1,308	15,740	3,478
113.	10	3	4	1,283	73,072	58,721	9,565	11,633	1,272	15,470	3,329
114.	10	3	5	1,231	69,442	58,147	9,080	13,297	1,193	15,106	3,165

При повышении MgO способность дефосфорации металла снижается. При увеличении CaO на 50 % способность дефосфорации металла снижается несмотря на то, что CaO является основным оксидом полного его растворения не происходит, что приводит к гетерогенезации шлака и снижению рафинирующих свойств, что представлено на рисунке 2.11, связано с наличием не растворенных частиц извести в шлаке. Зависимость рафинирующих свойств шлака, коэффициента распределения содержания фосфора от CaO представлена на рисунке 2.11.

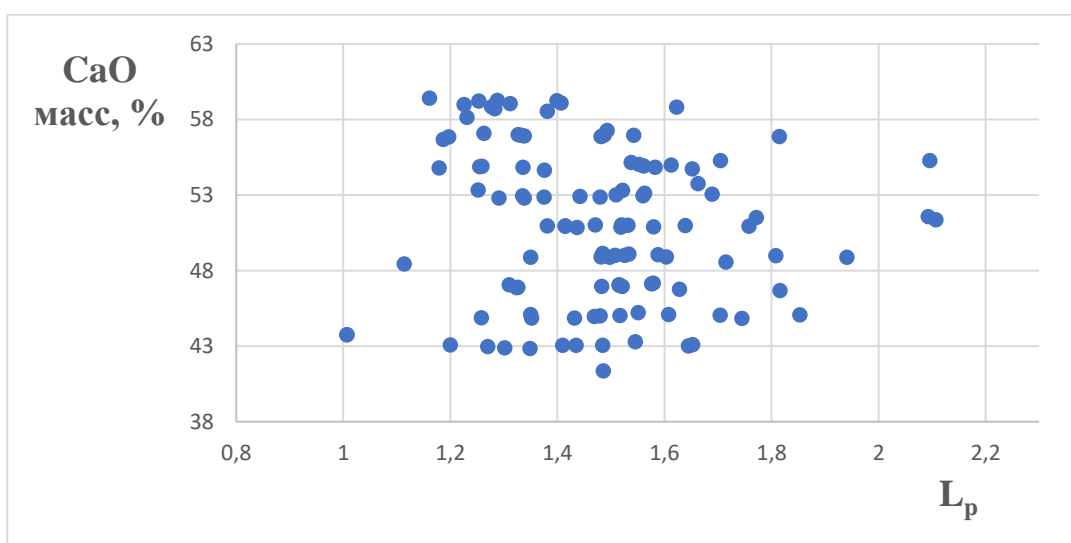


Рисунок – 2.11. Зависимость рафинирующих свойств шлака от CaO

Таким образом видно, что значимые оксиды, при увеличении FeO и MnO в шлаках способность дефосфорации металла увеличивается, данные оксиды являются основными, дополнительно FeO разжижают известью CaO чем способствуют гомогенизации шлака и повышению рафинирующих свойств. Зависимость рафинирующих свойств шлака, коэффициента распределения содержания фосфора от FeO представлена на рисунке 2.12.

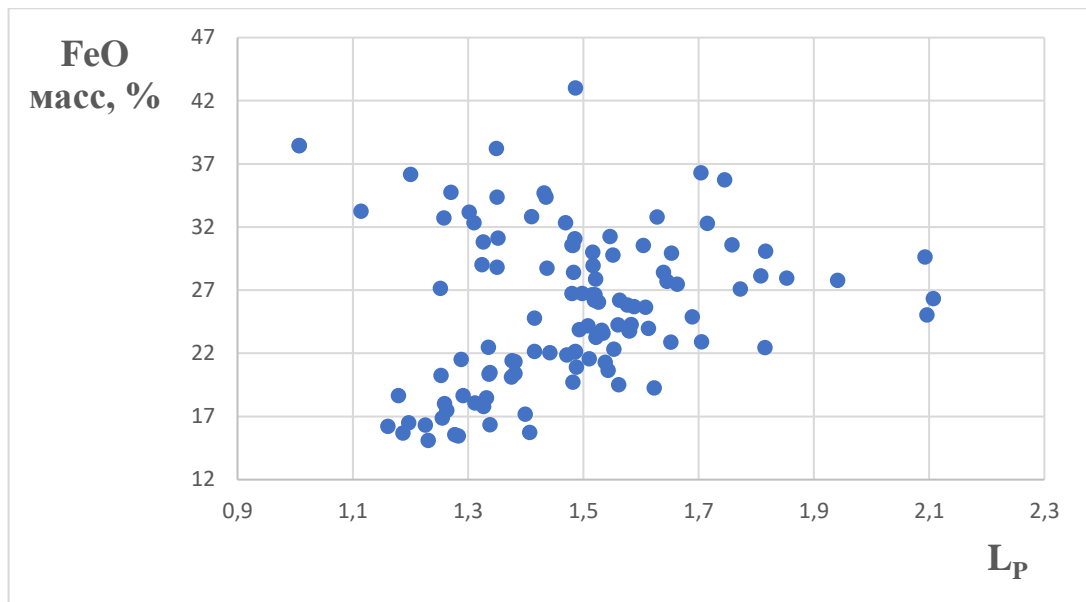


Рисунок – 2.12. Зависимость рафинирующих свойств шлака от FeO

Наличие повышенной концентрации оксида FeO способствует разжижению извести CaO, тем самым шлак становится гомогенным и повышаются рафинирующие свойства.

3 ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ

Эффективность передела фосфористого чугуна во многом определяется правильно организованным шлаковым режимом конвертерной плавки [17]. Интенсификация шлакообразования на ранних стадиях продувки позволяет улучшить основные технико-экономические показатели процесса, в частности сократить расход извести на плавку, улучшить тепловой баланс, уменьшить количество неорганизованных выбросов в атмосферу и увеличить выход годной стали. Однако анализ результатов многочисленных исследований, посвященных изучению особенностей шлакообразования в кислородных конвертерах, показал, что интенсификация этого процесса во многом затруднена вследствие низкой скорости растворения извести.

Механизм шлакообразования применительно к процессам выплавки стали достаточно хорошо изучен и подробно описан в технической литературе [32, 33, 34, 35-46]. Формирования жидкого гомогенного шлака представляет собой процесс, заключающийся в растворении твердых шлакообразующих материалов, например извести, в первичном шлаке. Как и любая гетерогенная реакция, растворение извести представляет собой сложный многостадийный процесс, в котором можно выделить три основные стадии:

- подвод жидкой фазы шлака к зоне реакции через диффузионный пограничный слой и миграция жидкой фазы по порам внутрь куска извести,
- акт химического взаимодействия CaO извести с отдельными компонентами шлака, обладающими высокой активностью по отношению к оксиду кальция (FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 и др.),
- отвод образовавшихся продуктов реакции через диффузионный пограничный слой в объем жидкой фазы. Из формулы (3.1) следует, что с повышением температуры системы возрастает константа скорости химического взаимодействия и, как следствие, растет скорость химической реакции.

$$K=A \cdot \exp \cdot (-E / R T), \quad (3.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·К;

T – температура, К.

Однако влияние температурного фактора на интенсификацию шлакообразования проявляется не только в увеличении скорости кинетического звена, хотя ряд исследований отмечает [18], что в условиях достаточно высоких температур процесс растворения извести оксидами железа и марганца начинается с образования твердых растворов путем замещения в решетке извести части ионов Ca^{2+} ионами Fe^{2+} и Mn^{2+} , но и косвенно в ускорении массопередачи и повышения концентрационного напора.

При этом высокотемпературное протекание процесса обеспечивает уже по истечении 20-30% основного времени продувки формирования активного шлака, в котором образующиеся монтичеллит, содержание которого в шлаке не превышает 30%, частично перерождается с формированием в шлаке силикофосфата (нагельшмидтита) и RO-фазы, концентрация которых достигает в среднем 40 и 20% соответственно. Формирования у шлаков с повышенной до 1,1 основностью таблице 3.1 и высокими рафинирующими свойствами, косвенным подтверждением которых является присутствие в шлаке больших количеств нагельшмидтита (до 40 мас.%).

Таблица 3.1 – Химический состав исследованных образцов шлака [17, с.84]

Химический состав исследованных образцов шлака										
Вариант технологии	Период рафинирования	Расход извести, т	Содержание компонентов в шлаке, мас. %							Вшл ³
			CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	
С оставлением конечного шлака	0 ¹	4,0	37,9	15,6	18,7	8,3	4,8	3,9	6,3	3,7
	20-30	0,0	19,5	17,0	6,3	21,2	3,1	6,6	19,6	0,7
	50-60	8,0	28,1	13,8	10,5	13,6	3,6	8,1	14,2	1,3
	100	12,0	37,0	24,2	17,1	6,2	2,8	5,0	5,1	3,7
С оставлением конечного шлака и его обработкой O ₂ и CaO	0 ¹	10,0	35,1	20,7	14,2	8,0	3,2	3,8	10,0	2,5
	0 ²		39,3			7,0	2,9	3,7	8,9	3,1
	20-30	0,0	30,5	7,9	3,8	14,7	4,2	8,1	19,9	1,1
	50-60	4,0	39,9	7,0	9,1	8,8	4,9	8,4	12,3	1,9
	100	10,0	35,9	24,5	14,8	6,5	3,7	4,7	5,3	3,6

Примечание

1 конечный шлак предыдущей плавки;

2 конечный шлак предыдущей плавки после обработки O₂ и CaO;

3 Вшл-CaO/(SiO₂+P₂O₅).

Снижение доли монтichelлита и присутствие RO-фазы в совокупности с высокотемпературным протеканием процесса способствует более эффективному усвоению извести.

3.1 Перераспределение оксидов FeO и Fe₂O₃ в конвертерном шлаке

Оксиды железа в шлаке FeO и Fe₂O₃ и их содержание играет двойную роль. Если их содержание выше, то и выше скорость и полнота растворения извести при шлакообразовании. Тем самым происходит более качественное рафинирование металла. Содержание оксидов железа в шлаке должно быть высоким в начале плавки и низким в конце. Максимальный предел содержания оксидов железа в конечном шлаке всегда регламентируется в технологии выплавки стали в конвертерном производстве. При использовании полученных данных можно производить теоретический расчет шлаков для получения высокоокисленных, гидроподвижных, гомогенных шлаков для успешной дефосфорации металла.

Содержание в шлаке СаО напрямую зависит от окисленности шлака, с увеличением основности растёт и содержание $\Sigma \text{FeO} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в шлаке, причем параллельно возрастает абсолютное и относительное количество Fe_2O_3 .

Для более точных расчетов и объективных выводов необходимо произвести расчеты по распределению FeO и Fe_2O_3 в шлаке во время проведения плавки при конвертерном производстве стали.

В институте металлургии Уральского отделения РАН был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) конвертерных шлаков методом количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей. Данные РФА конвертерных шлаков полученные при проведении выплавки стали «дуплекс» процессом представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Фазовый состав конвертерного шлака

Содержание углерода в стали при отборе пробы	Фазовый состав шлака, %							
	MgO	Ca ₂ (Fe ₂ O ₅)	Ca ₃ (SiO ₄)O	Ca(PO ₄)(SiO ₄)	CaFeO ₂	FeO	Fe	Fe ₂ O ₃
Высокий углерод (0,44-0,7)	6,02	26,30	32,94	14,20	15,85	3,71	0,98	0,00
Средний углерод (0,14-0,44)	5,78	28,07	0,00	50,43	0,00	11,59	0,45	3,68
Низкий углерод (0,005-0,14)	11,90	33,05	0,00	37,13	9,96	6,50	1,45	0,00

В графическом виде результаты рентгенофазового анализа конвертерных шлаков методом количественного и качественного определения фазового состава кристаллических образцов представлены на рисунке 3.1.

Таблица 3.3 – Расчет состава и количества конвертерного шлака

Содержание углерода в стали при отборе пробы	Состав шлака, %													
	MgO	Ca ₂ (Fe ₂ O ₅)		Ca ₃ (SiO ₄)O		Ca(PO ₄)(SiO ₄)			CaFeO ₂		Fe ₃ O ₄			
	MgO	2CaO	Fe ₂ O ₃	3CaO	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅ +SiO ₂		CaO	FeO	FeO	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe
Высокий углерод (0,44-0,7)	6,02	10,83	15,47	24,27	8,67	3,08	7,82	3,30	6,93	8,92	3,71	0,00	0,00	0,98
Средний углерод (0,14-0,44)	5,78	11,56	16,51	0,00	0,00	10,95	27,76	11,73	0,00	0,00	11,59	1,14	2,54	0,45
Низкий углерод (0,005-0,14)	11,90	13,61	19,44	0,00	0,00	8,06	20,44	8,63	4,36	5,60	6,50	0,00	0,00	1,45
Атомная масса	40	112	160	168	60	56	142	60	56	72	72	72	160	
	40	272		228		258			128		72	232		

В таблице 3.4 представлен химический анализ исследуемых конвертерных шлаков.

Таблица 3.4 – Химический анализ шлака

Химический анализ шлака										
Содержание углерода в стали при отборе пробы	Состав шлака, %									
	Fe	CaO	P	SiO ₂	V ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO
Высокий углерод (0,44-0,7)	21,40	46,00	0,60	11,90	1,34	0,43	1,18	7,70	2,70	18,80
Средний углерод (0,14-0,44)	22,70	39,50	0,70	13,30	1,74	0,44	1,62	8,00	3,30	20,00
Низкий углерод (0,005-0,14)	28,70	37,50	0,64	9,40	0,93	0,21	1,21	9,60	2,30	25,20

Сделав выборку по оксидам железа присутствующих в конвертерных шлаках из источника [17] таблица 3.1 и количественного состава шлака полученного по результатам РФА таблица 3.3 получили данные, представленные в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Содержание оксидов железа в конвертерных шлаках

№ п/п	FeO	Fe ₂ O ₃	Сумма оксидов Fe
1.	15,6	18,7	34,3
2.	17,0	6,3	23,3
3.	13,8	10,5	24,3
4.	24,2	17,1	41,3
5.	20,7	14,2	34,9
6.	7,9	3,8	11,7
7.	7,0	9,1	16,1
8.	24,5	14,8	39,3
9.	12,63	15,47	28,10
10.	12,73	19,05	31,78
11.	12,10	19,44	31,54

Обработав данные таблицы 3.5, получили зависимость суммы оксидов железа в конвертерном шлаке к Fe_2O_3 результат исследования представлен в виде графика на рисунке 3.2.

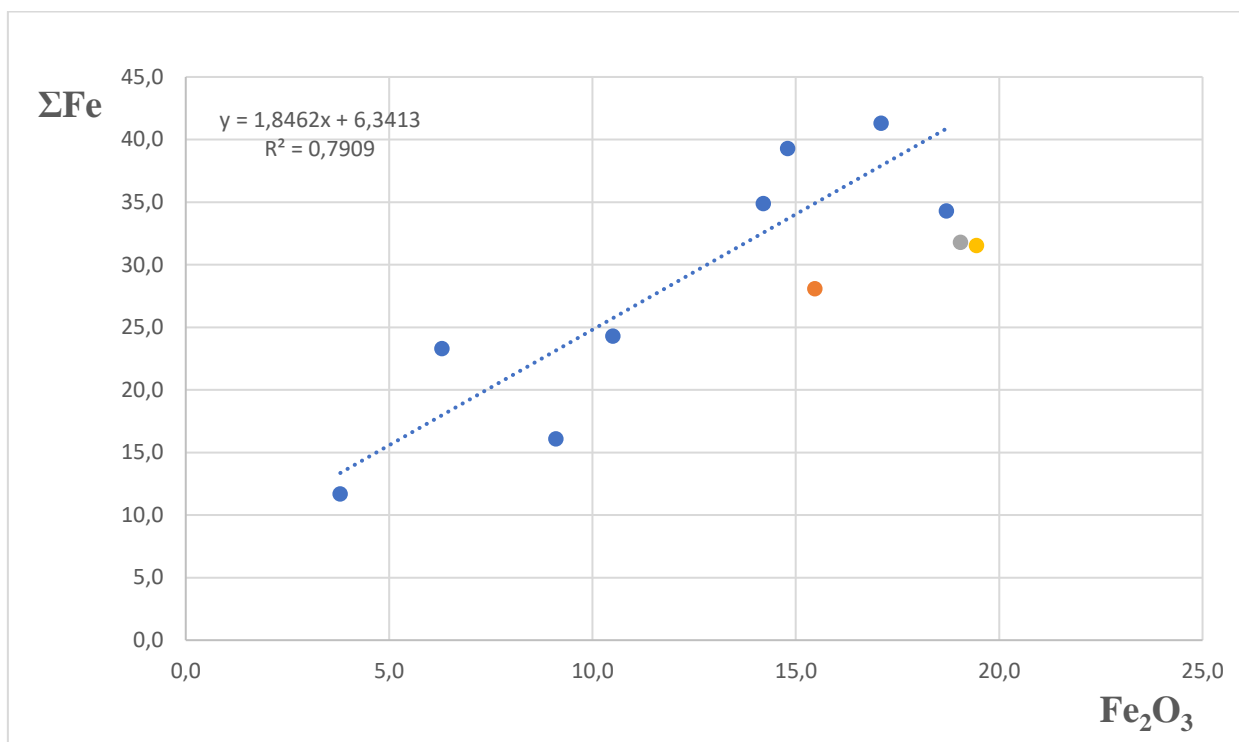


Рисунок – 3.2. Зависимость суммы оксидов железа к Fe_2O_3

Также на основании данных, представленных в таблице 3.5 и графика зависимости суммы оксидов к Fe_2O_3 получили уравнение:

$$y = 1,8462x + 6,3413,$$

где y – сумма оксидов в конвертерном шлаке;

x – Fe_2O_3 .

Данное уравнение дает возможность произвести математический расчет процентного содержания перераспределения FeO и Fe_2O_3 в конвертерном шлаке.

3.2. Распределение фосфора между металлом и шлаком

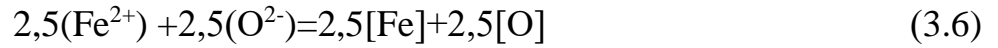
Рассмотрим переход фосфора из металла в шлак:





Из уравнения (3.5) видно, что одним из основных условий удаления фосфора является наличие (FeO) в шлаке [57].

Дополнительно рассмотрим сопутствующую реакцию равновесия кислорода между металлом и шлаком:



Рассмотрим реакции дефосфорации, записанные в общем виде [58]:



Константа равновесия реакции (3.9) будет соответствовать следующему выражению:

$$K_P^{4,7} = \frac{(PO_4^{3-})}{P_{\{O_2\}}^{5/4} \cdot P_{\{P_2\}}^{1/2} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}} \quad (3.10)$$

Универсальной характеристикой поглощающей способности шлака по отношению к иону PO_4^{3-} является фосфатная емкость, предложенная Вагнером [59].

$$C_{(PO_4^{3-})} = \frac{(PO_4^{3-})}{P_{\{O_2\}}^{5/4} \cdot P_{\{P_2\}}^{1/2}} \quad (3.11)$$

$$C_{(PO_4^{3-})} = K_P^{4,7} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2} \quad (3.12)$$

Фосфатная емкость определяется как функция температуры и основности.

Рассмотрим реакцию (3.8), константа которой будет определяться по следующему уравнению:

$$K_{[P]}^{A,6} = \frac{[P] \cdot \gamma_{[P]}}{p_{\{P_2\}}^{1/2}} \quad (3.13)$$

$$p_{\{P_2\}}^{1/2} = \frac{[P] \cdot \gamma_{[P]}}{K_{[P]}^{A,6}} \quad (3.14)$$

Тогда:

$$K_P^{A,7} = \frac{K_{[P]}^{A,6} \cdot (PO_4^{3-})}{[P] \cdot \gamma_{[P]} \cdot p_{\{O_2\}}^{5/4} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}} \quad (3.15)$$

$$K_P^{A,7} = \frac{C_{(PO_4^{3-})}}{a_{(O^{2-})}^{3/2}}, \quad (3.16)$$

$$\frac{C_{(PO_4^{3-})}}{a_{(O^{2-})}^{3/2}} = \frac{K_{[P]}^{A,6} \cdot (PO_4^{3-})}{[P] \cdot \gamma_{[P]} \cdot p_{\{O_2\}}^{5/4} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}} \quad (3.17)$$

Коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком определяется отношением:

$$L_{PO_4^{3-}} = \frac{(PO_4^{3-})}{[P]} \quad (3.18)$$

Упростив уравнение (3.17), совместим его с уравнением (3.18), тогда коэффициент распределения фосфора будет определяться как

$$L_{PO_4^{3-}} = C_{(PO_4^{3-})} \cdot \gamma_{[P]} \cdot p_{\{O_2\}}^{5/4} \cdot \frac{1}{K_{[P]}^{A,6}}, \quad (3.19)$$

где $K_P^{A,7}$ – константа равновесия при температуре 1773 °К соответствует $1,52 \cdot 10^{21}$;

$a_{(O^{2-})}$ – активность кислорода;

$Y_{[P]}$ – коэффициент активности фосфора, при низких концентрациях в расплаве можно принять равным единице;

$K_{[P]}^{4,6}$ – константа равновесия фосфора в металле [60] зависит от температуры и определяется по следующей формуле:

$$\lg K_{[P]}^{4,6} = \frac{7335,53}{T} + 0,503. \quad (3.20)$$

Таким образом, коэффициент распределения фосфора зависит от температуры, основности и окисленного потенциала среды [57].

Теоретически доказано, что существует связь между распределением фосфора в системе «металл - шлак» и оптической основностью данных шлаков. По данным работы [61] взаимосвязь между фосфатной емкостью и оптической основностью определяется следующим уравнением:

$$\lg C_{PO_4^{3-}} = 17,55\Lambda + 5,72, \quad (3.21)$$

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n (X_i \cdot A_i)_{\text{основной}} - \sum_{i=1}^n (X_i \cdot A_i)_{\text{кислый}} + X_{FeO} \cdot Y_{FeO}, \quad (3.22)$$

где Λ – оптическая основность.

Активность кислорода можно определить через оптическую основность, если принять, что $a_{(O^{2-})}$ будет соответствовать наличию свободных анионов в расплаве [57].

3.3 Определения константы равновесия реакции дефосфорации

Данные для теоретического расчета константы равновесия реакции дефосфорации приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Данные для расчета константы равновесия реакции дефосфорации

Т, К	$\lg K_P^{4,7}$	$K_P^{4,7}$	Состав шлака			С, %
			CaO, %	FeO, %	SiO ₂ , %	
1773	21,1830	$1,52 \cdot 10^{21}$	60	20	20	0,1

Активность кислорода можно определить через оптическую основность, если принять, что $a_{(O^{2-})}$ будет соответствовать наличию «свободных» анионов кислорода в расплаве.

Для расчета по формуле (3.22) необходимы данные, предоставленные в таблице 3.6 В данном случае X_i – эквивалентная доля анионов, вносимых данным компонентом, будет соответствовать N_i мольной доле соответствующего оксида в данной системе.

Таблица 3.6 – Данные для расчета оптической основности

Молекула	CaO	FeO	SiO ₂
%, масс	60	20	20
M, (молярная масса) г/моль	56	72	60
m, (масса) г	60	20	20
η_i (количество вещества), моль	60/56	20/72	20/60
N_i	0,6368	0,1651	0,1981
Λ_i	1,0	0,473	0,454

$$\Lambda = N_{CaO} \cdot \Lambda_{CaO} + N_{FeO} \cdot \Lambda_{FeO} - N_{SiO} \cdot \Lambda_{SiO} = 0,6368 \cdot 1,0 + 0,1651 \cdot 0,473 - 0,1981 \cdot 0,454 = 0,6249$$

По формуле (3.12) найдем

$$C_{(PO_4^{3-})} = 1,52 \cdot 10^{21} \cdot (0,6249)^{3/2} = 7,509 \cdot 10^{20}$$

По формуле (3.20) найдем

$$\lg K_{[P]}^{4,6} = \frac{7335,53}{1773} + 0,503 = 4,64$$

или

$$\lg K_{[P]}^{4,6} = 43651,58$$

По формуле (3.8) рассчитаем парциальное давление кислорода, которое будет зависеть от содержания углерода в металле:

$$\frac{1}{2} \{O_2\} = [O]$$

По данным [58] $\lg K_{[O]}$ будет соответствовать

$$\lg K_{[O]} = \lg \frac{[O]}{p_{\{O_2\}}^{1/2}} = \frac{6132}{T} + 0,151.$$

Тогда

$$\frac{1}{2} \lg p_{\{O_2\}}^{1/2} = \lg [O] - \lg K_{[O]}.$$

По данным работы [62] в открытых агрегатах содержание растворенного кислорода в металле зависит от содержания углерода следующим соотношением:

$$[O] = \frac{0,0025}{[C]}$$

Рассчитаем коэффициент распределения фосфора при содержании углерода в металле 0,1%

$$\frac{1}{2} \lg p_{\{O_2\}} = \lg [O] - \lg K_{[O]} = \lg \frac{0,0025}{0,1} - \left(\frac{6132}{T} + 0,151 \right) = -5,212.$$

$$p_{\{O_2\}} = 3,767 \cdot 10^{-11}$$

По формуле (3.19) рассчитаем

$$L_{PO_4^3-} = 7,509 \cdot 10^{20} \cdot 1 \cdot (3,767 \cdot 10^{-11})^{5/4} \cdot \frac{1}{43651,58} = 1605,376,$$

$$L_P = \frac{(P)}{[P]} = L_{PO_4^3-} \cdot \frac{31}{95} = 523,86$$

Таким же образом произвели расчеты с данными 114 экспериментов. Результаты расчетов предоставлены в таблице 3.7, химический состав шлака с учетом твердой фазы оксидов CaO и MgO, расчетный коэффициент распределения фосфора в системе «металл-шлак» исследуемых экспериментов, оптическая основность и параметр взаимодействия FeO.

Таблица 3.7 – Коэффициент распределения, оптическая основность, подбираемый параметр FeO и химический состав шлака

№ п/п	№ эксперимента			L факт	AFeO	<i>l</i>	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	1	1	1	86,72	-0,124	0,342	34,95	6,66	6,33	1,98	25,70	22,05	2,33
2.	2	1	2	81,01	-0,167	0,347	35,39	7,61	9,68	1,49	23,71	19,54	2,58
3.	2	1	3	75,46	-0,176	0,348	35,35	7,83	10,45	1,56	23,36	18,86	2,60
4.	2	1	4	83,79	-0,173	0,353	35,52	7,92	10,40	1,65	23,34	18,55	2,63
5.	2	1	5	90,17	-0,172	0,357	35,66	8,10	10,47	1,73	23,24	18,12	2,69
6.	2	2	1	57,12	-0,165	0,337	37,00	8,29	5,88	2,85	23,61	19,50	2,87
7.	2	2	2	57,12	-0,165	0,337	37,00	8,29	5,88	2,85	23,61	19,50	2,87
8.	2	2	3	85,29	-0,199	0,354	36,79	8,94	10,41	1,85	21,78	17,24	3,00
9.	2	2	4	87,78	-0,200	0,357	36,94	9,14	10,45	1,95	21,65	16,81	3,06
10.	2	2	5	96,64	-0,200	0,362	37,28	9,45	10,45	2,07	21,38	16,21	3,16
11.	2	3	3	85,90	-0,241	0,359	38,65	10,56	10,47	2,12	19,63	14,92	3,65
12.	2	3	4	94,70	-0,242	0,364	38,91	10,83	10,48	2,29	19,36	14,43	3,69
13.	2	3	5	97,92	-0,253	0,370	39,54	11,42	10,49	2,51	18,73	13,43	3,88
14.	3	1	2	106,36	-0,161	0,356	35,68	7,83	9,81	1,58	23,51	19,00	2,60
15.	3	1	3	88,81	-0,173	0,355	35,62	8,00	10,41	1,67	23,26	18,41	2,63
16.	3	1	4	86,35	-0,177	0,356	35,89	8,29	10,47	1,74	23,02	17,85	2,74
17.	3	1	5	97,59	-0,174	0,362	36,11	8,50	10,48	1,81	22,91	17,38	2,81
18.	3	2	1	96,94	-0,173	0,354	38,78	9,71	6,38	2,03	22,00	17,68	3,42
19.	3	2	2	85,54	-0,190	0,353	36,86	8,83	9,75	1,80	22,15	17,60	3,01
20.	3	2	3	90,85	-0,202	0,359	37,17	9,33	10,42	1,95	21,46	16,56	3,11
21.	3	2	4	95,73	-0,204	0,363	37,50	9,66	10,48	2,04	21,17	15,93	3,23
22.	3	2	5	102,69	-0,205	0,368	37,81	9,95	10,49	2,13	20,94	15,35	3,33
23.	3	3	3	89,24	-0,241	0,363	38,86	10,81	10,43	2,19	19,49	14,49	3,73
24.	3	3	4	111,49	-0,240	0,372	39,33	11,24	10,47	2,37	19,04	13,72	3,82
25.	3	3	5	99,64	-0,259	0,375	40,09	11,92	10,45	2,60	18,30	12,60	4,04
26.	4	1	3	89,75	-0,177	0,358	36,00	8,36	10,45	1,81	22,96	17,71	2,72
27.	4	1	4	94,70	-0,177	0,362	36,29	8,66	10,43	1,85	22,75	17,18	2,83
28.	4	1	5	100,40	-0,176	0,367	36,59	8,92	10,46	1,86	22,62	16,60	2,95

Продолжение таблицы – 3.7

1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
29.	4	2	2	100,61	-0,190	0,360	37,22	9,19	9,70	2,07	21,79	16,91	3,11
30.	4	2	3	97,34	-0,207	0,364	37,77	9,88	10,43	2,07	20,94	15,62	3,29
31.	4	2	4	99,21	-0,211	0,368	38,09	10,20	10,50	2,15	20,65	15,00	3,40
32.	4	2	5	107,09	-0,211	0,374	38,45	10,54	10,48	2,26	20,41	14,35	3,51
33.	4	3	2	104,40	-0,228	0,366	39,12	10,81	9,83	2,10	19,67	14,69	3,78
34.	4	3	3	90,84	-0,249	0,367	39,38	11,22	10,44	2,29	19,08	13,73	3,86
35.	4	3	4	98,80	-0,253	0,374	39,86	11,73	10,50	2,44	18,62	12,88	3,97
36.	4	3	5	103,10	-0,261	0,381	40,49	12,31	10,48	2,64	18,03	11,89	4,16
37.	5	1	1	73,44	-0,172	0,351	36,22	8,41	8,40	3,32	23,11	18,04	2,49
38.	5	1	2	115,70	-0,169	0,364	36,08	8,48	10,48	1,83	22,82	17,59	2,73
39.	5	1	3	105,88	-0,173	0,365	36,34	8,67	10,43	1,91	22,74	17,10	2,80
40.	5	1	4	101,52	-0,177	0,367	36,69	9,03	10,46	1,86	22,53	16,48	2,94
41.	5	1	5	119,42	-0,175	0,376	37,13	9,45	10,49	2,05	22,17	15,61	3,08
42.	5	2	2	103,18	-0,199	0,364	37,50	9,55	10,26	2,03	21,34	16,05	3,27
43.	5	2	3	121,97	-0,203	0,374	38,18	10,24	10,45	2,15	20,65	14,93	3,39
44.	5	2	4	106,72	-0,217	0,375	38,75	10,82	10,51	2,28	20,09	13,96	3,59
45.	5	2	5	110,93	-0,221	0,381	39,26	11,29	10,52	2,40	19,68	13,10	3,76
46.	5	3	2	116,62	-0,235	0,373	39,41	11,21	10,12	2,43	19,18	13,78	3,87
47.	5	3	3	99,70	-0,252	0,374	39,86	11,71	10,48	2,41	18,68	12,88	3,99
48.	5	3	4	100,76	-0,261	0,381	40,48	12,31	10,50	2,57	18,10	11,88	4,16
49.	5	3	5	101,63	-0,265	0,387	40,89	12,70	10,50	2,69	17,76	11,18	4,28
50.	6	1	2	128,61	-0,158	0,370	36,02	8,45	10,48	1,61	23,23	17,48	2,72
51.	6	1	3	123,85	-0,169	0,373	36,77	9,11	10,35	1,94	22,53	16,37	2,94
52.	6	1	4	119,58	-0,177	0,376	37,21	9,50	10,52	2,07	22,10	15,54	3,06
53.	6	1	5	118,07	-0,180	0,380	37,76	9,97	10,49	2,01	21,79	14,72	3,25
54.	6	2	1	135,07	-0,173	0,372	39,45	10,55	7,19	2,06	21,29	15,79	3,66
55.	6	2	2	95,45	-0,207	0,366	38,03	10,05	10,23	2,03	20,95	15,31	3,38
56.	6	2	3	106,38	-0,214	0,375	38,61	10,66	10,50	2,28	20,30	14,14	3,51

Продолжение таблицы – 3.7

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
57.	6	2	4	106,38	-0,214	0,345	38,61	10,66	10,50	2,28	20,30	14,14	3,51
58.	6	2	5	109,01	-0,228	0,388	39,87	11,86	10,51	2,50	19,21	12,11	3,93
59.	6	3	1	108,10	-0,222	0,372	40,79	11,81	7,86	2,28	19,36	13,73	4,17
60.	6	3	2	133,71	-0,226	0,379	39,80	11,45	9,71	2,39	19,21	13,42	4,02
61.	6	3	3	103,86	-0,256	0,381	40,32	12,18	10,51	2,48	18,30	12,07	4,14
62.	6	3	4	101,40	-0,265	0,387	41,01	12,71	10,44	2,63	17,80	11,13	4,27
63.	6	3	5	99,11	-0,268	0,393	41,41	13,18	10,45	2,74	17,42	10,38	4,42
64.	7	1	2	127,39	-0,170	0,375	36,98	9,29	10,48	1,85	22,40	16,00	2,99
65.	7	1	3	123,80	-0,175	0,378	37,33	9,61	10,48	2,05	22,08	15,39	3,07
66.	7	1	4	140,44	-0,169	0,384	37,43	9,85	10,52	2,14	22,01	14,90	3,15
67.	7	1	5	118,09	-0,183	0,388	38,22	10,53	10,52	2,39	21,37	13,60	3,37
68.	7	2	1	81,71	-0,208	0,364	40,00	11,21	7,14	2,97	20,42	14,50	3,76
69.	7	2	2	104,44	-0,206	0,372	37,96	10,22	10,47	2,62	20,79	14,65	3,28
70.	7	2	3	115,96	-0,211	0,382	38,95	11,03	10,50	2,38	20,12	13,42	3,60
71.	7	2	4	110,49	-0,227	0,388	39,92	11,90	10,51	2,47	19,21	12,07	3,92
72.	7	2	5	107,77	-0,230	0,394	40,36	12,34	10,52	2,55	18,87	11,27	4,08
73.	7	3	2	100,75	-0,261	0,381	40,38	12,25	10,51	2,66	18,19	11,83	4,17
74.	7	3	3	103,07	-0,270	0,388	41,09	12,82	10,46	2,74	17,62	10,92	4,34
75.	7	3	4	99,33	-0,267	0,394	41,45	13,23	10,48	2,67	17,44	10,29	4,44
76.	7	3	5	96,85	-0,270	0,402	41,97	13,71	10,49	2,74	17,01	9,47	4,61
77.	8	1	3	131,10	-0,177	0,384	37,80	10,10	10,50	2,21	21,70	14,48	3,21
78.	8	1	4	142,77	-0,175	0,390	38,06	10,47	10,54	2,36	21,43	13,80	3,33
79.	8	1	5	127,01	-0,179	0,392	38,42	10,72	10,55	2,25	21,40	13,20	3,46
80.	8	2	1	143,24	-0,199	0,382	40,22	11,47	7,93	2,72	19,95	13,56	4,14
81.	8	2	2	118,52	-0,214	0,382	39,15	11,21	10,52	2,23	19,94	13,21	3,73
82.	8	2	3	121,04	-0,215	0,389	39,56	11,54	10,52	2,43	19,71	12,49	3,76
83.	8	2	4	107,47	-0,229	0,394	40,37	12,36	10,54	2,49	18,92	11,25	4,07
84.	8	2	5	101,04	-0,229	0,402	40,89	12,84	10,51	2,58	18,61	10,36	4,21
85.	8	3	1	109,52	-0,250	0,382	42,27	13,07	7,80	2,60	18,00	11,59	4,66
86.	8	3	2	102,09	-0,280	0,387	41,41	13,08	10,45	2,56	17,30	10,62	4,56

Окончание таблицы – 3.7

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
87.	8	3	3	110,85	-0,274	0,398	41,91	13,54	10,46	2,66	17,00	9,81	4,63
88.	8	3	4	95,25	-0,269	0,406	42,27	13,96	10,46	2,61	16,85	9,12	4,72
89.	8	3	5	100,00	-0,258	0,416	42,57	14,27	10,49	2,61	16,69	8,53	4,84
90.	9	1	2	124,59	-0,179	0,384	37,75	10,13	10,51	2,45	21,68	14,33	3,15
91.	9	1	3	130,86	-0,179	0,391	38,40	10,66	10,53	2,17	21,37	13,47	3,40
92.	9	1	4	137,81	-0,174	0,397	38,52	10,93	10,60	2,28	21,29	12,90	3,47
93.	9	1	5	129,60	-0,173	0,415	39,77	12,13	10,63	2,79	20,30	10,71	3,68
94.	9	2	2	140,23	-0,206	0,391	39,25	11,45	10,55	2,61	19,82	12,60	3,72
95.	9	2	3	125,52	-0,214	0,396	39,96	12,05	10,57	2,47	19,37	11,65	3,93
96.	9	2	4	114,43	-0,219	0,407	40,90	12,88	10,57	2,45	18,66	10,31	4,24
97.	9	2	5	108,01	-0,217	0,421	41,77	13,69	10,54	2,57	17,93	8,98	4,53
98.	9	3	1	181,88	-0,237	0,398	42,73	13,49	7,62	3,15	17,42	10,78	4,81
99.	9	3	2	102,73	-0,283	0,395	41,77	13,52	10,49	2,82	16,92	9,83	4,66
100.	9	3	3	99,12	-0,272	0,408	42,43	14,08	10,50	2,56	16,67	8,92	4,83
101.	9	3	4	105,51	-0,255	0,422	43,02	14,61	10,50	2,36	16,37	8,13	5,01
102.	9	3	5	99,13	-0,244	0,427	43,07	14,65	10,48	2,34	16,54	7,88	5,03
103.	10	1	2	113,20	-0,190	0,389	38,63	10,91	10,53	2,34	21,09	13,04	3,46
104.	10	1	3	124,17	-0,181	0,392	38,61	10,90	10,54	2,19	21,26	13,07	3,42
105.	10	1	4	158,06	-0,166	0,408	39,11	11,43	10,58	2,29	20,99	11,99	3,61
106.	10	1	5	125,56	-0,169	0,422	40,14	12,39	10,60	2,59	20,29	10,00	3,99
107.	10	2	2	103,31	-0,224	0,392	40,09	12,11	10,56	2,33	19,37	11,48	4,06
108.	10	2	3	112,46	-0,221	0,408	41,04	13,04	10,56	2,47	18,54	10,06	4,29
109.	10	2	4	110,88	-0,213	0,423	41,84	13,73	10,56	2,44	17,98	8,91	4,55
110.	10	2	5	123,49	-0,187	0,433	41,87	13,81	10,55	2,32	18,24	8,63	4,57
111.	10	3	2	104,77	-0,276	0,411	42,71	14,32	10,50	2,54	16,41	8,52	5,00
112.	10	3	3	110,62	-0,254	0,428	43,59	14,96	10,46	1,97	16,08	7,69	5,25
113.	10	3	4	105,83	-0,239	0,431	43,33	14,90	10,50	1,98	16,40	7,70	5,19
114.	10	3	5	108,47	-0,219	0,435	43,13	14,75	10,50	1,94	16,83	7,71	5,14

Результаты расчетов предоставлены на рисунке 3.3. зависимость подбираемого параметра к коэффициенту растворения фосфора в системе «металл-шлак».

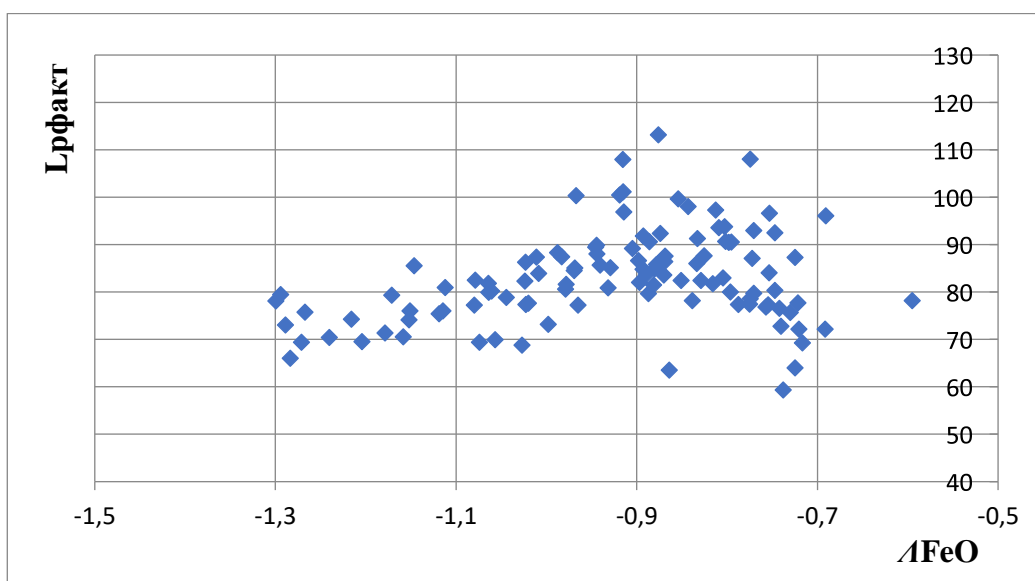


Рисунок – 3.3. Зависимость подбираемого параметра к коэффициенту растворения фосфора

Концепция оптической основности была предложена и разработана в книгах по химии Даффи и Инграмма и представлена в источнике [63]. В качестве измерения основности оксидных расплавов наиболее часто используют оптическую основность, которая показывает способность анионов кислорода, в шлаке, отдавать электроны ионам – акцепторам [51].

В рафинирующих процессах необходима только гомогенная фаза шлака, нерастворенные частицы CaO и MgO не взаимодействуют с металлом, поэтому не обходимо добиваться полного растворения шлакообразующих смесей. Нерастворенные твердые частицы в конвертерном шлаке играют существенную, отрицательную роль в процессе обработки стали от вредных примесей. Контроль и оптимизация их содержания в шлаке имеют важное значение для обеспечения высокого качества стали и эффективности производственного процесса.

Согласно представленным расчетам, перераспределение FeO и Fe₂O₃ в конвертерном шлаке является важным вопросом в металлургии. Соотношение

FeO и Fe₂O₃ в шлаке влияет на его физико-химические свойства, что в свою очередь влияет на качество стали. Содержание Fe₂O₃ ускоряет диссоциацию известняка в шлаке и снижает расход тепла на процесс за счет образования соединений из извести.

Таким образом, перераспределение FeO и Fe₂O₃ в конвертерном шлаке является важной задачей для повышения эффективности сталеплавильного производства, а также улучшения качества стали.

Высокое содержание FeO в сочетании с высокой основностью конвертерного шлака является ключевым фактором, обеспечивающим эффективное удаление фосфора из стали. Содержание оксида железа в шлаке на прямую зависит от марки стали, а точнее от содержания углерода в расплаве. Отношение суммы оксидов железа в конвертерном шлаке от подбираемого параметра представлены на рисунке 3.4.

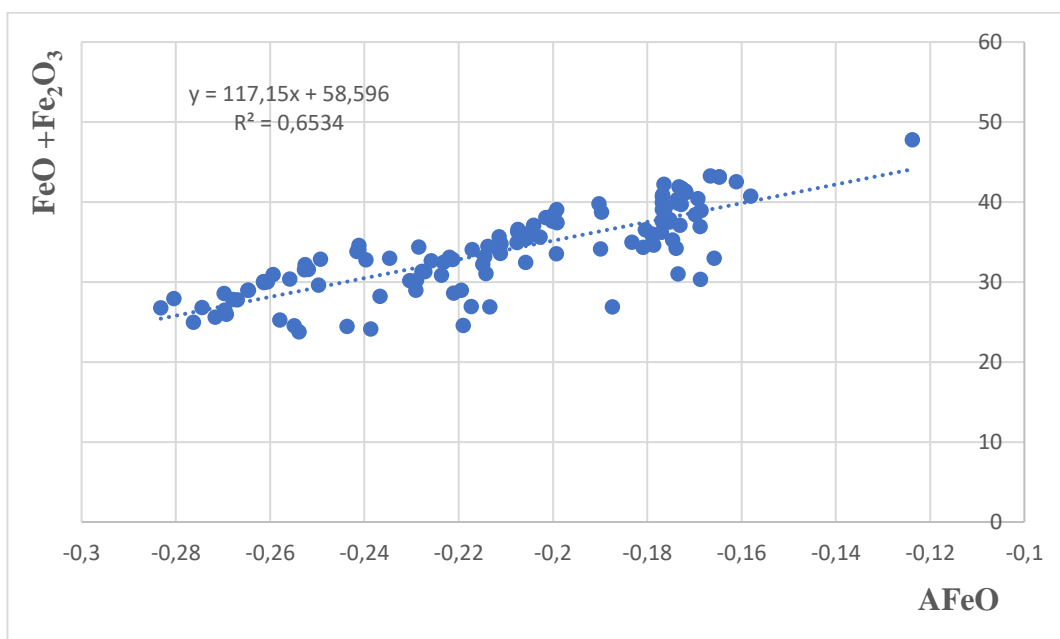


Рисунок – 3.4. Зависимость суммы оксидов железа от подбираемого параметра FeO

Активность FeO во время плавки колеблется в пределах от минус 0,16 до минус 0,3, несмотря на то что содержание оксидов железа меняется значительно 20-45% и более. Активности FeO поддерживается дутьевым режимом плавки и обеспечивается увеличением общего содержания оксидов железа в шлаке.

Основные шлаки с высоким содержанием FeO создают благоприятные условия для удаления фосфора из стали, поэтому при наведении шлака в конвертере необходимо учитывать содержание углерода в расплаве и исходя из этого подбирать систему оксидов. Максимальный коэффициент распределения фосфора «металл – шлак» исходя из расчетных данных таблица 3.7 и рисунка 3.3 получился при системе оксидов, представленной в таблице 3.8.

Полученные результаты показали хорошую сходимость литературных и экспериментальных данных, что подтверждает адекватность проведенных расчетов решая основную задачу дефосфорации (снижение содержания фосфора в металле до минимальных пределов).

Таблица 3.8 – Номера экспериментов с оптимальным химическим составом шлака и наилучшим коэффициентом распределения

№ п/п	№ эксперимента			L факт	C	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Σ FeO	Al ₂ O ₃
1.	6	2	1	135,066	0,053	39,45	10,553	7,1917	2,0592	37,084	3,6625
2.	6	3	2	133,708	0,066	39,796	11,45	9,7137	2,387	32,629	4,0237
3.	7	1	4	140,436	0,076	37,425	9,8474	10,52	2,1423	36,911	3,1539
4.	8	1	3	131,095	0,080	37,803	10,101	10,5	2,2064	36,18	3,2088
5.	8	1	4	142,774	0,092	38,061	10,474	10,54	2,3556	35,235	3,3346
6.	8	2	1	143,237	0,070	40,223	11,467	7,9303	2,7229	33,514	4,1425

4 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЕКТА

Цель данного раздела, работы провести анализ технико – экономических показателей работы конверторного цеха, а также рассчитать эффективность внедрения технологии, которая позволит снизить содержание фосфора в стали в зависимости от окисленности шлака и оптимизировать расход шлакообразующих материалов.

Себестоимость производства 1 тонны стали до внедрения технологии приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Себестоимость 1 т стали до внедрения технологии

Статья расхода	Расход на 1 тонну, т/т	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	2	3	4
Сырье:	1,078	11 200,00	12 073,60
Чугун ванадиевый	1,078	11 200,00	12 073,60
Ферросплавы:	0,018	76 168,33	1 371,03
Ферросплавы на участке конвертеров	0,015	72 673,00	1090,10
Ферросплавы на участке печь-ковш	0,003	93 645,00	280,94
Металлолом:	0,026	9 300,00	241,80
Металлолом:	0,026	9 300,00	241,80
Итого металлошихты	1,122	12 198,24	13 686,43
Отходы (вычитаются)	-0,122	2 050,00	-250,10
Отходы	0,122	2 050,00	250,10
Добавочные материалы	0,129	4 558,30	588,02
Добавочные материалы на участке	0,002	30 115,00	60,23
Добавочные материалы на участке конвертеров	0,120	3 876,00	465,12
Добавочные материалы на участке печь-ковш	0,007	8 953,00	62,67
Шлак (вычитается)	-0,050	11 527,00	-576,35
Итого материальных затрат	1,079		13 448,00
Энергозатраты:			356,84
Электроэнергия	0,09	1 030,00	92,70
Кислород компремированный 1,5	0,08	1 000,00	80,00
Газ природный	0,03	4 663,00	139,89
Аргон газообразный	0,81	25,00	20,25
Пар	0,03	800,00	24,00
Косвенные затраты:			2 513,00
Амортизация			500,00

Окончание таблицы – 4.1

1	2	3	4
Текущий ремонт основных средств			300,00
Капитальный ремонт основных средств			470,00
Содержание основных средств			993,00
Общая себестоимость			16 317,84

Себестоимость производства 1 тонны стали после внедрения технологии рассчитывается в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Себестоимости 1 т стали после внедрения технологии

Статья расхода	Расход на 1 тонну, т/т	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	2	3	4
Сырье:	1,078	11 200,00	12 073,60
Чугун ванадиевый	1,078	11 200,00	12 073,60
Ферросплавы:	0,018	76 168,33	1 371,03
Ферросплавы на участке конвертеров	0,015	72 673,00	1090,10
Ферросплавы на участке печь-ковш	0,003	93 645,00	280,94
Металлолом:	0,026	9 300,00	241,80
Металлолом:	0,026	9 300,00	241,80
Итого металлошихты	1,122	12 198,24	13 686,43
Отходы (вычитаются)	-0,122	2 050,00	-250,10
Отходы	0,122	2 050,00	250,10
Добавочные материалы	0,127	4 569,05	580,27
Добавочные материалы на участке десульфур.	0,002	30 115,00	60,23
Добавочные материалы на участке конвертеров	0,118	3 876,00	457,368
Добавочные материалы на участке печь-ковш	0,007	8 953,00	62,67
Шлак (вычитается)	-0,050	11 527,00	-576,35
Итого материальных затрат	1,077		13 440,25
Энергозатраты:			356,84
Электроэнергия	0,09	1 030,00	92,70
Кислород компримированный 1,5	0,08	1 000,00	80,00
Газ природный	0,03	4 663,00	139,89
Аргон газообразный	0,81	25,00	20,25
Пар	0,03	800,00	24,00
Косвенные затраты:			2 513,00

Окончание таблицы – 4.2

1	2	3	4
Амортизация			500,00
Текущий ремонт основных средств			300,00
Капитальный ремонт основных средств			470,00
Содержание основных средств			993,00
Общая себестоимость			16 310,09

В результате оптимизации шлакообразующих расход материалов снизится на 0,47 %. Себестоимость 1 т стали снизится на 7,75 руб.

Расчет прибыли (Π) осуществляется по формуле (4.1).

$$\Pi = (Ц - C_c) \cdot V, \quad (4.1)$$

где Π – прибыль, млн руб./год;

$Ц$ – оптовая цена 1 т стали, руб./т, (19800 руб.);

C_c – себестоимость 1 т стали, руб./год;

V – объем производства, тыс. т/год.

$$\Pi_{\text{баз}} = (19800 - 16317,84) \cdot 4164000 = 14499,71 \text{ млн.руб/год}$$

$$\Pi_{\text{пр}} = (37000 - 16310,09) \cdot 4164000 = 14531,98 \text{ млн.руб/год}$$

Прирост прибыли ($\Delta\Pi$) определяется по формуле (4.2).

$$\Delta\Pi = (Ц_{\text{пр}} - C_{\text{пр}}) \cdot N_{\text{пр}} - (Ц_{\text{баз}} - C_{\text{баз}}) \cdot N_{\text{баз}}, \quad (4.2)$$

где $Ц_{\text{баз}}$ и $Ц_{\text{пр}}$ – цена стали до и после внедрения технологии ($Ц_{\text{пр}} = Ц_{\text{баз}}$);

$C_{\text{баз}}$ и $C_{\text{пр}}$ – себестоимость стали до и после оптимизации шлакообразующих материалов;

$N_{\text{баз}}$ и $N_{\text{пр}}$ – объем производства стали до и после внедрения технологии.

$$\Delta\Pi = 32271 \text{ тыс. руб./год.}$$

Расчет условно-годовой экономии ($\mathcal{E}_{\text{уг}}$) производится по формуле (4.3).

$$\mathcal{E}_{\text{уг}} = (C_{\text{баз}} - C_{\text{пр}}) \cdot V, \quad (4.3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{уг}}$ – условно-годовая экономия, млн руб.;

$C_{\text{баз}}$ и $C_{\text{пр}}$ – себестоимость стали до и после проекта, тыс. руб/т;

V – объем производства после внедрения технологии, тыс. т/год.

$$\Xi_{\text{yr}} = (16317,84 - 16310,09) \cdot 4164000 = 32271 \text{ тыс. руб./год.}$$

Расчет рентабельности продукции (R) осуществляется по формуле (4.4).

$$R = \frac{\Pi}{C_c \cdot V}, \quad (4.4)$$

где R – рентабельность продукции, %;

Π – прибыль, млн руб./год;

V – объем производства, тыс. т/год;

C_c – себестоимость стали, тыс. руб./т.

$$R_{\text{баз}} = \frac{14499,71}{16317,84 \cdot 4164000} \cdot 100\% = 21,3\%$$

$$R_{\text{баз}} = \frac{14531,98}{16310,09 \cdot 4164000} \cdot 100\% = 21,4\%$$

Расчет показателей фондоотдачи и фондоемкости

Расчет показателя фондоотдачи для базовой ($\Phi_{\text{о баз}}$) и проектной ($\Phi_{\text{о пр}}$) осуществлен по формуле (4.5).

$$\Phi_{\text{о баз}} = \frac{V \cdot \Pi}{\text{ОФ}}, \quad (4.5)$$

где $\Phi_{\text{о}}$ – фондоотдача, руб./руб.;

V – объем производства, тыс. т/год; .

Π – оптовая цена 1 т стали, тыс. руб./т;

ОФ – стоимость основных фондов, млн руб.

Стоимость основных фондов составляет 4699,27 млн руб.

$$\Phi_{\text{о баз}} = 4164000 \cdot 19800 / 4699270000 = 17,54 \text{ руб./руб.}$$

Расчет показателя фондоемкости ($\Phi_{\text{емк}}$) осуществляется по формуле (4.6).

$$\Phi_{\text{емк}} = \frac{1}{\Phi_{\text{о}}} \quad (4.6)$$

$$\Phi_{\text{емк баз}} = 1 / 17,54 = 0,057 \text{ руб./руб.}$$

Технико-экономические показатели внедрения эффективности внедрения технологии, которая позволит снизить содержание фосфора в стали

в зависимости от окисленности шлака и оптимизировать расход шлакообразующих материалов указаны в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Техничко-экономические показатели

Показатели	Единица измерения	Базовый вариант	Проектный вариант
Производственная программа	т/год	4164000	4164000
Календарный фонд времени	ч	8760	8760
Фактический фонд времени	ч	8328	8328
Себестоимость 1 т. стали	руб.	16 317,84	16 310,09
Рентабельность продукции	%	21,3	21,4
Прибыль от реализации	млн руб./год	14499,71	14531,98
Условно-годовая экономия	тыс. руб.		32271

В результате оптимизации расхода шлакообразующих материалов:

- условно-годовая экономия составит 32271 тыс. руб.,
- рентабельность повысится на 0,1%,
- себестоимость 1 т стали снизится на 7,75 руб.

По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что оптимизации расхода шлакообразующих материалов является экономически выгодным и целесообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная задача дефосфорации (снижение содержания фосфора в металле до минимальных пределов) должна решаться на начальном этапе при выплавке практически любой марки стали, кислородно-конверторным способом получения стали.

При увеличении CaO больше 50% дефосфорация стали уменьшается. Оксид кальция является основным оксидом полностью при таких концентрациях он не растворяется. Шлак становится гетерогенным, рафинирующие свойства снижаются.

В начале плавки положительное влияние на удаления фосфора из металла имеет увеличенное содержание FeO в шлаке. Однако в процессе шлакообразования происходит перераспределение FeO и Fe₂O₃ и это необходимо учитывать. Шлак должен быть высокоокисленный, гидроподвижный, гомогенный, для успешной дефосфорации металла. Связано с тем, что, FeO принимает прямое участие в процессе дефосфорации, и ускоряет растворение извести в шлаке, то есть облегчает получение гомогенного шлака.

Положительно влияет на дефосфорацию металла повышение основности шлака как при низких, так и при высоких температурах, особенно в области значений до 2,5-3,5 (при температурах конца плавки), дальнейшее повышение основности даже при получении гомогенных шлаков существенного влияния на коэффициент распределения фосфора и переход его в шлак не оказывает, при получении гетерогенных шлаков повышение основности шлака может привести к значительному снижению дефосфорации металла.

Влияние оксида марганца MnO положительно, связано с тем, что MnO играет роль основного оксида и способствует повышению концентрации анионов O²⁻ в шлаке, оксид магния MgO, хотя и является основным, но как указывалось выше, имеет малую степень диссоциации на ионы. С повышением содержания MnO в шлаке ускоряется растворение извести. Так

же MgO повышает температуру плавления и вязкость сталеплавильных шлаков при содержаниях более 8-11 %, поэтому при содержаниях MgO выше этих пределов, коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком снижается.

При использовании полученных данных можно производить теоретический расчет шлаков для получения высокоокисленных, гидроподвижных, гомогенных шлаков для успешной дефосфорации металла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Протопопов Е.В. Современные технологии повышения стойкости футеровки кислородных конвертеров / Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев. – Новосибирск: СО РАН, 2023. 324 с.
2. Катунин В.В. Основные показатели работы черной металлургии России в 2013 г. // Бюллетень «Черная металлургия», 2014 №3 с. 3-23.
3. Юзов О.В., Седых А.М., Афонин А.З. Тенденции развития и экономические показатели черной металлургии России // Сталь 2013. №4 с. 72 – 77.
4. Лякишев Н.П., Шалимов А.Г. Сравнительная характеристика кислородно – конвертерного производства стали в России и зарубежом. М.; Эли, 2000. 64 с.
5. Технология производства стали в современных конвертерных цехах / С.В. Колпаков, Р.В. Старов, В.В. Смоктий, В.И. Лебедев, В.В. Рябов.: Машиностроение, 1991. 464 с.
6. Guzela D., Oliveira J., Staubinger G., Muller J. Новейшая модель кислородного конвертера как результат полувекового развития технологии // Труды IX конгресса сталеплавыльщиков. М.: Черметинформация, 2014. С 153-163.
7. Явойский В.И., Дорофеев В.А. Повх И.Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. М.: Металлургия, 1974. 375 с.
8. Баптизманский В.И. Теория кислородно – конвертерного процесса. М.: Металлургия, 1975. 375 с.
9. Баптизманский В.И., Меджибожский М.Я., Охотский В.Б. Конверторные процессы производства стали. Теория, технология, конструкции агрегатов, Киев; Донецк: Вища школа. Головное издательство, 1984. 343 с.
10. Зиновьева Н.Г. Черная металлургия Китая в 2020 г. И мировой кризис // Черная металлургия. Бюллетень научно – технической и экономической информации. 2021. №3. С 251 – 261.

11. Опыт проектирования и эксплуатации конверторов вместимостью 60-400 т и технологического оборудования конвертерных цехов // Труды IX конгресса сталеплавильщиков. М.: Черметинформация, 2007. С 231-236.
12. Основы металлургического производства: учебник для вузов / В.А. Бигеев, К.Н. Вдовин, В.М. Колокольцев, и др.; под общей редакцией В.М. Колокольцева. – 4-е издание., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2023. 616 с.
13. Бигеев А.М. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали: учебник для вузов / А.М. Бигеев, В.А. Бигеев – 3-е изд., переработано и дополнено – Магнитогорск: МГТУ, 2000, 544 с.
14. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: учебное пособие для вузов / В.А. Кудрин – М.: Мир, 2003. – 528 с.
15. Половоцкий Д.Я. Основы технологии производства стали: учебник для вузов / Д.Я. Половоцкий – Челябинск: ЮУрГУ, 2004. – 191с.
16. Учебник для вузов/Явойский В. И., Кряковский Ю. В., Григорьев В. П., Нечкин Ю. М., Кравченко В. Ф., Бородин Д. И. / М.: Металлургия, 1983.- 584 с.
17. Бабенко А.А., Смирнов Л.А. Теория и технология передела фосфористых чугунов в кислородных конвертерах. / Новосибирск: Академиздат, 2018 г.,-244 с.
18. Явлонский В.И. Теория процессов производства стали. – М: Металлургия. 1967 – 790 с.
19. Меджибожиский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев – Донецк: Вища школа 1979. – 280 с.
20. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. – М: Металлургия. 1966. – 704 с.
21. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. в 76 Общая металлургия: учебник для вузов / Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.-6-изд., перераб и доп. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2005-768 с.

22. Драгомир И., Вишкарёв А.Ф., Явлонский В.И. Исследование свойств расплавов железо – фосфор. Вязкость и электросопротивление // Изв. Вузов. Черн. Metallургия 1964 №7. – с 48 – 53.
23. Драгомир И., Вишкарёв А.Ф., Явлонский В.И. Исследование свойств расплавов железо – фосфор. Поверхностное напряжение и плотность // Изв. Вузов. Черн. Metallургия 1964 №11. – с 50 – 53.
24. Бигеев А.М. Metallургия стали. – М: Metallургия, 1988. – 480 с.
25. Попов К.В., Савицкий В.Г. Низкотемпературная хрупкость стали и деталей машин. – М: Машиностроение, 1979,-192 с.
26. Калининков Е.С. Хладнотойкая низколегированная сталь. – М: Metallургия, 1976. – 288 с.
27. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Свойства металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах. – М: Metallургия, 1983 – 216 с.
28. Шульте Ю.А. Хладнотойкие стали. – М: Metallургия, 1970. – 244 с.
29. Углов В.А., Зайцев А.И., Радионова И.Г. Основные направления развития металлургической технологии для обеспечения современных требований по уровню и стабильности технологических и служебных свойств стали //Бюлл. НТ и ЭИ «Черная металлургия». – 2012. №3 с. 85 – 93.
30. Ю.А. Колесников, Metallургические технологии в высокопроизводительном конвертерном цехе: учебное пособие / Ю.А. Колесников, Б.А. Буданов, А.М, Столяров, под редакцией В.А. Бигеева – Магнитогорск. Изд-во Магнитогорск, гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015-379 с.
31. Оптимизация методики определения минералогического состава конвертерных шлаков // М.А. Гончарова, А.В. Копейкин. Научно – технический журнал, «Строительные материалы» 2015.

32. Кузнецов А.Ф., Шамп П.И., Большаков В.А. Окисление примесей и шлакообразование в кислородных конвертерах // Изв. Вузов. Чер. Metallургия – 1972. – 7. – с 31 – 33.
33. Смирнов Л.А., Зарвин Е.Я., Михницкий В.А. и др. Исследование особенностей шлакообразования и рафинирования металла при продувке фосфористых чугунов с различным содержанием кремния. // Сб. труд. Урал. НИИ черн. Мет. – 1976, №26. – с. 57-67.
34. Шюрман Э., МанГ., Шоон И. и др. Исследование дефосфорации образования корольков в шлаке при кислородно-конвертерной плавке // Черные металлы. – 1977. №21. – с 1069 – 1074.
35. Третьяков В.К. Шлаковый режим кислородно-конвертерной плавки / Е.В. Третьяков, В.К. Дидковский – М: Metallургия, 1972. – 144 с.
36. Никитин Ю.Л., Дорошенко В.А., Смирнов Л.А. Особенности шлакообразования при переделе фосфористого чугуна с пониженным содержанием кремния и марганца в кислородных конвертерах // Изв. Вузов Черн. Metallургия. – 1982.-№4. – с 33 – 35.
37. Трёммель Г., Герль Э. Образование шлака в процессе продувки // Производство стали с применением кислорода: Сб. труд. – М: Metallургия, 1966. – с. 258 – 285.
38. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.В., К математическому описанию непрерывных процессов растворения // Докл. АН СССР. 1985. Т 160, №4, с. 879
39. Травин О.В., Перевалов Н.Н. О возможности оптимального управления конвертерным переделом // Теория металлургических процессов: Сб. труд. – М: Metallургия, 1965. С 5 – 26.
40. Охотский В.Б., Ступарь Н.И. К вопросу шлакообразования в кислородном конвертере // Изв. АН СССР. Металлы. – 1965,-№6. – с. 23 – 26.
41. Баптизманский В.И., Куликов В.О., Бойченко Б.М. и др. Улучшение шлакообразования в кислородных конвертерах // Сталь, 1973. №8 с 694 – 699.

42. Бойченко Б.М., Баптизманский В.И., Костинецкий О.Н. и др. Лабораторные исследования растворения извести в шлаке // *Металлургия и коксохимия*. – 1971.-№25. – с. 12 – 16.
43. Огороков Б.Н., Самсонов В.М., Багрий А.И. и др. Режим присадки извести при переделе фосфористого чугуна в 250-т конвертере // *Сталь* – 1980.- №6 – с. 500 – 501.
44. Югов П.И., Умнов В.Д., Плохих В.А. Изучение механизма шлакообразования в кислородном конвертере // *Производство черных металлов: Сб. науч. Тр.* – М: *Металлургия*, 1970. Вып. 75. С. 116 – 122.
45. Югов П.И. Ускорение шлакообразования в кислородном конвертере // *Бюл. Ин-та «Черметинформация»*. – 1971. №10. – с. 34 – 35.
46. Югов П.И., Рыльникова А.Г., Лебедева С.Б. Петрографические исследования шлакообразования в кислородном конвертере // *Сталь*. – 1972.- №6. – с. 502 – 505.
47. Выплавка стали дуплекс-процессом с использованием известково-магнезиального флюса, содержащего 50% оксидов магния / К. Н. Демидов // *Новые технологии и материалы в металлургии.-Екатеринбург:УрО РАН, 2005.-С. 160-169.-1/13.*
48. Разработка и совершенствование технологии передела ванадиевых чугунов дуплекс-процессом в кислородных конвертерах / Л. А. Смирнов [и др.] // *Новые технологии и материалы в металлургии.-Екатеринбург:УрО РАН, 2005. -С. 131-159.-1/13.*
49. Айзатулов, Р.С. Теоретические основы сталеплавильных процессов учеб. пособие для вузов / Р.С. Айзатулов, П.С. Харлашин, Е.В. Протопопов, Л.Ю. Назюта. – М.: МИСИС, 2004. – 320 с.
50. Попель, С.И. Теория металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков. – М.: *Металлургия*, 1986. – 463 с.

51. Новиков, В.К. Полимерная природа расплавленных шлаков: учебное пособие / В.К. Новиков, В.Н. Невидимов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2006. – 62 с.

52. Новиков, В.К. Полимерная природа расплавленных шлаков: учебное пособие / В.К. Новиков, В.Н. Невидимов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2006. – 62 с.

53. Шешуков О.Ю. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства /О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егизарьян, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко // Министерство образования и науки РФ; ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2015. – 144 с.

54. Новиков В.К. Прогнозирование рафинирующих свойств многокомпонентных шлаковых расплавов / В.К. Новиков, В.Н. Невидимов // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1997. № 1. С. 5 –10.

55. Новиков В.К. Способы выражения основности шлаковых расплавов / В.К.Новиков // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научные сообщения VII Всесоюзн. конф. – Челябинск: ЧПИ. Т.3. Ч. 1. С. 4 – 12.

56. Грузман В. М. Разработка информационных отвалов литейного производства / В. М. Грузман ; М-во образования и науки РФ ; ФГАОУ ВПО «УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2013. – 108 с.

57. Современная сталь: теория и технология: учебное пособие для вузов / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, А. А. Метелкин; науч. ред. М. В. Миронова; рец.: И. В. Чуманов, В. А. Бигеев ; М-во науки и высш. образования РФ.- Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2020.-399 с. : ил., табл. ; 29 см.- Библиогр.: с. 380-391.-Прил.: с. 392-398. – ISBN 978-5-9544-0104-2.

58. Роцин В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали / В.Е. Роцин, А.Е. Роцин. – Челябинск: ЮУрГУ, 2013. – 572 с.

59. Wagner, C. The Concept of the Basicity of Slags / C. Wagner // Metal Trans,-1975. – 6 В. – P.405-409.
60. Сойфер В.М. Выплавка стали в кислых электропечах / В.М. Сойфер. – Москва: Metallurgy, 1987. – 120 с.
61. Bronson, A. // Metal Trans,-1979,-Vol. 108. – P/ 375 – 380. – ISSN 1073-5615.
62. Крыжановский, В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – Санкт-Петербург: Профессия, 2004. – 405 с.
63. Соммервиль, И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков: пер. с англ. // Инжекционная металлургия,86. – Metallurgy, 1990. – с. 107 – 120.