

М. И. Гасик /д. т. н./, Ю. С. Пройдак /д. т. н./,
А. П. Горобец /к. т. н./

Национальная металлургическая академия
Украины, г. Днепро, Украина
e-mail: tehnosplavy@ua.fm;
projdak@metal.nmetau.edu.ua
ООО «ИНТЕРПАЙП УКРАИНА»,
г. Днепро, Украина
e-mail: Gennadiy.Yesaulov@interpipe.biz;
Yuriy.Klimchik@interpipe.biz

Г. А. Есаулов /к. т. н./, Ю. В. Климчик

Опытно-промышленное освоение импортозамещающей технологии внепечного рафинирования электростали трубного сортамента в условиях ООО «МЗ «ДНЕПРОСТАЛЬ»

М. I. Gasik /Dr. Sci. (Tech.)/,
Yu. S. Projdak /Dr. Sci. (Tech.)/,
A. P. Gorobets /Cand. Sci. (Tech.)/

National Metallurgical Academy of Ukraine,
Dnipro, Ukraine
e-mail: tehnosplavy@ua.fm;
projdak@metal.nmetau.edu.ua
«INTERPIPE UKRAINE» LLC, Ukraine,
Dnipro, Ukraine
e-mail: Gennadiy.Yesaulov@interpipe.biz;
Yuriy.Klimchik@interpipe.biz

G. A. Yesaulov /Cand. Sci. (Tech.)/,
Y. V. Klimchik

Experimental and industrial mastering of import-substituting technology of secondary refining of eaf steel (tubular grades) AT MP DNEPROSTEEL LLC

Цель. В качестве шлакообразующего компонента освоить технологию использования щелочного алюмосиликата украинского производителя с целью замены импортного плавикового шпата при внепечной обработке стали на установке ковш-печь в условиях ООО «МЗ «Днепросталь».

Результаты. В рамках задач рафинирования стали разработана новая ресурсно-сырьевая концепция технологии внепечной обработки стали трубного сортамента с использованием в составе шлакообразующего материала пегматита, содержащего до 10 % суммы оксидов $Na_2O + K_2O$.

Научная новизна. Обоснована эффективность применения оксидов щелочных металлов в качестве реагентов, снижающих вязкость рафинировочных шлаков.

Практическая значимость. В условиях ООО «МЗ «Днепросталь» проведено опытно-промышленное освоение производства электростали трубного сортамента с полной заменой импортного плавикового шпата пегматитом в составе шлакообразующих материалов. (Ил. 3. Табл. 4. Библиогр.: 5 назв.)

Ключевые слова: электросталь трубного сортамента, внепечная обработка, пегматит, плавиковый шпат, известь.

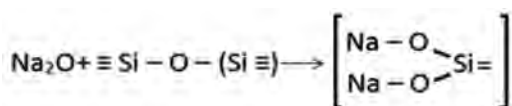
Постановка проблемы¹. Действующая на ООО «МЗ «Днепросталь» сквозная технология производства электростали трубного сортамента осуществляется по технологическому маршруту «дуговая печь – установка ковш-печь – разливка на МНЛЗ». По техническим условиям отдельных потребителей металлопродукции обработка металла на установке ковш-печь до-

полняется вакуумированием в камерном вакууматоре. Металл-полупродукт выплавляется в дуговой печи вместимостью 190 т с интенсификацией плавления газокислородными горелками. Печь оборудована эркерной системой выпуска металла в ковш вместимостью 160 т, что наряду с отсечкой печного шлака приводит к поступлению из эркерного канала в приемный

¹Работа выполнена под научным руководством академика НАН Украины д. т. н. М. И. Гасика при организационно-методическом руководстве к. т. н. Г. А. Есаулова.

ковш 100÷140 кг засыпного материала, содержащего 70 % MgO и 30 % SiO₂. По действующей технологии во время выпуска металла-полупродукта производится присадка науглераживателя, раскислителей, легирующих и шлакообразующих материалов (известь 600-800 кг, плавиковый шпат 100-150 кг). Технологической особенностью сформированного шлакового расплава является нестабильность его состава по содержанию CaF₂, обусловленного повышенной летучестью фтора и его соединений в течение 40-90 мин обработки металла на ковше-печи. При этом содержание CaF₂ в шлаке существенно снижается по сравнению с первоначальным, что уменьшает жидкоподвижность шлаковой системы и, как следствие, ограничивает протекание массообменных процессов в системе металл-шлак.

Современное представление о строении жидких шлаков базируется на концепции ионно-молекулярной структуры шлакового расплава, представленного ионами, молекулярными соединениями и комплексными соединениями-ассоциатами [1]. В такой шлаковой системе, помимо химического состава, определенное значение для характеристик вязкости приобретает размерный фактор компонентов системы. В шлаках сталеплавильного производства содержится от 12 до 25 % SiO₂, что создает предпосылки для появления в расплаве полимерных комплексов в виде сетки анионов [SiO₂]⁴⁻ и объемной катионно-анионной решетки с преобладанием в ее структуре анионов [SiO₂]⁴⁻ и [Si₂O₇]⁶⁻. Как следствие, увеличение размерного фактора компонентов системы обуславливает повышение вязкости шлакового расплава. Снижение вязкости шлака достигается при разрушении катионно-анионной решетки посредством замещения части кислородных ионов в структуре аниона катионами элементов-модификаторов, например фтора [2]. В качестве деполимеризатора анионов [Si₂O₇]⁶⁻ служат катионы сильных оснований (K₂O, Na₂O, CaO) в соответствии со схемой [2]:



Слабые основания (MgO, MnO, FeO) присутствуют в шлаковом расплаве в форме свободных окислов, участвуя в образовании молекулярных и комплексных (ассоциатов) соединений [1].

Природными минеральными породами, содержащим Na₂O, K₂O, являются щелочные алюмосиликаты, геохимический состав которых представлен полевым шпатом и кварцем. В этой группе минеральных образований особое

место занимает пегматит как продукт завершающей стадии кристаллизации магматического гранитоидного расплава [3]. В кристаллической структуре пегматита полевой шпат образован твердым раствором тройной системы минералов K [AlSi₃O₈] - Na [AlSi₃O₈] - Ca [Al₂Si₂O₈], [4].

Содержание оксидов щелочных металлов ($\sum Na_2O + K_2O$) может достигать 16 %.

Фазовые составляющие системы Na₂O - CaO - Al₂O₃ - SiO₂, базовые в кристаллохимической структуре пегматита, представлены на рис. 1.

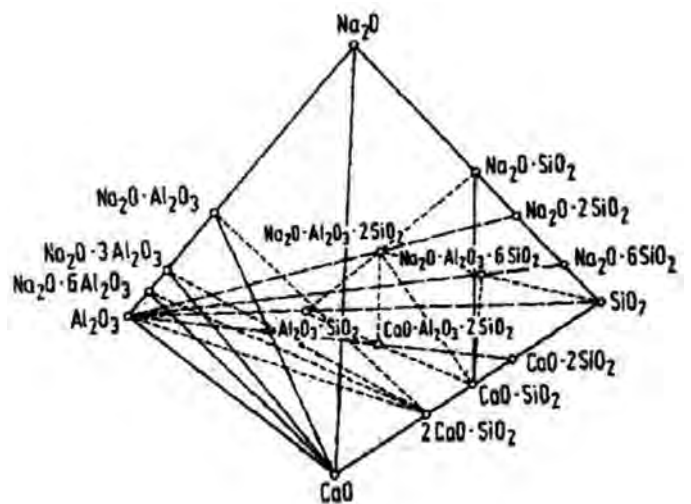
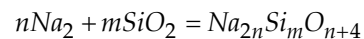


Рис. 1. Фазовые соотношения в субсолидусном состоянии системы Na₂O - CaO - Al₂O₃ - SiO₂ [5]

Из 18 тетраэдров указанной системы, характеризующих топологию фаз, находящихся в субсолидусном равновесии, в 8 присутствует оксид Na₂O. Преимущественное взаимодействие Na₂O с оксидами SiO₂ и Al₂O₃, присутствующими в расплаве в виде анионов [SiO₂]⁴⁻, [AlO₄]⁴⁻, может быть представлено реакцией:



В результате этой реакции n атомов кислорода, принадлежащих оксиду Na₂O, передаются кремнию.

Разрушение структур с главным мотивом [SiO₂]⁴⁻, [AlO₄]⁴⁻ приводит к снижению вязкости расплава и, как следствие, к снижению температуры ликвидус кристаллизующегося расплава.

Формулировка цели. В условиях ООО «МЗ«Днепросталь» поставлена задача освоить технологию использования в качестве шлакообразующего компонента щелочной алюмосиликат - пегматит украинских месторождений с целью замены им импортного плавикового шпата при внепечной обработке стали.

Изложение основного материала. В условиях ООО «МЗ«Днепросталь» проведено опытно-промышленное освоение технологии внепечной обработки электростали трубного сортамента на У КП с использованием пегматита Елисеевского месторождения (Приазовье, Запорожская обл.).

Результаты входного контроля химического состава пегматита на соответствие его ТУ У 14.5-22141286-001-2002 представлены в табл. 1.

Опытные плавки проводились по следующим технологическим вариантам:

1. Присадка пегматита при выпуске металла-полупродукта в стальковш 160 т из ДСП-190 совместно с CaF₂ (ФК92, ГОСТ 29220-91), алюминием (АВ91, ДСТУ 3753-98), углеродом, известью (ТУ У 23.5-23365425-696:2014) и ферросплавами (7 плавов).

2. Присадка пегматита во время обработки электростали на установке ковш-печь (13 плавов), как совместно с CaF₂ (10 плавов), так и без (3 плавки).

3. Присадка пегматита при выпуске металла-полупродукта в стальковш 160 т из ДСП-190 совместно с алюминием, углеродом, известью и ферросплавами (22 плавки).

Объектом исследования была внепечная обработка стали трубного сортамента 7 марок. Требования к химическому составу представлены в табл. 2.

В условиях ООО «МЗ «Днепросталь» проведено 42 опытных плавки с обработкой металла-полупродукта в сталеразливочном ковше 160 т. Опытные плавки по получению металла-полу-

продукта проводились по действующей технологии. Внепечная обработка металла выполнена с присадкой на выпуске из ДСП-190 ферросплавов (ФС65, МнС17, ФМн78, количество определялось требованиями химического состава стали) и ТШМ с применением пегматита, согласно указанным 3 вариантам. Содержание кислорода в металле-полупродукте перед выпуском из печи, определенное методом э. д. с., составляло 600–900 ppm. Первичное раскисление стали выполняли во время выпуска металла присадкой алюминия в стальковш, в количестве 120±20 кг на плавку, в зависимости от фактической окисленности.

Последующая обработка стали происходила на установке ковша-печи. Пробы для определения химического состава стали отбирали при выпуске металла-полупродукта из печи, в ковше при обработке металла и после окончания обработки стали на У КП по 3 вариантам, применяемым ТШМ. Данные об изменении содержания серы в металле при выпуске из печи ДСП-190 и по окончании внепечной обработки стали опытных плавов приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, степень десульфурации стали опытных плавов с пегматитом незначительно отличалась от показателя десульфурации стали действующей технологии с применением только плавикового шпата.

Сравнительные данные состава шлаков действующей и опытной технологий приведены в табл. 4.

Частотное распределение содержаний серы в металле-полупродукте при выпуске из ДСП-

Таблица 1

Химический состав опытной партии пегматита

Оксид	Содержание оксидов, %мас.							
	SiO ₂		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
	Всего	в т. ч. свободный кварц						
Результаты входного контроля	75,2	35,7	13,2	1,21	1,1	0,6	2,1	6,1

Таблица 2

Требования ТУ У24.1-33718431-001:2015 к химическому составу стали опытных плавов, проведенных на ООО «МЗ «Днепросталь» с использованием пегматита

Марка стали	Массовая доля химических элементов, %									
	C	Mn	Si	S	P	Al	Cr	Ni	Cu	N
10У	0,10–0,13	0,40–0,65	0,17–0,25	≤0,01	≤0,025	0,025–0,05	≤0,15	≤0,25	≤0,25	≤90
20У	0,17–0,20	0,40–0,65	0,17–0,35	≤0,01	≤0,020	0,025–0,06	≤0,25	≤0,25	≤0,30	≤90
20ГУ	0,17–0,20	0,70–1,0	0,17–0,25	≤0,01	≤0,020	0,025–0,06	≤0,30	≤0,25	≤0,30	-
17Г2СФ	0,16–0,18	1,30–1,50	0,35–0,50	≤0,01	≤0,018	0,025–0,05	≤0,10	≤0,10	≤0,20	≤120
35-1	0,32–0,40	0,50–0,80	0,17–0,37	≤0,02	≤0,020	0,025–0,045	≤0,25	≤0,30	≤0,30	≤80
45	0,42–0,50	0,50–0,80	0,17–0,37	≤0,04	≤0,035	-	≤0,25	≤0,30	≤0,30	-
ДУ	0,43–0,50	0,90–1,20	0,17–0,37	≤0,025	≤0,025	-	≤0,25	≤0,25	≤0,25	-

Исходное $[S]_{исх}$ и конечное $[S]_{кон}$ содержание серы и степень десульфурации стали (η_s , %) по ходу внепечной обработки металла опытных плавов с использованием пегматита и действующей технологии с применением плавикового шпата

Технологический вариант	Количество плавов, шт.	$[S]_{исх}$, ppm	$[S]_{кон}$, ppm	η_s , %
1	7	$\frac{390...550}{480}$	$\frac{30...80}{60}$	87,5
2	13	$\frac{350...520}{460}$	$\frac{20...80}{50}$	89,1
3	22	$\frac{330...520}{430}$	$\frac{30...90}{60}$	86,0
Действующая технология	50	$\frac{370...540}{440}$	$\frac{20...70}{40}$	90,9

Примечание. В числителе приведено минимальное и максимальное содержание в металле серы соответственно, в знаменателе – среднее.

Средний химический состав шлаков во время внепечной обработки стали по действующей технологии (с применением плавикового шпата) и опытной технологии (со 100 % заменой плавикового шпата пегматитом)

Технология	Химический состав шлаков %						Основность шлака, %
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	S	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$
Действующая, 50 плавов	63,99	13,41	17,46	7,53	0,20	1,88	2,37
Опытная (3-й вариант со 100 % заменой плавикового шпата пегматитом), 22 плавки	61,64	16,12	18,7	6,44	0,31	1,77	1,98

190 и по окончании внепечной обработки для плавов действующей и опытной технологии с заменой 100 % плавикового шпата пегматитом представлено на рис. 2 и 3.

Приведенные данные о содержании серы по окончании внепечной обработки свидетельствуют, что, несмотря на снижение основности шлака на опытных плавках ($B = 2,0$), показатели степени десульфурации металла сопоставимы с результатами действующей технологии.

Разливка металла опытных плавов производилась на машинах непрерывного литья заготовок согласно действующей технологии на ООО «МЗ «Днепросталь». Из проведенных 42 плавов получено 6 448 т трубных заготовок диаметром: 150 мм (1 882 т), 170 мм (1 995 т), 210 мм (816 т), 250 мм (308 т) и 470 мм (1 448 т). При сдаточных испытаниях металл трубных заготовок полностью соответствовал требованиям ТУ У24.1-33718431-001:2015, макроструктура непрерывнолитых заготовок соответствовала требованиям СОУ МПП 77.040-191:2007.

Стальная заготовка опытных плавов была поставлена на трубопрокатные заводы ПАО «Интерпайп НТЗ» и ООО «Интерпайп Нико-Тьюб»

для дальнейшего производства труб сортамента нефтяной промышленности, машиностроения и труб общего назначения.

Выводы

1. Главным итогом работы является разработка и опытно-промышленное освоение импортозамещающей, принципиально новой технологии внепечной обработки стали трубного сортамента с применением ТШМ, включающих щелочный-алюмосиликат (пегматит), что исключает использование дорогостоящего импортруемого плавикового шпата.

2. Изложены научно обоснованные предпосылки замены плавикового шпата в составе рафинировочных шлаков УКП отечественным минеральным сырьем – пегматитом, породообразующим минералом – продуктом кристаллизации магматических расплавов. Приведена химико-минералогическая характеристика пегматита. Акцентировано внимание на его химическом составе, включающем до 10 % суммы оксидов щелочных металлов Na_2O , K_2O .

3. Подтвержден эффект влияния Na_2O и K_2O в составе шлаков системы $CaO - SiO_2 + (Na_2O, K_2O)$

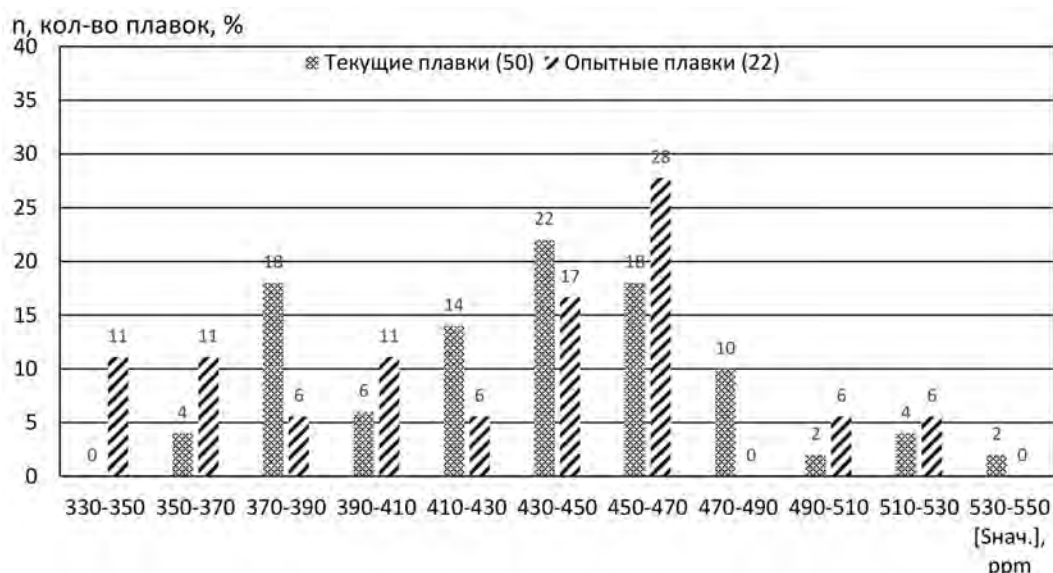


Рис. 2. Частотное распределение содержания серы в металле на выпуске из ДСП-190 плавков действующей и опытной технологии с заменой 100 % плавикового шпата пегматитом

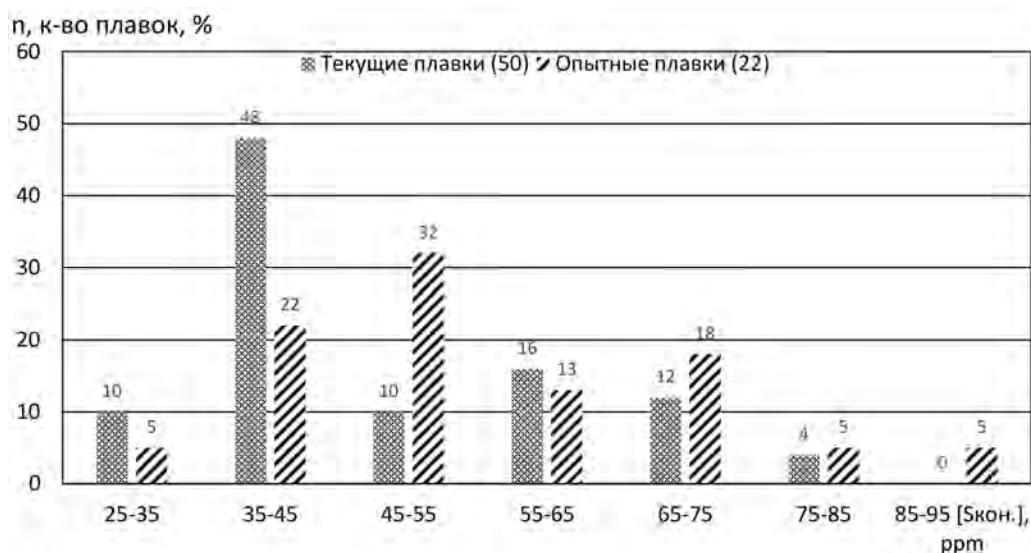


Рис. 3. Частотное распределение содержаний серы по окончании внепечной обработки металла плавков действующей и опытной технологии с заменой 100 % плавикового шпата пегматитом

Примечание. Согласно требованиям ТУ У24.1-33718431-001:2015 конечное содержание серы в металле не должно превышать 100 ppm.

на реологические характеристики шлакового расплава (снижение вязкости, снижение температуры начала кристаллизации). В отличие от CaF_2 , указанные оксиды щелочных металлов образуют соединения с оксидными компонентами шлака, ускоряя растворение извести. При этом снижается испарение оксидов щелочных металлов и обеспечивается стабильность состава рафинировочного шлака в течение обработки металла на УКП.

4. Проведено опытно-промышленное освоение на 42 опытных плавках стали трубного сортамента с заменой до 100 % плавикового шпата пегматитом в составе шлакообразующей смеси

(известь, пегматит) на стадии обработки металла на УКП.

5. Выполнен химический анализ составов металла и шлака опытных плавков на стадии обработки стали на УКП. Сталь опытных плавков полностью соответствует требованиям нормативно-технической документации ТУ У24.1-33718431-001:2015 и СОУ МПП 77.040-191:2007.

6. Выполнен сравнительный анализ составов рафинировочных шлаков УКП действующей и опытной технологий. При внепечной обработке металла шлаками с применением пегматита (100 кг/плавку), несмотря на снижение основности на опытных плавках ($B = 2,0$), зафиксиро-

вано существенное повышение жидкотекучести шлака.

7. Экономический эффект разработанной технологии внепечной обработки стали с применением щелочного алюмосиликата – пегматита при полном замещении плавикового шпата выполнен на 22 плавках трубного сортамента (3 520 т стали) и составил 20 400 грн.

8. С учетом положительных результатов опытных плавов с заменой 100 % плавикового шпата пегматитом в ходе внепечной обработки на УКП сталей трубного сортамента целесообразно расширить объем освоения разработанной технологии.

Консультативная информация и технологическая поддержка инновационной технологии внепечной обработки стали в ковше-печи с применением пегматита вместо плавикового шпата оказывается по адресам: tehnospilavy@ua.fm; Gennadiy.Yesaulov@interpipe.biz

Библиографический список / References

1. Зайцев А. И. Жидкие шлаки как ассоциированные растворы / А. И. Зайцев, Б. М. Могутнов // *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов*. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.

Zaytsev A. I., Mogutnov B. M. *Zhidkie shlaki kak assotsiirovannye rastvoiry*. Fundamental'nye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov. Moscow, Akademkniga, 2002, 469 p.

2. Анфилогов В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.

Anfilogov V. N., Bykov V. N., Osipov A. A. *Silikatnye rasplavy*. Moscow, Nauka, 2005, 357 p.

3. Ферсман А. Е. Пегматиты. – 3-е изд. Т. 1. Гранитные пегматиты / А. Е. Ферсман. – М.; Л., 1940. – 712 с.

Fersman A. E. *Pegmatity*. Vol. 1. Granitnye pegmatity. Moscow, Leningrad, 1940, 712 p.

4. Порада А. Н. Физико-химические и минералогические основы получения и применения керамических связок для абразивных инструментов / А. Н. Порада, М. И. Гасик. – Изд. 2, 1998. – 55 с.

Porada A. N., Gasik M. I. *Fiziko-khimicheskie i mineralogicheskie osnovy polucheniya i primeneniya keramicheskikh soyazok dlya abrazivnykh instrumentov*, 1998, 55 p.

5. Атлас шлаков. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Atlas shlahkov. Moscow, Metallurgiya, 1985, 208 p.

Purpose. As a slag-forming component, master the technology of using the alkaline aluminum silicate of the Ukrainian producer in order to replace the imported fluorspar at the out-of-furnace processing of steel at the ladle furnace plant in the conditions of LLC "MZ Dneprostal".

Findings. Within the framework of the tasks of steel refining, a new resource and raw material concept for the out-of-furnace treatment of steel pipe grade with use of pegmatite in slag forming material containing up to 10% of the sum of oxides $Na_2O + K_2O$ was developed.

Originality. The efficiency of using alkali metal oxides as reagents of viscosity reducing refining slag is substantiated.

Practical value. In the conditions of LLC "MZ Dneprostal" "the pilot-industrial development of the production of electric steel tubes of tubular goods with complete replacement of imported fluorspar with pegmatite in the composition of slag-forming materials was carried out.

Key words: tubular grade electric steel, out-of-furnace processing, pegmatite, fluorspar, lime.

**Рекомендована к публикации
д. т. н. М. С. Гасиком**

Поступила 13.03.2017

Metallurgical and Mining
Industry

www.metalljournal.com.ua