

С. Г. Мельник, В. И. Курпас, С. В. Жук*, В. Г. Ефимова*, Е. И. Быков

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

* Национальный технический университет «КПИ», Киев

Исследование дефосфорирующей способности сталеплавильных шлаков на основе концепции их фосфатной емкости

На основании данных промышленного эксперимента по исследованию дефосфорации стали активными рафинировочными шлаками получена зависимость фосфатной емкости шлака C_{po_3} от его оптической основности Λ : $\lg C_{\text{po}_3} = 15 \cdot \Lambda + 7,85$. В основу расчетной математической модели положена концепция Даффи-Ингрэма оценки емкостей шлаков, разработанная в трудах по химии стекла, и учитывающая наряду с оптической основностью шлака Λ эквивалентную катионную долю оксидов в шлаке. Выполнен баланс фосфора в металле в условиях конвертерной плавки и ковшевой обработки с применением рафинировочных шлаков. Показано, что в окислительных условиях конвертерной плавки наиболее эффективно процесс дефосфорации реализуется в конвертере. Степень дефосфорации стали при этом составляет от 89,9 до 99,0 % (в среднем 94,8 %). По результатам работы предложены технологические рекомендации по производству качественной стали с повышением эффективности ее рафинирования путем применения ковшевой обработки активными шлаковыми смесями.

Ключевые слова: конвертерная сталь, шлак, рафинирование, дефосфорация стали, оптическая основность, фосфатная емкость шлака

При производстве качественной конвертерной стали большое значение придается получению заданного содержания нежелательного фосфора в расплаве, который оказывает значительное влияние на свойства металла. Вместе с тем в последнее время отмечается тенденция возрастания концентрации фосфора в марганцевых ферросплавах, применяемых при выплавке сталей широкого сортамента, и, соответственно, в металле. Поэтому необходимы разработка и использование дополнительных способов дефосфорации стали, в том числе при ковшевой ее обработке.

Одним из технологических вариантов рафинирования стали при ее выплавке является обработка металла с использованием синтезированных активных шлаков на основе шлаков сталеплавильного производства с добавлением оксида кальция CaO [1, 2]. Известно, что дефосфорация металла при производстве конвертерной стали в большей степени происходит в окислительных условиях при продувке конвертерной ванны кислородом. Поэтому был опробован технологический вариант обработки металла в конвертере с целью снижения концентрации фосфора в стали сформированным активным рафинировочным шлаком с повышенным содержанием CaO. Опытные плавки проводили при выплавке стали в 350-тонных кислородных конвертерах с продувкой технически чистым кислородом через погружную 5-сопловую водоохлаждаемую фурму. Для шихты использовали металлический лом и передельный низкомарганцовистый чугун. Металл выпускали в сталеразливочный ковш, и после внепечной обработки на установке доводки металла разливали на МНЛЗ в непрерывнолитую заготовку.

Представляет интерес анализ возможности дефосфорации стали с применением для рафинирования активных синтетических шлаков при ее внепечной обработке.

Оценку дефосфорирующей способности шлаков по отношению к конвертерной стали выполняли с помощью представлений о фосфатной емкости шлака C_{po_3} . Фосфатную емкость шлаков C_{po_3} в рассматриваемых условиях рассчитывали с привлечением оптической основности шлаков Λ [3].

Математическая модель определения фосфатной емкости шлака C_{po_3} основывалась на данных химического состава шлака и представлениях об оптической основности шлаков Λ , значения которой получали расчетным путем с использованием имеющихся в литературе данных. В качестве i -х компонентов шлака рассматривали оксиды – CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO, FeO, MnO, TiO₂, P₂O₅. С учетом результатов химических анализов шлаков определяли их состав в мольных долях компонентов N_i через количество молей n_i

$$n_i = \frac{(\%i)}{(M.v._i)}, \quad (1)$$

где (% i) – содержание i -го компонента шлака в %, $M.v._i$ – молекулярный вес i -го компонента шлака.

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{(\%i)}{(M.v._i) \cdot \sum n_i}, \quad (2)$$

где $\sum n_i$ – суммарное количество молей шлака.

С учетом значений мольных долей компонентов N_i находили эквивалентную катионную долю каждого оксида в шлаке X_i , % :

$$X_i = \frac{N_i \cdot n_{\text{атO}_2}}{\sum(N_i \cdot n_{\text{атO}_2})}, \quad (3)$$

где $n_{\text{атO}_2}$ – количество атомов кислорода в молекуле оксида. После преобразований

$$X_i = \frac{(\%i) \cdot n_{\text{атO}_2}}{(M.в.i) \cdot \sum n_i \cdot \sum(N_i \cdot n_{\text{атO}_2})}. \quad (4)$$

Из работы [3] оптическая основность шлака Λ определяется выражением

$$\Lambda = X_{\text{MO}_x} \cdot \Lambda_{\text{MO}_x} + X_{\text{MO}_y} \cdot \Lambda_{\text{MO}_y} + \dots, \quad (5)$$

где $\text{MO}_x, \text{MO}_y, \dots$ – i -компоненты шлака – оксиды, или

$$\Lambda = \sum X_i \cdot \Lambda_i = \sum \frac{(\%i) \cdot n_{\text{атO}_2} \cdot \Lambda_i}{(M.в.i) \cdot \sum n_i \cdot \sum(N_i \cdot n_{\text{атO}_2})}. \quad (6)$$

Из [3] логарифм фосфатной емкости шлака $\lg C_{\text{PO}_4^{3-}}$ определяется, как

$$\lg C_{\text{PO}_4^{3-}} = 17,55 \cdot \Lambda + 5,72. \quad (7)$$

Таким образом, после преобразований

$$\lg C_{\text{PO}_4^{3-}} = 17,55 \cdot \sum \frac{(\%i) \cdot n_{\text{атO}_2} \cdot \Lambda_i}{(M.в.i) \cdot \sum n_i \cdot \sum(N_i \cdot n_{\text{атO}_2})} + 5,72. \quad (8)$$

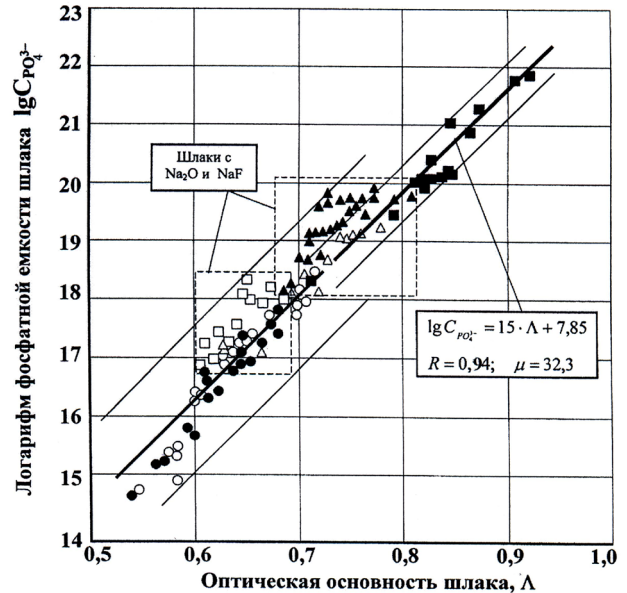
Сопоставление результатов расчета $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ в рассматриваемых условиях с данными других исследователей [3] приведено на рисунке. Следует отметить достаточно хорошее совпадение опытных данных со сравнительными.

По результатам промышленного эксперимента получена зависимость фосфатной емкости конвертерного шлака $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ от его оптической основности Λ в виде линейной зависимости $\lg C_{\text{PO}_4^{3-}} = f(\Lambda)$, которую после обработки опытных данных методом наименьших квадратов можно представить следующим уравнением:

$$\lg C_{\text{PO}_4^{3-}} = 15 \cdot \Lambda + 7,85 \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции $R = 0,94$ и степенью надежности $\mu = 32,3$, превышающей требуемое значение 2,7.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что с наибольшей эффективностью дефосфорация стали протекает в конвертере. Степень дефосфорации металла в конвертере η_p^k определяется окислительными условиями системы, формированием шлаков с повышенной концентрацией оксида железа (FeO), достаточно высокой основ-



Влияние оптической основности шлаков Λ на фосфатную емкость $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ рафинировочных шлаков:

○ – $\text{Fe}_V\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, ● – $\text{Fe}_V\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, □ – $\text{Fe}_V\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, Δ – $\text{Fe}_V\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_V\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, ▲ – $\text{Fe}_V\text{O}-\text{MgO}-\text{NaF}-\text{P}_2\text{O}_5$ [3], ■ – $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3$ – шлаки опытных конвертерных плавов

ностью шлака и составляет от 89,9 до 99,0 %, при среднем значении для 53 опытных плавов – 94,8, то есть практически весь фосфор из стали удаляется в конвертере. В дальнейшем концентрация фосфора в металле возрастает в результате присадки в ковш ферросплавов, содержащих в своем составе фосфор. Расчеты баланса фосфора с привлечением данных химических анализов металла и шлака показывают, что в результате перехода фосфора из ферросплавов при их расплавлении в металле и в процессе восстановления фосфора из попавшего в ковш конечного конвертерного шлака в сталь переходит до 70 % фосфора. Так, например, для легированной стали при концентрации фосфора в металле на повалке конвертера перед выпуском в среднем 0,005 % с отклонениями от 0,001 до 0,008 % после присадки в сталеразливочный ковш расчетного количества ферросплавов содержание фосфора в стали составило 0,008 (0,002÷0,015) %.

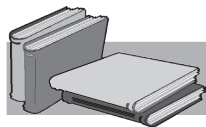
В готовой стали для этого варианта получено содержание фосфора в металле в среднем 0,009 (от 0,003 до 0,017) %.

Приведенные на рисунке данные свидетельствуют о более высокой рафинирующей способности конвертерных шлаков опытного варианта технологии производства сталей с применением для рафинирования активных шлаковых расплавов по сравнению с имеющимися в литературе данными, что объясняется большими значениями оптической основности этих шлаков Λ .

Эффективность процесса дефосфорации существенно повышается в окислительных условиях, в то время, как процесс десульфурации следует проводить в восстановительных условиях. Поэтому более эффективное рафинирование стали от фосфора и серы может быть реализовано с применением активных

шлаков поэтапно и, по-видимому, в разных агрегатах. Дефосфорацию стали желательнее осуществлять в окислительных условиях, и прежде всего в сталеплавильных агрегатах с продувкой расплавов кислородом, подготавливая активные рафинировочные

шлаки, тогда как эффективную десульфурацию стали следует проводить на последующих стадиях её производства – при внепечной обработке активными шлаками в сталеразливочных ковшах или при непрерывной разливке стали в промежуточных ковшах МНЛЗ.



ЛИТЕРАТУРА

1. Рециркуляция шлака в технологических процессах производства стали / В. Л. Найдек, В. И. Курпас, С. Г. Мельник, М. А. Поживанов // *Сталь*. – 2009. – № 8. – С. 27-31.
2. Технология производства конвертерной стали с полиреагентным рафинированием / Н. И. Тарасевич, С. Г. Мельник, Р. Я. Якобше и др. // К.: Информлитъе, 2010. – 262 с.
3. *Соммервиль И. Д.* Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков // Труды конф. «Инжекционная металлургия '86». Лулеа, Швеция. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1990. – С. 107-120.

Анотація

Мельник С. Г., Курпас В. І., Жук С. В., Єфімова В. Г., Биков Е. І.

Дослідження дефосфоруючої здібності сталеплавильних шлаків на основі концепції їх фосфатної ємності

Отримано залежність фосфатної ємності шлаку $C_{PO_4^{3-}}$ від його оптичної основності Λ : $IgC_{PO_4^{3-}} = 15 \cdot \Lambda + 7,85$. За основу розрахункової математичної моделі взято концепцію Даффі-Інгрема оцінки ємностей шлаків, яка розроблена в працях з хімії скла і враховує поряд з оптичною основністю шлаку Λ еквівалентну катіонну частку оксидів в шлаці. Складено баланс фосфору в металі при конвертерній плавці і ковшовій обробці із застосуванням рафінуючих шлаків. Показано, що в окислювальних умовах конвертерної плавки найбільш ефективно процес дефосфорації реалізується в конвертері. Ступінь дефосфорації сталі при цьому становить 89,9-99,0 % (у середньому 94,8 %). За результатами роботи запропоновано технологічні рекомендації щодо виробництва якісної сталі з підвищенням ефективності її рафінування шляхом застосування ковшової обробки активними шлаковими сумішами.

Ключові слова

конвертерна сталь, шлак, рафінування, дефосфорація сталі, оптична основність, фосфатна ємність шлака

Summary

Melnyk S. G., Kurpas V. I., Zhuk C. V., Yefimova V. G., Bykov E. I.

Research of dephosphorization capabilities of steel-smelting slags on the basis of their phosphatic capacity conception

On the basis of the results of an industrial experiment concerns research of steel dephosphorization with active refining slags the dependence of phosphatic capacity of slag $C_{PO_4^{3-}}$ on its optical basicity Λ has been obtained: $IgC_{PO_4^{3-}} = 15 \cdot \Lambda + 7,85$. In this paper Duffy and Ingram conceptions of capabilities estimation of slag was laid into a basis to calculate a mathematical model. The conception was worked out in papers on glass chemistry. It takes into account an equivalent cation part of oxides in slag along with its optical basicity Λ . Balance of phosphorus in a metal has been executed by the converter melting and ladle treatment with the use of refining slags. It is shown that in the oxidizing conditions of the converter melting the dephosphorization process is realized most effectively in a converter. The degree of dephosphorization of steel at that makes from 89,9 to 99,0 % (on the average 94,8 %). As a result of research the technological recommendations for the production of qualitative steel with the increase of refining efficiency by application of ladle treatment with active slag mixtures have been proposed.

Keywords

converter steel, slag, refining, dephosphorization of steel, optical basicity, phosphatic capacity of slag

Поступила 22.07.14