

Н.Т.Ткач, А.Ф.Шевченко, Д.В. Костенко, П.С. Лындя

## ОСОБЕННОСТИ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ В КОВШАХ С ЖИДКИМ ЧУГУНОМ

Приведены характеристики шлаков, сформировавшихся в чугуновозных ковшах в процессе выпуска чугуна из доменной печи, транспортировки, переливов, в том числе и в процессе десульфурации чугуна различными десульфурующими реагентами. Показано отличие ковшевых шлаков от обычных доменных.

Возросший спрос на производство стали с низким и особо низким содержанием серы обуславливает необходимость кардинального ограничения прихода серы с шихтой при конвертерном переделе, в т.ч. с жидким чугуном – основной шихтовой составляющей сталеплавильного процесса. Вопрос получения чугуна с любым регламентированным (вплоть до 0,002%) содержанием серы можно считать в основе решенным, так как внепечная десульфурация чугуна вдуванием магнийсодержащих реагентов успешно применяется в большинстве конвертерных цехов различных стран [1, 2, 3]. В то же время недостаточно полно решается проблема исключения и предотвращения попадания в конвертер ковшевых шлаков (со сливаемым чугуном), которые по содержанию серы отличаются от обычных доменных шлаков [4].

Выполненные в Институте черной металлургии исследования показывают, что образующиеся в чугуновозных ковшах шлаки являются продуктом многофакторного образования (рис.1). Принципиальная схема этого процесса представлена на рис.1.



Рис.1. Принципиальная схема источников образования шлаков в чугуновозных и транспортных ковшах

В зависимости от конкретных технологических условий выплавки чугуна, выпуска его из доменных печей и слива в ковши, технологии обслуживания печного и ковшевого оборудования, условий переливов и

транспортирования ковшей и целого ряда других факторов происходит изменение влияния указанных источников ковшевого шлакообразования и соответственно составов шлаков.

В силу изложенного создаются условия для прихода или увеличения содержания в ковшевых шлаках таких составляющих как кремнезем, углерод, окислы железа, корольки и всплески чугуна, сера, оксиды различного происхождения и другие компоненты. В результате шлаковый покров в ковшах практически представляет собой шлако– графито–металлический конгломерат (ШГМК), физико–химические характеристики которого весьма различны. Толщина ШГМК в ковшах в основном составляет 50–200 мм, и находится он практически в твердом состоянии. В табл.1 приведен фазовый состав шлаков в чугуновозных открытых ковшах меткомбината «Азовсталь» на различных стадиях

Таблица 1. Фазовый состав шлака в чугуновозных ковшах

Период отбора шлака из ковша	Содержание компонентов, %*		
	металл	шлак	графит
1. Через 30–100 мин. после наполнения ковша.	$\frac{20-50}{35}$	$\frac{46-78}{62}$	$\frac{2,2-4,6}{3,1}$
2. После десульфурации (в ковше)	$\frac{35-46}{42}$	$\frac{47-62}{53}$	$\frac{2,1-6,6}{4,4}$
3. Из шлаковой чаши после скачивания шлака машиной скребкового типа.	50	45	5

\*Числитель – пределы значений; знаменатель – среднее значение.

подачи чугуна из доменного цеха в конвертерный. Как видим из таблицы, по мере транспортирования и выполнения операций с ковшами происходит увеличение количества металла и графита в шлаке до 50% и 5% соответственно.

Химический состав неметаллической части шлака (в ШГМК) представлен в табл.2 который свидетельствует о широких пределах изменения составов шлака на различных заводах, но характерной их особенностью является увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  в оксидной части ковшевого шлака, уменьшение содержания  $\text{CaO}$  и отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (до 0,1–1,1) в сравнении с обычными доменными шлаками. Снижение основности шлака сопровождается изменением коэффициента

распределения серы между шлаком и чугуном, и соответственно созданием предпосылок для возврата серы из шлака в чугун. Возможность протекания этих процессов была изучена при оценке изменения состава шлака, начиная от жёлоба доменной печи до слива чугуна в миксера.

Таблица 2. Химический состав шлаковой фазы ковшевых шлаков (в чугуновозных ковшах)

Металлургический комбинат	Содержание основных компонентов, %*							Отношение $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	
«Азов-сталь»	$\frac{0,57-10,3}{1,85}$	$\frac{7,2-48,2}{24,0}$	$\frac{37,6-73,8}{50,3}$	$\frac{2,2-9,8}{5,32}$	$\frac{0,10-12,1}{2,8}$	$\frac{2,2-6,6}{5,05}$	$\frac{0,06-2,01}{0,81}$	$\frac{0,14-1,21}{0,54}$
им. Ильича	$\frac{4,15-8,6}{6,68}$	$\frac{4,98-37,06}{13,66}$	$\frac{10,16-69,54}{34,4}$	$\frac{0,5-6,76}{3,48}$	$\frac{1,0-1,63}{1,57}$	н.д.	$\frac{0,03-0,6}{0,21}$	$\frac{0,07-0,78}{0,55}$
«Криво-рождаль»	$\frac{0,84-5,35}{2,31}$	$\frac{24,66-44,04}{34,53}$	$\frac{40,0-54,2}{46,50}$	$\frac{3,81-6,50}{4,33}$	$\frac{1,16-3,90}{2,07}$	$\frac{7,03-9,16}{8,37}$	$\frac{0,35-2,02}{1,02}$	$\frac{0,50-1,10}{0,74}$
Новолипецкий	$\frac{0,86-3,35}{1,68}$	$\frac{3,73-36,23}{20,04}$	$\frac{17,48-60,5}{45,7}$	$\frac{0,4-7,72}{3,71}$	$\frac{0,67-6,82}{2,84}$	$\frac{1,41-9,44}{6,28}$	$\frac{0,01-0,76}{0,34}$	$\frac{0,24-0,88}{0,43}$

\*Числитель – пределы значений, знаменатель – среднее значение.

При наполнении ковшей чугуном в доменном цехе было установлено [5], что практически повсеместно состав ковшевого шлака отличается от доменного (табл.3), а отношение CaO/SiO<sub>2</sub> снижается с 1,18–1,46 до 0,17–1,02. В свою очередь это сопровождается приростом содержания серы в чугуне (в ковше в сравнении с желобом доменной печи). Такой результат является следствием активного перемешивания чугуна (при наполнении ковша) со шлаком низкой основности и пониженной сульфидной емкости.

При дальнейшем транспортировании ковшей с чугуном (со шлаком) из доменного цеха в конвертерный не происходит существенных изменений в составе как шлака, так и чугуна. Это объясняется тем, что ковшевые шлаки (ШГМК) находятся в ковше в виде твердого или весьма вязкого покрытия, поэтому массообменные процессы как в шлаке, так и между шлаком и чугуном практически отсутствуют. Такая закономерность наблюдается вплоть до очередного перелива или слива чугуна из транспортных ковшей либо из металлургических агрегатов.

Если в технологической цепи подачи жидкого чугуна производится внепечная десульфурация чугуна в ковшах, то состав ковшевых шлаков и, естественно, содержание серы в чугуне изменяются. В табл.4 представлены состав ковшевых шлаков при десульфурации чугуна в доменных ковшах вдуванием различных реагентов, из которой следует,

что для всех технологий внепечная обработка чугуна сопровождается увеличением содержания в шлаке серы, углерода (графита) и основности.

Таблица 3. Химический состав чугуна и шлака на жёлобе доменных печей (числитель) и в чугуновозных ковшах (знаменатель) различных предприятий [5]

Металлургический комбинат	Содержание компонента в неметаллической части шлака, %							Отношение CaO/SiO <sub>2</sub>	Содержание серы в чугуне, %	Прирост серы в чугуне, %
	SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	S			
им.Петровского	$\frac{35,06}{64,13}$	$\frac{0,72}{5,88}$	$\frac{51,24}{14,00}$	$\frac{2,87}{1,15}$	$\frac{8,83}{3,00}$	$\frac{0,71}{7,05}$	$\frac{2,52}{0,30}$	$\frac{1,46}{0,22}$	$\frac{0,029}{0,041}$	0,012
им. Дзержинского	$\frac{37,96}{65,92}$	$\frac{1,04}{8,08}$	$\frac{48,26}{10,94}$	$\frac{5,15}{2,16}$	$\frac{7,34}{4,73}$	$\frac{0,66}{3,35}$	$\frac{2,01}{0,17}$	$\frac{1,27}{0,17}$	$\frac{0,025}{0,032}$	0,007
«Криво-рождаль»	$\frac{35,86}{41,50}$	$\frac{0,71}{0,67}$	$\frac{48,36}{42,45}$	$\frac{4,34}{3,77}$	$\frac{8,94}{9,67}$	$\frac{0,70}{0,69}$	$\frac{2,25}{1,34}$	$\frac{1,35}{1,02}$	$\frac{0,074}{0,074}$	0
им. Ильича	$\frac{37,30}{49,38}$	$\frac{0,57}{1,73}$	$\frac{46,91}{31,46}$	$\frac{5,35}{4,69}$	$\frac{7,00}{7,62}$	$\frac{0,67}{1,23}$	$\frac{2,34}{0,55}$	$\frac{1,26}{0,63}$	$\frac{0,024}{0,037}$	0,013
«Запорож-сталь»	$\frac{38,87}{58,36}$	$\frac{1,30}{6,62}$	$\frac{46,16}{19,06}$	$\frac{4,57}{2,46}$	$\frac{6,57}{5,02}$	$\frac{0,46}{1,20}$	$\frac{1,69}{0,29}$	$\frac{1,19}{0,32}$	$\frac{0,036}{0,040}$	0,004
«Запорож-сталь»	$\frac{38,30}{48,88}$	$\frac{1,01}{3,61}$	$\frac{45,42}{31,18}$	$\frac{4,50}{4,13}$	$\frac{7,12}{6,94}$	$\frac{0,48}{0,24}$	$\frac{1,49}{0,43}$	$\frac{1,18}{0,64}$	$\frac{0,060}{0,072}$	0,012
«Запорож-сталь»	$\frac{39,04}{67,88}$	$\frac{0,45}{2,68}$	$\frac{48,14}{20,66}$	$\frac{4,66}{2,21}$	$\frac{6,74}{3,44}$	$\frac{0,56}{0,32}$	$\frac{1,67}{0,30}$	$\frac{1,24}{0,22}$	$\frac{0,058}{0,075}$	0,017

Изменение абсолютных содержаний компонентов в шлаке коррелируется с величиной удельного расхода обессеривающего реагента и его состава. Таким образом, при внепечной десульфурации чугуна изменяется состав ковшевого шлака, его основность и содержание серы в чугуне, что соответственно изменяет соотношение между содержанием серы в шлаке (S) и содержанием серы в чугуне [S]. Особенно это характерно для обработки чугуна магнийсодержащими реагентами, когда эффективная десульфурация чугуна сочетается с наименьшими расходами обслуживающих реагентов.

Исследования, проведенные на установках десульфурации чугуна (магнием) ряда заводов показали (табл.5), что одновременно со снижением содержания серы в чугуне с 0,017–0,069% до 0,003–0,024% происходит увеличение её содержания в ковшевом шлаке с 0,3–1,43% до 0,65–5,89%, вследствие чего отношение (S)/[S] возрастает с 3,3–5,5 до 98–954. Наблюдается повышение основности шлака, что происходит за счет увеличения содержания MgO после десульфурации. В процессе дальнейшего транспортирования обессеренного чугуна существенных изменений в составе шлака и чугуна не было установлено.

Таблица 4. Состав неметаллической части ковшевых шлаков до (числитель) и после (знаменатель) десульфурации различными реагентами со снижением содержания серы в чугуне до  $\leq 0,01\%$

Тип вдуваемого обессеривающего реагента	Удельный расход вдуваемого реагента, кг/т чугуна	Содержание компонентов, %								Отношение	
		CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	C	Na <sub>2</sub> O	CaO/SiO <sub>2</sub>	$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2}$
Порошковая известь	8–14	$\frac{8-36}{45-59}$	$\frac{16-65}{10-48}$	$\frac{0,4-7,2}{0,3-2,2}$	$\frac{1,0-13}{0,8-11}$	$\frac{1,3-5,7}{0,8-2,1}$	$\frac{0,3-0,8}{0,9-2,2}$	$\frac{0,2-71}{1,3-16}$	$\frac{0,7-0,9}{0,8}$	$\frac{0,52}{1,79}$	$\frac{0,65}{1,83}$
Молотый карбид кальция (технический)	6–12	$\frac{3,7-24}{18-36}$	$\frac{17-63}{12-23}$	$\frac{0,4-4,6}{0,5-0,8}$	$\frac{0,9-3,4}{12-36}$	$\frac{1,4-6,9}{1-2,8}$	$\frac{0,1-0,2}{0,4-1}$	$\frac{1,5-70}{8,3-15}$	$\frac{\text{н/д}}{\text{н/д}}$	$\frac{0,35}{1,59}$	$\frac{0,41}{1,60}$
Порошковая кальцинированная сода	4–12	$\frac{4,5-40}{5,7-26}$	$\frac{15-47}{38-48}$	$\frac{0,3-8,1}{0,8-3,0}$	$\frac{0,9-10}{0,9-23}$	$\frac{\text{н/д}}{\text{н/д}}$	$\frac{0,3-1}{1,0-1,6}$	$\frac{0,2-60}{21}$	$\frac{0,5-1,7}{16-28}$	$\frac{0,74}{0,37}$	$\frac{0,85}{0,42}$
Порошковая смесь (25–30%) с известью (70–75%).	3–4	$\frac{10-46}{28-48}$	$\frac{20-68}{14-45}$	$\frac{1,8-6,7}{5,4-8,2}$	$\frac{\text{до } 7,8}{\text{до } 3,8}$	$\frac{0,5-8,3}{2,0-7,3}$	$\frac{0,1-2,3}{0,9-4,1}$	$\frac{\text{н/д}}{\text{н/д}}$	$\frac{1,1}{0,8}$	$\frac{0,64}{1,21}$	$\frac{0,73}{1,49}$
Диспергированный магнезий	0,4–0,6	$\frac{21-45}{12-42}$	$\frac{38-49}{27-45}$	$\frac{4,2-9,1}{6,7-15}$	$\frac{0,8-5,4}{1,0-6,2}$	$\frac{5,7-6,4}{3,3-6,1}$	$\frac{0,4-2,1}{2,1-7,8}$	$\frac{0,6-2,3}{1,0-3,5}$	$\frac{\text{н/д}}{\text{н/д}}$	$\frac{0,77}{0,75}$	$\frac{0,91}{1,06}$

При переливе или сливе чугуна, например, в миксер или другие ковши происходит интенсивное перемешивание расплава, в т.ч. со шлаком (если его не удалили). Исследования, проведенные ранее на комбинате «Азовсталь» [6], выявили взаимосвязь между изменением содержания серы в чугуне и количеством шлака в ковше перед сливом (табл.6) – чем больше количество шлака, тем больше прирост серы в чугуне.

Анализ работы миксеров на обычном (доменном) и обессеренном чугуне показывает (табл.7), что кроме ощутимого увеличения содержания серы (с 0,3–1,3 до 1,2–2,7%), углерода (с 0,9–5,8 до 1,8–10,9%) и оксида магния (с 2,5–7,7 до 2,8–14,1%) десульфурация магнием не оказывает существенного влияния на содержание других компонентов шлака. Отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  остается практически на том же уровне. Тем не менее, повышение содержания серы в шлаке после десульфурации при одновременном снижении в чугуне (табл.5,7) и невысокие значения основности создают предпосылки для возможного протекания процессов возврата серы из шлака в чугун, особенно при благоприятных условиях (переливы, сливы в миксер, выдержка в миксере, разжижение шлаков и др.).

Таблица 5. Характеристики (средние) ковшевых шлаков до (числитель) и после (знаменатель) десульфурации чугуна магнием на различных предприятиях

Предприятие	Содержание серы в чугуне, %	Содержание серы в шлаке, %	Отношение $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Отношение $\frac{\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$	Отношение (S)/[S]
«Запорож-сталь»	<u>0,052</u>	<u>1,06</u>	<u>0,58</u>	<u>0,63</u>	<u>20,3</u>
	0,024	3,53	0,62	0,94	147
«Криворож-сталь»	<u>0,069</u>	<u>1,07</u>	<u>0,76</u>	<u>0,76</u>	<u>16,7</u>
	0,019	5,89	0,71	1,05	414
им.Ильича	<u>0,038</u>	<u>1,43</u>	<u>0,84</u>	<u>0,99</u>	<u>55,3</u>
	0,006	3,81	0,73	1,15	954
«Азовсталь»	<u>0,026</u>	<u>0,80</u>	<u>0,54</u>	<u>0,63</u>	<u>27,2</u>
	0,003	2,45	<1,0	<1,1	698
Сянтаньский меткомбинат (КНР)	<u>0,028</u>	<u>0,30</u>	<u>0,20</u>	<u>0,16</u>	<u>3,3</u>
	0,005	0,65	0,22	0,21	98
Ханданский меткомбинат (КНР)	<u>0,018</u>	<u>0,31</u>	<u>0,36</u>	<u>0,29</u>	<u>17,3</u>
	0,005	1,12	0,33	0,31	216

Исследование этих процессов в реальных условиях подачи обессеренного чугуна в миксер различных комбинатов показало, что при десульфурации магнием снижение серы в чугуне сопровождается увеличением содержания магния. Растворенный (остаточный, после десульфурации) магний препятствует увеличению содержания серы в чугуне в период его транспортирования и выдержки в ковшах, а также слива. При выдержке обессеренного чугуна в миксере и содержание

$[Mg] \geq 0,006\%$  увеличение содержания серы в чугуна не установлено. Если же содержание магния было  $\leq 0,005\%$ , то наблюдался процесс возврата серы из шлака в чугун.

Таблица 6. Изменение содержания серы в чугуна при сливе в миксер без скачивания шлака из ковшей и с частичным его удалением

Условия слива чугуна	Содержание серы в чугуна, %			Прирост содержания серы в чугуна, % (абсолютные)		
	перед сливом в миксер	в чугуна миксера	в заливочной ковше	после слива из ковша в миксер	после слива из миксера в заливочный ковш	суммарный
Слив чугуна с 1,8% шлака	0,0149	0,0172	0,0225	0,0023	0,0053	0,0076
Слив чугуна с 0,48% шлака	0,0137	0,0151	0,0151	0,0014	0	0,0014

Таблица 7. Химический состав (средний) миксерных шлаков при работе на обычном (доменном) и обессеренном чугуна

Предприятие	Тип чугуна в миксере	Содержание компонентов, %							Отношение $\frac{CaO}{SiO_2}$
		SiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	C	S	
«Азовсталь»	обычный	41,96	1,08	27,76	2,52	15,74	5,77	1,32	0,51
	обессеренный	35,88	1,44	22,04	2,81	18,84	10,97	2,56	0,61
им.Ильича	обычный	44,0	1,55	27,53	7,56	4,06	0,91	0,32	0,63
	обессеренный	32,68	5,93	18,33	14,70	5,25	3,95	2,76	0,57
«Запорожсталь»	обычный	52,1	4,05	24,1	7,69	3,22	1,14	0,40	0,46
	обессеренный	48,1	2,91	19,8	14,1	3,85	1,79	1,17	0,52

Следовательно, очистка обессеренного чугуна от высокосернистых ковшевых шлаков является мерой, предотвращающей возврат серы из шлака в чугун. Благоприятным фактором является также добавка в шлаки оксидов MgO, CaO и других, повышающих сульфидную емкость шлака, однако этот технологический прием не исключает необходимость тщательного удаления ковшевых шлаков перед сливом чугуна в миксер или в конвертер.

Таким образом, представленные выше результаты исследований и промышленная эксплуатация показали, что в ковшах с чугуном формируются шлаки, которые по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от обычных доменных шлаков. Характерным для этих шлаков являются более низкие значения оксида кальция, наличие корольков чугуна и спели, повышенное содержание кремнезема и снижение основности вплоть до 0,3–0,5. Уменьшение количества шлака в ковшах перед сливом в миксер в значительной степени блокирует или

предотвращает протекание процессов возврата серы из чугуна в шлак. При десульфурации чугуна магнием наличие в рафинированном чугуне магния остаточного (особенно  $\geq 0,006\%$ ) создает условия, исключающие возврат серы в чугун на всех стадиях его подготовки и транспортирования. Перед сливом чугуна в миксера или конвертер ковши должны быть очищены от шлака, особенно при работе на обессеренном чугуне.

1. *The VI International Symposium for desulphurization of hot metal and steel*. Pr. Almamet. Germany. September 14–16. 2000. in. Magdeburg Germany. – 86 p.
2. *The VII International Symposium for desulphurization of hot metal and steel*. Pr. Almamet. Germany. September 26–27, 2002 in Anif/Austria.
3. *Аппаратурно–технологический комплекс нового поколения десульфурации чугуна в заливных ковшах вдуванием гранулированного магния* / А.Ф. Шевченко, Б.В. Двоскин, В.А.Александров и др. Сталь. 2003.– № 8. – С.21–25.
4. *Исследование химического и компонентного состава шлаков в чугуновозных ковшах* / В.А. Кривошеев, Д.В. Гулыга, Н.Т. Ткач и др. Черметинформация. Москва. «Депонированные научные работы». 1989. № 10. – С.160.
5. *Содержание серы в доменном чугуне на металлургических заводах страны* / Н.А. Воронова, Н.Т. Ткач // Тематический отраслевой сборник № 7 «Производство стали в кислородно–конвертерных и мартеновских цехах». М. Металлургия. – 1978. – С.44–48.
6. *Двухстадийное скачивание доменного шлака в конвертерном цехе комбината «Азовсталь»*. / Д.В. Гулыга, Н.А. Воронова, П.И. Стовпченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1984. – № 2. – С.71–72.

*Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицков*