

А.С.Вергун, Э.В.Приходько, В.Г.Кисляков

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ КОВШЕВОГО ШЛАКА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ, НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Изложены результаты экспериментального исследования влияния модельных параметров и некоторых физико-химических свойств ковшевого шлака, формирующегося в процессе десульфурации чугуна магнием, на содержание металлической фазы в этом шлаке. Показано, что для обеспечения минимального прироста металлической фазы в шлаке он должен обладать максимальным поверхностным натяжением (320–330 мН·м), максимально положительным (–3,1 и более) физико-химического эквивалента шлака Δe , менее отрицательного (–1,68 и более) заряда серы в шлаке $Z_{(s)}$.

десульфурация, чугун, ковшевой шлак, модельные параметры

Современное состояние вопроса. При осуществлении процесса десульфурации чугуна магнием в ковше может находиться до 2–3 % от массы чугуна ковшевого шлака. В этом шлаке может содержаться до 40–50 % металлической фазы в виде корольков различного размера. При скачивании ковшевого шлака с поверхности чугуна после десульфурации (обязательная операция перед подачей чугуна в сталеплавильный агрегат) содержащаяся в шлаке металлическая фаза будет обуславливать прямые потери металла со шлаком. По этой причине представляет значительный научный и практический интерес информация о влиянии процесса десульфурации чугуна магнием, а также состава, структуры и свойств шлака на содержание металла в ковшевом шлаке.

Процесс обработки чугуна инжектированием диспергированного магния через фурму погружения в обобщенной форме можно представить, как всплывание газового пузыря сквозь двухслойную жидкую ванну с двумя жидкостями различной плотности.

Ранее было установлено [1], что при прохождении газового пузыря через границу раздела пленка жидкости с его поверхности стекает к кормовой части пузыря и в жидкости формируется новая капля. В дальнейшем накопившиеся в шлаке всплески металла могут оседать под действием гравитационных сил из шлака в металлическую ванну, в результате чего содержание металлической фазы в шлаке может уменьшаться. Таким образом, в результате протекания этих двух встречных процессов возможно накопление металлической фазы в ковшевом шлаке.

Цель исследования. Исследование проведено с целью проверки гипотезы о возможности влияния физико-химических свойств шлака, сформировавшегося в ковше в результате десульфурации чугуна магнием, его

химического состава, модельных параметров и свойств на содержание в шлаке металлической фазы.

Изложение основных материалов исследования. В качестве объекта исследования были использованы реальные ковшевые шлаки, отобранные при проведении семи промышленных обработок чугуна гранулированным магнезиом в чугуновозных ковшах.

При проведении каждой обработки из ковша отбирали 2 пробы чугуна и 2 пробы шлака (до и после десульфурации). Каждую пробу измельчали, после чего из неё отмагничивали «корольки» чугуна, которые впоследствии рассеивали на фракции 0,14–1,0 мм, 1,0–3,0 мм, 3,0–5,0 мм. Всего из 14 проб шлака было извлечено 42 пробы «корольков», в каждой из которых впоследствии определили содержание С, Мn, Si, S. В шлаковой фазе всех 14 проб ковшевого шлака определили содержание CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, S, результаты которых приведены в табл.1. Шлак исследуемой серии обработок, сформировавшийся в ковше в процессе наполнения его чугуном и транспортировании чугуна к отделению десульфурации, имел основность, в среднем 0,5 ед., содержал 8 % MgO, 6,6 % FeO и 0,12 % S. Этот шлак содержал в среднем 4,75% металлической фазы.

В процессе десульфурации чугуна магнезиом содержание серы в ковшевом шлаке повысилось в среднем до 1 %. Содержание MgO в шлаке также повысилось до 12,8 %. Содержание FeO при этом уменьшилось до 4,9 %, а основность шлака снизилась до 0,4.

Содержание металлической фазы в шлаке в результате осуществления процесса десульфурации повысилось, в среднем до 17,55 %.

В качестве инструмента при проведении настоящих исследований использовалась теория направленной химической связи, позволяющая рассматривать многокомпонентный оксидный расплав как химически единую систему, изменение свойств которой в зависимости от состава определяется сопутствующими изменениями в его химическом и структурном состоянии [2].

С использованием теории направленной химической связи по результатам данных химического анализа металлической и шлаковой фаз ковшевого шлака, отобранных при проведении промышленных исследований, были рассчитаны модельные параметры металлической и шлаковой фаз ковшевого шлака: d – среднестатистическое межъядерное расстояние частиц в металле; z_y – физико-химический эквивалент металла; Δe – среднестатистическое количество электронов, локализованных в направлении связи «катион – анион» в шлаке; ρ – отношение количества катионов к количеству анионов в шлаке; C_s – сульфидная емкость шлака, а также некоторые физико-химические свойства шлака.

Таблица 1. Химический состав чугуна и ковшевого шлака до (вверху) и после (внизу) десульфурации чугуна магнием в 55-т ковшах

№ обра-ботки	Содержание в чугуне, %						Содержание в ковшевом шлаке, %								Содерж мет. в шлаке, %	Прирост мет. в шлаке, % абс.
	C	Mn	Si	S	P	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	S		
2	3,89	0,31	0,31	0,034	0,042	18,96	7,65	28,6	20,66	4,40	1,59	3,59	0,060	0,082	9,51	0,31
	3,80	0,30	0,27	0,021	0,042	15,7	14,69	29,42	20,30	2,80	0,97	2,76	0,040	0,98	9,82	
3	3,9	0,31	0,30	0,034	0,042	14,97	7,75	28,71	18,01	7,01	2,88	11,2	0,069	0,014	3,01	16,9
	3,79	0,30	0,34	0,014	0,041	13,74	12,04	29,34	19,24	4,34	1,65	7,96	0,068	0,89	19,9	
11	4,3	0,41	0,41	0,020	0,042	13,92	6,16	28,08	16,19	10,63	4,56	17,22	0,086	0,038	3,79	13,3
	4,24	0,41	0,40	0,005	0,042	10,9	13,0	29,1	29,12	7,73	3,22	5,91	0,114	1,16	17,05	
13	4,25	0,47	0,38	0,024	0,044	16,1	7,66	28,79	22,13	5,8	2,32	5,98	0,110	0,047	5,74	7,5
	4,16	0,47	0,40	0,015	0,045	16,59	12,89	29,3	18,48	3,06	1,05	4,91	0,047	0,93	13,25	
14	3,9	0,44	0,21	0,039	0,047	19,61	7,85	28,89	19,36	4,48	1,71	5,76	0,084	0,098	3,18	7,53
	3,8	0,44	0,21	0,027	0,048	17,4	11,73	29,36	17,9	3,3	1,16	6,40	0,039	0,76	10,71	
15	3,95	0,47	0,21	0,032	0,049	15,93	9,18	29,41	16,89	7,98	3,33	9,48	0,115	0,054	1,4	24,65
	3,81	0,44	0,23	0,009	0,050	11,12	14,13	29,29	14,93	8,46	3,55	9,74	0,068	1,59	26,05	
16	3,9	0,45	0,29	0,034	0,050	11,63	10,04	28,12	19,16	6,11	2,46	14,39	0,077	0,55	6,62	19,49
	3,81	0,45	0,30	0,009	0,050	12,81	10,96	23,86	16,42	4,46	1,70	15,24	0,053	0,73	26,11	
сред-нее	4,01	0,41	0,30	0,031	0,045	14,44	8,04	28,66	18,91	6,61	2,69	8,78	0,085	0,126	4,75	12,8
	3,91	0,40	0,31	0,019	0,045	11,55	12,78	28,52	18,06	4,88	1,9	7,56	0,061	1,00	17,55	

Таблица 2. Некоторые модельные параметры и свойства ковшевых шлаков, образующихся в ковше при внедоменной десульфурации чугуна гранулированным магнием

№ обр.	Некоторые физико-химические параметры шлака					Свойства шлака				
	Меж-ядерное расстояние, D	Физ.-хим. эквивалент шлака, Δe	Отношение катион/анион, ρ	Заряд серы $Z_{(S)}$	Вязкость при темпер. 1300°C Па·сек	Поверхностное натяжение при 1500 °C мН·м	Температура начала кристаллизации, °C	Содержание металлической фазы в шлаке, % масс.	Прирост металлич. фазы в шлаке в результате десульфурации, % масс.	
2	3,083	-3,088	0,702	-1,698	1,21	323,9	1328	9,82	0,31	
3	3,180	-3,387	0,701	-1,741	1,2	284,0	1325	19,9	16,9	
11	3,154	-3,296	-0,697	-1,729	1,21	296,1	1315	17,05	13,3	
13	3,113	-3,176	0,703	-1,702	1,21	312,2	1330	13,25	7,51	
14	3,130	-3,227	0,705	-1,703	1,23	305,3	1336	10,7	7,53	
15	3,283	-3,663	0,716	-1,824	1,54	247,1	1365	26,05	24,6	
16	3,313	-3,644	0,729	-1,861	2,7	249,6	1399	26,11	19,5	

Таблица 3 – Результаты корреляционного анализа зависимости прироста металлической фазы в ковшевом шлаке (ΔFe) в результате десульфурации чугуна магнием от модельных параметров металла и шлака, а также некоторых физических

№ п/п	Диаметр корольков, мм	Уравнение регрессии	Кэфф. множествен. коррел.	Критерий оценки значимости, R		Критерий оценки значимости парных связей							
				теор.	эмпир.	теор.	$\Delta Fe-[d]$	$\Delta Fe-Zy$	$\Delta Fe-\Delta e$	$\Delta Fe-p$	$\Delta Fe-\eta$	$\Delta Fe-\sigma$	
1	3–5	$(\Delta Fe) = -118,98 + 26,0d + 42,4Zy - 5,5\Delta e - 26,4p$	0,94	2,34	12,5	теор. 2,34	0,19	1,05	4,48	1,85	–	–	
2			0,89	2,34	9,01	2,34	–	–	–	–	–	1,75	4,45
3	2–3	$(\Delta Fe) = -0,27 - 6,66d + 8,38Zy - 5,18\Delta e - 15,99p$	0,97	2,34	28,9	2,35	0,66	1,6	5,47	1,6	–	–	
4			0,92	2,34	12,48	2,34	–	–	–	–	–	1,82	5,33
5	1–2	$(\Delta Fe) = 60 - 19,8d - 9,98Zy - 18,22\Delta e - 77,22p$	0,99	2,34	170,0	2,35	2,44	0,6	8,7	1,84	–	–	
6			0,97	2,34	36,28	2,34	–	–	–	–	–	1,72	8,36
7	0,14–1	$(\Delta Fe) = 52,02 + 4,05d + 1,62Zy - 5,05\Delta e - 156,6p$	0,95	2,34	14,9	2,34	1,27	0,59	3,64	1,0	–	–	
8			0,90	2,34	10,03	2,34	–	–	–	–	–	0,93	3,58

химических свойств шлака

[d] – среднестатистическое межъядерное расстояние элементов в металлическом расплаве; Zy – физико–химический эквивалент чугуна – интегральный показатель активности системы; Δe – среднестатистическое количество электронов, локализованных в направлении связи «катион–анион» в шлаке; p – отношение количества катионов к количеству анионов в шлаке; η – вязкость шлака; σ – поверхностное натяжение шлака

Вязкость, поверхностное натяжение и температуру кристаллизации шлаков рассчитывали с использованием уравнений, представленных в работах [2,3]. Результаты расчета модельных параметров металлической и шлаковой фаз ковшевого шлака и некоторых свойств шлака для каждой из обработок приведены в табл.2

Для оценки степени влияния модельных параметров чугуна (d , Z_1) и шлака (Δe , ρ), а также свойств шлака (η , σ) на прирост металлической фазы в шлаке в процессе внедоменной десульфурации был выполнен множественный корреляционный анализ анализируемых зависимостей (Табл. 3).

Высокое значение коэффициентов множественной корреляции анализируемых зависимостей (0,89–0,99) свидетельствует о тесной связи между расчетными и эмпирическими зависимостями. О наличии тесной связи свидетельствуют величины эмпирических значений критериев оценки значимости для этих зависимостей, составляющие 10–170 ед. Анализ парных зависимостей между приростом металлической фазы в ковшевом шлаке и модельными параметрами металлической фазы дает основание считать, что в во всем диапазоне диаметров корольков (за исключением корольков диаметром 1–2 мм) модельные параметры металлической фазы не оказывают значимого влияния на прирост металла в шлаке.

Модельные параметры шлака, в частности – Δe , оказывают существенное влияние на прирост металлической фазы в ковшевом шлаке. С увеличением Δe шлака (менее отрицательное), что выражается в уменьшении количества электронов в направлении связи «катион–анион», меняется прочность связей в шлаке, что, в конечном счете, через поверхностное натяжение шлака оказывает значительное влияние на количество зафиксированной в шлаке металлической фазы (уменьшает её количество).

Известно, что поверхностное натяжение расплава определяется величиной (интенсивностью) сил взаимодействия между частицами расплава в поверхностном слое. Увеличение межъядерного расстояния между частицами приводит к ослаблению сил взаимодействия и, как следствие, к уменьшению величины поверхностного натяжения шлака и, как следствие, к увеличению содержания металлической фазы в шлаке (Рис.1, а). Увеличение числа электронов, локализованных на направлении связей «катион–анион», выражаемое в увеличении отрицательности параметра Δe (физико–химического эквивалента шлака), также ослабляет межчастичное взаимодействие, что, в свою очередь, способствует снижению поверхностного натяжения шлака (рис.1, б). Таким образом выявлена тесная взаимосвязь между содержанием металлической фазы в шлаке и модельными параметрами шлака (среднестатистическим межъядерным расстоянием (рис.1, а) и физико–химическим эквивалентом (рис.1, б).

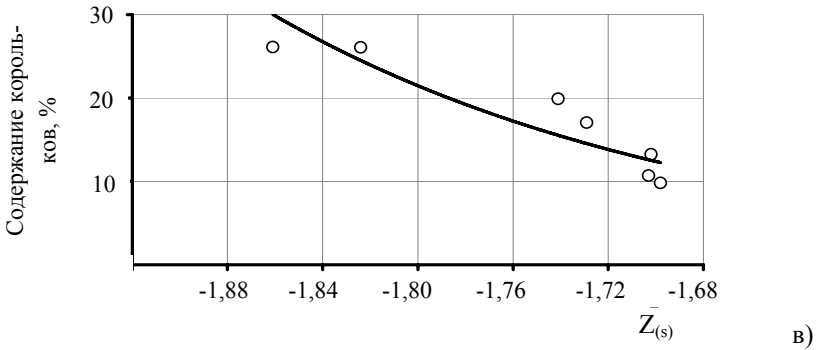
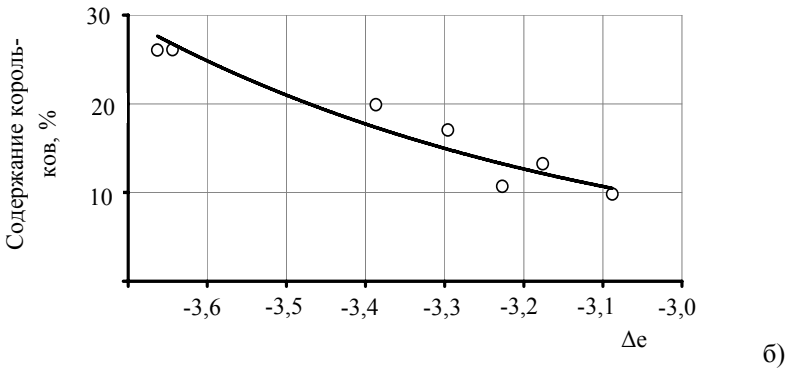
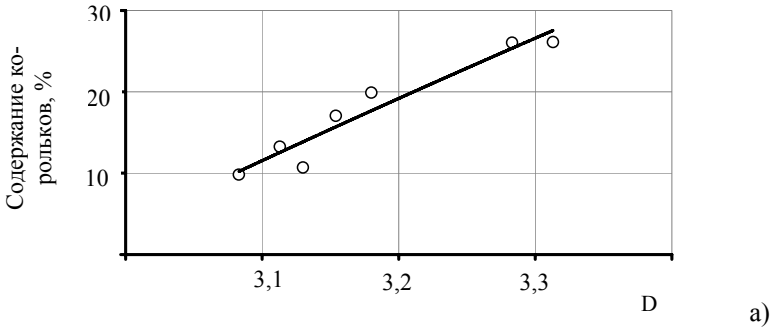


Рис.1. Зависимость содержания корольков металла в ковшевом шлаке от модельных параметров шлака: а) – среднестатистическое межъядерное расстояние $[d]$, б) – физико-химического эквивалента шлака – $\Delta\epsilon$ и в) заряда серы в шлаке – $Z_{(s)}$

Установлена также взаимосвязь между содержанием металлической фазы и зарядом серы в шлаке (рис.1, в). В данном случае вероятным явля-

ется электростатическое воздействие отрицательно заряженных частиц на силы притяжения, имеющие место особенно в кислых шлаках, находящихся в гетерогенной области. Чем меньше размер металлического включения в шлаке, тем больше его удельная межфазная поверхность и тем большее влияние на оседание этого включения из шлака в металлическую ванну играют межфазные явления по сравнению с гравитационными силами.

Вязкость в пределах ее изменения оказывает слабое влияние на содержание металлической фазы в шлаке (рис.2, а). Значительный разброс точек на рисунке свидетельствует о многофакторности процесса и существенном влиянии на этот показатель других факторов.

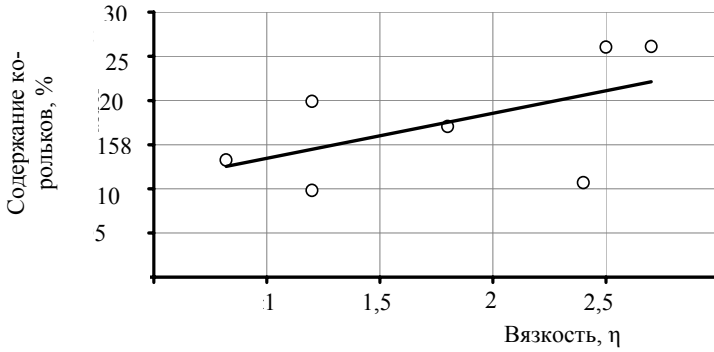
Между поверхностным натяжением шлака и содержанием в нем металлической фазы существует тесная взаимосвязь (рис.2, б).

С увеличением величины поверхностного натяжения шлака от 250 до 325 мН/м содержание королек в шлаке уменьшается от 25 до ~10 %, т.е. в 2,5 раза. Это свидетельствует о том, что на полноту протекания процессов эвакуации (оседания) капель металла из шлаковой системы в металлическую ванну существенное (решающее) влияние оказывают этапы перехода частиц через межфазную поверхность.

Для уточнения возможного механизма влияния модельных параметров ковшевого шлака на содержание в нем металлической фазы были проанализированы зависимости между исследуемыми параметрами для королек различного размера (0,14–1,0 мм; 1,0–3,0 мм и 3,0–5,0 мм), обладающих различной величиной площади удельной межфазной поверхности.

Обращает на себя внимание тот факт, что прирост содержания крупных королек (3–5 мм) слабо зависит от изменения модельных параметров шлака, о чем свидетельствует почти горизонтальное расположение зависимостей содержания металлической фазы в шлаке от среднестатистического межъядерного расстояния (D), физико–химического эквивалента шлака (Δe) и заряда серы в шлаке ($Z_{(s)}$) (Рис 3).

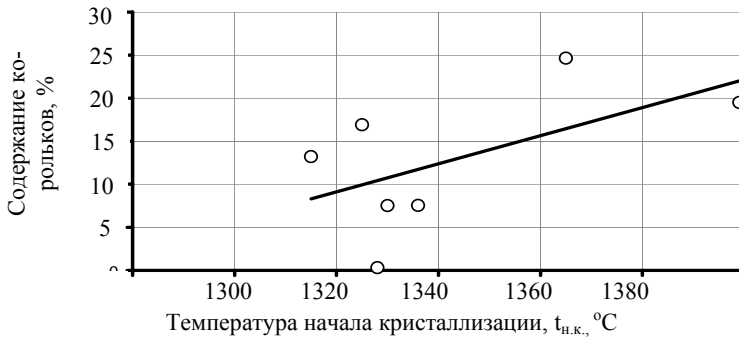
Более мелкие корольки в большей степени зависят от модельных параметров шлака, о чем свидетельствует более крутой наклон прямых (либо касательных к прямым) к оси абсцисс. Этот факт подтверждает то обстоятельство, что увеличение удельной межфазной поверхности раздела фаз повышает роль межфазных явлений в процессах перехода частиц металла через межфазную поверхность и таким образом влияет на накопление металла в шлаковой фазе. Представленные на рис.4 зависимости подтверждают роль влияния размера королек и поверхностного натяжения шлака на прирост металлической фазы в шлаке в процессе десульфурации чугуна магнием без добавок.



а)



б)



в)

Рис.2. Влияние вязкости (а), поверхностного натяжения (б) и температуры начала кристаллизации (в) ковшевого шлака на содержание в нем металлической фазы

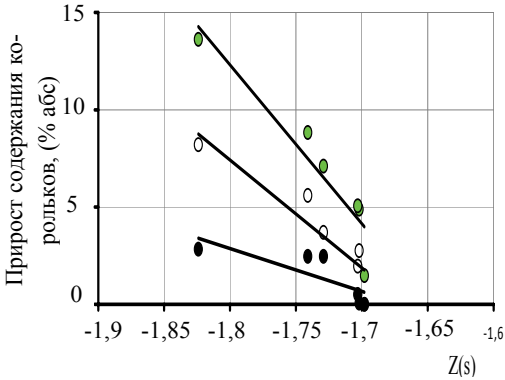


Рис.3. Зависимость прироста содержания корольков различного диаметра в ковшевом шлаке от некоторых модельных параметров шлака.

Диаметр корольков:
 (○ - - - -) – 0,14–1,0 мм;
 (◐ ———) – 1,0–3,0 мм;
 (● - · - · -) – 3,0 – 5,0 мм.

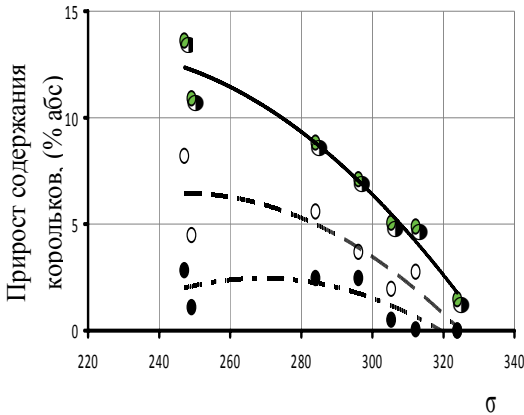


Рис.4. Влияние поверхностного натяжения ковшевого шлака (σ) на прирост металлической фазы различной фракции в ковшевом шлаке в результате десульфурации чугуна магнием. Диаметр корольков:

(○ - - - -) – 0,14–1,0 мм;
 (◐ ———) – 1,0–3,0 мм;
 (● - · - · -) – 3,0 – 5,0 мм.

Заключение.

Таким образом, при десульфурации чугуна магнием формирующийся в ковше низкоосновный железистый шлак способен удерживать в себе до 25 % металлической фазы.

На прирост металлической фазы в шлаке в процессе десульфурации чугуна магнием существенное влияние оказывает структура шлака, обусловленная его химическим составом и формирующая свойства шлака.

Для обеспечения минимального прироста металлической фазы в шлаке в результате десульфурации он должен обладать максимальным поверхностным натяжением (320–330 мН·м), которое достигается при обеспечении оптимальных модельных параметров шлака: минимального (3,1 и менее) среднестатистического межъядерного расстояния D элементов в шлаковом расплаве, максимально положительного (–3,1 и более) физико–

химического эквивалента шлака Δe , менее отрицательного ($-1,68$ и более) заряда серы в шлаке $Z_{(s)}$.

На практике это возможно осуществить путем защиты струи металла от окисления при выпуске чугуна из доменной печи в ковш (для снижения содержания FeO в шлаке до уровня 3–4 %), а также корректировки состава ковшевого шлака для повышения основности ковшевого шлака до уровня 0,55–0,6 ед. за счет повышения содержания CaO в шлаке.

1. *Охотский В.Б.* Физико–химическая механика сталеплавильных процессов. – М. Металлургия, 1993г. – 149 с
2. *Приходько Э.В.* Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствами оксидных расплавов. // Изв. АН СССР Неорг. матер. –1980. – Т.16. – №5. – С.900–906
3. *Приходько Э.В., Хамхотько А.Ф., Тогобицкая Д.Н.* Строение и физико–химические свойства металлургических шлаковых расплавов. // Экспресс–информация ин–т «Черметинформация».– Москва. – 1983г. – 21 с.

*Статья рекомендована к печати:
ответственный редактор
раздела «Внепечная обработка чугуна и стали»
докт.техн.наук А.Ф.Шевченко*

О.С.Вергун, Е.В.Приходько, В.Г.Кисляков,

Вплив хімічного складу і властивостей ковшевого шлаку, який формується в процесі десульфурації чавуну магнієм, на вміст металевої фази в шлаці

Викладено результати експериментального дослідження впливу модельних параметрів і деяких фізико–хімічних властивостей ковшевого шлаку, який формується у процесі десульфурації чавуну магнієм, на кількість металевої фази в цьому шлаку. Для забезпечення мінімального приросту металевої фази в шлаці він повинен мати максимальний поверхневий натяг (320–330 мН • м), максимально позитивний (–3,1 і більше) фізико–хімічного еквіваленту шлаку Δe , менш негативний ($-1,68$ і більше) заряд сірки в шлаці Z (s).