

П. А. Плохих, Д. В. Гулыга*, В. В. Терзи, П. А. Плохих

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

*Металлургический комбинат «Азовсталь», Мариуполь

Исследование различными способами фазового и химического состава, а также петрографии шлака, образующегося после десульфурации чугуна гранулированным магнием

Отделение ковшового шлака (КШ), являющегося поставщиком серы в расплав металл-шлак, от чугуна еще до заливки последнего в сталеплавильный агрегат – одна из важных задач в металлургии. Представлены исследования фазового и химического состава, а также петрография скачанного КШ, и определены потери чугуна со шлаком. Разработан новый (объемно-весовой) метод определения фазового состава ковшового шлака, что позволяет экспрессно обрабатывать большое количество проб графитошлакометаллической массы.

Ключевые слова: ковшовой шлак, графитошлакометаллическая масса, чугун, графит, гранулированный магний

Сернистый шлак представляет собой графитошлакометаллическую массу (ГШММ). Для определения количества чугуна, шлака и графита в ГШММ отбирались пробы из доменных ковшей до и после обработки чугуна гранулированным магнием (ОЧГМ) из заливочных, а также из шлаковых чаш после скачивания шлака из чугуновозных и заливочных ковшей шлакоскачивающей машиной (ШСМ). Пробы анализировались объемным и сепаратным методами [1].

По первому методу пробы дробились до фракций < 10,0 мм, взвешивались, затем слабым потоком воздуха из них удалялся графит. После отделения графита пробы опять взвешивались, определялась масса удаленного графита $M_{гр}$. Объем шлако-металлической массы (ШММ) $V_{ШММ}$ определяли методом погружения в жидкость.

По известным величинам $M_{ШММ}$ и $V_{ШММ}$ вычислялось количество чугуна в ШММ:

$$k_c = \frac{M_{ШММ} \cdot \rho_c - V_{ШММ} \cdot \rho_c \cdot \rho_{ш}}{M_{ШММ} \cdot (\rho_c - \rho_{ш})} \cdot 100\% \quad (1)$$

где ρ_c и $\rho_{ш}$ – плотность чугуна и шлака. По данным 10 проб установили, что $\rho_c = 7,21 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{ш} = 2,60 \text{ г/см}^3$.

Зная величину k_c , определяли массу чугуна и шлака ШММ:

$$M_c = 10^{-2} \cdot k_c \cdot M_{ШММ} \quad (2)$$

$$M_{ш} = M_{ШММ} - M_c = 10^{-2} \cdot (100 - k_c) \cdot M_{ШММ} \quad (3)$$

Выполненные измерения и результаты расчетов по уравнениям (1)-(3), приведенные в табл. 1, показывают, что в доменном шлаке, отобранном из ковшей до ОЧГМ, количество чугуна составляет 9,14-26,90 % (средняя величина (СВ) – 14,47 %), графита – 0,35-3,94 % (СВ – 1,85 %). После ОЧГМ количество чугуна (в виде корольков и заплесков) и графита в ГШММ возрастает: 24,17-68,59 % (СВ – 46,54 %),

$k_{гр} = 1,05...20,0$ % (СВ – 6,28 %). В скаченной из доменных ковшей ГШММ масса чугуна (в виде корольков, мелких и крупных заплесков) и графита возрастает еще больше и составляет $k_c = 52,06...77,91$ % (СВ – 64,32 %), $k_{гр} = 2,65...19,91$ % (СВ – 7,79 %). Рост массы чугуна при скачивании ГШММ из чугуновозных доменных ковшей ШСМ свидетельствует о частичном удалении ШСМ вместе со шлаком и чугуна, что ведет к дополнительным потерям металла.

При сливе чугуна из миксера в заливочный ковш (на плавку) попадает и сернистый шлак (СШ), находящийся в миксере. Однако масса чугуна в ГШММ (в основном в виде корольков и немного заплесков) и графита несколько ниже, чем после ОЧГМ, и соответственно составляет $k_c = 9,51...44,46$ %, $k_{гр} = 0,05...8,44$. Здесь важно отметить, что если температура в рабочем пространстве миксера и чугуна низкая (менее 1300 °С), то сливаемая из миксера вместе с чугуном ГШММ имеет рыхлую спелистую форму, и в ней содержится, в %: чугуна – 18,34-44,46 (СВ – 35,66), графита – 5,25-8,44 (СВ – 4,08). При наличии достаточной температуры в рабочем пространстве миксера и чугуна (более 1300 °С) количество чугуна и графита в ГШММ меньше, чем когда ГШММ спелистая и рыхлая, и чугуна в ней содержится, %: 9,51-34,90 (СВ – 24,68), графита – 0,05-1,16 (СВ – 0,47).

В скаченной из заливочных ковшей ГШММ количество чугуна и графита значительно меньше, чем при скачивании из доменных ковшей ($k_c = 20,50...43,12$ %), (СВ – 36,01 %), $k_{гр} = 1,81...3,59$ %, (СВ – 2,67 %). Разница $\Delta k_c = 31,58...34,79$ % показывает количество сэкономленного чугуна при скачивании ГШММ скребковой ШСМ, тем более, что последняя технологическая операция является весьма необходимой при выплавке низкосернистой стали.

Количество чугуна в ГШММ определялось и сепаратным методом. Для этого из 12 ковшей отбиралось по 2-3 пробы до и после ОЧГМ. После скачивания

Фазовый состав ковшовой ГШМ-массы

Место отбора проб	Количество проб	$M_{ГШММ}$, г	$M_{ГШММ}$, г	$V_{ГШММ}$, см ³	$M_{ч} / k_{ч}$, г/%	$M_{ш} / k_{ш}$, г/%	$M_{гр} / k_{гр}$, г/%	Примечание
Из доменных ковшей до ОЧГМ	7	4105,43	4029,64	1403,86	$\frac{594,16}{14,47}$	$\frac{3435,48}{83,68}$	$\frac{75,79}{1,85}$	шлак кусковой
После ОЧГМ (перед скачиванием шлака)	14	1942,70	1820,70	477,90	$\frac{904,16}{46,54}$	$\frac{916,54}{47,18}$	$\frac{122,00}{6,28}$	шлак снелистый, рыхлый, сухой
Из шлаковых чаш (после скачивания шлака из доменных ковшей)	20	2530,90	2334,00	498,20	$\frac{1627,97}{64,32}$	$\frac{706,03}{27,90}$	$\frac{196,90}{7,78}$	шлак снелистый, рыхлый, сухой
Из заливочных ковшей	12	1144,95	1098,29	332,08	$\frac{408,34}{35,66}$	$\frac{689,95}{60,26}$	$\frac{46,66}{4,08}$	шлак рыхлый, снелистый, твердый, «сухой»
Из заливочных ковшей	20	1211,53	1205,80	394,75	$\frac{298,92}{24,68}$	$\frac{906,88}{74,85}$	$\frac{5,73}{0,47}$	шлак жидкий
Из шлаковых чаш (после скачивания шлака из заливочных ковшей)	58	1765,51	1718,32	501,0	$\frac{625,78}{36,01}$	$\frac{1082,54}{61,32}$	$\frac{47,19}{2,67}$	шлак густой, жидкотвердый

шлака из каждого ковша также отбиралось по 4 пробы ГШММ из различных мест шлаковой чаши. Вначале пробы взвешивались, затем дробились и отсеивались на ситах с ячейками 10,3 и 1,0 мм. Оставшиеся на ситах фракции снова дробились ручной дробилкой для отделения шлака от металла и графита и снова отсеивались. Металл отмагничивался. Все это повторялось 3-4 раза. Затем для полного химического анализа из фракций 3-10, 1-3 и менее 1,0 мм отбирались усредненные пробы на полный химический анализ. Пробы фракций более 10 мм были представлены исключительно большими корольками и заплесками чугуна.

Результаты отсеивания по фракциям и химический анализ металла и шлака, приведенные в табл. 2 (средние данные по трем партиям проб), показывают, что количество чугуна в виде корольков и заплесков металла, графита и шлака незначительно отличаются от данных, приведенных в табл. 1. Содержание серы в корольках чугуна ГШММ повышенное: до ОЧГМ составляет 0,264-0,387 %, после – 0,38-2,03 % (на 1-2 порядка выше, чем концентрация серы в чугуне). Это объясняется тем, что корольки металла загрязнены СШ, который вносит 0,25-2,0 % серы от массы корольков.

Проанализировав 66 проб ГШММ из заливочных и доменных ковшей, отобранных после ОЧГМ, уста-

новили, что содержание серы в шлаке колеблется в широких пределах (1,0-6,0 %). Средняя величина серы в шлаке составляет 2,494 %. Состав СШ следующий, %: SiO₂ – 30-40; CaO – 20-40; Al₂O₃ – 7-12; FeO – 1-2; Fe₂O₃ – 0,2-0,8; MnO – 3,0-7,0; MgO – 3,0-23,0; P₂O₅ – 0,05-0,20. Высокая массовая доля серы в металлических частицах, указанных выше размеров, свидетельствует о том, что при ОЧГМ имеет место массоперенос серы из металла в шлак пузырями, заполненными внутри газом – носителем и газообразным магнием, оболочка которых, как подтвердили петрографические исследования, состоит из металла и MgS. Также петрографическим исследованием подтверждено, что в твердой ГШМ-массе, сформированной после ОЧГМ, присутствуют зерна сульфида магния и корольки металла, имеющие как шарообразную, так и неправильную форму. Таким образом, шлак, имеющийся в ГШММ, является сернистым.

Зная величину слоя ГШММ в чугуновозном ковше $h_{ГШММ}$ и долю чугуна $k_{ч}$, шлака $k_{ш}$ и графита $k_{гр}$ в нем, определяем ее массу:

$$M_{ГШММ} = 0,785 \cdot D_k^2 \cdot (1 - \alpha) \cdot h_{ГШММ} \times (k_{ч} \cdot \rho_{ч} + k_{ш} \cdot \rho_{ш} + k_{гр} \cdot \rho_{гр}), \quad (4)$$

Таблица 2

Фракция, мм	Состав металла, %						Состав шлака, %										Масса пробы	Содержание в пробе, кг/%			Примечание	
	C	Mn	Si	S	P	Fe _{мет}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	FeO	Fe ₂₀₃	Fe _{мет}	S	C		металла	шлака	графита		
>10	4,62	0,98	0,81	0,264	0,081	88,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,905	0,115	-	Пробы, отобранные из доменных ковшей до ОЧГМ	шлак кусковой, коржи
3-10	4,49	0,99	0,78	0,387	0,086	84,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,965	0,354	-			
3-10	-	-	-	-	-	-	39,31	33,50	9,61	3,51	8,02	1,21	-	2,21	0,83	1,0	0,051	2,236	0,0231			
1-3	-	-	-	-	-	-	41,12	31,32	8,17	3,12	9,18	1,04	0,28	3,06	1,29	1,13	0,159	4,982	0,059			
<1	-	-	-	-	-	-	37,42	29,58	8,96	3,09	9,00	1,79	0,23	5,38	1,00	3,50	0,081	1,366	0,053			
																	Σ	12,34				
	Пробы, отобранные после ОГЧМ																					

Шлак кусковой, рыхлый, сухой			
1-3	4,67	-	-
0,94	1,14	-	-
2,03	-	-	-
0,096	-	-	-
78,81	-	-	-
-	12,14	7,59	-
-	15,79	9,99	-
-	1,59	1,14	-
-	3,08	2,92	-
-	8,91	5,81	-
-	6,41	4,81	-
-	1,28	1,01	-
-	40,31	38,79	-
-	2,91	2,47	-
-	7,42	25,46	-
3,900	7,600	4,201	Σ 31381
3,054	3,064	1,630	Σ21,909
0,846	3,972	1,501	Σ7,838
-	0,564	1,070	Σ1,634

где D_k – внутренний диаметр чугуновозного ковша (по футеровке), м; α – доля закозленной части ковша; k_c , $k_{ш}$, $k_{гр}$ – доля чугуна, шлака и графита в ГШММ; $\rho_{гр}$ – плотность графита.

Например, для 140-тонного чугуновозного ковша, поступившего из отделения ОЧГМ, имеющего $D_k = 2,96$ м и на поверхности чугуна слой ГШММ $h_{ГШММ} = 0,1$ м и $\alpha = 0,05$ при $k_c = 0,40$, $k_{ш} = 0,55$ и $k_{гр} = 0,05$ (после ОЧГМ) масса ГШММ составляет 2,9 т ($M_c = 1,16$, $M_{ш} = 1,59$, $M_{гр} = 0,15$). Для 350-тонного заливочного ковша $D_k = 4,3$ м, имеющего 300 т чугуна, $h_{ГШММ} = 0,10$ м (шлак жидкий), $\alpha = 0,05$ и ГШММ, для которой $k_c = 0,25$, $k_{ш} = 0,70$ и $k_{гр} = 0,05$, масса ГШММ составляет 4,33 т ($M_c = 1,08$, $M_{ш} = 3,03$, $M_{гр} = 0,22$).

При проведении 454 опытных плавов методом глубинного зондирования определялась величина слоя шлака в заливочном ковше. Было установлено, что в конвертер вместе с 128541 т чугуна было слито 699,77 т СШ, что составило 5,444 кг шлака на 1 т чугуна.

В миксерном отделении проводились наблюдения за скачиванием ГШММ из чугуновозных ковшей. Порожние и наполненные ГШММ чаши взвешивались. Затем расчетным путем по известным величинам k_c , $k_{ш}$, $k_{гр}$ определялось удельное количество чугуна, шлака и графита в составе ГШММ. Приведенные в табл. 3 данные показывают, что удельное количество чугуна, равное 3,96-5,66 кг/т, обработанного ШСМ, представляет все же значительную величину и превышает аналогичный показатель по шлаку более чем в два раза.

Подобные наблюдения проводились и при скачивании ГШММ из заливочных ковшей в конвертерном отделении. Экспериментальные и расчетные данные (табл. 3) показывают, что удельное количество отгруженного шлака в конвертерном отделении почти в 2-3 раза больше, чем в миксерном отделении.

Массу ГШММ в шлаковой чаше можно ориентировочно определить и по формуле:

$$M_{ГШММ} = \frac{k_1 \cdot (1 - k_2) \cdot V_{ш.ч}}{\frac{k_c}{\rho_c} + \frac{k_{ш}}{\rho_{ш}} + \frac{k_{гр}}{\rho_{гр}}}, \quad (5)$$

где k_1 – степень наполнения шлаковой чаши; k_2 – пористость ГШММ; $V_{ш.ч}$ – объем шлаковой чаши. Опытным путем установлено, что пористость ГШММ составляет 0,40-0,45.

Наблюдения за скачиванием шлака из доменных ковшей ШСМ показывают, что степень наполнения шлаковых чаш примерно одинакова. По фактической величине МГШММ можно ориентировочно судить о количестве металла в чаше. При этом следует учитывать, что с увеличением МГШММ снижается величина k_c , так как жидкий чугун, попадая в чашу, уплотняет ГШММ.

Выводы

В представленной работе разработан новый (объемно-весовой) метод определения фазового состава ковшового шлака.

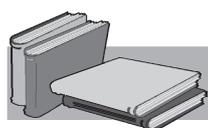
Экспериментальные и расчетные данные

Номер лафета	M _{ГШММ} , Т	Содержание в M _{ГШММ} , т/доля			Обработано ШСМ количество ковшей / количество чугуна	Отгружено обработанного, кг/т			Время наполнения чаши
		чугуна	шлака	графита		чугуна	шлака	графита	
*миксерное отделение									
26	29,0	18,56/0,64	8,12/0,28	2,32/0,08	49/3280	5,66	2,48	0,71	19,0
3	27,5	17,60/0,64	7,70/0,28	2,20/0,08	47/3580	4,92	2,15	0,61	17,0
5	34,5	22,08/0,64	9,66/0,28	2,76/0,08	73/5572	3,96	1,73	0,50	66,0
** конвертерное отделение									
24	34,0	12,24/0,360	20,84/0,613	0,92/0,027	12/3528	3,47	5,91	0,26	13,0
26	33,5	12,06/0,360	20,54/0,613	0,90/0,027	12/3540	3,41	5,80	0,25	13,5
10	35,0	12,60/0,360	21,46/0,613	0,95/0,027	13/3816	3,30	5,62	0,25	14,0

* шлак при скачивании рыхлый, спелый, имеются коржи (наполняемость чаши – 70-90 %); ** шлак при скачивании густой, жидко-твердый, имеются коржи (чаши наполняются примерно на 95-100 %)

Шлак, скачанный из чугуновозных ковшей, по фазовому составу представляет собой графитошлако-металлическую массу. Металл и шлак, входящие в состав этой массы, являются сернистыми. Массовая доля серы в шлаке составляет 1÷6,5 %, а в металлических корольках – 0,3÷2,0, причем уменьшение размера корольков, извлеченных из ГШММ массы после ОЧГМ, приводит к повышению массовой доли серы в них. В частицах металла неправильной формы массовая доля серы в 1,5÷2,0 раза выше, чем в шарообразных корольках.

Достаточно высокая массовая доля серы в металлических частицах размером до 0,001 м свидетельствует о том, что при ОЧГМ имеет место массоперенос серы из металла в шлак с помощью пузырей, заполненных внутри газом-носителем и газообразным магнием, оболочка которых состоит из металла и MgS. Петрографическими исследованиями подтверждено, что в твердой ГШМ массе, сформировавшейся после ОЧГМ, присутствуют зерна сульфида магния и корольки металла, имеющие как шарообразную, так и неправильную форму.



ЛИТЕРАТУРА

1. Плохих П. А. Особенности кинетики десульфурации металла и технологии выплавки низкосернистой стали в мартеновских печах и кислородных конвертерах с применением обессеренного гранулированным магнием чугуна: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Плохих Петр Андреевич. – Жданов, 1982 г. – 190 с.

Анотація

Плохих П. А., Гулига Д. В., Терзі В. В., Плохих П. А.

Дослідження різними способами фазового і хімічного складу, а також петрографії шлаку, що утворюється після десульфуратії чавуну гранульованим магнієм

Відокремлювання ковшового шлаку (КШ), що є постачальником сірки в розплаві метал-шлак, від чавуну ще до заливки останнього в сталеплавильний агрегат – одне з важливих завдань в металургії. Представлено дослідження фазового і хімічного складу, а також петрографія, викачаного КШ і визначені втрати чавуну з шлаком. Розроблено новий (об'ємно-ваговий) метод визначення фазового складу ковшового шлаку, що дозволяє експресно обробляти велику кількість проб графітошлакометалевої маси.

Ключові слова

ковшовий шлак, графітошлакометалева маса, чавун, графіт, гранульований магній

Summary

Plohih P. A., Guliga D. V., Terzie V. V., Plohih P. A.

Research by various ways of phase and chemical composition, and also petrography of the slag which is forming after a desulfuration of cast iron by granulated magnesium

Separation of the ladle slag (LS) which is the supplier of sulfur in fusion metal-slag, from cast iron even before filling the last in the steel-smelting unit – one of important tasks in metallurgy. Researches of phase and chemical composition are represented, and also the petrography, downloaded LS, and cast iron and slag losses are defined. It was developed new (volume – weight) method of definition of phase composition of ladle slag that allows to process quickly a large number of tests of graphite-slag-metal mass.

Keywords

ladle slag, graphite-slag-metal mass, cast iron, the graphite, the granulated magnesium

Поступила 16.01.14

Оформление рукописи для опубликования в журнале "Металл и литьё Украины":

Материалы для публикации необходимо подавать в формате, поддерживаемом Microsoft Word, размер бумаги А4, книжная ориентация, шрифт Arial – размер 10, междустрочный интервал – 1,5. Объем статьи – не более 10 стр., рисунков – не более 5.

Рукопись должна содержать:

- УДК;
- фамилии и инициалы всех авторов (на русском, украинском и английском языках);
- название статьи (на русском, украинском и английском языках);
- название учреждения(й), в котором(ых) работает(ют) автор(ы);
- аннотации на русском, украинском и английском языках;
- ключевые слова (не менее шести) – на русском, украинском и английском языках;
- предлагаемая структура текста (Arial 10, прямой) экспериментальной статьи: «Введение», «Материалы и методы», «Результаты и обсуждение», «Выводы».
- таблицы должны иметь порядковый номер (Arial 10, курсив) и заголовок (Arial 10, п/ж), текст в таблице (Arial 9, прямой), примечания к таблицам размещаются непосредственно под таблицей (Arial 8, курсивом).
- формулы (Arial 11, русские символы – прямым, английские – курсивом, греческие – Symbol 12, прямым) должны иметь порядковый номер (Arial 10, прямой);
- рисунки, схемы, диаграммы и другие графические материалы должны быть черно-белыми, четкими, контрастными, обязательно иметь номер и подрисуночную подпись (Arial 9, прямой); все громоздкие надписи на рисунке следует заменять цифровыми или буквенными обозначениями, объяснение которых необходимо выносить в подрисуночную подпись;
- список литературы (Arial 9);
- ссылки нумеруются в порядке их упоминания в тексте, где они обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках (например - [1]).