

А.Ф.Шевченко, А.С.Булахтин, Л.П.Курилова, Н.Т.Ткач

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ГЛУБОКОЙ И ОСОБО ГЛУБОКОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ

Расчетно–теоретически и экспериментально оценено соотношение концентраций магния и серы в обессеренном магнием чугуна. Приведен анализ основных статей расходования магния и их величины при внепечной десульфурации чугуна. Получены расчетные номограммы удельных расходов магния для глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна для различных температур расплава и конечных содержаний серы.

Современное состояние вопроса. Имеющиеся результаты исследований [1–4] и промышленный опыт внепечной обработки чугуна [1,4–6] свидетельствуют о том, что магний обеспечивая широкие пределы и возможность внепечной десульфурации чугуна, является эффективным и перспективным реагентом для процессов ковшевого рафинирования расплавов. Этим объясняется интенсивное распространение магния за последние 20–25 лет в мировой практике ковшевой десульфурации чугуна. Объемы применения магния в черной металлургии непрерывно увеличиваются, особенно в связи с необходимостью обеспечения глубокой (до 0,005–0,006% серы) и особо глубокой (0,002% серы и ниже) десульфурации чугуна для производства низкосернистых марок стали.

Методика исследования. Анализ закономерностей протекания процессов удаления серы из чугуна при вводе магния свидетельствует о значительной их зависимости от параметров системы [Mg] – [S]. Обработка чугуна магнием сопровождается [1] снижением содержания серы в чугуне и одновременным увеличением содержания магния в расплаве. Насыщение чугуна магнием ($[Mg]_{нас.}$) возрастает с уменьшением температуры рафинируемого расплава и увеличением давления в массообменной зоне ввода магния в жидкий чугун. Используя имеющиеся экспериментальные данные М.Спира, Р.Мозера, Дж.Хонго, П.Короса и Н. Вороновой по величинам равновесных концентраций серы и магния в системе [Mg] – [S], нами было получено уточнённое выражение соотношения $[Mg]_{равн.}$ и $[S]_{равн.}$ в зависимости от температуры жидкого чугуна ($t_{ж.ч.}$):

$$[Mg]_{равн.} \times [S]_{равн.} = (0,00857 \cdot t_{ж.ч.} - 10,5979) \cdot 10^{-4}, \quad (1)$$

из которого вытекает следующая частная зависимость:

$$[Mg]_{равн.} = \frac{(0,00857 \cdot t_{ж.ч.} - 10,5979) \cdot 10^{-4}}{[S]_{равн.}}. \quad (2)$$

По выражению (2) были рассчитаны равновесные значения $[Mg]_{\text{равн.}}$ для различных содержаний серы и температуры рафинируемого чугуна. Расчеты показывают (рис.1), что повышение температуры чугуна ($t_{\text{ж.ч.}}$) и снижение содержания серы ($[S]_{\text{равн.}}$) способствуют увеличению $[Mg]_{\text{равн.}}$.

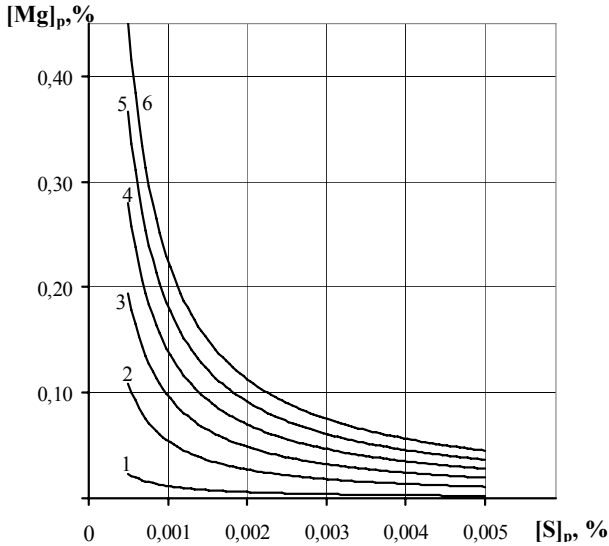


Рис.1 Расчетная зависимость равновесного содержания магния ($[Mg]_{\text{р}}$) в жидком чугуне от содержания серы ($[S]_{\text{р}}$) при различных температурах расплава в условиях особо глубокой десульфурации.

1–1250⁰С; 2–1300⁰С; 3–1350⁰С; 4–1400⁰С; 5–1450⁰С; 6–1500⁰С

Особенно проявляется эта закономерность при снижении содержания серы в чугуне ниже 0,003%, т.е. глубокая и особо глубокая десульфурация чугуна сопровождается существенным насыщением расплава магнием. Например, при снижении содержания серы в чугуне до 0,002% и температуре рафинирования 1350⁰С величина $[Mg]_{\text{равн.}}$ составляет 0,0486%, что является весьма существенной величиной.

Повышение температуры рафинируемого чугуна также значительно увеличивает $[Mg]_{\text{равн.}}$ (рис.2). Так, например, при снижении содержания серы в чугуне до 0,002 % повышение температуры рафинируемого чугуна на 100⁰С сопровождается увеличением $[Mg]_{\text{равн.}}$ на 0,0428%. Следовательно, в доменных транспортных ковшах, где температура чугуна, как правило, на 50–100⁰С выше, чем в заливочных ковшах, условия для суперглубокой десульфурации чугуна наименее благоприятны, так как процесс рафинирования до столь низких значений серы (при более высокой температуре) сопровождается необходимостью большего насыщения чугуна

магнием, что, в свою очередь, приводит к бóльшим расходам магния. В дополнение к изложенному необходимо добавить, что при температурах чугуна выше 1400°C особо глубокая десульфурация чугуна до (<0,002–0,001% серы) представляется весьма проблематичной и практически трудно осуществимой, так как должна сопровождаться большим равновесным значением $[Mg]_{\text{равн.}}$ – 0,15% и выше.

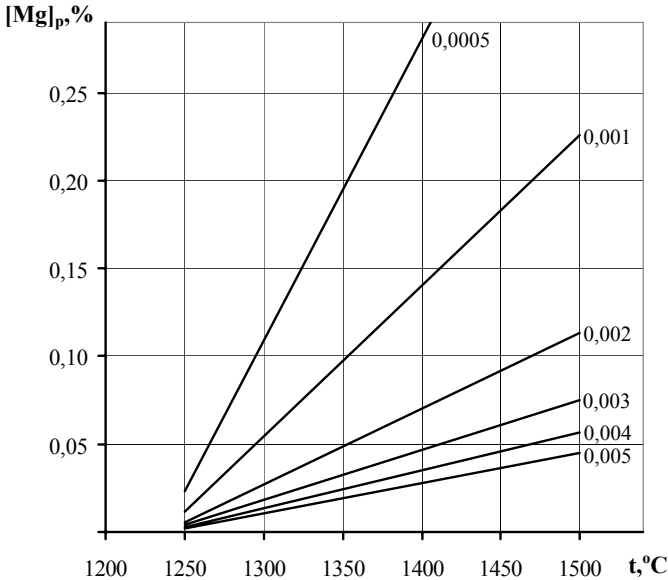


Рис. 2 Зависимость равновесного содержания магния в чугуне ($[Mg]_p$) от температуры (t) расплава
Цифры у кривых – равновесное содержание серы в чугуне (%)

Вводимый в жидкий чугун магний расходуется по нескольким статьям потребления. В общем виде выражение статей расходования магния имеет вид:

$$q_{Mg}^{\Sigma} = q_{Mg}^{\Delta[S]} + q_{Mg}^{\Delta[O]} + q_{Mg}^{\Delta[N]} + q_{Mg}^{[Mg]} + q_{Mg}^n, \text{ кг/т чугуна} \quad (3)$$

где q_{Mg}^{Σ} , $q_{Mg}^{\Delta[S]}$, $q_{Mg}^{\Delta[O]}$, $q_{Mg}^{\Delta[N]}$, $q_{Mg}^{[Mg]}$, q_{Mg}^n – удельный расход магния: суммарный, расход магния на удаляемую серу, на раскисление чугуна, на удаляемый из чугуна азот и на потери магния, соответственно, кг/т чугуна.

В итоге сумма величин $q_{Mg}^{\Delta[S]}$, $q_{Mg}^{\Delta[O]}$, $q_{Mg}^{\Delta[N]}$ и $q_{Mg}^{[Mg]}$ определяет количество рационально расходуемого магния при рафинировании, которое можно оценить расчетным и экспериментальным путем. Остальная часть вводимого в чугун магния расходуется нерационально и относится к по-

терям. Расходы магния на потери (q_{Mg}^n) зависят от уровня применяемой технологии и от условий рафинирования и могут изменяться в очень широких пределах – от 5 до 70% [1,2,5,6].

Расход магния на серу удаленную ($q_{Mg}^{\Delta[S]}$) зависит от начального и конечного содержания серы в чугуна. Расчетные значения $q_{Mg}^{\Delta[S]}$ при различной глубине десульфурации представлены в табл.1, из которой следует, что в наиболее характерных условиях рафинирования расход магния на серу составляет в основе 0,076–0,441 кг/т чугуна, а особо глубокая десульфурация чугуна связана с наибольшими расходами магния – 0,137–0,441 кг/т чугуна на связывание серы.

Таблица 1. Расчетный расход магния на серу, удаленную из чугуна ($q_{Mg}^{\Delta[S]}$)

Содержание серы в чугуна после десульфурации, %	Расход магния (кг/т чугуна) на удаленную серу при исходном содержании серы в чугуна, (%)				
	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060
0,010	0,076	0,152	0,228	0,304	0,380
0,005	0,114	0,190	0,266	0,342	0,418
0,002	0,137	0,213	0,289	0,367	0,441

При оценке расхода магния на раскисление чугуна исходное содержание кислорода в расплаве можно принять с достаточной надежностью – 0,007% [1]. Как показали наши экспериментальные исследования (табл.2), содержание кислорода в чугуна после десульфурации зависит от содержания серы. С учетом изложенного, расход магния на раскисление чугуна может составлять 0,038–0,092 кг/т чугуна (табл.2).

Выполненные ранее исследования по оценке изменения содержания азота в чугуна при вдувании магния показали [7,8], что при внепечной десульфурации передельного чугуна магнием содержание азота в чугуна может изменяться незначительно, что позволяет пренебречь расходом магния на деазотацию чугуна, т.е. величина $q_{Mg}^{\Delta[N]}$ может быть исключена из выражения (3) суммарного расхода магния на рафинирование чугуна.

При десульфурации магнием по мере снижения содержания серы в чугуна происходит насыщение его магнием (рис.1). В табл.3 приведены расчетные (по выражению (1)) равновесные содержания магния в чугуна и, соответственно, требуемый расход магния на насыщение чугуна после десульфурации магнием. Как следует из таблицы, при температуре рафинируемого расплава 1300–1350⁰С и конечном содержании серы в чугуна 0,002–0,010% расход магния на обеспечение расчетного значения $[Mg]_{равн.}$ составляет 0,486–0,050 кг/т чугуна.

Таблица 2. Содержание кислорода в чугуне и расход магния на раскисление при десульфурации вдуванием магния

Содержание серы в чугуне после десульфурации магнием, %	0,015	0,010	0,005	0,002
Содержание кислорода в чугуне после десульфурации магнием, %	0,0045	0,0030	0,0015	0,0010
Расход магния на раскисление чугуна, кг/т чугуна	0,038	0,061	0,084	0,092

Таблица 3. Расчетные значения $[Mg]_{равн.}$ и расхода магния на насыщение чугуна ($q_{Mg}^{[Mg]}$) после десульфурации магнием

Температура рафинируемого чугуна, °С	Содержание серы в чугуне после десульфурации, %	Расчетный параметр	
		Содержание магния в чугуне после десульфурации, %	Массовый расход магния ($q_{Mg}^{[Mg]}$) на насыщение чугуна, кг/т чугуна
1300	0,010	0,005	0,050
	0,005	0,011	0,110
	0,002	0,027	0,272
1350	0,010	0,010	0,100
	0,005	0,020	0,200
	0,002	0,049	0,486

На основании расчетных расходов магния на серу, кислород и насыщение чугуна были получены номограммы расхода магния по этим статьям потребления для различных исходных и конечных содержаний серы в чугуне, а также при различной температуре рафинируемого расплава. На рис.3 приведено доленое распределение усваиваемого магния на примере наиболее характерных температур внепечной десульфурации чугуна – 1300°С и 1350°С. Как следует из диаграмм, основное количество магния (75–90%) расходуется на связывание серы и на насыщение чугуна. Распределение магния между $q_{Mg}^{\Delta[S]}$ и $q_{Mg}^{[Mg]}$ зависит от начального и конечного содержания серы, а также от температуры расплава. Обеспечение глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна сопровождается существенным увеличением долей расхода магния на серу и магний остаточный, а при особо глубокой десульфурации ($\leq 0,002\%$ серы), доля магния на насыщение возрастает при температуре 1350°С до 50–70%.

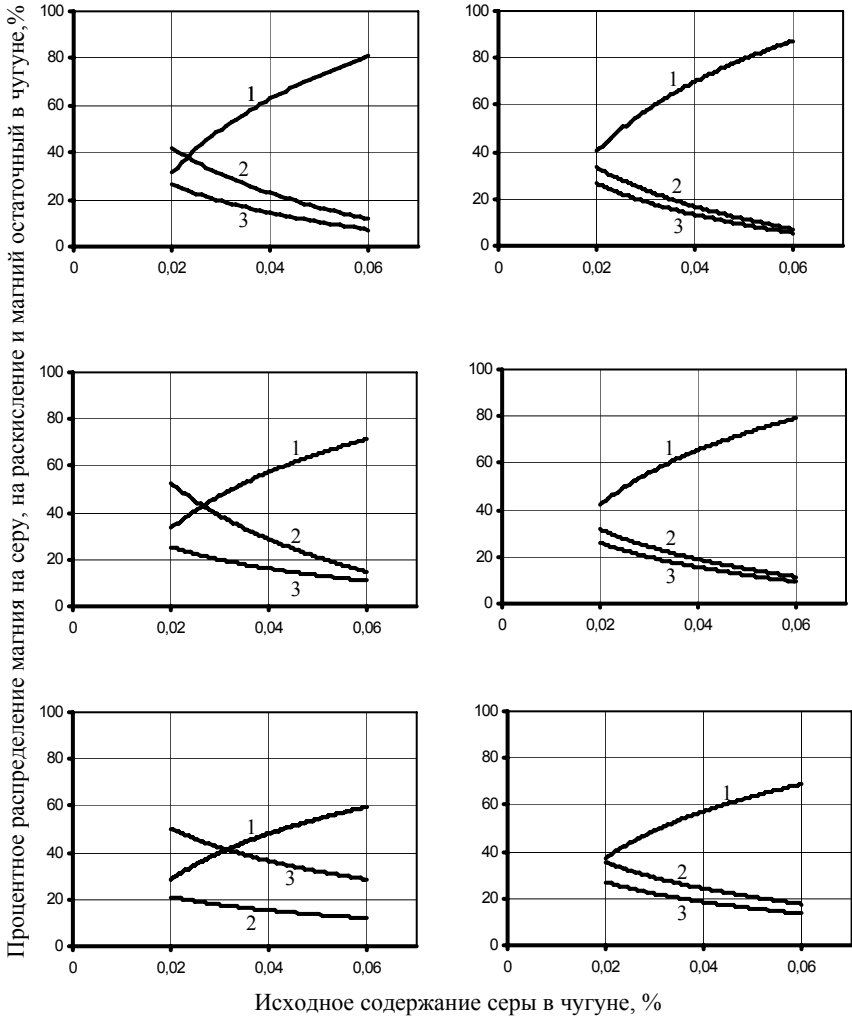


Рис.3. Расчетное (в процентах) распределение потребляемого магния на взаимодействие с серой (1), на раскисление (2) и на насыщение(3) чугуна в зависимости от исходного содержания серы в чугуне при различных температурах и конечном содержании серы.

Снижение температуры рафинируемого чугуна способствует более рациональному распределению потребляемого магния, уменьшая долю $q_{\text{Mg}}^{[\text{Mg}]}$ (за счет снижения $[\text{Mg}]_{\text{равн.}}$) и увеличивая долю $q_{\text{Mg}}^{\Delta[\text{S}]}$ (за счет увеличения долевого использования магния по «прямому» назначению – на удаление серы). Этим получено веское обоснование рациональности осуществления глубокой десульфурации чугуна при более низкой температуре рафинирования расплава, что указывает на необходимость осуществления этого процесса именно в заливочных (а не доменных транспортных ковшах). Если процесс особо глубокой десульфурации чугуна совмещается с другими процессами внепечной обработки, особенно теми процессами, которые могут повышать температуру чугуна, то в этом случае может быть рациональным первой осуществлять десульфурацию, чем обеспечатся более экономичные условия использования магния.

По изложенному выше методическому подходу были рассчитаны номограммы удельных расходов магния для глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна для различных температур расплава и конечных содержаний серы. На примере одной из них (рис.4) видим характер зависимости расхода магния (q_{Mg}) от исходных и конечных содержаний серы. Весьма очевидно существенное увеличение (в 2–3 раза) удельного расхода магния со снижением содержания серы в чугуне до 0,001–0,002%, что обусловлено в основе значительным ростом величины $[\text{Mg}]$ при очень низких содержаниях серы в чугуне.

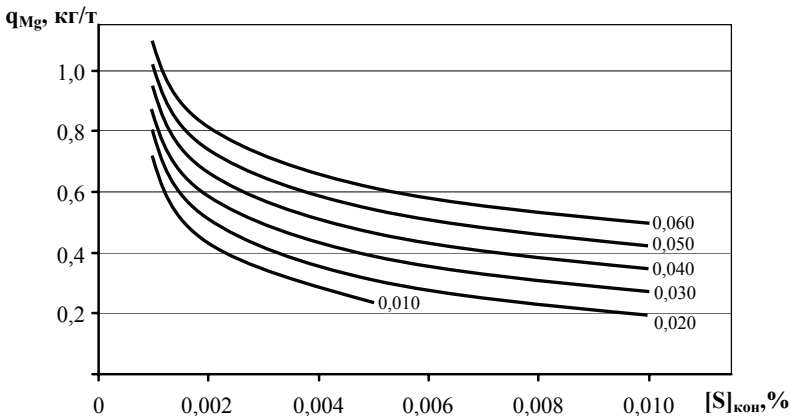


Рис. 4 Зависимость расчетного суммарного удельного расхода магния (q_{Mg}) для глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна от заданного конечного ($[\text{S}]_{\text{кон.}}$) содержания серы. Температура чугуна – 1300°С. Цифры у кривых – начальное содержание серы в чугуне (%).

Особенности осуществления суперглубокой десульфурации чугуна определили необходимость корректировки методов в реализации техно-

логии вдувания магния в расплав. Увеличение удельных расходов магния и соответственно увеличение длительности процесса его ввода в чугун явилось основной причиной изменения техники вдувания. Были отработаны и освоены 2 принципиально отличительных метода вдувания:

1. При массе чугуна в ковшах менее 110–120т десульфурация чугуна осуществляется вдуванием магния через фурму с испарительной камерой на выходе, но при пониженных расходах инжектирующего газа и, соответственно, низкой скорости двухфазного потока.

2. При массе чугуна более 140т десульфурация чугуна осуществляется вдуванием магния через фурму новой конструкции - без испарительной камеры с высокой скоростью двухфазного потока на выходе.

Экспериментальная проверка расчетных величин расходования магния по различным статьям осуществлена для условий глубокой десульфурации чугуна в ковшах различного типоразмера – емкостью от 40 до 300т. Подтверждено соответствие расчетных и фактических значений расхода магния на связывание с серой и на раскисление чугуна при снижении содержания серы в чугуне вплоть до 0,001%.

Соотношение расчетных равновесных и фактических значений растворенного в чугуне магния ($[Mg]$) оказалось зависимым от температуры рафинируемого чугуна (рис.5). Как следует из диаграммы, проявляется следующая закономерность:

- 1) При $t_{\text{чугуна}} \leq 1250^{\circ}\text{C}$ $[Mg]_{\text{факт}} > [Mg]_{\text{равн.}}$.
- 2) При $t_{\text{чугуна}} \approx 1300^{\circ}\text{C}$ $[Mg]_{\text{факт}} \approx [Mg]_{\text{равн.}}$.
- 3) При $t_{\text{чугуна}} \geq 1350^{\circ}\text{C}$ $[Mg]_{\text{факт}} < [Mg]_{\text{равн.}}$.

Полученная закономерность отражает степень устойчивости системы рафинирования и свидетельствует о том, что при температурах ниже 1350°C система является более устойчивой и исключает возможность ресульфурации даже при особо низких содержаниях серы в чугуне, чему способствует неравенство $[Mg]_{\text{факт}} \geq [Mg]_{\text{равн.}}$. На основе сопоставления расчетных и фактических значений расходования магния при десульфурации чугуна нами был сделан вывод о том, что расчетные и фактические значения расхода магния могут отличаться, что во многом обусловлено различной величиной $[Mg]_{\text{факт}}$ в чугуне в зависимости от температуры расплава, конечного содержания серы после десульфурации и других условий рафинирования.

Зависимость фактического удельного расхода магния от начального содержания серы ($[S]_{\text{исх.}}$) в чугуне при обеспечении особо глубокой десульфурации в заливочных ковшах (до 0,002% серы) по технологии вдувания «чистого» (без добавок) гранулированного магния представлено на диаграмме рис.6. Выполненное сопоставление фактически полученных и расчетных значений расходов магния показало, что фактически полученные удельные расходы магния оказались несколько меньше чем расчетные. Эта закономерность нами объяснена тем, что рафинирование в заливочных ковшах осуществляется, как правило, при температурах чугуна

ниже 1350°C , а в этих условиях справедливо установленное выше неравенство $[\text{Mg}]_{\text{факт}} \leq [\text{Mg}]_{\text{равн.}}$, что в свою очередь приводит к снижению общего удельного расхода магния. Поэтому расчетные данные диаграммы рис.4 представляют завышенные удельные расходы магния, которые можно отнести скорее к гарантийным.

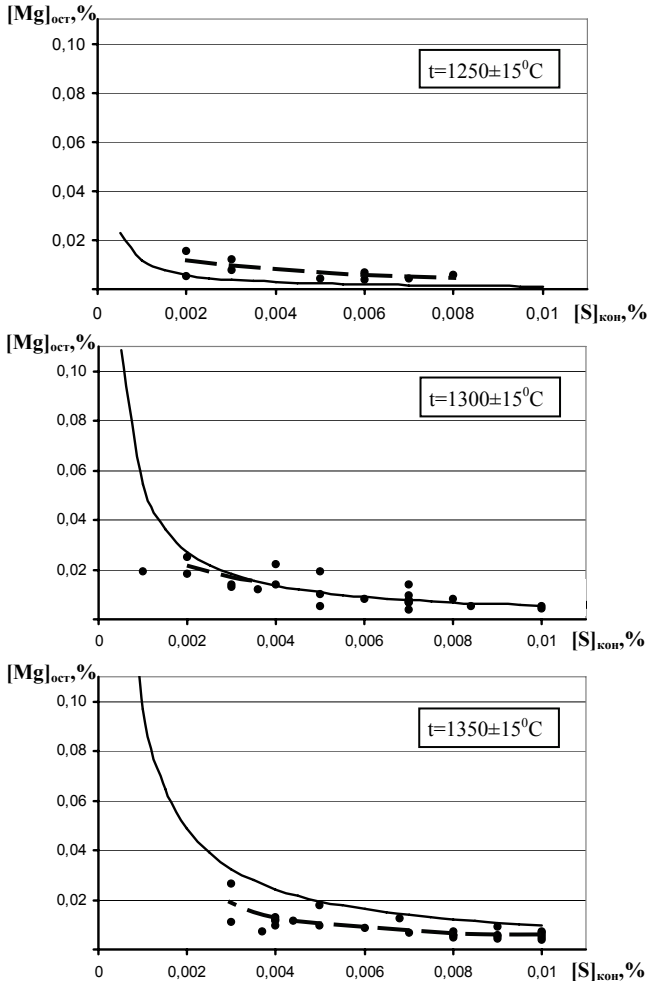


Рис. 5 Соотношение равновесных (кривая) и фактических (точки) концентраций $[\text{Mg}]$ и $[\text{S}]$ в чугуна после обработки в заливочных ковшах с массой чугуна 150-300т.

Степень устойчивости технологической системы глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна вдуванием «чистого» гранулированного

магния (без пассивирующих добавок) была оценена в реальных промышленных условиях десульфурации чугуна в доменных ковшах, транспортирования их в миксерное отделение, выдержки глубокообесеренного чугуна в миксере и слива в заливочные ковши конвертерного цеха. Этот эксперимент осуществляли в течение 6 суток с отбором проб чугуна по всей цепи обработки и перелива чугуна. Ежедневно обрабатывали не менее 30–40 ковшей. Результаты исследований представлены в табл.4.

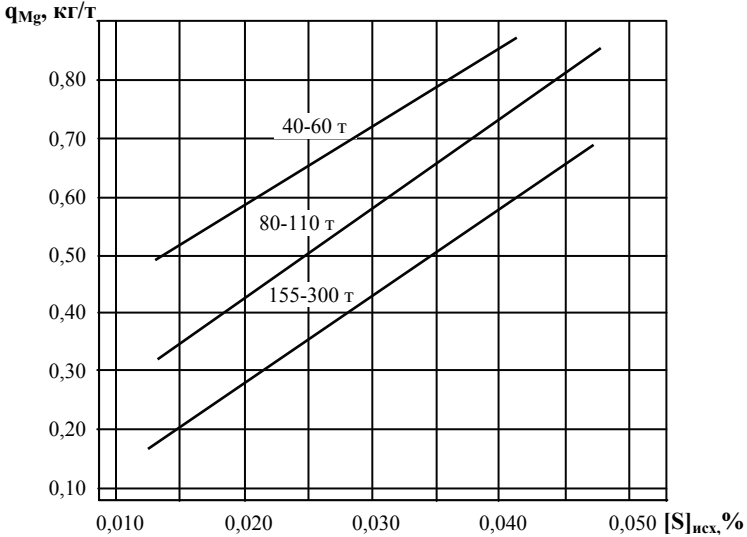


Рис. 6 Зависимость удельного расхода магния (q_{Mg}) для суперглубокой десульфурации (до 0,002% серы) от исходного содержания серы ($[S]_{исх.}$) при обработке в ковшах с массой чугуна 40–60т, 80–110т и 155–300т

Из таблицы следует, что при десульфурации чугуна вдуванием гранул магния в доменных ковшах до содержания серы 0,003–0,006% происходит насыщение чугуна магнием до 0,032–0,052%. При последующих переливах чугуна и выдержке в миксере наблюдается дальнейшее незначительное снижение содержание серы в чугуне – в среднем на 0,0008%. Одновременно происходит существенное снижение содержания магния в чугуне – в среднем на ~ 0,031%, что в основе происходит на стадии перелива глубокообесеренного чугуна, выдержки его в миксере и последующем сливе в заливочный ковш. Исходя из полученных закономерностей, реализация процесса глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна рациональна именно в заливочных ковшах, так как в этих условиях потребуются наименьшие расходы магния и будут происходить наименьшие потери магния из-за отсутствия дополнительных переливов чугуна и наи-

меньшего контакта с достаточно кислыми ковшевыми или миксерными шлаками.

Таблица 4. Среднесуточные данные по содержанию серы и магния в глубокообесеренном чугуна вдуванием гранулированного магния

сутки	Содержание серы в чугуне, %				Содержание магния в чугуне, %			
	в доменных ковшах после вдувания магния	в доменных ковшах перед сливом чугуна в миксер	в заливочных ковшах	ΔS , % абс. (2-4)	в доменных ковшах после вдувания магния	в доменных ковшах перед сливом чугуна в миксер	в заливочных ковшах	ΔS , % абс. (6-8)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,005	0,005	0,005	0	0,032	0,032	0,006	0,026
2	0,006	0,005	0,005	0,001	0,034	0,034	0,005	0,029
3	0,005	0,005	0,003	0,002	0,036	0,033	0,009	0,027
4	0,004	0,004	0,003	0,001	0,044	0,041	0,013	0,031
5	0,004	0,004	0,003	0,001	0,050	0,049	0,013	0,037
6	0,003	0,003	0,003	0	0,052	0,050	0,017	0,035
Среднее за 6 суток	0,0045	0,0043	0,0037	0,0008	0,0413	0,0398	0,0105	0,0308

Таким образом, показано, что вдувание гранулированного магния без различных добавок стабильно обеспечивает глубокую (менее 0,005–0,006% серы) и особо глубокую (0,001–0,002% серы) десульфурацию чугуна. Этот процесс сопровождается необходимостью значительного насыщения чугуна магнием (вплоть до 0,020%), что, в свою очередь, увеличивает удельные расходы магния на рафинирование. При особо глубокой десульфурации на насыщение чугуна магнием может расходоваться вплоть до 30–50% усваиваемого магния. Наиболее экономичные условия по целому ряду показателей обеспечиваются при особо глубокой десульфурации чугуна именно в большегрузных заливочных ковшах при температуре чугуна не выше 1350⁰С. Другие условия снижают рациональность и экономичность осуществляемого процесса глубокого рафинирования жидкого чугуна.

Разработанный процесс глубокой и особо глубокой десульфурации чугуна освоен в ряде конвертерных цехов с конвертерами емкостью вплоть до 320т при выплавке низкосернистых марок стали.

1. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М. Металлургия, 1980. – 238с.
2. Шевченко А.Ф. Разработка и развитие теории и технологии процессов внепечной десульфурации чугуна в ковшах вдуванием диспергированных реагентов. Докт. диссерт. 1997. Днепрпетровск. 426 с.

3. *Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок.* / А.М. Зборщик, В.А. Курганов, Ю.В. Бычков и др. – М. Машиностроение, 1995. – 129 с.
4. *Теоретические основы и технологические преимущества десульфурации чугуна гранулированным магнием без кальцийсодержащих добавок.* / А.Ф.Шевченко, В.А.Александров, И.А. Баранник и др. // Тр. VI Международного симпозиума по десульфурации чугуна и стали. 14–16 сент. 2000. Магдебург–Германия. – С.12–19.
5. *International symposium for Desulphurization of hot Metal and Steel.* The VI (Magdeburg / Germany, 2000), The VII (Anif / Austria, 2002), The VIII (Nizhniy Tagil / Russland, 2004), The IX (Galati / Romani, 2006). Almamet red.
6. *Создание и промышленное применение современных аппаратурно-технологических комплексов десульфурации чугуна на меткомбинатах Китая.* / В.И.Большаков, А.Ф. Шевченко, В.А. Александров и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2004. – № 4. – С.6–11.
7. *Исследование и разработка технологии деазотации жидкого чугуна.* / А.Ф.Шевченко, А.В.Зотов, В.И. Ганошенко и др. // Тр. III конгресса сталеплавильщиков. – АО «Черметинформация», Москва. 1996. – С.227–228.
8. *Рациональная схема получения передельного конвертерного чугуна с пониженным содержанием азота.* / А.С.Вергун, А.Ф.Шевченко, А.Г. Чернятевич и др. // Сб. ИЧМ. *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – Киев. Наукова думка, 2002. – Вып.5. – С.99–104.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук А.С.Вергуном*