

А.С.Вергун, А.Л.Руденко, А.Ф.Петров, В.Г.Кисляков

К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНОЙ ПОДГОТОВКЕ ОБЕССЕРЕННОГО ЧУГУНА ДЛЯ ВЫПЛАВКИ НИЗКОСЕРНИСТОЙ КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ

Целью работы – являлось исследование возможности и разработка рекомендаций по снижению потерь металла в виде корольков с ковшевым шлаком путем изменения химического состава шлака и его физико–химических свойств, а также сокращения количества серы, поступающей в ванну конвертера с корольками оставшегося после скачивания ковшевого шлака. Показано, что изменение химического состава и физико–химических свойств ковшевого шлака, формирующегося при десульфурации чугуна магнезием, позволяет уменьшить в нем содержание металлической фазы, а также влияет на распределение серы между корольками различной фракции.

обессеренный чугун, ковшевой шлак, основность, химический состав, металлическая фаза.

Введение. Повышение требований к физико–механическим свойствам стали и служебным свойствам металлоизделий ставит перед металлургами задачу максимального очищения металла от вредных примесей, в первую очередь – серы. На протяжении последних десятилетий сталеплавильщики большинства развитых и развивающихся стран активно ведут поиски оптимальных вариантов технологии производства низкосернистой стали и в настоящее время в большинстве случаев решают эту проблему путем использования при ее выплавке предварительно обессеренного чугуна [1]. Многообразие технологий внедоменной десульфурации чугуна и широкий спектр реагентов, используемых для их осуществления, сопровождаются различными результатами по глубине десульфурации, удельным массовым расходом реагентов, длительности процесса обработки, потерям тепла чугуном в процессе обработки и потерям металла с послепродукционным ковшевым шлаком при его скачивании.

Эффективной, технология подготовки чугуна к конвертерной плавке (десульфурация и очищение от шлака), является тогда, когда величина затрат на реагент, длительность обработки, количество дополнительно образующегося шлака, снижение температуры чугуна в процессе обработки, а также потери металла при скачивании шлака перед сливом металла в конвертер минимальны.

При комплексной оценке параметров и показателей различных технологий десульфурации чугуна в наиболее выгодном положении находится технология десульфурации чугуна инжестированием гранулированного магнезиума в струе газа–носителя через фурму погружения [2] (таблица). Эта технология требует минимальных удельных массовых расходов реагента (0,3–0,6 кг/т чугуна) для обеспечения глубины десульфурации чугуна вплоть до 0,002–0,003 %. При этом образуется минимальное количество

ковшевого шлака, который по консистенции мало отличается от доменного и содержит до 30 % металлической фазы в виде королек [3], в то время как в тугоплавких ковшевых шлаках, образующихся в большом количестве при десульфурации чугуна инжектированием смесей $\text{CaO}+\text{Mg}$ либо перемешиванием $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ (KR процесс), содержится до 50–60 % металлической фазы [4].

Потери металла при скачивании шлака с поверхности чугуна в ковше скребковой машиной (наиболее часто используемый способ) происходят в виде включений королек в шлаковой фазе, а также в виде всплесков, образующихся при механическом воздействии элементов скребковой машины на поверхность расплава в ковше. Результаты исследования структуры этих потерь [5] дают основание считать, что основное количество металла при скачивании шлака (70–80 %) теряется в виде королек.

Методика исследования. Исследования проводили с использованием образцов металла и шлака, отобранных в промышленных условиях при осуществлении обработок чугуна гранулированным магнезитом. Отобранные пробы шлака измельчали, из измельченной массы отмагничивали металлическую фазу и рассевали ее по фракциям от 0,14–1,0 мм до 3–5 мм. Определяли содержание в шлаке королек различной фракции и определяли их химический состав. Определяли также химический состав шлаковой фазы. С использованием теории направленной химической связи [6], были рассчитаны некоторые модельные параметры металлической и шлаковой фаз, а также поверхностное натяжение шлака (σ) и работа адгезии фаз (w).

Результаты исследования и их обсуждение. В процессе сопоставления экспериментальных данных о содержании королек различной фракции в шлаке с расчетными данными о его модельных параметрах и свойствах между ними была установлена тесная взаимосвязь (рис.1).

С увеличением количества электронов, локализованных в направлении связей «катион–анион» (что выражается в увеличении электроотрицательности параметра Δe) межчастичные связи ослабевают, величина поверхностного натяжения шлака (σ) уменьшается и в результате воздействия этих факторов содержание королек в шлаке увеличивается. Поверхностное натяжение ковшевого шлака оказывает более существенное влияние на содержание мелких королек (< 2 мм). Содержание крупных королек (более 2 мм) зависит от структуры и свойств шлаковой фазы в гораздо меньшей степени. Это, по-видимому, связано с величиной площади межфазной поверхности на границе королек–шлак. Известно, что смачивание металла кислым шлаком более полное, чем основным [8]. Это дает основание предполагать, что удаление королек из кислых шлаков затруднено.

Таблица. Основные технологические параметры и показатели десульфурации чугуна по различным технологиям в 300-тонных заливочных ковшах [2]

№№ п/п	Параметры, показатели	Вариант I вдувание грану- лированного магния	Вариант II совместное вдувание извести и магния	Вариант III КР _{СаО} – процесс, смесь СаО+CF ₂ и перемешивание мешалкой
1.	Содержание серы в чугуне, % – исходное – после десульфурации	0,020 0,002	0,020 0,002	0,022 0,003
2.	Удельный расход реагентов, кг/т чугуна: – магния – извести – всего реагентов	0,31 – 0,31	0,49 1,55 2,04	– 6,2 6,9
3.	Длительность цикла операций десульфура- ции и скачивания шлака, мин.	18	24,5	40,5
4.	Расход реагентов на серу удаленную, кг/т	1,72	11,3	36,3
5.	Расход реагентов на обработку (280 т чугу- на), кг/ковш	86	570	1932
6.	Длительность операций скачивания шлака, мин.	5	5,5	11
7.	Степень усвоения магния на серу удален- ную, %	44	28	–
8.	Количество дополни- тельно образующегося в ковше шлака: – удельное, кг/т чугуна – общее, кг/ковш	0,62 175	4,08 1140	13,8 3860
9.	Снижение температуры чугуна, °С	≤ 5	6,7	35–42
10.	Потери чугуна с до- полнительно образую- щимся шлаком, кг/т чугуна	0,28	2,00	6,8

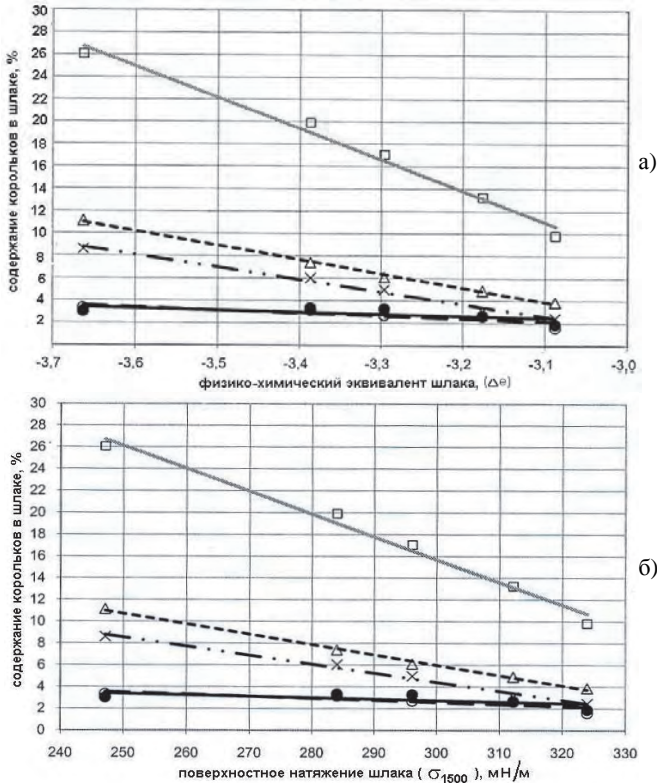


Рис.1. Зависимость содержания королек в шлаке, формирующемся в процессе десульфурации чугуна магнием, от поверхностного натяжения (а) и физико-химического эквивалента (б) шлака
 (□ – суммарное; ● – 3–5 мм; ○ – 2–3 мм; Δ – 1–2 мм, X – 0,14–1,0 мм).

Полученные нами экспериментальные зависимости (рис.2) показывают, что при повышении основности ковшевого шлака от 0,35–0,40 ед. до 0,55–0,60 ед. содержание королек металла в нем снижается от 22 % до 11 %. Это является результатом увеличения работы адгезии фаз при снижении межфазного натяжения шлака [9]. С увеличением величины межфазного натяжения ($\sigma_{т.ж.}$) работа адгезии фаз уменьшается, корольки металла в шлаке более полно эвакуируются в металлическую ванну и содержание их в шлаке уменьшается.

Между металлической и шлаковой фазами ковшевого шлака, формирующегося в процессе десульфурации чугуна магнием, протекают сложные кооперативные массообменные процессы [9], в т.ч. переход серы из шлаковой фазы в металлическую. Скорость и полнота перехода серы из шлака в металл определяется несколькими основными факторами: вели-

чиной межфазной поверхности, отклонением системы от равновесия, основностью шлака.

Экспериментально установлено (рис.3), что максимальное содержание серы (около 1,4 %) наблюдается в мелких корольках (0,14–1,0 мм) и не зависит от основности шлака. Вероятно, из-за большой площади межфазной поверхности процесс перехода серы из шлака в металл в этом случае полностью завершен и при этом достигается равновесное распределение серы в системе «металл–шлак».

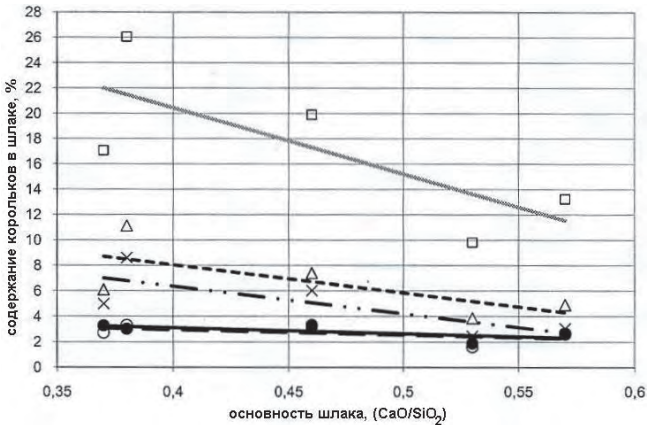


Рис.2. Влияние основности ковшевого шлака на содержание в нем корольков различной фракции (□ – суммарное; ● – 3–5 мм; ○ – 2–3 мм; △ – 1–2 мм, X – 0,14–1,0 мм).

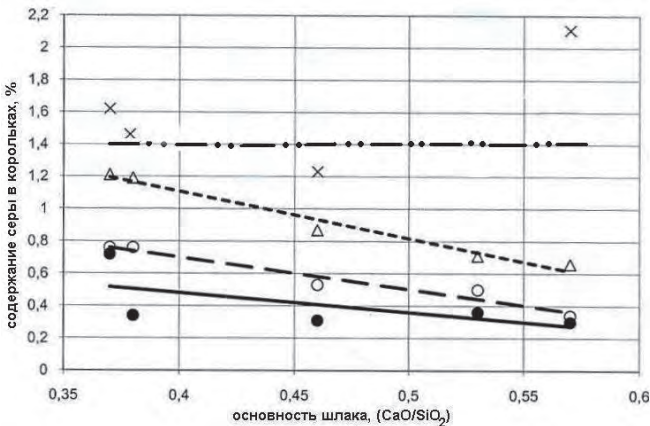


Рис.3. Зависимость содержания серы в корольках различной фракции от основности ковшевого шлака (● – 3–5 мм; ○ – 2–3 мм; △ – 1–2 мм, X – 0,14–1,0 мм).

В корольках диаметром 1–2 мм содержание серы изменяется в широких пределах в зависимости от основности шлака (повышается от 0,7 до 1,2 % при снижении основности шлака от 0,6 до 0,38 ед.), т.е. в данном случае наблюдается различная степень реализации процесса перераспределения серы в зависимости от сорбционной способности шлака.

В крупных корольках (2–5 мм) содержание серы значительно ниже (0,3–0,7 %) и с повышением основности шлака несущественно снижается.

Формирующийся в процессе десульфурации чугуна магнием ковшевой шлак содержит значительное (до 1–2 %) количество серы. Сера в ковшевом шлаке присутствует в металлической и шлаковой фазах. В шлаковой фазе это, в основном, сульфиды кальция и марганца, в металлической – сульфиды марганца и железа [10]. Если распределение серы в объеме шлаковой фазы ковшевого шлака относительно равномерно, то между корольками ковшевого шлака различной фракции, как было показано выше, содержание серы колеблется в широких пределах и зависит, в первую очередь, от размера корольков. Оставшийся в ковше после скачивания шлак при сливе чугуна в конвертер вносит в ванну дополнительное количество серы как шлаковой, так и металлической фазами. При этом определенный интерес представляет вопрос количественной оценки доли серы, вносимой в ванну корольками металла от общего количества серы, вносимого ковшевым шлаком, и зависимости этого параметра от состава и свойств ковшевого шлака.

Результаты соответствующих исследований, представленные на рис.4,5, свидетельствуют о том, что доля серы, вносимой в ванну конвертера корольками оставшегося после скачивания ковшевого шлака, изменяется в пределах 8–16 % (от общего количества серы, вносимой ковшевым шлаком) в зависимости от основности и поверхностного натяжения шлака.

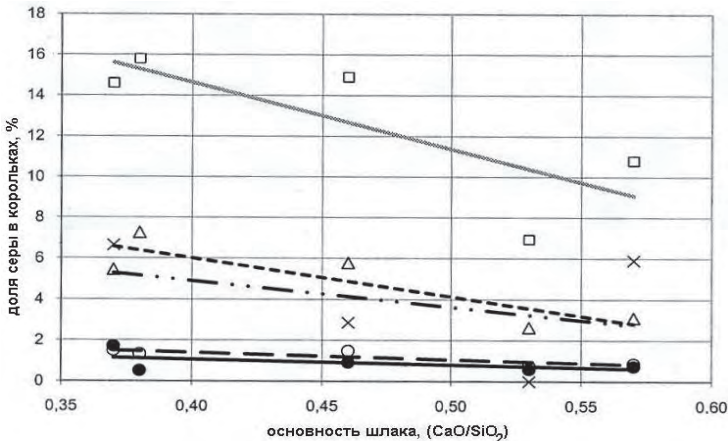


Рис.4. Влияние основности ковшевого шлака на долю серы, содержащейся в корольках различной фракции (□ – суммарное; ● – 3–5 мм; ○ – 2–3 мм; △ – 1–2 мм, X – 0,14–1,0 мм).

Обращает на себя внимание тот факт, что основное количество серы вносимой в ванну конвертера металлической фазой остаточного ковшевого шлака, вносится мелкими (2 мм и менее) корольками. Крупными ко-

рольками (диаметром более 2 мм) вносится около 20 % серы, содержащейся в металлической фазе остаточного ковшевого шлака.

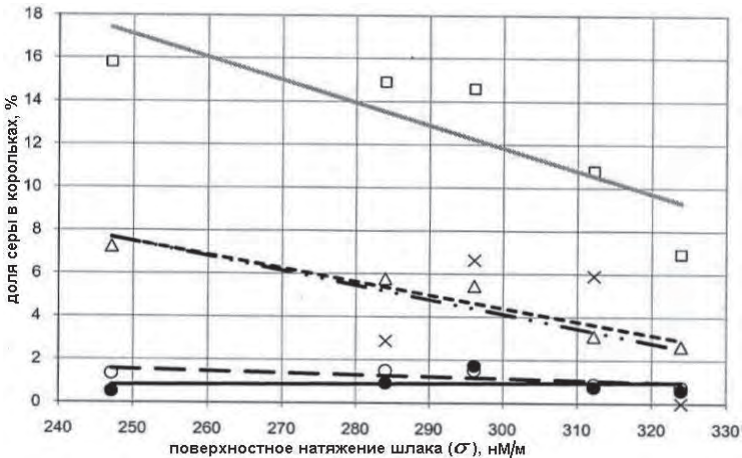


Рис.5. Влияние поверхностного натяжения ковшевого шлака на долю серы, содержащейся в корольках различной фракции (□ – суммарное; ● – 3–5 мм; ○ – 2–3 мм; Δ – 1–2 мм, X – 0,14–1,0 мм).

Идентичность характера зависимостей, представленных на рис.1,2 и рис.4,5 свидетельствует о том, что закономерности, касающиеся зависимости содержания корольков в шлаке от его основности и поверхностного натяжения, повторяют аналогичные зависимости доли вносимой в ванну конвертера серы корольками остаточного ковшевого шлака от этих же параметров.

Таким образом, повышая основность ковшевого шлака от 0,35–0,4 ед. до 0,55–0,6 ед. (например, присадками извести в количестве около 2 кг/т чугуна) можно изменить химический состав шлака, его структуру и свойства и тем самым уменьшить потери металла при скачивании шлака за счет снижения металлической фазы в нем от 28 % до 11 % и, соответственно, сократить количество серы, вносимой в ванну конвертера корольками остаточного ковшевого шлака за счет снижения доли содержащейся в них серы от 16 до 10 %.

Закключение. Эффективная подготовка обессеренного чугуна для выплавки низкосернистой кислородно–конвертерной стали заключается в использовании технологии десульфурации чугуна инжесктивированием гранулированного магнезия в комплексе с корректировкой химического состава ковшевого шлака, обеспечивающих максимальную глубину десульфурации при минимальных расходах реагента и минимальных потерях металла при скачивании шлака.

1. *Большаков В.И., Вергун А.С., Шевченко А.Ф., Поляков В.Ф., Корченко В.П.* Особенности концепции создания гибкой технологической схемы производства низкосернистой кислородно-конвертерной стали. *Металлургическая и горнорудная промышленность.* №1.–2008. – С.40–42.
2. *Шевченко А.Ф.* Комплексный подход при выборе и оценке технологии внепечной десульфурации чугуна // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* Сб. научн. трудов. – 2010. – Вып. 22. – С.106–120.
3. *Вергун А.С., Кисляков В.Г., Руденко А.Л.* Формирование ковшевого шлака при внедоменной десульфурации чугуна инжектированием гранулированного магния без добавок. Сб. трудов Днепродзержинского государственного технического университета, вып. 2009 г. – С.9–15.
4. *Гиттерле В.* Ввод флюсов в процессе десульфурации чугуна. *Материалы VIII международного симпозиума по десульфурации чугуна и стали.* 20–24 сент. 2004 г. Нижний Тагил. – С.71–77.
5. *Курдюков А.А., Казаков А.А., Гриневич И.П., Ганошенко В.И.* Влияние десульфурации чугуна магнием на изменение удельного расхода чугуна при конвертерном процессе // *Технология выплавки стали в конвертерах и мартеновских печах.* : Металлургия, 1984. – С.17–19.
6. *Приходько Э.В.* Физико-химическая модель структуры шлаковых расплавов. – В сб. «Физико-химические процессы в электротермии ферросплавов». М.: Наука, 1981. – С.86–94.
7. *Вергун А.С., Приходько Э.В., Кисляков В.Г.* Влияние химического состава и свойств ковшевого шлака, формирующегося при десульфурации чугуна магнием, на содержание металлической фазы в шлаке / *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* Вып. № 2010.
8. *Бигеев А.М.* *Металлургия стали.* Челябинск, Металлургия. – 1988. – 475с.
9. *Меджибожский М.Я.* *Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов.* Киев–Донецк, «Вища школа». – 1986. – С.256.
10. *Вергун А.С., Нестеренко А.М., Кисляков В.Г., Шевченко А.Ф.* Особенности структуры металлической и неметаллической фаз шлака, формирующегося в ковше в процессе десульфурации чугуна магнием. *Теория и практика металлургии.* № 5–6. – 2009. – С.86–90.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук А.Ф.Шевченко

О.С.Вергун, О.Л.Руденко, О.П.Петров, В.Г.Кисляков

До питання ефективної підготовки знесірченого чавуну для виплавки низькосірчаної конвертерної сталі

Метою роботи є дослідження можливості і розробка рекомендацій щодо зменшення втрат металу у вигляді корольків з ковшовим шлаком, а також скорочення кількості сірки, що поступає у ванну конвертера з корольками ковшового шлаку після його скачування. Показано, що зміна хімічного складу і фізико-хімічних властивостей ковшового шлаку, що формується при десульфуратії чавуну магниєм, дозволяє зменшити у ньому вміст металеві фазу, а також впливає на розподіл сірки між корольками різної фракції.