

УДК 669.146:669.18.046.5

**К ВОПРОСУ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ НИЗКОКРЕМНИСТЫХ МАРОК СТАЛИ НА
АГРЕГАТЕ «КОВШ-ПЕЧЬ»**

Тарасюк Л. И. ¹, Костыря И. Н. ²

Целью данной работы является исследования процессов обработки стали на агрегате «ковш-печь» для улучшения качества металла для производства низкокремнистых марок стали.

Получение качественных сталей с низким содержанием серы достигается применением чистых шихтовых материалов и внепечной обработкой металла.

Исходя из этого, для проведения анализа десульфурации в промышленных условиях были отобраны пробы на ОАО ММК «Азовсталь» в ККЦ.

Связь оптической основности и сульфидной емкости шлака

Одной из основных задач внепечной обработки стали является десульфурация металла, которая возможна лишь при наведении достаточного количества высокоосновного шлака, что приводит к необходимости добавления в ковш большого количества извести. Это сопровождается дополнительным расходом электроэнергии и времени для проведения десульфурации. Для повышения эффективности внепечной обработки и снижения ее продолжительности необходимо присаживать минимально необходимое количество извести, что может быть возможным только при наличии адекватных методов расчета десульфурующей способности сталеплавильных шлаков различного состава.

Для характеристики десульфурующей способности шлака обычно используют понятие сульфидной емкости C_S . Последняя меняется в очень широких пределах при изменении состава шлака, при этом в наибольшей степени коррелирует с содержанием основных оксидов в шлаке, а точнее с т.н. основностью шлака CaO/SiO_2 . Для учета остальных компонентов шлака в литературе предлагается большое количество вариантов, однако наиболее общий и формальный способ состоит в использовании понятия оптической основности:

$$\lg C_S = \frac{22690}{T} - 25,2 + \left(43,6 - \frac{54640}{T} \right) \cdot \Lambda, \quad \Lambda = \sum \Lambda_i \cdot X_i$$

¹ ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь

² ПАО «МК «Азовсталь»

где X_i – эквивалентная доля анионов, вносимых данным компонентом; Λ_i – основность компонента системы:

Основания				Амфотерные оксиды			Кислоты		
CaO	MnO	FeO	BaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaF_2	SiO_2	P_2O_5
1,00	1,21	1,03	1,15	0,75	0,70	0,61	0,56	0,48	0,40

Уравнение дает прямолинейную зависимость логарифма сульфидной емкости шлака, в то время как во многих двойных системах наблюдаются «интегралообразные» зависимости – резкое изменение емкости в середине интервала, и пологое поведение на краях.

В литературе также предлагается похожее уравнение для C_S , которое, однако, позволяет получить именно такой «интегралообразный» вид зависимости сульфидной емкости от состава:

$$\ln C_S = \frac{A}{T} + B - \frac{E_s / RT}{1 + \exp\left(-\sum_{i=1}^k E_i x_i / RT\right)},$$

где x_i – атомная доля компонента шлака (компонентами считаются элементы периодической системы); E_i – эмпирические параметры.

Для сравнения методик был собран достаточно представительный массив данных из 400 точек по системам с участием CaO , FeO , MnO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 и P_2O_5 и проведены следующие расчеты:

1. расчет со всеми исходными коэффициентами;
2. подбор методом наименьших квадратов (МНК) только констант температурной зависимости с сохранением исходных поэлементных параметров;
3. подбор МНК всех коэффициентов (для формулы – за исключением параметров для оксида кальция и кремнезема).

Результаты статистической обработки приведены ниже (в последних столбцах приведеносреднеквадратическое отклонение σ).

Расчет с использованием формулы :

№	A	B	C	D	$\Lambda_{Al_2O_3}$	Λ_{MgO}	Λ_{MnO}	Λ_{CaF_2}	Λ_{FeO}	$\Lambda_{P_2O_5}$	σ
1	22700	-25,2	-54640	43,6	0,61	0,75	1,21	0,56	1,03	0,4	1,2
2	-25910	6,1	30870	-9,6	0,61	0,75	1,21	0,56	1,03	0,4	0,41
3	-32067	10,7	36269	-15	0,68	0,52	1,61	0,72	1,68	0,63	0,34

Коэффициенты A, B, C, D соответствуют следующей формуле:

$$\lg C_S = \frac{A}{T} + B + \left(\frac{C}{T} + D \right) \cdot \Lambda$$

Сравнение литературных значений оптической основности компонентов шлака с полученными в результате статистической обработки показывает, что несмотря на их существенное отличие по некоторым компонентам (MgO , FeO и др.), их положение в ряду $CaO - SiO_2$ не изменилось.

Результаты расчета с использованием формулы (ввиду отсутствия данных параметр фосфора в расчете № 2 принят равным параметру кремния):

№	A	B	E_S	E_{Ca}	E_{Al}	E_{Si}	E_{Mg}	E_{Mn}	E_F	E_{Fe}	E_P	σ
1	н.д.	н.д.	37,8	17,4	-8,1	-21,0	9,4	38,3	12,8	57,1	н.д.	н.д.
2	-36030	6,38	37,8	17,4	-8,1	-21,0	9,4	38,3	12,8	57,1	-21,0	0,32
3	-26240	2,02	35,5	10,9	-1,0	-19,5	-0,7	30,2	-5,9	33,2	-9,6	0,25

Анализ результатов показал, что в области высокой сульфидной емкости шлаков расчет по формуле дает завышенное значение емкости по сравнению с фактической. В то же время расчет по формуле дает более адекватное описание фактических данных. Кроме того, расчет по формуле дает меньшее значение среднеквадратического отклонения (0.25 против 0.34 по формуле) при практически том же количестве подбираемых параметров.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать вывод о предпочтительности использования уравнения для расчета зависимости сульфидной емкости шлака от его состава. В случае применения уравнения желательно использовать предлагаемые значения параметров оптической основности компонентов шлака. Это позволит более точно подбирать необходимый состав шлака и расход извести для достижения требуемой степени десульфурации металла.

Расчет сульфидной емкости шлака применительно к условиям «ковш – печь» и обработки низкокремнистой стали

Важнейшая функциональная роль установки ковш-печь состоит в десульфурации металла до требуемого уровня. Этот процесс в значительной мере определяется способностью рафинировочного шлака поглощать и удерживать серу в виде сульфидов.

Расчитаем распределение серы между металлом и шлаком по концепции оптической основности. Оптическая основность – это показатель, характеризующий соотношение концентраций атомов кислорода находящихся в кремнекислородных тетраэдрах (O^0), и атомов кислорода, не входящих в эти образования ($O^-; O^{2-}$).

Наиболее часто оптическую способность шлака определяют по формуле:

где n_i – оптическая основность шлака;

n_{i_0} – оптическая основность чистого компонента шлака;

n_i – число атомов кислорода в оксиде, n_{i_0} – число атомов кислорода в оксиде, n_{i_0} – число атомов металла в оксиде;

n_i – мольная доля оксида в шлаке;

m – число компонентов шлака.

Значения оптических основностей чистых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Оптические основности чистых веществ

Вещество	n_i	Вещество	n_i	Вещество	n_i
K ₂ O	1,4	FeO	1,0	Al ₂ O ₃	0,605
Na ₂ O	1,15	MnO	0,98	SiO ₂	0,48
BaO	1,15	MgO	0,78	CaF ₂	0,43
Li ₂ O	1,0	Fe ₂ O ₃	0,75	B ₂ O ₃	0,42
CaO	1,0	TiO ₂	0,61	P ₂ O ₅	0,40

Таблица 2 – Технологические показатели обработки стали на АКП ТШС

№ п/п	Хим. анализ шлака перед выпуском, %							Содержание серы, %		Степень десульфурации, %
	CaO	MgO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaF ₂	До обработки	После обработки	
1	53.84	11.98	12.59	12.29	0.96	2.93	5.3	0,024	0,018	75
2	50.16	10.96	15.67	15.34	0.96	2.41	4.5	0,046	0,022	47
3	50.71	11.95	11.06	20.06	0.79	2.93	2.5	0,033	0,022	66
4	51.75	11.88	12.39	16.61	0.76	2.41	4.2	0,025	0,019	73
5	49.18	11.34	15.67	16.72	0.67	2.52	3.9	0,02	0,018	90

Для того чтобы рассчитать оптическую основность шлака необходимо сначала определить число молей компонентов в 100 г шлака:

—

n_i – число молей i -го компонента в 100г шлака, моль;

M_i – молярная масса i -того компонента, г/моль;

(% i) – содержание i -того компонента в шлаке, % масс.

Далее находим сумму молей всех компонентов шлака и молярную долю каждого компонента по следующей формуле:

—————

где n_i – число молей i -того компонента в 100 г шлака, моль;

————— – сумма молей всех компонентов шлака, моль;

Далее, подставляя значения в формулу, находим оптическую основность шлака.

Количество серы, которое может перейти из металла в шлак, определяется сульфидной емкостью шлака и коэффициентом распределения между металлом и шлаком. Иными словами, сульфидная емкость шлака – способность его удерживать серу, т. е., максимально возможная концентрация серы в шлаке.

Математически сульфидная емкость шлака описывается уравнением:

$$C_s = \frac{K_s (\%S) [a_s]}{f_s \cdot [\%S]},$$

$$\lg K_s = \frac{935}{T} - 1.355,$$

где K_s – константа распределения серы;

$[a_0]$ – активность кислорода в металле, ppm;

(% S) – содержание серы в шлаке, %;

$[\%S]$ – содержание серы в металле, %;

f_s – коэффициент активности серы.

Выражение можно переписать в виде, представляющем коэффициент распределения серы:

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{C_s \cdot f_s}{K_s \cdot a_0}$$

Последняя формула показывает связь сульфидной емкости шлака с коэффициентом распределения серы (L_s).

Сульфидные емкости шлака могут определяться по выражению:

$$\lg C_s = \frac{22690 - 54640 \cdot \Lambda}{T} + 43,6 \cdot \Lambda - 25,2$$

где Λ – суммарная оптическая основность для смеси компонентов применяемого шлака.

Значения оптических основностей для некоторых компонентов шлакового расплава приведены в табл.

По данной математической модели распределения серы был произведен расчет (приложение) и рассчитаны значения сульфидной емкости шлака в случае обработки стали ТШС. Составы шлака и стали В125 и В205, подвергшейся обработке ТШС приведены в таблицах. Полученные данные занесены в таблицу.

<i>№п/п</i>	1	2	3	4	5
<i>L</i>	0,927	0,940	0,925	0,935	0,932
<i>C_s</i>	0,03	0,028	0,017	0,0068	0,0053

Данные таблицы наглядно показывают, что оксиды CaO, BaO являются наилучшими компонентами для увеличения основности шлака. К сожалению, агрессивность этих оксидов по отношению к футеровке сталеплавильных агрегатов и высокое давление пара ограничивают их применение. Однако эти оксиды можно присаживать в шлаковый расплав в количестве нескольких процентов, что будет значительно улучшать сульфидную емкость шлакового расплава.

На АКП «МК Азовсталь» применяют шлак, в котором содержание Al₂O₃ и MgO составляют соответственно 27 и 6 %, а SiO₂ варьируется в соответствии с изменением содержания CaO.

График, приведенный на рис., показывает, что сульфидная емкость остается на низком уровне вплоть до увеличения доли оксида кальция в шлаковом расплаве до 50-55 %. С этого момента сульфидная емкость резко возрастает. Однако даже при высоком содержании извести в шлаках CaO-SiO₂-Al₂O₃, которое можно обеспечить на практике, значение сульфидной емкости находится в пределах 0,0068-0,03.

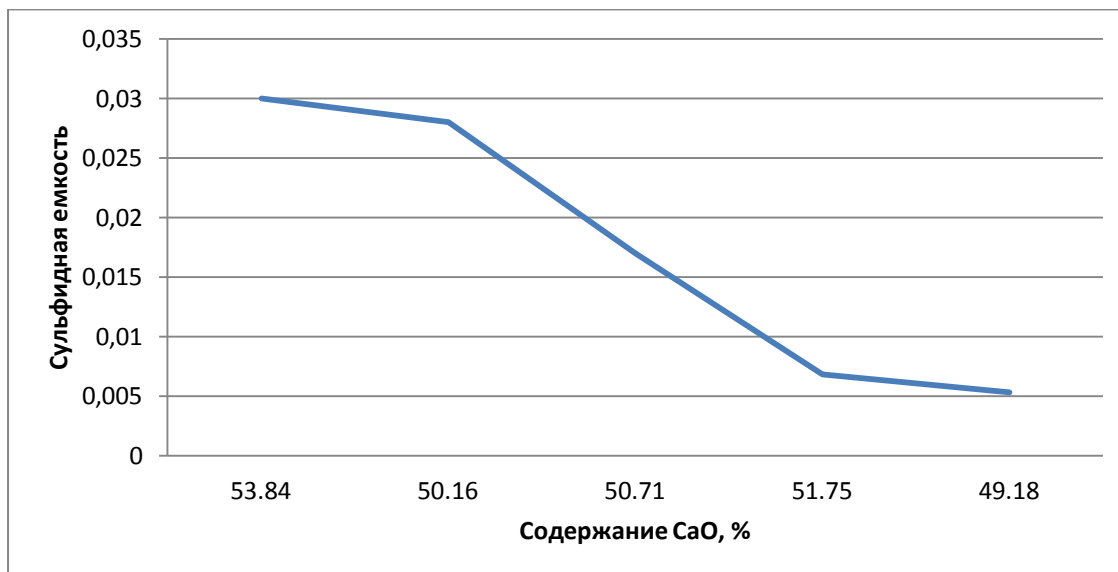


Рисунок 1 – Зависимость сульфидной емкости шлакового расплава от содержания в нем CaO

Вывод, который можно сделать из приведенных данных, заключается в том, что для обеспечения хорошей десульфурации стали на АКП необходимо организовать технологический процесс таким образом, чтобы обеспечивать содержание оксида кальция в шлаковом расплаве в пределах 58-60 %. Превышение этих значений приводит к перенасыщению шлакового расплава оксидом кальция, в результате чего он теряет жидкотекучесть, что ведет к снижению скорости удаления серы из металла.

Известно, что для более полного протекания реакции десульфурации необходимы высокая активность CaO в шлаке и минимальная окисленность шлака и металла.

Выводы и рекомендации

Десульфурующая способность рафинировочного шлака в «ковше – печи» зависит главным образом от содержания в нем CaO, а также его вязкости, кратности шлака (отношение массы шлака к массе металла), интенсивности и длительности перемешивания.

При увеличении количества рафинировочного шлака возрастают затраты материалов на его формирование, а также затраты электроэнергии на нагрев и расплавление шлакообразующих. Кроме того формирование шлака требует временных затрат, что также связано с затратами энергии.

Одним из путей интенсификации процесса десульфурации стали на УКП является увеличение кратности шлака. Однако при увеличении количества рафинировочного шлака возрастают затраты материалов на его формирование, а также затраты электроэнергии на

нагрев и расплавление шлакообразующих. Кроме того, формирование шлака требует временных затрат, что также связано с затратами энергии.

При соблюдении вышеперечисленных условий уже через 7-8 минут после начала обработки металла на УКП шлак может быть полностью сформирован и обладает необходимыми десульфурующими свойствами.

Таким образом, подобрав оптимальный химический состав рафинировочного шлака и глубоко раскислив металл, можно в значительной мере повысить коэффициент распределения серы между металлом и шлаком, т.е., провести более глубокую десульфурацию.

Учитывая вышеизложенное, химический состав шлака и его количество должны обеспечивать: максимальную десульфурующую способность, удовлетворительную жидкоподвижность, минимальную окисленность, низкую температуру плавления.

Фактические данные по десульфурации низкокремнистой стали, полученные при обработке на ковше-печи приведены на рис.

Для выполнения заказов на производство низкосернистой стали отработана технология глубокой десульфурации, обеспечивающая содержание серы в металле на уровне 0,001-0,006 %. Увеличение расхода СаО и длительности обработки позволяет повысить степень десульфурации стали в «ковше-печи» до 65-75 %, но при этом возрастают затраты на электроэнергию.

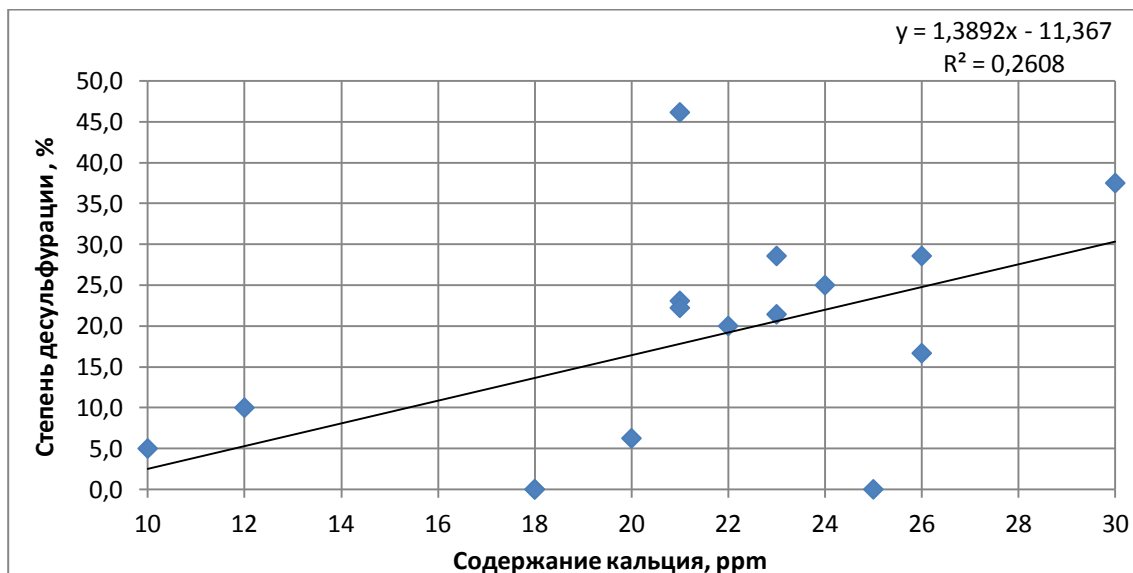


Рисунок 2 – Зависимость степени десульфурации от содержания кальция

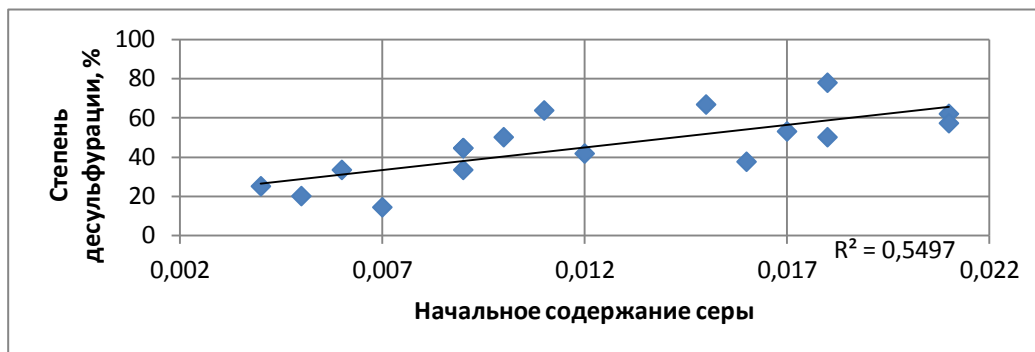


Рисунок 3 Зависимость степени десульфурации стали при обработке на установке ковш-печь от начального содержания серы в металле

Перемешивание металла со шлаком в процессе обработки на агрегате ковш-печь обеспечивает достаточно эффективное удаление серы. За время обработки система металл–шлак не приходит в равновесие, т.е. фактическое содержание серы в стали всегда выше равновесного. В то же время, при перемешивании имеется вероятность увеличения содержания в стали неметаллических включений, как за счет эмульгирования шлака и затягивания его конвективными потоками в металл, так и за счет окисления оголенного металла в районе «аргонного пятна». Кроме того, оголение зеркала металла способствует увеличению газонасыщенности стали.

Обобщая полученные результаты, отметим, что эффективность процесса десульфурации в значительной степени зависит от интенсивности перемешивания металла и шлака, что в наилучшей степени достигается при продувке жидкой ванны аргоном. Причем, продувка производится под нагревательным сводом с незначительным оголением зеркала, что предупреждает вторичное окисление стали.

При увеличении длительности обработки от 40 до 80 мин степень десульфурации изменяется в пределах от 10 до 27 %.

Значительное улучшение качества металла без существенных энергетических затрат достигается введением в сталь небольших количеств кальцийсодержащих материалов.

Отмечается, что при обработке стали кальцийсодержащей проволокой снижаются выделения дыма и выбросы, концентрация кислорода в стали снижается от $20 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ %, обеспечивается высокая степень усвоения кальция, степень десульфурации в ковше достигает 30-40 %, в мелкозернистой углеродистой и легированной стали происходит модификация и удаление строчек глинозема, глобулей сульфидов и силикатов, достигается высокая изотропия механических свойств даже при концентрации серы 0,03 %. В

результате высокой жидкотекучести ликвидируется затягивание стаканов в промежуточном ковше МНЛЗ при содержании алюминия в стали 0,015 %.

При использовании для микролегирования порошковой проволоки обеспечивается стабильность дозировки ферросплавов, появляется возможность получения заданного содержания элементов ближе к нижнему пределу, предотвращается перерасход ферросплавов из-за их нестабильного усвоения (окисленность и толщина шлака не влияют на усвоение), исключаются выпады по содержанию элементов в стали и переназначения плавок, не требуется корректировка состава стали.

В последние годы находит промышленное применение другой эффективный способ модифицирования стали – внепечная обработка металла порошковой проволокой силикокальцием или другими реагентами, вводимой механически под уровень металла в наполненном сталеразливочном ковше, но этот способ не приемлем для обработки низкокремнистой марки стали, т.к. увеличивается содержание кремния в ней.

Однако переход на ввод порошкообразного силикокальция в виде порошковой проволоки при производстве низкосернистых марок сталей сопровождается увеличением расхода ТШС в процессе выпуска плавки из агрегата (~ на 3 – 5 кг/т) или ужесточением требований к шихтовым материалам конвертерной плавки по сере. При этом дополнительное охлаждение металла в процессе внепечной обработки должно возрасти на 10-15 °С.

Самой «медленной» технологической операцией, как правило, является процесс десульфурации стали. Действительно, при скорости десульфурации, 3-5 ppm/мин (для стали с начальным содержанием серы около 0,025 %) десульфурация на 0,015 – 0,020 % занимает примерно 40 – 60 мин. Учитывая, что максимальная скорость нагрева металла составляет около 4 °С/мин, за время десульфурации при работе с включенным трансформатором можно повысить температуру стали в ковше на 160 – 240 °С. То есть, вполне очевидна диспропорция для установки «ковш-печь» между скоростью нагрева металла и десульфурации.

На практике нагрев металла в течение цикла обработки на установке «ковш-печь» (30-35 мин) гарантированно обеспечивает получение заданного перегрева расплава. Дальнейшее нахождение металла на установке часто связано с необходимостью получения требуемого содержания серы в стали. Действительно, как показывает практика, при параллельном проведении операций десульфурации и нагрева на установке «ковш-печь» степень использования трансформатора составляет около 50 %, что влечет за собой повышенные расходы по переделу и снижению производительности.

*IX Международная научно-техническая конференция
«Тепло – и массообменные процессы в металлургических системах»*

Поэтому в процессе внепечной обработки стали применяется технология непрерывной десульфурации, которая начинается сразу после наведения шлака на установке «ковш-печь» и заканчивается по окончании вакуумирования, включая продувку металла в ковше инертным газом в позиции ожидания. Данное мероприятие позволяет сократить продолжительность пребывания металла в ковше, повысить степень использования трансформатора и сократить потери тепла.

В целом же следует отметить, что с пуском установки ковш-печь в кислородно-конвертерном цехе ОАО металлургического комбината «Азовсталь» появилась возможность обеспечить стабильную десульфурацию металла в ковше с помощью высокоосновного раскисленного шлака и расширить производимый в цехе сортамент сталей.

Таблица 3 Химический состав ковшевых шлаков на АКП «МК Азовсталь» (средние значения)

Момент отбора пробы	Содержание в шлаке, %					Основность
	CaO	SiO ₂	(FeO+MnO)	Al ₂ O ₃	MgO	
До обработки	47	14	3,6	23	5	3,9
После обработки	47	12	0,7	27	6	4,4