

Д.Н.Тогобицкая, В.П.Пиптюк, В.А.Кондрашкин, С.В.Греков,
Н.Е.Ходотова, А.А.Аносова

К ВОПРОСУ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ШЛАКА-ДЕСУЛЬФУРАТОРА ТРУБНЫХ МАРОК СТАЛИ

Институт черной металлургии НАН Украины

Целью работы является расчетно-аналитическая оценка серопоглощительной способности шлаков сталеплавильного передела. На основе концепции направленной химической связи изложены методика и результаты расчетно-аналитического анализа шлакового режима производства трубных марок стали и его влияния на качество металла для условий ПАО «Днепропетровский меткомбинат им. Дзержинского». Сформулированы граничные условия в терминах состав-свойство, определяющие выплавку кондиционной по сере стали. Показано, что эффект десульфурации при использовании шлаков будет пропорционален их серопоглощительной способности.

Ключевые слова: сталь, шлак, серопоглощительная способность, параметры структуры

Состояние вопроса. Являясь одной из вредных примесей, сера снижает механическую прочность, и свариваемость стали, а также ухудшает ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. Отрицательное влияние серы на свойства стали сказывается уже при ее содержании 0,002-0,003% и связано с рядом характеристик, которыми обладают она и ее соединения. К основным методам борьбы с отрицательным влиянием серы на качество стали можно отнести следующие – десульфурация стали в процессе ее производства за счет обработки рафинирующими шлаками и модифицирование за счет ввода элементов, которые образуют сульфиды, не вызывающие снижения механических свойств металлопродукции (марганец, редкоземельные металлы, кальций и др.).

Некоторое ослабление отрицательного влияния серы на свойства, особенно на краснеломкость, оказывает марганец [1], который, имея большее химическое сродство к сере, чем железо, способствует выделению сульфидов и окисульфидов марганца. Такие сульфиды обладают более высокой температурой плавления (MnS плавится при $1640^\circ C$) и меньшей деформируемостью, чем сульфиды и окисульфиды железа. Однако это положительное влияние марганца заметно при его отношении к сере в готовой стали $[Mn]/[S] \geq 20$.

Несмотря на относительно низкую температуру кипения ($455^\circ C$), сера в сталеплавильных процессах в элементарном виде в газовую фазу практически не переходит, что свидетельствует о её присутствии в металле в виде соединений, главным из которых является FeS . Основным газообразным соединением, которое образует сера в сталеплавильных процессах, является SO_2 . Реакции с образованием газа SO_2 достигают термодинамического равновесия при очень малых значениях его парциального

давления. Поэтому переход серы из металла в газовую фазу, даже при благоприятных условиях, незначителен и не обеспечивает заметной десульфурации металла [2,3].

В процессе десульфурации сера в основном распределяется между металлом и шлаком. В современных условиях производства низкосернистой стали, одним из используемых при этом технологических приемов является выбор рационального шлакового режима [4-12]. Как следует из анализа литературных источников, к числу основных параметров оптимизации шлакового режима следует отнести его основность в различных модификациях и его окисленность в различных сочетаниях компонентов, чаще всего в виде FeO , Al_2O_3 .

Основная часть серы при производстве стали удаляется в результате взаимодействия металлического расплава со шлаком. Наиболее эффективно этот процесс происходит при контакте металла со шлаком, обладающим хорошей жидкоподвижностью и соответствующей серопоглотительной способностью. Полнота десульфурации ограничена условиями равновесия и при заданном составе металла зависит от состава шлака, огнеупоров футеровки ковша, поверхности раздела контактирующих фаз и температуры.

Основным интегральным критерием химической активности шлака принято считать основность (B), для определения которой используются различные соотношения между концентрациями основных и кислых оксидов в шлаке – от CaO/SiO_2 до более сложных, чем $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$. Многочисленные попытки отыскать универсальный показатель «химической» основности в виде разности или отношения «основных» и «кислых» компонентов так и не удалось довести до математически состоятельного выражения.

В работах [13, 14] нами предложены методика, соответствующие критерии и уравнения для оценки и прогнозирования серопоглотительной способности сталеплавильных шлаков на основе интегральных физико-химических критериев, характеризующих структурное и химическое состояние шлакового расплава (d , Δe , tg , α , ρ , $Z_{(k-a)}$). Использование предложенных критериев позволяет выйти на комплексное решение задач выбора оптимального состава шлака-десульфуратора в конкретных условиях обработки стали, в частности, на установке ковш-печь (УКП).

Цель работы. Расчетно-аналитическая оценка серопоглотительной способности шлаков сталеплавильного передела. Разработка методики выбора оптимального состава шлака-десульфуратора в конкретных условиях обработки полупродукта стали трубного сортамента на УКП.

Изложение основных результатов исследования. Для анализа сталеплавильных шлаков на выпуске из конвертера и после обработки на УКП из произведенных в 2012 г. на ДМКД плавок был отобран массив (более 2000 плавок) трубных марок стали: 09Г2С, 20ГР, 45ГР и ОС, LF2 (табл.1,2).

Таблица 1. Средний состав и интервал вариации химического состава шлака (масс.%) по маркам стали (min-max/ср.)

Этап переработки	Марка стали	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	(S)	$\frac{CaO}{SiO_2}$
На конвертере (перед выпуском)	09Г2С	<u>11,5-26,7</u> 18,63	<u>3,5-17,4</u> 9,09	<u>29,8-53,2</u> 41,18	<u>0,43-5,0</u> 1,44	<u>0,4-1,92</u> 1,05	<u>8,1-30,5</u> 17,24	<u>3,39-13,8</u> 7,63	<u>1,18-7,1</u> 3,12	<u>0,028-0,144</u> 0,068	<u>1,33-3,57</u> 2,25
	20ГР	<u>12,0-28,1</u> 19,49	<u>4,1-20,1</u> 9,64	<u>25,9-58,7</u> 41,89	<u>0,5-6,03</u> 1,54	<u>0,45-2,24</u> 1,05	<u>6,38-31,5</u> 15,74	<u>2,59-14,2</u> 6,94	<u>0,87-7,5</u> 3,1	<u>0,03-0,31</u> 0,07	<u>1,30-3,76</u> 2,18
	45ГР и ОС	<u>11,5-29,7</u> 18,76	<u>3,4-18,3</u> 9,13	<u>29,0-55,5</u> 42,27	<u>0,41-6,34</u> 1,32	<u>0,36-2,11</u> 1,04	<u>5,88-27,0</u> 16,39	<u>1,82-12,1</u> 7,23	<u>1,04-7,46</u> 3,23	<u>0,022-0,346</u> 0,075	<u>1,46-3,98</u> 2,29
	LF2	<u>14,3-27,2</u> 20,06	<u>6,6-17,7</u> 9,88	<u>30,9-51,1</u> 40,95	<u>0,85-2,99</u> 1,60	<u>0,61-2,13</u> 0,996	<u>6,28-22,8</u> 15,47	<u>2,54-10,2</u> 6,81	<u>1,92-5,64</u> 3,27	<u>0,030-0,177</u> 0,07	<u>1,51-3,07</u> 2,08
	09Г2С	<u>18,9-32,9</u> 25,65	<u>8,4-22,7</u> 14,43	<u>30,7-53,9</u> 43,3	<u>3,24-20,5</u> 8,91	<u>0,2-0,74</u> 0,23	<u>0,57-12,8</u> 3,33	<u>0,03-5,56</u> 1,18	<u>0,25-7,42</u> 1,65	<u>0,038-1,52</u> 0,27	<u>1,03-2,54</u> 1,72
На УКП (после обработки)	20ГР	<u>10,5-34,6</u> 23,58	<u>7,0-23,0</u> 14,09	<u>33,3-57,5</u> 46,58	<u>2,41-20,2</u> 8,98	<u>0,2-2,0</u> 0,24	<u>0,38-12,8</u> 3,13	<u>0,05-5,56</u> 1,09	<u>0,13-6,85</u> 1,16	<u>0,032-1,155</u> 0,38	<u>1,08-4,73</u> 2,04
	45ГР и ОС	<u>10,5-34,6</u> 20,93	<u>9,2-19,4</u> 14,06	<u>34,9-61,8</u> 47,27	<u>2,36-28,9</u> 11,86	<u>0,02-0,54</u> 0,21	<u>0,43-8,27</u> 2,63	<u>0,05-3,47</u> 0,89	<u>0,07-4,83</u> 0,95	<u>0,067-0,911</u> 0,428	<u>1,09-4,85</u> 2,39
	LF2	<u>12,9-29,9</u> 21,87	<u>10,7-19,7</u> 14,68	<u>37,9-60,6</u> 45,45	<u>3,91-20,2</u> 10,98	<u>0,2-0,58</u> 0,22	<u>0,56-14,3</u> 3,01	<u>0,03-6,25</u> 1,04	<u>0,35-5,75</u> 1,48	<u>0,12-0,672</u> 0,371	<u>1,44-4,69</u> 2,16

Таблица 2. Интервал вариации параметров шлака по маркам стали (min-max/ср.)

Этап передела	Марка стали	d	$\square\Delta e$	$\text{tg } \alpha$	ρ	$Z_{(k-\sigma)}$	L_s	$C_s, \%$	$\eta_{1600}, \text{Па}\cdot\text{с}$
На конвертере (перед выпуском)	09Г2С	$\frac{2,98-3,35}{3,204}$	$\frac{3,475-2,372}{3,039}$	$\frac{0,122-0,139}{0,131}$	$\frac{0,77-0,845}{0,811}$	$\frac{-0,906-(-0,096)}{-0,569}$	$\frac{0,88-5,64}{2,31}$	$\frac{1,14-10,95}{3,56}$	$\frac{0,029-0,122}{0,061}$
	20ГР	$\frac{2,98-3,41}{3,186}$	$\frac{3,66-2,297}{2,993}$	$\frac{0,122-0,144}{0,132}$	$\frac{0,772-0,848}{0,808}$	$\frac{-1,053-0,025}{-0,534}$	$\frac{0,64-7,82}{2,43}$	$\frac{1,09-18,3}{3,46}$	$\frac{0,002-0,009}{0,004}$
	45ГР и ОС	$\frac{3,003-3,354}{3,193}$	$\frac{3,551-2,416}{2,997}$	$\frac{0,124-0,141}{0,132}$	$\frac{0,765-0,857}{0,813}$	$\frac{-0,961-(-0,103)}{-0,536}$	$\frac{0,97-9,44}{2,69}$	$\frac{0,009-12,9}{3,77}$	$\frac{0,032-0,146}{0,062}$
	LF2	$\frac{3,043-3,325}{3,192}$	$\frac{3,477-2,567}{3,026}$	$\frac{0,125-0,142}{0,132}$	$\frac{0,776-0,835}{0,805}$	$\frac{-0,928-(-0,195)}{-0,561}$	$\frac{1,0-4,92}{2,20}$	$\frac{1,63-5,87}{2,97}$	$\frac{0,039-0,147}{0,071}$
	09Г2С	$\frac{2,817-3,189}{2,994}$	$\frac{3,068-2,044}{2,520}$	$\frac{0,133-0,151}{0,143}$	$\frac{0,74-0,825}{0,777}$	$\frac{-0,611-0,191}{-0,184}$	$\frac{2,615-29,6}{11,98}$	$\frac{0,59-8,61}{2,95}$	$\frac{0,094-0,295}{0,187}$
	20ГР	$\frac{2,713-3,193}{2,964}$	$\frac{3,083-1,668}{2,375}$	$\frac{0,134-0,154}{0,144}$	$\frac{0,732-0,839}{0,789}$	$\frac{-0,587-0,391}{-0,062}$	$\frac{2,19-40,63}{15,34}$	$\frac{0,86-18,75}{4,74}$	$\frac{0,071-0,364}{0,168}$
На УКП (после обработки)	45ГР и ОС	$\frac{2,731-3,099}{2,934}$	$\frac{2,712-1,509}{2,242}$	$\frac{0,138-0,154}{0,147}$	$\frac{0,732-0,844}{0,796}$	$\frac{-0,4-0,611}{0,053}$	$\frac{3,35-75,8}{22,97}$	$\frac{1,02-48,3}{6,33}$	$\frac{0,095-0,365}{0,162}$
	LF2	$\frac{2,815-3,168}{2,973}$	$\frac{2,901-1,7}{2,369}$	$\frac{0,137-0,154}{0,146}$	$\frac{0,754-0,846}{0,793}$	$\frac{-0,438-0,487}{-0,039}$	$\frac{5,45-80,5}{42,98}$	$\frac{1,63-36,18}{4,68}$	$\frac{0,075-0,247}{0,162}$

На рис.1, на примере стали 09Г2С, представлены гистограммы распределения некоторых основных элементов и их соотношений в рассматриваемых трубных марках стали для их сопоставительного анализа.

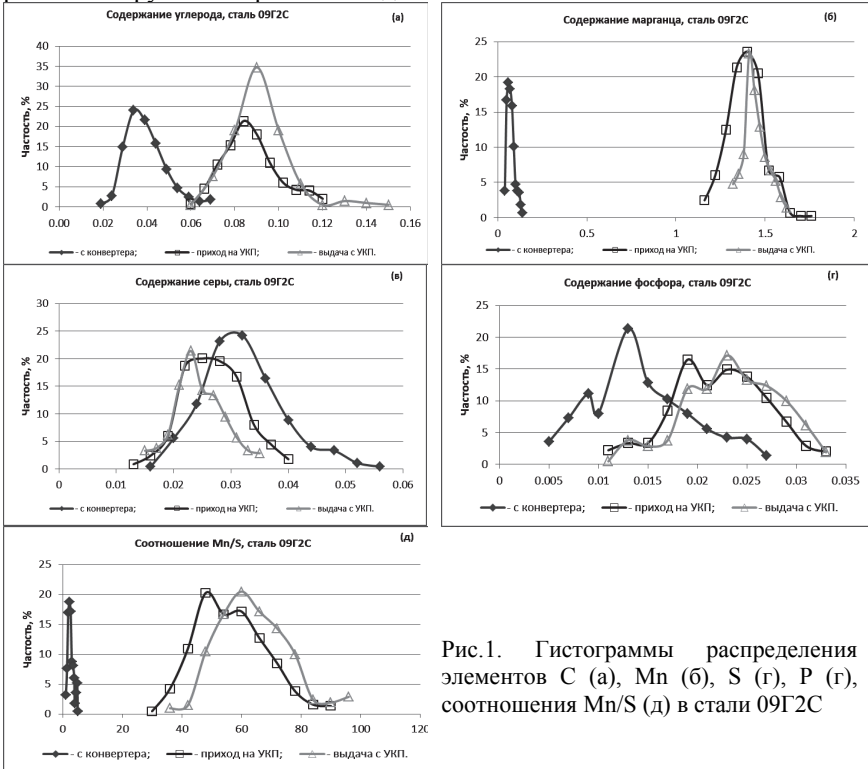
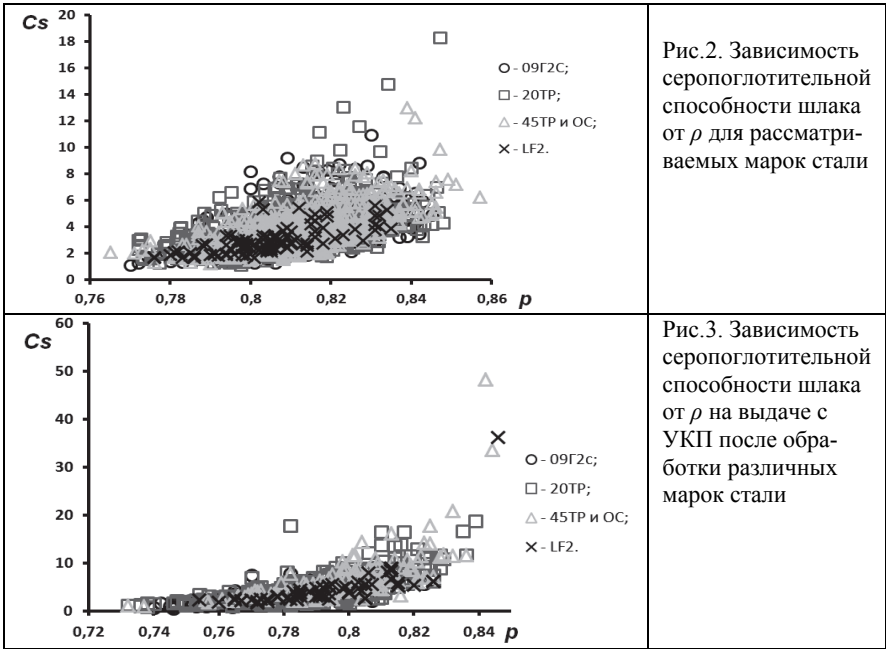


Рис.1. Гистограммы распределения элементов С (а), Мn (б), S (в), Р (г), соотношения Мn/S (д) в стали 09Г2С

Из анализа функции плотностей распределения следует, что техническим требованиям по содержанию $S \leq 0,025$ % для марок (09Г2С, 20ТР, 45ТР и ОС, LF2) удовлетворяют 54%, 28%, 62% и 40% плавков соответственно, по содержанию $S \leq 0,030$ % - соответственно 85%, 64%, 85% и 78%. Серопоглотительная способность шлака хорошо коррелирует с параметром ρ (рис.2). При этом на выдате с УП серопоглотительная способность шлака изменяется (в пределах $1 \leq C_s \leq 48$). Шлаки для стали марок 45ТР и ОС отличаются более высокой серопоглотительной способностью. При десульфурации стали величина достигнутого коэффициента распределения серы зависит от степени окисленности стали и от содержания в ней С, Si, Mn и др. (рис.3).



Для постоянного состава стали при прочих равных условиях (вязкость шлака, интенсивность перемешивания и др.) эффект десульфурации при использовании соответствующих шлаков будет практически пропорционален их серопоглотительной способности. Учитывая высокую информативность показателей стехиометрии ρ и физико-химического эквивалента Δe в части оценки серопоглотительной способности шлака, а также вязкости их рекомендуется использовать для наведения шлака-десульфуратора, обеспечивающего требуемый уровень содержания серы в стали. На рис.4 представлены зависимости интегральных параметров от соотношений компонентов шлака, характеризующих «основность $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ » и «окисленность $\text{FeO} + \text{MnO}$ » шлака.

Наличие четкой взаимосвязи указанных соотношений с интегральными параметрами для исследуемых марок стали, в рассматриваемых условиях, позволяет использовать их в качестве координатных осей для выбора их оптимальных соотношений. На рис.5 представлена картограмма изменения содержания серы в стали на выдаче с УКП от соотношений $\text{FeO} + \text{MnO}$ и $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, оптимальные значения которых выбираются для наведения шлака, обеспечивающего необходимый её уровень.

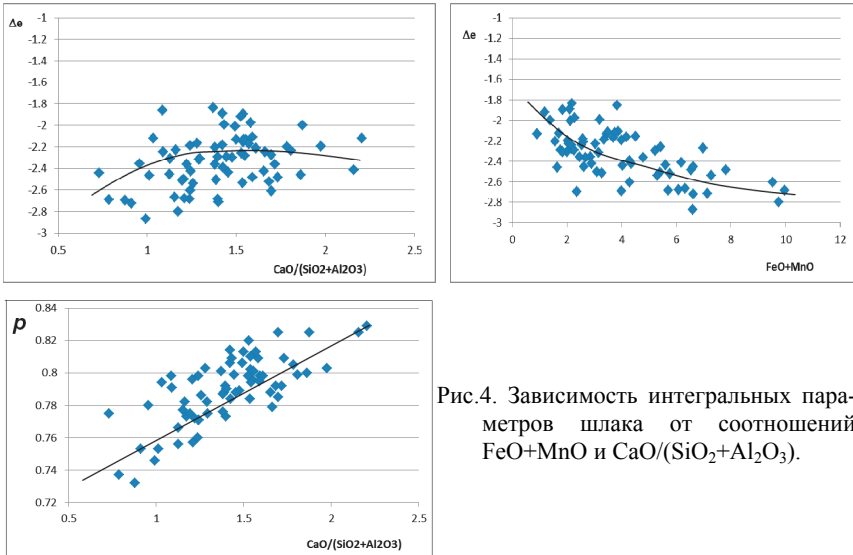


Рис.4. Зависимость интегральных параметров шлака от соотношений $\text{FeO}+\text{MnO}$ и $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$.

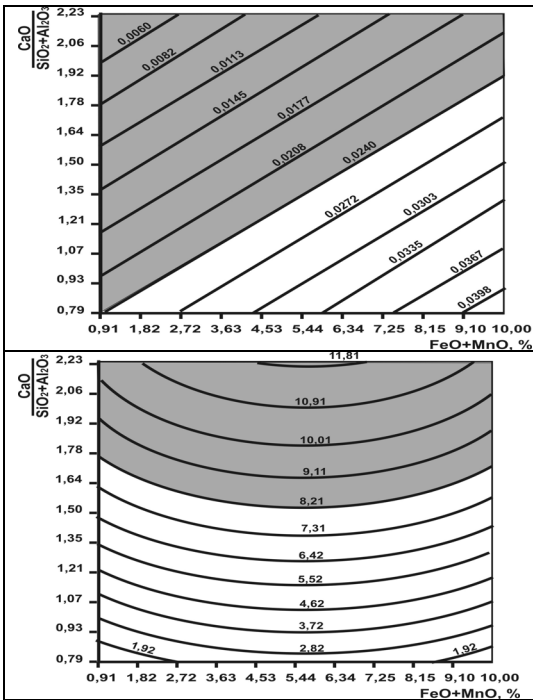


Рис.5. Картограмма изменения содержания серы в стали от соотношений компонентов шлака на выдаче с УКП

Рис.6. Картограмма изменения серопоглотительной способности стали от соотношений компонентов шлака на выдаче с УКП

Как следует из картограммы (рис.5) отношение $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ следует выбирать согласно изменению суммы компонентов $\text{FeO}+\text{MnO}$ по уравнению: $y=0,125x+A_0$. Свободный член A_0 зависит от требуемого уровня содержания серы. Например, для $S<0,025$ $A_0=0,67$, а для $S\leq 0,03$ $A_0=0,36$. Таким условиям на рис.5 соответствует область серого цвета.

Как следует из рис.6 шлаки, удовлетворяющие указанным условиям, должны обладать серопоглощительной способностью $C_s \geq 8,21$.

Выводы

На основе анализа данных о содержании серы в металле перед выпуском из конвертера и на этапе выдачи с УКП, оценки эффективности используемой в условиях ПАО «Днепропетровский МК им. Дзержинского» технологии десульфурации стали предложена методика выбора рационального шлакового режима с учетом интегральных физико-химических критериев Δe и ρ шлака, а так же соотношений, характеризующих его окисленность.

Определены граничные условия параметров шлака Δe и ρ , а так же соотношений $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $\text{FeO}+\text{MnO}$, определяющих его серопоглощительную способность и обеспечивающих выплавку качественного по содержанию серы металла трубных марок стали.

1. Югов П.И. Международный симпозиум по десульфурации чугуна и стали (по материалам совещания) // Сталь. – №4. – 1999. – С. 28-32.
2. Охотский В.Б. Модель десульфурации чугуна. Сода, известь, карбид кальция // Металлургическая и горнорудная промышленность. – №4. – 2001. – С.21-24.
3. Бурынев Б.П., Целихман Л.Ш., Матсов Л.П. Моделирование термодинамической активности серы в многокомпонентных расплавах на основе железа. // Металлы. – №4. – 2002. – С.4-7.
4. Десульфурация стали при обработке на установке «ковш-печь» /Ю.И.Шишкин О.А.Григорова, А.А.Добромиллов и др. // Электрометаллургия. – 2001. – №4. – С.26-28.
5. Производство конвертерной стали с пониженным содержанием серы при помощи внепечной обработки / С.Г.Мельник, О.В.Носоченко, А.С.Плискановский и др. // Сталь. – 1984. – №2. – С.13-14.
6. Десульфурация стали в ковше с использованием порошкообразной извести /В.И.Бабгизманский, В.П.Черевко, М.А.Поживанов и др. // Сталь. – 1992. – №11. – С.28-30.
7. Югов П.И. Научные аспекты десульфурации металла //ГНЦ ЦНИИ чермет. – С.26-29.
8. Смирнов Н.А. Десульфурация стали при вакуумировании в ковше. // Электрометаллургия. – 2004. – №10. – С.11-16.
9. Производство стали с особо низким содержанием серы на фирме «РТ KRA-KATAU STEEL» Индонезия. // ОАО «Черметинформация». Новости черной металлургии за рубежом. – 2004. – №6. – С.35-36.
10. Особенности десульфурации стали на установке «ковш-печь» в ОАО ММК / Р.С.Тахаутдинов, А.Н.Бигеев, А.Х.Валиахметов и др. // Электрометаллургия. – 2003. – №7. – С.31-34.

11. Мельник С.Г. Сульфидная емкость активных рафинировочных шлаков при производстве конвертерной стали с применением ТШС // *Металл и литей Ук-раины*. – 2000. – №3. – С.30-31.
12. Смирнов Н.А. О рациональной технологии внепечной десульфурации стали твердыми шлаковыми смесями // *Электрометаллургия*. –2003. –№5. –С.35-40.
13. Аналитическая оценка серопоглотительной способности шлаков сталеплавильного передела /Д.Н.Тогобицкая, В.П.Пиптюк, С.В.Греков, Н.Е.Ходотова // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». . Сб.н.тр. ИЧМ. – Днепропетровск. –2011. –Вып.24. –С.136-144.
14. *Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем* /Э.В.Приходько, Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Д.А.Степаненко. – Днепропетровск.: ПОРОГИ, 2013. – 344 с.

*Статья рекомендована к печати:
докт.техн.наук, проф. В.Ф. Поляковым*

Д.М.Тогобицка, В.П.Пиптюк, В.А.Кондрашкін, С.В.Греков, Н.Е.Ходотова, А.О.Аносова

До питання вибору оптимального складу шлаку – десульфуратора трубних марок сталі

Метою роботи є розрахунково-аналітична оцінка здатності шлаків сталеплавильного переделу поглинати сірку. На основі концепції спрямованого хімічного зв'язку викладено методіку і результати розрахунково-аналітичного аналізу шлакового режиму виробництва трубних марок сталі і його впливу на якість металу для умов роботи ПАТ «Дніпровський меткомбінат ім. Дзержинського». Сформульовано граничні умови у параметрах склад-властивість, що визначають виплавку кондиційної по сірці сталі. Показано, що ефект десульфуратії при використанні шлаку буде пропорційним його сіркопоглинальній здатності.

Ключові слова: сталь, шлак, сіркопоглинальна здатність, параметри структури

D.N.Togobitskaya, V.P.Piptyuk, V.A.Kondrashkin, S.V.Grekov, N.E.Hodotova, A.A.Anosova

To the choice of optimal composition of slag is desulfurization pipe steel grades

The aim is to computational and analytical evaluation of the ability of the steelmaking slag redistribution absorb sulfur. Based on the concept of directional chemical bond presented method and results of computational analysis of slag mode of production pipe steels and its influence on the quality of the metal for the conditions of PJSC "Dnipro Steel them. Dzerzhinsky". We formulate the boundary conditions in the parameters "structure - property" defining conditional smelting sulfur steel. It is shown that the effect of the desulfurization slag using is proportional to their ability to absorb sulfur.

Keywords: steel, slag, seropoglotitelnaya ability parameters of the structure