

## Оценка рафинировочных свойств шлака, образующегося при прямом легировании металла марганцем в ковше

По ходу процесса прямого легирования (ПЛ) стали марганцем в ковше на выпуске, с использованием в качестве восстановителя алюминия, образуются глиноземно-известковые шлаки. Расчетом показано, что сульфидная емкость шлаков находится в диапазоне  $LgC_s = (-3,4) - (-3,2)$ . Наличие раскисленной зоны под шлаком позволяет иметь по ходу процесса коэффициент распределения серы на уровне 60-80. Учитывая это, представленный шлак может аккумулировать до 45-49 % исходной серы в металле. Введение кинетического запаздывания обнаружило низкую эффективность процесса десульфурации только образующимся покровным шлаком, который из-за кинетических ограничений не превышает 13-22 %. Высокая степень десульфурации, наблюдаемая в процессе ПЛ в ковше на выпуске на реальных плавках, объясняется удалением серы марганцем в виде сульфидов. Эффективность этого механизма в условиях ПЛ в 2,0-2,5 раза выше процесса десульфурации только шлаком. Образующийся высокоосновной шлак с достаточной сульфидной емкостью выполняет роль среды, ассимилирующей сульфиды марганца и удерживающей серу от ресульфурации, которая маловероятна из-за высоких рафинирующих характеристик шлака и технологических факторов, влияющих на его жидкоподвижность.

**Ключевые слова:** прямое легирование, выпуск металла, шлак, десульфурация, моделирование

**В**ведение. При производстве марок стали с содержанием 0,2-2,0 % марганца прямое легирование (ПЛ) стали марганцем в промышленных условиях экономически обосновано проводить в сталеразливочном ковше во время выпуска металлического расплава с использованием в качестве восстановителя алюминия [1]. Последние разработки в области ПЛ позволяют получать степень извлечения контролируемого элемента на уровне 90-95 % при полезном использовании восстановителя, например, алюминия (на восстановление марганца, раскисление металлического расплава и обеспечение марочного содержания алюминия в готовой стали) до 95 % [2].

При реализации ковшового варианта технологии ПЛ стали марганцем было обнаружено снижение содержания серы. Такие результаты были получены на промышленных плавках при производстве углеродистых и низколегированных марок стали. В зависимости от количества введенного марганца степень удаления серы достигала 40-50 % [3].

Чтобы объяснить высокую степень десульфурации металла, наблюдаемую на реальных плавках, авторы [4, 5] предложили механизм, отражающий возможности марганца как десульфуратора стали в процессе ПЛ. Разработанная модель и представленные ими расчеты показали возможность протекания процесса удаления серы в виде сульфидов марганца, которые по ходу процесса должны ассимилироваться образующимся шлаком. Представленные исследования нашли свое объяснение на основании существующих закономерностей теории металлургических процессов. Остался открытым вопрос о роли образующегося покровного шлака и возможности ресульфурации металлического расплава.

Шлаки, образующиеся в процессе ПЛ, которые должны обладать неплохой серопоглотительной способностью [6], представляют собой известково-глиноземистый расплав. Однако в процессе ПЛ на выпу-

ске существуют кинетические и технологические препятствия по прямому использованию образующегося шлака в качестве десульфуратора: в начале выпуска металла из конвертера в сталеразливочном ковше отсутствует предварительно расплавленный шлак; ввод материалов осуществляют при наполнении 1/5-1/4 ковша; процесс плавления материалов, восстановление марганца и образование шлака происходят одновременно к моменту образования заметного количества шлака; мощность падающей струи металла по ходу выпуска значительно уменьшается и перемешивание металлического расплава заметно снижается. Одной из технологических особенностей новой технологии ПЛ стали марганцем было отсутствие перемешивания металлического расплава с покровным шлаком как в процессе легирования, так и после его окончания.

Данные лабораторных, малотоннажных промышленных экспериментов, а также промышленных плавков свидетельствуют о том, что после окончания процесса прямого легирования стали марганцем переход серы обратно в металлический расплав не был обнаружен.

**Постановка задачи.** В данной работе поставлена задача оценить состав образующегося шлака в процессе ПЛ стали марганцем на выпуске в ковше, в зависимости от количества попадающего в ковш печного шлака, его емкостные характеристики по отношению к сере, а также кинетические предпосылки для десульфурации металла шлаком. На этой основе необходимо определить степень эффективности удаления серы марганцем по сравнению с классическим процессом удаления шлаком, и оценить возможность ресульфурации металлического расплава после окончания процесса ПЛ, совпадающего со временем окончания выпуска металлического расплава из сталеплавильного агрегата.

**Состояние вопроса.** Для описания серопоглотительных способностей шлаковых расплавов используют

понятие сульфидной емкости шлака  $C_S$ . К настоящему времени к услугам исследователей предоставлены различные инструменты, позволяющие оценивать сульфидную емкость шлаковых расплавов аналитически или с помощью эмпирических зависимостей.

В трудах [7-9] описана методика расчета  $C_S$ , основанная на оценке параметров взаимодействия компонентов (оксидов) как в чистом виде, так и в виде двойных и тройных систем. Из-за отсутствия значений взаимодействий для некоторых компонентов в шлаках, по мнению авторов [10], применение представленной методики расчета затруднительно для широкого круга задач. В свою очередь авторы [10] предложили модель, основанную на сосуществовании ионов и молекул. В работе [11] сульфидная емкость представлена как функция модельных параметров межзатомного взаимодействия. В [12] предложен метод расчета сульфидных емкостей сложных шлаков с низким содержанием оксида железа, где главным параметром является основность оксидного расплава, вычисленная по преобразованному отношению Белла. В исследовании [13] для оценки сульфидной емкости шлаковых расплавов был применен нейросетевой подход. Этот метод дает достаточно хорошее приближение к реально-наблюдаемым значениям, но его использование ограничено необходимостью обучения нейросетевой модели на реальных данных.

Наибольшее распространение получила концепция, связывающая сульфидную емкость с оптической основностью, которая определяется следующим образом [14]:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^k \Lambda_i X_i, \quad (1)$$

где  $\Lambda_i$  – оптическая основность компонента (оксида);  $X_i$  – эквивалентные катионные доли компонентов. Эквивалентные катионные доли находят согласно следующему выражению:

$$X_i = \frac{v_i n_i x_i}{\sum_{j=1}^n v_j n_j x_j}, \quad (2)$$

где  $v_i$  – заряд аниона в компоненте;  $n_i$  – число анионов в компоненте;  $x_i$  – мольная доля компонента.

Одним из первых было рассмотрено в работах [15, 16] применение оптической основности как средство соотношения имеющихся данных о сульфидной емкости шлаков. Полученное выражение позволяет оценить  $C_S$  в достаточно широком интервале температур и состава шлака. Тем не менее, наличие существенного количества оксидов марганца и железа в шлаке [17] может внести ошибку в определение сульфидной емкости до двух-трех порядков, а значения  $\Lambda_i$  [15, 16] требуют уточнения для оксидов переходных металлов [18]. Впоследствии разными авторами были предложены уточненные эмпирические зависимости, связывающие сульфидную емкость с

оптической основностью для разных групп шлаков и температур [19-22].

Применимость того или иного метода расчета сульфидной емкости исследуемого шлака требует дополнительной оценки [23]. Как отмечалось выше, в условиях ПЛ стали марганцем при использовании в качестве восстановителя алюминия образуются высокоглиноземистые шлаки, а согласно исследованиям [24] оксид алюминия существенно влияет на сульфидную емкость шлака.

Сравнительный анализ экспериментальных значений сульфидной емкости шлаков с оценочными результатами [22] показал, что большинство методов дает существенную ошибку для шлаков с высоким содержанием оксида алюминия в расчете  $C_S$ . Поэтому для шлаков с высоким содержанием глинозема предложено отдельно учитывать влияние оксида алюминия на сульфидную емкость оксидного расплава:

$$C_S = 9,852 \cdot 10^{-6} (Al_2O_3) + 0,010574 \Lambda - \frac{16,2933}{T} + 0,002401. \quad (3)$$

*Материалы исследования.* В данной работе предложено в процессе ПЛ стали марганцем (на выпуске в ковше) десульфурацию металла осуществлять только образующимся поверхностным шлаком. Десульфурация основана на постоянном контакте стали со шлаком. Переход серы из металла в шлак происходит за счет реакции на межфазной поверхности. Следовательно, основными факторами, определяющими термодинамическую возможность перехода серы из металла в шлак, будут сульфидная емкость шлака и окисленность системы, а скорость процесса будет определяться внутренним перемешиванием фаз [25].

Исследования проводили в следующей последовательности. Сначала оценили степень десульфурации металла шлаком в равновесном приближении, что позволит определить максимальные пределы удаления серы образующимся шлаком. Затем в расчет будут введены кинетические факторы, оказывающие влияние на скорость удаления серы, что даст возможность оценить содержания серы в металле в неравновесных условиях. Сравнение этих двух параметров должно дать ответ на возможность шлака по десульфурации металла и на степень использования этих возможностей в условиях ПЛ стали марганцем на выпуске.

Одним из основных параметров, влияющих на распределение серы в системе металл-шлак, является химический состав шлака. Для его оценки воспользовались результатами промышленных плавов, проведенных по технологии ПЛ стали марганцем в ковше на выпуске металла из кислородного конвертера.

В 350-тонном сталеразливочном ковше процесс ПЛ марганцем организовывали таким образом, что все подаваемые компоненты плавилась синхронно [2].

Одновременно с плавлением вводимых компонентов происходило раскисление металлического расплава и восстановление марганца алюминием. В качестве материала, содержащего в своем составе 40 % марганца, использовали марганцевый агломерат, полученный из карбонатной марганцевой руды, химического состава, %мас.: MnO – 52, CaO – 18,7, MgO – 2,9, SiO<sub>2</sub> – 19,1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,1, S – 0,017, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,51. Восстановитель марганца – чушковый алюминий (АВ-87), %мас.: Si – 2-5, Al – 86-88, Mg – 1,0-1,5.

Средний расход материалов составил, кг/т: агломерата – 11, чушкового алюминия – 3,3, извести – 2,85.

В зависимости от состояния выпускного отверстия вначале выпуска полупродукта из конвертера в ковш попадало от 0 до 2 кг/т печного шлака следующего состава, %мас.: Fe – 16,5; CaO – 49,0; SiO<sub>2</sub> – 15,1; MgO – 4,5; MnO – 4,6.

При моделировании приняли следующий средний состав металла на выпуске, %мас.: С – 0,07; Mn – 0,09; Si – 0; S – 0,05; P – 0,007. Температура металла – 1600 °С, масса металла – 350 т.

Оценку химического состава образующихся металла (рис. 1, а) и шлака (рис. 1, б), а также влияние на процесс количества попадающего печного шлака в ковш в начале выпуска, выполнили с использованием модели, описывающей равновесие в системе металл-шлак-газ [26, 27]. Методика расчета, представленная в этих работах, полностью обеспечена

параметрами и константами для непосредственного использования в равновесных расчетах. Коэффициенты активности элементов в металлическом расплаве, входящие в модель, рассчитывали на основе параметров Вагнера [6]. Атомные коэффициенты активности в шлаке определили в соответствии с моделью шлака, принятой в модели коллективизированных электронов (МКЭ) [26]. Коэффициенты активности элементов в газе рассчитывали на основании законов Дальтона и Сиверта по равновесию в подсистеме металл-газ.

В процессе ПЛ получается довольно раскисленный металл (рис. 1, а) и известково-глиноземистые шлаки с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 30 до 40 % (рис. 1, б). Подобные шлаки обладают высокой поглотительной способностью к сульфидам [28]. С увеличением количества печного шлака, попадающего в ковш, равновесное содержание серы в металле растет (рис. 1, а), а содержание алюминия в металле и глинозема в шлаке снижается, то есть повышается расход алюминия на восстановление оксида железа печного шлака.

Основность конечного оксидного расплава с увеличением печного шлака в ковше снижается на незначительную величину (рис. 2, кривая 1), что связано с тем, что печной шлак, попадающий в начале выпуска в ковш, изначально имеет высокое отношение содержания оксида кальция к оксиду кремния. При этом оптическая основность образующегося шлака (рис. 2, кривая 2), вычисленная с использованием выражений (1) и (2), несколько возрастает, так как основной вклад в значение  $\Lambda$  вносит содержание оксида кальция, которое увеличивается с ростом массы печного шлака, попадающего в ковш на выпуск.

Результаты анализа данных рис. 2 (разнонаправленные движения кривых, описывающих основность вида CaO/SiO<sub>2</sub> и оптическую основность) подтверждают предположения авторов работы [22] о необходимости дополнительного учета влияния глинозема на сульфидную емкость оксидного расплава. Помимо этого, выбор эмпирических зависимостей должен быть обусловлен близостью условий, в которых определялись коэффициенты уравнений, к условиям проведения прямого легирования металла марганцем

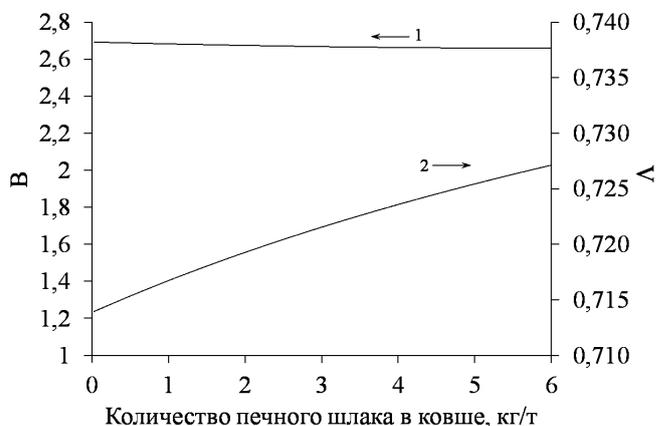
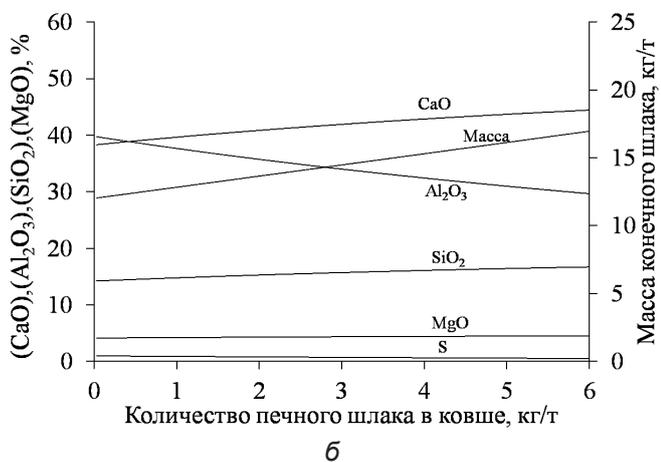
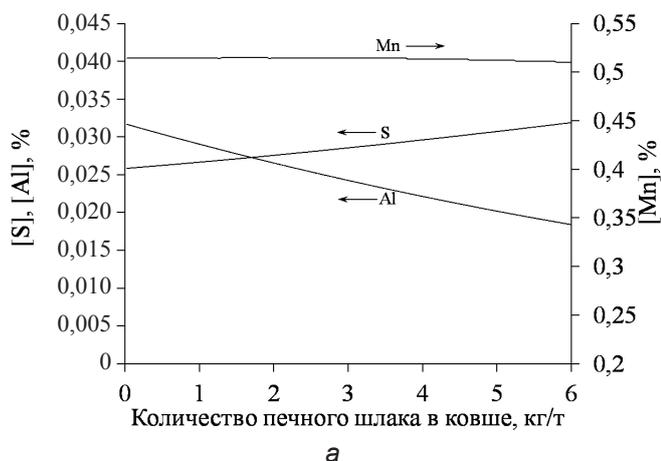


Рис. 1. Расчет конечного химического состава металла (а) и шлака (б) во время прямого легирования марганцем на выпуске в 350-тонном ковше

Рис. 2. Оценка основности шлака, представленного на рис. 1, а: 1 – оптическая основность, 2 – основность вида CaO/SiO<sub>2</sub>

на выпуске в ковше с использованием алюминия как восстановителя и математическим обеспечением используемых методик.

Ввиду того, что отсутствуют подобные выражения для оценки сульфидной емкости шлаков, образующихся в условиях ПЛ стали марганцем в ковше, в данной работе расчет  $C_S$  проводили эмпирически – с использованием выражения, полученного в работе [22] (3) (рис. 3, кривая 1), и аналитически – с использованием широко известного уравнения сорбционной способности шлака по отношению к сере [14] (рис. 3, кривая 2)

$$C_S = (S)P_{S_2}^{-1/2}P_{O_2}^{1/2}, \quad (4)$$

где  $P_{S_2}$  и  $P_{O_2}$  – парциальные давления серы и кислорода, атм. На рис. 4 представлены равновесные значения парциальных давлений двухатомных кислорода и серы, определенные с использованием модели [26, 27].

Выполненные расчеты показали, что сульфидная емкость исследуемых шлаков находится в диапазоне  $\lg C = (-3,1) \div (-3,4)$ , что соотносится с экспериментально наблюдаемыми значениями для содержаний оксида алюминия в шлаке до 40 %.

Сульфидная емкость образующегося в процессе ПЛ шлака с увеличением количества печного шлака снижается, хотя этот процесс согласно выражению (3) менее значителен. Возможно, как указыва-

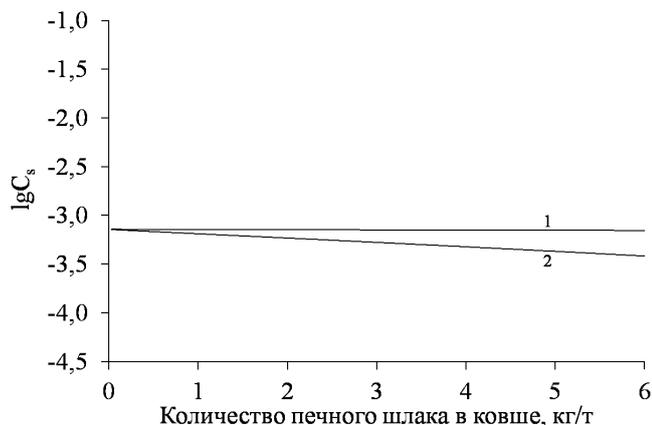


Рис. 3. Оценка сульфидной емкости шлака, представленного на рис. 1, б; расчет  $C_S$  выполнен по уравнениям: 1 – (3), 2 – (4)

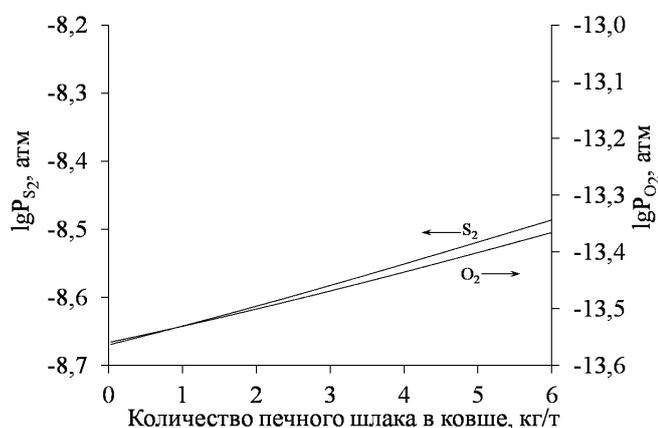


Рис. 4. Оценка парциального давления двухатомных кислорода и серы

лось ранее, это связано с определяющей ролью оксида кальция в выражении для расчета оптической основности, содержание которого в шлаке возрастает с ростом массы печного шлака (рис. 1, б).

Оценка растворимости серы в шлаке не дает полной характеристики поведения серы, но позволяет определить распределение серы  $L_S$  в системе металл-шлак. Для этого воспользовались преобразованным выражением [29]:

$$\lg L_S = \lg \frac{(S)}{[S]} = \lg C_S + \frac{2360}{T} - \lg [O] - \lg f_{[O]} + \lg f_{[S]} - 0,384, \quad (5)$$

где  $(S)$  и  $[S]$  – концентрация серы в шлаке и в металле соответственно, %;  $[O]$  – концентрация кислорода в металле, %;  $f_{[S]}$  и  $f_{[O]}$  – коэффициент активности серы и кислорода.

На рис. 5 (кривая 1) представлены расчеты, выполненные по выражению (5) с учетом сульфидной емкости (3). Концентрацию кислорода и коэффициенты активности кислорода и серы в металле определяли из расчетов, представленных на рис. 1 с учетом данных о параметрах взаимодействия элементов в железе [6]. Кривая 2 отражает распределение серы, полученное из отношения содержаний серы в металле (рис. 1, а) и в шлаке (рис. 1, б). Обе методики расчета коэффициента распределения серы дают близкие значения. При меньших значениях массы печного шлака в ковше расчет с использованием эмпирического выражения для сульфидной емкости дает заниженные значения  $L_S$  по сравнению с данными, полученными аналитически, а при количествах печного шлака более 2,5 кг/т – завышенные. При этом значение коэффициента распределения в зависимости от количества печного шлака снижается с 65-75 % при 0 кг/т до 57-60 % при 2 кг/т металла.

Зная коэффициент распределения серы можно оценить содержание серы, находящееся в равновесии со шлаком [28]:

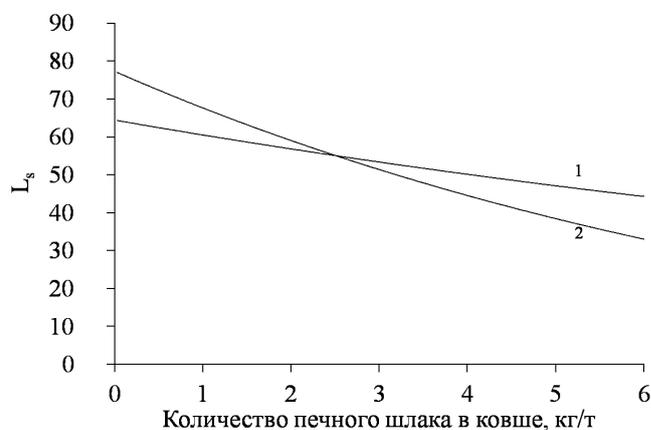
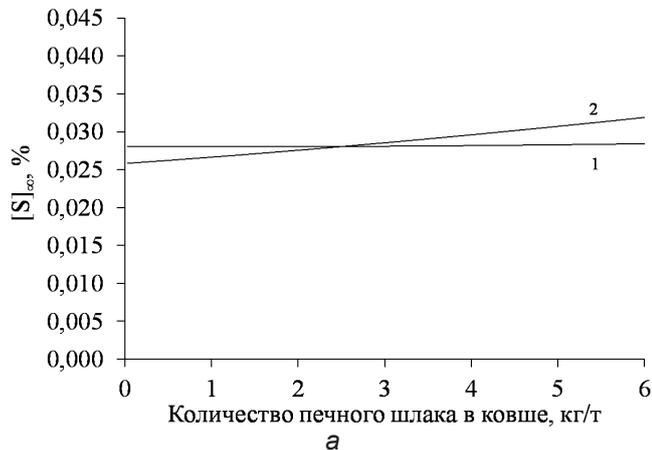


Рис. 5. Оценка коэффициента распределения серы в системе металл-шлак: коэффициент распределения серы для кривой 1 оценен по уравнению (5), для 2 – из данных рис. 1

$$[S]_{\infty} = \frac{m_{met} [S]_0 + m_{slg} (S)_0}{m_{met} + m_{slg} L_S}, \quad (6)$$

где  $[S]_{\infty}$ ,  $[S]_0$  и  $(S)_0$  – равновесная и начальная концентрации серы в металле и начальная концентрация серы в шлаке, %;  $m_{met}$  и  $m_{slg}$  – массы металла и шлака, т.

Анализ данных рис. 6 показал, что при среднем количестве печного шлака в ковше 0-2 кг/т металла образуется конечный шлак после ПЛ, способный аккумулировать от 44 до 48 % исходной серы в металле.



**Рис. 6.** Оценка равновесной концентрации серы (а) и степени десульфурации (б); расчет выполнен для сульфидной емкости, оцененной по уравнениям: 1 – (6), 2 – концентрация серы определена из данных рис. 1

В действительности система металл-шлак никогда не достигает равновесия. Более того, процесс прямого легирования в ковше проходит за короткое время выпуска – 4-7 мин. При этом массы металла и шлака постоянно меняются.

Для учета вышесказанного необходимо ввести кинетическое запаздывание, определяемое степенью перемешивания металлического расплава во время выпуска полупродукта из конвертера.

Конечное содержание серы в раскисленных алюминем сталях при скорости рассеяния плотности энергии  $\varepsilon > 60$  Вт/т можно определить из уравнения [28]:

$$[S] = [S]_{\infty} + ([S]_0 - [S]_{\infty}) e^{-kt}, \quad (7)$$

где  $t$  – время, мин;  $k$  – константа скорости рассматриваемого процесса:

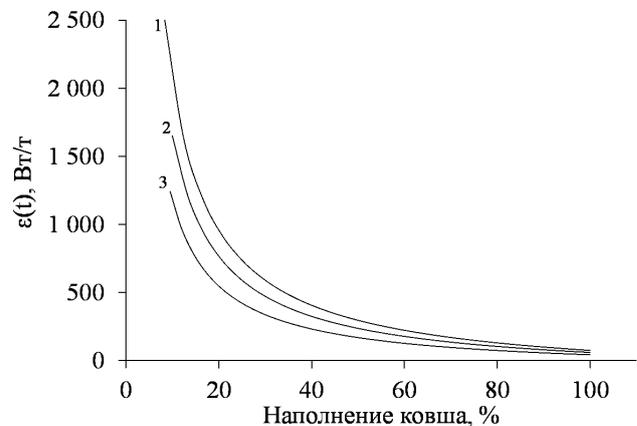
$$k = 7,6 \cdot 10^{-6} \varepsilon^{2,1}. \quad (8)$$

Основным источником энергии для перемешивания металла, находящегося в ковше в процессе выпуска плавки, является падающая струя. Изучая динамику наполнения 240-тонного ковша, авторы [30] получили выражение для определения удельной мощности перемешивания металла струей:

$$\varepsilon(t) = 1000 \frac{g}{t} \left( (h + H_p) - \frac{v(t)t}{r^2 \pi \rho} \right), \quad (9)$$

где  $t$  – длительность выпуска, с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $h$  – расстояние от верхнего края ковша до выпускного отверстия, м;  $H_p$  – высота ковша, м;  $v(t)$  – скорость выпуска металла из конвертера, кг/с;  $r$  – средний радиус ковша, м;  $\rho$  – плотность жидкого металла, кг/м<sup>3</sup>.

Расчет, выполненный по выражению (9) для 350-тонного ковша, показал, что текущая удельная мощность перемешивания металла струей, как отмечали авторы [30], уменьшается по мере наполнения ковша. Интегрируя выражение (9) и оценивая значение  $\varepsilon(t_A)$  для длительности выпуска  $t_A$ , равного 4, 5 и 7 мин, получили соответственно среднее значение мощности перемешивания 1064, 891 и 687 Вт/т за время выпуска металла в ковш (рис. 7). В реальности



**Рис. 7.** Изменение удельной мощности перемешивания металла струей при наполнении ковша; продолжительность плавки, мин: 1 – 4, 2 – 5, 3 – 7

же образование шлака с высокой сульфидной емкостью происходит только после ввода материалов в ковш. К моменту ввода материалов перемешивание металла струей уменьшается в несколько раз, а с учетом того, что шлак формируется еще позже, массообмен металл-шлак протекает значительно медленнее. Поэтому выполнили расчет среднего значения мощности перемешивания металла с момента ввода  $t$  материалов в ковш  $\varepsilon(t_A - t)$  (рис. 8). Обычно ввод материалов начинают при наполнении 1/5-1/4 ковша. Как видно из рис. 8, для длительности выпуска, равного 5 мин., и момента ввода материалов при

наполнении 20-25 % ковша, средняя мощность перемешивания составляет 200 Вт/т.

Для оцененной средней мощности перемешивания металлического расплава ( $\varepsilon(t_A - t) = 200$  Вт/т) на рис. 9 представлены расчетные данные конечного содержания серы и степени десульфурации металла шлаком по выражениям (7) и (8).

Учет кинетических характеристик процесса (рис. 9) показал, что за время выпуска при среднем (0-2 кг/т)

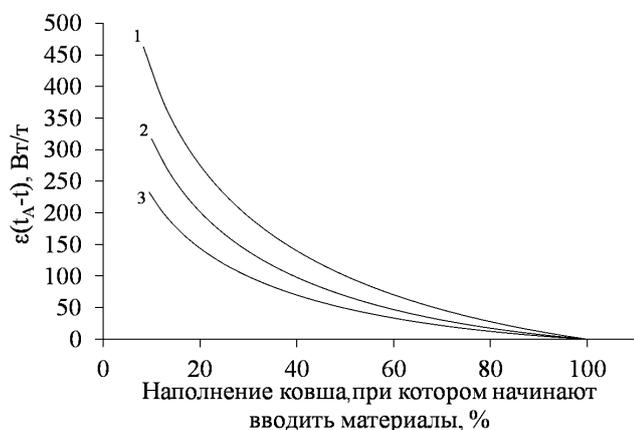
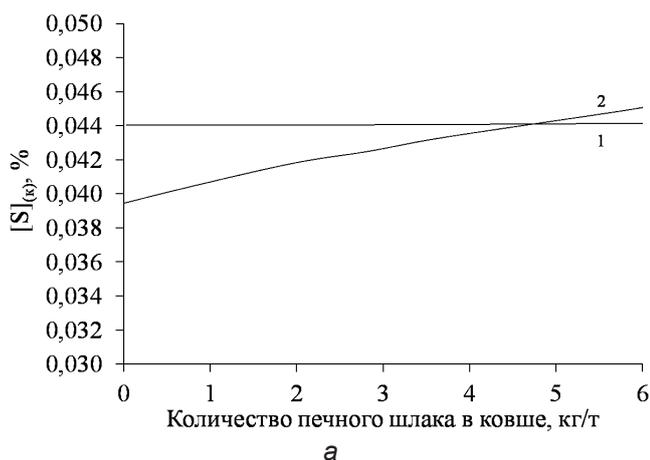


Рис. 8. Зависимость средней мощности перемешивания от момента ввода материалов (обозначения – см. рис. 7)



количестве печного шлака в ковше содержание серы в металле снизится на 0,008-0,011 % (рис. 9, а), а степень десульфурации металла составит 13-22 % (рис. 9, б), что существенно меньше предсказываемых равновесным расчетом (см. рис. 6).

Сравнивая данные рис. 6 и 9 видно, что за время выпуска металла из конвертера в ковш, десульфурierende возможности шлака, образующегося в процессе ПЛ стали марганцем, будут использоваться только на 30-40 % (рис. 10), а степень десульфурации не превысит 20 % (рис. 9, б).

На рис. 11 представлена оценка степени десульфурации металла шлаком в зависимости от исходного содержания серы в металле. Расчет выполнен по методике [26, 27] с использованием модели кинетического запаздывания, предложенной в работе [31]. Как видно, со снижением исходного содержания серы в металле, степень десульфурации шлаком будет уменьшаться и уже при исходной концентрации серы на уровне 0,035 % не превысит 5 % (рис. 11, незаштрихованные квадратики). Фактические значения десульфурации металла, полученные на плавках, проведенных по технологии ПЛ металла марганцем в 350-тонном ковше на выпуске [3], в 2,0-2,5 раза выше расчетных (рис. 11, незаштрихованные кружки). Анализ показал, что за время выпуска металла в ковш

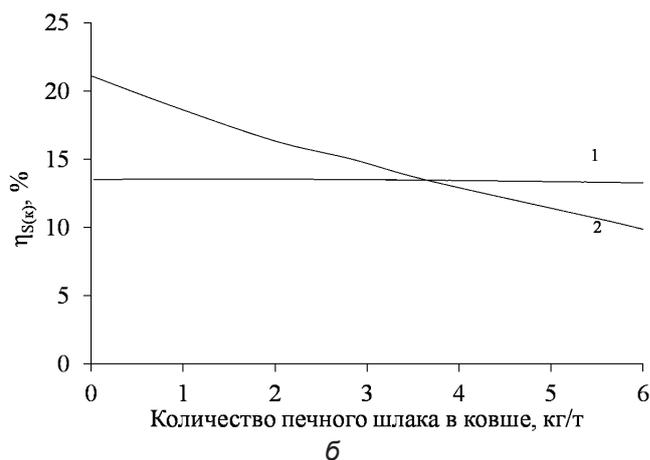


Рис. 9. Оценка конечной концентрации серы в металле (а) и степени десульфурации (б) с учетом кинетического запаздывания: кривая 1 получена с использованием выражений (7) и (8) для сульфидной емкости, оцененной по уравнению (3); 2 – по методике [26, 27] с использованием модели кинетического запаздывания, предложенной в работе [31]

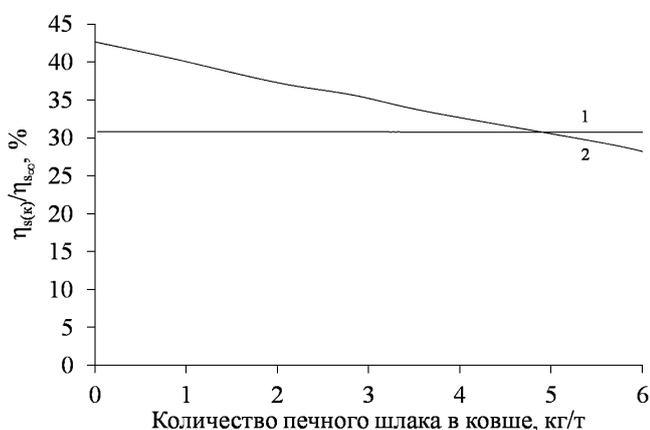


Рис. 10. Вероятная степень использования шлака для десульфурации металла на выпуске в ковше (обозначения – см. рис. 9)

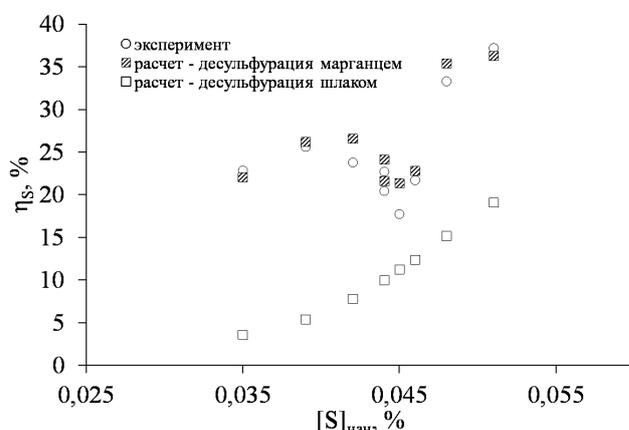


Рис. 11. Сравнение фактических и расчетных значений степени десульфурации металла в зависимости от начального содержания серы в металле

образующийся шлак, имеющий достаточно высокую сульфидную емкость, не успевает ассимилировать серу из-за кинетических ограничений процесса.

Для сравнения на рис. 11 (заштрихованные кружки) представлены результаты расчета десульфурации металла марганцем в условиях ПЛ с использованием модели, разработанной в работе [4, 5]. Моделирование десульфурации металла марганцем в процессе ПЛ показало более высокую эффективность предложенного механизма удаления серы марганцем, хорошо согласуемую с реальными данными (рис. 11). Механизм удаления серы марганцем в процессе ПЛ сохраняет свою эффективность и при низком исходном содержании серы в металле. Таким образом, образующийся с высокой сульфидной емкостью высокоосновной шлак выполняет функцию среды, ассимилирующей сульфиды марганца.

Ресульфурация металла будет практически исключена, так как серопоглотительная способность конечного шлака ПЛ (при среднем количестве печного шлака в ковше 0-2 кг/т) выше, чем количество серы, которое удалится с марганцем на 10-20 %. Отсутствию ресульфурации способствуют технологические особенности ПЛ стали марганцем – активная зона взаимодействия располагается на границе раздела двух фаз: шлаковой и металлической. Процесс взаимодействия алюминия с кислородом в активной зоне протекает в двух направлениях: раскисление постоянно поступающих новых порций железоуглеродистого расплава в активную зону и взаимодействие с кислородом (количество которого на порядки превышает концентрацию кислорода в металлическом расплаве) плавящихся оксидных марганцевых материалов. Поэтому уровень раскисленности металлического расплава в активной зоне также является дополнительной преградой для процесса ресульфурации. В результате проведения процесса ПЛ стали марганцем одним из продуктов реакции является оксид алюминия, количество которого, попадая в покровный шлак, существенно увеличивает его сульфидную емкость. Из литературных источников известно, что в присутствии оксидов кальция в шлаковом расплаве сульфиды марганца взаимодействуют с оксидами кальция с образованием более прочных конгломератов из оксидов и сульфидов кальция, чем менее прочные сульфиды марганца. Видимо и этот фактор в какой-то мере препятствует ресульфурации металлического расплава.

## Выводы

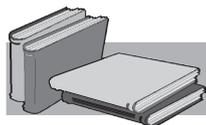
Выполнена оценка состава образующегося шлака в процессе ПЛ на выпуске в зависимости от количества попадающего в ковш печного шлака. По ходу процесса ПЛ стали марганцем в ковше на выпуске с использованием в качестве восстановителя алюминия образуются глиноземно-известковые шлаки. Расчетом показано, что сульфидная емкость шлаков находится в диапазоне  $LgC_s = (-3,4)-(-3,2)$ .

Наличие глубоко раскисленной зоны под шлаком позволяет иметь по ходу процесса коэффициент распределения серы на уровне 60-80. При среднем количестве печного шлака в ковше около 1 кг/т образуется 13,3 кг/т шлака ПЛ, имеющего сульфидную емкость  $LgC_s = -3,2$ . Учитывая высокий коэффициент распределения серы, представленный шлак может аккумулировать до 45-49 % исходной серы в металле.

Отличительной особенностью процесса прямого легирования стали на выпуске является то, что по ходу процесса меняются масса и химический состав металла и шлака. Интенсивность перемешивания носит конечный характер. А сам процесс имеет кинетические задержки (кратность шлака очень мала и достигает 1,5-2,0 % только к окончанию процесса, степень перемешивания металла и шлака большая – наличие нерасплавленного агломерата и алюминия, невысокие скорости поверхностных слоев металла, отсутствие эмульгирования шлака в металл, что также затрудняет удаление серы из металла в шлак простым массопереносом).

Введение кинетического запаздывания обнаружило низкую эффективность процесса десульфурации только образующимся покровным шлаком, которая из-за кинетических ограничений не превышает 13-22 % (при 0-2 кг/т печного шлака).

Высокая степень десульфурации, наблюдаемая в процессе ПЛ в ковше, на выпуске при реальных плавках объясняется удалением серы марганцем. Эффективность этого механизма в условиях ПЛ в 2,0-2,5 раза выше процесса десульфурации только шлаком. Высокоосновной шлак, образующийся с высокой сульфидной емкостью, выполняет функцию среды, ассимилирующей сульфиды марганца и удерживающей от ресульфурации серу. Ресульфурация невозможна из-за высоких рафинирующих характеристик шлака и технологических факторов, влияющих на его жидкоподвижность.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Наконечный А. Я.* Разработка технологии прямого легирования марганцем сталей массового назначения: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Донецк, 1984. – 22 с.
2. *Тахаутдинов Р. С.* Особенности новой технологии прямого легирования стали / Р. С. Тахаутдинов, А. Я. Наконечный, В. Н. Урцев и др. // Сталь. – 2005. – № 5. – С. 20-22.
3. *Наконечный А. Я.* Влияние технологии прямого легирования на степень десульфурации металла марганцем / Наконечный А. Я., Урцев В. Н., Синяков Р. В. и др. // Электрометаллургия. – 2010. – № 1. – С. 2-7.
4. *Наконечный А. Я.* Оценка десульфурации железа марганцем / А. Я. Наконечный, В. Н. Урцев, Р. В. Синяков и др. // Сталь. – 2010. – № 5. – С. 69-73.

5. *Наконечный А. Я.* Марганец как десульфуратор металла / А. Я. Наконечный, Р. В. Синяков // Конференция «Инновационные технологии внепечной металлургии чугуна и стали». – Донецк, ДонНТУ, – 2011. – С. 137-142.
6. *Григорян В. А.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин // М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
7. *Nzotta M. M.* Sulphide Capacities in Some Multi Component Slag Systems / M. M. Nzotta, S. C. Du, S. Seetharaman // ISIJ International, – 1998. – Vol. 38. – № 11. – P. 1170-1179.
8. *Nzotta M. M.* Sulphide Capacities of FeO-SiO<sub>2</sub>, CaO-FeO and FeO-MnO Slags / M. M. Nzotta, S. C. Du, S. Seetharaman // ISIJ International, – 1999. – Vol. 39. – № 7. – P. 657-663.
9. *Nzotta M. M.* A study of the sulfide capacities of iron-oxide containing slags / Nzotta M. M., Du S. C., Seetharaman S. // Metall. Mater. Trans. B, – 1999. – Vol. 30. – № 6. – P. 909-920.
10. *Shi C. B.* A Sulphide Capacity Prediction Model of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ironmaking Slags Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory / C. B. Shi, X. M. Yang, J. S. Jiao, C. Li, H. J. Guo // ISIJ International, – 2010. – Vol. 50. – № 10. – P. 1362-1372.
11. *Приходько Э. В.* Физико-химическая модель структуры шлаковых расплавов / Сталь. – 1990. – № 10. – С. 14-22.
12. *Венкатадри А. С.* Оценка сульфидных емкостей комплексных шлаков с низким содержанием оксидов железа из распределения серы между шлаком и металлом / А. С. Венкатадри, К. Р. Шринивасан, С. К. Гупта // Инжекционная металлургия'86: Труды конференции. – М.: Металлургия, 1990. – С. 319-328.
13. *Derin B.* Sulphide Capacity Prediction of Molten Slags by Using a Neural Network Approach / B. Derin, M. Suzuki, T. Tanaka // ISIJ International. – 2010 – Vol. 50. – № 8. – P. 1059-1063.
14. *Fincham C. J. B.* Behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts / C. J. B. Fincham, F. D. Richardson // Proceedings of the Royal Society of London, 223. – 1954. – P. 40-62.
15. *Sosinsky D. J.* The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags / D. J. Sosinsky, I. D. Sommerville // Metall. Mater. Trans. B. – 1987. – Vol. 17. – № 2. – P. 331-337.
16. *Соммервиль И. Д.* Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / Инжекционная металлургия'86: Труды конференции. – М.: Металлургия, 1990. – С. 107-120.
17. *Lehmann J., Gaye H., Bonnet F.* Thermodynamics applied to ferro-alloys smelting // Proceedings, Tenth International Ferro Alloys Congress, Cape Town. – 2004. – P. 300-315.
18. *Магидсон И. А., Смирнов Н. А., Басов А. В.* Сульфидная емкость и оптическая основность рафинировочных шлаковых расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 7. – С. 8-13.
19. *Young R. W.* Use of optical basicity concept for determining phosphorous and sulphur slag-metal partitions / R. W. Young, J. A. Duffy, G. J. Hassall, Z. Xu // Ironmaking Steelmaking. – 1992. – № 3. – P. 201-219.
20. *Taniguchi Y.* Sulphide Capacities of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-MnO Slags in the Temperature Range 1673-1773K / Y. Taniguchi, N. Sano, S. Seetharaman // ISIJ International. – 2009. – Vol. 49. – № 2. – P. 156-163.
21. *Сарекенов К. З., Акбердин А. Л.* Серопоглощительная способность доменных шлаков // Теория и практика производства чугуна: Сборник трудов международной научно-технической конференции. – Кривой Рог: КГГМК «Криворож-сталь». – 2004. – С. 301-304.
22. Sulfide capacity of high alumina blast furnace slags / A. Shankar, M. Gernerup, A. K. Lahiri, S. Seetharaman // Metall. Mater. Trans. B. – 2006. – Vol. 37. – № 6. – P. 941-947.
23. Термодинамическая оценка распределения серы между шлаком и металлом в чугуновозных ковшах / А. М. Зборщик, В. В. Климанчук, Н. В. Косолап, Д. В. Проскуренко // Донецкий национальный технічний університет. Наукові праці. «Металургія». – 2007. – Вып. 9 (122). – С. 47-52.
24. *Hino M., Kitagawa S., Van-ya S.* Sulphide Capacities of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Slags. // ISIJ International. – 1993. – Vol. 33. – № 1. – P. 36-43.
25. *Холаппа Л. Е. К.* Ковшовая металлургия / Инжекционная металлургия'80: Труды конференции. – М.: Металлургия, 1982. – С. 9-21.
26. Управление сталеплавильными процессами на основе физико-химических представлений / А. Г. Пономаренко, П. И. Окоукони, С. А. Храпко, Е. Н. Иноземцева // Труды четвертого конгресса сталеплавильщиков. – М.: ОАО Черметинформация. – 1997. – С. 35-40.
27. *Харченко А. В., Синяков Р. В.* Программа «EXCALIBUR» – возможности и перспективы использования в металлургическом производстве // Сборник трудов ДонНТУ. – 2005. – № 102. – С. 82-91.
28. *Туркдоган Е. Т.* Технологические усовершенствования в инжекционной металлургии и в процессах рафинирования металла в ковше в 80-х годах / Инжекционная металлургия'86: Труды конференции. – М.: Металлургия, 1990. – С. 10-44.
29. *Казачков Е. А.* Расчеты по теории металлургических процессов: Уч. пос. для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
30. *Свяжин А. А., Крушке Э.* Перемешивание металла и массообмен при выпуске полупродукта из конвертера // Металлург. – 2005. – № 11. – С. 42-44.
31. Термодинамика и кинетика в современных системах управления металлургической плавкой / А. Г. Пономаренко, Р. В. Синяков, С. В. Довгонюк, Е. Л. Корзун // Вестник ЮУрГУ. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2002. – № 2. – С. 32-35.

## Анотація

Синяков Р. В.

Оцінка рафінувальних властивостей шлаку, який утворюється при прямому легуванні металу марганцем в ковші

В ході процесу прямого легування сталі марганцем в ковші на випуску з використанням як відновника алюмінію утворюються глиноземно-вапняні шлаки. Розрахунком показано, що сульфідна ємність шлаків знаходиться в діапазоні  $LgCs = (-3,4) - (-3,2)$ . Наявність розкисленої зони під шлаком дозволяє мати в ході процесу коефіцієнт розподілу сірки на рівні 60-80. Враховуючи це, представлений шлак може акумулювати до 45-49 % наявної сірки в металі. Введення кінетичного запізнювання виявило низьку ефективність процесу десульфурації тільки покривним шлаком, яка через кінетичні обмеження не перевищує 13-22 %. Високий ступінь десульфурації який спостерігається в процесі ПЛ в ковші на випуску на реальних плавках пояснюється видаленням сірки марганцем у вигляді сульфідів. Ефективність цього механізму в умовах ПЛ в 2,0-2,5 рази вище процесу десульфурації тільки шлаком. Утворений високоосновний шлак з достатньою сульфідною ємністю, виконує роль середовища яке асимілює сульфід марганцю і утримує сірку від ресульфурації, яка малоймовірна через високі рафінуючі характеристики шлаку і технологічні фактори, що впливають на його рідинорухливість.

## Ключові слова

пряме легування, випуск металу, шлак, десульфурація, моделювання

## Summary

Syniakov R. V.

Rating refining slag properties generated by direct doping with manganese metal in the ladle

In the process of direct alloying of steel by manganese in the ladle at the outcome with using aluminum as the deoxidizer, alumina - lime slags are formed. Calculations show that the sulphide capacity of slags is in the range of  $LgCs = (-3,4) - (-3,2)$ . The presence of deep – killed under the slag zone, during the process allows you to have the coefficient sulfur distribution at 60-80. Taking this into consideration, presented slag can accumulate up 45-49 % of the original sulfur in the metal. An introduction of kinetic delay revealed low efficiency of desulfurization process that is only formed by coating slag, which does not exceed 13-22 % due to kinetic limitations. The high degree of desulfurization is observed in the direct doping process in ladle at the release during real melting and is explained by the remove of sulfur by manganese in the form of sulphides. The effectiveness of this mechanism in terms of direct doping is in 2,0-2,5 times higher than only slag desulfurization process. The resulting highly basic slag with high sulfide capacity, acts as a medium that assimilates manganese sulphides and retains sulfur from desulfurization, which is unlikely due to high refining slag characteristics and technological factors which affect its fluidity.

## Keywords

direct alloying, metal slag, desulphurization, modeling

Поступила 19.03.14