

Оценка процесса десульфурации металла на АКП по бивариативному механизму

Проведена оценка механизмов десульфурации металла в процессе обработки на агрегате ковш-печь (АКП). Показано, что конечное содержание серы в металле определяется совместным влиянием механизмов удаления серы на процесс десульфурации.

Ключевые слова: сера, диффузионный механизм, осаждающий механизм, технология десульфурации, агрегат ковш-печь

Постановка проблемы. На протяжении всего периода существования металлургической промышленности одной из основных её задач было повышение качества производимой продукции. Определяющими параметрами качества стали являются низкие по содержанию вредные примеси и неметаллические включения [1-3]. Одной из основных вредных примесей, которая отрицательно влияет практически на весь комплекс качественных показателей, физико-механические и служебные свойства стали, является сера [5, 7].

Типовые технологии выплавки стали в современных сталеплавильных агрегатах массового производства не позволяют получать непосредственно на выпуске низкие ($[S] < 0,01 \%$) и сверхнизкие концентрации серы ($[S] < 0,005 \%$) в металле, по причине термодинамических ограничений (в первую очередь, это связано с высокой активностью кислорода в металле и шлаке). Получение высококачественного металла (так называемых в мировой практике IF-сталей) осуществляется путём внепечной обработки. Таким образом, технологическая цепочка условно сводится к двухстадийной схеме производства, когда в основном сталеплавильном агрегате производится удаление углерода, кремния, марганца и нагрев до заданной температуры. А на агрегате ковш-печь (АКП), как наиболее распространённом агрегате внепечной обработки – удаление серы, доводка до заданного химического состава, корректировка температуры перед непрерывной разливкой. Одной из основных проблем такой схемы является то, что в зависимости от способа выплавки стали, состава применяемых шихтовых и шлакообразующих материалов на стадию внепечной обработки поступает металл с различным начальным содержанием серы, которое может колебаться в широком интервале. Скорость протекания диффузионных процессов по мере уменьшения концентрации элемента в расплаве имеет затухающий характер, что связано с уменьшением разности термодинамических потенциалов, и как следствие – увеличение продолжительности обработки металла на АКП. Поскольку возможности диффузионного удаления серы ограничиваются временем обработки, массой рафинировочного шлака и коэффициентом распределения серы между металлом и шлаком, то увеличить сте-

пень десульфурации можно вводом сильных сульфидообразующих элементов, тем самым подключая к действию «осаждающий» механизм десульфурации.

Постановка задачи. Целью работы – исследование процесса удаления серы при обработке металла на АКП и разработка рациональной технологии десульфурации, базирующейся на использовании основных преимуществ существующих механизмов удаления серы.

Изложение основных материалов исследования. Промышленные методы десульфурации стали основаны на использовании различных реагентов, способствующих удалению серы. Обычно к ним относят использование: ТШС, порошковой проволоки с различными наполнителями, РЗМ, рафинирующих шлаков различного химического состава. При этом в каждом из методов процесс десульфурации может протекать по различным механизмам.

Упрощенно механизмы удаления серы можно представить в следующем виде:

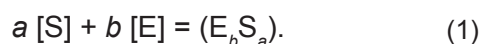
– удаление серы из расплава сульфидообразующими элементами (марганцем, алюминием, кальцием, РЗМ) с образованием неметаллических включений и последующим осаждением этих включений в шлак (в этом случае остаточное содержание серы определяется эффективностью удаления образовавшихся неметаллических включений);

– диффузия серы из металла в шлак на границе раздела фаз (конечное содержание серы формируется условиями равновесия по сере и величиной отклонения от равновесия, которая определяется кинетикой процесса, величиной поверхности раздела фаз и длительностью обработки).

Сложности получения низкой концентрации серы в металле обычно связано с торможением диффузионных процессов за счёт насыщения шлакового покрова и необходимости постоянного обновления реакционной поверхности. Отказ от использования шлака в процессе внепечной десульфурации технологически невозможен, так как шлак исполняет не только теплоизолирующую и покровную функции, а и адсорбирует сульфиды, образовавшиеся в результате удаления серы. Поэтому конечное содержание серы определяется совместным влиянием механизмов удаления серы на процесс десульфурации.

Как отмечалось выше, при десульфурации металла по типу «осаждающего» раскисления в жидкий металл вводятся сульфидообразующие элементы, имеющие высокое сродство с серой (марганец, кальций, магний, РЗМ и др.). При взаимодействии с серой эти металлы образуют сульфиды с высокой температурой плавления и не растворяются в жидком железе, а выделяются в отдельную фазу в виде твёрдых или жидких неметаллических включений. Имея меньшую плотность, чем сталь, неметаллические включения всплывают в шлак и частично остаются в металле, ухудшая его качество.

В общем виде реакция десульфурации сульфидообразующими элементами (E) имеет вид



Константу равновесия реакции (1) можно представить в виде

$$K_{E-S} = \frac{a_{(E_b S_a)}}{[\% E]^b [\% S]^a f_{[E]}^b f_{[S]}^a}, \quad (2)$$

$$[S] = a \sqrt{\frac{a_{(E_b S_a)}}{K_{E-S} [\% E]^b f_{[E]}^b f_{[S]}^a}}, \quad (3)$$

где [S], [E] – концентрации серы и сульфидообразующего элемента, %; a – активность образующихся сульфидов; f [S], f [E] – коэффициенты активности серы и сульфидообразующего элемента соответственно.

Поскольку константа равновесия K_{E-S} связана со стандартным химическим сродством элемента к сере [4, 5]:

$$-\Delta G_0 = RT \ln K, \quad (4)$$

то, чем больше константа равновесия и, соответственно, больше химическое сродство элемента к сере, тем ниже равновесное содержание серы в металле. Таким образом, в соответствии с уравнением (2) десульфурующая способность элемента тем выше, чем больше величина K_{E-S} , меньше активность сульфида в шлаке, выше коэффициенты активности элемента-десульфуратора и серы, больше концентрация элемента-десульфуратора.

При протекании процесса десульфурации по механизму осаждения решающее значение имеют условия образования неметаллических включений и последующее их удаление в шлак. Это значительно влияет на полноту протекания десульфурации, качество и чистоту готового металла. Согласно исследованиям ряда авторов [5-7] для облегчения самостоятельного выделения включений из однородного расплава необходимыми условиями являются: уменьшение межфазного поверхностного натяжения, снижение удельного объёма или увеличения плотности продуктов десульфурации, а также рост степени перенасыщения системы. При образовании неметаллических включений на поверхностях существенное влияние оказывает также смачивание поверхности.

Чем меньше угол смачивания, тем более мелкие флуктуации становятся зародышами. Зародившиеся включения имеют размеры порядка 1 нм [6]. Можно предположить, что удаление неметаллических включений идёт по двум физическим схемам: перенос неметаллических включений восходящими потоками стали до границы раздела фаз, ассимиляция их шлаком на границе металл-шлак; флотация неметаллических включений пузырями газа и вынос их в объём шлака. Как в первом, так и во втором случаях определяющим является барботаж металлической ванны. По аналогии с процессом раскисления, в котором, по мнению большинства авторов, лимитирующим звеном есть всплывание и удаление продуктов раскисления [5], предполагается, что скорость процесса десульфурации, протекающей по «механизму осаждения», будет определяться скоростью удаления неметаллических включений по указанным выше схемам их удаления.

«Диффузионный механизм» десульфурации можно разделить на несколько стадий:

- массоперенос растворенной в металле серы до поверхности раздела металл-шлак;
- переход через границу раздела металл-шлак;
- общий массоперенос железа и серы внутри расплавленного шлака.

Наиболее медленная стадия процесса десульфурации по данному механизму зависит от величины равновесной концентрации и определяется отклонением от равновесия. На основе теоретического анализа «диффузного» и «осаждающего» механизмов десульфурации предложена методика определения доли участия каждого из механизмов в общем процессе удаления серы.

Опытные плавки были проведены на 60-ти и 120-ти тонных АКП в условиях заводов ОАО «Интерпайп НТЗ» и ООО «Электросталь». Согласно технологии для получения колесной марки стали на заводе ОАО «Интерпайп НТЗ» на выпуске плавки из печи принимают меры по предотвращению попадания печного шлака в один из ковшей, весь шлак перепускают через второй ковш. Поэтому для исключения влияния печного шлака исследовательские плавки проводили на первых ковшах. Обработка металла на установках ковш-печь проводилась согласно типовой инструкции, принятой на предприятиях, которая включала: раскисление металла и наведение высокоосновного шлака присадками извести и плавикового шпата в количестве 0,5-1,3 % и 0,01-0,10 % от массы металла соответственно. Усредненный химический состав шлака представлен в таблице.

Данный состав шлака максимально приближён к равновесию по сере, что практически нивелирует возможность удаления серы за счёт диффузии. Таким образом, дальнейшее уменьшение содержания серы в металле возможно за счёт действия «осаждающего механизма». Для оценки доли «осаждающего механизма» десульфурации рассматривали влияние силикокальция на процесс удаления серы [8]. Силикокальциевую проволоку марки СК30 вводили в количестве 0,100-0,130 % от массы

Химический состав шлака

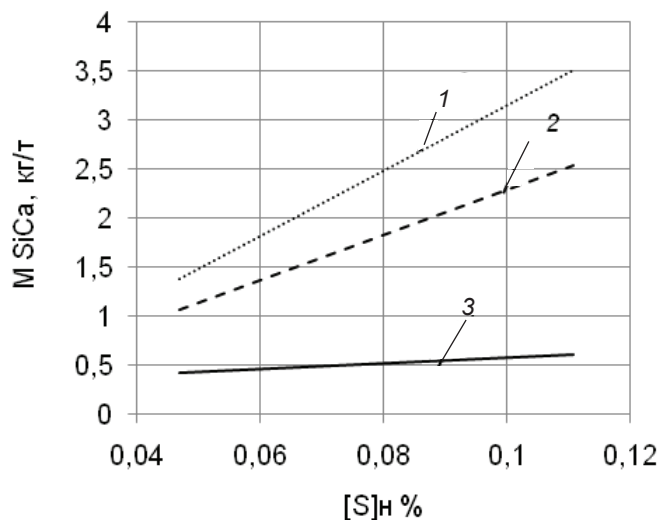
Массовая доля компонентов, %									
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe _{зав}	MnO	S	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	B= (CaO+MgO)/SiO ₂
56,50-59,73	24,93-25,81	8,10-9,38	3,89-5,99	1,87-2,01	0,32-0,50	0,22-0,29	0,12-0,15	0,17-0,20	2,55-2,68

металла. Определено, что степень использования кальция на десульфурацию составляет 42 %. При расчётах долей удаляемой серы по различным механизмам в первом приближении было принято, что доля серы, удаляемой в газовую фазу близка к нулю. Поскольку полностью исключить диффузный механизм удаления серы, после введения силикокальция, невозможно, то доля осаждающего механизма, составляла в среднем 20-30 %.

Рассматривая процесс десульфурации по двум механизмам – «осаждающему» и «диффузионному» – пришли к выводу, что получение заданной низкой концентрации серы в стали возможно путём регулирования соотношения этих двух механизмов. На основании этого разработана технология десульфурации металла на АКП, которая предусматривает обработку рафинировочным шлаком (работает диффузионный механизм) и силикокальциевой проволокой (осаждающий механизм), расход которой зависит от начального содержания серы и количества шлака.

Учитывая то, что в процессе обработки металла на ковше-печи наводится рафинирующий шлак, и часть серы удаляется с его помощью, выполнен расчёт расхода силикокальциевой проволоки марки СК30, с учётом начальной концентрации серы в металле и в зависимости от количества шлака (рисунок) [9]: 1 – $M_{SiCa} = 33,199[S]_H - 0,1743$; 2 – $M_{SiCa} = 23,121[S]_H - 0,0219$; 3 – $M_{SiCa} = 2,873[S]_H + 0,2912$.

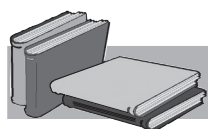
Разработанная технология десульфурации металла на агрегате ковш-печь с совместным использованием ТШС и силикокальциевой проволоки позволяет получать содержание серы в стали менее 0,01 %, что способствует увеличению скорости разливки и повышению производительности МНЛЗ в целом.



Зависимость расхода силикокальциевой проволоки от начального содержания серы и количества шлака, %: 1 – $M_{шл} \leq 1,5$; 2 – $1,5 < M_{шл} \leq 2$; 3 – $2 < M_{шл} \leq 3$

Выводы

Предложенный бивариативный механизм десульфурации металла на агрегате ковш-печь, включающий «диффузионный» и «осаждающий» механизмы удаления серы, показал достаточно надёжные и стабильные результаты. Данные промышленно-исследовательских плавов подтверждают гипотезу аддитивного влияния «диффузного» и «осаждающего» механизмов на процесс десульфурации. При этом доля «диффузионного» механизма составляет 70-80 %, а «осаждающего» – 20-30. Предложенная технология удаления серы может быть рекомендована для внепечной обработки стали на АКП с целью глубокой десульфурации металла.



ЛИТЕРАТУРА

- Иодковский С. А. Состояние и перспективы развития внепечной обработки стали [Текст] / С. А. Иодковский // Труды Четвертого конгресса сталеплавателей, 1997. – С. 237-243.
- Jiang Zhouhua Определение параметров процесса рафинирования стали с ультранизким содержанием серы в ковше-печи / Jiang Zhouhua, Zhang Heyan, Zhan Dong-ping and al. // J. Northeast Univ. Natur. Sci. – 2002. – 23. – № 10. – P. 952-955.
- Поволоцкий Д. Я. Внепечная обработка стали / Д. Я. Поволоцкий, В. А. Кудрин, А. Ф. Вишкарёв. – М.: «МИСИС», 1995. – 256 с.
- Дюдкин Д. А. Современная технология производства стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисленко. – М.: «Теплотехник», 2007. – 528 с.
- Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов / М. Я. Меджибожский. – Киев-Донецк: «Вища школа», 1986. – 280 с.
- Попель С. И. Теория металлургических процессов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. – М.: «Металлургия», 1986. – 464 с.
- Явойский В. И. Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 820 с.
- Дюдкин Д. А. Производство стали. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисленко. – М.: «Теплотехник», 2008. – Т. 1. – 530 с.
- Пат. 88592 У Украина, МПКС21D 1/100 (2006.01). Спосіб десульфуратії металу в агрегаті ківш-піч / С. В. Журавльова, Ю. С. Паніотов, В. С. Мамешин, А. С. Гриценко. – Опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6.

Анотація

Журавльова С. В., Паніотів Ю. С., Мамешин В. С.

Оцінка процесу десульфурзації металу на АКП по біваріативному механізму

Проведено оцінку механізмів десульфурзації металу в процесі обробки на агрегаті ківш-піч. Показано, що кінцевий вміст сірки в металі визначається спільним впливом механізмів видалення сірки на процес десульфурзації.

Ключові слова

сірка, дифузний механізм, осаджуючий механізм, технологія десульфурзації, агрегат ківш-піч

Summary

Zhuravleva S., Paniotov U., Mameshin V.

Estimation of desulphurization process of metal in LF by bivariant mechanism

The estimation of mechanisms of metal desulphurization during treatment in the ladle furnace was made. It is shown that the final sulfur content in the metal is determined by the combined influence of the mechanisms of sulfur removal on desulphurization process.

Keywords

sulfur, diffusional mechanism, precipitating mechanism, technology of desulphurization treatment, ladle-furnace unit

Поступила 02.02.2015

**Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу
Вашей продукции или рекламный материал
о Вашем предприятии**

**Расценки на размещение рекламы
(цены приведены в гривнах с учётом налога на рекламу)**

2, 3 страницы обложки		страница внутри журнала	
цветная	1400	цветная	1050
чёрно-белая	700	чёрно-белая	500
1/2 страницы формата А4		1/2 страницы формата А4	
цветная	900	цветная	800
чёрно-белая	500	чёрно-белая	450
1/4 страницы формата А4		1/4 страницы формата А4	
цветная	550	цветная	300
чёрно-белая	300	чёрно-белая	200

При повторном размещении рекламы – скидка 15 %