

ВИРОБНИЦТВО НИЗЬКОСІРЧАНИСТИХ МАРОК СТАЛІ В КОНВЕРТЕРАХ

В. С. Богушевський, Л. О. Бредун

Національний Технічний Університет України

„Київський політехнічний інститут”

Розглянуті шляхи попадання сірки в металеву ванну. Проаналізовані реакції видалення сірки в газову і шлакову фази. Досліджено вплив параметрів конвертерного процесу на видалення сірки. Наведені рекомендації до керування процесом видалення сірки.

Рассмотрены пути попадания серы в металлическую ванну. Проанализированы реакции удаления серы в газовую и шлаковую фазы. Исследовано влияние параметров конвертерного процесса на удаление серы. Приведены рекомендации по управлению процессом удаления серы.

The ways of getting of sulfur in metal bath were considered. The reactions of sulfur removing into gas and slag phases were analyzed. The influence of parameters of converter process of sulfur removing was researched. The recommendations how to manage the process of sulfur removing were given.

На показники процесу десульфурації металу в кисневих конвертерах впливає склад шихтових матеріалів, шлаковий, дуттьовий і температурний режими плавки. Більше 20 % загальної кількості сірки, що попадає в конвертер, вноситься неметалевою частиною шихти. Сірка, що поступила з шихтовими матеріалами, розподіляється між рідкою сталлю, шлаком і газами, що видаляються. При цьому в останні переходить 3–6 мас.% сірки [1].

Сірка в рідкому залізі розчиняється в необмежених, а в твердому – в обмежених кількостях. Під час кристалізації сталі на межі зерен виділяються сульфід заліза, які твердіють останні, тому залізо і його сульфід утворюють низькоплавну евтектику ($t_{пл} = 988$ °C), яка за наявності кисню, утворює оксид-сульфід, що плавляється при більш низьких температурах. Міжзеренні прошарки фази, багаті на сірку, після нагрівання металу перед прокаткою або ковкою розм'якшуються і сталь втрачає свої

механічні властивості. Тому, виведення із металу сірки є одним із основних завдань при виплавці сталі.

Таблиця 1

Хімічний склад сталі, що виплавляють в конвертерному цеху ВАТ «МК „Азовсталь”».

Марка сталі	Масова доля елементів, мас. %			
	C	Mn	Si	S
1	2	3	4	5
Сталь вуглецева звичайної якості				
Ст1сп	0,06 – 0,12	0,25 – 0,50	0,15 – 0,30	0,025
28Гсп	0,26 – 0,34	0,70 – 1,00	0,17– 0,37	0,020
Сталь вуглецева, якісна, конструкційна				
08	0,05 – 0,12	0,35 – 0,65	0,17– 0,37	0,025
45	0,42 – 0,50	0,50 – 0,80	0,17– 0,37	0,025
Сталь, стійка до корозійного розтріскування				
20Юч	0,16 – 0,22	0,50 – 0,80	0,17– 0,37	0,005
Сталь вуглецева, низьколегована та легована для котлів і судів, що працюють під тиском				
15К	0,12 – 0,20	0,35 – 0,65	0,15 – 0,30	0,025
09Г2СЮч-У	0,08 – 0,11	1,90 – 2,20	0,30 – 0,60	0,010
10Х2ГНМ	0,08 – 0,11	0,90 – 1,30	0,17 – 0,37	0,008
Сталь низьколегована конструкційна для мостобудування				
16Д	0,10 – 0,18	0,40 – 0,70	0,12 – 0,25	0,025
10ХСНД	0,08 – 0,12	0,50 – 0,80	0,80 – 1,10	0,020
14ХГНДЦ	0,11 – 0,16	0,70 – 1,00	0,20 – 0,40	0,015
06Г2БД-СШ	н.б.0,08	1,20 – 1,60	0,20 – 0,40	0,008
Сталь низьколегована для прокату підвищеної міцності				
09Г2	0,08 – 0,12	1,40 – 1,80	0,17 – 0,37	0,020
14Г2СТ	0,12 – 0,18	1,20 – 1,60	0,25 – 0,70	0,015
14Г2АФТ	0,12 – 0,18	1,20 – 1,70	0,15 – 0,40	0,010
14ХГ2МФТ	0,12 – 0,18	1,40 – 1,75	0,15 – 0,40	0,008
Сталь низьколегована для труб				
17Г1С	0,15 – 0,20	1,15 – 1,55	0,40 – 0,60	0,020
09Г2БТ	0,08 – 0,11	1,50 – 1,70	0,15 – 0,35	0,006
09Г2ФБ	0,08 – 0,13	1,50 – 1,70	0,15 – 0,35	0,007
10Г2Т	0,09 – 0,12	1,55 – 1,75	0,15 – 0,35	0,005
13ГС-У	0,11 – 0,15	1,15 – 1,45	0,40 – 0,60	0,008
07ГФБ-У	0,06 – 0,09	1,20 – 1,60	0,20 – 0,40	0,004
07ГФБ	0,06 – 0,09	0,80 – 1,20	0,20 – 0,40	0,005
Х70-АС	0,09 – 0,12	1,55 – 1,75	0,15–0,38	0,004

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Сталь низьколегована покращеної зварюваності і холодостійкості				
09Г2ФБ	0,08 – 0,13	1,50 – 1,70	0,15 – 0,35	0,010
10Г2ФБ	0,09 – 0,12	1,55 – 1,75	0,15 – 0,35	0,006
13Г1С-У	0,11 – 0,15	1,25 – 1,55	0,40 – 0,60	0,007
Сталь низьколегована для товстолистового прокату гарячекатаного				
25ХГСП	0,22 – 0,26	0,90 – 1,30	0,50 – 0,80	0,020
Сталь вуглецева і низьколегована для суднобудування				
Д36	0,12 – 0,16	1,20 – 1,40	0,15 – 0,50	0,015
Е27	0,08 – 0,13	0,60 – 1,20	0,15 – 0,35	0,020
Сталь легована для суднобудування				
06Г2МФБ	н.б.0,09	1,20 – 1,60	0,20 – 0,40	0,006
10ГНБ-СШ	0,08 – 0,11	1,15 – 1,65	0,10 – 0,40	0,012
Сталь легована конструкційна				
20Х	0,17 – 0,23	0,50 – 0,80	0,17 – 0,37	0,020
16ХГСА	0,28 – 0,34	0,80 – 1,10	0,90 – 1,20	0,015
14ХГН2МДА-ФБ	0,12 – 0,17	1,10 – 1,40	0,17 – 0,37	0,008
15ХГНМРА-ФАч	0,14 – 0,17	1,10 – 1,35	0,20 – 0,40	0,006

За кількістю сірки сталь поділяють на звичайну – $[S] \leq 0,07$ мас.%, якісну – $[S] \leq 0,045$ мас.% і високоякісну – $[S] \leq 0,025$ мас.%. Останнім часом в конвертерних цехах виплавляють тільки високоякісні марки сталі з вмістом сірки від 0,004 до 0,025 мас.% (табл. 1).

Вміст сірки в готовому металі визначається кількістю її в шихтових матеріалах і ступенем десульфурації, що досягається в ході плавки. Основним джерелом сірки є чавун. Рекомендується наступна масова доля сірки в чавуні:

- не більше 0,020 мас.% – при виробництві сталі з масовою долею сірки не більше 0,020 мас.%;
- не більше 0,015 мас.% – при виробництві сталі з масовою долею сірки не більше 0,015 мас.%;
- не більше 0,010 мас.% – при виробництві сталі з масовою долею сірки не більше 0,010 мас.%;
- не більше 0,005 мас.% – при виробництві сталі з масовою долею сірки не більше 0,005 мас.%.

Але існує декілька інших джерел потрапляння сірки у ванну метала, які не враховуються під час розрахунку шихтових матеріалів. В результаті,

отримуємо певне відхилення між прогнозованим і реально отриманим хімічним складом сталі. Так, наприклад, домішки лому та міксерній шлак, що потрапляють в конвертер при операціях завалки та заливки, не тільки дають неправильну інформацію про масу металевої частини шихти, але й призводять до порушення технологічного процесу, що погіршує якість управління, підвищуючи дисперсію вихідних параметрів. Збільшення маси міксерного шлаку в 160-тонному конвертері на 1% збільшує брак сталі на 0,1% та тривалість продувки на 0,7 хв. Необхідно відмітити негативний вплив води, що потрапляє в робочий простір конвертера, а також заміну вапна вапняком.

Як відомо, суть різних способів видалення сірки полягає у її зв'язуванні в сульфіди (MnS , CaS , MgS), незначна розчинність яких у металі забезпечує перехід сірки в шлак [2]. Невелика кількість сірки окислюється і переходить у газову фазу. Ефективне видалення сірки забезпечується основним шлаком ($B > 2$) з малою концентрацією оксиду феруму (II) (< 1 мас.%). В звичайних умовах наводиться шлак з підвищеним вмістом оксиду заліза (II) (> 5 мас.%), і тому умови конвертерної плавки загалом несприятливі для десульфурації. Залежність ступеню десульфурації від основності кінцевого шлаку має екстремальний характер (рис. 1).

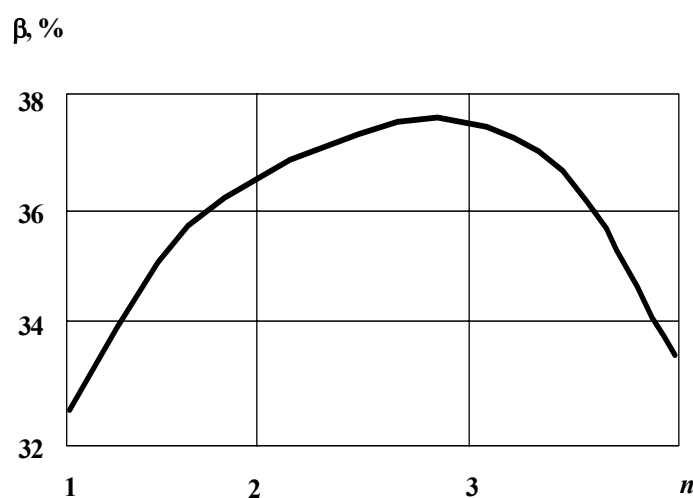


Рис.1.Залежність між основністю кінцевого шлаку в діапазоні n і ступенем десульфурації β .
діапазони основності: 1 – 2,5...3,0; 2 – 3,01...3,5; 3 – 3,51...4,0; 4 – $> 4,0$

Падіння ступеня десульфурації при великих значеннях основності пояснюється тим, що вапно не розчиняється, і в результаті активність (CaO) падає.

Найінтенсивніший перехід сірки в шлак спостерігається на початку та особливо наприкінці плавки, тобто в періоди інтенсивного розчинення вапна. Також потрібна висока температура металу, бо реакція утворення сульфїду ендотермічна.

Міксерний шлак відноситься до кислих шлаків ($\text{SiO}_2 - 47,5$, $\text{CaO} - 17,5$ мас.%). Його основність в середньому складає 0,36. Особливістю умов розчинення вапна є наявність у верхній частині ванни первинної реакційної зони. В ній вапно зазнає комплексного впливу дуже високих температур і шлаку з переважним вмістом оксидів феруму. Це зумовлює порівняно швидке формування активного основного шлаку. У разі збільшення вмісту кремнезему в шлаку і незмінного співвідношення інших його складових спочатку шлак розріджується, його склад переміщується із гетерогенної зони до гомогенного розплаву, що зумовлює зростання кількості CaO , збільшення активності шлаку щодо засвоєння вапна. Проте взаємодія шлаків, що містять кремнезем, з вапном зазвичай відбувається з утворенням щільних оболонок ортосилікату кальцію $(\text{CaO})_2 \times \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 2130^\circ\text{C}$), які перешкоджають подальшому проникненню розчинників у середину шматка вапна. Тому підвищення концентрації кремнезему понад оптимальну досить негативно впливає на процес розчинення вапна у шлаку. У випадку потрапляння в конвертер міксерного шлаку разом із чавуном маса останнього зменшується, що приводить, з одного боку, до недогріву ванни та збільшення основності кінцевого шлаку, а з іншого – до зменшення основності, так як частина вапна витрачається на ошлакування SiO_2 міксерного шлаку, та перепалу вуглецю, який окислюється, з урахуванням незмінного об'єму кисневого дуття.

Збільшення вмісту в шлаку оксидів феруму (іржа) й мангану сприятливо впливає на процес розчинення вапна. Це насамперед пов'язано із їхнім впливом на в'язкість шлаку. Зменшення в'язкості шлаку, що прискорює зовнішнє перенесення, найбільше за абсолютною величиною за підвищення його окиснення. Через відсутність спеціально наведеного шлаку, масова частка оксидів феруму та мангану низька. Це призводить до того, що шлак стає густим та малоактивним, а в деяких випадках переходить у напівтвердий стан і віддувається кисневим потоком та виділеним із ванни монооксидом вуглецю до стінок конвертера. Кисневий потік при цьому взаємодіє із поверхнею металу, що супроводжується підвищеними втратами заліза у вигляді виносів, настилеутворення на фурмі та горловині конвертера. Введення оксиду магнію до вмісту 6 мас.% позитивно впливає на процес розчинення вапна: зменшується в'язкість шлаків і підвищується перенесення оксиду кальцію, що розчиняється за одиницю часу. Також використовують плавиковий шпат, що прискорює процес шлакоутворення за рахунок легкоплавких сполук $\text{CaO} \times \text{CaF}_2$ і за рахунок підвищення активності окислів заліза при одній і тій же концентрації.

Вміст FeO в шлаку повинен бути не більше 18 мас.%. Рекомендована кількість в межах від 12 мас.% до 15 мас.%.

На основність кінцевого шлаку впливає не лише кількість шлакоутворювальних речовин, а й час їх уведення в конвертер [3]. Основність знижується за пізнішого введення вапна, досягає мінімуму при значенні аргументу 0,25 від тривалості продувки і потім зростає (рис 2). Мінімум пов'язаний із утворенням тугоплавких ортосилікатів кальцію. У разі пізнішого введення вапна шлакоутворення відбувається по легкоплавкому феритному шляху з прискореним масоперенесенням унаслідок активного асимілювального впливу оксидів феруму й мангану, збільшених значень температури та швидкості зневуглицювання. Максимальне значення аргументу становить 0,46. Подальше збільшення цього параметра призводить до різкого зношення футерівки.

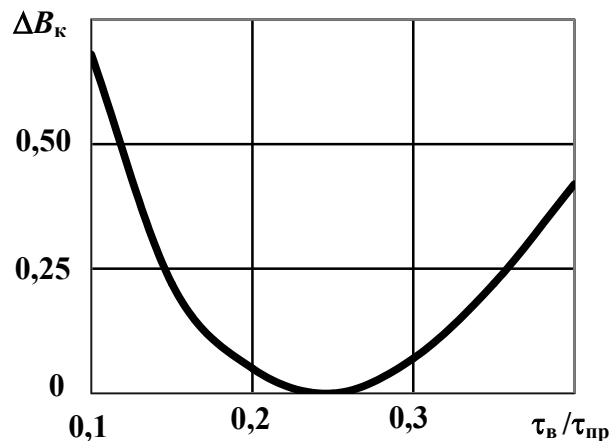


Рис.2 - Зв'язок між приростом основності кінцевого шлаку і моментом введення у ванну вапна

Важливу роль у процесі окиснення домішок і шлакоутворення відіграє висота розміщення фурми над рівнем спокійної ванни (рис. 3). Ця залежність пояснюється збільшенням масової частки оксидів феруму у шлаку в разі зростання висоти розміщення фурми над рівнем спокійної ванни, що сприяє поліпшенню умов шлакоутворення. Наближення залежності до рівня насичення пов'язане з повним засвоєнням добавок вапна за підвищених значень висоти фурми. Підвищення висоти призводить до збільшення основності та окиснення кінцевого шлаку, зменшення масової частки мангану в металі наприкінці продувки, витрат плавикового шпату й зношення футерівки.

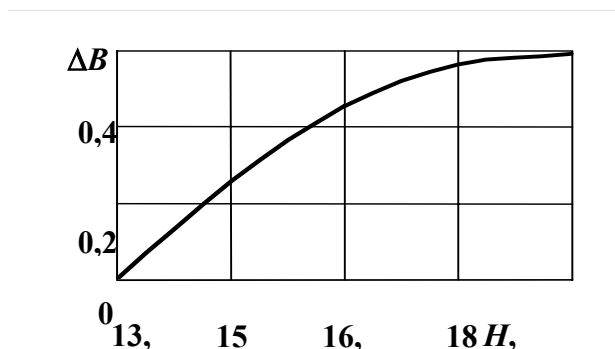


Рис. 3. Зв'язок між прирощенням основності кінцевого шлаку і висотою розташування фурми над рівнем спокійної ванни

Рекомендуються наступні значення основності шлаку після закінчення продувки, не менше:

3,2 – для підвищення стійкості переклазовуглецевої футерівки конвертера та при підвищеній масовій долі сірки в чавуні та/або брукті;

3,0 – для сталі з масовою долею сірки не більше 0,010 мас.%;

2,6 – для сталі з масовою долею сірки не більше 0,020 мас.%.
Рекомендоване верхнє значення основності шлаку не більше 3,6.

Розрахунки показують, що заміна 1 мас.% маси брукту піском призводить до зменшення основності кінцевого шлаку на 0,286; заміна 1 мас.% маси чавуну міксерним шлаком – на 0,65; заміна 1 мас. % маси вапна вапняком – на 0,015 [4].

Масова доля сірки в металі після продувки, без використання ковшової десульфурації металу, не повинна перевищувати значення масової долі в готовій сталі. При науглецюванні металу антрацитом необхідно враховувати збільшення в сталі масової долі сірки із розрахунку: 0,002 мас. % сірки на 1 т антрациту. Якщо масова доля сірки в металі після закінчення продувки перевищує вимоги до кількості сірки у готовій сталі, використовують один із методів ковшової десульфурації або проводять додувку на сірку відповідно до вимог (табл. 2).

Висновки.

На показники десульфурації металу в кисневих конвертерах великий вплив мають склад шихтових матеріалів, шлаковий, дуттьовий та температурний режим. Сірка, що потрапила із шихтовими матеріалами, розподіляється між рідкою сталлю, шлаком та відхідними газами.

Кожен із оксидів, що входить до складу основних сталеплавильних шлаків, певним чином впливає на процес десульфурації металеві ванни. Десульфуруюча здатність CaO значно вища ніж MnO, а тим більше MgO. Оксид магнію має обмежену розчинність в основних сталеплавильних шлаках. У зв'язку з цим, концентрація MgO в шлаку не повинна перевищувати 7–9 мас. %.

Таблиця 2

Тривалість додувок метала на сірку, хв.

Масова доля сірки в металі після продувки, мас. %	Зниження масової долі сірки, мас. %		
	0,005	0,010	0,015
0,020	2,3	*)	*)
0,030	1,7	*)	*)
0,040	1,1	2,2	*)
0,050	0,8	1,7	2,6

*) - видалення сірки відбувається позапічним способом десульфурації

MgO зменшує зношування основної футерівки, тому використовують доломітизоване вапно CaO – MgO, у якого температура плавлення нижча на 288°C ніж CaO. Використання доломітизованого вапна прискорює шлакоутворення, зменшується вміст оксидів заліза в кінцевих шлаках, умови десульфурації металеві ванни шлаком підвищеної основності покращуються. Використання марганцевої руди значно прискорює процеси шлакоутворення та десульфурації металеві ванни, знижується витрата плавикового шпату, збільшується стійкість футерівки. Глинозем в незначних кількостях входить в склад усіх сталеплавильних шлаків. Але результати досліджень показали, що він не може самостійно використовуватись як десульфуратор.

Таким чином, можна сказати, що головну роль в знесіркуванні відіграє оксид кальцію. Оксид марганцю відіграє допоміжну роль, хоча важливу. Дуже слабкий вплив має оксид магнію.

Отримані результати потрібно враховувати при розрахунку шихти. Це дозволяє підвищити точність контролю та управління вихідними параметрами продувки.

Література

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: Підручник / Д.Ф.Чернега, В.С.Богушевський, Ю.Я.Готвянський та ін.; За ред. Д.Ф.Череги, Ю.Я.Готвянського. – К.: Вища школа, 2006. – 503 с.
2. Современный кислородно-конвертерный процесс / И.И.Борнацкий, В.И.Баптизманский, Е.И.Исаев и др.– К.: Техніка, 1974 – 264 с.
3. Математическая модель АСУ конвертерной плавкой / В.С.Богушевский, Ю.В.Оробцев, Н.А.Рюмшин, Н.А.Сорокин. – К.: НПК „Киевский институт автоматики”, 1996. – 212 с.
4. Шарбатиан М.Д., Богушевский В.С. Влияние неконтролируемых возмущающих воздействий на управление процессом шлакообразования // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра. Збірник праць співробітників і випускників кафедри ФХОТМ. – К.: „Політехніка”, 2007. – С. 155 – 163.