

УДК 669.714

СІРКА В СТАЛЯХ ТА ДЕЯКІ МОЖЛИВІ МЕТОДИ ЇЇ ВИДАЛЕННЯ (ОГЛЯД)

Т. В. Теплицька, К. В. Михаленков

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

У роботі розглянуто вплив вмісту сірки на властивості сталі, представлені методи та кінетика її видалення із сталі. Як приклад, розглянуто способи позапечної десульфурзації сталі на китайському металургійному підприємстві Baosteel.

В работе рассмотрено влияние содержания серы на свойства стали, представлены методы и кинетика её удаления из стали. Как пример, рассмотрено способы внепечной десульфурации стали на китайском предприятии Baosteel.

Influence of sulphur content on steel properties is considered in parallel to definition of fundamental methods and kinetics aspects of desulphurization of steel. As an example the manufacturing route of steel desulphurization using secondary metallurgy on Chinese enterprise Baosteel is considered.

Вступ

Будь-яка сталь поряд з вуглецем та іншими легуючими елементами, завжди містить певну кількість марганцю, кремнію, а також шкідливі домішки, такі як фосфор, сірка та інші. Ці домішки називають «звичайними» на відміну від легуючих, які спеціально вводять в сталь: нікель, хром, молібден, вольфрам, ванадій.

Під домішками розуміємо хімічні елементи, що присутні в сталі в невеликій кількості і, відповідно, кожна домішка по-різному впливає на споживчі властивості сталі.

Сірка являється найбільш шкідливою домішкою в сталі. Її вміст в сталі допускається не більше 0,05 мас.%.

Сірка міститься в твердій сталі переважно у вигляді включень сульфїду марганцю (MnS). Об'ємна доля, розмір, форма та розподіл таких сульфїдів залежать від вмісту сірки, вмісту кисню, швидкості кристалізації металу, ступеню гарячої і холодної деформації, а також температури гарячої обробки.

Включення MnS по-різному впливають на обробку і властивості сталі. Як правило, цей вплив являється негативним, оскільки включення MnS більш пластичні, аніж сталь, і, тому під час деформації вони виступають як місця зародження тріщин та зони найменшого опору [1].

Сірка здійснює негативний вплив на пластичність, в'язкість, штампованість, зварюваність та корозійну стійкість сталі. З іншого боку, присутність S покращує здатність сталі до механічної обробки.

Відомо, що саме за умов присутності достатньої кількості Mn в сталі, утворення його сульфідів переважає над формуванням сульфідів заліза. Слід також зазначити, що присутність підвищеного вмісту сірки негативно впливає на поведінку металу під час гарячої деформації і призводить до утворення глибоких тріщин (гарячеламкість).

В сталі після прокатки переважною морфологією сульфідів марганцю є видовжена форма з середнім розміром включень 20-40 мкм (рис. 1).

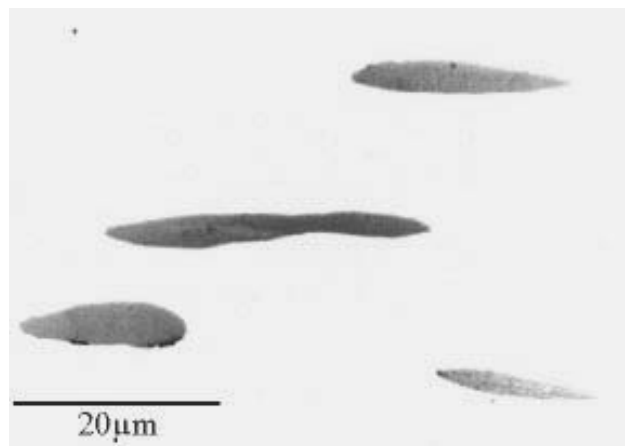


Рис.1. Видовжені включення MnS

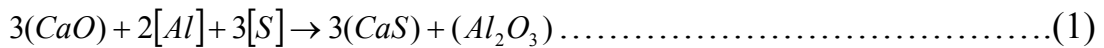
Вимоги до вмісту сірки в сталі. Для досягнення бажаного поєднання міцності, пластичності, штампованості та зварюваності сталі потрібно знизити вміст сірки до дуже низького рівня (<0,001 мас.% S). Проте, в тому випадку, якщо виріб буде в значній мірі піддаватися машинній обробці, вимагається більш високий вміст сірки [1]. В табл. 1 представлено вимоги по вмісту сірки у деяких деталях.

Таблиця 1. Вимоги по вмісту сірки у різних деталях

%S	Вид деталей	%S	Вид деталей
0,300	Гідравлічні сполучники	0,0050	Високоміцні автомобільні колеса
0,070	Колінчаті вали	0,0015	Підмоторні рами у збірці
0,030	Передавальні механізми	0,0010	Трубопроводи в кислотозахистному виконанні
0,015	Гвинтовий ключ	0,0010	Шасі літаків

Умови видалення сірки. Вміст сірки після киснево-конвертерного процесу або відкритої дугової плавки (ЕДП) зазвичай складає 0,01 - 0,02мас.%. Подальше видалення сірки може бути проведено з використанням агрегатів позапічної обробки.

Сірка видаляється в результаті реакцій між шлаком та розплавленим металом при відновних умовах, при яких вона переходить із сталі в шлак в зоні контакту металу та шлаку. Основна хімічна реакція десульфурації має такий вигляд:



() – елементи в шлаці;

[] – елементи в сталі;

Коефіцієнт розподілення (L_S) між сіркою у шлаці (S) і в сталі [S] визначається за формулою:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = \frac{C_S}{[a_O]} \dots\dots\dots(2)$$

де C_S – максимальний вміст сірки у шлаці,

a_O – активність кисню в сталі.

Шлак являється йонним розчином різних оксидів і фторидів. Тип шлаку, що необхідний для проходження реакції (1), значно відрізняється від окислювального шлаку, який утворюється при киснево-конвертерному процесі чи після окислювального періоду плавки в ЕДП.

Утворення шлаку, що сприяє видаленню сірки, являється важливою частиною позапічної обробки.

Головними функціями шлаку є:

- захист рідкої сталі від взаємодії з атмосферою
 - перешкоджання повторному окисненню;
 - зниження контакту з азотом і воднем;
- теплоізоляція;
- асиміляція неметалевих включень;
- являється середовищем для десульфурації, розкислення і дефосфорації.

Однак шлак вступає в реакцію з вогнетривами, що призводить до руйнування футерівки печей.

Під час позапічної обробки необхідно ретельно контролювати склад шлаку, щоб досягти необхідного складу включень і складу сталі. Крім того, важливими факторами, що впливають на реакції шлаку зі сталлю та вогнетривами, являються густина, об'єм (глибина), температура плавлення, в'язкість та міжфазова енергія шлаку [1].

Десульфуруючий шлак. Зазвичай шлак, який перенесений із первинної сталеплавильної печі (кисневого конвертора / ЕДП) має такий склад: 45% CaO, 23% FeO, 15% SiO₂, 8% MnO, 7% MgO, 2%P₂O₅ [1].

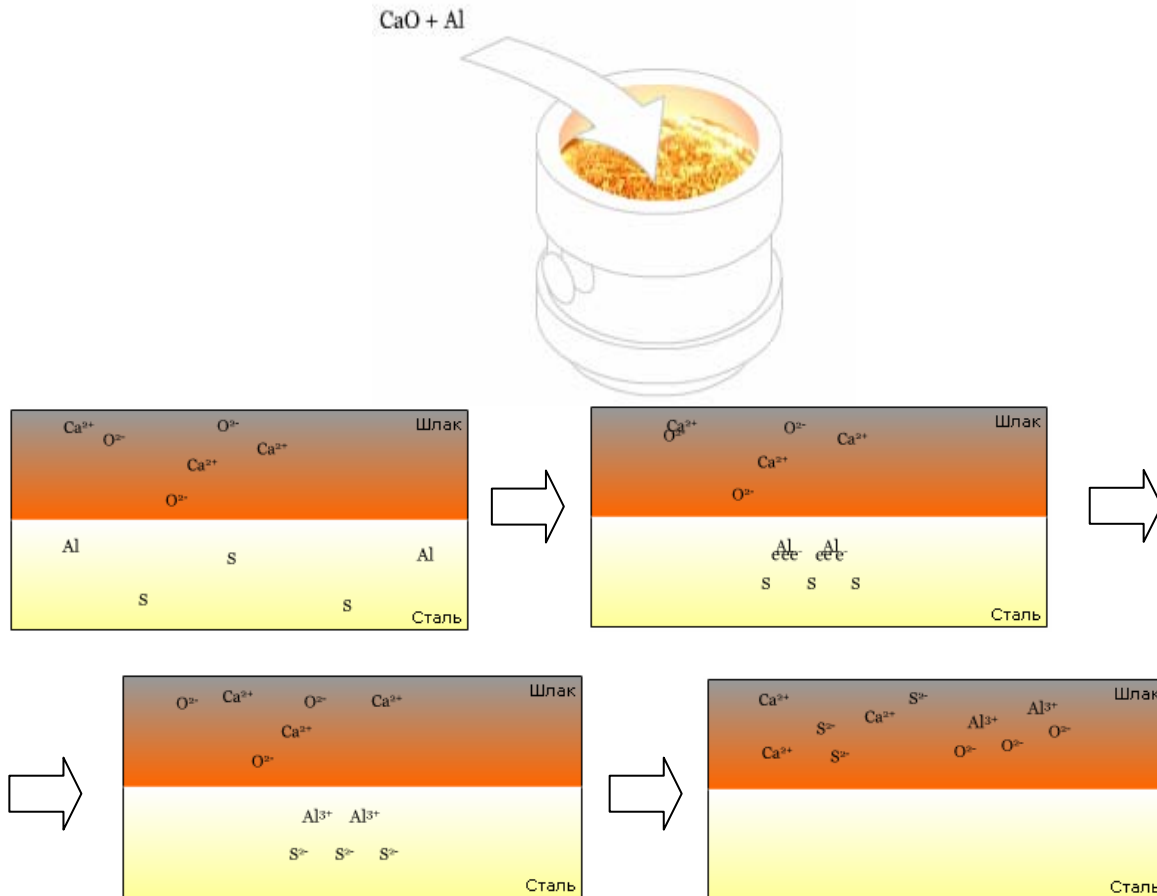


Рис.2. Механізм видалення сірки в шлак

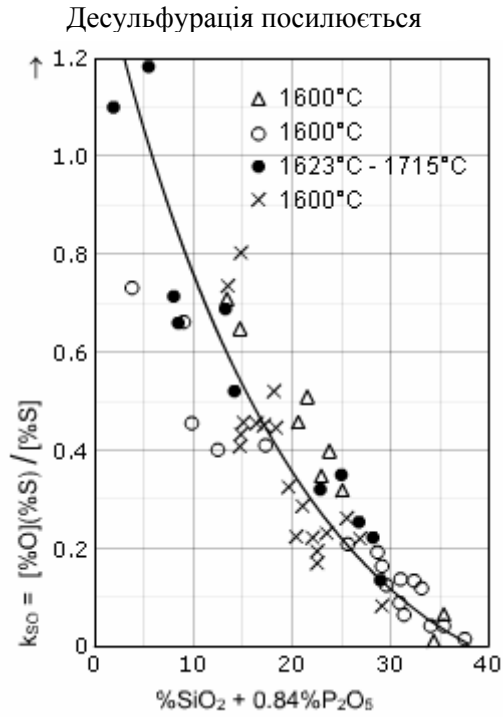
Основний шлак – це шлак, що містить вільні іони кисню, наявність яких обумовлена наявністю CaO і MgO. Кислий шлак – це шлак, який не містить O₂ і містить SiO₂ та P₂O₅.

Основність шлаку визначається співвідношенням:

$$\frac{(\%CaO + 1.4\%MgO)}{(SiO_2 + 0.84\%P_2O_5)}$$

Для протікання процесів десульфурації потрібна висока основність шлаку (рис.3).

Діаграма стану потрійної системи CaO-Al₂O₃-SiO₂ при 5%-му вмісті MgO, температурі 1600 °C та при 3%-му вмісті Al, з суперпозицією коефіцієнта розподілення сірки (L_S) вказують на те, що склад шлаку може забезпечити високий ступінь десульфурації (рис.4) [1].



Кислотність підвищується →

Рис.3. Основність шлаку

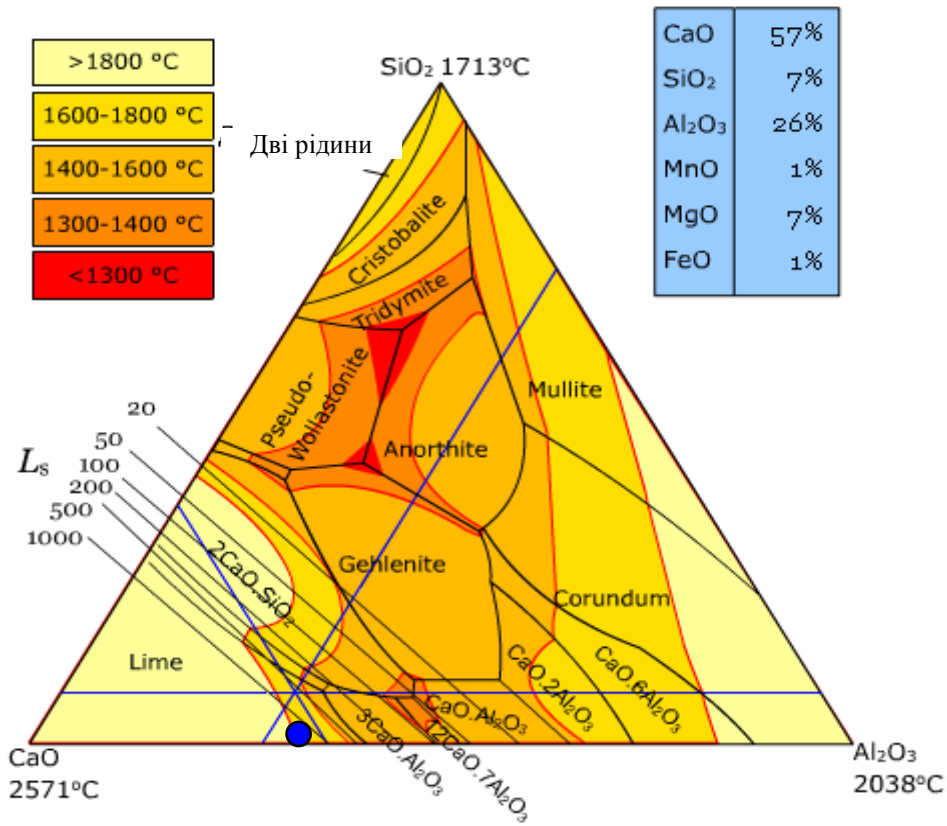


Рис.4. Діаграма стану потрійної системи CaO-Al₂O₃-SiO₂

Кінетика десульфурації. Для реакції десульфурації важливим фактором являється термодинаміка, крім того, для забезпечення економічної ефективності процесу ця реакція повинна проходити швидко, і, таким чином, вкрай важлива кінетика. На кінетику впливають декілька факторів, а саме висока основність шлаку, висока температура, продування рідкого металу, вакуум. Найважливіший фактор – низька в'язкість, тобто дуже рідкий шлак (відсутність твердої фази). Це сприяє перемішуванню шлако-металевої суміші. (На додаток до термодинамічних факторів, низькому вмісту кисню в сталі та високій сульфідності шлаку) [1].

Ступінь десульфурації визначається за формулою:

$$\frac{\%S_t}{\%S_0} = \frac{e^{\{-k_S t[1+\alpha]\}} + \alpha}{1 + \alpha}, \dots\dots\dots (2)$$

де

$$\alpha = \frac{1}{L_S} \frac{W_m}{W_S} \dots\dots\dots (3)$$

S_t – вміст сірки за час t в сталі;

S_0 – вміст сірки за час 0 в сталі;

k_S – константа швидкості реакції: $k_S \sim 0,013\varepsilon^{0,25}$ для $\varepsilon < 60$ Вт·тону⁻¹, в той час, коли $k_S \sim 8,1 \cdot 10^{-6} \varepsilon^{2,1}$ для $\varepsilon > 60$ Вт·тону⁻¹;

t – час;

L_S – коефіцієнт розподілення сірки (%S)/[%S];

W_m – маса сталі;

W_S – маса шлаку;

ε – енергія перемішування.

Інші фактори, що впливають на десульфурацію. Під час позапічної обробки відбувається багато реакцій та взаємодій.

Як потрібна висока основність шлаку для десульфурації, так потрібні і основні вогнетриви. Ідеальний десульфуруючий реагент та бурхливий шлак агресивно діють на вогнетриви, і для мінімізації руйнуючої дії в шлаковому поясі використовується магнезито-вуглецева футерівка.

Введення кальцію в якості десульфуратора. Кальцій являється потужним десульфуратором та розкислювачем, його часто вводять у ківш у вигляді порошкової проволочки, яка містить металічний кальцій або CaSi, або у вигляді порошку CaSi. Температура кипіння кальцію складає 1491°C, що нижче температури плавлення сталі, і, відповідно, кальцій випаровується. Таким чином, необхідно вводити кальцій або його сполуки

у ківш на максимально можливу глибину – для перешкодження випаровуванню за рахунок феростатичного тиску.

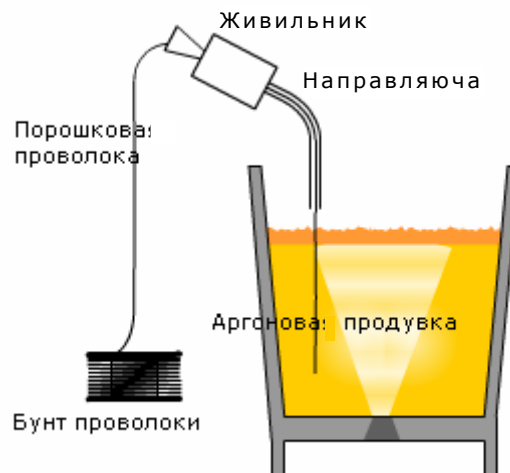


Рис.5. Введення кальцію у ківш у вигляді порошкової проволочки

При низькому вмісті сірки кальцій змінює форму сульфідних включень на кулевидну, в результаті зменшується негативний вплив сірки на пластичність та в'язкість сталі.

Кальцій рідко використовується в якості розкислювача через свою дороговизну в порівнянні з іншими розкислювачами, але він використовується для переведення включень глинозему у фазу розплавленого алюмінату кальцію, щоб перешкодити закупорюванню розливного ковша. Крім того, в результаті дії кальцію на склад і структуру включень покращується оброблюваність сталі.

Позапічної десульфурація сталі на китайському металургійному підприємстві Baosteel. В основу технології отримання ультранизькосірчаної сталі на Baosteel і Nippon Steel покладено один і той же підхід – первинна позадоменна десульфурація чавуну та додаткова – при позапічній обробці сталі.

В Nippon Steel для позапічної десульфурації сталі впроваджені RH-установки, які дозволяють після знеуглецювання та розкислення металу алюмінієм вдувати флюси в метал, що знаходиться у вакуум-камері, або – під всмоктуючий патрубок у стальківш [2].

З досвіду компанії Baosteel можливі три варіанти десульфурації в ході позапічної обробки сталі.

А. Додавання флюсу в RH-камеру. Суть способу полягає у наступному

- розроблений високоефективний флюс на основі CaO-CaF_2 ;

- флюс вводиться через шлюз для легуючих;
- максимальне обмеження кількості конвертерного шлаку, що потрапляє в стальківш;
- розкислення шлаку перед вакуумуванням.

В. Вдування флюсу в метал, що знаходиться у вакуум-камері RH. Особливості способу:

- розроблений плавний флюс на основі CaO-Al₂O₃;
- фурма має здатність опускаться досить низько для вдування флюсу безпосередньо в метал;
- попереднє розкислення металу і шлаку.

С. Десульфурація на установці ківш-піч. Особливості обробки:

- використовується флюс на основі CaO-Al₂O₃;
- виконується оптимальне розкислення шлаку;
- режим перемішування максимальний для інтенсифікації взаємодії шлаку з металом.

В табл.2 представлені результати промислових дослідів вказаних вище трьох способів позапічної десульфурації.

Таблиця 2. Порівняння повноти десульфурації при різних схемах обробки за досвідом компанії Baosteel

Схема обробки	[S] _{початкове} , ppm* (середнє значення)	[S] _{кінцеве} , ppm (середнє значення)	Ступінь десульфурації, %
A	28,4	16,2	43,0
B	61,9	35,8	42,2
C	67,0	8,7	87,0

* ppm (parts per million) – часток на мільйон

Можна побачити, що, по-перше, рівень сірки в металі, який поступає на позапічну обробку вже досить низький: 28-67 ppm, по-друге, найбільша ефективність десульфурації досягнута на установці ківш-піч (при цьому середній вміст сірки в металі, який оброблений на агрегаті ківш-піч, нижче 10 ppm) [3].

Висновки

1. Сірка являється найбільш шкідливою домішкою в сталі і міститься в ній переважно у вигляді включень MnS. Під час деформації включень MnS виступають як місця зародження тріщин.
2. Для досягнення низького вмісту сірки в металургії використовують агрегати позапічної обробки. Сірка видаляється в результаті реакцій між шлаком та розплавленим металом.

3. Шлак являється важливою частиною позапічної обробки. Для досягнення потрібного вмісту сірки потрібно ретельно контролювати склад шлаку.
4. На кінетику десульфурації впливають такі фактори, як висока основність шлаку, висока температура розплаву, наявність продувки рідкого металу та/або вакуумування.
5. Кальцій – потужний десульфуратор та розкислювач сталі. Проте, для перешкодження випаровуванню кальцію за рахунок феростатичного тиску, його потрібно вводити в ківш на максимально можливу глибину.
6. З аналізу досвіду компанії Baosteel видно, що найбільшої ефективності десульфурації досягнуто саме на установці ківш-піч – середній вміст сірки при цьому сягнув менше 10 ppm.

Література

1. www.steeluniversity.org
2. А.А. Алексеенко. Обзор передовых технологий рафинирования стали в вакууматорах (по материалам зарубежных публикаций). Разновидности RH-технологий. www.steelmaker.ru. 2005. 19 с.
3. А.А.Алексеенко. Технологические особенности внепечной обработки и непрерывной разливки групп: IF-, с ультранизким содержанием серы и фосфора, а также флокеночувствительной. Обзор. www.steelmaker.ru. 2006. 13 с.