

3. Тищенко П.И., Троянский А.А., Тимошенко С.Н., Тищенко А.П. Разработка основ непрерывного плавления-восстановительного процесса в дуговой печи // Сб. научн. тр. ДонНТУ. Сер. Металлургия, 2002. — Вып. 40. — С. 76–81.

4. Перелелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. — М.: Недра, 1987. — 255 с.

© Купенко В.И., Тищенко А.П., 2004

МАКУРОВ С.Л. (ПГТУ, Г. МАРИУПОЛЬ), МОТРЕНКО С.А. (ОАО «ТАГМЕТ», Г. ТАГАНРОГ)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ НА УСТАНОВКЕ «КОВШ — ПЕЧЬ»

Рассмотрены технологические мероприятия для улучшения процесса внепечного рафинирования стали на установке ковш-печь, внедрение которых позволило получать низкосернистую сталь (0,005–0,008% S) с узкими пределами по химическому составу и температуре.

Освоение новых газовых и нефтяных месторождений, содержащих значительное количество сероводорода, остро ставит проблему обеспечения нефтегазовой промышленности трубами, стойкими против сероводородного растрескивания.

Существенный вклад в обеспечение требуемой стойкости данных сортаментов труб против сероводородного растрескивания и хрупкого разрушения вносят: чистота стали по содержанию серы (<0,015%), а также сурьмы, олова, мышьяка, способствующих развитию процессов обратимой отпускной хрупкости при термоулучшении.

В ОАО «ТАГМЕТ» (Таганрогский металлургический завод) для обеспечения постоянно ужесточающихся требований к качеству трубного металла в мартеновском цехе проведена реконструкция комплекса установок внепечной обработки [1].

Сталь выплавляют в 290-т мартеновских печах, работающих скрап-процессом с завалкой твердого чугуна и карбюризатора (20–25 и 0,9% соответственно). Металл выпускают в два 135-т ковша через раздвоенный симметричный качающийся желоб, что позволяет более точно распределять металл по ковшам. У 80% плавов масса металла в ковше составляет 135 ± 5 т, без качающегося желоба она была в пределах 135 ± 10 т.

Во время выпуска плавки в ковши после введения раскислителей присаживают твердую шлакообразующую смесь (ТШС), состоящую из извести и плавикового шпата в соотношении 70:30 в количестве 5–6 кг/т, и продувают аргоном через пористую пробку, расходуя 50–100 л/мин для обеспечения равномерного распределения ферросплавов и более быстрого формирования жидкого шлака. Такая технология позволяет уменьшить содержание серы в стали за время выпуска. В металле ковшей с отсечкой печного шлака степень десульфурации составляет в среднем 39,2%, а в ковшах, через которые перепускают шлак, — 29,9%.

После обработки стали на стенде под печью ковши с металлом поступают на установку ковш-печь (УКП), приобретенную у фирмы «Даниэли». Она снабжена трансформатором мощностью 20 МВА и предназначена для одновременной обработки двух ковшей с поочередным нагревом электродами, закрепленными на поворотной колонне. Электроды диаметром 406 мм поворачиваются на угол 80° со скоростью $5^\circ/\text{с}$. Диаметр их распада составляет 700 мм. Предусмотрены две системы поворотных водоохлаждаемых сводов-крышек (угол поворота 115° , скорость $5^\circ/\text{с}$). Максимальный расход аргона через пористую пробку — 600 л/мин. Скорость нагрева — до $4,5^\circ/\text{с}$, средняя продолжительность обработки одного ковша — 50 мин.

Регулировка подаваемой мощности предусматривает 21 ступень, что позволяет сталевару выбирать оптимальный режим нагрева конкретной плавки (ковша).

Каждый стенд, кроме пористой пробки, установленной в сталеразливочном ковше, оборудован аварийной фурмой для продувки металла сверху (расход аргона до 800 л/мин).

После снятия ковшей со стендов под мартеновской печью ковш, обработанный ТШС с полной отсечкой печного шлака, подают на один из стендов УКП. Второй ковш, через который перепускали печной шлак, подают на установку для скачивания шлака и устанавливают в кантовальное устройство. Пористая пробка ковша подключается к аргону установки с расходом 20–40 л/мин. Продувка металла аргоном во время скачивания шлака позволяет гомогенизировать металл в ковше и улучшить удаление из него шлака. Во время наклона ковша в поворотном устройстве установки скачивания шлака продувочная пробка находится в дальней от гребка машины части ковша. В результате перемешивания шлак перемещается в переднюю (ближнюю к гребку) наклоненную часть ковша, что позволяет скачивать шлак почти полностью (в ковше остается не более 300–500 кг печного шлака). Затем ковш устанавливают на второй стенд УКП. К этому времени в первом ковше металл нагрелся и усреднился его состав, а также присажены с соответствующим прогревом первые порции шлакообразующих. В дальнейшем в обоих ковшах одновременно проводится обработка с поочередным подогревом. Такая организация работы позволяет при длительности обработки одного ковша (с учетом периода постановки ковша на стенд и подачи его на разливку) в течение 40–50 мин заканчивать обработку двух ковшей в течение 70–80 мин.

В настоящее время осваивается технология обработки стали на УКП с последующей разливкой металла на круглые трубные слитки, установленные на 16-местных поддонах, а в дальнейшем предусмотрена разливка стали непрерывным способом.

В результате рафинирования металла на УКП содержание серы в стали дополнительно к десульфурации шлакообразующими смесями во время выпуска уменьшается на 30–40%.

Как известно, чтобы исключить образование трещин на слитках, помимо низкого содержания серы в стали необходимо производить разливку в узком температурном интервале. При использовании УКП достигается гарантированная температура металла. Так, ранее интервал температуры на выпуске для каждого типа стали (мало- или высокоуглеродистая) составлял 20–25°C. Кроме того, любые организационные задержки приводили к увеличению разброса значений температуры металла. После пуска в эксплуатацию УКП изменение температуры металла перед разливкой не превышает 10°C.

Важнейшая функциональная роль установки ковш-печь состоит в десульфурации металла до требуемого уровня. Этот процесс в значительной мере определяется способностью рафинировочного шлака поглощать и удерживать серу в виде сульфидов.

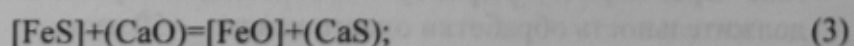
Широко известно, что сульфидная емкость определяется как показатель максимально возможной концентрации серы в шлаке при активности кислорода и серы в металле при определенной температуре.

Математически очень удобно определять ее по следующей формуле [1]:

$$C_s = \frac{K_s \cdot (\%S) \cdot [a_o]}{f_s \cdot [\%S]}, \quad (1)$$

$$\lg K_s = \frac{935}{T} - 1,375, \quad (2)$$

где K_s — константа равновесия реакции удаления серы:



f_s — коэффициент активности серы в шлаковой фазе; a_o — активность кислорода в металле; C_s — сульфидная емкость; $(\%S)$ — содержание серы в шлаковой фазе; $[\%S]$ — содержание серы в металле.

Выражение (1) может быть переписано в следующей форме:

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{C_s \cdot f_s}{K_s \cdot a_o} \quad (4)$$

Последняя формула показывает связь сульфидной емкости шлака с коэффициентом распределения серы (L_s).

В работе [2] приведена простая эмпирическая зависимость между сульфидной емкостью шлака и его оптической основностью:

$$\lg C_s = \frac{22690 - 54640 \cdot \Lambda}{T} + 43,6 \cdot \Lambda - 25,2, \quad (5)$$

где символ Λ обозначает суммарную оптическую основность для смеси компонентов применяемого шлака.

Значения оптических основностей для некоторых компонентов шлакового расплава приведены в таблице 1 [1].

Табл. 1. Оптические основности компонентов шлака

Компонент	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	BaO
Оптическая основность	1,0	0,48	0,61	0,51	0,78	0,40	1,15	1,40	1,15

Данные таблицы 1 наглядно показывают, что оксиды Na₂O, K₂O, BaO являются наилучшими компонентами для увеличения основности шлака. К сожалению, агрессивность этих оксидов по отношению к футеровке сталеплавильных агрегатов и высокое давление пара ограничивают их применение. Однако эти оксиды можно присаживать в шлаковый расплав в количестве нескольких процентов, что будет значительно улучшать сульфидную емкость шлакового расплава.

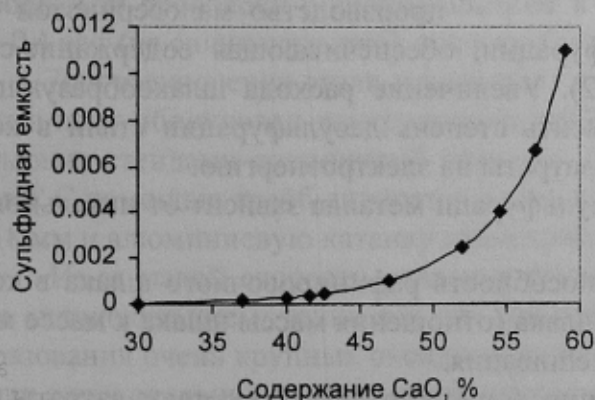


Рис. 1. Зависимость сульфидной емкости шлакового расплава от содержания в нем CaO

55%. С этого момента сульфидная емкость резко возрастает. Однако, даже при высоком содержании извести в шлаках CaO — SiO₂ — Al₂O₃, которое можно обеспечить на практике, значение сульфидной емкости находится в пределах 0,004—0,012.

На У КП «Тагмет» применяют шлак, в котором содержание Al₂O₃ и MgO составляют соответственно 15 и 7%, а содержание SiO₂ варьируется в соответствии с изменением содержания CaO.

Расчетами по формуле (5) получена зависимость сульфидной емкости шлака от содержания в нем CaO. Результаты расчета приведены на рисунке 1.

График, приведенный на рисунке 1, показывает, что сульфидная емкость остается на низком уровне вплоть до увеличения доли оксида кальция в шлаковом расплаве до 50–

Вывод, который можно сделать на основании приведенных данных, заключается в том, что для обеспечения хорошей десульфурации стали на УКП необходимо организовать технологический процесс таким образом, чтобы обеспечивать содержание оксида кальция в шлаковом расплаве в пределах 58–60%. Превышение этих значений приводит к перенасыщению шлакового расплава оксидом кальция, в результате чего он теряет жидкотекучесть, что ведет к снижению скорости удаления серы из металла.

Если предположить, что в процессе десульфурации стали достигается равновесие, то значение окончательного содержания серы в металле можно определить по формуле:

$$[\%S]_{\text{кон}} = \frac{[\%S]_{\text{нач}} \cdot m_{\text{Me}} + (\%S)_{\text{нач}} \cdot m_{\text{шл}}}{m_{\text{Me}} + \frac{C_s \cdot f_s}{K_s \cdot a_o} \cdot m_{\text{шл}}} \quad (6)$$

На рис. 2 приведены значения равновесного содержания серы в металле, полученные расчетом по формуле (6) в зависимости от основности шлака.

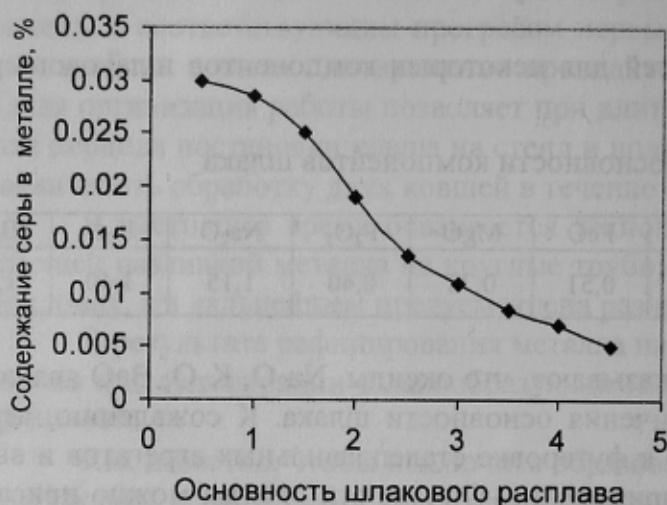


Рис. 2. Зависимость равновесного содержания серы в металле от основности рафинировочного шлака

отработана технология глубокой десульфурации, обеспечивающая содержание серы в металле на уровне 0,005–0,008% (рис. 2). Увеличение расхода шлакообразующих и длительности обработки позволяет повысить степень десульфурации стали в ковше-печи до 65–75%, но при этом возрастают затраты на электроэнергию.

Следует отметить, что степень десульфурации металла зависит от начального содержания в нем серы (рис. 3).

Кроме того, десульфурierende способность рафинировочного шлака в ковше-печи зависит от его вязкости, кратности шлака (отношения массы шлака к массе металла), интенсивности и длительности перемешивания.

При увеличении количества рафинировочного шлака возрастают затраты материалов на его формирование, а также затраты электроэнергии на нагрев и расплавление шлакообразующих. Кроме того, формирование шлака требует временных затрат, что также связано с затратами энергии.

Учитывая вышеизложенное, химический состав шлака и его количество должны обеспечить: максимальную десульфурierende способность, удовлетворительную жидкоподвижность, минимальную окисленность, низкую температуру плавления.

Очевидно, чтобы добиться хороших результатов десульфурации стали, необходимо обеспечивать уровень основности шлакового расплава не менее 3.

Однако, утверждение о том, что в этом случае возможна значительная десульфурация, не означает, что в действительности будет достигнуто низкое содержание серы в металле. При существующих в ковше-печи условиях рафинирования равновесие не достигается. Поэтому для получения низкосернистых сталей необходимы дополнительные меры.

Для выполнения заказов на производство малосернистой стали

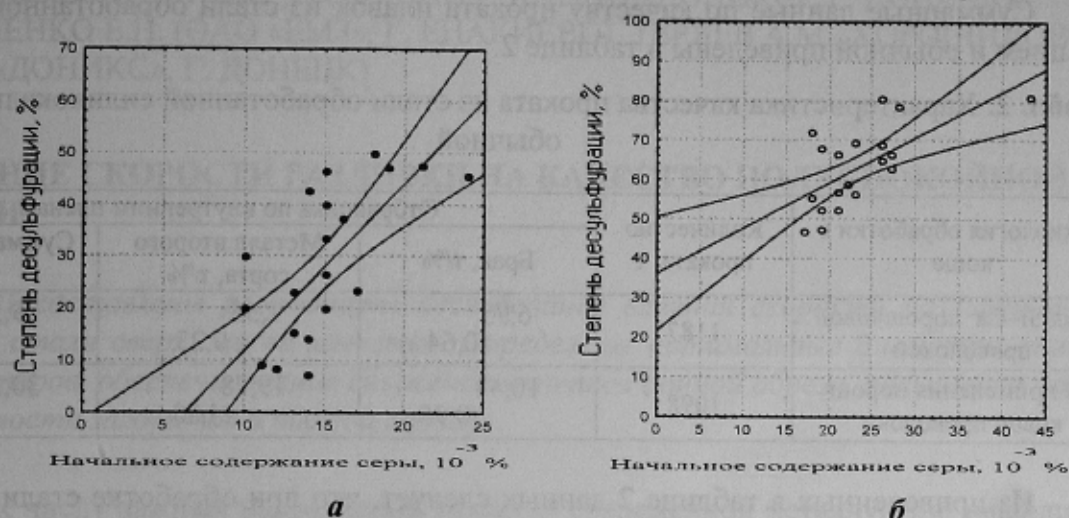


Рис. 3. Зависимость степени десульфурации стали при обработке на установке ковш-печь от начального содержания в ней серы при обычной (а) и при глубокой (б) десульфурации

Опыт рафинирования стали высокоосновными шлаками позволил установить, что для обеспечения условий благоприятствующих десульфурации содержание оксидов железа и марганца не должно превышать 1...1,5%. Для глубокой десульфурации стали (содержание серы в металле не более 0,005%) содержание оксида железа в шлаке не должно превышать 0,5%.

Для обеспечения жидкоподвижности рафинировочных шлаков отношение основности $\%CaO/\%SiO_2$ к содержанию Al_2O_3 в шлаке должно составить 0,25...0,35.

Содержание MgO в шлаке не должно превышать 8...10%, так как при содержании MgO до 5 % высокоосновный шлак разжижается, а свыше 10% — загущается. При соблюдении вышеперечисленных условий, уже через 7–8 мин после начала обработки на ковше-печи шлак обладает необходимыми десульфурующими свойствами.

Для обеспечения снижения содержания неметаллических включений в стали и глубокой десульфурации используют кальцийсодержащую проволоку. Количество вводимой порошковой проволоки с силикокальцием в случае рядовых трубных сталей составляет 0,3–0,4 кг/т (по силикокальцию), а при глубокой десульфурации — 0,8–1,0 кг/т.

Для раскисления стали используют также алюминиевую катанку. Каждый стенд ковша-печи оборудован двухручьевым трайб-аппаратом поставки фирмы «Даниэли» с четырьмя стендами статической размотки порошковой проволоки и алюминиевой катанки. С помощью трайб-аппаратов в металл вводят порошковую проволоку диаметром 9–18 мм и алюминиевую катанку диаметром 9–13 мм со скоростью до 300 м/мин.

Из-за малой скорости удаления оксидных частиц, образующихся при раскислении силикокальцием, точно так же, как при раскислении кремнием, следует избегать образования очень крупных оксидных включений; для этого в расплаве к моменту присадки силикокальция следует иметь низкие содержания кислорода.

При предварительном раскислении алюминием и последующей присадке силикокальция в стали вместо многогранных включений глинозема, образующих гнездобные скопления, обнаруживают мелкие глобулярные и равномерно распределенные включения, обогащенные CaO и Al_2O_3 .

Объяснение такого действия кальция на форму включений после предварительного раскисления алюминием вытекает из того, что сродство кальция к кислороду выше, чем у алюминия.

Суммарные данные по качеству проката плавов из стали обработанной силикокальцием и обычной приведены в таблице 2.

Табл. 2. Характеристика качества проката из стали обработанной силикокальцием и обычной

Технология обработки в коше	Количество проката, т	Отбраковка по внутренним пленам		
		Брак, т/%	Металл второго сорта, т/%	Сумма отходов, т/%
Ввод Si-Ca порошковой проволокой	1187	6,95 0,64	2,55 0,23	9,5 0,87
Без применения порошковой проволоки	1098	10,44 0,95	19,78 1,80	30,22 2,75

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что при обработке стали кальцийсодержащей проволокой, отходы по внутренним пленам снизились на величину порядка 2%.

Внутренние плены определяются качеством металла и состоянием прокатного оборудования (дорнов), а так как данные приведены по плавкам, которые прокатывали на одном и том же оборудовании, то очевидно качество металла повысилось (наружные плены в основном определяются качеством поверхности изложниц и условиями разливки).

По результатам механических испытаний стали, обработанной порошковой проволокой с удельным расходом по силикокальцию до 1кг/т улучшились пластические свойства стали: предел текучести на 12,8% (отн.), относительное удлинение на 18,5%, а также увеличились значения ударной вязкости на образцах с круглым и острым надрезом на 13,0 и 20,6% соответственно.

В то же время имело место увеличение балла силикатных включений — пластинчатых, а иногда хрупких. В связи с этим опробована обработка стали порошковыми проволоками не содержащими кремний — алюмокальциевой и железокальциевой. При использовании вышеуказанных проволок увеличения балла силикатов не наблюдали.

При использовании силикокальциевой проволоки с большим удельным расходом применен двухстадийный ввод проволоки, что способствовало снижению количества и размера силикатных включений. Такой ввод порошковой силикокальциевой проволоки успешно используется для снижения загрязнений стали неметаллическими включениями на ряде металлургических предприятий СНГ [4].

Таким образом, разработаны и опробованы технологические решения десульфурации стали при внепечной обработке на установке ковш-печь, включающие условия электрического нагрева, микролегирования, перемешивания, оптимизации состава и количества шлака. Установлена возможность существенного повышения качества металла при обработке расплава кальцийсодержащими порошковыми проволоками.

Внедрение такой технологии позволило выплавлять сталь, содержащую не более 0,010% S, а в случае необходимости 0,005–0,008% S с узкими пределами по химическому составу и температуре.

Список литературы

1. **Соммервиль И.Д.** Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков // Инжекционная металлургия '86: Труды конференции. – М.: Металлургия, 1990. – С. 107-120.
2. **Мельник С.Г.** Сульфидная емкость активных рафинировочных шлаков при производстве конвертерной стали с применением ТШС // Металл и литье Украины. – 2000. - № 3–4. – С. 30-31.
3. **Опыт совершенствования технологии внепечной обработки стали / С.Н.Назаров, А.В.Грабов, С.А.Мотренко, С.Е.Гринберг // Сталь, 2001. — № 12. — С. 20–22.**
4. **Оптимизация работы ковша-печи Молдавского металлургического завода / Д.А.Дюдкин, В.П.Онишук, С.Е. Гринберг и др. // Металл и литье Украины, 2000. — № 1–2. — С. 26–28.**