

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Костецкий Ю.В., Карпов В.П., , Миронов Д.Ю.
Донецкий национальный технический университет
ОАО «Константиновский завод «Втормет»

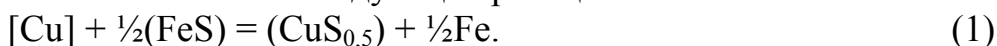
Объем производства электростали в мире за последние годы постоянно растет и согласно прогнозам данная тенденция сохранится и в будущем. На этом фоне серьезное значение приобретает проблема обеспечения электросталеплавильного производства качественным металлоломом. В связи с тем, что ресурсы качественного лома (собственный лом и отходы металлообработки) ограничены, растет потребление амортизационного лома, аккумулирующего цветные примеси (Cu, Sn, As, Sb и др.) /1/. В этих условиях особое значение приобретает задача контроля и поддержания заданного уровня цветных примесей в выплавляемой стали.

Среди прочих цветных примесей медь является одной из наиболее проблемных. В рамках традиционных технологий она не удаляется из расплава при производстве стали, а ее содержание в амортизационном ломе может достигать 0,5% и более. При этом, как показывают специальные исследования /2/, чтобы гарантировать требуемый уровень качества металлопродукции содержание меди в высококачественных сталях не должно превышать 0,2%.

На фоне колебаний качества скрапа электросталеплавильщики уделяют особое внимание химическому составу завалки, так как пока не существует промышленных методов коррекции содержания меди в ходе выплавки стали. За исключением, пожалуй, метода разбавления. Определенную часть меди, содержащейся в скрапе, можно удалить на этапе его подготовки. Однако это возможно только для меди, которую можно тем или иным способом механически отделить от стали. Что касается растворенной меди, то, несмотря на различные попытки, до настоящего времени не разработаны эффективные промышленные технологии, обеспечивающие рафинирование железоуглеродистого расплава от этой примеси.

В данной работе представлены результаты исследований по применению метода сульфидирования с целью рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди.

Вывод о принципиальной возможности удаления меди из расплава железа путем перевода ее в сульфидную фазу базируется на том факте, что при температурах сталеплавильных процессов сродство меди к сере несколько больше чем у железа. Однако, как показывают термодинамические расчеты непосредственное образование чистого сульфида меди в расплаве на основе железа по реакции $[Cu] + [S] = (Cu_2S)$ невозможно. Однако в присутствии сульфидной фазы, например, сульфида железа вполне возможен переход меди из металлического расплава в сульфидную фазу. Этот процесс можно описать следующей реакцией:

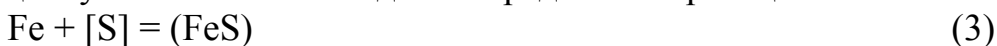


Из выражения для константы равновесия этой реакции можно получить формулу для коэффициента распределения меди между металлической и сульфидной фазами:

$$L_{Cu} = \frac{(\%Cu)}{[\%Cu]} = C \cdot K_{(1)}^{-1} \cdot \frac{\gamma_{[Cu]}}{\gamma_{(CuS_{0,5})}} \cdot \left(\frac{a_{(FeS)}}{a_{[Fe]}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где C – фактор учитывающий пересчет из мольных долей в массовые проценты; $K_{(1)}$ – константа равновесия реакции (1); a_i и γ_i – соответственно активности и коэффициенты активности компонентов.

Принимая во внимание, что значение активности железа близко к единице, а величина коэффициента активности меди в железе изменяется слабо /4/, можно заключить, что при постоянной температуре величина коэффициента распределения меди L_{Cu} главным образом определяется значениями $a_{(FeS)}$ и $\gamma_{(CuS_{0,5})}$. При этом большие значения активности сульфида железа соответствуют большим значениям активности серы в металле и высокому сульфидному потенциалу в системе. Последний определяется реакцией:



Учитывая реакцию (3) мы можем записать выражение (2) следующим образом:

$$L_{Cu} = C \cdot K_{(1)}^{-1} \cdot K_{(3)}^{1/2} \cdot \frac{\gamma_{[Cu]}}{\gamma_{(CuS_{0,5})}} \cdot a_{[S]}^{1/2}. \quad (4)$$

где $K_{(3)}$ – константа равновесия реакции (3).

Выражение (4) показывает, что для получения больших значений коэффициента распределения L_{Cu} необходимо поддерживать высокий сульфидный потенциал в системе и уменьшать значение коэффициента активности сульфида меди.

Как показали исследования /4/ значение коэффициента распределения меди между насыщенным углеродом железом и жидким FeS не велико и достигает 9 при температуре 1400°C и

концентрации серы в металле 1,9%. Однако за счет добавок сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов значение коэффициента распределения может быть поднято до 25-30 при одновременном снижении равновесной концентрации серы в металле в несколько раз /5/.

Для наведения сульфидных флюсов нужного состава не обязательно непосредственно осуществлять присадки сульфидов щелочноземельных металлов. В металлургических процессах сульфид натрия, например, получается при взаимодействии соды с серосодержащими расплавами железа в присутствии восстановителя – углерода. В работе /6/ было показано, что при использовании шлакообразующих смесей на основе Na_2CO_3 , NaF , NaCl , в зависимости от содержания серы в металле (0,2-1,53%), может быть удалено до 10-40% меди /6/.

С целью изучения возможностей данного метода авторами были проведены эксперименты с использованием смесей на основе соды и серы для рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди.

Лабораторные плавки проводили в печи Таммана, расплавляя в атмосфере аргона в графитовом тигле 350 г металла определенного состава и обрабатывая затем его реагентами по разным схемам. Степень удаления меди из железоуглеродистого расплава в ходе опытов колебалась в пределах 25-45% при начальном содержании меди в расплаве около 1%.

Полученные данные позволили разработать основные положения методики обработки расплава сульфидными флюсами и опробовать их в опытно-промышленных условиях на 200 кг индукционной печи в условиях ОАО «Константиновский завод «Втормет». Основной целью данных экспериментов была отработка элементов технологии производства стали из лома с повышенным содержанием меди. В опытах расплав синтетического чугуна с содержанием меди 1-2% обрабатывали специально приготовленными порошковыми смесями на основе серы и соды по различным схемам. Рафинирующие смеси вводили через погружную фурму в потоке аргона. Для повышения эффективности обработки использовали присадки алюминия в расплав после окончания продувки смесями /7/. Это обеспечивало большее извлечение меди с одновременным снижением концентрации серы в расплаве до начального ее содержания. Разработанная технология рафинирования позволила достичь в опытах снижения концентрации растворенной меди в чугуне на 50% после одного цикла обработки с конечным

содержанием серы в расплаве на уровне исходного (например, исходная – 0,25%, конечная – 0,28%). При этом в ходе обработки концентрация серы в расплаве возрастала в 2-3 раза. На рисунке 1 показано изображение сульфидного неметаллического включения, полученное на электронном микроскопе в характеристическом излучении меди, серы, железа. Видно, что в содержание меди в сульфидной фазе значительно превышает концентрацию меди в металлической фазе.

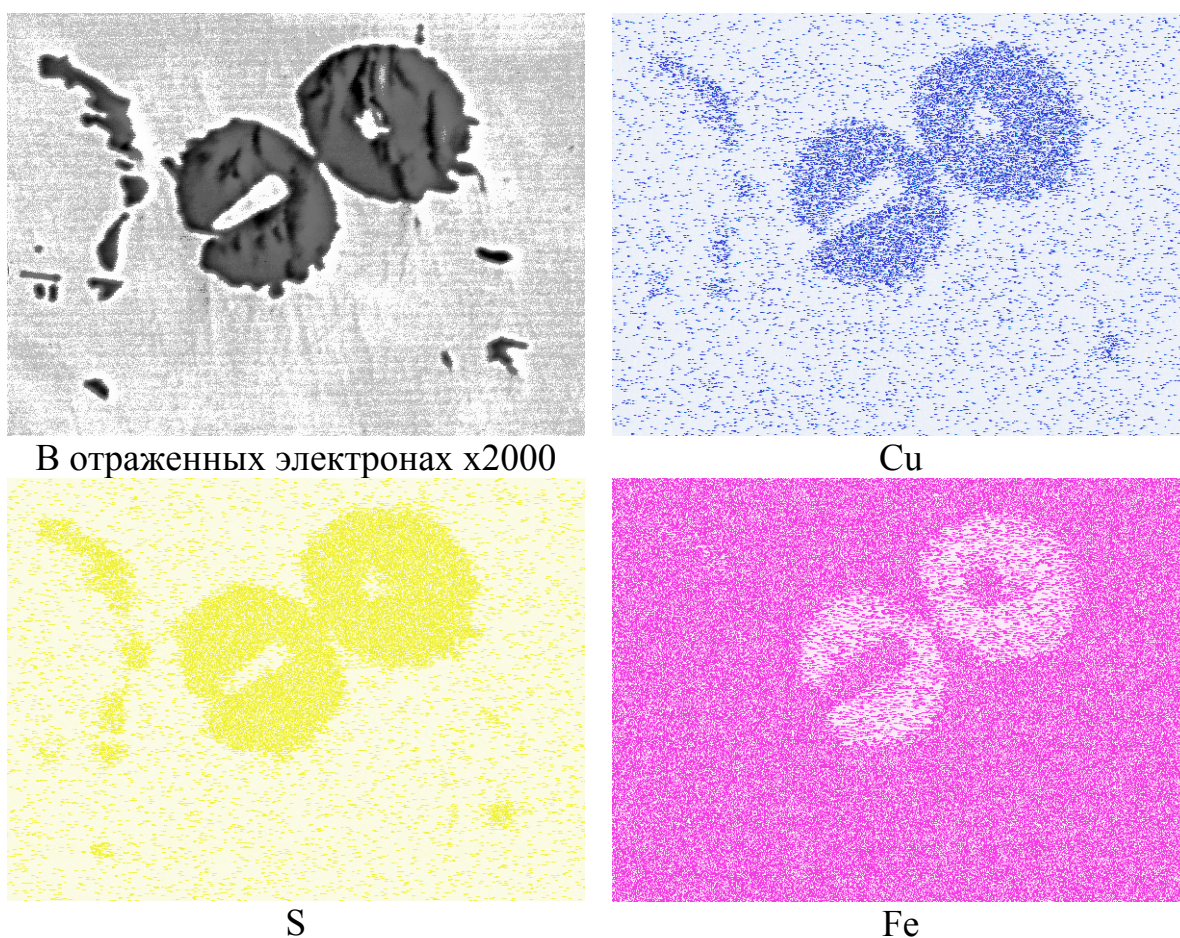


Рисунок 1 – Изображение сульфидного неметаллического включения в характеристическом излучении Cu, S, F

Полученные результаты свидетельствуют о реальной возможности создания эффективной промышленной технологии производства стали из лома, с повышенным содержанием растворенной меди.

Литература

1. Nilles, P. "Recycling and Virgin Materials in the Changing European Steel Industry", *Iron & Steelmaker* 1997, 4, 33-40.
2. Herman, J.; Leroy, V. "Influence of Residual Elements on Steel Processing and Mechanical Properties", *Iron & Steelmaker* 1996, 12, 35-43.
3. Wang, C.; Himara, J.; Nagasaka, T., Ban-Ya, S. "Phase Equilibrium of Liquid Fe-S-C Ternary System", *ISIJ International* 1991, Vol.31, 11, 1292-1299.
4. Wang, C.; Himara, J.; Nagasaka, T., Ban-Ya, S. "Copper Distribution between Molten FeS-Na₂S_{0.5} Flux and Carbon Saturated Iron Melt", *ISIJ International* 1991, Vol.31, 11, 1300-1308.
5. Wang, C.; Himara, J.; Nagasaka, T., Ban-Ya, S. "Copper Distribution between FeS-Alkaline or –Alkaline Earth Metal Sulfide Fluxes and Carbon Saturated Iron Melt", *ISIJ International* 1991, Vol.31, 11, 1309-1315.
6. Кацнельсон А.М., Кашин В.И., Сойфер Л.М. и др. "Исследование процесса удаления меди из расплава железа бессернистыми соединениями натрия". *Сталь*. 1988. № 3. С. 30-31.
7. Способ удаления меди из железоуглеродистого расплава. Патент RU 2268309. Костецкий Ю.В., Лифенко Н.Т., Троянский А.А. и др. Опубл. 20.01.2006 Бюл. №2