

УДК 669.162.267.642

А. М. ЗБОРЩИК*(д-р техн. наук, проф.),**В. В. КЛИМАНЧУК** (канд. техн. наук)**,**Н. Ф. АНИЩЕНКО***, Н. В. КОСОЛАП**, И. А. ЛУКЬЯНЕНКО**,
Д. В. ПРОСКУРЕНКО***

* - ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»,

** - ОАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича»,

*** - ОАО «Научно-производственное предприятие «Техмет»

МАГНИЙСОДЕРЖАЩАЯ ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА

Показано, что при десульфурации чугуна до содержания серы не более 0,005% магнийсодержащей порошковой проволокой значительно уменьшить интенсивность ресульфурации металла после обработки позволяет использование в качестве пассивирующей добавки в наполнителе проволоки высокоосновной смеси ИРС-2.

магний, порошковая проволока, десульфурация, чугун, кислородный конвертер

Основным способом внедоменной десульфурации чугуна в ОАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» (ММК им. Ильича) является обработка порошковой проволокой, наполнителем которой служит механическая смесь гранулированного магния и ставролитового концентрата в количествах 28 – 35 и 78 – 85 г/м [1,2]. Порошковая проволока такого состава разработана специалистами ОАО «Завод «Универсальное оборудование» (г. Донецк) и успешно применялась для десульфурации чугуна до остаточного содержания серы не более 0,010%.

В настоящее время для выплавки стали марок Х65, Х70, 10Г2ФБ и др. доменный цех ММК им. Ильича должен обеспечивать кислородно-конвертерный цех (ККЦ) передельным чугуном, содержание серы в котором не превышает 0,005%. При этом использование порошковой проволоки указанного выше состава не позволяет стабильно получать требуемое содержание серы в чугуне в миксерном отделении (МО) ККЦ. Поэтому в настоящее время ставилась задача изучить влияние ставролитового концентрата на эффективность десульфурации металла и скорректировать состав порошковой проволоки для глубокой десульфурации чугуна.

Входящий в состав наполнителя магнийсодержащей порошковой проволоки в качестве пассивирующей добавки ставролитовый концентрат

содержит, % мас.: 44,5 – 47,5 Al_2O_3 ; 26 – 29 SiO_2 ; 10 – 15 Fe_2O_3 ; 1 – 9 TiO_2 ; 0,3 – 1 CaO . Для гарантированного получения передельного чугуна с содержанием серы не более 0,005% при исходной ее концентрации 0,012 – 0,015% расход порошковой проволоки для обработки одного ковша обычно составляет 4500 м. При этом в ковш вносится 370 кг ставролитового концентрата, который может содержать до 176 кг Al_2O_3 , до 107 кг SiO_2 и до 55 кг Fe_2O_3 .

Введенный в металл оксид железа может участвовать в реакциях окисления наиболее активных по отношению к кислороду его компонентов, прежде всего магния. Такая возможность подтверждается сравнением остаточных концентраций магния в чугуне после обработки его инжектированием гранулированного магния и магнийсодержащей порошковой проволокой.

По данным работы [3] после продувки гранулированным магнием зависимость между остаточным содержанием магния в чугуне, концентрацией серы в нем и температурой металла описывается уравнением

$$[Mg] \cdot [S] = (0,0089t - 11,02) \cdot 10^{-4}, \quad (1)$$

где $[Mg]$ и $[S]$ – остаточные концентрации магния и серы, % мас.; t – температура чугуна, °С. Согласно уравнению (1) при температуре 1350°С и концентрации серы 0,004% остаточное содержание магния в металле должно составлять 0,025%.

При обработке чугуна порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата при содержании серы 0,003 – 0,005% остаточное содержание магния меняется в пределах 0,012 – 0,017%, в среднем составляя 0,0155%.

Оксиды алюминия и кремния поступают в ковшевой шлак, в результате чего основность и сульфидная емкость шлака уменьшаются.

Химический состав шлака в чугуновозных ковшах ММК им. Ильича меняется в широких пределах. В качестве примера в табл. 1 показаны результаты исследования химического состава и основности (CaO/SiO_2) шлаков в отдельных ковшах до начала и после обработки чугуна магнийсодержащей порошковой проволокой. Количество ковшевого шлака обычно составляет 5 – 10 кг/т чугуна.

В ходе работы нами проанализирована возможность использования современных методов расчета сульфидной емкости шлаков низкой основности для оценки распределения серы между чугуном и ковшевым шлаком [4]. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов

достигнуто при определении сульфидной емкости шлака по эмпирической формуле А.С. Венкатадри [5], которая связывает сульфидную шлаков (C_s) с величиной их основности (B), вычисленной по преобразованному соот

Таблица 1 – Результаты исследования химического состава и основности ковшевых шлаков

Номер выпуска	Номер ковша	Содержание компонентов, % мас. *							Основность шлака
		CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	$Fe_{общ}$	S	
6488	17	32,24	7,31	12,45	43,58	0,35	0,51	0,88	0,74
		21,02	15,7	19,47	34,93	0,28	2,34	1,68	0,60
101265	86	11,03	12,67	25,69	42,15	0,67	3,28	0,71	0,26
		11,18	16,54	24,73	37,86	0,66	4,61	0,66	0,30
101265	54	6,06	13,6	22,74	49,16	1,41	4,20	0,35	0,12
		2,25	20,88	30,14	37,87	1,02	4,32	0,32	0,06
101265	46	32,21	5,13	11,32	46,4	0,77	1,60	0,41	0,69
		16,86	17,42	22,38	36,23	0,34	2,38	1,05	0,47

* Числитель – до обработки чугуна магнием, знаменатель – после обработки

ношению Белла,

$$\lg C_s = -5,54 + 1,35B + 1,58 \cdot 10^{-3}(t - 1500), \quad (2)$$

$$B = \frac{(CaO) + 1,42(MnO) + 0,69(MgO)}{0,93(SiO_2) + 0,18(Al_2O_3)}, \quad (3)$$

где (CaO) , (MnO) , (MgO) , (SiO_2) и (Al_2O_3) – концентрации оксидов в шлаке, % мас.

Из табл. 1 видно, что при обработке чугуна порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата в ковшевом шлаке увеличивается содержание оксида алюминия, и уменьшаются концентрации оксидов кальция и кремния. Содержание оксида магния увеличивается в среднем на 7,94%, общее содержание железа в шлаке – на 1,02%. Концентрация серы в шлаках, исходная основность которых превышает 0,6, увеличивается в среднем на 0,72%.

С учетом приведенных выше сведений нами рассчитаны составы шлаков, которые образуются в чугуновозных ковшах после обработки металла порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата. При этом предполагали, что до десульфурации шлак имеет следующий химический состав, % мас.: 49,38 SiO_2 ; 1,97

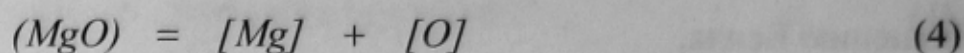
FeO ; 31,46 CaO ; 4,69 MgO ; 7,62 Al_2O_3 ; 2,87 MnO ; 0,55 S . Количество шлака в ковше до обработки принимали равным 10 (I), 7,5 (II) и 5 (III) кг/т чугуна. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Для шлаков, химический состав которых указан в табл. 2, по формулам (2) и (3) определяли значения сульфидной емкости, после чего рассчитывали концентрацию серы в чугуне в равновесии со шлаком ($[S]_p$).

Таблица 2 – Результаты расчета состава ковшевых шлаков и равновесной концентрации серы в чугуне

№№	Химический состав шлака, % мас.								$[S]_p$
	SiO_2	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	MnO	S	TiO_2	
I	41,62	3,28	22,05	12,63	17,29	1,94	1,27	2,05	0,011
II	40,63	3,28	20,39	12,63	19,66	1,79	1,27	2,51	0,013
III	39,07	3,28	17,76	12,63	23,39	1,55	1,27	3,26	0,015

В этих расчетах при оценке активности кислорода в чугуне содержание остаточного магния принимали равным 0,0155%. Константу равновесия реакции



согласно рекомендациям работы [6] рассчитывали по уравнению

$$\lg K = - \frac{22550}{T} + 6,54, \quad (5)$$

где T – температура, К.

Расчеты показывают, что фактическое содержание серы в чугуне после десульфурации во всех случаях в 2 – 3 раза меньше равновесного с ковшевым шлаком. Известно также, что ставролитовый концентрат уменьшает вязкость ковшевых шлаков [7]. Поэтому можно предполагать, что ввод магния в металл в смеси с ставролитовым концентратом создает термодинамические и кинетические предпосылки для ресульфурации чугуна при транспортировании его в миксерные отделения сталеплавильных цехов. При этом вероятность ресульфурации металла увеличивается при малом количестве шлака в ковшах, низкой его основности и высоких удельных расходах магния.

Приведенные выше выводы о характере влияния ставролитового концентрата на результаты десульфурации чугуна позволяли ожидать, что уменьшить интенсивность ресульфурации металла можно путем отказа от использования в качестве пассивирующей добавки в наполнителе порошковой проволоки ставролитового концентрата и замены его пассивирующей

щей добавкой высокой основности.

Сотрудниками Института черной металлургии МЧМ СССР (г. Днепропетровск) в отделении внедоменной десульфурации чугуна (ОДЧ) ККЦ комбината «Азовсталь» изучена возможность повышения основности ковшевого шлака с использованием присадок извести фракцией 0 – 10 мм и доломита фракцией 3 – 20 мм. Корректирующие шлак добавки загружали на поверхность шлака в ковше, после чего перед подачей магния металл и шлак перемешивали, продувая азотом. В этих исследованиях установлена низкая скорость растворения извести и доломита в ковшевых шлаках. При продувке расплава азотом и последующем вводе магния кусковые добавки фракцией более 5 мм не успевали растворяться в шлаке.

Поэтому в настоящем исследовании в качестве пассивирующей добавки в наполнителе порошковой проволоки была использована рафинирующая смесь ИРС-2 состава, % мас.: $\leq 3 C$; $53 - 60 CaO_{общ}$; $\leq 6 MgO$; $\leq 16 SiO_2$; $4 - 8 F$; $4 - 6 (Na_2O + K_2O)$; $10 - 18 Al_2O_3$; $\leq 0,5 S$; $\leq 1,5 P_2O_5$; $\leq 2 MnO$; $\leq 3 FeO$. Эта смесь представляет собой предварительно переплавленный материал, температура плавления которого не превышает $1300 - 1350^\circ C$. Предполагалось, что при вводе ее в металл в составе порошковой проволоки смесь будет поступать в шлак в жидком состоянии и быстро ассимилироваться в нем. Ниже проанализированы результаты опытно-промышленных исследований, проведенных в августе 2007 г. в ОДЧ доменного цеха ММК им. Ильича для проверки теоретически полученных выводов.

В ходе исследования для десульфурации чугуна была использована порошковая проволока со смесью гранулированного магния и ИРС-2 в количествах $0,035 - 0,040$ и $0,042 - 0,073$ кг/м. Подачу проволоки в металл согласно рекомендациям технологической инструкции по десульфурации чугуна в чугуновозных ковшах ТИ-227-Д-05-2004 вели со скоростью $2,0 - 2,4$ м/с. Температура чугуна перед обработкой изменялась в пределах $1370 - 1440^\circ C$. Одновременно обработку части ковшей проводили с использованием порошковой проволоки со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата. Эффективность десульфурации чугуна оценивали по результатам химического анализа проб металла, отобранных в ОДЧ до начала и после обработки, а также в МО ККЦ.

На основании результатов химического анализа проб, отобранных в ОДЧ до начала и после окончания десульфурации, нами проанализирована зависимость между средними за время обработки значениями степени использования магния для десульфурации чугуна ($\bar{\eta}_S$) и содержания серы в металле ($[S]$), а также зависимость степени десульфурации чугуна от

удельного расхода гранулированного магния. Численные значения $\bar{\eta}_S$ и $[\bar{S}]$ рассчитывали с использованием зависимостей, приведенных в работах [8,9]. Статистическую обработку данных опытно-промышленного исследования выполняли при помощи пакета прикладных программ «Statgraphics Plus 3.0».

При анализе результатов обработки металла порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ИРС-2 установлено, что из имеющихся в пакете «Statgraphics Plus 3.0» стандартных статистических моделей зависимость степени использования магния для десульфурации чугуна от концентрации серы в металле точнее других описывает модель «S-curve» вида

$$\bar{\eta}_S = \exp(-2,12987 - 0,00441161/[\bar{S}]) . \quad (6)$$

Сравнение результатов расчета по уравнению (6) с экспериментальными данными представлено на рис. 1а.

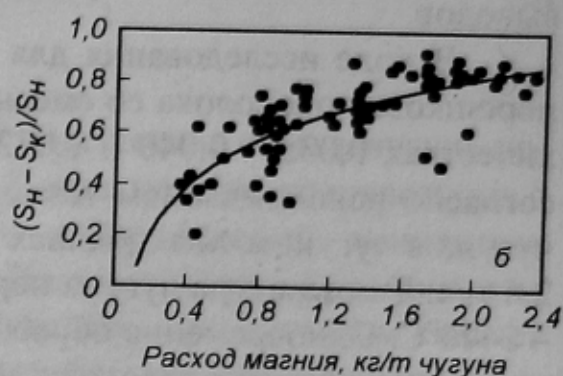
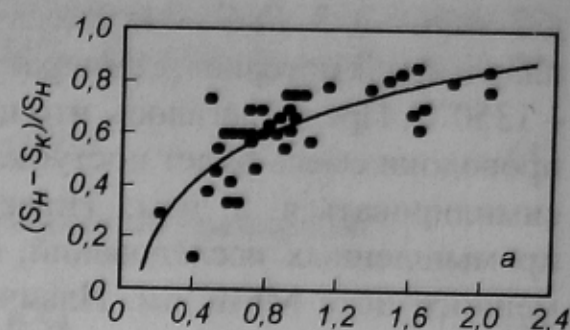
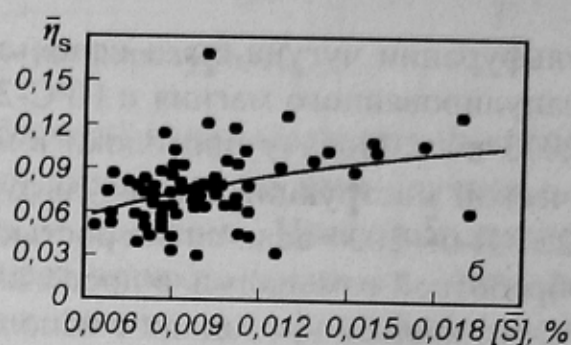
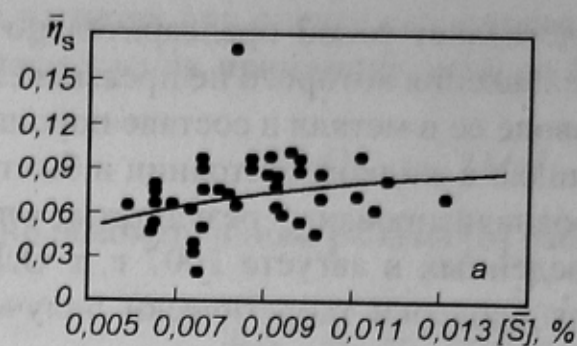


Рисунок 1 – Зависимость степени использования магния для десульфурации чугуна от концентрации серы в металле на основании результатов анализа проб, отобранных в ОДЧ до начала и после окончания обработки:

а – порошковая проволока со смесью гранулированного магния и ИРС-2; б – порошковая проволока со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата

Рисунок 2 – Зависимость степени десульфурации чугуна от удельного расхода магния на основании результатов анализа проб, отобранных в ОДЧ до начала и после окончания обработки:

а – порошковая проволока со смесью гранулированного магния и ИРС-2; б – порошковая проволока со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата

Зависимость степени десульфурации чугуна от удельного расхода магния точнее других описывает статистическая модель «Logarithmic-X» вида

$$(S_H - S_K)/S_H = 0,655344 + 0,26871 \cdot \ln q_{Mg}, \quad (7)$$

где S_H и S_K – исходное и конечное содержание серы в чугуне, %; q_{Mg} – расход гранулированного магния, кг/т чугуна. Результаты вычислений по уравнению (7) сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 2а.

При использовании порошковой проволоки со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата аналогичные зависимости описываются статистической моделью «Logarithmic-X» вида

$$\bar{\eta}_S = 0,265336 + 0,040977 \cdot \ln[\bar{S}], \quad (8)$$

$$(S_H - S_K)/S_H = 0,631364 + 0,263903 \cdot \ln q_{Mg}. \quad (9)$$

Результаты вычислений по уравнениям (8) и (9) сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 1б и рис. 2б.

Анализ данных на рис. 1 и рис. 2 показывает, что эффективность десульфурации чугуна магнийсодержащими порошковыми проволоками с ИРС-2 и ставролитовым концентратом практически одинакова. Максимальные различия между средними значениями степени десульфурации чугуна и степени использования магния для десульфурации металла не превышают погрешности, которая может быть допущена при определении этих величин в промышленных условиях. Это позволяет предполагать, что значительных потерь магния в результате непосредственного его взаимодействия с компонентами ставролитового концентрата не происходит.

В ходе исследования было проконтролировано изменение концентрации серы в чугуне за время транспортирования из ОДЧ в МО ККЦ.

При использовании порошковой проволоки со смесью гранулированного магния и ИРС-2 лишь в 2 ковшах из 40 отмечена ресульфурация чугуна при транспортировании в миксерное отделение ККЦ с 0,005 до 0,007%. Для остальных 38 ковшей содержание серы в чугуне при сливе его в миксер находилось в пределах 0,003 – 0,005%.

Порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата было обработано 67 ковшей. Ресульфурация металла после обработки наблюдалась в 30 ковшах. При этом в 27 случаях содержание серы в сливаемом в миксер чугуне оказалось выше 0,005%.

На основании результатов химического анализа проб, отобранных в ОДЧ до начала обработки и через 30 – 60 минут после ее окончания в МО

ККЦ, нами проаналізовано вплив наповнювача порошкової проволоки на ефективність десульфурати чугуна на участку «ОДЧ – МО ККЦ». Результати цього дослідження представлені на рис. 3.

При використанні порошкової проволоки, що містить в якості пасивуючої добавки ИРС-2, залежність ступені десульфурати чугуна на участку «ОДЧ – МО ККЦ» від удельного расхода гранульованого магнію точніше інших описує статистична модель «Logarithmic-X» виду

$$(S_H - S_K) / S_H = 0,705887 + 0,130282 \cdot \ln q_{Mg} \quad (10)$$

При використанні порошкової проволоки со ставролітовим концентратом аналогічну залежність точніше інших описує статистична модель «Logistic» виду

$$(S_H - S_K) / S_H = \frac{\exp(-0,296241 + 0,790907 q_{Mg})}{1 + \exp(-0,296241 + 0,790907 q_{Mg})} \quad (11)$$

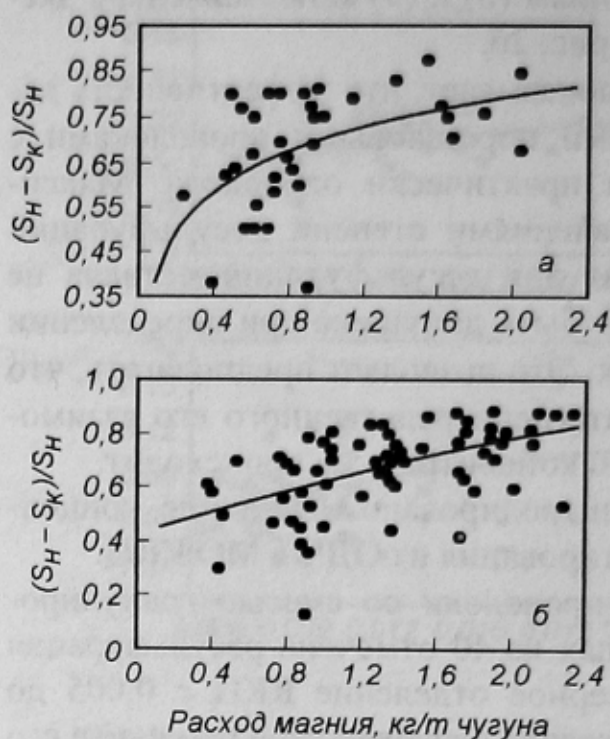


Рисунок 3 - Залежність ступені десульфурати чугуна від удельного расхода магнію на основі результатів аналізу проб, отобранних в ОДЧ до початку обробки і в МО ККЦ:

а – порошкова проволока со смішю гранульованого магнію і ИРС-2; б – порошкова проволока со смішю гранульованого магнію і ставролітового концентрата

Аналіз даних на рис. 3 показує, що при необхідності забезпечувати ККЦ передельним чугуном з концентрацією сери не більше 0,005%

использование в качестве пассивирующей добавки в наполнителе порошковой проволоки смеси ИРС-2 взамен ставролитового концентрата позволяет существенно уменьшить удельный расход магния на обработку. Например, при исходном содержании серы 0,020% для получения в миксерном отделении ККЦ чугуна с концентрацией серы 0,005% средние расходы гранулированного магния при использовании магнийсодержащих порошковых проволок с ИРС-2 и ставролитовым концентратом должны составлять соответственно 1,4 и 1,77 кг/т чугуна.

Результаты описанного выше исследования дают основания для следующих основных выводов.

При десульфурации передельного чугуна до остаточного содержания серы не более 0,005% магнийсодержащие порошковые проволоки с высокоосновной смесью ИРС-2 и ставролитовым концентратом обеспечивают практически равную эффективность обработки. Это позволяет утверждать, что значительных потерь магния в результате непосредственного взаимодействия его с компонентами ставролитового концентрата не происходит.

Получили экспериментальное подтверждение теоретические выводы о том, что при глубокой десульфурации чугуна порошковой проволокой со смесью гранулированного магния и ставролитового концентрата высока вероятность ресульфурации металла при доставке его в МО сталеплавильных цехов.

Показано, что при десульфурации чугуна до содержания серы не более 0,005% магнийсодержащей порошковой проволокой значительно уменьшить интенсивность ресульфурации металла после обработки позволяет использование в качестве пассивирующей добавки в наполнителе проволоки высокоосновной смеси ИРС-2.

Состав порошковой проволоки со смесью гранулированного магния и ИРС-2 защищен патентом Украины на изобретение [10].

Список литературы

1. Анализ результатов десульфурации чугуна магниевой порошковой проволокой / А.М. Зборщик, Н.В. Косолап, И.А. Лукьяненко и др. // Сталь. – 2006. – №1. – С.21–24.
2. Внедоменная десульфурация чугуна в ОАО «ММК им. Ильича» / Е.А. Царицын, В.В. Климанчук, А.М. Зборщик и др. // Сталь. – 2007. – №1. – С.14–16.
3. Взаимосвязь концентраций серы и магния в чугуне при внепечном рафинировании / А.Ф. Шевченко, А.В. Зотов, Б.В. Двоскин и др. // Теория и практика металлургии. – 1999. – №4. – С.35–37.
4. Термодинамическая оценка распределения серы между шлаком и металлом в чугуновозных ковшах. / А.М. Зборщик, В.В. Климанчук, Н.В. Косолап, Д.В. Проскуренко // Наукові праці ДонНТУ. Металургія. Випуск 9 (122). / Редкол.: Башков Є.О. (голова) та інші. – Донецьк: ДонНТУ, 2007. – С. 47–52.

5. Венкатадри А.С., Шринивасан К.Р., Гупта С.К. Оценка сульфидных емкостей комплексных шлаков с низким содержанием оксидов железа из распределения серы между шлаком и металлом // Инжекционная металлургия '86: Труды конференции. / Пер. с англ. под ред. Кудрина В.А. – М.: Металлургия, 1990. – С.319–328.
6. Михайлов Г.Г. Влияние магния на фазовые превращения в жидкой стали // Электротехнология. – 2004. – №5. – С.11–18.
7. Кисиленко В.В., Бать С.Ю., Онищук В.П. Использование порошковой проволоки с различными наполнителями для внепечной десульфурации чугуна // Труды восьмого конгресса сталеплавильщиков (г. Нижний Тагил, 18 – 22 октября 2004 г.). – М.: ОАО «Черметинформация», 2005. – С.436–440.
8. Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок. / А.М. Зборщик, В.А. Курганов, Ю.Б. Бычков и др. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.
9. Зборщик А.М. Анализ термодинамики и кинетики десульфурации чугуна магнием. // Сталь. – 2001. – № 7. – С. 17-20.
10. Патент на винахід № 79191 Україна, МПК (2006) C21C 1/02. Порошковий дріт для позадоменної десульфуратії чавуну. / Бойко В.С., Климанчук В.В., Косолап М.В. та ін. – 4 с.

Надійшла до редколегії 01.03.2009.

О. М. ЗБОРЩИК*,
В. В. КЛИМАНЧУК**,
Н. Ф. АНИЩЕНКО***,
Н. В. КОСОЛАП**,
І. А. ЛУК'ЯНЕНКО**,
Д. В. ПРОСКУРЕНКО*

* - ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»,

** - ВАТ «Маріупольський металургійний комбінат ім. Ілліча»,

*** - ВАТ «Науково-виробниче підприємство «Техмет»

Магнійвміщуючий порошковий дріт для глибокої десульфуратії чавуну. Показано, що при десульфуратії чавуну до вмісту сірки не більше 0,005% магнійвміщуючим порошковим дротом значно знизити інтенсивність ресульфуратії металу після обробки дозволяє використання в якості пасивуючої добавки в наповнювачі дроту високоосновної суміші ІРС-2.

магній, порошковий дріт, десульфуратія, кисневий конвертер

A. M. ZBORSCHIK*,
V. V. KLIMANCHUK**,
N. F. ANISCHENKO***,
N. V. KOSOLAP**,
I. A. LUKYANENKO**,
D. V. PROSKURENKO*

* - SHSI «SHSI «Donetsk National Technical University»,

** - Mariupolsky Metallurgicheskyy Kombinat im. Illycha,

*** - NPO «Techmet»

The Magnesium Wire for Deep Iron Desulphurization. This article presents magnesium wire with mixture IRS-2 for deep iron desulphurization.

magnesium, magnesium wire, desulphurization

© А. М. Зборщик, В.В. Климанчук,
 Н. Ф. Анищенко, Н. В. Косолап,
 И. А. Лукьяненко,
 Д. В. Проскуренко, 2009