

ввода по технологии изменялась в пределах 1,5–2,2 м/с. Продувка расплава после обработки не осуществлялась.

За период октябрь 1996 — июнь 1997 г. обработано 250000 т чугуна. В массовом производстве обеспечивается стабильность десульфурации на уровне 60–68% при удельном расходе магния 0,608–0,762 кг/т.

В 86,7%-ых случаях было обеспечено содержание конечной серы не более 0,010%. При этом в соответствии с намеченной программой в 20% обработанных ковшей содержание серы было до 0,003%. Характерно, что в январе и феврале месяце при обработке 381 из 403 ковшей в 86% случаев обеспечена степень десульфурации 71,1% при удельном расходе магния 0,577 кг/т, с конечным содержанием серы до 0,010% в том числе 30% с содержанием серы до 0,003%. Стабильная, запланированная эффективность используемой технологии обеспечивала возможность накопления в одном из миксеров чугуна с содержанием серы до 0,006% для обеспечения серийной разливки стали на МНЛЗ.

Затраты на десульфурацию чугуна зависят от конкретных условий и поставленной задачи. В основном они определяются, в рассматриваемом случае, расходом и стоимостью порошковой проволоки с соответствующим наполнителем. Исходя из опыта десульфурации чугуна порошковой проволокой со смесью гранулированного магния (35 г/п.м.) и обожжённого доломита (60 г/п.м.), производства завода «Универсальное оборудование», затраты на удаление 0,020% серы в зависимости от её содержания в чугуне могут составлять 4,5–7,5 долл./т.

Доход от использования этой технологии определяется как часть дохода от реализации соответствующей продукции с высоким качеством по требованию заказчика. Например, при осуществлении комплексной технологии производства штрипса для труб большого диаметра, доход от использования технологии десульфурации чугуна порошковой проволокой с магнием прогнозируется в 9–10 долл/т.

В результате внедрения внепечной обработки чугуна порошковой проволокой с дополнительными элементами жесткости и комплексным наполнителем, снижающим интенсивность парообразования, обеспечивается возможность наполнения в миксере чугуна с содержанием серы до 0,006% и последующее производство штрипса для труб большого диаметра.

Список литературы

1. Воронова Н.В. Десульфурация чугуна магнием/М. Металлургия. 1980. — 238 с.
2. Внепечная обработка чугуна магнием содержащими реагентами/ А.Ю. Никулин, Б.А. Никифоров, В.Ф. Сарычев и др.//Сталь. 1993. № 9 — С.18–21.

© Дюдкин Д.А., Онищук В.П., Ковалев А.Г., 1999.

РАФИНИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ ОТ МЕДИ

ТРОЯНСКИЙ А.А., КОСТЕЦКИЙ Ю.В., САМБОРСКИЙ М.В. (ДОНГТУ)

Описаны результаты экспериментов по рафинированию железуглеродистых расплавов сульфидными флюсами. Показана возможность рафинирования железуглеродистых расплавов от меди с использованием шлакообразующих смесей на основе соды и серы.

От других примесей цветных металлов в стали медь отличается сравнительно высокой концентрацией. Как правило, стандарты ограничивают ее на уровне 0,2–0,3%. Превышение его вызывает заметное снижение качества металла.

Медь попадает в сталь с шихтой. Ее вносят практически все материалы, составляющие металлическую часть завалки (таблица 1) [1]. Однако реальный контроль за содержанием меди осуществляется только для металлолома.

Таблица 1 - Загрязненность шихтовых материалов медью

Вид материала:	Содержание меди, %
Стружка	0,23–0,58
Амортизационный лом и пакеты	0,14–0,42
Оборотный тяжеловесный лом	0,07–0,10
Оборотный сборный лом (скрап, литники, прибыль)	0,16–0,18
Ферросплавы	до 1,2
Вторичный алюминий	3

Главной особенностью меди как примеси является то, что она практически не удаляется в процессе выплавки и внепечной обработки стали. Это объясняется существенно меньшим, чем у железа сродством к кислороду в условиях сталеплавильного процесса. Невозможность удаления меди из стали с помощью традиционных методов рафинирования, ведет к ее накоплению в скрапе и соответственно ограничению ресурсов лома, пригодного для производства высококачественных сталей.

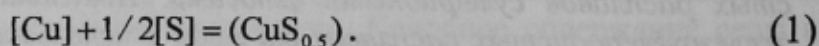
Сортировка и сепарация лома при переработке позволяет в определенной степени снизить темп накопления меди в готовой продукции. Например, при порезке металлолома на куски 300×300 мм вместо 600×600 мм и дальнейшей его очистке в сортировочном барабане с помощью электромагнитного сепаратора, извлечение меди увеличивается в 1,5–2 раза. Кроме того, нейтрализацию вредного влияния меди можно, в определенной степени, осуществить присадками таких элементов как никель, молибден [2]. Вводить их необходимо в количестве, близком к содержанию меди в металле. Положительное влияние также оказывают присадки редкоземельных металлов.

Однако эти методы в принципе не решают проблему удаления меди. В связи с этим, несмотря на очевидные трудности, ведется поиск эффективных способов рафинирования железуглеродистых расплавов от меди. Можно выделить следующие направления решения данной проблемы:

- фильтрация расплава;
- удаление меди из расплава в газовую фазу (испарение в вакууме, обработка газовыми смесями);
- рафинирование металлического расплава специальными шлаками;

Метод рафинирования железуглеродистых расплавов от меди сульфидными флюсами рассматривается как наиболее интересный с точки зрения промышленного использования. Он базируется на том, что медь обладает большим сродством к сере, а в системе Fe-C-S существует интервал несмешиваемости между жидким сульфидом железа и железуглеродистым расплавом.

При взаимодействии расплава с сульфидными флюсами реакцию удаления меди из металла можно представить в виде:



Выражение для константы равновесия этой реакции запишется следующим образом:

$$K = \frac{a_{(\text{CuS}_{0,5})}}{a_{[\text{Cu}]}a_{[\text{S}]}^{1/2}} = \frac{\gamma_{(\text{CuS}_{0,5})}X_{(\text{CuS}_{0,5})}}{\gamma_{[\text{Cu}]}X_{[\text{Cu}]}a_{[\text{S}]}^{1/2}}, \quad (2)$$

где a_i — активность соединения i ; γ_i — коэффициент активности соединения i ; X_i — мольная доля соединения i .

Отсюда, после преобразований получим выражение для коэффициента распределения меди между металлом и шлаком:

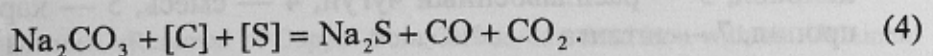
$$L_{\text{Cu}} = \frac{(\% \text{Cu})}{[\% \text{Cu}]} = C \cdot K \cdot \frac{\gamma_{[\text{Cu}]}}{\gamma_{(\text{CuS}_{0,5})}} a_{[\text{S}]}^{1/2}, \quad (3)$$

где C — коэффициент, учитывающий переход от мольных долей к массовым процентам. Анализ выражения (3) показывает, что увеличению значения коэффициента распределения способствует увеличение активности серы и коэффициента активности меди в металле.

Исследования [3] показали, что коэффициент распределения меди между насыщенным углеродом железом и жидким FeS равен примерно 9 при температуре 1400°C и концентрации серы в металле 1,9%. Добавка Na₂S к FeS приводит к увеличению коэффициента распределения. Максимальное значение $L_{\text{Cu}}=24$ наблюдали при мольной доле сульфида натрия в шлаке 0,4 и более. Кроме того присадки сульфида натрия обеспечили снижение концентрации серы в металле с 1,9% при $X_{\text{NaS}}=0$ до 0,04% при $X_{\text{NaS}}=0,8$.

Аналогично влияют на величину L_{Cu} присадки к FeS сульфидов других щелочных и щелочноземельных металлов (рисунок 1) [4]. Были зафиксированы следующие максимальные значения коэффициента распределения 30, 20, 22 и 19 для шлаков FeS-LiS_{0,5}, FeS-KS_{0,5}, FeS-SrS_{0,5} и FeS-BaS соответственно. Присадки сульфидов Mg и Ca существенного влияния на величину L_{Cu} не оказали из-за их ограниченной растворимости в жидком FeS. А. Кохен и М. Блэндер установили [5], что добавки сульфида алюминия также позволяют поднять коэффициент распределения до 30.

Таким образом, лабораторные эксперименты показывают возможность рафинирования металла сульфидными шлаками. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о достаточно успешном применении сульфидных шлаков для рафинирования чугуна или стали в промышленных условиях. В работе [6] описаны эксперименты по рафинированию передельного чугуна от меди безсернистыми соединениями натрия, в том числе эксперименты с использованием соды в опытно-промышленных условиях. Передельный чугун, содержащий 0,21–0,5% серы и 0,23–0,38% меди, выпускали из электропечи на соду, предварительно загруженную на дно разливочного ковша. При взаимодействии соды с жидким металлом происходило образование сульфида натрия по реакции:



После обработки наблюдалось снижение концентрации меди в металле на 0,03%. Однако, результаты отличались нестабильностью, что можно объяснить характером взаимодействия соды с расплавом. Значительное газовыделение в ходе обработки ведет к неконтролируемым потерям реагентов в газовую фазу.

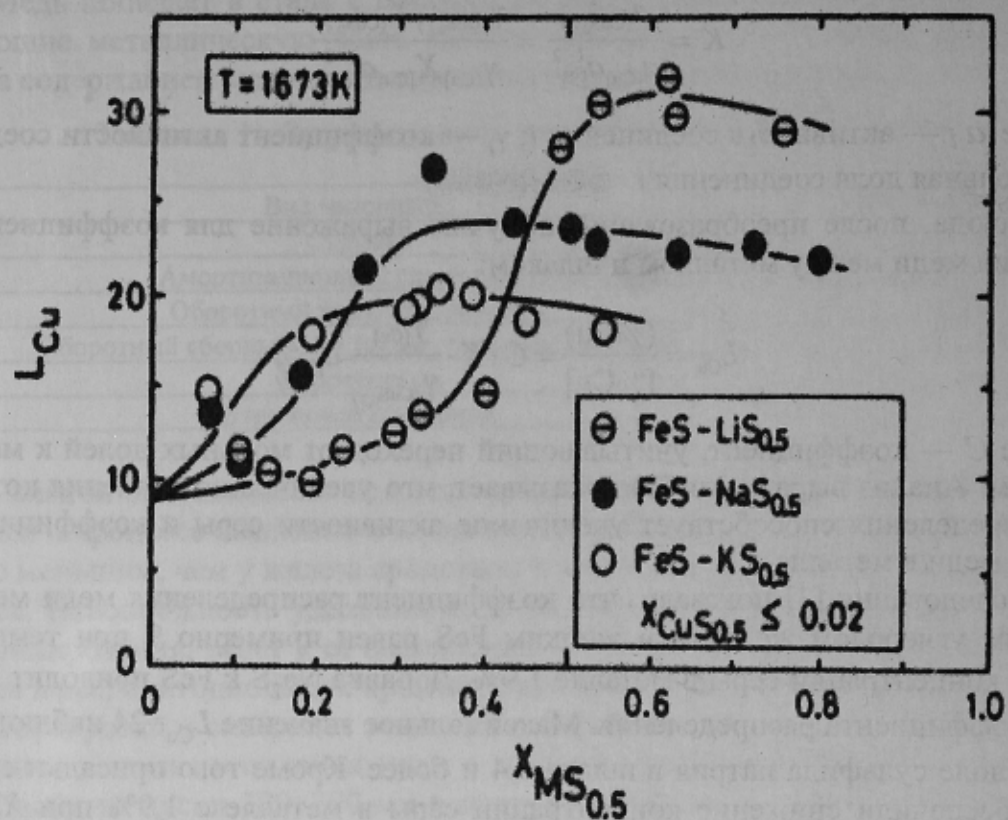


Рисунок 1 - Влияние сульфидов щелочных металлов $MS_{0.5}$ на L_{Cu} в шлаках $FeS - MS_{0.5}$

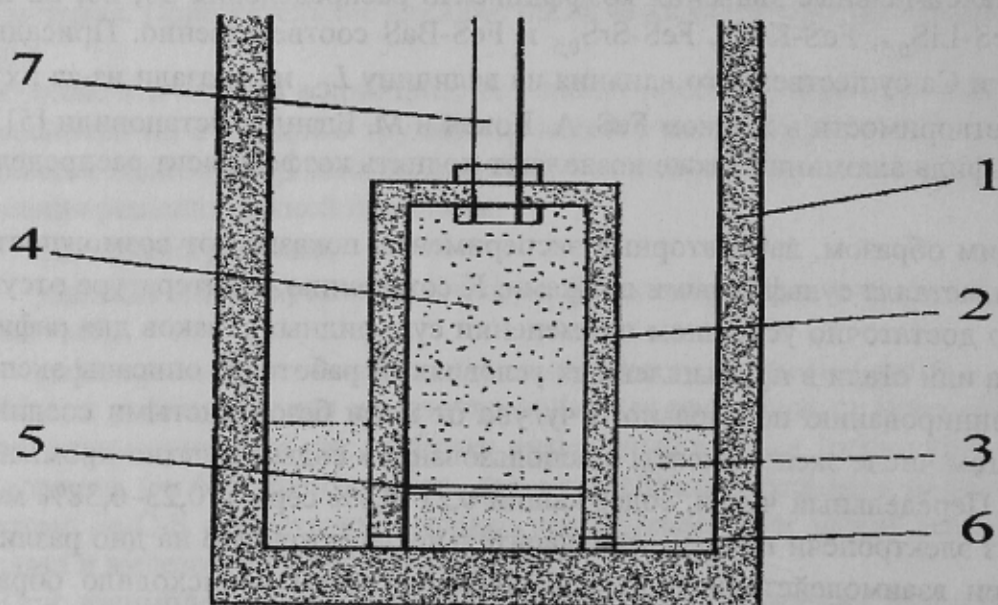


Рисунок 2 - Схема лабораторной установки; 1 — графитовый тигель, 2 — колокол, 3 — расплавленный чугун, 4 — смесь, 5 — картонное кольцо, 6 — пропил, 7 — штанга

Для решения этой проблемы был разработан и опробован в лабораторных условиях метод ввода смесей, позволяющий свести к минимуму такого рода потери и

повысить эффективность обработки. При этом смеси предлагается вводить в металл в графитовом колоколе.

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 2. Было проведено две серии опытов. В первой для обработки использовали соду, а во второй — смесь соды, серы и углерода в пропорции $C:Na_2CO_3:S=1:8,83:10,6$.

В опытах 500 г чугуна расплавляли в печи Таммана и нагревали до $1400^{\circ}C$. Затем погружали колокол со смесью в расплав. Масса порции смеси составляла 33,5г. После пятиминутной выдержки отбирали пробу металла.

В опытах с содой снижения концентрации меди после обработки зафиксировано не было, что связано с малым начальным содержанием серы в металле (0,062%). Во второй серии опытов после обработки концентрация меди в металле уменьшалась на 0,04–0,08% (таблица 2).

Таблица 2 - Химический анализ чугуна до и после обработки

№ опыта	Состав металла, %						ΔCu , %
	C	Mn	Si	S	P	Cu	
Исходный состав	4,13	0,53	2,48	0,100	0,080	0,53	
1	4,05	0,12	2,10	0,70	0,105	0,49	0,04
2	3,95	0,12	2,08	0,65	0,106	0,45	0,08
3	4,0	0,25	2,01	0,60	0,065	0,47	0,06
4	4,0	0,16	2,01	0,70	0,065	0,48	0,05

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что предложенный метод ввода рафинирующей смеси обеспечивает хорошую стабильность результатов обработки. В тоже время необходимо оптимизировать состав смеси с целью повышения эффективности рафинирования.

Таким образом, данные лабораторных экспериментов показывают возможность создания технологии, обеспечивающей достаточно эффективное рафинирование железуглеродистых расплавов от меди с использованием более дешевых, в сравнении с сульфидными, шлакообразующих смесей на основе соды и серы.

Список литературы

1. Кудрин В.А. «Перспективные способы удаления примесей цветных металлов из железуглеродистых расплавов». I конгресс. 1993. С. 130–132.
2. Чистые и сверхчистые металлы /В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тахвинский, В.М. Амоненко. — М.: Metallurgia, 1965. — 263 с.
3. С. Wang, J. Hiram, T. Nagasaka and S. Ban-ya. «Copper Distribution between Molten FeS— $NaSO_{0,5}$ Flux and Carbon Saturated Iron Melt» ISIJ Int., 1991, vol. 31, № 11, pp. 1300–1308.
4. С. Wang, T. Nagasaka M. Hino and S. Ban-ya. «Copper Distribution between FeS — Alkaline or — Alkaline Earth Metal Sulfide Fluxes and Carbon Saturated Iron Melt.» ISIJ Int., 1991, vol. 31, № 11, pp. 1309–1315.
5. A. Cohen and M. Blander. «Removal of Copper from Carbon-Saturated Iron with an Aluminum Sulfide/Ferrous Sulfide Flux.» Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, vol.29B, № 2.
6. Кацнельсон А.М., Кашин В.И., Соيفер Л.М. и др. «Исследование процесса удаления меди из расплава железа бессернистыми соединениями натрия» Сталь. 1988. № 3. С. 30–31.

© Троянский А.А., Костецкий Ю.В., Самборский М.В., 1999.