

7. Nakonechny Y.A. Influence of surface activity of sulfur on desulfurization metal manganese / Y.A. Nakonechny, V.N. Urtsev, R.V. Sunaikov // Stall. – 2011. – №7. – P. 31-35. (Rus.)
8. Kharlashin P.S. Arsenic in metallurgical fusions, processes, technologies / P.S. Kharlashin. – К.: Vysshaya shkola. – 2007. – 538 p. (Ukr.)

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 23.04.2014

УДК 669.02.09:669.015

© Бурлаков В.И.\*

### К ВОПРОСУ О ДЕСУЛЬФУРАЦИИ НА АКП НИЗКОКРЕМНИСТОЙ КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ, РАСКИСЛЕННОЙ АЛЮМИНИЕМ

*В статье показаны проблемы при производстве низкокремнистой стали и представлены пути решения некоторых проблем.*

**Ключевые слова:** *оптическая основность, десульфурация, низкокремнистая сталь, количество алюминия, высокоосновный шлак, сульфидной емкости шлака, кислородный потенциал, сталеразливочный ковш, конвертерный шлак, коэффициент распределения серы.*

**Бурлаков В.И.** *До питання про десульфурацію на АКП низькокремнистої конвертерної сталі, що розкислюється алюмінієм. У статті показані проблеми при виробництві низькокремнистої сталі і представлені шляхи вирішення деяких проблем.*

**Ключові слова:** *оптична основність, десульфурация, низькокремниста сталь, кількість алюмінію, високоосновний шлак, сульфідна ємність шлаку, кисневий потенціал, сталерозливальний ківш, конвертерний шлак, коефіцієнт розподілу сірки.*

**V.I. Burlakov.** *On the question about desulphurization on ASS of low-silicon converter steel, desoxy an aluminium. In the article problems are shown at the production of low-silicon steel and the ways of decision of some problems are presented.*

**Keywords:** *optical basicity, low-silicon steel, amount of aluminium, high-basic slag, to the sulfide capacity of slag, oxygen potential, steel teeming ladle, converter slag, coefficient of distributing of sulphur.*

**Постановка проблемы.** Производство низкокремнистой стали и её десульфурация является актуальной задачей металлургии.

**Анализ последних исследований и публикаций.** При производстве низкокремнистой стали с массовой долей кремния в ней не более 0,05% возникает проблема, связанная с низкой степенью десульфурации металла, невозможностью глобуляризации сульфидных неметаллических включений. Это вызывает высокую анизотропию свойств металла.

Указанную проблему следует решать при помощи повышения степени десульфурации низкокремнистой стали.

Этой проблеме посвящены работы многих авторов. Таких как - С.М. Чумаков, А.Ф. Каблуковский, С.И. Ябуров, А.Н. Никулин [1], С.Г. Мельник [2], Е.А. Казачков, А.М. Зборщик, П.С. Харлашин [3], В.А. Кудрин [4].

**Цель статьи** – определить пути решения проблемы, связанной с десульфурацией низкокремнистой марки стали.

**Изложение основного материала.** Одной из важных задач производства низкокремни-

\* канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

стой стали является получение достаточно низкого содержания серы, которая существенно ухудшает пластичность металла и его свариваемость. Однако возможность десульфурации стали в процессе конвертерной плавки под окислительным шлаком весьма ограничена. Поэтому вопросы десульфурации, с учетом допустимого для стали данного назначения содержания серы, должны решаться обработкой металла в ковше. При этом следует учитывать, что такая десульфурация возможна как обработкой чугуна перед сливом его в конвертер, так и обработкой стали в ковше-печи. Первый из этих методов обусловлен высокой активностью серы в чугуне вследствие увеличения коэффициента ее активности в присутствии углерода и кремния ( $f_s > 3$ ). Второй метод - высокой десульфурующей способностью шлака или кальция. Выбор метода зависит от технико-экономических условий на конкретном предприятии. Десульфурацию чугуна рационально использовать при наличии лома с низким содержанием серы или работе с металлизированными окатышами. При отсутствии такого лома следует производить десульфурацию стали. При необходимости получения особо низкого содержания серы приходится, подчас, применять десульфурацию как чугуна, так и стали.

Проблемным вопросом производства стали низкокремнистой стали является раскисление. Связано это с тем, что один из наиболее применяемых раскислителей спокойной стали кремний ухудшает пластические свойства металла, вызывая образование дефектов при холодной прокатке. Поэтому основным раскислителем для этой группы сталей является алюминий, либо алюминий в сочетании с кальцием.

Количество алюминия, расходуемого на раскисление ( $q_p$ , кг/т) определяется из следующего уравнения:

$$q_p = 11,25(a_{[O]н} / f_{[O]н} - a_{[O]к} / f_{[O]к}), \quad (1)$$

где  $a_{[O]н}$  – активность кислорода до раскисления, определяемая по измерению Э.д.с. и температуры;  $a_{[O]к}$  – активность кислорода после раскисления.

Известно, что количество алюминия, пошедшее на легирование ( $q_l$ , кг/т) пропорционально его общему содержанию в стали после обработки в ковше:

$$q_l = 10[\%AL]. \quad (2)$$

Остальное количество алюминия ( $q_y$ , кг/т), расходуемое на взаимодействие со шлаком, атмосферой и футеровкой ковша, составляет:

$$q_y = 0,132a_{[O]н} h_{шл}(1-5,7[C]) + 1,88 \cdot 10^{-3} \cdot I_{Ar} \cdot \tau_{Ar} - 0,777. \quad (3)$$

Учитывая, что общий расход алюминия равен сумме  $q_l$ ,  $q_p$  и  $q_y$ , и объединяя уравнения (1), (2) и (3), получим выражение для удельного расхода алюминия на плавку (кг/т):

$$q = 3,09(a_{[O]н}/f_{[O]н} - a_{[O]к}) + 0,091 a_{[O]н} h_{шл}(1-5,7[C]) + 7,79 \cdot 10^{-3} I_{Ar} \cdot \tau_{Ar} + 6,74[Al] + 1,041. \quad (4)$$

Окончательные значения коэффициентов при изменяемых параметрах в этом уравнении были получены путём стандартного регрессионного анализа результатов опытных плавки, что позволило статистически учесть действие других технологических факторов.

Расход алюминия на плавку (кг):

$$G_{Al} = qG_{ст}. \quad (5)$$

$G_{ст}$  – масса жидкой стали в ковше, тн.

Для прогноза содержания алюминия в стали после раскисления, усреднительной продувки и выдержки получили зависимость:

$$[Al] = 0,0533q - 0,37a_{[O]н}/f_{[O]н} - a_{[O]к}/f_{[O]к} - 4,97 \cdot 10^{-3} a_{[O]н} h_{шл}(1-5,7[C]) - 1,58 \cdot 10^{-3} I_{Ar} \tau_{Ar} + 0,017, \quad (6)$$

где  $q$  – расход алюминия на плавку, кг/т.

Таким образом, предложенные уравнения позволяют рассчитать теоретически необходимое количество алюминия для раскисления при остаточной концентрации его в стали 0,03-0,04% с целью обеспечения штампуемости холоднокатаных листов. Для обеспечения достижения равновесия в системе FeO- $Al_2O_3$  и обеспечения оптимальной остаточной концентрации алюминия необходимо 0,650-0,750 кг/т расплава.

При производстве низкокремнистой стали с массовой долей кремния в ней не более 0,05% возникает проблема, связанная с низкой степенью десульфурации металла, невозможностью глобуляризации сульфидных неметаллических включений. Это вызывает низкий уровень пластичности и ударной вязкости проката в поперечном направлении, т.е. высокую анизотропию свойств металла. Поэтому указанную проблему можно условно разделить на две:

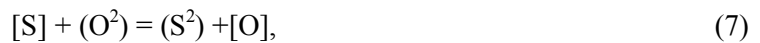
– предотвращение насыщения металла кремнием на участке от выпуск металла из плавильного агрегата до его разливки;

– повышение степени десульфурации низкокремнистой стали.

Второе требование продиктовано тем обстоятельством, что при достижении высокой степени десульфурации низкокремнистой стали с массовой долей кремния не более 0,05% и содержания серы в металле не более 0,010% происходит глобуляризация сульфидных включений за счет перевода их в малодеформируемые при прокатке сульфиды и окисульфиды кальция, а также трансформация твердых включений глинозема в жидкие алюминаты, которые легко всплывают и ассимилируются шлаком, устраняя возможность зарастания отверстий разливочных стаканов скоплениями твердых включений глинозема. Частичное решение этой проблемы предлагается в работах [1-3].

В настоящее время сформировалось представление о механизме десульфурации чугуна и стали, основанное на многочисленных исследованиях распределения серы между оксидным и металлическим расплавами. Для эффективной десульфурации, как показывают исследования, необходим высокоосновный шлак, высокая температура и низкая окисленность шлака.

Десульфурация металлического расплава шлаковой фазой может быть рассмотрена на основании реакции (7), для которой константа равновесия имеет следующее выражение (8):



$$\lg K_{PT} = a_S^{2-} \times a_O / a_S \times a_{O_2}, \quad (8)$$

где  $a_O, a_S$  – активность кислорода и серы в жидком железе, соответственно;  $a_S^{2-}, a_{O_2}^{2-}$  – активность ионов кислорода и серы в шлаке, соответственно.

Коэффициент распределения серы между металлом и шлаком задается выражением (9) в соответствии с реакцией (7):

$$L_s = (\%S) / [\%S] = K_{PT} \times a_S^{2-} \times f_s / a_O \times f_S^{2-}, \quad (9)$$

где  $f_s, f_S^{2-}$  – коэффициент активности в железе и шлаке соответственно.

Так как значения  $K_{PT}, a_S^{2-}, f_S^{2-}$  не могут быть определены экспериментально, сульфидная емкость шлака в виде выражения (11), полученного для реакции (10), используется для исследования серопоглотительной способности шлака из металла



$$C_s = (\%S) \times (P_{O_2} / P_S)^{1/2} = K_{PT} \times a_S^{2-} / f_S^{2-}, \quad (11)$$

где  $P_{O_2}, P_S$  – парциальное давление кислорода и серы, в атм;  $K_P$  – константа равновесия реакции (10).

Для вычисления величины  $C_s$  константы равновесия реакций (12) и (13) подставляем в уравнение (11) и получаем:



$$1/2S_2 = [S], \tag{13}$$

$$\lg C_s = \lg(\%S)_{a_0/a_s} + 939/T - 1,375. \tag{14}$$

На рис. 1 представлена залежність сульфидної ємкості ковшевих шлаків для різних температур (1575, 1600 і 1650°C).

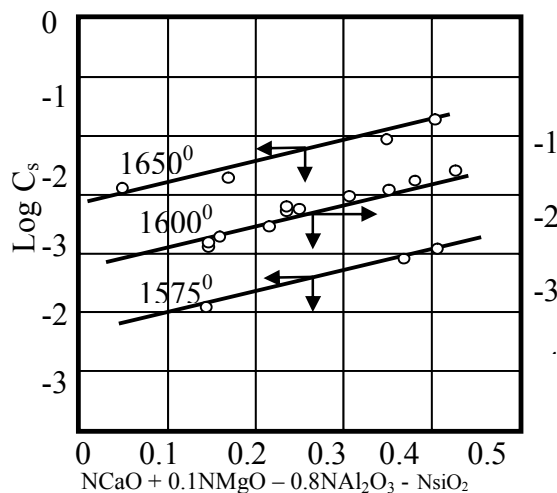


Рис. 1 – Залежність сульфидної ємкості від складу шлаку при різних температурах (1575, 1600 і 1650°C)

Температурна залежність сульфидної ємкості ковшевих шлаків має вигляд:

$$\lg C_s = 3,44(N_{CaO} + 0,1N_{MgO} - 0,8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) - 9894/T + 2,05. \tag{15}$$

Розподіл сери між металом і шлаком може бути розраховано за концепцією оптичної основності. Оптична основність шлаку, це показувальник, що характеризує відношення концентрацій атомів кисню, що знаходяться в кремнекислородних тетраедрах ( $0^0$ ), і атомів кисню, що входять в ці утворення ( $0^1, 0^2$ ).

Найбільше часто оптичну основність шлаку визначають за формулою:

$$\Lambda = \frac{\sum_{i=1}^m X_i n_i \Lambda_i}{\sum_{i=1}^m X_i n_i}, \tag{16}$$

де  $\Lambda$  – оптична основність шлаку;  $\Lambda_i$  – оптична основність чистого компонента шлаку;  $n_i$  – число атомів кисню в оксиді, що припадає на один атом металу в оксиді;  $X_i$  – мольна частка оксиду в шлаку;  $m$  – число компонентів шлаку.

Значення оптичних основностей чистих речовин наведено в табл. 1.

Таблиця 1

- Оптичні основності чистих речовин

Речовина	$\Lambda_i$	Речовина	$\Lambda_i$	Речовина	$\Lambda_i$
K <sub>2</sub> O	1.4	FeO	1.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.605
Na <sub>2</sub> O	1.15	MnO	0.98	SiO <sub>2</sub>	0.48
BaO	1.15	MgO	0.78	CaF <sub>2</sub>	0.43
Li <sub>2</sub> O	1.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.42
CaO	1.0	NiO <sub>2</sub>	0.61	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.40

Дослідниками Даффі і Інгремом була встановлена лінійна зв'язок сульфидної ємкості шлаку з його теоретичною оптичною основністю. Характер цієї взаємозв'язки пред-

ставлен на рис. 2. Температурная зависимость сульфидной емкости, рассчитанная по данным оптической основности носит линейный характер и представлена уравнением:

$$\text{Lg}C_s = 14,20\Lambda - 9894/T - 7,55. \quad (17)$$

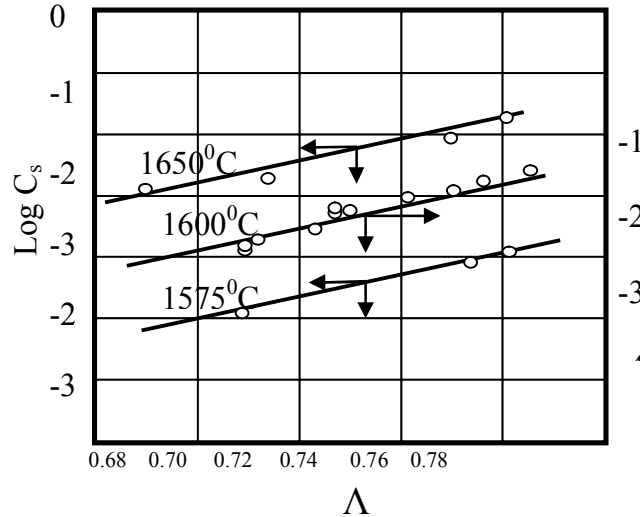


Рис. 2 – Зависимость сульфидной емкости от теоретической оптической основности шлаков при температурах 1575,1600 и 1650°C

В свою очередь оптическая основность шлака связана с его составом следующим выражением:

$$\Lambda = 0,24(N_{CaO} + 0,1 N_{MgO} - 0,8N_{Al_2O_3} - N_{SiO_2}) + 0,67. \quad (18)$$

Коэффициент корреляции  $C_s$  и  $\Lambda$  ( $R$ ) больше 0,99 и стандартное отклонение ( $\sigma$ ) меньше 0,01. Это свидетельствует о том, что не только сульфидная емкость, но и оптическая основность в равной степени могут использоваться в качестве параметров, характеризующих десульфурную способность шлака.

Оптическая основность может служить мерой степени полимеризации шлака. Однако расчет по формуле (17) дает завышенные значения оптической основности, так как эта формула не учитывает того факта, что требует некоторое количество катионов для компенсации большего заряда, характерного для алюмосиликатных шлаков по реакции:



Поэтому из концентрации основных оксидов нужно вычесть концентрацию  $Al_2O_3$  по мере убывания  $\Lambda$  оксидов по остаточному принципу. Поэтому при наличии в шлаке значительной концентрации  $Al_2O_3$  оптическую основность нужно корректировать.

Оптическую основность многокомпонентной шлаковой системы связывают с сульфидной емкостью шлака выражением:

$$\text{lg}C_s = (22690 - 54640)/T + 43,6\Lambda - 25,2. \quad (20)$$

Коэффициент распределения серы между металлом и шлаком можно найти, используя выражение:

$$\text{lg}L_s = \text{lg}((\%S)/[\%S]) = \text{lg}C_s + 2360/T - 0,384 - \text{lg}a_{[O]}. \quad (21)$$

Отсюда, найдя предварительно по номограммам или расчетом значение сульфидной емкости шлака, можно легко найти остаточное равновесное содержание серы в металле.

Кроме состава шлака, на распределение серы влияют также примеси стали. Так, например, увеличение содержания в стали углерода и кремния и уменьшение содержания в стали кислорода приводит к увеличению коэффициента распределения серы, так как эти элементы влияют на коэффициент активности серы в металле.

Обычно влияние других элементов на активность серы в стали описывается формулами:

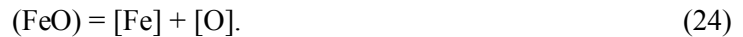
$$a_{[s]} = f_{[s]}[\%S], \quad (22)$$

$$\lg f_{[s]} = \sum_{i=1}^n e_i^j [\%j], \quad (23)$$

где  $e_s^j$  – параметр взаимодействия первого порядка серы с  $j$ -тым элементом;  $[\%j]$  – содержание  $j$ -того элемента в металле.

Это значит, что при прочих равных условиях десульфурация чугунов и высокоуглеродистых и высококремнистых сталей должна протекать гораздо более эффективно, чем десульфурация низкоуглеродистой и низкокремнистой стали.

Кислородный потенциал оказывает большое влияние на распределение серы между металлом и шлаком. Из литературы известно, что для реакции распределения серы между металлом и шлаком



Константа равновесия имеет вид:

$$\lg K_{25} = \lg a_o / a_{\text{FeO}} = -6150/T + 2,604. \quad (25)$$

Выражение (25) может быть преобразовано в следующее уравнение:

$$\lg [\%O] = \lg N_{\text{FeO}} + \lg \gamma_{\text{FeO}} - \lg T_o - 6150/T + 2,604, \quad (26)$$

где  $\gamma_{\text{FeO}}$  - коэффициент активности FeO (концентрация FeO - в мольных долях).

Поскольку  $\lg \gamma_{\text{FeO}}$  зависит от температуры и состава шлака,  $\lg [\%O]$  может быть преобразован в уравнение, включающее  $\lg N_{\text{FeO}}$ :

$$\lg [\%O] = 0,9051 \lg N_{\text{FeO}} - 0,15 \sum K_i N_i - 6340/T + 3,115, \quad (27)$$

где  $\sum K_i N_i = N_{\text{CaO}} + 0,1 N_{\text{MgO}} - 0,8 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{SiO}_2}$ .

Как следует из рис. 3, действительные значения  $\lg [\%O]$  хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по уравнению (27). Подставив выражение (27) в уравнение  $\lg L_s = 3,44 \sum K_i N_i - \lg [\%O] - 10980/T + 3,50$ , получим следующее уравнение:

$$\lg L_s = 3,59 \sum K_i N_i - 069051 \lg [\%O] - 4640/T + 0,385. \quad (28)$$

Установки «ковш-печь» все чаще применяются для внепечной обработки стали как в кислородно-конвертерных, так и в электросталеплавильных цехах. Отличие технологического процесса в печи-ковше, разработанного фирмой ФАИ ФУКС, заключается в том, что данная разработка опирается на последние достижения в области шлаковой технологии и включает использование погруженной электрической дуги [4].

Длительная по времени металлургическая обработка стали переносится из плавильной печи на другие этапы процесса.

Кроме того, установка «ковш-печь» выступает в качестве буфера между процессом выплавки и разливки, в котором в жестко допустимых пределах можно регулировать температуру и химический состав стали.

На установке «ковш-печь» (АКП) сталь нагревается, температура корректируется до нужного значения, и осуществляются металлургические реакции (десульфурация / рафиниро-

вание). Установка дает возможность точно корректировать окончательный химсостав стали при минимальных издержках.

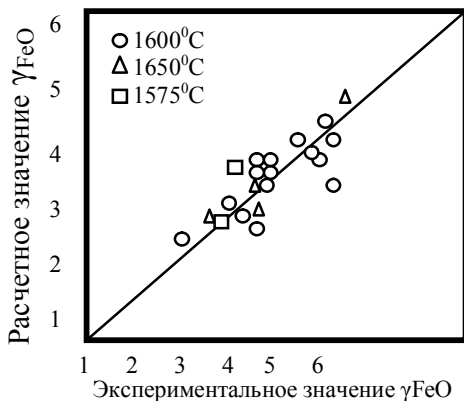


Рис. 3 – Взаимосвязь экспериментальных значений  $\gamma_{FeO}$  с расчетными, полученными по формуле (26)

Обработку стали твердой шлакообразующей смесью извести и плавикового шпата или известью проводят с целью обеспечения заданного содержания серы в металле. При использовании плавикового шпата совместно с известью соотношение компонентов должно быть 1:(3÷4).

С целью уменьшения попадания в сталеразливочный ковш конечного конвертерного шлака и увеличения эффективности десульфурации металла сталевыпускное отверстие перед выпуском закрывают. В конце выпуска шлак отсекают при помощи обдува поверхности металла мощной струей инертного газа, либо при помощи футерованного шара или быстрым поворотом конвертера перед появлением шлака. При частичном использовании конечного конвертерного шлака с массовой долей FeO не более 18% вместе со

шлаком в ковш подается алюминий массой от 100 до 250 кг с целью раскисления шлака. Выпуск металла осуществляется после выдержки шлака в ковше в течение 1-5 минут. Во время слива под струю дается ЕШС, а также необходимые ферросплавы. В случае раскисления металла алюминием состав ковшевых шлаков должен быть следующим:

CaO - 45-60%; MgO <10%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -25-40%; SiO<sub>2</sub><20%;FeO+MnO<0,5%/ В сумме CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> должно быть около 90%. Для снижения износа огнеупорной футеровки содержание MgO в шлаке должно составлять 5-10%.

Аналізу были подвергнуты паспорта более 300 плавов низкокремнистых марок сталей В040, В105, В125, В205.

Процесс десульфурации стали на АКП в значительной мере определяется способностью рафинировочного шлака поглощать и удерживать серу в виде сульфидов. Воспользовавшись эмпирической формулой (20), по величине оптической основности рассчитали сульфидную емкость шлаков в зависимости от содержания в них CaO (рис. 4).

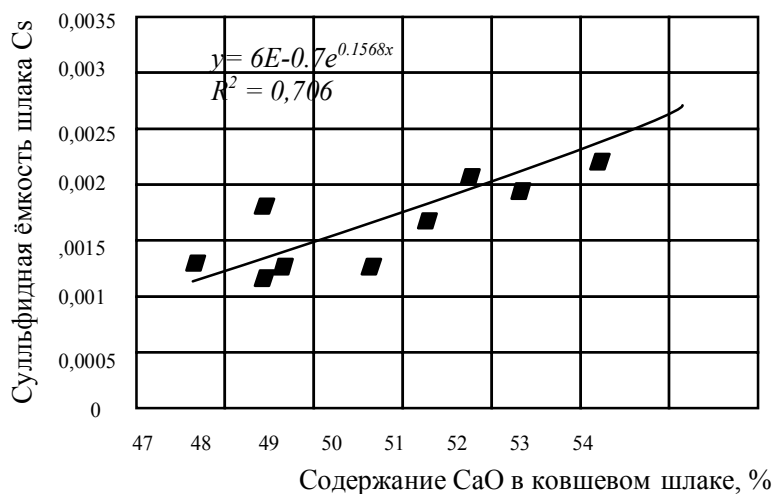


Рис. 4 – Зависимость сульфидной ёмкости шлакового расплава от содержания CaO

Анализируя приведенный график, можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания CaO сульфидная ёмкость шлакового расплава увеличивается.

**Выводы**

1. Предложены уравнения, позволяющие рассчитать теоретически необходимое количество алюминия для раскисления при остаточной концентрации его в стали 0,03-0,04 % с целью обеспечения штампуемости холоднокатаных листов.
2. Сульфидная емкость и оптическая основность в равной степени могут использоваться в качестве параметров, характеризующих десульфуризирующую способность шлака.

**Список использованных источников:**

1. Пат. 2166550 Россия, МПК С 21 С 7/064. Способ производства низкремнистой стали / С.М. Чумаков, А.Ф. Каблуковский, С.И. Ябуров, А.Н. Никулин. – № 99105989/02, заявл. 26.03.1999, опубл. 10.05.2001, Бюлл. №13. – 12 с.
2. Мельник С.Г. О влиянии сульфидной емкости рафинировочных шлаков на эффективность десульфурации конвертерной стали / С.Г. Мельник // Металл и литье Украины. – 2010. – №11. – С. 17-19.
3. Зборщик А.М. Технично-економическая эффективность различных способов внедоменной десульфурации чугуна / А.М. Зборщик, П.С. Харлашин // Черная металлургия. – 2001. – №12. – М.: Черметинформация, 2001. – С. 12-16.
4. Кудрин В.А. Технология получения качественной стали / В.А.Кудрин, В. Парма. – М.: Металлургия, 1984. – 320 с.

**Bibliography:**

1. Pat. 2166550 Russia, MPK C 21 C 7/064. Method of production of low-silicon steel / S.M. Chumakov, A.F. Kablukovskiy, S.I. Yaburov, A.N. Nikulin. – № 99105989/02, decl. 26.03.1999, publ. 10.05.2001, Bull. №13. – 12 p. (Rus.)
2. Melnik S.G. About influence of sulfide capacity of An affinage slags on efficiency of desulphurizing of converter steel / S.G. Melnik // Metal and casting of Ukraine. – 2010. – №11. – P. 17-19. (Rus.)
3. Zborschik A.M. Technique-economic efficiency of different ways of external desulfurization of cast-iron / A.M. Zborschik, P.S. Kharlashin // Ferrous metallurgy. – 2001. – №12. – М.: Chermetininformaciya, 2001. – P. 12-16. (Rus.)
4. Kudrin V.A. Technology of receipt of high-quality steel / V.A. Kudrin, V. Parma. – М.: Metallurgiya, 1984. – 320 p. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ЛГТУ»

Статья поступила 28.04.2014