



Закономерности износа ковшовой футеровки. Предпосылки

Исследовано изменение свойств ковшового шлака на внепечных этапах сталеплавильных процессов. Табл. 10. Библиогр.: 8.

Ключевые слова: ковш, шлаки

Change of properties of ladle slag during out-of-furnace stages of steelmaking was analyzed.

Keywords: ladle, slag

1. История и состояние вопроса

85 лет тому назад была опубликована первая статья (Schweitzer, Германия), посвященная проблеме стойкости сталеразливочного ковша [1]. 100 т ковш выдержал до перефутеровки 287 плавов при торкретировании после каждых трех. Футеровка тогда делалась или из кварцито-глинистого кирпича ($70\% \text{SiO}_2$, $25\% \text{Al}_2\text{O}_3$) или набивалась кварцевой массой с добавкой глины ($85-90\% \text{SiO}_2$, $6-8\% \text{Al}_2\text{O}_3$). Дно ковша имело толщину 200-250 мм, а стены – от 200-250 мм в нижней и 60-80 мм – в верхней части. Набивные ковши выдерживали в среднем 50, а набортные около 30 плавов. Есть с чем сравнить!

Исследованию изменения состава металла и шлака в сталеразливочном ковше были посвящены первые работы Р. Bardenheuer, А. Ranftt (1931, Германия), N. Wark (1932, Германия), И. Е. Брайнина (1936, ДонМЗ), К. Г. Трубина (МИС) и Н. С. Кузнецова (ДГЗ), установившие десульфурацию и рефосфорацию стали, в том числе при добавках в ковш извести и доломита [2-5].

В дальнейшем, вплоть до последнего времени, отечественные и зарубежные специалисты неоднократно возвращались к этим вопросам [6]. Сопоставительный анализ системы металл-шлак проведен для начала и конца разливки в ковшах с шамотной футеровкой для кипящих и спокойных марок стали. Проведены лабораторные эксперименты по взаимодействию высоколегированной стали с огнеупорами системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-SiO-Al}_2\text{O}_3$ и определены потери массы огнеупора в результате реакций. В полупромышленных и промышленных плавках исследованы ковшовые процессы при производстве кислородно-конвертерной стали, содержащей 1-3,5 % Si с присадкой в ковш извести (И), плавикового шпата (ПШ) и силикокальция (SiCa). Составлен баланс шлака в ковше 200 т плавки, около 16 % которого поступило в результате износа футеровки. Исследованы ковшовые реакции для сталей различного состава и степени легированности, при кварцитовой, цирконовой и муллитокорундовой футеровке зарубежных поставщиков. Составлены модели взаимодействия металла с футеровкой различного состава и показана их адекватность.

Необходимо проанализировать опубликованные и собственные данные о системе металл-шлак в ковше для прогноза возможного их взаимодействия с огнеупорами футеровки.

2. Основность ковшового шлака

Основность ковшового шлака $B=\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5)$ формируется в результате его взаимодействия с футеровкой ковша, окисления элементов, растворенных в металле и в шлаке материалов, присаживаемых в ковш.

В табл. 1 представлены результаты этих процессов в печи (П), в ковше после выпуска (К), продувки аргоном (Ar) и на разливке (Р), полученные в мартеновском (МП), электродуговом (ЭДП) и кислородно-конвертерном (КК) процессах, сопоставлены между собой по литературным данным и полученным на 250 т конвертере без добавок (табл. 1а) и с добавками в ковш (табл. 1б) извести (И), доломита (Д), плавикового шпата (ПШ) и силикокальция (СК) при шамотной (Ш), песочной (П) и периклазоуглеродистой (ПУ) ковшовой футеровке.

Так как в случаях табл. 1а главными составляющими футеровки были кремнезем и глинозем, то в большинстве случаев основность ковшового шлака заметно понижалась, что создавало предпосылки для рефосфорации стали. Только благодаря использованию в зарубежной практике основной футеровки эта тенденция приостановилась в группе исследований, проводившихся в конвертерных цехах. Присадка в ковш извести в анализируемых случаях (см. табл. 1б) оказалась недостаточной, чтобы остановить спад основности. Только в 28 т КК, выплавлявших электротехническую сталь, несмотря на набивную песчаную футеровку и высокую начальную основность, добавки в ковш позволили получить конечную основность на приемлемом уровне.

3. Окисленность ковшового шлака

Окисленность внепечных шлаков зависит, в первую очередь, от содержания в них суммы кислых оксидов $\Sigma a=\text{SiO}_2+0,634\text{P}_2\text{O}_5+0,88\text{Al}_2\text{O}_3$ по Р. Herasymenko, снижаясь с ее увеличением. Поэтому с увеличением Σa содержание в ковшовых шлаках оксидного железа (Fe) уменьшается (табл. 2а).

СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Таблица 1а. Основность внепечных шлаков

Этап	Агрегат			
	МП	ЭДП	КК	250 т КК
П	$\frac{1,6-3,8}{2,6/21}$	$\frac{2,5-3,2}{2,8/2}$	$\frac{2,6-8,3}{3,8/27}$	$\frac{1,6-3,7}{2,3/30}$
К	$\frac{1,6-5,4}{1,9/4,6}$	$\frac{1,1-1,4}{1,2/2}$	$\frac{0,6-2,9}{1,6/20}$	$\frac{1,6-2,9}{2,0/30}$
Ar	-	-	-	$\frac{1,1-2,5}{1,6/26}$
Р	$\frac{0,8-2,4}{1,2/31}$	-	$\frac{1,1-2,9}{1,9/9}$	$\frac{1,0-1,7}{1,3/24}$

Таблица 1б. Основность внепечных шлаков при присадках рафинирующих добавок в ковш

Этап	Агрегат, футеровка ковша (добавки)		
	МП, Ш	КК, П	КК, ПУ
П	$\frac{1,6-1,7}{1,6/2}$	$\frac{3,3-8,3}{4,7/11}$	$\frac{2,6-3,3}{3,0/10}$
К	$\frac{0,8-2,3 \text{ (И, Д)}}{1,8/4}$	(И, Шп, СК)	$\frac{0,7-2,2 \text{ (И, Шп, СК)}}{1,4/10}$
Р	$\frac{1,0-1,3}{1,2/4}$	$\frac{1,4-5,2}{2,5/11}$	-

Здесь и далее: числитель – диапазон величины параметра; знаменатель – его средняя величина/количество случаев

Таблица 2а. Окисленность внепечных шлаков Fe, %

Агрегаты	Садка, т	Этап	Σа, %				
			< 10	10-20	20-30	30-40	> 40
МП	60-200	П	$\frac{11-26}{21/6}$	$\frac{4-24}{16/33}$	$\frac{5-12}{7/7}$	-	-
ЭДП	15	К	$\frac{12-21}{20/8}$	$\frac{5-15}{13/7}$	$\frac{4-15}{6/36}$	$\frac{1-9}{5/15}$	$\frac{3-8}{5/5}$
КК	28-385	Р	-	$\frac{9-19}{13/5}$	$\frac{5-20}{9/20}$	$\frac{1-11}{4/28}$	$\frac{1-4}{2/4}$
КК	250	П	-	$\frac{11-27}{18/16}$	$\frac{9-16}{12/16}$	-	-
		К	-	$\frac{10-23}{17/9}$	$\frac{6-23}{11/24}$	$\frac{7-9}{8/2}$	-
		Ar	-	-	$\frac{5-18}{10/23}$	$\frac{5-9}{6/3}$	-
		Р	-	-	$\frac{5-13}{10/17}$	$\frac{5-10}{7/13}$	-

Таблица 26. Окисленность внепечных шлаков при присадках в ковш рафинирующих добавок

Агрегат, футеровка ковша	Садка, т	Этап	$\Sigma a, \%$				
			< 10	10-20	20-30	30-40	> 40
МП, Ш	75	П	-	-	$\frac{5-7}{6/2}$	-	-
		К	-	$\frac{8}{8/1}$	$\frac{7-8}{8/3}$	-	$\frac{2}{2/1}$
		Р	-	-	$\frac{8}{8/1}$	$\frac{2-7}{4/3}$	-
КК, П	28	П	$\frac{21-27}{24/5}$	$\frac{16-23}{21/7}$	-	-	-
		Р	-	$\frac{7-13}{11/5}$	$\frac{5-13}{8/7}$	$\frac{2-5}{4/2}$	-
КК, ПУ	385	П	-	$\frac{10-22}{18/9}$	-	-	-
		К	-	$\frac{7-8}{8/2}$	$\frac{5-6}{6/4}$	$\frac{3-8}{5/4}$	-

Таблица 3а. Коэффициент раскисления ковшового шлака k на разных этапах внепечных процессов

Сталь	$i_{AP}, \text{м}^3/\text{т}\cdot\text{ч}$			
	< 0,12	0,12-0,20	0,20-0,28	> 0,28
КП	$\frac{0,25}{0,25/1}$	$\frac{0,22-0,29}{0,25/3}$	$\frac{0-0,31}{0,20/4}$	$\frac{0,17}{0,17/1}$
ПС	$\frac{1,10}{1,10/1}$	$\frac{0,13-0,47}{0,33/3}$	$\frac{0,29-0,37}{0,32/3}$	-
СП	-	$\frac{0,51}{0,51/1}$	$\frac{1,32}{1,32/1}$	-

Таблица 3б. Перегрев ковшового шлака

Сталь	$\Delta t = (t_{\phi} - t_{пл}), \text{°C}$					
	< (-100)	(-100)-0	0-100	100-200	200-300	> 300
КП	$\frac{0,22}{0,22/1}$	$\frac{0,08-0,24}{0,16/2}$	$\frac{0-0,29}{0,15/3}$	$\frac{0,31}{0,31/1}$	$\frac{0,18-0,29}{0,24/3}$	-
ПС	-	-	$\frac{0,29-0,47}{0,38/2}$	$\frac{0,29-0,40}{0,34/2}$	$\frac{0,10-0,37}{0,20/3}$	-
СП	-	-	$\frac{1,32}{1,32/1}$	-	-	$\frac{0,51}{0,51/1}$

СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Таблица 3в. Характеристика ковшовых реакций

Агрегат	КК	КК	МП	МП	250 т КК		
Этап	П-К	П-Р	П-К	К-Р	П-К	К-Аr	Аr-Р
k	$\frac{0,38-1,54}{1,25/10}$	$\frac{0,13-2,35}{0,98/12}$	$\frac{(-0,20)-1,25}{0,41/11}$	$\frac{(-0,22)-0,92}{0,39/20}$	$\frac{(-0,05)-0,61}{0,25/26}$	$\frac{(-0,69)-0,86}{0,23/25}$	$\frac{(-0,40)-0,88}{0,10/20}$

Таблица 4а. Температура плавления внепечных шлаков

Этап	Агрегат				
	МП	ЭДП	КК	250 т КК	
				$t_{пл}$	t_{ϕ}
П	$\frac{1500-1700}{1506/21}$	$\frac{\geq 1700}{>1700/2}$	$\frac{1390-1600}{1557/27}$	$\frac{1510-1690}{1606/30}$	$\frac{1610-1690}{1636/27}$
К	$\frac{1400-1700}{1501/40}$	$\frac{\geq 1700}{1700/2}$	$\frac{1400-1750}{1552/20}$	$\frac{1440-1620}{1570/30}$	$\frac{1530-1600}{1571/30}$
Аr	-	-	-	$\frac{1440-1720}{1554/24}$	$\frac{1530-1570}{1590/29}$
Р	$\frac{1390-1600}{1440/38}$	-	$\frac{1450-1700}{1624/11}$	$\frac{1350-1610}{1486/24}$	$\frac{1490-1530}{1521/30}$
Р ₁	-	-	-	$\frac{1350-1490}{1432/4}$	$\frac{1492-1529}{1525/12}$
Р ₂	-	-	-	$\frac{1455-1550}{1529/8}$	$\frac{1494-1529}{1523/9}$

Таблица 4б. Соотношение температур металла фактической t_{ϕ} и плавления $t_{пл}$ ковшового шлака

Агрегат	Садка, т	Футеровка	$\Delta t = t_{\phi} - t_{пл. ш}, ^\circ\text{C}$				
			П	К	Аr	Р ₁	Р ₂
КК	385	55MgO-41AL ₂ O ₃	-	$\frac{(-35)-110}{18/15}$	$\frac{(-105)-65}{6/15}$	$\frac{(-62)-143}{32/15}$	
КК	385	52MgO-10AL ₂ O ₃	-	$\frac{(-62)-74}{(-8)/13}$	$\frac{(-190)-128}{(-39)/11}$	$\frac{83-143}{87/4}$	$\frac{(-106)-48}{2/8}$
КК	250	КГ	$\frac{(-62)-135}{25/28}$	$\frac{(-92)-73}{0/30}$	$\frac{(-60)-82}{15/28}$	$\frac{34-173}{92/4}$	$\frac{(-176)-43}{(-12)/18}$

Таблица 4в. Температура плавления $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ внепечных шлаков при присадке в ковш рафинирующих добавок

Этап	Агрегат, футеровка ковша		
	МП, Ш	КК, П	КК, ПУ
П	$\frac{1550}{1550/2}$	$\frac{1390-1600}{1503/11}$	$\frac{1550-1600}{1577/10}$
К	$\frac{1400-1640}{1505/4}$	-	-
Р	$\frac{1400-1600}{1450/4}$	$\frac{1450-1700}{1650/11}$	-
$t_{вып}, ^\circ\text{C}$	-	$\frac{1588-1688}{1630/13}$	$\frac{1640-1700}{1670/2}$

Присадка рафинирующих добавок мало сказывается на этом процессе, что подтверждает доминирующую роль кислотности ковшового шлака (Σa) (табл. 2б).

Раскисление ковшового шлака идет во времени (см. табл. 2а, б) с некоторым коэффициентом массообмена β в системе металл-шлак и соответствующей удельной интенсивностью

$$i = \beta(\text{Fe}) \rho_{\text{ш}} / 100, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ш}}$ – плотность шлака.

За время dt произойдет обмен массой в количестве

$$dm = iF dt, \quad (2)$$

где F – площадь контакта металл-шлак, что вызовет изменение содержания (Fe) в шлаке массы $M_{\text{ш}}$ на величину:

$$d\text{Fe} = 100 dm / M_{\text{ш}}, \quad (3)$$

Характеристикой этих процессов с определенными допущениями может быть принята некоторая величина k , полученная интегрированием выражений (1-3)

$$k = \ln(F_{\text{ен}} / F_{\text{ек}}), \quad (4)$$

где $F_{\text{ен}}$, $F_{\text{ек}}$ – начальная и конечная величины (Fe) на данном этапе процесса.

Степень раскисленности стали по своему влиянию на величину k превосходит значимость удельной интенсивности i_{Ar} продувки ковшовой ванны аргоном (табл. 3а) и при любой интенсивности переход от стали КП к ПС сопровождается увеличением k (табл. 3а). С увеличением i_{Ar} площадь зоны барботажа, свободная от шлака, увеличивается, что уменьшает величину k .

С использованием диаграммы системы CaO-SiO₂-RO [15] была определена температура плавления ковшового шлака $t_{\text{пл}}$ и величина $\Delta t = t_{\text{ф}} - t_{\text{пл}}$, где $t_{\text{ф}}$ – фактическая температура ковшовой ванны. Несмотря на увеличение жидкоподвижности шлака, с ростом Δt по-прежнему сохраняется влияние степени раскисленности стали, превосходящее влияние Δt , что связано с тиксотропными свойствами сталеплавильных шлаков, вызывающими при продувке снижение их вязкости на 2-3 порядка величины, в том числе при $\Delta t < 0$ (табл. 3б).

По мере протекания внепечной доводки стали коэффициент раскисления k уменьшается (табл. 3в), что особенно заметно на 250 т конвертерной плавке, где представлены все ее этапы. Он меньше, чем в ковшах мартеновской плавки. Величина k определяется составом огнеупора футеровки, определяющего равновесную с ним активность оксидов железа в шлаке и концентрацию кислорода в металле. Их минимальные величины отвечают футеровке из SiO₂, а максимальные – MgO. В проанализированных опубликованных данных максимальная величина k была достигнута при использовании ковшей с MgO-AL₂O₃ футеровкой фирмы Maerton (КНР).

4. Температурные условия

В современной ковшовой металлургии продолжительность пребывания стали в ковше может достигать 2-4 часов при использовании ковша-печи (К-П). Однако и в традиционной технологии ковшовые

реакции могут получить заметное развитие, сказавшись на качестве стали. Это зависит, в частности, от состояния шлака, определяемого его температурой плавления $t_{\text{пл}}$.

В табл. 4а она приведена для опубликованных составов ковшовых шлаков МП, ЭДП, КК и в 250 т КК. В ЭДП она максимальна, в МП – минимальна, а в конвертерном цехе плавка подогревалась в К-П в некоторых случаях. В 250 т конвертерной плавке вследствие ковшовых реакций и снижения основности и окисленности шлака его $t_{\text{пл}}$ чаще всего снижается в ходе внепечного этапа. Так же, как и фактическая температура плавки $t_{\text{ф}}$. Однако, при отсутствии продувки инертным газом поверхность шлака затвердевает, что сказывается на гидродинамических процессах, хотя основная масса шлака остается жидкой, если $t_{\text{пл}} < t_{\text{ф}}$.

В табл. 4б приведена величина $\Delta t = t_{\text{ф}} - t_{\text{пл}}$ для 385 т ковша с разной футеровкой и 250 т ковша по данным авторов. В печи (П), после выпуска в ковш (К) и продувки аргоном (Ar) имеют место случаи, когда $t_{\text{пл}} > t_{\text{ф}}$ и шлак густеет. Если в первой половине разливки (P₁) $t_{\text{ф}} > t_{\text{пл}}$ и $\Delta t > 0$, то во второй половине (P₂) в связи с увеличением температуры плавления шлака (табл. 4а), возможно $t_{\text{ф}} < t_{\text{пл}}$.

При присадке в ковш рафинирующих добавок $t_{\text{пл}}$ шлака (табл. 4в) не имеет систематических изменений по сравнению с плавками без них (см. табл. 4а).

Выводы

На внепечных этапах сталеплавильных процессов температура плавления ковшовых шлаков определяется изменением их основности и окисленности вследствие ковшовых реакций в системе сталь-шлак-футеровка. При этом фактическая температура ванны может по-разному соотноситься с температурой плавления шлака, что влияет на его консистенцию.

Библиографический список

- Schweitzer A. // Гипромет. - 1929. - № 3-4. - С. 78-83.
- Bardenheuer P., Ranft A. // Mitt. K.- W. Inst. Eisenforsch. 1931. - P. 291-305.
- Wark A. // Arch. Eisenhutt. - 1932. - № 10. - P. 503-510.
- Брайнин И. Е. // Металлург. - 1936. - № 7. - С. 41-46.
- Трубин К., Кузнецов Н. // Сталь. - 1940. - № 7. - С. 6-13.
- Спектор Н. Ф. // Сталь. - 1953. - № 10. - С. 903-910.
- Zimmer K.- O. // St. Eis. - 1953. - № 7. - P. 411-415.
- Охотский В. Б. // Металлург. и горноруд. пром-сть. - 2008. - № 2. - С. 80-81; 2008. - № 3. - С. 70-77.

Поступила 15.01.2014