

РОЗДІЛ «МЕТАЛУРГІЯ»

УДК 669.162

СІГАРЬОВ Є.М., д.т.н., професор
 ЧЕРНЯТЕВИЧ А.Г., д.т.н., професор
 ГУРЖИЙ Д.О., аспірант
 ЧУБИНА О.А., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

КОНЦЕПЦІЯ ПЕРЕХОДУ ДО МАЛОШЛАКОВОЇ КОНВЕРТЕРНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ (ПОВІДОМЛЕННЯ 1)

Вступ. У результаті впровадження у практику металургійних закордонних підприємств попереднього комплексного рафінування чавуну набула поширення малошлакова технологія виплавки високоякісної сталі у кисневому конвертері. Малошлакова технологія з використанням комбінованого продування конвертерної ванни включає елементи рідкофазного відновлення залізо-, марганець- і хроморудної сировини [1]. В результаті освоєння малошлакової технології вдалося досягти [2]: зменшення питомих витрат вапна на 25-45 кг/т сталі і кількості конвертерного шлаку до 2-4% від маси металу; зменшення тривалості продувки ванни; підвищення виходу придатного металу на 1-2% за рахунок зниження втрат металу зі зменшеною кількістю шлаку у вигляді корольків і оксидів заліза; зниження витрати феросплавів; отримання високої і стабільної якості залізовуглецевого напівпродукту, що виплавляється.

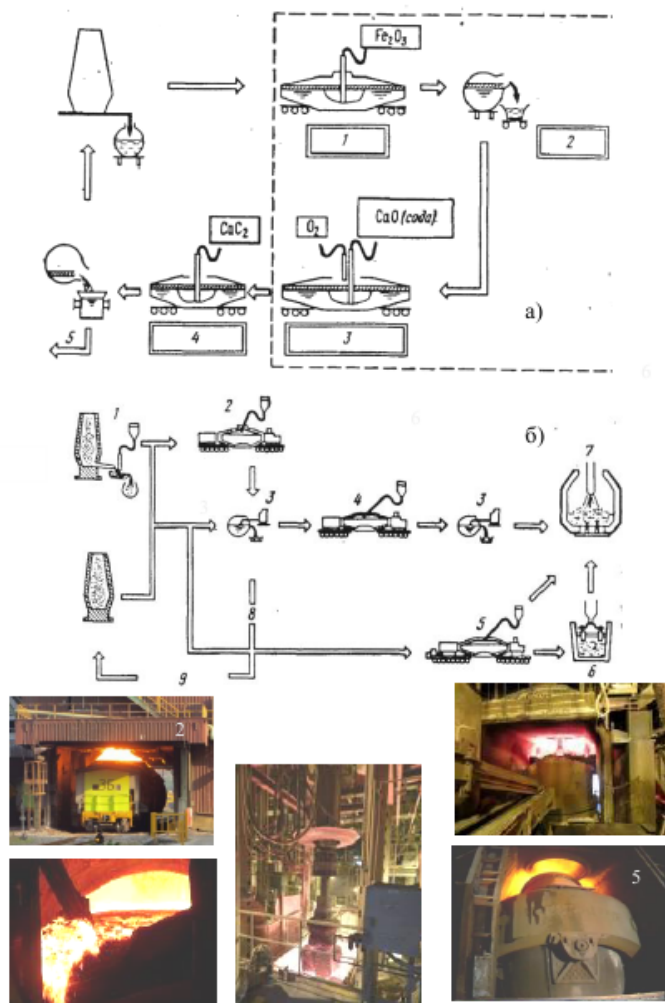
Постановка задачі. Малошлаковий або так званий «безшлаковий» сталеплавильний процес (*ZSP*) [3], розроблений фірмою «Nippon Kokan», передбачає перед дефосфорацією рідкого чавуну його глибоке знекремнювання (до 0,01% Si). За рахунок інтенсивного перемішування у ковші (*KR*-процес) підвищується ефективність використання кисню на окислення кремнію, а спільне застосування газоподібного кисню та оксиду заліза дозволяє регулювати температуру ванни перед дефосфорацією. Наступна дефосфорація розплаву проводиться в конвертері або у ковші.

Фірмою «Nippon Kokan» (нині «JFE Steel») наприкінці 90-х років був розроблений та впроваджений процес *LD-NRP* (кисневий конвертер – новий рафінувальний процес) [4]. Незважаючи на те, що дана технологія включає ковшову обробку рідкого чавуну (*NRP*), відмінною ознакою процесу є використання схеми «безшлакового» процесу [3]. На заводах фірми «Nippon Steel» поряд із процесом *LD-ORP*, у якому на першому етапі обробки проводять десульфуріацію чавуну, а між операціями дефосфорації та зневуглицювання необхідним є переливання чавуну, впроваджена і технологія *MURC* (багатоцільовий рафінувальний конвертер) із суміщенням у одному агрегаті операцій дефосфорації та знекремнювання із проміжним скачуванням та рециклінгом шлаку (рис.1).



Рисунок 1 – Схема процесу MURC [4]

Практикою роботи сучасних закордонних металургійних підприємств доведено, що комплексне очищення передільного чавуну від сірки і фосфору доцільно здійснювати між доменною піччю і кисневим конвертером, де залізовуглецевий розплав має низьку температуру, а також містить вуглець, який підвищує активність сірки у розплаві, та незначну кількість кисню, що сприяє повноті протікання процесу десульфурації. Сучасні схеми позадоменної комплексної обробки чавуну з метою зниження вмісту кремнію, сірки і фосфору включають дві або три стадії з обов'язковим скачуванням шлаку після завершення кожної з них (рис.2).



- а) 1 – знекремнювання чавуну;
 2 – скачування шлаку;
 3 – дефосфорація чавуну;
 4 – десульфурація чавуну;
 5 – транспортування до конвертера;
- б) 1 – знекремнювання чавуну на жолобі доменної печі сумішшю оксидів заліза та вапняку;
 2 – знекремнювання чавуну у ковші міксерного типу;
 3 – скачування шлаку;
 4 – дефосфорація та десульфурація чавуну вдунанням сумішей;
 5 – десульфурація чавуну при введенні вапна та вапняку;
 6 – десульфурація при введенні вапна та перемішування чавуну ротором-мішалкою;
 7 – конвертер комбінованого дуття;
 8 – грануляція шлаку;
 9 – утилізація шлаку

Рисунок 2 – Позадоменна обробка чавуну на заводах «Kakogawa Works» (а) та «Mitsusima Works» (б) [2]

У схемах із використанням чавуновізних та заливальних ковшів процес обробки рідкого чавуну аналогічний процесам із застосуванням пересувного міксера (рис.2). У той же час ківш для транспортування чавуну має у порівнянні із сигароподібним міксером краще співвідношення розмірів по ширині й висоті, завдяки чому змішування введених реагентів із розплавом відбувається повніше, що зменшує необхідну тривалість обробки.

Якщо узагальнити напрямки розробки способів попереднього рафінування передільного чавуну в рамках переходу до малошлакової конвертерної технології, то необхідно виділити наступні три особливості:

- можливість підвищення ефективності рафінування за рахунок виділення процесу десульфурації розплаву та забезпечення дефосфорації при використанні відносно низькоосновних шлаків і інтенсифікації перемішування ванни;
- підвищення продуктивності за рахунок скорочення тривалості конвертерної плавки та втрат металу із зменшеною кількістю шлаку;

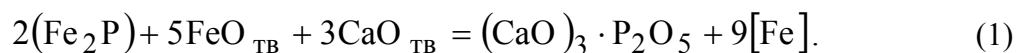
- зменшення виходу конвертерного шлаку за рахунок попереднього знекремнювання чавуну, підвищення ефективності масообмінних процесів у шлаковій ванні та умови зворотного використання шлаків.

Загальною ознакою проведених у цей період розробок з попереднього рафінування передільного чавуну стало підвищення ефективності та зниження енергоємності технологічних процесів.

При виплавці в Україні у відповідності до сировинної бази передільних чавунів, що містять 0,86-1,43% Si, 0,08-0,68% Mn, 0,022-0,065% S, 0,035-0,065% P, на першому етапі технологічного маршруту з використанням елементів малошлакової технології конвертерної плавки [3, 4] представляється актуальною розробка енергоефективної комплексної технології рафінування передільного чавуну у заливальному ковші з видаленням кремнію, сірки і фосфору із застосуванням дешевих недефіцитних реагентів. Використання комплексної технології дозволить у залежності від конкретних умов роботи металургійних підприємств і сортаменту металопрокату забезпечити: підвищення якості і здешевлення виробництва передільного чавуну у доменних печах, у тому числі в умовах переходу до вдування пиловугільного палива; виплавку в конвертерах із комбінованим продуванням за малошлаковою технологією більш дешевої високоякісної сталі (з сумарним вмістом шкідливих домішок [S+P] на рівні 0,008%); раціональні витрати магнезійних модифікаторів на підготовку та використання кінцевого конвертерного шлаку для нанесення на футерівку з метою створення захисного гарнісажу.

Результати роботи. Теоретичне та експериментальне обґрунтування, висока ефективність використання для ковшової десульфурзації передільного чавуну перед конвертерною плавкою диспергованого магнею, який вдувають вглиб розплаву через обертову заглибну фурму, доведена у роботі [5]. Обґрунтування раціональних параметрів та технологічних прийомів видалення кремнію в умовах попереднього ковшового знекремнювання або суміщення операцій знекремнювання та десульфурзації чавуну – у роботах [6, 7].

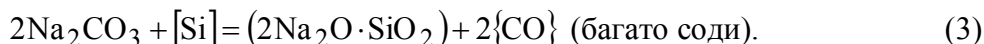
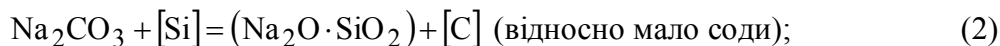
Відомо [8], що з метою видалення фосфору з залізовуглецевого розплаву поза доменною піччю необхідно його окислити та перевести у ковшовий шлак. Одним з найважливіших факторів, що визначають ефективність реакції видалення фосфору, служить кисневий потенціал на границі розподілу фаз шлак/метал. Кисневі з'єднання фосфору значно стійкіші, ніж відповідні з'єднання сірки, а згідно з теорією узагальнених кислот пентаоксид фосфору є кислотою, здатною утворювати аніони (PO_4^{-3}). Стабілізація цих аніонів можлива в оточенні катіонів типу Ca^{2+} , у зв'язку із чим дефосфорація може здійснюватися тільки в окислювальних умовах під основними шлаками. Для ковшової дефосфорації у більшості випадків використовують матеріали, що містять вапно і оксиди заліза (CaO , FeO , Fe_2O_3 та т. ін.). Сумарно реакцію дефосфорації із використанням твердих окислювачів можна представити у вигляді



Успішність дефосфорації забезпечується достатньою кількістю окислювача (оксидів заліза), основністю шлаку за рахунок наявності в ньому надлишку CaO та зниженням температури, що досягається присадкою до металу окислювальних та шлакоутворюючих присадок у твердому вигляді. При збільшенні основності шлаку оксиди кальцію та кремнію утворюють твердий розчин, що відповідає двокальцієвому силікату, і з цим з'єднанням фосфор міцно зв'язується, аж до повного його переходу з аморфної багатой залізом фази в з'єднання із двокальцієвим силікатом.

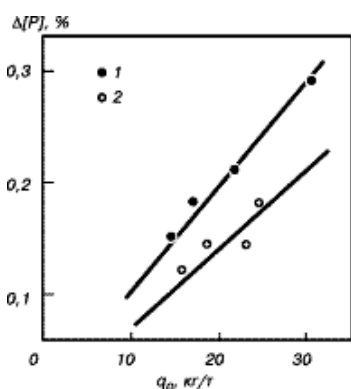
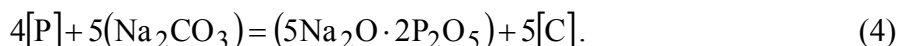
Авторами роботи [8] показана принципова можливість використання дешевих недефіцитних флюсів на основі вапна (CaO) або соди (Na_2CO_3) у якості флюсів для комплексного рафінування чавуну із високим окислювальним потенціалом та високою сульфідною та фосфатною ємністю. У разі продувки чавуну содою і за наявності в

ньому кремнію концентрація фосфору залишається незмінною, оскільки окислюється переважно кремній. Сода може бути не тільки десульфуратором і дефосфатором, але й десиліконізатором. Перші порції соди, що подається в розплав, витрачаються перш за все на окислення кремнію



Ступінь дефосфорації чавуну, що не пройшов попереднього знекремнювання, становить 13,7%. При вмісті кремнію в чавуні 0,34-0,50% вона підвищується до 18,7%, а при вмісті останнього менше 0,05% може перевищувати 80% [7].

У разі рафінування попередньо знекремненого чавуну кількість видаленого фосфору збільшується пропорційно витратам соди (рис.3).



1 – сода (Na_2CO_3);

2 – суміш 50% ($\text{CaO} + \text{CaF}_2$) + 50% Fe_2O_3

Рисунок 3 – Дефосфорація розплаву чавуну при використанні різних реагентів

На рис.3 видно переваги соди для дефосфорації (ΔP) при однакових витратах реагентів (температура чавуну 1250-1400°C, вміст кремнію < 0,05%).

Щоб уникнути надмірних тепловтрат при рафінуванні чавуну, порошкоподібні матеріали вдувають у потоці кисню. Більшою частиною тривалості операції при вдуванні CaO для дефосфорації чавуну лімітуючою стадією є масоперенесення іонів $(\text{Fe})^{2+}$, а при використанні Na_2CO_3 – іонів $(\text{CO}_3)^{2-}$. Коефіцієнт розподілу фосфору між металом і шлаком $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$ в значній мірі залежить від відношення $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2)$, при цьому за умов $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2) > 3$ коефіцієнт розподілу фосфору зростає до > 1000 .

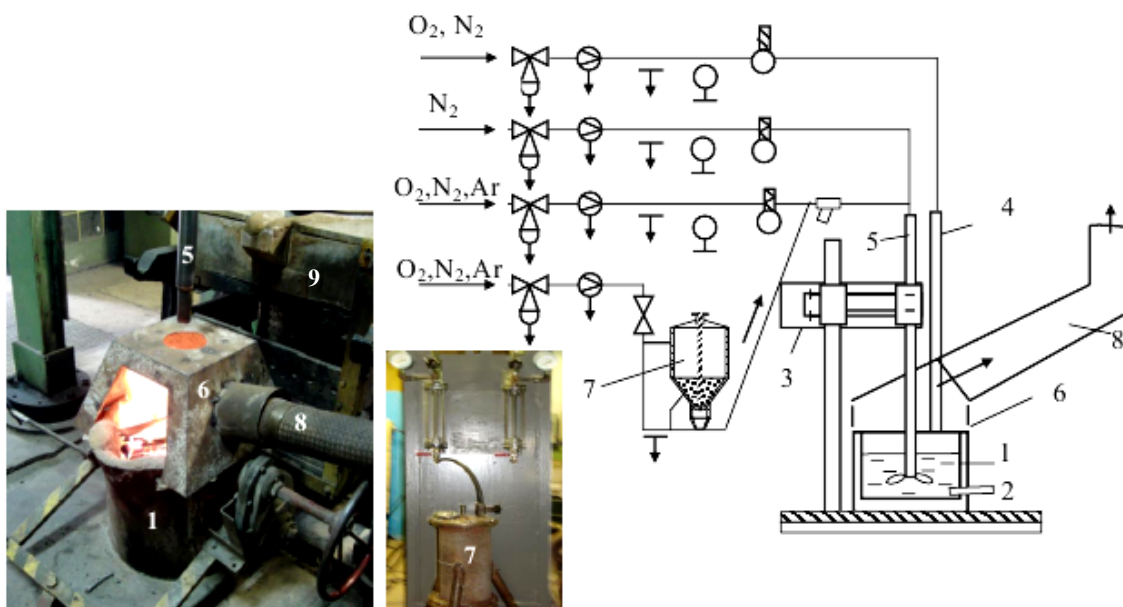
Відповідно до діаграми стану системи $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5$ рівновага реакції досягається при співвідношенні $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 3$. Із цього співвідношення та аналізу реакцій окислення та зв'язування фосфору можна зробити принциповий висновок, що дефосфорації сприяють:

- наявність сильно окисної атмосфери при продуванні поверхні ванни киснем (підвищення активності оксиду заліза α_{FeO});
- висока активність вапна α_{CaO} у шлаку;
- знижена температура процесу T. (Найкращі результати досягаються при температурах нижче 1450°C).

Факторами, що сприяють збільшенню розчинності вапна та площі реакційної поверхні між металом і шлаками, є реакційна здатність вапна та його дисперсність з необхідністю підвищення інтенсивності перемішування ванни. Так, позитивні для інтенсифікації дефосфорації результати отримано [9] при використанні печі барабанного типу, що оберталася зі швидкістю 20-40 об/хв. із наведенням основного шлаку та одночасною подачею газоподібного кисню у робочий простір печі.

Випробування та відпрацювання основних параметрів способу комплексного рафінування передільного чавуну, що містить 4,15-4,37% C, 0,18-0,25% Mn, 0,45-6,61% Si, 0,035-0,041% S, 0,044-0,051% P, з поетапним видаленням сірки, кремнію та фосфору проводили з використанням методики [7] на експериментальній модернізованій

установці на базі 160-кг індукційної печі та реактора (ковша) (рис.4). Для вдування десульфуратори та порошкоподібних сумішей дефосфоруєчих реагентів (на основі конвертерного шлаку, вапна, вапняку, соди) використовували стаціонарні та обертові конструкції заглибних фурм [6, 7]. Для формування газопорошкових струменів використовували флюсоживильник 7 (рис.4). Вдування газоподібного кисню на поверхню ванни для забезпечення заданої окисленості шлаку по ходу рафінування здійснювали за допомогою кисневої фурми.



- 1 – реактор з відкритим вікном; 2 – термопара;
 3 – привод обертання заглибної фурми; 4 – киснева фурма; 5 – заглибна фурма;
 6 – кришка для відводу відхідних газів; 7 – флюсоживильник;
 8 – металошланговий рукав для видалення відхідних газів; 9 – індукційна піч

Рисунок 4 – Загальний вигляд та схема експериментальної установки (на базі 160-кг індукційної печі та реактора) для проведення десульфурації, знекремнювання та дефосфорації залізовуглецевого розплаву

Згідно з розробленою методикою досліджень після розплавлення рафінованого по сірці чушкового передільного чавуну або перегрівання до 1450-1470°C рідкого, попередньо десульфурованого за технологією [5] чавуну, розплав зливали у реактор (ківш) 1 (рис.4) для проведення послідовного рафінування з видаленням кремнію та фосфору.

По ходу вдування у розплав сумішей порошкоподібних реагентів у потоці нейтральних та/або окислювальних струменів у розплав чавуну з інтервалом у 3-4 хв. відбирали проби металу для проведення у подальшому хімічного аналізу. Хімічному аналізу піддавалися також проби покривного шлаку, відібрані перед початком і після закінчення обробки чавуну. Макрокартину фізичних явищ на поверхні розплаву, які супроводжували процес вдування у чавун реагентів, фіксували високошвидкісною відеозйомкою.

Швидкість обертання заглибної фурми складала 20-160 об/хв.

Перший відпрацьований режим комплексної обробки чавуну полягав у попередній глибокій десульфурації розплаву (0,005-0,008% S) шляхом вдування вглиб розплаву диспергованого магнію із використанням обертової заглибної фурми (за схемою [5]), а після скачування шлаку та переливання розплаву у ківш 1 (рис.4) – поетапному видаленні кремнію та фосфору. Видалення кремнію (до 0,15-0,20% Si) проводили шля-

хом вдування газоподібного кисню з інтенсивністю 0,6; 0,76 і 1,01 м³/т·хв. у захисній оболонці азоту через стаціонарну (порівняльні обробки) або обертову фурму. Після скачування з поверхні ванни шлаку проводили дефосфорацію розплаву.

З метою видалення фосфору (до 0,008-0,010%) на першому етапі відпрацювання технології у ванну через двосоплову заглибну обертову фурму типу «труба в трубі» в потоці кисню у захисній оболонці азоту вдували порошкоподібну суміш, що складалася з 85% конвертерного шлаку і 15% плавикового шпату. Застосовували високоокислений конвертерний шлак, що містив 48,5-54,0% FeO, 11,9-17,2% Fe₂O₃, 13,5-18,0% CaO, 3,1-4,7% SiO₂, 1,22-2,84% Al₂O₃, 2,2-2,4% MgO. Плавиковий шпат мав хімічний склад: 78,21-81,14% CaF₂, 5,12-6,76% SiO₂, 1,32-1,41% Al₂O₃, 8,65-9,12% CaO. Інтенсивність подачі кисню по центральній трубці та азоту через кільцеву щілину змінювалася при тиску 0,4-0,5 МПа в межах 0,5-0,6 і 0,06-0,08 нм³/(т·хв.) відповідно. Витрата суміші реагентів складала 0,25-0,31 кг/(т·хв.).

На наступному етапі експериментів обробку чавуну в ковші (рис.4) з метою дефосфорації здійснювали вдуванням через заглибну фурму суміші вапна і соди (25-50% CaO + 50-75% Na₂CO₃) в потоці кисню з питомою витратою 0,45-3,2; 0,45-3,0 і 1,05-4,0 кг/т·хв. відповідно. Використовували вапно фракцією < 0,015 мм і складу: 88,30-91,27% CaO, 2,63-5,05% MgO, 1,11-1,13% SiO₂, 0,002-0,003% S і 4,59-5,86% п.п.п.

На третьому етапі експериментів через заглибну обертову фурму типу «труба у трубці» в потоці кисню у захисній оболонці азоту вдували порошкоподібну суміш, що складалася з 60-80% вапняку і 20-40% содовмісних відходів (90-95% Na₂CO₃, 2-4% NaCl). Одночасно через верхню фурму, розташовану на відстані 20-40 калібрів від поверхні ванни, здійснювали вдування газоподібного кисню для регулювання окисленості шлаку.

За результатами аналізу хімічного складу розплаву, температурного режиму обробки та поведінки ванни по ходу вдування різних типів реагентів визначено раціональні режими рафінування, тип та співвідношення реагентів у сумішах.

Висновки. Запропоновано концепцію енергоефективної підготовки передельного чавуну до малошлакової конвертерної плавки шляхом реалізації десульфурації, знекремнювання та дефосфорації чавуну у ковші вдуванням углиб розплаву порошкоподібних сумішей реагентів у потоці газу-носія через сопла заглибної обертової фурми.

Виконано експериментальне випробування способу одностадійного видалення кремнію до 0,15-0,20% і фосфору до ≤0,008-0,010% шляхом продувки попередньо десульфурованого чавуну через заглибну обертову фурму кисневими струменями, що несуть порошкоподібні суміші недефіцитних дешевих реагентів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Производство ультранизкофосфористой стали на основе дефосфорации жидкого чугуна и разработка малошлакового процесса конвертерной плавки / Донг Ченг Ли, Йонг Хи Чанг, Ви Лэк Сон [и др.] // Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке: междунар. конф., 6-10 июня 1994 г.: труды. – М.: Металлургия, 1994. – Т. 2. – С.231-235.
2. Лякишев Н.П. Сравнительная характеристика состояния кислородно-конвертерного производства стали в России и за рубежом / Н.П.Лякишев, А.Г.Шалимов. – М.: Элиз, 2000. – 64с.
3. Kagechika H. Recent progress and future trends in the research and development of steel / H.Kagechika // NKK Technical Review. – 2003. – Т.88. – С.6-9.
4. Improvement of hot metal defosphorization technique / N.Sasaki, Y.Ogawa, S.Mukawa et al. // ShinNittetsu Gihō. – 2012. – № 394. – С.26-32. Яп., огл. на англ.
5. Сігарьов Є.М. Енергоефективність інтенсифікації ківшової десульфурації чавуну // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – №2/1(74). – С.38-42.

6. Chernyatevich A.G. Hot metal refining in the ladle with simultaneous removal of silicon and sulfur / Chernyatevich A.G., Sigarev E.N., Chernyatevich I.V. // Advances in Metallurgical Processes & Materials: 2-nd International Conference, June 2015. – Kiev, 2015. – P.24-27.
7. Сигарев Е.Н. Оптимизация состава шлака для комплексного рафинирования железоуглеродистой расплава / Е.Н.Сигарев // Збірник наукових праць Дніпродзержинського технічного університету: (технічні науки) – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2012. – Вип. 3 (20). – С.23-31.
8. Hess E. Equipment and processes in basic oxygen steel making plant for the adjustment of ultra-low contents of C, P, S and N / E.Hess // Metallurgical Plant and Technology. – 1990. – V.13. – №2. – P.26-34.
9. Пирс Р. Предварительное рафинирование чугуна / Р.Пирс // Металлург. – 1956. – №10. – С.10-15.

Надійшла до редколегії 07.06.2017.

УДК 669.162

СІГАРЬОВ Є.М., д.т.н., професор
СІГАРЬОВ М.К., к.т.н., доцент
КОЧМОЛА Д.С., студент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ОЦІНКА ПОТУЖНОСТІ ПЕРЕМІШУВАННЯ У РОЗПЛАВІ З ОБЕРТОВОЮ ФУРМОЮ

Вступ. За результатами аналізу експериментів з дослідження гідрогазодинаміки ванни у ковші встановлено [1], що при обертанні заглибної фурми навколо осі найкраще диспергування та розосередження по об'єму утворених газових пузирів забезпечується при швидкості обертання, яка не перевищує $2,17 \text{ сек}^{-1}$, при питомих витратах газу до $0,018 \text{ м}^3/\text{хв.}$ (рис.1). При подальшому підвищенні швидкості обертання фурми і питомої витрати газу інтенсивність утворення крупних пузирів превалює над силами дроблення і до поверхні ванни спливають крупні грибоподібні пузирі, що в реальних умовах обробки може призводити до зниження ступеня засвоєння реагенту.

В цілому, необхідно відзначити, що визначений [1] час повного усереднення ванни по введеному рідкому індикатору при використанні стаціонарної фурми склав 10,2-10,5 с, а у разі використання обертової фурми зменшився до 5,8-7,0 с (у залежності від швидкості обертання та витрат газу-носія).

У свою чергу, об'єм зон, вільних від порошку («мертві» зони), при використанні обертової фурми із двома соплами не перевищував 10-15% від загального об'єму ванни. Для умов використання стаціонарної фурми з одним та двома соплами цей показник становив 40-55% відповідно. Розподіл порошкоподібного реагенту по об'єму ванни у значній мірі залежить від інтенсивності перемішування.

Розробка раціонального режиму вдування газопорошкових струменів через обертову заглибну фурму із забезпеченням високого ступеня засвоєння реагентів при одночасній інтенсифікації перемішування ванни потребує додаткового теоретичного обґрунтування.

Постановка задачі. Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених темі перемішування ванни [2-13], на сьогодні недостатньо надійних даних відносно питання, яка саме частка енергії, що надходить у ванну, йде на перемішування останньої, а яка – дисипує. З метою оцінки потужності перемішування розплаву та величини дисипації енергії авторами робіт [2-13] пропонується використання, в основному, емпіричних виразів (табл.1).