Шипельников А.А., Бобылева Н.А.

Исследование десульфурации стали в условиях конверторного производства.

ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»

(Россия, Липецк)

doi: 10.18411/sr-10-06-2019-24

idsp: sciencerussia-10-06-2019-24

Аннотация

Представлены результаты анализа влияния серы на свойства стали и параметров обработки расплава на степень десульфурации по реальным производственным данным конверторного цеха металлургического комбината.

Ключевые слова: десульфурация, сталь, внепечная обработка, шлак.

Abstract

The results of the analysis of the effect of sulfur on the properties of steel and melt processing parameters on the degree of desulfurization are presented according to actual production data of the converter shop of the metallurgical plant.

Keywords: desulfurization, steel, out-of-furnace treatment, slag.

Как известно, сера является вредной примесью, снижающей механическую прочность и свариваемость стали, а также ухудшающей ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. Отрицательное влияние серы на свойства стали обычно сказывается уже при содержании 0,010-0,015%, а в некоторых случаях и при более низком содержании.

Сера, имея практически неограниченную растворимость в жидком железе, а в твердом железе – ограниченную, и при кристаллизации выделяется в виде FeS или эвтектической смеси $FeS-FeO$ (или $FeS-Fe$) по границам зерен, т.к. температура плавления сульфидов железа $1190^{\circ}C$, а эвтектики еще ниже ($988^{\circ}C$), и обе жидкости хорошо смачивают металл. Железо и сульфид железа образуют низкоплавкую эвтектику (температура плавления $988^{\circ}C$), которая в присутствии кислорода плавится при еще более низких температурах. Межзеренные фазы, богатой серой, при нагревании металла перед прокаткой или ковкой размягчаются и сталь теряет свои свойства, происходит разрушение металла – красноломкость.

Сера обладает практически неограниченной растворимостью в жидком железе и очень малой растворимостью в твердом железе даже вблизи температуры его плавления. Известно, что при содержании в расплаве 44 атом. %S (31 вес. %) образуется эвтектика, имеющая температуру плавления $988^{\circ}C$, а при содержании серы в сплаве, равном 51,6-52,2% (38,0-38,5 вес. %), на линии ликвидус обнаруживается максимум с температурой плавления $1190^{\circ}C$, отвечающей формуле $FeS_{1,09}$ или $Fe_{12}S_{13}$. Предельная растворимость серы в Fe_{γ} при $1365^{\circ}C$ составляет 0,050%. С понижением температуры растворимость серы в Fe_{γ} уменьшается: при $1200^{\circ}C$ – 0,031%, при $1100^{\circ}C$ – 0,021% и при $1000^{\circ}C$ – 0,013% [1-2].

Интересен тот факт, что железо и его сплавы, содержащие менее 0,010% серы, практически не подвержены красноломкости, так как вся сера при температурах горячей пластической обработки находится в твердом растворе Fe_{γ} , и жидкая фаза на границах зерен не образуется. Однако при кристаллизации стальных слитков и массивных отливок наблюдается явление сегрегации серы по макроструктуре, что приводит в зональному повышению содержания серы вплоть до 250-300% от средней концентрации в ковшевой пробе. Это особенно заметно на непрерывнолитых слитках прямоугольной поперечной формы – слябах [3]. Ликвация серы в процессе первичной кристаллизации железоуглеродистых сплавов является вредным, но неизбежным явлением, которое

необходимо учитывать при разработке технологически процессов в сталеплавильном и сталелитейном производстве.

Химические элементы различным образом влияют на растворимость серы в железе и могут разделяться на три группы. К первой группе относятся элементы *Cu*, *Co*, *Ni*, *W* и др., сродство которых к сере меньше, чем у железа, и они не оказывают существенного влияния на растворимость серы в железе. Во вторую группу входят металлы, дающие более прочные сульфиды, чем *FeS*, и понижающие растворимость серы в железе. Третью группу образуют элементы *Si*, *C*, *P*, взаимодействующие с железом и образующие с ним те или иные соединения. Введение их снижает концентрацию «свободного» железа, что обуславливает понижение растворимости серы.

Структурной единицей на поверхностях расплавов «Fe-S» и «Fe-C-S» является квазимолекула *FeS* (группировка Fe^{2+} и S^{2-}), а не атом серы. Большое практическое значение имеет исследование влияния различных растворенных в железе элементов на коэффициент активности серы в расплаве (данные Шермана, Эльвандера и Чипмена, рисунок 1).

Рисунок 1. Влияние концентрации различных элементов на коэффициент активности серы при температуре около $1600^{\circ}C$

В металлургических процессах, протекающих при изготовлении чугуна и стали большое значение имеют сульфиды *FeS*, *MnS*, *Al₂S₃*, *CaS*. Между расплавленным химически чистым железом и сульфидом железа существует взаимная неограниченная растворимость. Вследствие высокой растворимости сульфида железа в жидком железе, коэффициент распределения серы между шлаком и металлом имеет низкие значения, а коэффициент распределения *FeS* между чистым железистым шлаком и железом равен приблизительно пяти.

Основные шихтовые материалы конвертерного процесса – чугун, металлический лом, известь и др. содержат в больших или меньших количествах серу. В обожженной извести содержание серы обуславливается *сернистостью* топлива и известняка. Основными источниками серы являются шихта и, прежде всего чугун. В зависимости от содержания серы переловные чугуны разделяют на три категории:

- 1) $\leq 0,030\%S$;
- 2) $\leq 0,050\%S$;
- 3) $\leq 0,07\%S$.

Поскольку кислородно-конвертерный процесс осуществляется при высоком расходе жидкого чугуна примерно в 75-85%, то основное количество серы вносится в ванну с чугуном. Это еще раз подтверждает большую эффективность десульфурации чугуна. Однако выплавка высококачественной стали с содержанием менее 0,010% *S* при одношлаковом кислородно-конвертерном процессе не всегда возможно даже в случае содержания серы в чугуне 0,005%.

Для удаления серы желательно обеспечить контакт металла с высокоосновным малоокисленным шлаком. Поэтому раннее создание активного шлака в кислородных конвертерах, обеспечивающее нормальное протекание окислительных процессов и удаление вредных примесей, является одной из важных технологических задач. Так, при $T = 1800\text{ K}$; $[S] = 0,05\%$; $[O] = 0,01\%$ парциальное давление равно $P_{SO_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ ат. Упругость диссоциации *SO₂* примерно 10^{10} раз больше упругости диссоциации *FeO*.

Количество удаленной серы, как правило, не превышает 5-10% от общего ее количества, извлекаемого из металла. Основная роль в десульфурации металла при продувке кислородом сверху играет переход серы в шлак. Наиболее интенсивный переход серы в шлак наблюдается в начале и в конце плавки, когда происходит значительное растворение извести в шлаке – увеличение количества шлака.

В процессе анализа производственных данных по обработке стали твердыми шлакообразующими смесями (ТШС) в первую очередь необходимо провести регрессионный анализ данных таблицы. Статистически значимая взаимосвязь наблюдается в следующих парах значений параметров технологии десульфурации стали:

1) $\eta_s = F(q_{\text{ТШС}})$, характеризующая термодинамические и физико-химические особенности процесса десульфурации в сталковше (рисунок 2);

2) $\eta_s = F([S]_{\text{н}})$, характеризующая влияние внешнего управляющего воздействия – при увеличении содержания серы на выпуске плавки сталевар увеличивает расход смеси извести и плавикового шпата (рисунок 3).

Рисунок 2. Зависимость степени десульфурации стали (η_s , %) от удельного расхода ТШС ($q_{\text{ТШС}}$, кг/т)

Статистически значимая взаимосвязь есть и в паре параметров: $[S]_{\text{к}} = F([S]_{\text{н}})$, $d^2 = 41,6\%$, что характеризует с одной стороны влияние управляющего воздействия («чем выше сера в металле до обработки, тем больше ТШС необходимо ввести на заданный тоннаж»), с другой – диффузионный характер реакции взаимодействия:

Рисунок 3. Зависимость степени десульфурации стали (η_s , %) от начального содержания серы ($[S]_{\text{н}}$, %)

По результатам анализа процесса десульфурации можно заключить следующее:

1. Глубокой десульфурации стали до остаточного содержания серы 0,008% и менее способствует наведение жидкоподвижного высокоосновного шлака, не содержащего FeO , при создании условий для развитой границы раздела «металл-шлак», например, при дополнительной продувке аргоном расплава снизу в сталеразливочном ковше.

2. Наиболее простым в реализации способом десульфурации стали является обработка расплава на выпуске из конвертора ТШС или жидкими шлаками, с последующей продувкой аргоном снизу в сталеразливочном ковше на УДМ. При ковшевой обработке стали синтетическим известково-глиноземистым шлаком степень десульфурации достигает 65-70%, при этом возможно снижение содержания серы в металле менее 0,005%.

3. При необходимости понижения массовой доли серы до 60% от начального производят комплексную десульфурацию расплава ТШС на основе извести и плавикового шпата. При внепечной десульфурации стали твердыми шлакообразующими смесями в виде смеси извести и плавикового шпата или флюорита в массовом соотношении от 3:1 до 4:1 достигается степень десульфурации от 30 до 50% при относительно небольшом расходе реагента 0,7-1,7% массы металла. С целью снижения тепловых потерь при

десульфурации стали ТШС можно использовать комплексную технологию обработки конвертерной стали ТШС и жидким раскисленным конвертерным шлаком. Максимально достигнутая степень десульфурации углеродистой стали при ее комплексном рафинировании составила 64%.

1. Харлашин, П.С. Исследование жизненного цикла стали методом математического моделирования [Текст] / П.С. Харлашин, И.В. Буторина // Материалы международной научно-методической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения ученого-металлурга Меджибожского М.Я. «Современные проблемы производства стали и управление качеством подготовки специалистов». Мариуполь. – 2002 г. – С. 100-105.
 2. Борнацкий, И.И. Внепечное рафинирование чугуна и стали [Текст] / И.И. Борнацкий, В.И. Мачикин, В.С. Живченко [и др.] – Киев: Техніка, 1979. – 168 с.
 3. Бобылева, Н.А. К вопросу о ликвации легирующих и примесных химических элементов по сечению стального сляба [Текст] / Н.А. Бобылева, А.А. Шипельников, А.Н. Роговский // Вестник Липецкого государственного технического университета, 2015. – №2(24). – С. 45-51.
-