

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ»

*Журавльова С.В., Стоянов О.М., Нізяєв К.Г., Малій Х.В.,
Синегін Є.В., Мамешин В.С.*

ТЕХНОЛОГІЇ ПОЗАПІЧНОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ

МОНОГРАФІЯ

Дніпро
«Середняк Т.К.»
2024

УДК 669.14.094.522.091.8(02.064)

Т 38

*Журавльова С.В., Стоянов О.М., Нізяєв К.Г., Малій Х.В.,
Синегін Є.В., Мамешин В.С.*

Т 38 Технології позапічної десульфурзації сталі: [Монографія.] — Дніпро:
Середняк Т.К., 2024, — 150 с.

ISBN 978-617-8139-57-5

У монографії викладено результати досліджень, виконаних на кафедрі металургії чавуну і сталі Українського державного університету науки і технологій, з вдосконалення технології десульфурзації сталі в ковші.

Р е ц е н з е н т :

Доктор технічних наук, професор кафедри
«Металургії чавуну і сталі»
УДУНТ
В.В.Бочка

© УДУНТ, 2024
© Журавльова С.В. Стоянов О.М.,
Нізяєв К.Г., Малій Х.В.,
Синегін Є.В., Мамешин В.С., 2024

ЗМІСТ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПЕРЕДМОВА | 6 |
| ВСТУП | 7 |
| РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ КОВШОВОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ, У ТОМУ ЧИСЛІ ПРИ ІНЖЕКЦІЙНІЙ ОБРОБЦІ ПОРОШКОПОДІБНИМИ СУМІШАМИ НА ОСНОВІ ВАПНА | 9 |
| 1.1 Обробка сталі твердими шлакоутворюючими сумішами (ТШС) | 11 |
| 1.2 Обробка сталі рідкими синтетичними шлаками | 14 |
| 1.3 Інжекційні способи позапічної десульфурації сталі..... | 16 |
| 1.4 Склади рафінуючих сумішей та методи їх отримання, у тому числі з використанням відомих ПАР | 19 |
| 1.5 Огляд конструкцій та параметрів роботи інжекційних систем..... | 21 |
| 1.6. Агрегат ківш-піч, як основний агрегат для позапічної обробки сталі в сучасній металургії..... | 27 |
| 1.7. Шлаковий режим АКП | 31 |
| 1.8. Продувка сталі нейтральним газом в АКП..... | 35 |
| 1.9. Термодинаміка і кінетика фізико-хімічних процесів | 42 |
| 1.10. Десульфурація сталі в АКП..... | 47 |
| Висновки по розділу | 51 |
| РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ | 52 |
| 2.1 Розрахунки та аналіз термодинаміки та кінетики процесів взаємодії порошкового вапна та сумішей на його основі з сіркою. Дифузійний механізм видалення сірки. | 52 |
| 2.2 Механізм осадження сірки із розплаву | 74 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3 Розробка методики і визначення долі участі осаджуючого та дифузійного механізмів у загальному процесі десульфурації..... | 79 |
| 2.4 Визначення лімітуючої ланки процесу видалення сірки в агрегаті ківш-піч з урахуванням дії двох механізмів десульфурації | 81 |
| 2.5 Теоретичні передумови необхідного ступеня диспергування рафінуючих реагентів для інжекційної обробки металу..... | 84 |
| 2.6 Газодинамічні розрахунки дуттєвих пристроїв та параметрів інжекційної обробки сталі рафінуючими реагентами | 86 |
| Висновки по розділу | 92 |

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ..... 93

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Постановка завдання та методика досліджень..... | 93 |
| 3.2 Лабораторні дослідження помолу вапна та компонентів сумішей з застосуванням ПАР і без | 93 |
| 3.3 Експериментальна перевірка придатності нових ПАР на основі відходів виробництв | 96 |
| 3.4 Дослідження властивостей дрібнокристалічного вапна | 101 |
| 3.5 Лабораторні дослідження одержання сплавлених сумішей на основі вапна | 104 |
| 3.6 Лабораторні дослідження рафінуючої здатності шлакоутворювальних сумішей на основі вапна | 105 |
| Висновки по розділу | 107 |

РОЗДІЛ 4 ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОЦЕСУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ В АГРЕГАТІ КІВШ-ППЧ..... 109

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 Методика проведення промислових випробувань..... | 109 |
| 4.2 Дослідно-промислові дослідження в умовах підприємства «Азовсталь»..... | 111 |
| 4.2.1 Виробництво порошкоподібних рафінуючих сумішей для інжекційної обробки сталі | 112 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.2 Промислові дослідження інжекційної обробки металу порошкоподібними рафінуючими сумішами | 115 |
| 4.3 Аналіз впливу вмісту сірки на десульфурацію сталі в АКП | 119 |
| 4.4 Аналіз впливу технологічних факторів на показники десульфурації в АКП | 124 |
| 4.5 Вплив потужності перемішування на кінетику десульфурації в агрегаті ківш-піч | 129 |
| 4.6 Спільний вплив складу шлаку та температури на показники десульфурації в АКП..... | 137 |
| 4.7 Розробка технології комплексної десульфурації металу на АКП із використанням ТШС та силікокальцієвого дроту | 142 |
| 4.8 Дослідно-промислові випробування запропонованої технології позапічної десульфурації сталі за розробленою технологією | 144 |
| 4.9 Якість металу, обробленого сумішами на основі вапна..... | 147 |
| Висновки по розділу | 149 |
| | |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 152 |

ПЕРЕДМОВА

Метою даної монографії є комплексний аналіз позапічної десульфуратії сталі, шляхом удосконалення технології позапічної десульфуратії сталі в агрегаті ківш-піч для отримання низьких концентрацій сірки в металі з урахуванням початкового вмісту сірки до обробки за рахунок зміни співвідношення дифузійного та осаджуючого процесів видалення сірки. Та розробка ресурсозберігаючої технології позапічного рафінування сталі твердими шлакоутворювальними сумішами для розробки ефективної технології десульфуратії сталі.

Автори намагалися у монографії викласти не лише першочергові на перший погляд питання, щодо позапічної десульфуратії сталі, а й дослідити термодинамічні закономірності процесу рафінування сталі при ковшовій обробці кусковими та порошкоподібними твердими шлакоутворюючими сумішами (ТШС); визначити механізм та методика розрахунку десульфуратії сталі при комплексній обробці сталі кусковою та порошкоподібною ТШС; визначити ланку, що лімітує процес десульфуратії; дослідити вплив технологічних факторів на відхилення від рівноваги в системі метал-шлак у процесі обробки сталі на АКП.

Книга призначена для наукових співробітників фахових науково-дослідних установ, інженерно-технічних працівників металургійних, ливарних та машинобудівних підприємств, викладачів закладів вищої освіти технічного спрямування та студентів, які навчаються за спеціальністю «Металургія».

ВСТУП

В останні десятиріччя споживачі продукції металургійної галузі постійно підвищують вимоги до якості сталі. Основною вимогою до якості металу є низький вміст шкідливих домішок та неметалевих включень. Однією з основних шкідливих домішок, що негативно впливає практично на весь комплекс якісних показників, технологічних, фізико-механічних і службових властивостей сталі є сірка. Технології виплавки сталі у сучасних сталеплавильних агрегатах масового виробництва не дозволяють отримувати низькі та наднизькі концентрації сірки ($[S] < 0,005 \%$) в металі через низку термодинамічних труднощів (у першу чергу, це пов'язано, з високою окисленістю шлаку та металу). Забезпечення необхідних концентрацій сірки та отримання високоякісного металу – так званих у світовій практиці IF-сталей, здійснюється шляхом позапічної обробки металу. Окрім того, істотною особливістю сучасності є інтенсивний розвиток техніки, зокрема, різних галузей машинобудування. При цьому умови експлуатації деталей механізмів і машин дедалі більше ускладнюються у зв'язку з тим, що вони найчастіше піддаються впливу надзвичайно великих знакозмінних та динамічних навантажень, агресивних середовищ, високих та низьких температур тощо. Тому підвищення якості сталі, зменшення вмісту в ній шкідливих домішок, зокрема сірки, підвищення її однорідності та механічних властивостей мають велике практичне значення і значною мірою визначають темпи технічного прогресу.

Відомо, що повнота видалення сірки залежить від складу шлаку, температури обробки, площі контакту між металом та шлаком і обмежена умовами рівноваги та величиною відхилення від рівноваги. У виробничих умовах рівноважний розподіл сірки звичайно не досягається, тому потребує дослідження питання термодинамічних і кінетичних закономірностей процесу десульфурації при концентраціях сірки близьких до рівноважних.

Сучасні методи позапічної десульфурації ґрунтуються на різних способах видалення сірки: використання твердих шлакових сумішей, рафінуючих шлаків різного хімічного складу, застосування РЗМ, обробку порошковим дротом з різноманітними наповнювачами. У кожному з методів процес видалення сірки може протікати за різними механізмами десульфурації. Труднощі отримання низьких та наднизьких концентрацій сірки в металі пов'язані з гальмуванням дифузійних процесів за рахунок насичення шлакового покриву та необхідністю постійного оновлення реакційної поверхні. Відмова від використання шлаку в процесі позапічної обробки сталі технологічно неможлива, бо шлак виконує теплоізолюючу та покривну функції, до того ж, сульфіди, що утворюються в процесі десульфурації, повинні бути видалені з металу та адсорбовані шлаком. Таким чином, кінцевий вміст сірки в металі після позапічної визначається адитивним впливом механізмів видалення сірки на процес десульфурації.

Способи позапічної обробки металу в залежності від методів, що використовуються можна розділити на декілька груп: вакуумування; окисне рафінування; продування нейтральними газами; обробка твердими реагентами, рідкими шлаками; електричні дії. Технології в кожній групі навіть за однакового призначення значно різняться за складністю виконання, вартістю обладнання та ефективності. Незважаючи на високу ефективність способів обробки металу із застосуванням вакууму та електричних впливів, вони поки не знаходять масового застосування через високу вартість та значні капітальні вкладення. Обробка сталі рідкими синтетичними шлаками пов'язана з великими витратами, високою енерго- та матеріаломісткістю, що обмежує її застосування при виробництві металу масового призначення.

У практиці виробництва сталі більш інтенсивно розробляються і частково знаходять застосування способи позапічного рафінування в ковші інжектуванням шлакоутворювальних сумішей різного складу. Однак наразі підприємства галузі не можуть повною мірою ефективно використовувати технології позапічної обробки металу через відсутність чітко сформульованих вимог до параметрів та обладнання для інжекції порошкових матеріалів. Це стосується технологій підготовки порошкових рафінуючих сумішей, наявності раціональних дуттьових пристроїв та відпрацьованих режимів роботи інжекційних установок, автоматизованих систем контролю та керування обробкою металу.

Важливими і актуальними є дослідження спрямовані на забезпечення низького вмісту сірки в металі, з урахуванням її початкової концентрації, за рахунок зміни співвідношення дифузійного та осаджуючого процесів видалення сірки. Та розробка нових технологій одержання низькосірчастих сталей ($<0,009-0,007$ %S) масового сортаменту шляхом позапічного рафінування металу високоефективними порошковими шлакоутворюючими сумішами на основі дешевих та недефіцитних матеріалів.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ КОВШОВОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ, У ТОМУ ЧИСЛІ ПРИ ІНЖЕКЦІЙНІЙ ОБРОБЦІ ПОРОШКОПОДІБНИМИ СУМІШКАМИ НА ОСНОВІ ВАПНА

Дослідження останніх років показали, що великі резерви підвищення якості готової сталі, її фізико-механічних властивостей заходяться в галузі досягнення низьких вмістів у ній шкідливих домішок – S, P, N, H, O, Cu та інших кольорових металів. В даний час розроблено та освоєно приватні промислові технології що дозволяють зменшувати концентрацію шкідливих домішок до величин, які раніше були недосяжні: сірки менше 0,005%, фосфору менше 0,005-0,008%, азоту менше 0,004-0,005%; знижувати вміст небезпечних неметалевих включень. Вирішується завдання зменшення суми [S+P] до величини 0,005% і менше.

При вирішенні загальної проблеми підвищення якості твердої сталі та розробки конкретних технологій її отримання слід враховувати, що шкідливі домішки зазвичай взаємно посилюють негативний вплив кожної властивості металу.

У зв'язку з цим та умовами практики в більшості випадків потрібне комплексне зниження вмісту шкідливих домішок: сірки, фосфору, азоту, водню, кисню. В окремих випадках необхідно зменшення концентрацій однієї чи двох домішок.

Для видалення різних шкідливих домішок сприятливі різні термодинамічні умови (це особливо відноситься до сірки та фосфору), що визначає комплексність та багатоступінчастість технології отримання чистої сталі.

Слід враховувати, що прояв негативного впливу на якість твердої сталі більшості шкідливих домішок (S, P, N, O, Cu) пов'язаний із зменшенням розчинності їх у залізі при зниженні температури, що призводить до виділення нової фази у вигляді неметалевих включень (н.в.), зазвичай за межами зерен. Для кисню це поєднується з розвитком та поглибленням екзотермічних реакцій розкислення. Виділення включень викликає місцеве крихтування металу (концентрацію напружень, розвиток дислокацій та ін.). Найбільш небезпечні включення: плівкові (зазвичай нітриди), ниткоподібні (зазвичай сульфід Mn), рядкові (глиноземні, глиноземно-сульфідні).

Один із загальних напрямів боротьби з неметалевими включеннями - зменшення вмісту в литому металі концентрації шкідливих домішок, що їх викликають. Орієнтовні дані про бажану нижню межу значень концентрацій домішок можна отримати на основі аналізу двокомпонентних діаграм стану систем Fe-S, Fe-N, Fe-O, Fe-H. Бажаний теоретично граничний вміст домішок у твердому залозі за звичайних умов не повинен перевищувати межі розчинності і становить, %: [S] <0,003; [N] <0,001; [O] <0,0001; [H] <0,00001.

Досягнення таких низьких концентрацій домішок на практиці або поки що неможливо, або не економічно. Тому важливо та економічно доцільно, використання у практиці другого методу усунення впливу шкідливих домішок та небезпечних неметалевих включень, докладно відпрацьованого останніми роками вітчизняними та зарубіжними дослідниками та особливо ефективного за невисокої концентрації домішок (S, P, O). Він полягає у глобуляризації включень (модифікування Ca, Ba, PЗМ), усуненні або різкому зменшенні їх небезпечних видів шляхом забезпечення в рідкому та затвердіваючому металі певних оптимальних співвідношень залишкових вмістів домішок, що визначають фізичний стан та умови формування, виділення включень. Для усунення плівкових нітридних включень необхідно мати певне співвідношення $[N]_k$ і $[Al]_k$. Ниткоподібні включення сульфідів марганцю зникають при $[S] < 0,006\%$ і оптимальному співвідношенні $[Ca]_k$ і $[S]_k$. Практично повне усунення особливо небезпечних глиноземистих рядкових включень досягається при певному співвідношенні $[Al]_k$ і $[Ca]_k$, що впливає з діаграми стану системи $CaO - Al_2O_3$ і забезпечує отримання рідких, легко коагулюючих алюмінатів кальцію.

Тут зазначимо, що для низки низьковуглецевих та низьколегованих сталей ефективним модифікатором виявився SiCa. При введенні PЗМ спостерігалось затягування сталерозливного стакану, велике вторинне окиснення. З наведеного вище зрозуміла особлива роль кальцію. Однак виробництво та застосування силікокальцію екологічно шкідливе та небезпечне.

Сірка, очевидно, є найбільш шкідливою домішкою. Це визначається не тільки природою її впливу на властивості металу, а й тим, що звичайний вміст $[S]$ у сталях масового призначення (0,03 - 0,05 %) значно більше, ніж кисню перед розкисленням (для СтЗ $[O] = 0,015 - 0,020\%$) і особливо азоту, тобто, вона є основним джерелом неметалевих включень (сульфідів та окисульфідів). При зниженні концентрації сірки від наведених звичайних значень до величини менших і рівних 0,005% різко зростає холодостійкість сталі, її ударна в'язкість при мінусових температурах (в 6-8 разів), міцність і корозійна стійкість (в 2-3 рази).

Технологія отримання в кисневих конвертерах сталі, що застосовується зараз, із вмістом сірки $\leq 0,005\%$ включає спеціальну шихтовку плавки (без товарного брухту), глибока десульфурація чавуну (магнієм, карбідом кальцію та іншими компонентами), обробку сталі в ковші синтетичним шлаком, силікокальцієм) для десульфурації та модифікації металу. Ця технологія відрізняється складністю, багатоступінчаністю, потребує витрат дорогих та дефіцитних матеріалів: магнію, високоглиноземистого продукту та ін., що ускладнює організацію масового виробництва такого металу.

Тому все більшого поширення набуває ковшова обробка сталі недефіцитними шлакоутворюючими сумішами на основі вапна. У зв'язку з цим виникає науковий інтерес розгляду та вивчення існуючих технологій

рафінування сталі та способів підготовки десульфуруючих шлакоутворюючих матеріалів для позапічної обробки рідкого металу.

Враховуючи обмежені можливості видалення сірки в сталеплавильних агрегатах, останнім часом одержання сталі з низьким та особливо низьким вмістом сірки намагаються забезпечити шляхом обробки сталі в ковші.

1.1. Обробка сталі твердими шлакоутворюючими сумішами (ТШС)

Обробка сталі кусковими шлакоутворюючими сумішами є ефективним способом десульфурації, який отримав досить широке поширення у вітчизняній та зарубіжній практиці рафінування металу.

У конвертерному цеху сучасної ПРАТ «КАМЕТ-СТАЛЬ» розроблено та освоєно технологію обробки вуглецевого та низьколегованого металу кусковими ТШС у ковшах з шамотним футеруванням.

Технологія обробки кусковими ТШС включає змішування на транспортерній стрічці свіжообпаленого шматкового вапна і просушеного плавикового шпату, взятих у співвідношенні 4:1 (по масі), накопичення суміші в бункері-дозаторі і подальшу видачу її в ківш в процесі випуску, після присадки навуглецьовуючих, феросплавів та алюмінію. Для відсікання конвертерного шлаку на початку випуску в сталевипускний отвір конвертера вводили пробку, а в кінці випуску піднімали конвертер.

Проведені дослідження технології обробки кусковими ТШС показали, що при витраті ТШС до 15 кг/т, вміст алюмінію в пробі сталі в межах 0,005–0,03%, вміст сірки в металі перед випуском до 0,05%, середній ступінь десульфурації становить 33,8 % із коливаннями від 18 до 54%.

Дослідники в умовах ДМКД проводили обробку котельної та трубної марок сталі. Розкислення металу проводили в процесі випуску плавки шматковим алюмінієм. При витраті кускової ТШС у кількості 1,3% від маси металу, що обробляється отримали вміст сірки в готовому металі на рівні 0,026%. Рафінувальна суміш складалася з вапна та плавикового шпату у відсотковому співвідношенні 65-70% і 30-25% відповідно. Цей захід дозволив скоротити тривалість плавки та покращити якість сталі.

Крім обробки сталі кусковими ТШС, до складу яких входило вапно, здійснювалися спроби обробки металу сумішшю на основі вапняку. При обробці мартенівської сталі в умовах ДМКД сумішшю на основі вапняку досягли ступінь десульфурації металу 18-25%.

На Маріупольському металургійному комбінаті “Азовсталь” розроблено, освоєно та впроваджено технологію позапічної обробки сталі всього виплавленого сортаменту з використанням ефективної кускової рафінуючої суміші.

Виходячи з того, що коефіцієнт розподілу сірки між рафінуючим шлаком системи CaO-CaF_2 і сталлю дещо підвищується при введенні оксиду магнію і значно знижується при попаданні оксидів заліза і марганцю, запропонували ефективний склад кускової ТШС на основі доломітизованого вапна та плавикового при масовому співвідношенні 4:1 для формування

рафінувального шлаку при випуску плавки в ківш і визначили необхідні технологічні умови його ефективного використання для рафінування сталі в ковші (глибоке розкислення металу, ретельне відсікання конвертерного шлаку, використання основної або високоглиноземистої футеровки. у компонентах суміші).

Встановлено, що висока ефективність застосування ТШС без підвищення газонасиченості сталі забезпечується при використанні свіжообпаленого вапна із вмістом ($\text{CaO}+\text{MgO}$) не менше 92%, просушеного плавикового шпату із вмістом SiO_2 не більше 10%, оптимального фракційного складу компонентів суміші (5–25) та їх якісного змішування, а також у разі обмеження терміну зберігання суміші (не більше 1 доби). При витраті ТШС до 12 кг/т забезпечується ступінь десульфурації 50-55%.

У роботі Поживанова А.М. провели дослідження, в умовах конвертерного цеху комбінату «Азовсталь», методів введення кускової ТШС, що рафінує, на основі вапна і плавикового шпату. Суміш готували у відділенні сипких матеріалів на транспортерній стрічці шляхом одночасного завантаження вихідних матеріалів на стрічку з видаткових бункерів. Суміш із транспортерної стрічки подають у видаткові бункери, розташовані над конвертерами, з яких вона за системою течок і проміжних бункерів надходить у сталерозливний ківш. З багатьох випробуваних варіантів присадки суміші в ківш найбільш ефективним виявилось введення суміші на першій хвилині випуску під струмінь металу з попередньою присадкою під струмінь вторинного алюмінію. При витраті суміші від 3,0 до 7,5 кг/т рівень десульфурації вуглецевої сталі становить 18%, низьколегованої – 27%.

Авторами роботи С.Г. Мельника, О.В. Носоченко виконані дослідження варіантів присадки шматкової ТШС. Дослідження проводили в умовах комбінату «Азовсталь», ТШС сідали в 350 т ківш з витратою 1,2-6,0 кг/т металу, що обробляється. Встановили, що найкращим варіантом введення ТШС в ківш є присадка шматкової суміші протягом першої хвилини випуску під струмінь попередньо розкисленого алюмінієм металу і спільне введення з розкислювачем, у такому разі ступінь десульфурації становить до 36%.

Інститутом чорної металургії (ІЧМ) та комбінатом “Криворіжсталь” розроблено та впроваджено раціональну технологію десульфурації спокійної сталі шматкової ТШС, що складається зі свіжообпаленого вапна та плавикового шпату у співвідношенні 4:1. Температура сталі перед випуском з конвертера перебувала в межах 1570–1650 °С, що вище на 10–20 °С, ніж за звичайної технології. Вміст вуглецю у металі 0,06–0,46%. Підвищення температури металу необхідне для компенсації втрат тепла на формування шлаку з ТШС.

Для приготування ТШС використовували вапно та плавиковий шпат у шматках розміром до 30 та 170 мм відповідно. Хімічний склад вапна був таким: 85-90% CaO , 3-7% MgO , 1-3% SiO_2 , 4-8% втрати при прожарюванні, а плавикового шпату - 75-85% CaF_2 і 20-25% SiO_2 . Шматкову суміш у

кількості 5-10 кг/т вводили в ківш з короба (ККЦ-1) або з вагового бункера трактом феросплавів (ККЦ-2) після присадки легуючих і розкислювачів.

Вміст сірки в металі перед випуском з конвертера перебував у межах 0,028-0,053%, а в готовій сталі - 0,016-0,035%. При цьому ступінь десульфурації металу становив 20-58%. Знижена (менше 30%) ступінь десульфурації металу на деяких плавках обумовлена наявністю у суміші шматків плавикового шпату фракцією понад 30 мм і пізнішою (після наповнення ковшу металом на 1/2 висоти) присадкою суміші, що супроводжувалося утворенням конгломератів.

В роботі Черевко В.П. провели дослідження в умовах комбінату "Криворіжсталь" з обробки сталі шматковими ТШС з одночасною продувкою металу аргоном. Присадку ТШС здійснювали після випуску плавки з 150 конвертера і розкислення сталі. Продування сталі аргоном проводили через дуттєвий пристрій розташований в шибєрному затворі з витратою до 1м³ /хв. Ступінь десульфурації металу при використанні шматкових ТШС у кількості 2,3-7,8 кг/т у ковші з кислим футеруванням складала 20-30%.

І.І. Борнацкий та колектив виконали дослідження використання у складі кускової ТШС каталізатора. Дослідження проводили в конвертерному цеху комбінату "Криворіжсталь" до складу шматкової суміші входили вапно (60-65%), плавиковий шпат (10-15%), каталізатор (20-25%). Основною складовою каталізатора служив Al₂ O₃ до 80%. Обробці піддавали сталі марок 10-50Сп, 23Г2А, 25Г2С з витратою до 2% від маси металу, що обробляється. Ступінь десульфурації при обробці металу під час випуску становив від 32 до 55%

На сучасному підприємстві ПрАТ «ДМЗ» дослідники Н.Ф. Дубров, Н.І. Власов присадку кускової ТШС здійснювали в 60т ківш. Витрата ТШС становила до 1,5% від маси металу в ковші. Для перемішування рідкого металу з кусковою ТШС, що наводиться, шлаком метал продували аргоном при цьому вміст сірки в сталі знижувалося на 37%. Другий варіант технології припускав присадку ТШС на дзеркало металу в процесі продування аргоном у цьому випадку дослідники отримали ступінь десульфурації металу на рівні 21,4-36,9%.

Дослідники Н.Н. Власов, А.М.Бігєєв обробляли сталь шматкової ТШС системи СаО-СаF₂ з витратою до 5% маси металу. Для підтримки низького вмісту оксидів заліза в шлаку в ківш присаджували розкислювальну суміш, при цьому ступінь десульфурації металу складала від 35 до 50%, а коефіцієнт розподілу сірки знаходився в межах 35-70%.

З метою підвищення результатів рафінування металу автори роботи А.П.Огурцова використовували шлакоутворювальну суміш, що складається з 60-80% металургійного вапна та 20-40% алюмінієвого шлаку, спеціально гранульованого. В результаті обробки сталі вапно-алюмінієвим шлаком було досягнуто ступінь десульфурації до 35%.

В роботі А.Є Сочнева для підвищення ефективності рафінування сталі проводили обробку сумішшю на основі вапна, що включає алюмінієвмісний

матеріал (9-30%), натрієву селітру (16-23%) і плавиковий шпат (0,5-4,0%). Застосування суміші забезпечує ступінь десульфурзації 68-73.

Дослідження десульфурзації сталі шматкової ТШС виконані вченими Годик Л.А., Катунін А.І. Використовували ТШС для рафінування сталі, яка містить вапно, плавиковий шпат і матеріал, що містить алюміній. Новим у суміші є те, що в якості алюмінієвого матеріалу вона містить пилоподібні відходи виробництва силуміну (АК-17) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: вапно 72-80; плавиковий шпат 17-20; АК-17 3-8.

Максимальний ступінь десульфурзації становить 80 - 85%, що дозволяє при початковому вмісті сірки в сталі 0,070% отримувати готової сталі менше 0,020% сірки.

У роботі Вихлевщук В.Г., Черевко В.П. проведено дослідження відновної десульфурзації та дефосфоруції сталі ТШС. Плавки проводилися в індукційній печі з магнезитовим тиглем ємністю 50 кг. Експериментами встановлено, що ТШС систем CaO-CaF_2 , $\text{CaO-CaF}_2 - \text{Al}$, $\text{CaO-CaF}_2 - \text{MgO}$, $\text{CaO-CaF}_2 - \text{SiCa}$, $\text{CaO-CaF}_2 - \text{BaO}$, $\text{CaO-CaF}_2 - \text{TiO}_2$ забезпечує ступінь десульфурзації від 14% до 75%. При комплексному рафінуванні сталі ТШС та металевими реагентами (феросилікокальцій марки ФСК20, залізокремніймагнійтитанова лігатура ФСМгТі5, алюмобарівна лігатура АБа40-45, силікобарій марки СБ30, залізокремніймагнійалюмінієва ступінь десульфурзації сталі коливається в межах 50-75%.

Аналіз існуючих технологій ковшової обробки сталі твердими шматковими шлакоутворюючими сумішами на основі вапна показав, в цілому, їх достатню ефективність і простоту використання при позапічному рафінуванні сталі, проте прогнозованість результатів у цьому випадку невисока, низька ступінь використання рафінувальних властивостей покривного шлаку, що утворюється, і слабкого короткочасного перемішування рідких фаз у ковші не може забезпечити отримання сталі з гарантовано низьким вмістом сірки.

1.2. Обробка сталі рідкими синтетичними шлаками

Для виробництва сталей із особливо низьким вмістом сірки добре зарекомендувала себе технологія обробки металу рідкими синтетичними шлаками.

Авторами Дюдкін Д.О., Крупман Л.І. розроблено спосіб отримання рафінувального шлаку із самоплавкої шлакової суміші (СШС). Дослідники отримували шлак наступного складу %: 56–58 CaO ; 7–8 SiO_2 ; 31–33 Al_2O_3 , інше – оксиди (натрію, заліза та флюориту).

Рафінування металу такими шлаками з витратою 30-35 кг/т оброблюваної сталі забезпечує ступінь десульфурзації 50-60% при зменшенні кількості сульфідів у 2-3 рази. Також автори розробили склади шлакових сумішей, що утворюють кислий рафінувальний шлак (31–33% CaO , 8–10% Al_2O_3 , 38–48% SiO_2 , 8–10% Na_2O , 1–2% CaF_2), в'язкість якого при 1600 °С не перевищує 0,15 Па·с. При рафінуванні таким шлаком (витрата 30 кг/т)

підшипникової сталі величина глобулярних включень характеризувалася балом трохи більше 1,5 в оцінці за шкалою ГОСТ 801-60.

Розроблена під керівництвом Хасина Г.А., Цибульникова А.І технологія виробництва шарикопідшипникової сталі в основних мартенівських печах з рафінуванням у сталерозливному ковші рідким вапняно-глиноземистим синтетичним шлаком. Як шихта для отримання синтетичного шлаку використовували свіжообпалене вапно, що містить $\leq 4,0\%$ CO_2 , $\leq 1,5\%$ H_2O і чистий глинозем або його відходи, що містять 93–98% Al_2O_3 .

Випуск шлаку зі шлакоплавильної печі перед рафінуванням шарикопідшипникової сталі здійснювали безпосередньо в підігрітій сталерозливній ківші і витрачали по відношенню до маси плавки в межах 3,8–4,2%. Середня концентрація сірки сталі після обробки становила 0,0067%.

На комбінаті "Азовсталь" досліджено технологію зниження вмісту сірки з використанням рідкого вапняно-глиноземистого шлаку для обробки металу в ковші з подальшим продуванням аргоном. Синтетичний шлак, виплавляли в дуговій печі з високоглиноземистого (до 80% Al_2O_3) напівпродукту і доломітизованого вапна [до 90% ($\text{CaO}+\text{MgO}$)] у кількості, що забезпечує обробку сталі 09Г2ФБ серіями від 5 до 7Л плавок з шляхом "плавка на плавку".

Витрата шлаку становила 40–50 кг/т сталі; температура від 1660 до 1740 °С. Застосовували ковші з шамотною цегляною та кислото набивною футеровкою. Ступінь десульфурації сталі в середньому становив 72%.

У роботі Савченко В.І., Пегов В.Г. представлені результати використання вапняно-глиноземистого синтетичного шлаку в конвертерному цеху №1 АТ НЛМК.

Шлак для рафінування сталі мав наступний хімічний склад (масові частки, %): 52–56 CaO , 38–42 Al_2O_3 , ≤ 6 SiO_2 , ≤ 3 MgO , ≤ 1 FeO . Показано, що для одержання в готовій сталі не більше 0,005–0,010% S витрата синтетичного шлаку має становити 17–13 та 24–17 кг/т сталі при концентрації сірки у вихідному металі 0,015–0,019 та 0,025–0,029% відповідно.

Узагальнюючи аналіз науково-технічних даних про використання синтетичних шлаків для десульфурації металу можна зробити висновок про те, що при рафінуванні металу знаходять застосування вапняно-глиноземисті, вапняно-силікатні, «білі» пічні, самоплавкі та багаторазові металургійні (доменні або сталеплавильні) шлаки, застосування яких забезпечує ступінь десульфурації металу від 40 до 80%, залежно від типу шлаку та умов його застосування, при цьому витрата синтетичного шлаку становить від 1 до 8% від маси металу, що обробляється.

Аналіз технологій використання рідкого синтетичного шлаку при ковшовому рафінуванні сталі свідчить про високі показники десульфурації металу за високих витрат реагенту. Однак через високу вартість синтетичного шлаку, дефіцитність його вихідних компонентів, складність в

обслуговуванні плавильного агрегату та високу енергоємність отримання ця технологія не може бути використана для широких сортментів металу. Крім того, як показала практика, при значних витратах ефективність використання рафінуючих властивостей рідкого синтетичного шлаку недостатньо висока через короткочасну взаємодію шлаку та металу, інтенсивне перемішування спостерігається лише під час випуску плавки зі сталеплавильного агрегату.

1.3. Інжекційні способи позапічної десульфурзації сталі

Обробка сталі інжектуванням порошкоподібних реагентів в ківш з рідким металом пройшла багато етапів свого розвитку. Широке освоєння технологій інжекційної обробки металу розпочалося на початку 70-х років. У світовій практиці металургійного виробництва розроблено та впроваджено низку технологічних варіантів інжекційної десульфурзації металу.

За наявними літературними даними, інжекційна обробка дозволяє досягти значної глибини рафінування металу. У дослідженнях І.Хара, Х.Катаока попередньо десульфурований чавун переплавляли в конвертері, після чого обробляли сталь у ковші шляхом продування сумішшю вапна і плавикового шпату з витратою 2кг/т, знижуючи вміст сірки в металі до 0,001%.

Автори Х. Oguchi, І. Fujii виконали промислові дослідження щодо використання порошкоподібної суміші системи CaO-CaF_2 . Дані досліджень характеризують ефективність застосування даної суміші, що інжектується в потоці аргону з витратою 0,7 кг/хв.

У роботі S.Ariga, H.Nakajima дослідники використовували для десульфурзації металу суміш на основі вапна та силікокальцію, досягнуто вміст сірки в металі на рівні 0,001%.

Автори роботи Smirnov N.A., Kudrin V.A. використовували для обробки сталі порошкоподібну суміш на основі вапна з добавкою 3% силікокальцію та 2% алюмінієвого порошку. При витраті суміші 10 кг/т кінцевий вміст сірки у металі становило 0,002-0,005%.

У роботі дослідників Schurrenberger E., Gerber P. представлені результати досліджень обробки сталі порошкоподібними сумішами, які інжектували через шибєрний затвор у 280-т ковші з кислотою, основною та амфотерною футеровкою. Для продування сталі використовували суміші вапна з плавиковим шпатом і вапно з силікокальцієм. Показано, що найкращі результати рафінування сталі отримали при використанні основного футерування ковшу, так при витраті суміші вапна і силікокальцію 0,53 кг/т ступінь десульфурзації становив 77%.

При обробці сталі порошкоподібною сумішшю вапна з плавиковим шпатом автори Ihan Oinglin, Liaa Guahua до складу суміші вводили до 5% меленого вуглецевмісного матеріалу. При питомій витраті суміші 0,3 кг/т досягли вмісту сірки після обробки 0,0017%.

Виконані показують, що при використанні порошкоподібного вапна та сумішей на її основі з добавками плавикового шпату або силікокальцію

немає істотної відмінності у повноті десульфурації металу. При витраті сумішей від 4 до 10 кг/т можна досягати ступінь десульфурації від 50 до 80%.

З даних роботи Naastert Н.Р. випливає, що для досягнення ступеня десульфурації до 90% витрата порошкоподібних сумішей на основі вапна з добавками силікокальцію, плавикового шпату або глинозему має становити 3-4кг/т. Наведені результати досліджень, швидше за все, є дещо завищеними так як поданим роботи Dukelow Donald А. при використанні у складі суміші, отриманої на основі вапна та плавикового шпату, металевого магнію в кількості до 20% дозволяє досягати такого ж ступеня рафінування металу.

Дослідник Ехансон Р. проводив рафінування електросталі в ковші сумішшю складається з вапна і 5-15% магнію. Встановлено, що збільшення витрати магнію у суміші з 0,1 до 0,2 кг/т дозволяє підвищити ступінь десульфурації на 15-20%.

Дослідження застосування рідкоземельних металів виконані на роботах авторів Naastert Н.Р., та ін. Матеріал інжектуювали у вигляді промислових сплавів Ca-Si, карбідів Ca та Mg у гранульованій формі. Введення рідкоземельних металів у розплав забезпечує високий рівень розкисленості металу і створює сприятливі умови видалення сірки до значень 0,002%. Для забезпечення залишкового вмісту сірки в металі до зазначених значень витрата рідкоземельних металів становила 0,97 кг Ca/т або 0,38 кг Mg/т.

Дослідники Naastert Н.Р., Richter Н.І. та Chandler Н. встановили, що використання суміші CaO-Mg дозволяє отримувати низькі значення концентрації помітно швидше нежиле у разі використання суміші вапна і меленого силікокальцію.

У дослідженнях Вихлевщука В.Г., Баптизманского В.І. продування сталі здійснювали через шибєрний затвор. В якості рафінуючої суміші використовували суміш, що складається з вапна та плавикового шпату у співвідношенні по масі 4:1 з добавкою поверхнево-активної речовини (ПАР - триетаноламін). Ступінь десульфурації металу при введенні порошкоподібної суміші у кількості 1,0–1,8 кг/т за наявності конвертерного шлаку становив 10–20%. Автори вважають, що введення в порошкоподібну суміш ПАР призвело до зниження реакційної здатності вапна і, як наслідок, відносно низької десульфурації.

Дослідниками Мороз А.М., Чернов Ю.А. було проведено дослідження ефективності процесу десульфурації сталі порошкоподібними реагентами різного складу. Температура рідкого розплаву підтримували в межах 1560-1600 °С. Витрата порошку, що інжектуюється, фракцією 0,065 мм становила від 1 до 5% від маси розплаву. Найменший ефект десульфурації спостерігали під час продування розплаву чистим вапном (до 40%), а максимальний – при використанні силікокальцію (89,2%), а також сумішей: силікокальцій – доменний шлак – вапно (83%) та доменний шлак – вапно (до 83) %).

На Молдавському металургійному заводі (ММЗ) замість кускового вапна на установці «під-ківш» використовували порошкоподібне вапно одержуване в печі, що обертається.

У цьому вапні вміст оксидів кальцію і магнію досягав 92% (в середньому на 7,8% більше, ніж у кусковому). Попередньо шлак розкислювали порохкоподібним коксиком або шлаком алюмотермічного виробництва кремнію, що містить до 20% металевого та до 25% оксиду алюмінію.

Як газ-носії порохкоподібних матеріалів використовували осушене повітря. Дослідження показали, що це не мало негативного впливу на рафінувальні процеси та якість сталі. Встановлено, що використання порохкоподібного вапна з розкислювачем дозволило прискорити процес шлакоутворення та отримати "білий шлак" вже через 12-15 хв. від початку присадки матеріалів. Основність шлаку склала 2,5-3,5 вміст оксиду алюмінію в шлаку становило 10-12%, сума закису заліза та марганцю не перевищувала 1,0%. Досягнутий ступінь десульфурації сталі становив 65-70%.

Авторами Смірновим Н.А., Магідсоном Н.А. було проведено низку дослідних плавок з метою дослідження ефективності десульфурації сталі порохкоподібними матеріалами. Рафінування сталі проводили вдунням у ківш порохкоподібних сумішей трьох типів: тільки шлакоутворюючої суміші (85% вапна + 15% плавикового шпату); з добавкою у шлакову суміш силікокальцію (0,3 кг на 1 т сталі); з добавкою понад 0,2 кг на 1 т сталі порохкоподібного алюмінію. Загальна маса суміші становила 1% від маси металу. Вміст сірки в готовій сталі при обробці шлакоутворюючої сумішшю з силікокальцієм і добавкою порохкоподібного алюмінію знижено до 0,002%.

Автори Новиков В.Н., Куклев В.Г. для рафінування та модифікування, аргони установки обладнали системою подачі порохкоподібних матеріалів у рідкий метал. Для продування металу застосовували порохкоподібний силікокальцій, що отримується після помелу кускового силікокальцію СК-30 на кульовому млині. Основну масу порошку становили частинки діаметром до 1 мм.

Метал продували порохкоподібним силікокальцієм протягом 8-12 хв з витратою порошку 25-40 кг/хв і витратою аргону (чистотою не менше 99,98%) близько 40-50 м³/год. У процесі продування температура металу знижувалася з 1615-1640 до 1590-1605 °С. Ступінь десульфурації сягав 40%.

Автори роботи Носкова Т.В., Перевалов Н.Н. наводять дані про досвід використання інжекційних технологій на металургійних підприємствах Німеччини "Huckingen", "Тіссен-Нідеррейн", "Клекнер-верке" та Японії "Chita", "Nagoya".

Так, при використанні суміші для десульфурації, кг/т сталі: 6-8 CaO; 1,5 CaF₂ ; 1,0 Al при використанні десульфурованого чавуну в готовому металі гарантується отримання $\leq 0,0014$ % S (Huckingen).

Обробку низьколегованої сталі, на підприємстві "Chita", проводили сумішами включають Na₂CO₃ CaO, CaF₂ CaCl₂ BaO, CaC₂ . Досягнуто високих показників десульфурації металу. Вміст сірки після обробки не перевищує 0,001%.

Процес обробки при виробництві якісної сталі (рейки та балки) здійснювали в печі-ковші конструкції ASEA з електромагнітним перемішуванням та продуванням порошкоподібною шлакуотворювальною сумішшю наступного складу, %: $46,0 \text{ CaO} + 18 \text{ FeO} + 23 \text{ CaF}_2$ або $50 \text{ CaO} + (15-20) \text{ Na}_2\text{CO}_3 + (30-35) \text{ FeO}$. При додаванні шлакових сумішей у кількості 4–6 кг/т падіння температури становить 6–7 °С. При вмісті сірки перед обробкою, що дорівнює 0,012%, у проміжному ковші МНЛЗ вона становить 0,0028, а у заготовці 0,001–0,005%.

Для отримання надчистої сталі, що йде на виготовлення хімічних реакторів і труб газопроводів, на Nagoya використовують технологію обробки сталі на установці «піч-ківш» порошкоподібними сумішами на основі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - CaF_2 - SiO_2 в результаті отримують сталь, що містить не більше 0,0010% S та 0,0050% P.

Використання карбиду кальцію на "Тіссен-Нідеррейн" при інжекційній обробці рідкої сталі з витратою 0,7-1,16 кг/т дозволило стабілізувати вміст сірки в сталі на рівні 0,02%. При витраті кальцію в кількості 1 кг/т сталі ступінь десульфурації, що досягається, становила 90%.

На "Клекнер-верці" продування металу кальцієм здійснювали в 125-т ковші, тривалість інжектування становила 4-10хв, отримали зниження температури сталі на 30-40 °С, при витраті реагенту 1кг/т кінцевий вміст сірки в металі складо 0,003%.

У роботі авторів Окано Н., Тажігі У. розглянуто технологію виробництва електротехнічної сталі при використанні 160-т вакууматора циркуляційного типу (RH) з верхньою водоохолоджуваною фурмою для вдування в метал у вакуумній камері порошкоподібних десульфураторів - процес RH-PB (Powder top blowing). Сталь після випуску відразу вакуумували з одночасним вдуванням десульфуратора в струмі аргону. Як десульфуратор використовують порошкову суміш вапна та плавикового шпату. Інтенсивність вдування десульфуратора становила 100-130 кг/хв., при витраті десульфуратора 5 - 8 кг/т досягли кінцевого вмісту сірки в готовому металі 0,005%.

У дослідженнях Деревянченко І.В., Дмитрієва В.Д. показано ефективність застосування на установці «піч-ківш» порошкоподібного вапна та плавикового шпату. Автори отримали такі результати: скорочено час обробки на установці піч-ківш до 40-45 хв, знижено інтенсивність продування аргонем з 15-20 до 8-10 nm^3 /год, зменшено загальну витрату вапна з 15 до 10 кг/т і плавикового шпату з 2,2 до 1,5 кг/т., при забезпеченні вмісту сірки металу <0,020%.

1.4. Склади рафінуючих сумішей та методи їх отримання, у тому числі з використанням відомих ПАР

Вибір оптимальної порошкоподібної суміші для продування сталі в ковші, що забезпечує необхідний ступінь десульфурації, є одним з основних завдань, які виникають під час виробництва якісної сталі.

Всі порошкоподібні матеріали, що застосовуються для інжектування з метою десульфурзації сталі, повинні мати високі рафінуючі властивості і задовольняти умовам пневмотранспортування матеріалів.

Про фракційний склад порошкоподібних сумішей, що використовуються, на основі вапна використуваних при інжекційній обробці існують суперечливі відомості. Так у дослідженнях авторів Тецу то Хогане та А.Ф.Шевченко вважається, що розмір частинок вапна повинен дорівнювати 0,1мм (100мкм), в той час, як у роботі Huth Listy наводиться фракційний склад суміші на основі вапна з розміром частинок 0,5-0, 75 мм (500-750мкм).

В роботі Necetoglu aravat Kodatsky William K. показано, що для забезпечення помелу шматкового вапна, приготування сумішей та вдуння її в рідкий метал необхідно використовувати поверхнево-активні речовини (ПАР), що дозволить збільшити рухливість сумішей при пневмотранспортуванні, що в свою чергу скоротить тривалість інжекційної обробки. Автори використовували для покращення плинності вапна бутиловий ефір, ізопропіловий спирт, метанол. Частка досить дорогого та дефіцитного ПАР становила від 0,1 до 1,0% від маси порошкової суміші. При цьому термін зберігання порошкоподібного десульфуратора становив не більше 24 години з моменту отримання шматкового вапна.

Автори Кузнецов Ю.М., Чуваєв С.І. випробували рафінуючу суміш наступного складу, %: 50 CaO, 40 Al₂O₃ , 10 TiO₂ . Обробка сталі такою сумішшю показала ефективність застосування для десульфурзації металу, крім того, досягнуто помітне зниження вмісту азоту в сталі.

У заявці авторів Маринин А.В., Поживанов М.А. запропоновано суміш для рафінування сталі в ковші. Суміш містить як речовину, що містить оксиди кальцію, офлюсоване вапно з 3-9% Fe₂O₃ при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: алюміній 8–25, силікокальцій 7–14, офлюсоване вапно – інше. Співвідношення алюмінію та силікокальцію (1:2):1. Суміш може містити понад 100% плавиковий шпат 5-10%.

У патенті Годик Л.А., Катунін А.І. запропонована суміш для рафінування сталі у ковші. Суміш для обробки сталі містить вапно, рідкоземельний матеріал і алюмінієвий матеріал. Нове в суміші те, що в якості рідкоземельного матеріалу вона містить шлак феросплавного виробництва, а як алюмінієвмісний матеріал, пилоподібні алюмінієвмісні відходи виробництва силуміну, при наступному вмісті компонентів, мас. %: вапно 66-73%, глиноземистий шлак феросплавного виробництва 24-27%, пилоподібні алюмінієвмісні відходи виробництва силуміну 5-7%.

Автори Терзиян П.Г., Пікулін С.А. розробили склад суміші для рафінування сталі у ковші. Шлакоутворювальна суміш містить, мас. %: вапно 60-70, окис алюмінію 15-18, окис кальцію 8-10, окис заліза 3-5, закис заліза 5-8, окис магнію 6-8, закис марганцю 0,2-0,3, сума окису натрію і калію 5-8, двоокис титану 1,5-2, двоокис кремнію - інше. Застосування суміші дозволяє на 20-25% збільшити рівень десульфурзації металу.

В авторському свідоцтві Годик Л.А., Негода А.В. вказана суміш для рафінування сталі у ковші. Автори ставили метою винаходу - підвищення десульфуруючої здатності суміші, зниження її вартості та утилізація відходів промислового виробництва. Рафінувальна суміш містить, мас. %: пилоподібні відходи газоочищення алюмінієвого виробництва 55-65%, пилоподібні відходи газоочищення вапняного виробництва 25-35%, алюміній порошок 5-15%. Застосування рафінувальної суміші дозволяє на 3-6% збільшити десульфуруючу здатність суміші, в 3,4 рази знизити вартість суміші та утилізувати відходи виробництва.

Автори Басов Н.А., Магідсон І.А. досліджували фізико-хімічні властивості шлакових систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O}$ і $\text{CaO-Na}_3\text{NF}_6$ для рафінування сталі в ковші. За сукупністю властивостей раціональними є суміші складу %: CaO 47-49, Al_2O_3 17-18, CaF_2 20-22, Na_2O 10-12 і CaO 75, Na_3NF_6 .

Застосування цих сумішей у кількості 1% від маси металу дозволяє отримати ступінь десульфурації 75–80% та кінцевий вміст сірки у сталі 0,003–0,004%.

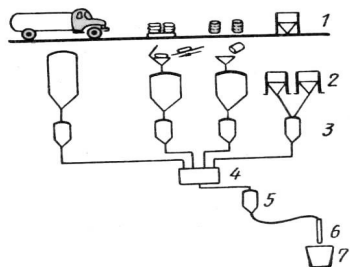
Наразі питання про доцільний хімічний та гранулометричний склад порошкоподібних ТШС дискусійне і потребує свого наукового рішення. Крім того, в умовах металургійних комбінатів України не існує працездатних технологічних ліній одержання порошкоподібних сумішей на основі вапна для десульфурації металу. Все це зумовлює необхідність проведення досліджень щодо визначення вимог до вихідних матеріалів для отримання високоєфективних порошкоподібних десульфураторів, визначення фізико-хімічних властивостей готового рафінуючого реагенту, що дозволить поліпшити умови застосування та максимально використовувати десульфуруючі властивості дрібнодисперсних реагентів.

1.5. Огляд конструкцій та параметрів роботи інжекційних систем

Різні фірми, які займаються розробками процесів вдування в сталь порошкоподібних реагентів, використовують модифікації та вдосконалюють однакове за призначенням обладнання.

У роботі Носкова Т.В., Перевалова Н.Н. розглянуто обладнання для вдування у сталь порошкоподібних реагентів.

Установка для вдування порошкоподібних матеріалів складається з обладнання для складування та подачі матеріалів, живильника, фурми та ковша з шибрним затвором. На рис 1.1 представлена принципова схема установки для вдування порошкоподібних реагентів.



1 – засоби доставки та види упаковки; 2 – бункери-накопичувачі; 3 – видаткові бункери окремих компонентів з автоматичними дозаторами; 4 – змішувач; 5 – видатковий бункер-живильник для готової суміші; 6 – фурма; 7 – ківш із металом

Рисунок 1.1 Принципова схема установки для вдування порошкоподібних матеріалів металу

Вдування порошкоподібних реагентів метал може бути виконано методами, представленими на рис 1.2.

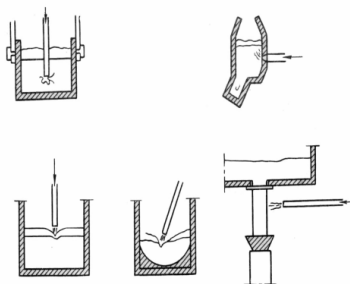


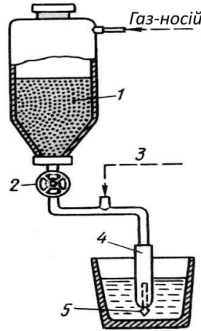
Рисунок 1.2 Схеми різних методів вдування порошкоподібних реагентів у рідку сталь

Крім наведених способів продування металу порошкоподібними реагентами також використовують продування через кисневу трубку розташовану в шибєрному затворі.

Для зберігання та пневмотранспортування рафінуючого реагенту до фурменого пристрою і далі в метал застосовують видаткові бункер-живильники трьох типів: виштовхувальні, псевдорозріджувальні та вібраційні.

Живильник виштовхувального типу є найпростішим за конструкцією та практично безпечним при використанні (див. рис 1.3). Цей пристрій найкраще працює з текучими порошками (пилегазовими сумішами), так як вони мають властивість самоподачі. При використанні порошків, що містять

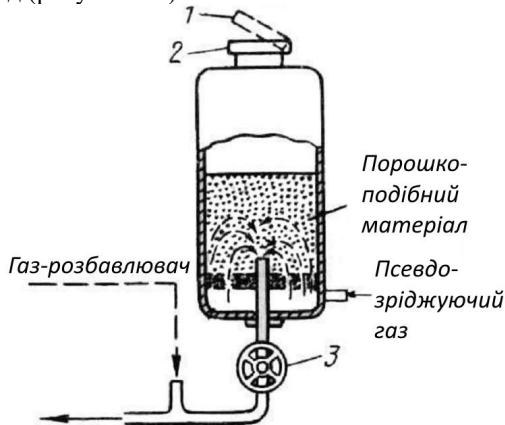
понад 15 % фракції крупністю 0,075 мм , живильник такого типу працює незадовільно.



1 – порошкоподібний матеріал; 2 – перекриваючий клапан; 3 – газ-розріджувач;
4 – фурма для вдування; 5 – рідкий метал

Рисунок 1.3 Живильник виштовхувального типу

Живильник псевдозріджувального типу може бути застосований для подачі порошків різного хімічного та фракційного складу з високими величинами масового відношення порошку до газу. На роботі живильників такого типу майже не позначається форма частинок порошку та його фракційний склад (рисунок 1.4).



1 – відкрите псевдозрідження; 2 – те саме, закриті; 3 – перекриваючий клапан

Рисунок 1.4. Живильник псевдозріджувального типу

Живильник вібраційного типу застосовують, коли потрібна висока точність регулювання швидкості подачі порошку. Ці пристрої можуть служити для подачі текучих і певною мірою погано рухливих порошків і працювати при низьких масових відношеннях порошку до газу (рисунок 1.5).

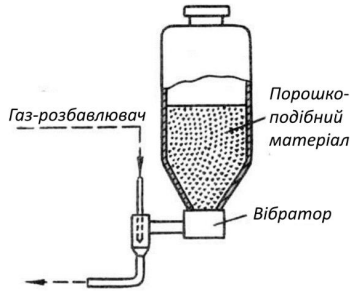
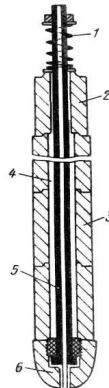


Рисунок 1.5. Живильник вібраційного типу

Проблема тертя та зношування при експлуатації обладнання може бути частково вирішена шляхом застосування порошку з частинками крупністю менше 0,1 мм, при цьому робоча швидкість газового струменя повинна перевищувати певний мінімальний рівень.

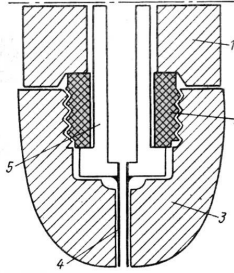
Найчастіше для вдування порошкоподібних матеріалів сталь у ковші застосовують фурму, сконструйовану за принципом стопорного стрижня. Схема устрою фурми, що використовується останнім часом на багатьох металургійних підприємствах країн Західної Європи, наведена на рис. 1.6 та 1.7. Перевагою такої фурми є висока стійкість проти хімічного та термічного впливу шлаку та сталі. Стійкість таких фурм досягає 13 обробок, при цьому загальний час, протягом якого фурма занурена в сталь, становить приблизно 60 хв.

До переваг фурми відносяться низькі витрати на вогнетриви, швидкий монтаж та можливість при необхідності швидкої заміни.



1 – пружина; 2 – центруюча вогнетривка втулка; 3 – вогнетривкі втулки; 4 - ізолюючий повітряний зазор, 5 - порожнистий сталевий стрижень. 6 - головка з матеріалу "Арголок"

Рисунок 1.6. Загальний вид фурми для вдування порошкоподібних матеріалів у сталь конструкції фірми "Везувіус інтернешнл"

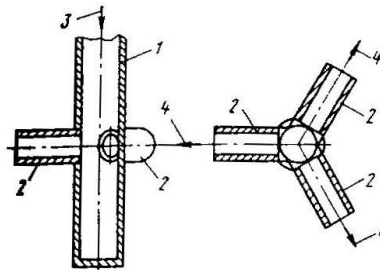


1 – вогнетривка втулка; 2 – ущільнення; 3 – головка з матеріалу “Арголою”;
4 – порожнистий сталевий стрижень; 5 – сталева насадка, приварена до стрижня

Рисунок 1.7 Головка фурми конструкції фірми "Везувіус інтернешнл"

Для продування металу сумішшю аргону і силікокальцію часто використовують занурювальні фурми типу "порожнистий стопор" діаметром 16 мм. При продуванні аргонем приблизно до третьої хвилини всередині каналу утворюється пористий металевий настилі, що перекриває канал фурми, що викликає різке збільшення тиску аргону перед фурмою. При цьому виключається можливість вдихати двофазну суміш. Досліди показують, що настилеутворення може бути запобігання шляхом підвищення вихідної швидкості аргону до 150 м/с. Однак для продування з такою швидкістю потрібна труба невеликого діаметру, наприклад 5 мм. При цьому дещо ускладнюється конструкція фурми, збільшуються втрати тиску на введення порошку, зростає ймовірність закупорки фурми великими частинками порошку.

У ВНІМТ було випробувано трисоплову фурму. Холодні досліди проводили визначення нерівномірності розподілу порошку по соплам. Як порошок використовували формувальний пісок (розмір частинок 0,18 мм), що транспортує газ – повітря. Конструкція головки фурми показано на рис. 1.8.



1 – центральна труба; 2 – сопла; 3 і 4 - підведення та відведення суміші

Рисунок 1.8 Головка трисоплової фурми

Пропонований процес обробки сталі авторами Єронько С.П., Биковских С.В. залежно від виробничих умов (місткості та типу розливного ковшу, виду та фракційного складу наявних реагентів) може бути реалізований способом продування металу через дутцевий пристрій розташованої в днищі ковшу. Порошкові суміші вдуюються в струмені інертного газу за допомогою пристрою схематично представленого на рис. 1.9.

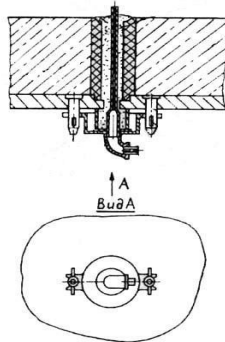
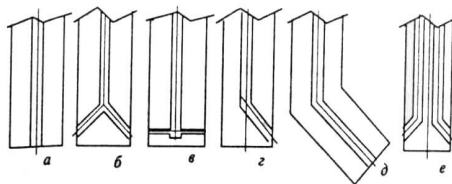


Рисунок 1.9 Схема установки щільної фурми у футерування днища ковшу

Використовували такі параметри: витрата газу, що аерує – 0,005–0,010 м³/с; витрата транспортуючого газу - 0,010-0,025 м³/с; тиск газу - 0,1-0,4 МПа; концентрація порошкоподібних матеріалів у газі-носії – 2–30 кг/м³.

Авторами Янг Дж. Х. проведено порівняння технологій інжекції фурм різних типів. Існує безліч конструкцій інжекційних фурм, які, як правило, можуть застосовуватись і при моноінжекції, і при спільній інжекції. Схеми інжекційних фурм наведено малюнку 1.10.



а - з прямим соплом (пробивна); б - з Y-подібним соплом; в - з Т-подібним соплом; г - з бічним соплом; д - з бічною виступаючою частиною; е - з подвійним каналом

Рисунок 1.10 Схеми фурм різних конструкцій

Найбільш поширений тип "пробивної" фурми з одним прямим соплом (рисунок 1.10, а). Типові параметри фурми: внутрішній діаметр труби 12 - 31 мм; довжина ділянки, що замінюється 0,4 – 1,0 м; витрати порошку 9 – 20 кг/хв; витрати несучого газу 17 – 50 м³/год.

Інший тип інжекційних фурм, з Y-подібним соплом (рисунок 1.10, б), використовують на підприємствах Північної Америки. Фурми такого типу мають велику пропускну здатність за матеріалом у порівнянні зі звичайними односопловими: внутрішній діаметр труби 12 - 25 мм; внутрішній діаметр вихідних сопел 9,5 - 19 мм; витрати порошкового реагенту 12 - 25 кг/хв; витрата несучого газу 17 - 50 м³/год.

Кут між соплами може змінюватися від звичайного значення 45° до граничного значення 90°, при якому фурма переходить у тип фурм з T-подібним соплом (рисунок 1.10 в). Робота T-подібних фурм схожа з роботою Y-подібних фурм, але подача матеріалу більш нерівномірна, спостерігається підвищений протитиск з частим запечатування однієї з гілок сопла, тому перевага віддається фурм з Y-подібним соплом.

Простіша конструкція - фурма з бічним соплом (рисунок 1.10, г), така фурма дозволяє змінювати напрямок потоку реагенту за обсягом ковшу. При застосуванні такої фурми може бути збільшена витрата реагентів, так як зона бризковиносу наближена до носку ковша. Основні параметри цієї фурми: внутрішній діаметр труби 12 - 31 мм; витрата матеріалу 12 - 22 кг/хв; витрати несучого газу 17 - 50 м³/год.

Інший тип фурм також має бічне сопло, але це сопло проходить крізь виступаючу частину фурми, зазвичай довжиною 0,3 м, (рисунок 1.10, д). Призначення виступаючої частини - зменшити знос основної частини фурми реагентами під час їх підйому крізь розплав металу.

Хороші результати отримані із застосуванням інжекційних фурм із подвійним каналом (рисунок 1.10, е). Технологія застосування таких фурм спрямована на скорочення як витрат, так і тривалості інжекції при десульфурації. Параметри інжекційних фурм із подвійним каналом: внутрішній діаметр труби 12-25 мм; витрата десульфуруючого реагенту 15-35 кг/хв; витрата несучого газу 25-50 м³/год.

1.6. Агрегат ківш-піч, як основний агрегат для позапічної обробки сталі в сучасній металургії

Сучасний технологічний маршрут виробництва сталі передбачає поділ процесу на ряд стадій (ланок):

- підготовка шихтових матеріалів (десульфурація, десиліконізація, дефосфорація рідкого чавуну; сортування і підготовка металевого брухту; підготовка шлакоутворюючих) для сталеплавильного агрегату;

- розплавлення металевого брухту і відносно рафінування рідкого металу (у конвертері або ДСП) з одержанням сирової сталі із заданим вмістом [C], [P] і температурою;

- рафінування сталі в агрегатах позапічної обробки (АКП, вакууматори) і її підготовка до розливання на МБЛЗ;

- безперервне розливання на МБЛЗ з одержанням сортової або листової заготовки.

Така структура дозволяє підвищити ефективність виробництва за рахунок підвищення продуктивності сталеплавильних агрегатів, знизити матеріальні, енергетичні витрати та одночасно підвищити якість продукції, що випускається.

У світовій металургійній практиці встановлено, що найбільш широко розповсюдженим методом позапічної обробки для підвищення якості рідкої сталі являється агрегат ківш-піч (за міжнародною термінологією – LF).

Відповідно до літературних джерел, перші установки ківш-піч були побудовані в 1965 р. фірмою "АСЕА-СКФ" і в 1967 р. фірмою "Фінкл-Мор". З огляду на позитивні результати іспиту цього зразку, агрегати ківш-піч почали створюватися і в інших країнах. На сьогоднішній день у світі експлуатується більш 300 агрегатів ківш-піч.

В останнє десятиліття на закордонних заводах з використанням агрегатів ківш-піч проводиться комплексна обробка сталей різного сортаменту в ковшах різною ємністю від 25 до 370 тон. АКП, що дозволяють обробляти ковші ємністю 350 – 370 т. В Україні по наявним даним на металургійних підприємствах агрегати ківш-піч з'явилися з 1998 року. В даний час АКП установлені на таких великих металургійних підприємствах: ПРАТ «КАМЕТ-СТАЛЬ», металургійний комбінат "Азовсталь", ТОВ "Інтерпайп сталь", ТОВ "Електросталь", ТОВ "Дніпроспецсталь". При цьому виробниками більшості агрегатів є закордонні країни – "Маннесман", "Тиссен", "Крупп", "Мессо" (Німеччина), "Даніелі" (Італія), "Вакметалл", "Фінкл" (США), "Дайдо стил" (Японія). В Україні АКП виробляє Новокраматорський машинобудівний завод. По числу працюючих агрегатів для позапічної обробки у відсотках до металу, що випускається, країни СНД істотно відстають від розвинених і багатьох країн, що розвиваються. Особливо значне відставання в області застосування позапічної обробки для виробництва особливонизьковуглецевих сталей.

Сучасні установки ківш-піч дозволяють вирішувати цілий ряд технологічних задач:

- глибоке рафінування металу від шкідливих домішок;
- коректування хімічного складу та температури металу;
- усереднення температури та хімічного складу металу;
- синхронізація роботи комплексу "сталеплавильний агрегат - МБЛЗ";
- обробка сталі активними елементами (кальцій, титан, бор, РЗМ та ін.) з максимальним і стабільним засвоєнням;
- виробництво сталі із вмістом легуючих елементів у заданих вузьких межах;
- модифікування металу;
- зміна форми неметалевих включень за рахунок мікролегування;
- коректування окисленості металу;
- виключення втрат металу при аварійній ситуації в цеху шляхом підтримки заданої температури металу в ковші.

Основне технологічне устаткування агрегату ківш-піч включає:

- спеціальний сталевоз або стэнд з одним або двома постановочними місцями;

- електропічне устаткування (трансформатор, електродотримачі, електроди, система регулювання);

- водоохолоджуюча футерована кришка;

- система подачі аргону;

- система бункерів і тічок для збереження і подачі кускових феросплавів та компонентів ТШС;

- погрузна фурма для обробки металу в ковші при аварійних ситуаціях;

- комплекси для подачі порошкового дроту з різними наповнювачами (трайбапарати, направляючі проволоки, розмивачі);

- пристосування для відбору проб металу з ковша, заміру температури та вмісту газів у ковшовій ванні;

- прилади для експрес-аналізу проб металу і шлаку;

- пристрій для вдування порошкоподібних матеріалів;

- система газовиділення та газоочистки;

- пульт керування із системою АСУТП;

- КВП і автоматика.

У ряді випадків АКП обладнують машинами для скочування шлаку.

Крім зазначеного устаткування для забезпечення безперебійної та продуктивної роботи можлива установка додаткового устаткування і створення ділянок: високовольтної апаратури; підготовки сипучих матеріалів; установок для підготовки води і насосної станції подачі очищеної води для охолодження контурів установки в окремому приміщенні; стендів для футеровки, сушіння і розігріву сталерозливних ковшів; шибєрних затворів і гідростанцій до них; пристрою для забезпечення циркуляційного перемішування.

У більшості випадків АКП працює на перемінному струмі з питомою потужністю трансформатору 0,15 МВт/т (максимальна потужність для ковшів 370 т – 45 МВт). У той же час, у світовій практиці працюють АКП на постійному електричному струмі. При використанні постійного струму можлива економія електродів і вогнетривів, стабілізація ходу плавки, зменшення рівня шуму в цеху, з'являється можливість здійснювати глибоке рафінування металу з меншими витратами реагентів, збільшення швидкості нагрівання металу, прискорення процесу десульфуратії.

При використанні агрегату ківш-піч практично здійснюється дуплекс процес – сталеплавильний агрегат (конвертер або ДСП) – АКП. У залежності від сталеплавильного агрегату результати обробки металу на ковші-печі мають свої особливості. У випадку технологічної схеми "конвертер – АКП" у результаті обробки металу досягається економія феросплавів за рахунок зниження угару і нейтральної атмосфери агрегату ківш-піч та скорочення плавки на 5 – 10 % за рахунок зменшення числа "додувок". Для

електросталеплавильного виробництва застосування АКП забезпечує скорочення тривалості плавки на 25 % і більше, що підвищує продуктивність основного сталеплавильного агрегату.

Застосування АКП дозволяє знизити собівартість сталі за рахунок підвищення ступеню засвоєння елементів, зменшення тривалості плавки в сталеплавильному агрегаті більш 25% (для технологічної схеми ДСП – АКП), зменшення витрат енергетичних ресурсів на 20%, підвищення гнучкості керування технологічною лінією виробництва сталі, збільшення кількості плавок у серії на МБЛЗ. Строк окупності капітальних витрат на спорудження агрегатів ківш-піч при постійному його використанні не перевищує в середньому трьох років.

Відповідно до літературних джерел і виробничим даним при обробці металу на агрегаті ківш-піч досягаються вузькі марочні межі і фактичні коливання від плавки до плавки вмістів: вуглецю [C] = 0,02 – 0,03%; кремнію [Si] = 0,1%; марганцю [Mn] = 0,1; алюмінію [Al] = 0,02%; хрому [Cr] = 0,1%; мікролегуючих елементів = 0,01%; зниження вмісту шкідливих домішок – сірки, кисню. Зниження коливань вмісту домішок у металі забезпечує стабільну роботу МБЛЗ, хімічну однорідність металу, високу якість готової продукції, гарні фізико-механічні та службові властивості сталей різних класів. Згідно даним ряду робіт [Я.Л. Кац, Рябов, В.В.], ударна в'язкість збільшується на 20 – 25 %, підвищується стабільність температури сталі в сталерозливному ковші при розливанні, рідкоплинності сталі більш ніж на 50 %, тріщиностійкість сталі – на 20 – 50 %, знижуються відхилення від середнього заданого вмісту легуючих елементів.

При позапічній обробці сталі на АКП практично відсутній угар елементів-розкислювачів та легуючих за рахунок нейтральної атмосфери печі. Засвоєння феросплавів різко зростає: для марганцю воно складає 95 %, кремнію та алюмінію – 90 %, а при введенні аналогічних феросплавів на випуску їх засвоєння звичайно не перевищує 60 – 70 %, а для Al – 10 – 20 %.

Одним із важливих показників роботи АКП являється питома витрата електродів і електроенергії. Питома витрата електродів, у залежності від тривалості обробки (40 – 60 хвилин), складає 0,2 – 0,35 кг/т. Витрата електроенергії коливається в межах 25 – 40 кВт·год/т.

Стійкість футеровки ковшів АКП складає в середньому 50 – 70 плавок, але може досягати 90 – 100 плавок (АКП фірми BSW, Англія).

Для одержання металу з низьким вмістом газів та неметалевих включень на ряді металургійних підприємств створені комплекси "агрегат ківш-піч-вакууматор". При комплексній обробці металу на цих агрегатах досягаються наднизький вміст шкідливих домішок, ppm: сірки (10 – 30); фосфору (30 – 70); кисню (7 – 10), газів у сталі – азоту (13 – 17), водню (0,5 – 1,5) і неметалевих включень 250 – 500 по шкалі MJDas.

При комплексній обробці сталі на АКП відбуваються складні гідродинамічні, тепло- і масообмінні фізико-хімічні процеси. На основі численних робіт, присвячених розробці оптимального методу перемішування

в ковші-печі, установили, що при проведенні глибокої десульфурації перемішування доцільно проводити продувкою аргоном, а при необхідності нагрівання металу, рівномірного розподілу добавок і глибокого розкислення металу доцільно електромагнітне перемішування. В даний час часто випускають агрегати, що мають обидва методи перемішування.

Наявність у технологічній схемі агрегату ківш-піч крім задач підвищення якості сталі та її підготовки до розливання вирішує питання узгодження роботи конвертеру (або ДСП) та МБЛЗ. Згідно даним автора Паніотів, Ю.С. для забезпечення роботи МБЛЗ серіями в режимі плавка на плавку необхідною умовою є рівність часу циклів плавки і розливки. По ряду технологічних і організаційних факторів у виробничих умовах завжди існує деяка дисперсія щодо середнього значення, як по циклу плавки, так і по циклу розливки. Узгодження роботи конвертеру та МБЛЗ проводиться за рахунок витримки металу в ковші на АКП (очікування розливання), тривалість якої міняється в залежності від відхилень від середніх значень.

Застосування агрегату ківш-піч для позапічної обробки дозволяє різко збільшити якість металу. При виплавці сталі в ДСП в агрегат ківш-піч перенесені всі операції по доведенню металу (відновлюючий період електродугової плавки). Таким чином, АКП являється найбільш універсальним агрегатом, що дозволяє вирішувати більшість задач для одержання якісної сталі.

Удосконалювання АКП направлено головним чином на створення умов, що сприяють прискоренню і поглибленню протікання процесів рафінування. Це в першу чергу заходи, що сприяють інтенсифікації перемішування металу в ковші, удосконалення технології десульфурації. Для агрегатів ківш-піч вони проводяться за рахунок удосконалення устаткування для введення інертного газу, оптимізації розташування продувних пристроїв, періоду та інтенсивності продувки інертним газом, застосування порошкових дротів з різними наповнювачами.

У закордонній практиці, відповідно до останніх публікацій [автори Jonas, A., Zhu Jie] розпочаті та інтенсивно ведуться дослідження в напрямках процесів засвоєння коригуючих і модифікуючих добавок, кінетики формування синтетичних шлаків із ТШС різного складу, впливу обробки сталі в АКП на якість металургійної продукції. Результати робіт вимагають виконання комплексу досліджень спрямованих на розробку раціональної технології обробки металу на агрегаті ківш-піч.

1.7. Шлаковий режим АКП

На ковші-печі в якості рафінуючих шлаків звичайно застосовують основні шлаки, виключенням є сталі із зниженим вмістом марганцю, для обробки яких застосовують кислі шлаки на основі SiO_2 . У якості шлакоутворюючих матеріалів АКП найчастіше застосовуються наступні види матеріалів:

1) шлакоутворюючі суміші на основі вапна ($\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ та ін.);

2) порошкоподібні матеріали – SiCa , Mg , Al , CaC_2 , CaCl_2 , CaCN_2 та ін.;

3) суміші металевих порошоків та шлакоутворюючих ($\text{CaO} + \text{Mg}$, $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{Al}$, $\text{CaO} + \text{Al}$, $\text{CaO} + \text{CaSi}$, $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaSi}$ та ін.)

Дослідженнями авторів робіт [25-29] були визначені основні фізичні параметри десульфуруючих шлаків, що застосовують при обробці на АКП. В'язкість і поверхневий натяг шлаків розраховані за методикою, що розроблена в ІЧМ [30]. Отримані дані приведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Фізичні параметри шлаків АКП

| Параметри шлаків | Вид шлакоутворюючої суміші | | |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 60 % CaO , 20% MgO , 20 % CaF_2 | 55 % CaO , 15 % MgO , 15 % CaF_2 , 15 % Al | 50 % CaO , 15 % MgO , 10 % CaF_2 , 15 % Al , 10 % SiCa |
| Температура початку плавлення, °С | 1200 – 1320 | 1280 – 1360 | 1290 |
| Температура кінця плавлення, °С | 1295 – 1400 | 1420 – 1440 | 1400 |
| Кут змочування шлаком підкладки з корунду, ° | 11 – 34 | 14 – 17 | 28 |
| В'язкість при 1500 °С, Па·с | 0,011 – 0,045 | 0,007 – 0,009 | 0,016 |
| Поверхневий натяг при 1600 °С, МН/м | 477 – 516 | 509 – 512 | 507 |
| Щільність у твердому стані, г/см ³ | 2,4 – 2,8 | 2,4 – 2,5 | 2,4 |

У зв'язку з продувкою нейтральним газом під кришкою ковша-печі – нейтральна атмосфера з малим парціальним тиском кисню, таким чином, фізико-хімічні процеси в АКП носять нейтральний характер. Для успішної десульфурації сталі в шлаках АКП сумарний вміст оксидів (FeO) + (MnO) ≤ 1 %. Це обумовлює необхідність відсікання конвертерного шлаку, що містить велику кількість кислих оксидів (насамперед FeO и SiO_2) або скочувати шлак з ковша після випуску. Відсікання шлаку особливо важливе для конвертеру, тому що сучасні дугові печі (ДСП) обладнані екерним випуском, що в більшій ступені перешкоджає потраплянню пічного шлаку в ківш.

Сипучі матеріали, що застосовують для наведення шлаку в АКП повинні забезпечувати швидке формування рідкорухливого шлаку. До рафінуючих шлаків агрегату ківш-підч пред'являються наступні вимоги:

- шлак повинен мати низькі температуру плавлення та теплоємність;
- повинен володіти гарною десульфуруючою здатністю;
- шлак повинен мати гарну здатність адгезії стосовно неметалевих включень у сталі;
- мати мінімальну газопроникність для запобігання потрапляння в метал кисню з атмосфери;
- шлак повинен бути не агресивним стосовно до футеровки АКП.

Істотний вплив на тривалість формування шлаку має температура металевого розплаву та фракційний склад ТШС. При температурі 1560 – 1580 °С для шлаку з ТШС на основі CaO – CaF₂ фракцією 5 мм (у поперечному перерізі) тривалість формування складає 8 – 12 хвилин, а для шматків розміром 25 – 50 мм – 15 – 22 хв. Зі збільшенням температури металу в інтервалі 1550 – 1650 °С тривалість формування шлаку з ТШС на основі CaO – CaF₂ скорочується в 4,5 – 6 разів для шматків розміром 5 мм у поперечному розрізі й у 9–10 разів для шматків розміром 25 і 50 мм. Для шлаку з ТШС на основі CaO – Al₂O₃ збільшення температури розплаву в зазначених межах скорочує тривалість їхнього формування аналогічно цій характеристиці для шлаків на основі CaO – CaF₂. Це можна пояснити прискоренням процесу дифузії при підвищенні температури розплаву. Більш значне, у порівнянні з температурою розплаву, вплив на тривалість формування шлаку, незалежно від складу, робить фракція шматків ТШС, що вводяться. Збільшення розміру шматків ТШС, що вводяться, із 5 до 50 мм у розглянутому інтервалі температур розплаву підвищує тривалість формування шлаку базових складів (80 % CaO – 20 % CaF₂ и 70 % CaO – 30 % Al₂O₃) у 22 – 36 разів незалежно від їхнього складу. Чисельними методами визначено, що використання шматків ТШС фракцій понад 50 мм в ідентичних умовах недоцільно в зв'язку зі значним збільшенням тривалості етапу формування шлаку (у 55 разів і більше для шматків фракцій 60 мм). Крім того, застосування дрібних фракцій ТШС (0 – 5 мм), як відомо, технологічно й економічно невиправдано, тому застосовують брикети на основі дрібних фракцій.

Так як, однією з основних вимог до рафінуючого шлаку АКП являється висока десульфуруюча здатність, то розглянемо вплив складу шлаку на десульфурацію в АКП. Коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком у значній мірі залежить від основності шлаку $B = \frac{(CaO + MgO)}{(SiO_2 + Al_2O_3)}$. Відповідно до досліджень Дюдкін, Д.А. при збільшенні основності із 2 до 3,5 коефіцієнт розподілу сірки зростає в 10 разів. При цьому для забезпечення глибокої десульфурації, на думку автора Валуєв, Д.В., вміст (FeO) у шлаци повинен бути $\leq 0,6 \%$, активність кисню в металі – нижче $4,2 \cdot 10^{-4}$ для $[S]_к = 0,01 \%$ і $1,26 \cdot 10^{-4}$ для $[S]_к = 0,003 \%$ (де $[S]_к$ – кінцевий вміст сірки в металі після обробки).

У рафінуючих шлаках в обов'язковому порядку повинен бути присутній оксид магнію. У роботах Куликова І.С. встановлено, що при вмісті до 5% (MgO) розріджує шлак, у межах 6 – 8% – практично не змінюється в'язкість шлаку, а понад 10 % (MgO) спостерігається загущення шлаку. Для того щоб рідкорухливі основні шлаки в меншій ступені роз'їдали футеровку рекомендується вміст (MgO) у шлаці на рівні 6 – 9 %.

Для одержання шлаку з гарною десульфуруючою здатністю необхідний вміст (СаО) повинен знаходитися в межах 52 – 63 % за даними досліджень робіт авторів Т. Юсин, К. Ямада. Оцінку десульфуруючої здатності шлаку проводили по величині сульфідної ємності шлаку, що визначали за виразом (1.1):

$$\lg C_s = \frac{22690-54640 \cdot \Lambda}{T} + 43,6 \cdot \Lambda - 25,2, \quad (1.1)$$

де C_s – сульфідна ємність шлаку; Λ – оптична основність.

Окисленість шлаку в значній мірі знижує коефіцієнт розподілу сірки. Вміст (FeO) у шлаках АКП повинен бути мінімальним близько 0,3 – 0,5 %, при цьому у випадку дуже низького вмісту кисню в металі (на рівні 3 ppm) може відбуватися розкладання основних оксидів футеровки ковша і внаслідок цього збільшення окисленості металу. Таким чином, вміст (FeO) у шлаках, що застосовуються для обробки металу на ковші-печі, повинен бути на рівні 0,5 %. При цьому сумарний вміст (FeO+MnO) не повинен перевищувати 1 – 1,2 %.

Ще одним важливим параметром при обробці металу на АКП являється кількість рафінуючого шлаку. Маса шлаку, що наводиться в процесі обробки, обмежується довжиною дуги агрегату. Для стійкого горіння дуги і зменшення тепловтрат на нагрівання кришки та з газами, що відходять, товщина шару шлаку повинна бути не менше довжини дуги. Для забезпечення необхідних умов десульфурації металу на АКП кількість шлаку звичайно складає порядку 2 – 5 %. Дані по довжині дуги для різних ємностей ковшів АКП приведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Довжина дуги для АКП різної ємності

| | | | |
|--------------------------------|-------|-----|-----|
| Ємність ковшу, т | 100 | 160 | 385 |
| Довжина дуги, мм | 60-70 | 110 | 180 |
| Потужність трансформатору, МВт | 15 | 20 | 45 |

Крім впливу на рафінуючу здатність, товщина шару шлаку за даними авторів Д.А. Дюдкін, В.В. Кисленко, впливає на поглинання металом вуглецю з електродів. При занадто тонкому шарі шлаку металом поглинається біля $(2,0 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ %/хв. вуглецю, а при збільшенні шару шлаку на 1,6 – 1,8 від довжини дуги погіршується нагрівання металу.

Виходячи з вищевикладеного, оптимальна кількість рафінуючого шлаку складає 2 – 3 % від маси металу. Склад шлаку АКП повинний бути наступний (табл. 1.3):

Таблиця 1.3. Необхідний склад шлаку АКП

| Компоненти шлаку | (CaO) | (SiO) ₂ | (MgO) | (MnO) | (FeO) | (Al ₂ O ₃) |
|----------------------|---------|--------------------|-------|-------------|-----------|-----------------------------------|
| Діапазон коливань, % | 52 – 63 | 15 – 20 | 6 – 9 | (0,2 – 0,4) | 0,3 – 0,5 | 3 – 5 |

1.8. Продувка сталі нейтральним газом в АКП

Протягом всього часу обробки сталі на АКП для перемішування ванни ведеться продувка металу нейтральним газом. До дійсного часу накопичений значний досвід обробки сталі в ковші шляхом продувки аргоном і азотом. Існує 82 випадків продувки аргоном і 37 випадків продувки азотом у ковшах місткістю від 1 до 350 тон. Інтенсивність продувки коливається в діапазоні 0,09 – 10 м³/хв для аргону і 0,1 – 14 м³/хв для азоту, при цьому питома інтенсивність продувки при використанні пористих елементів у днищі ковша складає 10⁻³ – 10⁻¹ м³/хв·т. Більшість агрегатів ківш-піч обладнано донними продувними пристроями, у якості яких можуть використовуватися пористі вставки, вогнетривкі трубки і т.п. Продувку через верхню погрузну фурму на АКП використовують звичайно в аварійних ситуаціях (при відмові донних продувних пристроїв).

Продувку металу інертним газом застосовують для усереднення металу по хімічному складу і температурі. При цьому трохи знижується вміст газів і неметалевих включень у металі.

У процесі обробки інертним газом на границі розподілу фаз відбувається інтенсивне перемішування металу зі шлаком, унаслідок чого збільшується поверхня розподілу метал-шлак. Це веде до збільшення інтегральної швидкості фізико-хімічних процесів, зокрема, десульфуратії металу, асиміляції неметалевих включень та ін.

Звичайно в агрегатах ківш-піч передбачається один, два (рідше три) продувних пристрої. Розташування пристроїв регламентується визначеними технологічними міркуваннями: газ, що вдувається в метал, не повинен попадати в зону роботи електродів, один із продувних вузлів повинен розташовуватися в зоні подачі феросплавів, продувний вузол не може розташовуватися в зоні падіння струменя металу і поблизу стінки ковшу, інтенсивність продувки металу варіюється в значних межах [45].

У роботах К. Chattopadhyay, А. SenGupta на водній моделі ковшу конічної форми вивчали вплив витрат продувного газу і розташування донних продувних пробок (рис. 1.11) на швидкість перемішування розплаву. Експерименти проводили як з одною продувною пробкою, так і з двома пробками, при однаковій витраті і диференційованому по пробках витратах продувного газу.

У ході експериментів по продувці через дві донні пробки автори роботи визначили, що зі збільшенням витрат продувального газу тривалість гомогенізації знижується при середніх витратах газу (10 – 50 л/хв). Вплив інтенсивності продувки на час гомогенізації показаний на рис. 1.12.

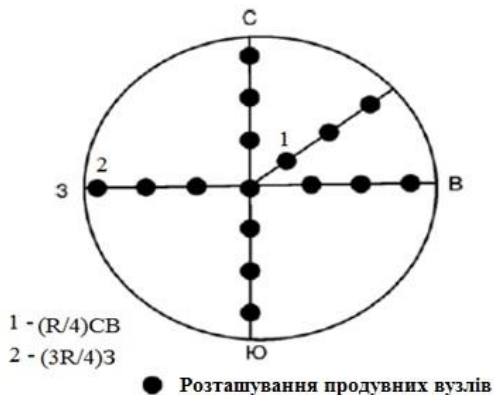


Рисунок 1.11 Можливі місця установки продувних пробок

При визначених витратах газу продувка через дві пробки дозволяє значно знизити тривалість гомогенізації розплаву в порівнянні з продувкою через одну. При продувці через дві пробки найкращим положенням, з погляду зниження тривалості гомогенізації, є положення (3R/4)З та (R/4)CB.

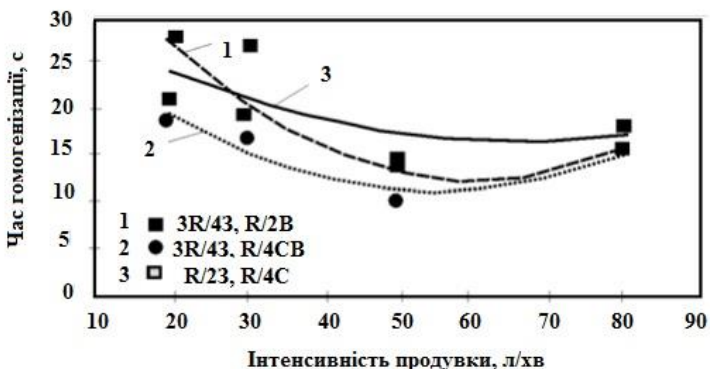


Рисунок 1.12 Вплив інтенсивності продувки на час гомогенізації

Дослідження гідродинамічних процесів при продувці інертними газами в АКП у виробничих умовах не представляється можливим, внаслідок

непрозорості та високих температур рідкої сталі. Тому для вивчення характеру потоків, що виникають при перемішуванні розплаву внаслідок його продувки газом, прибігають до методів фізичного на "холодних моделях" і математичного моделювання. В експериментах на моделях розповсюджений метод введення індикаторів, що дозволяє швидко одержати необхідну інформацію з розподілу часу перебування в системі, а також різні методи дослідження поля швидкостей. Роботами американських і шведських дослідників Дж.Зекели, Н.Х. Эль-Кадах та Ленер, Т., що вивчали характер руху металу і розподіл швидкостей у зоні продувки на різних глибинах ванни, експериментально підтверджено, що картина розподілу векторів швидкостей у зоні продувки може бути представлена у виді кривої Гауса (рис. 1.13).

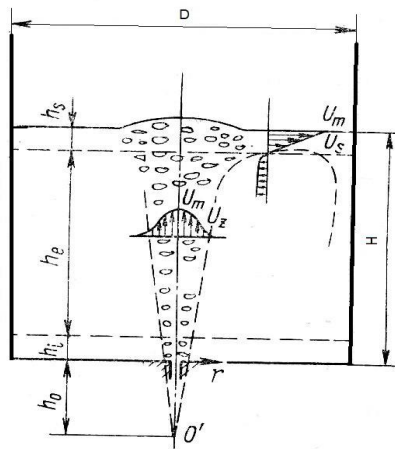


Рисунок 1.13 Загальна схема і розподіл швидкостей потоків у металі, що продувається аргоном знизу

У результаті вимірів було виявлено, що максимальну швидкість потоки рідини мають поблизу вільної поверхні. В міру видалення від осевої лінії ковша до його стінок відбувається зменшення швидкості потоків рідини.

З погляду якісної оцінки продувки металу в ковші в ряді робіт К. Mori, Y. Ozawa установлено, що в квазістаціонарному стані на поверхні моделюючої рідини утворюються три характерні зони локального підвищення її рівня. Це барботажна зона, зона зустрічних хвиль і зона сплесків, що змінюють свої геометричні розміри або цілком зникають (зона зустрічних хвиль і зона сплесків) при відповідних режимах продувки і конструкційних особливостей продувочного пристрою. У якості кількісної оцінки процесу встановлено, що істотний вплив на розміри зон локального підвищення, що утворюються на поверхні моделюючої рідини, складає витрата газу на продувку. У зоні барботажу високий ступінь турбулізації

потоків, що змушує припускати про високі швидкості масопереносу в цій зоні. Дане припущення підтвержене експериментально в роботах S. Linger, у яких зазначено, що всередині зони барботажу коефіцієнт масопереносу на 30 – 40 % вище, ніж максимальний коефіцієнт масопереносу в області поверхневого струменя (рис. 1.14).

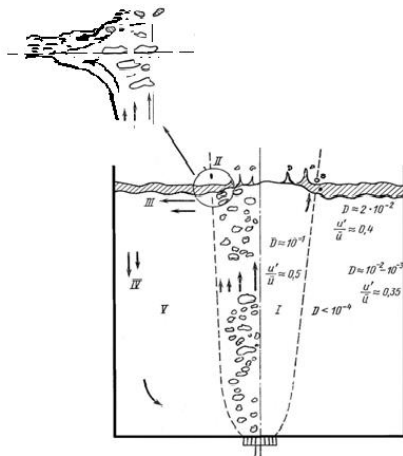


Рисунок 1.14 Схема потоків рідини в ковші і порядок коефіцієнтів дифузії, D , $\text{см}^2/\text{с}$

У промислових умовах при продувці в ковші в барботажній зоні оголюється поверхня металу. Це приводить до дифузії кисню в метал через відкриту поверхню, окисленню елементів та додатковому утворенню неметалевих включень. Важливим фактором, що визначає ступінь вторинного окислення, є площа відкритої поверхні металу.

У роботах А.С. Тимофєєва, Е.Е. Меркер теоретичним та експериментальним методами була визначена площа барботажної зони для умов обробки в ковшах з різною ємністю. Результати представлені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Основні параметри відкритої поверхні металу

| Ємність ковша, т | Витрата аргону, $\text{м}^3/\text{год}$ | Розміри буруна | | |
|------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------|
| | | Розрахункові | | Фактичні |
| | | Площа, м^2 | Діаметр без урахування опуклості, м | Діаметр, м |
| 100 | 64 | 2,534 | 1,80 | 1,780 |
| 250 | 47 | 3,560 | 2,10 | 1,960 |
| 300 | 36 | 1,620 | 1,40 | 1,200 |

Відповідно до експериментальних досліджень, що виконані у роботах Р. Valintin, С. Bruch, які проводили на 170-т ковші, обладнаному пористою донною пробкою для вдування аргону, при витратах аргону від 10 до 40 м³/год. Показано, що у випадку виникнення на поверхні розплаву «продувної плями» з'являється можливість утворення шлако-металевої емульсії за рахунок відриву краплі шлаку та її занурення у рідкий метал. Розміри і кількість таких крапель залежать від в'язкості шлаку та інтенсивності продувки. Автори роботи відзначають, що інтенсивне емульгування верхніх шарів шлаку при продувці розплаву аргонном у ковші можливе при витраті аргону більш ніж 30 м³/год. У той же час, у випадку закупорки пористої пробки, що приводить до різкого підвищення кінетичної енергії струменя аргону, емульгування шлаку виникає, навіть при невеликих витратах аргону.

Для оцінки інтенсивності перемішування металу можуть використовувати такі показники як: питома витрата газу, інтенсивність продувки, питома потужність перемішування, час гомогенізації (час 95-% змішування) і тривалість одного циклу циркуляції.

На підставі досліджень продувки металу в різних агрегатах запропонована залежність часу, необхідного для досягнення 95-% гомогенізації розплаву від параметрів продувки, як функція потужності перемішування:

$$\tau = (700 \pm 100) \cdot \varepsilon^{-0,4} \quad (1.2)$$

де τ – час 95-% змішування розплаву, с; ε – питома потужність перемішування, Вт/т.

Ще одна залежність, запропонована за результатами математичного моделювання автором Поволоцьким, Д.Я., має вигляд:

$$\tau = 100[(D^2/H)^2 / \varepsilon]^{0,337}, \quad (1.3)$$

де D – внутрішній діаметр ковшу, м; H – висота стовпа металу, м.

Відповідно до робіт В.А. Кудрін, А.Ф. Вишкар'єв потужність перемішування визначається як:

$$\varepsilon = 6,18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{QT}{M_m} \right) \ln \left(1 + \frac{\rho g H}{P} \right), \text{ кВт/т} \quad (1.4)$$

де Q – витрата інертного газу, м³/хв; T – температура, К; M_m – маса металу, т; ρ – щільність металу, кг/м³; g – прискорення сили ваги, м/с²; P – тиск газу, Па.

У роботі інших дослідників О. Хайда, Т. Эми розрахунок питомої потужності перемішування проводять за виразом (1.5):

$$\varepsilon = 854QT \cdot \log P/M_m, \quad (1.5)$$

З рівнянь (1.2-1.5) витікає, що потужність перемішування визначається дією Архімедових сил з урахуванням сил на ізотермічне розширення бульби газу. Питома потужність перемішування збільшується, а час, необхідний для гомогенізації сталі в ковші під час продувки при заданій температурі, зменшується з підвищенням витрат газу, а також зі збільшенням висоти стовпа металу. З ростом тиску газу, що надходить, збільшенням маси металу і діаметру ковша час гомогенізації збільшується. Тому більш ефективною

являється продувка сталі в ковшах з великим відношенням висоти до діаметру.

Швидкість масообмінних процесів у значній мірі залежить від співвідношення S/V , де S – площа поверхні бульб газу; V – об’єм металу, що обробляється. Об’єм металу при продувці являється постійною величиною, а величина S залежить в основному від діаметру та кількості бульб. У роботі Живченко В.С. приведена залежність загальної поверхні бульб газу від їхнього радіусу та кількості, що приходить на $0,1 \text{ м}^3$, інтенсивність продувки змінювалася від 0,1 до $0,15 \text{ м}^3/\text{хв.}$ (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Вплив розміру бульб на їхню кількість та загальну поверхню розподілу між ними і розплавом

| Показник | Діаметр, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 1,8 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 |
| Кількість бульб в $0,1 \text{ м}^3$ | 238095 | 70771 | 8850 | 1912 | 696 | 328 | 71 | 30 | 15 | 9 |
| Поверхня, $\sum S, \text{ м}^2$ | 2,99 | 2,00 | 1,08 | 0,60 | 0,43 | 0,33 | 0,20 | 0,15 | 0,11 | 0,10 |

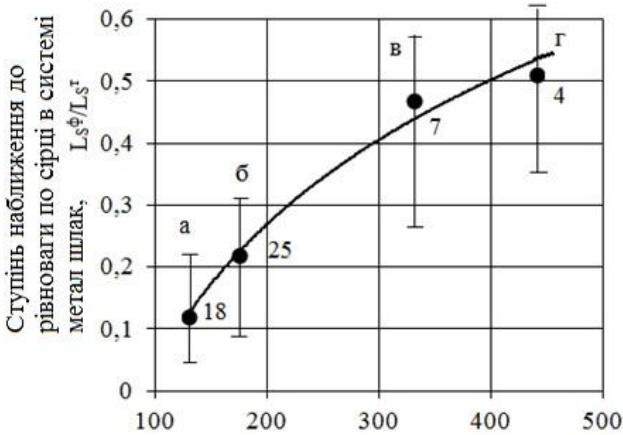
З табл.1.5 видно, що при зниженні розмірів бульб газу з 6,0 до 0,2 см кількість бульб зростає більш ніж у 26000 разів, а реакційна поверхня майже в 30 разів. Згідно даним робіт Свяжин, А.Г., Блащук, Н.М., продувка металу через пробку діаметром 14 см ($S = 154 \text{ см}^2$) у 180-т ковші проводиться з інтенсивністю менш 100 л/хв. При такій витраті забезпечується витікання газу в розплав у бульбашковому режимі. Збільшення інтенсивності до 150 л/хв приводить до різкого зниження ступеню видалення неметалевих включень. Це обумовлюється тим, що в процесі видалення дрібних неметалевих включень головним фактором є час їхньої коагуляції, що у нерухомому розплаві досить великий. З появою швидкісних вихрових потоків час градієнтної коагуляції включень істотно зменшується і залежить головним чином від розміру бульб і витрат газу. При цьому середній розмір бульб складає $0,05 \text{ м}$.

Інтенсивність перемішування рідких фаз в агрегаті ківш-піч істотно впливає на ефективність рафінуючих властивостей десульфуруючих шлаків. У роботі В.І. Баптизманського, В.П. Черевко, дана оцінка ефективності використання ковшового шлаку, що утворився в результаті присадки ТШС. За ступінь наближення системи до рівноваги по розподілу сірки між ковшовим шлаком і металом приймали відношення L_s^{ϕ} / L_s^p , де L_s^{ϕ} та L_s^p – відповідно фактичний і теоретичний коефіцієнти розподілу сірки. L_s^{ϕ} визначали, як відношення кінцевої (після позапічної обробки) концентрації сірки у шлаці $(S)_k$ до кінцевого вмісту сірки в металі $[S]_k$. На підставі даних промислових експериментів був встановлений вплив потужності

перемішування металу і шлаку в ковші на наближення системи до рівноваги по сірці (рис. 1.15). Рівняння кривої а-б-в-г має такий вигляд (1.6):

$$\frac{L_S^\Phi}{L_S^T} = 0,3358 \cdot \ln(N_{\Sigma}^{\text{шт}}) - 1,5102; \quad R^2 = 0,985 \quad (1.6)$$

Як видно з рис. 1.15. Подача нейтрального газу через днище ковшу збільшує потужність перемішування та забезпечує ріст ступеня наближення системи метал-шлак до рівноваги по сірці.



Питома потужність перемішування, $N_{\Sigma}^{\text{шт}}$, Вт/т

а-б – продувка знизу аргоном; б-в (витрата суміші 1,5 – 2 кг/т),
в-г (витрата суміші 2 – 3кг/т) – продувка газопорошковою сумішшю
цифри біля точок – кількість плавок

Рисунок 1.15 Вплив питомої потужності перемішування в ковші на ступінь наближення до рівноваги по сірці в системі метал-шлак

Подача порошкоподібного вапна в потоці нейтрального газу через шибєрний затвор з витратою до 1,5 – 2 кг/т різко підвищує інтенсивність перемішування рідких фаз у ковші і ступінь наближення до рівноваги системи метал-шлак. Зі збільшенням витрати порошкового вапна до 2 – 3 кг/т сталі відзначається додатковий ріст інтенсивності перемішування фаз.

Таким чином, інтенсифікація перемішування металу в ковші збільшує повноту використання десульфуруючих здібностей рафінуючого шлаку.

При перемішуванні нейтральним газом видалення неметалевих включень зі сталі та їхня асиміляція шлаком, відповідно до робіт Попєля С.І., відбувається за наступною схемою: спливання великих включень – їхня коагуляція в потоці розплаву за рахунок градієнту швидкостей, що утворюється – флотація дрібних включень спливаючими бульбами інертного газу. У роботі проведені дослідження впливу поведінки бульб газу на флотацію дрібних неметалевих включень. Отримані результати свідчать про те, що на характер поведінки бульб газу в розплаві впливають: фізичні

властивості рідини – в'язкість, поверхневий натяг на границі метал-газ; розміри спливаючих бульб і відстань між ними по вертикалі.

Якщо результати продувки оцінювати як відношення кінцевої концентрації неметалевих включень і газів до початкової ($C_{кін}/C_{поч}$), то вміст кисню і неметалевих включень зменшується зі збільшенням питомої витрати газу (Q , $м^3/т$). Це пояснюється тим, що велика частина кисню в металі знаходиться у виді оксидних неметалевих включень, які флотуються бульбами газу. На зміну вмісту кисню не впливає тип дуттьового пристрою або склад газу, що вдувається. Така ж картина спостерігається і з воднем, його вміст знижується при збільшенні питомої витрати інертного газу.

Якщо співвідношення $C_{кін}/C_{поч}$ для неметалевих включень і газів у залежності від питомої витрати продувального газу записати у виді полінома третього ступеня:

$$C_{кін}/C_{поч} = aQ^3 + bQ^2 + cQ + d, \quad (1.7)$$

те коефіцієнти регресії, відповідно до роботи Вануа С., будуть наступними (табл. 1.6):

Таблиця 1. 6 – Коефіцієнти регресії

| Коефіцієнти | a | b | c | d |
|----------------------|---------|--------|---------|------|
| Неметалеві включення | -0,022 | 0,2688 | -0,5267 | 0,63 |
| Кисень | -0,0083 | 0,1087 | -0,3104 | 0,63 |
| Водень | -0,146 | 1,638 | -1,862 | 1,00 |

Коефіцієнти регресії для кисню приблизно вдвічі менше, ніж для неметалевих включень, що приблизно відповідає його частці по масі в кремнеземі та глиноземі, що є найбільш типовими представниками неметалевих включень у сталі.

При продувці азотом його вміст у нелегованій вуглецевій сталі в діапазоні $Q = 0,01 - 0,1$ $м^3/т$ збільшується на 15 % незалежно від типу дуттьових пристроїв.

1.9. Термодинаміка і кінетика фізико-хімічних процесів

У рідких залізобуглецевих розплавах сірка знаходиться у вигляді квазімолекулярних мікрогрупувань Fe_n-S зі зв'язками складного типу. Відповідно до досліджень ряду авторів Ю.П. Нікітін, О.А. Єсін та ін. стан сірки у шлаці, аналогічний станові кисню O^{2-} , і вона знаходиться в ньому у вигляді іона S^{2-} .

З позиції іонної теорії на границі розподілу метал-шлак протікає реакція:



Константа рівноваги якої

$$K_S = \lg \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{(S^{2-})}}{[S]f_S} = -\frac{3160}{T} + 0,46. \quad (1.9)$$

У випадку встановлення рівноваги між металом і шлаком у реакції (1.8) досягається і рівновага реакції:



$$\lg K_0 = \lg \frac{[\text{O}]\text{f}_0}{a_{(\text{Fe}^{2+})}a_{(\text{O}^{2-})}} = -\frac{6065}{T} + 2,55. \quad (1.11)$$

Тому для аналізу рівноважного розподілу сірки в системі метал-шлак можна користуватися сумарною реакцією:

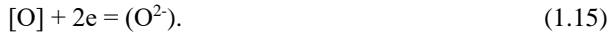


константа рівноваги якої визначається за відомим значенням констант (1.9) та (1.11):

$$\lg K_{\text{S-O}} = \lg \frac{[\text{O}]\text{f}_0 a_{(\text{S}^{2-})}}{[\text{S}]\text{f}_\text{S} a_{(\text{O}^{2-})}} = -\frac{9225}{T} + 3,01. \quad (1.13)$$

Згідно даним роботи А.І. Сотникова, В.Н. Бороненкова шлак є іонним розплавом, і взаємодія з ним має електрохімічну природу, тобто кожна окислювально-відновна реакція являє собою сукупність окремих окисних і відновних стадій, названих електродними процесами.

Перехід сірки і кисню із металу в шлак здійснюється по реакціях:



Ці процеси не можуть протікати ізольовано, без одночасного переходу інших часток, тому що приводять до накопичення позитивних зарядів на металі. Тому катодні процеси (1.14,1.15) можуть протікати при компенсації зарядів за рахунок паралельних анодних процесів, до яких відноситься реакція:



Для переходу елементу з однієї фази в іншу рухомою силою є різниця хімічних потенціалів. Тому, перехід сірки і кисню з металу в шлак буде відбуватися лише в тому випадку, коли виконується умова:

$$|\Delta\mu_{[\text{S}]}| > |\Delta\mu_{(\text{S}^{2-})}|; \quad (1.17)$$

$$|\Delta\mu_{[\text{O}]}| > |\Delta\mu_{(\text{O}^{2-})}|; \quad (1.18)$$

Розглядаючи систему паралельно протікаючих реакцій (1.14 – 1.16) необхідно враховувати, що вони протікають на одній поверхні розподілу метал-шлак, і при однакових масових концентраціях сірки і кисню перевагу має процес (1.15) переходу кисню з металу в шлак. Це пояснюється тим, що молекулярна вага кисню $M_{\text{O}} = 16$, а сірки $M_{\text{S}} = 32$, тому кількість реагуючих часток кисню $n_{\text{O}} = \frac{\% \text{O}}{16}$, в два рази більша, ніж сірки $n_{\text{S}} = \frac{\% \text{S}}{32}$. І в початковий момент часу ($\tau_{\text{n}} = 0$) для кисню зміна хімічного потенціалу більша, ніж для сірки:

$$|\Delta\mu_{\text{O}}| > |\Delta\mu_{\text{S}}|, \text{ при } \tau_{\text{n}} = 0. \quad (1.19)$$

При проходженні заданої кількості часу ($\tau_{\text{i}} > 0$) різниця хімічних потенціалів кисню і сірки вирівнюється і починається паралельне протікання процесів переходу сірки і кисню з металу в шлак: $\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta\mu_{\text{S}}$. При цьому швидкість процесів визначається зміною концентрації елементів.

У стані рівноваги між металом і шлаком величини хімічних потенціалів в одній та іншій фазах рівні:

$$|\Delta\mu_{i,p}^M| = |\Delta\mu_{i,p}^m|. \quad (1.20)$$

Для оцінки десульфуруючої здатності шлаку використовують коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]}, \quad (1.21)$$

де $[S]$, (S) – вміст сірки в металі та у шлаці, %.

Фактичний коефіцієнт розподілу сірки може бути визначений з балансу сірки:

$$[S]_n + 0,01M_{ш}(S)_n = [S]_k (1 + 0,01 L^{\phi}_S M_{ш}) \quad (1.22)$$

де $[S]_n$, $[S]_k$, $(S)_n$ – початковий і кінцевий вміст сірки в металі та початковий вміст сірки у шлаці відповідно, %; $M_{ш}$ – маса шлаку, % від маси металу.

Розглядаючи процес дифузії сірки в металі та шлаці, швидкість процесу визначається як:

$$\text{- для металевої фази: } v_S = \frac{\beta_{[S]}F}{V_M} ([S] - [S]_{M,ш}), \quad (1.23)$$

$$\text{- для шлакової фази: } v_S = \frac{\beta_{(S)}F\rho_{ш}}{V_M\rho_M} ([S]L_S - (S)), \quad (1.24)$$

де $\beta_{[S]}$, $\beta_{(S)}$ – коефіцієнти масопереносу сірки в металі та шлаці, відповідно, м/с; F – поверхня розподілу метал-шлак, м²; ρ_M , $\rho_{ш}$ – щільність металу та шлаку, кг/м³; $[S]_{M,ш}$ – вміст сірки в граничному шарі метал-шлак.

Виходячи з (1.23,1.24) для прискорення процесу десульфурації необхідно збільшувати поверхню розподілу метал-шлак та коефіцієнт розподілу сірки.

Видалення сірки з металу в АКП, як і більшість сталеплавильних процесів, є гетерогенним процесом, тому що в ньому беруть участь речовини, розчинені в декількох фазах.

Процес десульфурації в АКП, у залежності від рівня температури, може протікати в областях кінетичного, змішаного або дифузійного режимів. Температури, при яких відбувається зміна кінетики процесу, визначаються співвідношенням енергії активації хімічної реакції і дифузії, $E_a^{x.p.}$ та E_a^D , відповідно до закону Арреніуса

$$K_{x.p.} = K_0 e^{\frac{E_a^{x.p.}}{RT}} \quad (1.25)$$

де $K_{x.p.}$ – константа швидкості хімічної реакції; K_0 – передекспоненціальний множник (константа швидкості при абсолютній температурі $T \rightarrow \infty$ або $E_a = 0$); $E_a^{x.p.}$ – енергія активації хімічної реакції, Дж/моль, що характеризує різницю рівнів внутрішньої енергії реагуючих речовин (що необхідні для ефективного зіткнення часток $E_{эф}$ середнього на один моль речовин).

Константа швидкості дифузії визначається за рівнянням:

$$K_D = D_0 e^{\frac{E_a^D}{RT}}, \quad (1.26)$$

Відповідно до формальної кінетики швидкість хімічної реакції десульфурації визначається як:

$$v_{x.p.} = K_{x.p.} (C_1 - C_2), \quad (1.27)$$

де C_1, C_2 – концентрації реагуючих речовин,
і закону Фіка, для швидкості дифузії:

$$v_D = K_D (C_1 - C_2). \quad (1.28)$$

Так, як концентрація реагуючих речовин є постійною величиною, то співвідношення швидкостей хімічної реакції і дифузії в останній мірі визначаються співвідношенням коефіцієнтів швидкості хімічної реакції і дифузії:

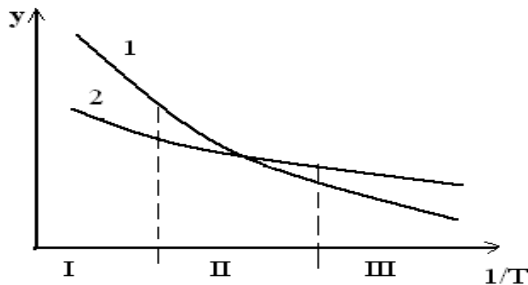
$$\frac{v_{x.p.}}{v_D} = \frac{K_{x.p.}}{K_D} = \frac{K_0}{D_0} \exp\left(\frac{1}{RT} (-E_a^{x.p.} + E_a^D)\right). \quad (1.29)$$

Таким чином, ознакою протікання реакції в кінетичній області є мала залежність швидкості реакції від масопереносу та зростання швидкості реакції при підвищенні температури. Якщо реакція протікає в дифузійній області, то вона лімітується швидкістю підведення реагентів у зону реакції, або швидкістю відводу реагентів.

При $K_{x.p.} \gg K_D$ швидкість хімічної реакції визначається швидкістю дифузії і протікає в дифузійній області.

При $K_{x.p.} \ll K_D$ реакція протікає в кінетичній області і визначається швидкістю хімічної взаємодії (рис.1.16).

Згідно даним ряду авторів [Франк-Каменецкий Д.А., В.А. Григор'єв, В.М. Зорін], розрізняють дві дифузійні області: зовнішню і внутрішню. У першій області швидкість процесу лімітується дифузією речовини в якій-небудь зовнішній фазі до поверхні її розподілу з фазою, де протікає досліджувана реакція. Наприклад, зовнішня дифузія – сірки у шлаці, внутрішня – дифузія сірки в металі.



I – дифузійна область; II – перехідна область; III – кінетична область.

Рисунок 1.16 Залежність константи швидкості хімічної реакції (1) і константи швидкості дифузії (2) від температури

Лімітуючою стадією гетерогенного процесу, можна визначити по величині уявної енергії активації, температурі, перепадам концентрацій в

об'ємі металу і на границі розподілу фаз, впливові перемішування і концентрації реагуючої речовини на швидкість процесу.

Якщо процес лімітується хімічними й адсорбційними ланками, то, $E_a > 400$ кДж/моль; якщо дифузійними, то $E_a \leq 150$ кДж/моль. Якщо вплив температури на швидкість процесу порівняно невеликий (при $E_a < 150$ кДж/моль), а вплив потужності перемішування металу значний, то це свідчить про протікання процесу у внутрішньодифузійній області. Причому його швидкість залежить і від концентрації реагуючої речовини в металі.

Розподіл концентрацій сірки поблизу межі "метал-шлак" представлений на рис.1.17.

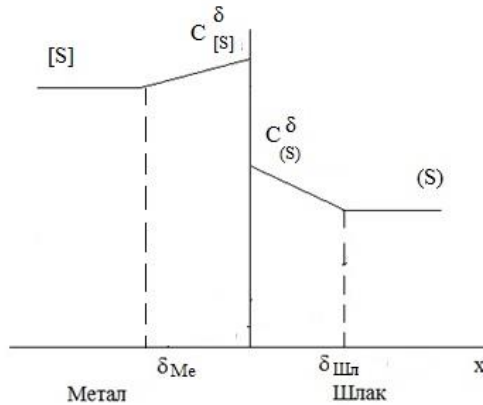


Рисунок 1.17 Розподіл концентрацій сірки на границі розподілу метал-шлак

При дифузійному протіканні процесу, співвідношення концентрацій компонентів біля поверхні взаємодії близьке до рівноважного значення. Дифузійний режим передбачає три варіанти розвитку процесу:

1. У випадку, коли концентрація сірки біля поверхні розподілу фаз близька до нуля, а гранична концентрація відмінна від нуля, то процес лімітується дифузією [S] з об'єму металу до границі взаємодії.

2. Коли гранична концентрація сірки відмінна від нуля, а концентрація біля поверхні розподілу фаз прагне до нуля, то лімітуючою ланкою процесу, виступає дифузія (S) у шлаці.

3. Коли концентрації сірки біля границі розподілу та у шлаці близькі до нуля, то швидкість процесу визначається як підведенням домішок, так і відводом їх у шлак. Це досягається завдяки відповідному співвідношенню критичних концентрацій.

Тлумачення критичних концентрацій приводилося в роботах ряду авторів [Fudzji J., Філіппов, С.І. та ін.]. Більшість робіт присвячені дослідженням критичних концентрацій процесу окислення вуглецю.

С.І. Філіповим поняття про критичні концентрації було поширено і на процеси окислення інших домішок металу: Si, Mn, P.

При низькому вмісті сірки в металі швидкість її видалення пропорційна відхиленню її концентрації від рівноважного значення, а при високому вмісті – практично не залежить від концентрації.

Таким чином, процес десульфурації металу в АКП може протікати в областях кінетичного, змішаного або дифузійного режимів. В залежності від початкової концентрації, лімітуючою ланкою може бути як сама хімічна реакція, так і дифузія.

На АКП надходить метал уже з низькою концентрацією сірки. Питання видалення сірки при низькому вмісті в металі мають деякі особливості, що вивчені в недостатньому ступені.

1.10. Десульфурація сталі в АКП

У світовій практиці низькосірною вважається сталь із вмістом сірки не більше 0,020%, що у залежності від вимог до якості, чистоти, однорідності об'єму і рівня контрольованих технологічних показників та фізико-механічних властивостей, особливостей зварювання в різних умовах і призначення металопродукції може бути розділена на наступні укрупнені групи по вмісту сірки (табл.1.7).

Таблиця 1.7 – Групи низькосірчастих сталей в залежності від вимог до якості металопродукції та області застосування

| Максимальний вміст сірки, % | Вимоги до якості та властивостей металопродукції | Основні області застосування |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 0,020 | Необхідна якість поверхні безперервнолитої заготовки, підвищена зварюваність металу | Важливі зварені конструкції в будівництві та машинобудуванні |
| 0,015 | Необхідна якість поверхні безперервнолитої заготовки при високих швидкостях розливання металу, низьке забруднення неметалічними включеннями, підвищені пластичність та ударна в'язкість у поперечному напрямку | Металопродукція, що піддається глибокій витяжці або холодній висадці, будівництво котлів, атомне машинобудування, багатотоннажні суди |
| 0,010 | Глобуляризація неметалевих включень, ізотропність властивостей металу у всіх напрямках (по довжині, товщині і ширині прокату), висока зварюваність у заводських умовах, підвищена холодостійкість металу | Суди високого тиску, елінги, елементи особливо відповідальних конструкцій, експлуатовані при напругах, основа морських бурових платформ |

| | | |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 0,005 – 0,006 | Глобуляризація неметалевих включень, висока холодостійкість і гарна зварюваність у різних умовах | Магістральні газонафтопроводи |
| 0,003 – 0,004 | Висока опірність зварених з'єднань сірководневому і водневому розтріскуванню, глобуляризація неметалевих включень | Труби та апарати для облаштування сірчистих та газоконденсатних родовищ |

В даний час існує кілька способів позапічного рафінування металу в агрегаті ківш-піч:

- обробка твердими шлаковими сумішами (ТШС);
- вдування порошоків;
- комплексний вплив застосуванням ТШС і вдуванням порошоків;
- застосування порошкового дроту.

На металургійних підприємствах, що для наведення рафінуючого шлаку, використовують тверді шлакові суміші, найбільш розповсюдженими компонентами ТШС є вапно і плавиковий шпат у співвідношенні 70 – 75 % і 30–25 % відповідно. Використання даних сумішей забезпечує ступінь десульфурації металу на рівні 40 – 50 %. Відповідно до досліджень на ступінь десульфурації в першу чергу впливають витрата ТШС, окисленість металу і кількість пічного шлаку, що потрапляє в ківш. Крім перерахованих факторів значний вплив становить початковий вміст сірки в металі. Для забезпечення високого ступеня десульфурації необхідно, щоб шлак був з високою активністю (CaO) і мінімальною активністю (FeO).

Автори В.А. Вихлевщук, В.П. Черевко досліджували ступінь рафінування шлаками, отриманими з ТШС різного складу. Дані результатів дослідження представлені в табл. 1.8. Сумарна витрата реагентів суміші складала 20 кг/т сталі.

Таблиця 1.8 – Рафінуюча здатність шлаків

| Призначення шлаку | Компоненти суміші | Ступінь десульфурації, % |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|
| Десульфурація сталі в атмосфері аргону | CaO-MgO-CaF ₂ | 12,5 – 51,0 |
| | CaO-MgO-CaF ₂ -Al | 55,2 – 69,8 |
| | CaO-MgO-CaF ₂ -Al-SiCa | 60 – 75 |
| Деазотация сталі в атмосфері аргону | CaO-MgO-CaF ₂ -TiO ₂ | 10,0 – 42,8 |
| | CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ | 55,2 – 60 |

Метод обробки сталі ТШС у звичайних умовах забезпечує стандартні результати десульфурації, звичайно не менш ніж 0,007 – 0,009 % сірки в металі після обробки. В залежності від складу сталі і матеріалів, що застосовуються для обробки металу на агрегаті ківш-піч, витрата сумішей коливається в межах від 1 до 5 кг/т сталі. Для більш глибокої десульфурації шлаками необхідно прибгати до комплексних методів обробки.

Говорячи про використання композитного дроту при позапічній обробці металу на агрегаті ківш-піч, слід сказати, що з метою впливу на фізико-хімічний стан розплаву, коректування хімічного складу у вузьких заданих межах, підвищення властивостей металопродукції, якості поверхні та металопродукції в цілому, застосовують порошкові дроти з різними наповнювачами. В даний час у якості наповнювачів використовують: SiCa, AlCa, FeCa, FeMn, FeTi, FeV, FeB, C та ін.

Дуже часто для розкислення та десульфурації металу застосовується силікокальцій. Кальцій більш сильний розкислювач, ніж алюміній, але при температурах сталі в ковші енергійно випаровується. У сплавах з іншими елементами, зокрема з кремнієм, випаровування кальцію стає важким. Тиск пари цього елемента над сплавом, що містить 60 % кальцію (інше – кремній та залізо) при 1600 °С дорівнює 0,2 атм. Для сплавів, що містять менш 45 – 40 % Ca, він практично не випаровується. Кальцій має високу хімічну спорідненість до сірки, тому введення кальцію в метал забезпечує високий ступінь десульфурації та низький вміст сірки після обробки. Крім того, кальцій має сприятливий вплив на морфологію включень у сталі. Для сталей розкислених алюмінієм у металі утворюються тугоплавкі включення глинозему, що погіршують чистоту металу, механічні властивості виробів з нього та утрудняють розливання внаслідок заростання розливних склянок. Розчинність кальцію в металі невелика, за даними автора Nuri Y. у хімічно чистому залізі при 1607 °С вона складає 0,032 %, тиск пари при цій температурі 0,187 МПа. Фізичні та хімічні властивості кальцію: щільність при 20 °С 1,54 г/см³; температура плавлення 851 °С; температура кипіння 1482 °С; теплопровідність при 20 °С 125, 6 Вт/м·К; питома теплоємність (при t = 0 – 100 °С) 623,9 Дж/кг·К. Кальцій впливає на оброблюваність сталі, що сприяє підвищенню продуктивності металообробних верстатів завдяки можливості роботи на підвищених швидкостях різання.

При введенні кальцію можливе протікання наступних реакцій:



Найкращі термодинамічні умови десульфурації створюються, коли шлак насичений (CaO) і сталь добре розкислена. Тому застосуванню речовин, що містять кальцій звичайно передують введення таких сильних розкислювачів як алюміній. Найкращі кінетичні умови створюються при перемішуванні металу зі шлаком або шлаковими часточками.

У роботі авторів С.М. Чумаков, С.Д. Зінченко проводили порівняння ефективності використання кальцію у вигляді дроту і при вдуванні у вигляді порошку. Дослідні плавки обробляли силікокальцієвим дротом СК20 з витратою 2,1 кг/т, а порівняльні плавки – продувкою порошком силікокальцію тієї ж марки в потоці аргону з витратою 2,12 кг/т. Визначили, що при введенні дроту навіть з максимально можливою на експлуатованому апараті швидкістю (400 м/хв) значного піроефекту не спостерігалось. Викиди полум'я, диму та розплаву були значно нижчі, ніж при інжекції

порошком. При однаковій витраті силікокальцію ступінь десульфурації на дослідних плавках була вище, ніж на порівняльних. Крім того, при використанні дроту замість порошку скорочуються втрати тепла під час обробки. При цьому для обробки дротом потрібно менше часу на підготовку до використання. Автори роботи провели серію спеціальних досліджень, у яких визначили, що ступінь використання кальцію в реакціях десульфурації та розкислення складає близько 50 %.

Відповідно до досліджень, виконаних у роботі Бабаніна А.Я., методом статистичної обробки параметрів плавок поточного виробництва на АКП ємністю 350 тон, встановлено, що основними факторами, що визначають ступінь засвоєння кальцію, являються вміст у сталі алюмінію та кальцію (залишковий зміст). Зі збільшенням кількості алюмінію і кальцію в сталі ступінь засвоєння кальцію по введенню зростає. При цьому ступінь десульфурації збільшується і зростає з більшою питомою швидкістю на одиницю приросту кальцію при підвищенні вмісту алюмінію в сталі, що оброблюється. Так само в роботі відзначено, що вміст (FeO) у шлаці в діапазоні від 0,5 – 5 % на ступінь засвоєння кальцію не впливає.

При десульфурації сталі з низьким вмістом кремнію замість силікокальцію застосовують алюмокальцій. Автори А.Ф. Каблуківський, С.І. Ябуров досліджували застосування для десульфурації малокремнієвої сталі алюмокальцієвого дроту з різним відсотковим вмістом: Ca /Al = 60/40 та Al /Ca = 70/20. Варіант технології з використанням порошкового дроту Ca /Al при середній питомій витраті кальцію 0,41 кг/т дозволяє одержувати метал із вмістом сірки менш 0,010 %, при цьому в метал переходить 0,026 % Al. При обробці дротом з Al /Ca, з урахуванням питомої витрати кальцію 0,14 кг/т, у метал переходить 0,045 % Al, що обмежує можливості розкислення металу алюмінієм до введення дроту та погіршує умови десульфурації в АКП у порівнянні з використанням Ca /Al (60/40). На розкисленість системи метал-шлак та на ступінь десульфурації малокремнієвої сталі впливає вміст оксидів заліза та марганцю в ковшовому шлаці перед введенням у розплав дроту. При зменшенні суми $\sum(\text{FeO}+\text{MnO})$ до 3-х % і менше, ступінь десульфурації металу зростає.

Для десульфурації та модифікування металу також застосовують рідкоземельні елементи (РЗЕ). Присадки РЗЕ ефективні для подрібнення структури та формування заданої морфології неметалевої фази. Вони зв'язують сірку та кисень, а також ще й азот і кольорові метали) у з'єднання, що важко дисоціюють. При цьому виключається утворення плівкових сульфідів марганцю, що легко деформуються у рядки при прокаті, та зменшується загальна кількість включень, що сприяють утворенню тріщин. Поліпшення якості металу внаслідок модифікування та десульфурації характерно саме для модифікованої РЗЕ сталі, тому що РЗЕ утворюють з'єднання що містять сірку, перебування яких у структурі металу може поліпшити комплекс механічних властивостей сталі. У той же час з'єднання здатні до мимовільного видалення з рідкого розплаву.

В даний час відносно активно використовують порошок дріт з різним наповненням металургійні підприємства Молдавії, Білорусії, а також України.

Аналіз літературних джерел показав, що використання порошкових дротів з різними наповнювачами дозволяє одержувати якісні сталі з мінімальним вмістом сірки $\leq 0,005$ %, необхідними властивостями та забезпечити заданий хімічний склад з меншими виробничими затратами завдяки більшому і стабільному засвоєнню елементів, що вводяться.

Висновки по розділу

Основний вплив на показники якості металопродукції здійснює сірка. Сірка являється шкідливою домішкою, що значно знижує механічні, електромагнітні властивості та міцність сталі. У зв'язку з тим, що вимоги до якості та експлуатаційних властивостей сталей постійно зростають, виникає необхідність пошуку рішень для удосконалення процесу десульфурації металу.

Глибина видалення сірки залежить від складу шлаку, температури обробки, площі контакту між металом та шлаком і обмежена умовами рівноваги. У виробничих умовах рівноважний розподіл сірки між металом і шлаком звичайно не досягається. Тому вкрай важливе вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей процесу десульфурації при концентраціях сірки близьких до рівноважних.

Процес десульфурації при обробці металу на агрегаті ківш-піч являється гетерогенним фізико-хімічним процесом, що складається з декількох стадій, тому важливим питанням є визначення лімітуючої ланки процесу видалення сірки.

В умовах розширення сортаменту та підвищення конкурентоздатності металопродукції має місце дослідження технологічних факторів, що впливають на процес видалення сірки. І розробка раціональної технології, що забезпечить одержання наперед заданого низького вмісту сірки в сталі.

Досягнення наднизьких концентрацій домішок на практиці або поки що неможливо, або не економічно. Тому важливо та економічно доцільно використання у практиці другого методу усунення впливу шкідливих домішок та небезпечних неметалевих включень, докладно відпрацьованого останніми роками вітчизняними та зарубіжними дослідниками та особливо ефективного за невисокої концентрації домішок (S, P, O). Він полягає у глобуляризації включень (модифікування Ca, Ba, PЗМ), усуненні або різкому зменшенні їх небезпечних видів шляхом забезпечення в рідкому та затвердіваючому металі певних оптимальних співвідношень залишкового вмісту домішок, що визначають фізичний стан та умови формування, виділення включень.

Все більшого поширення набуває ковшова обробка сталі недефіцитними шлакоутворюючими сумішами на основі вапна. У зв'язку з цим виникає науковий інтерес розгляду та вивчення існуючих технологій рафінування сталі та способів підготовки десульфуруючих шлакоутворюючих матеріалів для позапічної обробки рідкого металу.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ

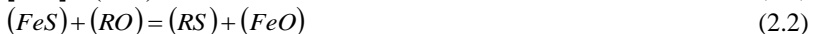
2.1. Розрахунки та аналіз термодинаміки та кінетики процесів взаємодії порошкового вапна та сумішей на його основі з сіркою.

Дифузійний механізм видалення сірки.

Ще раз наголосимо, що видалення сірки з рідкого металу – одна з головних умов виробництва якісної та високоякісної сталі. Така сталь містить трохи більше 0,02% сірки. У шихтових матеріалах кількість сірки (% до маси металу) зазвичай перевищує допустиме в готовій сталі, крім того, у деяких випадках метал поглинає сірку з газової фази. Виникає необхідність видалення сірки з металу на заключній стадії виробництва – при випуску та на ділянці позапічної обробки.

Для розробки моделі процесу десульфурації металу порошкоподібними та кусковими ТПС необхідно прийняти методику розрахунку коефіцієнта розподілу сірки, який у свою чергу дозволить прогнозувати результати обробки сталі та розробляти високоефективні позапічні технології обробки металу. Тому необхідно розглянути існуючі методики розрахунку коефіцієнту розподілу сірки (L_s) та їх відповідність практичним результатам.

У світлі молекулярної теорії будови шлаків розроблено низку методик визначення розподілу сірки. Прихильники цієї теорії вважають, що десульфурація металу при його контакті зі шлаком, що містить основні оксиди, протікає за такими молекулярними реакціями, кожній з яких передують розподіл між металом і шлаком добре розчинного в обох фазах сульфиду заліза:



Сумарна реакція описується рівнянням



константа рівноваги якої

$$K_{RS} = \frac{a_{(RS)} a_{(FeO)}}{a_{[FeS]} a_{(RO)}} \quad (2.4)$$

де RO - CaO, MgO, MnO і т.п.; RS - CaS, MgS, MnS і т.п.

Грант і Чіпмен досліджували вплив хімічного складу чавуну на η_s після досягнення рівноваги в плавках, проведених в індукційній печі під нейтральною атмосферою. Однакова температура шлаку і металу забезпечувалася за рахунок тепла, що виділяється підвишеним над шлаком графітовим кільцем, яке нагрівалося індукованими в ньому струмами. Ці автори встановили прямолінійну залежність коефіцієнта розподілу сірки (L_s) від надлишку основних оксидів у шлаку $n_{над.осн}$, моль/100 г шлаку:

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = 1,4 + 16n_{над.осн} \quad (2.5)$$

де

$$n_{\text{над.осн}} = (n_{(\text{CaO})} + n_{(\text{MgO})} + n_{(\text{MnO})}) - (2n_{(\text{SiO}_2)} + 4n_{(\text{P}_2\text{O}_5)} + 2n_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} + n_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}) \quad (2.6)$$

Вплив (% FeO) на коефіцієнт розподілу сірки не встановлено. З цієї причини оксид заліза (II) не включений до суми основних оксидів і зроблено висновок, що реакція $[\text{FeS}] + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$ не регулює процес десульфурації і більш імовірно простий розподіл

$$[\text{FeS}] = (\text{FeS}); K_s = \frac{a_{(\text{FeS})}}{a_{[\text{FeS}]}} = \frac{a_{(\text{S})}}{a_{[\text{S}]}} \quad (2.7)$$

Рівняння (2.7) можна перетворити з урахуванням, що $a_{(\text{S})} = (\% \text{S}) \cdot \gamma_{(\text{S})}$ і $a_{[\text{S}]} = [\% \text{S}] \cdot f_{[\text{S}]}$:

$$L_s = \frac{(\% \text{S})}{[\% \text{S}]} = K_s \frac{f_{[\text{S}]}}{\gamma_{(\text{S})}} \quad (2.8)$$

Тому коефіцієнт розподілу сірки збільшується з підвищенням коефіцієнта активності сірки в металі ($f_{[\text{S}]}$) і зі зниженням коефіцієнта активності сірки в шлаку ($\gamma_{(\text{S})}$). Роль основних оксидів у процесі десульфурації металу у тому, що зі зростанням їх концентрації зменшується $\gamma_{(\text{S})}$.

Залежність коефіцієнта розподілу сірки від надлишку основ відноситься до випадку рівноваги шлаку з чистим залізом, в якому $f_{[\text{S}]} \approx 1$ і $a_{[\text{S}]} \approx [\% \text{S}]$. При значних [% C] і [% Si] різко збільшується $f_{[\text{S}]}$. Тому на початку плавлення мартенівської плавки (або на початку продування конвертерної ванни) при високому [% C] високі і $L_s = K_s \cdot f_{[\text{S}]} / \gamma_{(\text{S})}$ вони набагато більше, ніж L_s у разі рівноваги шлаку з безвуглецевим розплавом Fe – S. На величину коефіцієнта розподілу сірки значно впливає також потрапляння у ванну міксерного шлаку з високим (% S) (до 5%).

При великій в'язкості шлаку система шлак – метал повільно наближається до рівноваги, при цьому фактичні значення L_s менші за розрахункові, що пов'язано з гетерогенністю шлаку. Окрім того, в рідкій частині гетерогенного шлаку основність менша, чим у середньому у всьому шлаці, який містить шматочки вапна. О.М. Морозов пояснює зазначену розбіжність виробничих значень коефіцієнта розподілу сірки з розрахунковими за Грантом і Чіпменом тим, що CaO, MgO та MnO – нерівноцінні десульфуратори. Тому їх концентрації не можна підсумовувати без поправочних коефіцієнтів. Оксид магнію, наприклад, не слід враховувати, оскільки його десульфуруюча здатність дорівнює нулю. Цей висновок певною мірою правильний. За наявності гомогенного шлаку фактичні значення (%S)/[%S] близькі до рівноважних, розрахованих за формулою (2.5). Отже, впливом фізичного стану шлаку на фактичне значення коефіцієнта розподілу сірки не можна нехтувати.

Узагальнивши дані Гранта і Чіпмена, виходячи з молекулярних схем утворення (CaS), (MnS), (MgS) та враховуючи вплив (ΣFeO) на відношення (FeS)/[FeS], О.М. Морозов отримав напівемпіричне рівняння:

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \left[0,5 + 2,25 \Sigma n_{(FeO)} \right] \left[1 + \frac{4n_{(CaO)}' + 2,5n_{(MnO)}}{\Sigma n_{(FeO)}} \right] \quad (2.9)$$

де n - Число молей відповідного оксиду на 100 г шлаку; $(CaO)'$ - " вільний " оксид кальцію;

$$n_{(CaO)}' = \Sigma n_{(CaO)} - 2n_{(SiO_2)} - 3n_{(P_2O_5)} - n_{(Al_2O_3)} \quad (2.10)$$

$$\Sigma n_{(FeO)} = n_{(FeO)} + 2n_{(Fe_2O_3)} \quad (2.11)$$

Значення коефіцієнта розподілу сірки, розраховані за рівнянням (2.9), набагато менше отриманих за методом Гранта і Чіпмена, так як А. Н. Морозов нехтує десульфуруючою здатністю (MgO) і припускає, що (MnO) слабше впливає на L_S ніж (CaO) .

З рівнянь, заснованих на молекулярній теорії шлаків, заслуговує на увагу рівняння Л. Даркена і Б. Ларсена:

$$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = N_\Sigma \left\{ 2,6 + 1,6 \frac{n_{(CaO)}}{\Sigma n_{(FeO)}} (V' - 2) + 11,2 [\% Mn] \right\} \quad (2.12)$$

де $n_{(CaO)}' = \Sigma n_{(CaO)} - 4n_{(P_2O_5)}$; $V' = \frac{\Sigma n_{(CaO)} - 4n_{(P_2O_5)}}{\Sigma n_{(FeO)}}$ - коефіцієнт основності;

$\Sigma n_{(FeO)} = n_{(FeO)} + 3n_{(Fe_2O_3)}$; $N_\Sigma = n_{(SiO_2)} + n_{(P_2O_5)} + n_{(MnO)} + \Sigma n_{(FeO)} + 0,21(V' - 2)n_{(CaO)}'$ - загальна кількість молей у 100 г шлаку (з урахуванням утворення сполук).

Вплив основності шлаку та вмісту в ньому оксиду заліза (II) на L_S розглянуто далі. Зі збільшенням $(\% FeO)$ до 5 – 8 коефіцієнт розподілу сірки різко знижується. При подальшому зростанні $(\% FeO)$ зменшення L_S незначне. Ці дані відносяться до плавок з добре увареними гомогенними шлаками. При однаковій основності шлаку зростання $(\%FeO)$ сприяє підвищенню коефіцієнта розподілу сірки, оскільки збільшує ступінь розчинення вапна в шлаку.

Вирази для опису процесу десульфурації металу, виведені на основі молекулярної теорії будови шлаків, особливо напівемпіричного характеру, якоюсь мірою можуть бути використані для прогнозування рафінування залізобуглецевих розплавів від сірки у ваннах сталеплавильних агрегатів при досить високій окисленості металу і невисокій сіркопоглинальній здатності шлаку. Як показала практика та результати досліджень, для випадку позаагрегатної десульфурації сталі потрібні інші підходи, оскільки фактично досягнуті параметри десульфурації (наприклад, коефіцієнт розподілу сірки в системі метал-шлак) набагато перевищують теоретично можливі, розраховані з використанням виразів для даної теорії будови шлаку.

Іонна теорія більш правильно відображає структуру шлаку (хоча в ньому є групування типу молекул) і механізм реакцій. Крім того, всю сукупність молекулярних реакцій переходу сірки з металу в шлак можна виразити однією іонною реакцією



константа рівноваги якої

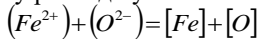
$$K_s = \frac{a_{(Fe^{2+})}a_{(S^{2-})}}{[\%S]f_{[S]}} \quad (2.14)$$

Процес десульфурації металу можна представити як взаємодію на поверхні контакту фаз атомів сірки в металі з іонами кисню в шлаку з утворенням іонів сірки в шлаку та атомів кисню в металі,

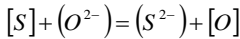
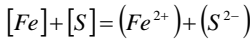


що відображає той самий механізм процесу десульфурації металу.

Це підтверджується тим, що, підсумовуючи вираз (2.13) з рівнянням процесу розподілу кисню між шлаком та металом, отримуємо формулу (2.15)



+



За даними А. М. Самаріна, Л. А. Шварцмана та М. І. Темкіна,

$$\lg K_s = -\frac{3160}{T} + 0,46 \quad (2.16)$$

У межах температур сталеплавильної ванни *s майже* не залежить від температури і дорівнює 0,05 - 0,06. Так як

$$a_{(Fe^{2+})} = \frac{n_{(FeO)}\gamma_{(Fe^{2+})}}{\Sigma(n^+)}, \quad (2.17)$$

$$a_{(S^{2-})} = \frac{n_{(S)}\gamma_{(S^{2-})}}{\Sigma(n^-)} = \frac{(\%S)\gamma_{(S^{2-})}}{32\Sigma(n^-)}, \quad (2.18)$$

то з (2.14)

$$K_s = \frac{n_{(FeO)}(\%S)\gamma_{(Fe^{2+})}\gamma_{(S^{2-})}}{32[\%S]f_{[S]}\Sigma(n^+)\Sigma(n^-)} \quad (2.19)$$

Коефіцієнт розподілу сірки між металом та шлаком

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{32K_s\Sigma(n^+)\Sigma(n^-)f_{[S]}}{n_{(FeO)}\gamma_{(Fe^{2+})}\gamma_{(S^{2-})}} \quad (2.20)$$

де

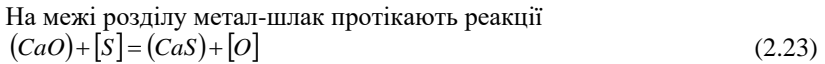
$$\Sigma(n^+) = n_{(CaO)} + n_{(MgO)} + n_{(MnO)} + n_{(FeO)} \quad (2.21)$$

$$\Sigma(n^-) = \Sigma(n^+) - n_{(SiO_2)} - n_{(P_2O_5)} - n_{(Al_2O_3)} + n_{(Fe_2O_3)} + n_{(S)} \quad (2.22)$$

Відповідно до рівняння (2.22) підвищенню коефіцієнта розподілу сірки сприяють: збільшення основності шлаку, що забезпечує зростання активності аніонів кисню, $\Sigma(n^+)$ і $\Sigma(n^-)$; збільшення коефіцієнта активності сірки в металі $f_{[S]}$ за допомогою підвищення в ньому концентрації вуглецю та кремнію; зменшення активності оксиду заліза (II) та коефіцієнта активності аніонів сірки $\gamma_{(S^{2-})}$ внаслідок підвищення надлишку основних оксидів у шлаку.

На основі іонної теорії отримано вираз для розрахунку коефіцієнта розподілу сірки, який набагато простіше, ніж рівняння, засновані на молекулярній теорії, і включає лише два коефіцієнти активності у шлаку.

Якщо шлак містить MnO і MgO не більше 10 % (кожного), то L_S без значної похибки можна розрахувати за рівнянням Гранта і Чіпмена (див. (2.5) або за виразом (2.20), заснованому на іонній теорії та враховує $\gamma_{(Fe^{2+})}$ і $\gamma_{(S^{2-})}$.



Рішення системи рівнянь (2.23) – (2.27) визначення концентрації (FeO) в прикордонному шарі практично неможливо. Тому значення $n_{(FeO)}$ у рівнянні (2.20) свідомо буде неточним, що не відповідає дійсності, що робить іонну теорію непридатною для випадку позапічної десульфурації сталі шлаковими розплавами з низьким вмістом оксиду заліза, так як незначні похибки в розрахунку $n_{(FeO)}$ призводять до значних змін у значенні коефіцієнта розподілу сірки.

Загальним недоліком розрахунку за рівнянням Гранта і Чіпмена (2.5) і виразом (2.20) є не врахування десульфуруючих властивостей основних оксидів або катіонів (у другому випадку цей недолік можна компенсувати, враховуючи різний вплив кожного з катіонів на $\gamma_{(S^{2-})}$). Тут також слід зазначити, що незначні неточності у визначенні (%FeO) призводять до суттєвих теоретичних похибок даної моделі.

Альтернативним методом розгляду процесу десульфурації металу є використання методики, заснованої на понятті сульфідної ємності шлакового розплаву.

Сіркопоглинальну здатність шлаків при парціальному тиску кисню менше 10^{-6} ат характеризують їх сульфідною ємністю C_S . Масовий коефіцієнт розподілу сірки між шлаком та металом L_S залежить від величини C_S . З урахуванням виразів для вільної енергії Гіббса реакцій розчинення газоподібної сірки та кисню в рідкому залізі, ця залежність має вигляд

$$\lg L_S = \lg C_S + \frac{2361}{T} - 0,367 + \lg f_S - \lg f_O - \lg [\%O] \quad (2.28)$$

де f_S і f_O - Коефіцієнти активності сірки і кисню в залізі.

Таким чином, визначення C_S дозволяє прогнозувати, з урахуванням температури та складу металу, ефективність процесів десульфурації.

Встановлено, що сульфідна ємність оксидних розплавів визначається їхньою оптичною основністю. Концепція останньої базується на наявності зсуву в спектрах введених в оксидну матрицю пробних іонів Ti^{2+} , Pb^{2+} або Bi^{3+} , що мають електронну конфігурацію $d^{10} s^2$. Зрушення викликане

розширенням зовнішніх орбіталей зазначених іонів внаслідок донорної дії іону кисню. Згідно авторів Поволоцького Д.Я., Кудріна В.А., оптична основність індивідуального оксиду λ_i пов'язана з електронегативністю x металу за Полінгом:

$$\lambda_i = \frac{0,74}{(x - 0,26)} \quad (2.29)$$

що дозволяє уявити λ складних оксидних систем сумою доданків $\lambda_i X_i$. Тут X_i – ефективні катіонні частки, що обчислюються як

$$X_i = \frac{v_i Z_i N_i}{\sum_{i=1}^m v_i Z_i N_i} \quad (2.30)$$

де v_i – валентність аніону; Z_i – їх число у формулі оксиду та N_i – мольна частка останнього.

Запропоновано також розрахунок оптичної основності, де використовується величина середньої електронної щільності D , яка дорівнює

$$D = \alpha z / r^3 \quad (2.31)$$

де a – параметр аніону, z – валентність катіону та r – середня відстань між аніоном та катіоном.

Для оксидів заведено $a = 1$; для фторидів та хлоридів лужноземельних металів на підставі спектрів Pb^{2+} пробного іона, що відповідають $s \rightarrow p$ - переходу, отримані значення відповідно 3,7 і 4,9. Тим самим можуть бути просто розраховані значення D , а величина оптичної основності оксидів або галогенідів визначена із співвідношення:

$$\lambda = \frac{0,745}{(D + 0,6)} \quad (2.32)$$

Неадекватність запропонованого розрахунку оптичних основ оксидів і галогенідів доводиться авторами роботи, так як для таких оксидів, як BaO , Al_2O_3 , CaO , FeO і MgO розбіжності величин λ (див. табл.3.1), отриманих за формулами (29) і (32), значні і можуть становити від 3% (Al_2O_3) до 27% (MgO). А тому що від λ лінійно залежить логарифм сульфідної ємності:

$$\lg C_S = \frac{(22690 - 54640 \lambda)}{T} + 43,6\lambda - 25,2 \quad (2.33)$$

то зазначена розбіжність вказує на неможливість застосування формули (2.32) для розрахунку сульфідної ємності металургійних шлаків.

Значення λ ряду оксидів простих і перехідних металів наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Теоретична оптична основність отримана за різними методиками, λ

| Методики | | | λ |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| По Поулінгу | за електронною щільністю | за шкалою оптичної основності | |
| BaO | K ₂ O | K ₂ O | 1,40 |
| LiO ₂ | Na ₂ O | Na ₂ O | 1,15 |
| CaO | Li ₂ O | BaO | 1,15 |
| PbO | BaO | SrO | 1,07 |
| CdO | PbO | Li ₂ O | 1,00 |
| MgO | SrO | CaO | 1,00 |
| AgO | CaO | MgO | 0,78 |
| ZnO | MgO | ZrO ₂ | 0,69 |
| TiO ₂ | ZrO ₂ | TiO ₂ | 0,61 |
| SiO ₂ | BeO | Al ₂ O ₃ | 0,605 |
| B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | BeO | 0,57 |
| P ₂ O ₅ | TiO ₂ | SiO ₂ | 0,48 |
| | B ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | 0,42 |
| | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | 0,40 |

У цьому зв'язку зіставили експериментальні та розрахункові за формулою (2.32) значення сульфідної ємності ряду подвійних і потрійних систем, що дозволило зробити деякі висновки.

Так, у системі CaO-Al₂O₃ при 1500 і 1650 °C розрахункові значення сульфідної ємності помітно перевищують її експериментальні значення, утворюючи при цьому досить компактну послідовність, що, в принципі, дозволяє аналітичну інтерпретацію залежності між ними. Навпаки, для системи CaO-SiO₂ при тих же температурах характерний великий розкид точок, причому розрахункові значення C_s найчастіше виявляються нижче експериментальних, особливо при високій температурі. Нарешті, у системі CaO-Al₂O₃-CaF₂ розкид точок настільки великий, що взаємозв'язок розрахункових і експериментальних значень сульфідної ємності неможливо інтерпретувати ні графічно, ні аналітично.

Відсутність для системи CaO-Al₂O₃-CaF₂ кореляції та помітного зв'язку експериментальних і розрахункових значень C обумовлено фактичною залежністю оптичної основності флюориту від складу шлакового розплаву. Результати досліджень сульфідної ємності системи CaO- Al₂O₃-CaF₂ при 1500 і 1600 °C дозволяють розрахувати оптичну основність λ цих розплавів, а потім обчислити оптичну основність флюориту.

$$\lambda_{CaF_2} = \frac{\lambda - \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i X_i}{X_{CaF_2}} \quad (2.34)$$

де індекс $i = 1$ відноситься до CaO, а рівний 2 - Al₂O₃.

Обробка представлених у таблиці 2.2 даних дозволяє отримати вираз, що апроксимує величину λ_{CaF_2} в залежності від катіонної частки X

$$-\lg \lambda_{CaF_2} = 0,1872 + 0,00648X_{CaF_2}^{-2,104} \quad (2.35)$$

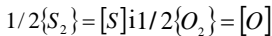
Таблиця 2.2 Сульфідна ємність C_S , оптична основність розплавів λ_i фториду кальцію λ_{CaF_2} (за даними для системи $CaO-Al_2O_3-CaF_2$)

| Хімічний склад, % (за масою) | | $S_{10^{-4}}$ при 1500 C | λ | Число молей | Хімічний склад, X | | λ_{CaF_2} |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------------|-----------|----------------|---------------------|------------------|-------------------|
| CaO | CaF ₂ | | | | CaO | CaF ₂ | |
| 30 | 40 | 2,6 | 0,6895 | 1,34145 | 0,2772 | 0,26545 | 0,502 |
| 30 | 50 | 6,6 | 0,7211 | 1,3715 | 0,3032 | 0,3630 | 0,590 |
| 30 | 20 | 2,1 | 0,6822 | 1,2815 | 0,2365 | 0,1132 | 0,433 |
| 40 | 25 | 3,0 | 0,6943 | 1,37675 | 0,3457 | 0,1552 | 0,285 |
| 40 | 30 | 5,3 | 0,7137 | 1,3917 | 0,3602 | 0,1940 | 0,4205 |
| 40 | 40 | 12,7 | 0,7434 | 1,42175 | 0,3932 | 0,2824 | 0,539 |
| 45 | 25 | 6,8 | 0,7221 | 1,4168 | 0,4002 | 0,1597 | 0,335 |
| 45 | 30 | 9,5 | 0,7335 | 1,4318 | 0,4174 | 0,1992 | 0,415 |
| 45 | 35 | 14,4 | 0,7476 | 1,44685 | 0,4363 | 0,2438 | 0,476 |
| 50 | 15 | 5,4 | 0,7143 | 1,42695 | 0,4219 | 0,0909 | - |
| 50 | 20 | 8,2 | 0,7285 | 1,44195 | 0,4391 | 0,1262 | 0,192 |

Для визначення теоретичного рівноважного коефіцієнта розподілу сірки L_S^T в системі покривний шлак – метал використовували сучасну методику розрахунку L_S^T через сульфідну ємність шлаку C_S , що дає хороші результати для шлаків малої окисленості.

$$\lg \frac{(S)}{[S]} = \lg \frac{C_S k_2 f_{[S]}}{a_{[O]} k_1} \quad (2.36)$$

де k_1 і k_2 – константи рівноваги відповідно до реакцій:



$a_{[O]}$ – активність кисню у металі;

$f_{[S]}$ – коефіцієнт активності сірки у металі.

За даними авторів Поживанова О.А., Казакова С.В.:

$$\lg \frac{(S)}{[S]} = -\frac{770}{T} + 1,15 + \lg C_S - \lg a_{[O]} + \lg f_{[S]} \quad (2.37)$$

Визначення сульфідної ємності шлаку C_S виконувалося за методикою, що добре зарекомендувала себе І.Д. Сомервілем з використанням поняття та величин оптичної основності шлакового розплаву λ (2.33).

Активність кисню в металі розраховували за рівновагою з алюмінієм, активність глинозему в прикордонному шарі шлаку визначали з урахуванням перебігу реакцій (2.23) - (2.27).

Розрахунки показали, що в межовому шарі шлаку активність Al_2O_3 значно нижче 1 і становить $\approx 0,1$, при цьому активність кисню в металі в зоні фронту реакції десульфурації приймає дуже низькі значення, збільшуючи десульфуруючу здатність шлаку, що контактує з металом. Покривний шлак має досить високу сульфідну ємність і тому приймає масопотік сірки, що надходить з металу.

Для розробки моделі процесу рафінування металу при обробці кусковими та порошкоподібними матеріалами необхідно вибрати методики розрахунку коефіцієнта розподілу сірки, яка найбільш точно описують механізм переходу сірки між металом та шлаком, в умовах позапічної обробки сталі.

У зв'язку з відсутністю достатньої кількості достовірних експериментальних даних, у разі позапічної обробки сталі, для визначення коефіцієнта розподілу сірки за вищевикладеними методиками оцінку адекватності опису процесу розподілу сірки здійснили за даними дослідно-промислових плавок.

Аналізували вибірку з 60 плавок, проведених в умовах комбінату «Азовсталь». Обробку сталі проводили кусковою ТШС складу $CaO-CaF_2$ співвідношенням компонентів 3:1 відповідно і витратою 7-8 кг/т сталі. ТШС присаджували в 350 т ківш під час випуску плавки. Після витримки в ковші протягом 7-9 хв метал зі шлаком, що формується, перемішували аргоном з витратою 40-60 м³/год на УДМ протягом 5-7 хв. Після чого метал коригували за температурою і хімічним складом шляхом продування аргоном і віддавали в розливний проліт. Проби металу та шлаку на хіманаліз відбирали в ковші (проба №1), після випуску плавки, перед усереднюючим продуванням (проба №2), після усереднюючого продування та коригування хімскаду (проба №3) і на розливанні (проба №4). Час взаємодії шлакового розплаву та металу становив 40-50 хв.

Динаміка зміни вмісту сірки сталі наведено на рис.2.1.

Враховуючи тривалість обробки сталі та мінімальну зміну вмісту сірки в пробах №3 та №4 можна з достатнім ступенем достовірності стверджувати про наближення системи метал-шлак до рівноваги, тому для розрахунків були використані дані дослідно-промислових досліджень.

Так, на рис. 2.2-2.6 представлені співвідношення між фактичним (L_s^{ϕ}) та теоретичним розрахунковим (L_s^T) коефіцієнтом розподілу сірки, розрахованим за розглянутими моделями будови шлакових систем.

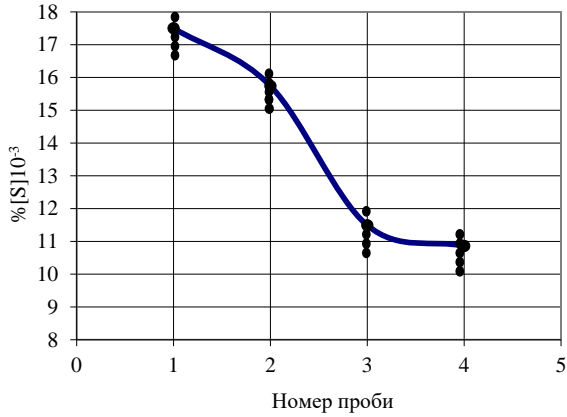
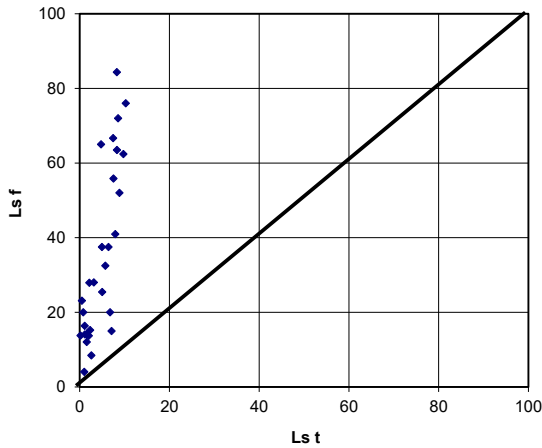


Рисунок 2.1 Динаміка зміни вмісту сірки сталі на дослідно-промислових плавках



(L_s^T розрахований на основі молекулярної теорії за методикою Гранта та Чіпмена)

Рисунок 2.2 – Співвідношення між фактичним L_s^f та теоретичним L_s^T коефіцієнтами розподілу сірки

Недоліком використаної методики Гранта і Чіпмена (рис.2.2) є те, що вона не враховує вплив (% FeO). Крім того, розбіжність виробничих значень L_s з розрахунковими можна пояснити тим, що CaO, MgO та MnO – нерівноцінні десульфуратори. Тому не можна їх підсумовувати без поправочних коефіцієнтів.

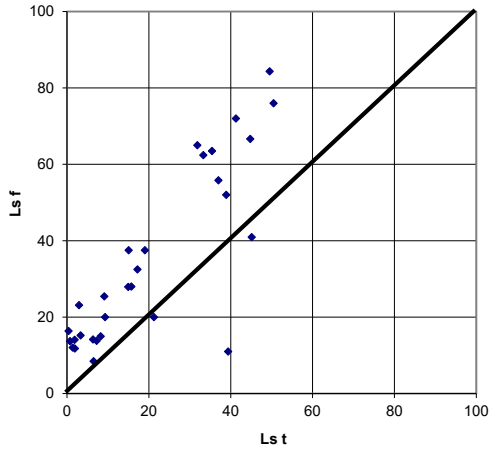


Рисунок 2.3 – Співвідношення між фактичним та теоретичним коефіцієнтами розподілу сірки (останній розрахований на основі молекулярної теорії за методикою О.М. Морозова)

Розбіжність виробничих значень L_s^f із розрахунковими на рис.2.3 можна пояснити тим, що О.М. Морозов нехтує десульфуруючою здатністю (MgO) і передбачає, що (MnO) слабкіше впливає коефіцієнт розподілу сірки, ніж (CaO).

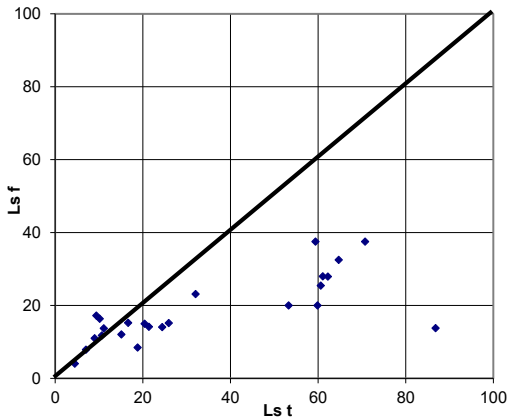


Рисунок 2.4 – Співвідношення між фактичним та теоретичним коефіцієнтами розподілу сірки (останній розрахований на основі молекулярної теорії за методикою Л. Даркена та Б. Ларсена)

Методика Л. Даркена та Б. Ларсена більш точно описує розподіл сірки між металом та шлаком на підставі молекулярної теорії. Про це свідчить отримане в результаті обробки масиву даних співвідношення між фактичним та розрахунковим коефіцієнтом розподілу сірки (рис.2.4).

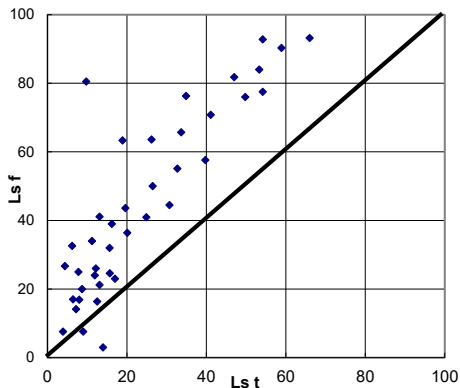


Рисунок 2.5 – Співвідношення між фактичним та теоретичним коефіцієнтами розподілу сірки (розрахунок на основі іонної теорії за методикою А.М. Самаріна, Л.А. Шварцмана та М.І. Темкіна)

Основним недоліком розрахунку коефіцієнта розподілу сірки за іонною теорією (рис.3.5) є нівелірування властивостей основних оксидів або катіонів. При розрахунку з'являється додаткова похибка, якщо шлак містить MnO і MgO в кількостях більше 10% кожного.

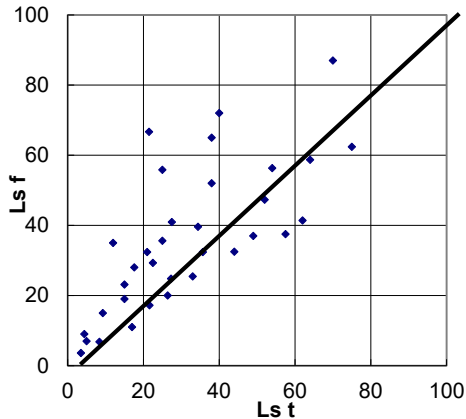


Рисунок 2.6 – Співвідношення між фактичним та теоретичним коефіцієнтами розподілу сірки при розрахунку з використанням значень сульфідної ємності та оптичної основності за висловом І.Д. Сомервіля.

Аналіз результатів розрахунків (рис.2.2 – 2.6) показує, що методика з використанням значень сульфідної ємності та оптичної основності найбільш точно відображає процес розподілу сірки між металом і шлаком і найбільш повно забезпечена розрахунковими параметрами в умовах, що вивчаються. Тому для розрахунків коефіцієнта розподілу сірки надалі використовували саме цю методику.

У практиці позапічної обробки сталі з метою десульфурації, в основному, використовуються два способи рафінування металу:

- шлаками, що формуються з твердих кускових шлакоутворювальних сумішей (ТШС) на основі вапна і плавикового шпату, що присаджуються в ківш або на струмінь металу при випуску плавки з одночасною або подальшою продувкою металу перемішуючим газом;

- кусковими ТШС і порошкоподібними рафінуючими реагентами, що інжектуються в рідку сталь.

Для розробки високоефективних технологічних варіантів позапічної обробки сталі та опису реальних процесів рафінування металу дуже важливо знати, який внесок у процес десульфурації сталі робить обробка порошкоподібної ТШС.

Для оцінки імовірної частки впливу поглинання сірки частинками порошкоподібної ТШС, що спливають у металі, в сумарному ефекті десульфурації розрахунки проводили, спираючись на методику М.Я. Меджибожського.

У процесі обробки металу в ковші кусковими ТШС десульфурація металу протікає при взаємодії рафінувального шлаку, що формується, з металом без особливо інтенсивного диспергування реагуючих фаз і їх взаємного руху. Це стосується як обробки металу в ковші при випуску плавки, так і організації десульфурації металу шляхом наведення в агрегаті «під-ківш» рафінувального шлаку шматковими ТШС і аргонним перемішуванням. Максимум ефективності такого режиму взаємодії, що класифікується як постійної дії та вираженого співвідношенням вмісту сірки в металі до $[S]^n$ і після $[S]^k$ до обробки - $W_{\max} = [S]^n / [S]^k$ описується рівнянням:

$$W_{\max} = 1 + L_s \cdot m_{\text{шл}}, \quad (2.38)$$

де L_s - рівноважна величина для розподілу сірки між шлаковою та металевою фазами ($L_s = (S)/[S]$);

$m_{\text{шл}}$ - кількість шлаку, частка від маси металу, $m_{\text{шл}} = M_{\text{шл}}/M_{\text{ст}}$.

Реальні результати рафінування шлаками, сформованими з кускових ТШС залежить від кінетики процесу, тобто, від ступеня наближення системи до рівноваги - $k = L_s^{\phi} / L_s^{\tau}$ і тоді кінцевий вміст сірки в металі спираючись на балансове рівняння знаходимо за формулою:

$$[S]_{\text{шл}}^k = \frac{[S]^n + (S)_{\text{шл}} \cdot 0,01 \cdot m_{\text{шл}}}{1 + 0,01 \cdot m_{\text{шл}} \cdot L_s^p \cdot k}, \quad (2.39)$$

а ступінь десульфурзації металу після перетворень:

$$D_s = L_s \cdot m_{шл} \cdot k \cdot 100 / (1 + L_s \cdot m_{шл} \cdot k) \cdot \% \quad (2.40)$$

де $m_{шл}$ - кількість шлаку сформованого із кускових ТШС, % до маси металу; (S)_{шл} - вміст сірки в шлаку.

При інжекційній обробці металу порошковими рафінуючими сумішами процес десульфурзації протікає на межі розділу метал-дисперговані частинки в режимі, що класифікується як транзитний, максимум якого описується рівнянням:

$$W_{max} = \exp(L_s \cdot m_{шл}) \cdot \quad (2.41)$$

Фактичні результати рафінування металу при інжекційній обробці порошкоподібними сумішами залежать від ступеня завершеності внутрішньодифузійних процесів $(1-\theta)$ у частках сумішей (або в краплях шлаку, утворених з цих частинок) тоді кінцевий вміст сірки в металі знаходимо:

$$[S]_n^k = \left\{ [S]^n - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right\} \cdot \exp\left\{ -0.01(1-\theta)L_s^n \cdot m_n \right\} + \frac{(S)_n}{L_s^n}, \quad (2.41)$$

де $(S)_n$ - % вміст сірки у порошковому реагенті;

L_s^n - коефіцієнт розподілу сірки при інжекційній обробці порошкової ТШС;

$(1-\theta)$ - ступінь завершеності дифузійних процесів;

m_n - витрата порошку, % від маси металу.

Після перетворень формули (2.41) знаходимо ступінь десульфурзації сталі при інжектванні порошкоподібних рафінуючих сумішей:

$$D_s = (1 - \exp(-L_s \cdot m_{шл} \cdot (1-\theta))) \cdot 100. \% \quad (2.42)$$

Інжекційна обробка сталі в ковші порошкоподібними сумішами на основі вапна та плавикового шпату може бути як самостійною технологією глибокого рафінування металу, так і додатковим засобом, що коригує та підвищує результати обробки сталі ковшовим шлаком, сформованим з ТШС або синтетичного шлаку.

До цього часу у дослідників відсутня єдина думка про переважний внесок у процес десульфурзації постійної та транзитної форми взаємодії металу та шлаку.

Відсутність єдиного підходу до процесу десульфурзації сталі, суперечливість даних окремих досліджень не дозволили розробити фізико-хімічну модель, що адекватно описує процес ковшового рафінування металу кусковими та порошкоподібними реагентами, що стримувало освоєння ресурсозберігаючих технологій для отримання високоякісних сталей.

Для вирішення цієї проблеми виконано комплекс досліджень, який дозволив заповнити недостатні прогалини в описі процесів ковшового рафінування металу кусковими та порошкоподібними ТШС.

В умовах позапічної обробки при інжектванні порошкоподібних ТШС в глибинні об'єми металу при наявності на його поверхні рафінувального шлакового розплаву реакції десульфурації протікають на поверхні спливаючих (або ті, що витають в циркуляційних потоках металу) частинок рафінуючих сумішей і шлакових крапель, ними утворюються (транзитна складова межі розділу покривний шлак-метал (постійна), в результаті чого відбувається зниження вмісту сірки від $[S]^n$ до $[S]^k$.

Уявімо цей процес у вигляді двох паралельно протікаючих реакцій. Тоді кількість сірки, видаленої порошкоподібним реагентом, становитиме:

$$\Delta[S]_n = [S]^n - [S]^k_n, \quad (2.43)$$

відповідно кількість сірки, що перейшла в покривний шлак, сформований з кускової ТШС складе:

$$\Delta[S]_{\text{шл}} = [S]^n - [S]^k_{\text{шл}}, \quad (2.44)$$

а загальне зниження вмісту сірки:

$$\Delta[S]_{\Sigma} = \Delta[S]_n + \Delta[S]_{\text{шл}}, \quad (2.45)$$

або

$$\Delta[S]_{\Sigma} = 2[S]^n - [S]^k_n - [S]^k_{\text{шл}} \quad (2.46)$$

Такий балансовий підхід дозволяє визначити роль рафінуючих фаз та ступеня використання десульфуруючої здатності шлаку сформованого з кускових ТШС та порошкоподібного реагенту.

Вирішуючи отримане рівняння (2.46) щодо $[S]^k_n$ або $[S]^k_{\text{шл}}$ за балансовими рівняннями (2.39) і (2.41)

$$[S]_{\text{шл}}^k = \frac{[S]^n + (S)_{\text{шл}} \cdot 0,01 \cdot m_{\text{шл}}}{1 + 0,01 \cdot m_{\text{шл}} \cdot L_s^p \cdot k}, \quad (2.39)$$

$$[S]_n^k = \left\{ [S]^n - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right\} \cdot \exp \left\{ -0,01(1-\theta)L_s^n \cdot m_n \right\} + \frac{(S)_n}{L_s^n}, \quad (2.41)$$

і використовуючи співвідношення розподілу сірки між металом і рідким шлаком та металом і порошкоподібним вапном можна оцінити ступінь використання десульфуруючої здатності покривного шлаку $k=L_s^{\phi_s}/L_s^p$, або ступінь завершеності дифузійних процесів при інжекційній обробці сталі порошкоподібним десульфуратором $(1-\theta)$

$$k = \frac{(S)_{\text{шл}} \cdot 0,01 \cdot m_{\text{шл}} - [S]^k + \left\{ [S]^n - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right\} \cdot \exp(-0,01(1-\theta) \cdot L_s^n \cdot m_n) + \frac{(S)_n}{L_s^n}}{\left\{ [S]^n + [S]^k - \left[[S]^n - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right] \cdot \exp(-0,01(1-\theta) \cdot L_s^n \cdot m_n) - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right\} \cdot 0,01 \cdot L_s^p \cdot m_{\text{шл}}}, \quad (2.47)$$

$$1 - \theta = - \frac{\ln \left\{ \left[[S]^n + [S]^k - \frac{[S]^n + (S)_{\text{шт}} \cdot 0,01 \cdot m_{\text{шт}} - (S)_n}{1 + 0,01 \cdot L_s^p \cdot m_{\text{шт}} \cdot k} - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right] \div \left[[S]^n - \frac{(S)_n}{L_s^n} \right] \right\}}{-0,01 \cdot L_s^n \cdot m_{\text{шт}}}. \quad (2.48)$$

За наведеними формулами виконані розрахунки очікуваного ступеня десульфурації металу при обробці сталі шлаками, що формуються з синтетичного шлаку або ТШС і при інжекції в метал сумішей системи CaO – CaF₂. Середнє значення L_s^p при обробці ТШС, розраховане через сульфідну ємність із залученням параметра - оптична основність для обраних шлаків склало ~600. Ця величина і була прийнята при виконанні розрахунку. При цьому враховано, що ступінь наближення до рівноваги системи метал - шлак при обробці сталі синтетичним шлаком або ТШС становить відповідно 0,10-0,15 і 0,08-0,10. Ступінь незавершеності дифузійних процесів при інжектуванні рафінуючих частинок згідно з розрахунками для вапна становить 0,4-0,6, а для шлакових крапель – 0,7-0,9.

Розрахунки показують, що при інжекційній обробці високих результатів ($D_s = 60-70\%$) можна досягти при витраті десульфурації до 4-5 кг/т, в той же час при рафінуванні металу ковшовим шлаком з ТШС його відносна маса повинна становити не менше 0,15-0,20 (15-20 кг/т).

Виконано аналіз впливу способу позапічної обробки сталі на показники процесу десульфурації металу.

Так при обробці сталі в 150-т (к-т «Криворіжсталь») ковшах кусковими ТШС і порошкоподібним вапном і сумішами на її основі, що інжектуються через шибєрний затвор, частка сірки, пов'язана порошком, становить 0,20-0,35 (див. рис. 2.7, стовпець №1)

При інжектуванні порошкоподібного десульфурації після обробки сталі синтетичним шлаком частка транзитної складової становить рис.2.7 стовпець №2 від 0,1 до 0,2 од.

У разі вдування порошкового вапна в 350-т ківш (к-т «Азовсталь») внаслідок більшої тривалості знаходження її частинок у сталі та дещо більшої масової витрати частка транзитної складової зростає при інжектуванні порошкоподібної суміші CaO-CaF₂ до 0,5-0,7 рис.2.7 стовпець №3.

При інжектуванні порошкоподібної сплавленої суміші CaO-Al₂O₃-CaF₂ - частка сірки віддаленої спливаючими частинками зростає до 90%, внаслідок високого ступеня завершеності внутрішньодифузійних процесів (див. рис.2.7 стовпець №4)

Значна частка транзитної складової у цьому випадку обумовлена, насамперед, високою інтенсивністю масообмінних процесів у ковші, між металом та шлаком, що визначає високу ефективність використання рафінувальних властивостей порошкоподібних реагентів.

Також встановлено, що інжекційна обробка металу рафінувальними сумішами на основі вапна забезпечує і додаткову роботу покривного рафінуючого шлаку.

Таким чином, з аналізу результатів досліджень випливає, що в залежності від конкретного варіанту ковшової обробки (кількості і виду порошкоподібного реагенту, що інжектуються, наявності в ньому газоутворюючих компонентів, витрати транспортуючого газу і т.д.) частка сірки, що видаляється в процесі спливання порошкоподібних частинок, може суттєво змінюватися. У будь-якому випадку додаткове перемішування металу і шлаку при випуску плавки, у тому числі інжектуювання порошкоподібного вапна або сумішей на її основі, підвищує ефективність ковшової обробки сталі рафінувальними шлаками, що формуються з кускових ТШС (рис.2.7).

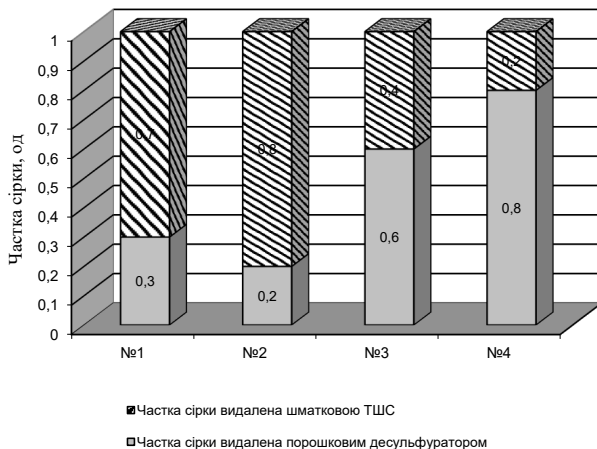


Рисунок 2.7. Вплив способу позапічної обробки сталі на частку сірки віддаленої транзитної та постійної складової

Аналіз розрахункових, лабораторних та виробничих даних показує, що найбільш ефективну десульфурацію металу при вдуванні порошкоподібного вапна забезпечують: добавка до вапна матеріалів, що сприяють утворенню рідкої шлакової фази з малим вмістом (FeO) (збільшується L_S і ступінь завершеності дифузійних процесів у шлаку); низька концентрація [%O] перед продуванням або добавка до порошкоподібної суміші подрібнених сильних розкислювачів (алюмінію, магнію, кальцію); використання для продування нейтрального або відновлювального газу.

При позапічній обробці сталі на установці "піч-ківш" обладнаною системою для вдування порошкоподібних матеріалів у рідкий метал можна виконати основну частину цих вимог. У таких умовах за час перебування в

металі порошкоподібного вапна ступінь десульфурації зростає, за рахунок швидшого наведення гомогенного високоосновного шлаку і взаємодії металу з ним істотно збільшуються швидкість, і ступінь десульфурації порівняно з обробкою сталі шматкової ТШС. Це підтверджено практикою тих заводів, які успішно впроваджують технології інжектування порошкоподібного вапна та сумішей на його основі у струмені нейтрального газу.

Для визначення основних закономірностей процесу рафінування металу порошкової ТШС виконано розрахунки та побудовано залежності глибини десульфурації від параметрів обробки (рис. 2.8-2.15).

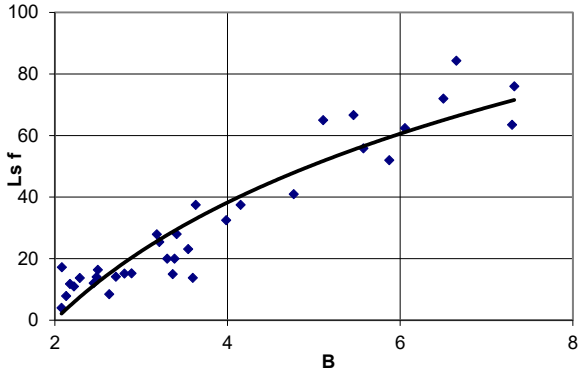


Рисунок 2.8 Вплив основності шлаку на фактичний коефіцієнт розподілу сірки

Зі збільшенням основності збільшується десульфуруюча здатність шлаку, внаслідок чого в нього переходить більша кількість сірки та L_s збільшується (рис.2.8).

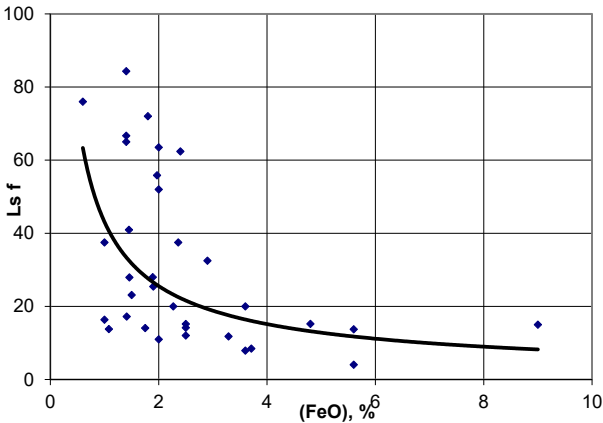


Рисунок 2.9 – Вплив вмісту (FeO) у шлаку на фактичний коефіцієнт розподілу сірки

При збільшенні (FeO) відбувається зменшення L_s (рис.2.9), так як рівновага реакції видалення сірки (2.13) зсувається ліво .

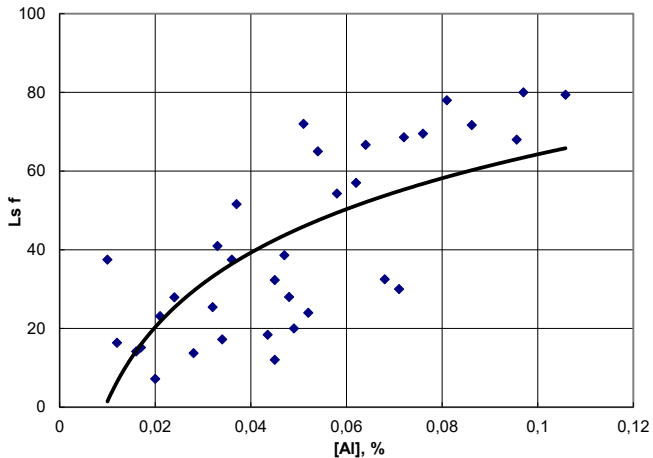


Рисунок 2.10 Вплив вмісту алюмінію, розчиненого в металі, на фактичний коефіцієнт розподілу сірки

Збільшення вмісту алюмінію в металі призводить до зниження концентрації в ньому кисню, що, у свою чергу, призводить до зсуву рівноваги реакції видалення сірки вправо (рис.2.10).

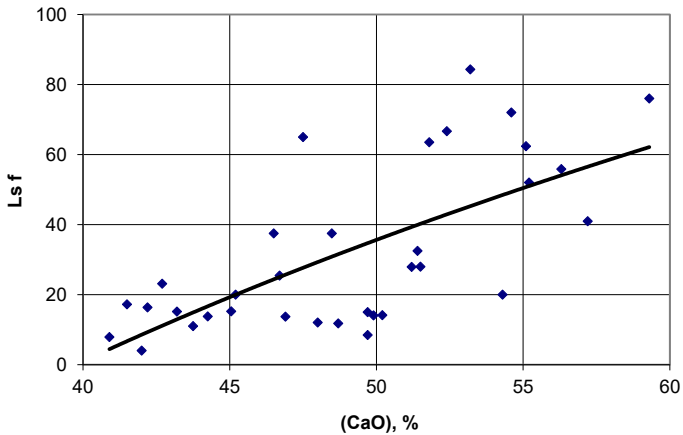


Рисунок 2.11 Вплив вмісту (CaO) у шлаку на фактичний коефіцієнт розподілу сірки

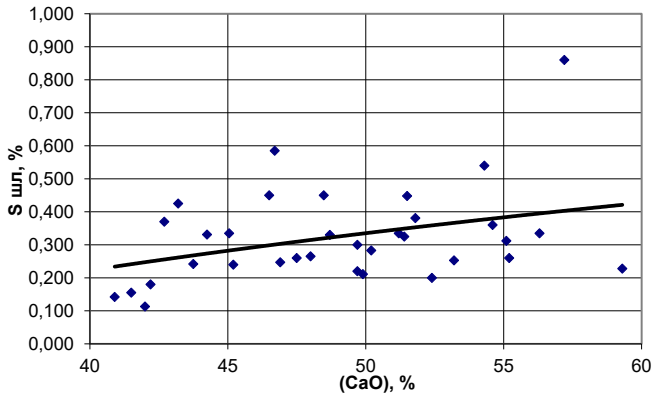
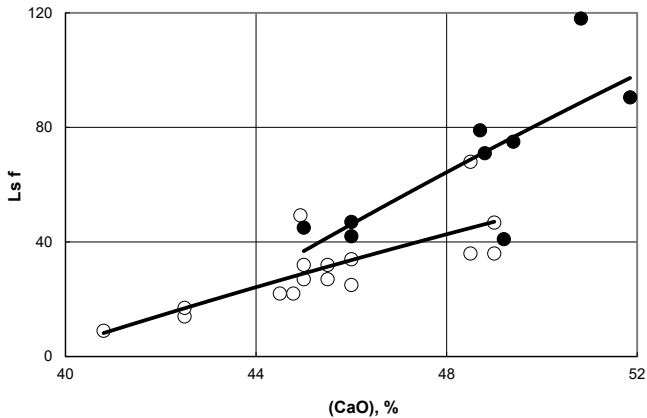


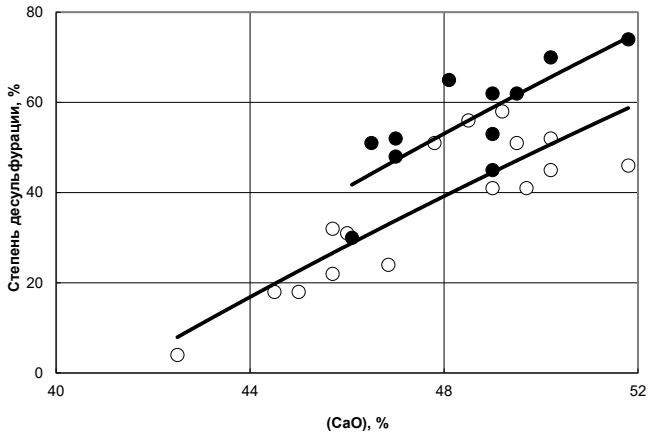
Рисунок 2.12 Вплив вмісту (CaO) на вміст сірки у шлаку



○ – при обробці сталі шматкової ТШС

● – при спільній обробці сталі кускової ТШС та порошкоподібним вапном

Рисунок 2.13 Вплив вмісту (CaO) на фактичний коефіцієнт розподілу сірки



○ – при обробці сталі шматкової ТПС
 ● – при спільній обробці сталі кускової ТПС та порошокподібним вапном
 Рисунок 2.14 – Вплив вмісту (CaO) на ступінь десульфуратії сталі

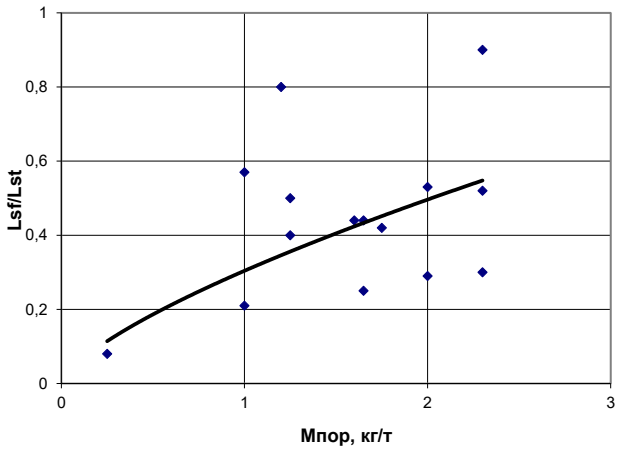


Рисунок 2.15 Вплив витрати порошокподібної ТПС на ступінь наближення до рівноваги в системі “покривний шлак – метал” L_s^f/L_s^T

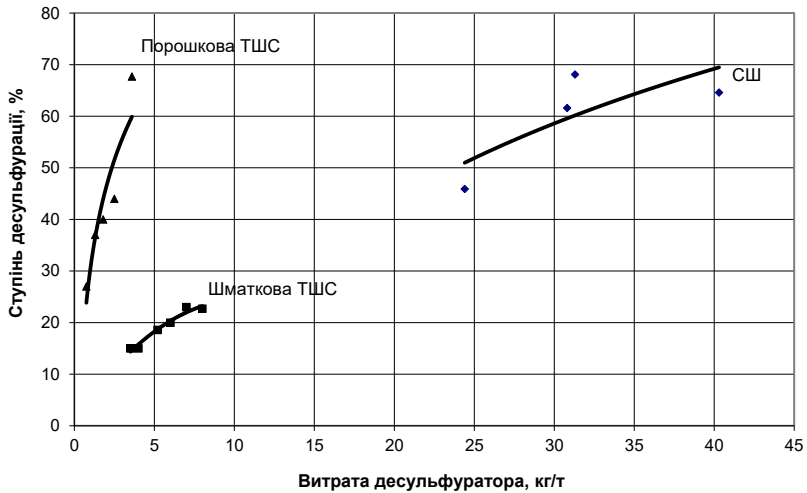


Рисунок 2.16 – Вплив витрати різних десульфураторів на ступінь десульфурзації сталі за різних способів десульфурзації

Аналіз представлених залежностей говорить про те, що в процесі позапічної обробки сталі за розглянутими схемами маємо додатковий ефект десульфурзації при інжекційній обробці сталі.

Процес десульфурзації металу у разі комплексної обробки сталі шлаком, сформованим зі шматкових ТШС і при інжекції порошкоподібного десульфуратора системи CaO-CaF_2 можна подати наступним чином. При вдуванні дрібнодисперсних частинок вапна та плавикового шпату в потоці нейтрального газу деяка частина їх безпосередньо проникає в метал внаслідок високої кінетичної енергії або знаходиться на межі розподілу метал – газовий пухир. Оскільки до складу суміші входить легкоплавкий CaF_2 очевидно йде дифузія прилеглих рідких частинок CaF_2 капіляри частинки CaO з утворенням легкоплавких сполук на поверхні вапна, здатних вступати в процес десульфурзації металу. А та частина матеріалу, яка витає в обсязі бульби в міру її спливання ймовірно буде осаджуватися на внутрішній поверхні ближче до її кормової частини і також слід очікувати контакту цих частинок з легкоплавкими сполуками, що утворилися раніше. Схему процесу рафінування металу порошкоподібним десульфуратором наведено на рис.2.17. Цю модель можна використовувати і для застосування багатокомпонентних десульфураторів на основі вапна.

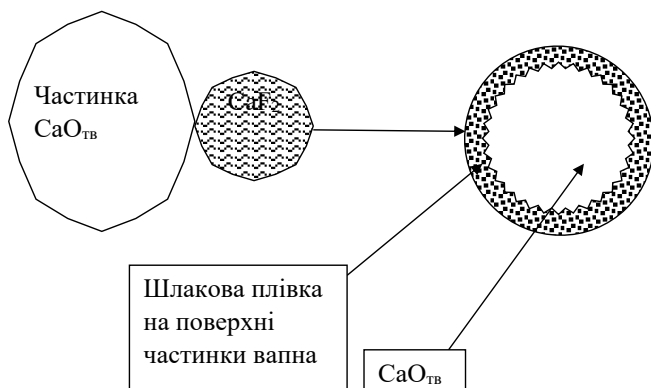


Рисунок 2.17. Схема процесу утворення шлакової плівки на поверхні частинки вапна в процесі інжектування суміші CaO-CaF_2

Дифузійний механізм десульфурації можна розділити на кілька стадій:

- масопереніс розчиненої в металі сірки до поверхні розподілу метал-шлак;
- перехід через межу розподілу метал-шлак;
- спільний масопереніс заліза та сірки всередині розплавленого шлаку.

Найбільш повільна стадія процесу десульфурації за даним механізмом залежить від величини рівноважної концентрації і визначається відхиленням від рівноваги.

На основі проведеного аналізу та запропонованої моделі десульфурації сталі можна зробити висновок, що максимальна ефективність процесу рафінування металу при однакових відносних витратах рафінуючих фаз та їх сорбційної здатності досягається у разі забезпечення максимально можливої повноти завершеності дифузійних процесів та забезпеченням швидкого та рівномірного розподілу десульфуранта в об'ємі металу. У зв'язку з цим представляє науковий та практичний інтерес розглянути умови перебування диспергованих частинок рафінуючого реагенту в розплаві.

2.2. Механізм осадження сірки із розплаву

При десульфурації металу по типу осаджуючого розкислення, в рідкий метал вводяться сульфідотворюючі елементи, що мають високу спорідненість до сірки (Mn, Ca, Mg, PЗМ та ін.) При взаємодії з сіркою ці метали утворюють сульфідів, що мають високі температури плавлення і не розчиняються в рідкому залізі, а виділяються в окрему фазу у виді твердих або рідких неметалевих включень. Маючи меншу щільність, ніж сталь неметалеві включення спливають у шлак і частково залишаються в металі, погіршуючи його якість.

У загальному виді реакція десульфурації сульфідотворюючими елементами (E) має вигляд:



Константу рівноваги реакції (2.49) можна представити у вигляді:

$$K_{E-S} = \frac{a_{(E_b S_a)}}{[\% E]^b [\% S]^a f_{[E]}^b f_{[S]}^a}, \quad (2.50)$$

$$[S] = a \sqrt{\frac{a_{(E_b S_a)}}{K_{E-S} \cdot [\% E]^b f_{[E]}^b f_{[S]}^a}}, \quad (2.51)$$

де [S], [E] – концентрації сірки і сульфідотворюючого елемента, %; a – активність сульфідів, що утворюються; $f_{[S]}$, $f_{[E]}$ – коефіцієнти активності сірки та сульфідотворюючого елемента, відповідно.

Оскільки константа рівноваги K_{E-S} пов'язана зі стандартною хімічною спорідненістю елемента до сірки:

$$- \Delta G^0 = RT \ln K, \quad (2.52)$$

то, чим більша константа рівноваги і, відповідно, більша хімічна спорідненість елемента до сірки, тим нижче рівноважний вміст сірки в металі. Таким чином, відповідно до рівняння (2.50) десульфуруюча здатність елемента тим вище, чим більше величина K_{E-S} , менше активність сульфідів у шлаці, вище коефіцієнти активності елемента-десульфуратора та сірки, більше концентрація елемента-десульфуратора.

Оцінку десульфуруючої здатності сульфідотворюючих елементів можна дати по величині стандартної хімічної спорідненості елемента до сірки, що розрахована при температурі 1900 К [за Меджибожським М.Я.] (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Стандартна хімічна спорідненість елементів до сірки

| Сульфіди | MgS | CaS | LaS | CeS | Ce ₃ S ₄ | Ce ₂ S ₃ |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| $-\Delta G^0$, Дж/моль | 88953 | 241148 | 320000 | 364650 | 420240 | 442680 |

Для забезпечення глибокої десульфурації необхідно, щоб метал був добре розкисленим. Відповідно до рівняння (2.53):



щоб досягти низьких концентрацій сірки, необхідно знизити концентрацію розчиненого кисню до таких меж, щоб вона дорівнювала, а ще краще була нижчою, ніж за розрахунками з константи рівноваги (2.54):

$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})} \cdot [O] \cdot f_{[O]}}{a_{(O^{2-})} \cdot [S] \cdot f_{[S]}} = - \frac{3160}{T} + 0,46, \quad (K_S; 1873 = 0,037). \quad (2.54)$$

Слід зазначити, що всі десульфуратори мають також високу спорідненість до кисню. Тому варто розглядати схему паралельно протікаючих реакцій (2.55 – 2.57):



Таким чином, маємо дві паралельні хімічні реакції з одним компонентом [Е]. При цьому вони протікають на одній і тій же реакційній поверхні (метал-шлак) і однакових умовах підведення та відведення реагентів.

Основними умовами протікання реакцій (2.55 – 2.57) будуть:

1) величина різниці хімічних потенціалів для реакцій ($\Delta\mu$) повинна бути менше нуля

$$\Delta\mu = -RT \ln K_p; \quad \lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT}; \quad (2.57)$$

2) при рівних значеннях різниці хімічних потенціалів – реакції протікають одночасно;

3) переважно протікає та реакція, у якій значення різниці хімічних потенціалів вище.

При протіканні процесу десульфурації по механізму осадження вирішальне значення мають умови утворення неметалевих включень і наступне їх видалення в шлак. Це дуже впливає на повноту десульфурації, якість та чистоту готового металу. Зародження продуктів десульфурації може здійснюватися в гомогенній фазі або на готових поверхнях (поверхні стінок агрегатів, шлак, зважені часточки в металі). Зародження нових фаз здійснюється в результаті скупчення часток, що відрізняються за складом від середнього вмісту в металі (флуктуації). Малі флуктуації виникають набагато частіше, ніж великі, тому що з підвищенням ступеня відхилення від середнього стану і зі збільшенням об'єму флуктуацій зменшується імовірність їхнього утворення. Відповідно до досліджень ряду авторів [Меджибожський М.Я., Попель С.І., Явойський В.І.] для полегшення самостійного виділення включень з гомогенного розплаву необхідними умовами є: зменшення міжфазного поверхневого натягу, зниження питомого об'єму або збільшення щільності продуктів десульфурації, а також ріст ступеню перенасичення системи. При утворенні неметалевих включень на поверхнях істотний вплив також має змочування поверхні. Чим менше кут змочування, тим більш дрібні флуктуації стають зародками. Включення, що зародилися мають розміри порядку 1 нм [Попель С.І.].

Критичний розмір неметалевих включень, що утворюються, залежить від концентрації і головне від ΔG реакції (2.58):

$$\Delta G_{кр} = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \sigma_{м-в} = \frac{16\pi\sigma_{м-в}^3 M^2}{3\rho^2 R^2 T^2 (\ln \frac{K_p}{X_0})^2}, \quad (2.58)$$

де $r_{кр}$ – критичний радіус зародку неметалевого включення; ρ і M – щільність, кг/м³ та молекулярна маса, кг/моль неметалевого включення; $\frac{K_p}{X_0}$ – перенасичення розчину реагуючими компонентами; $\sigma_{м-в}$ – міжфазний натяг на межі метал-включення, Дж/м²; R – газова постійна, Дж/(кмоль·К).

Критичний розмір сферичного зародку неметалевого включення можна визначити за рівнянням Я.І. Френкеля (2.59):

$$r_{кр} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln K/X_0}. \quad (2.59)$$

Відповідно до виразу (2.56) необхідний розмір критичного зародку зменшується з ростом щільності неметалевого включення, зі зменшенням поверхневого натягу та молярного об'єму (M/ρ).

Чим більше ΔG , тим менше розмір неметалевих включень і утворення йде при більш низьких концентраціях. Їхнє укрупнення здійснюється в результаті коагуляції часток при зіткненні. Більш ефективними є з'єднання твердої частки з рідкою або двох твердих при наявності рідкого прошарку. При рідких включеннях поліпшується їхня коагуляція і укрупнення, покращуються умови видалення. Характеристики можливих сульфідів і оксисульфідів, що утворюються, представлені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристики з'єднань із сіркою

| З'єднання | Температура плавлення, $T_{пл.}$, °C | Щільність, г/см ³ | Ентальпія утворення, $-\Delta H$, кДж/моль |
|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|
| MnS | 1615 | 3,99 | 214,35 |
| MgS | розкладається при 2000 | 2,86 | 348,0 |
| CaS | 2525 | 2,59 | 476,98 |
| CeS | 2450 | 5,98 | 505 |
| LaS | 1970 | 5,86 | - |
| Ce ₂ S ₃ | 2149 | 5,20 | 1258 |
| La ₂ S ₃ | 2100 | 4,91 | 1500 |
| Ce ₃ S ₄ | 2080±30 | - | 1810 |
| La ₃ S ₄ | 2100 | - | - |
| Ce ₂ O ₂ S | 1950 | 6,0 | 1840 |
| La ₂ O ₂ S | 1940 | 5,8 | - |

Для видалення включень зі сталі необхідна їхня доставка до поверхні розподілу та перехід у шлак. Доставка часток здійснюється в результаті конвективних потоків або в результаті вільного спливання. Спливання включень, на думку В.І. Явойського, відбувається за законом Стокса зі швидкістю w :

$$w = \frac{2}{9} \left[\frac{(\rho_m - \rho_n) g r^2}{\eta} \right], \quad (2.60)$$

де, g – прискорення сили ваги, м/с²; ρ_m і ρ_n – щільності рідкої сталі і частки (включення), кг/м³; r – радіус спливаючої частки, м; η – динамічна в'язкість сталі, Па·с.

Дана формула справедлива для часток, що абсолютно не змочуються рідкою сталлю, або для включень, у яких дуже мала питома поверхня. У реальних же умовах, змочування металом неметалевих включень має місце. Включення розміру порядку 10^{-5} м у сталі зустрічаються рідко, основну масу включень складають частки розміром 10^{-6} – 10^{-7} м. Цю величину

підтверджують результати роботи авторів Б.М. Трейсі, Дж. У. Еванс, у якій дослідним шляхом визначений середній розмір неметалевих включень, він складає 2-3 мкм. Оскільки в'язкість рідких сульфідних і оксисульфідних включень у $10 - 10^3$ і більше перевищує в'язкість сталі, то краплі спливають практично з такими ж швидкостями, як і тверді частки.

Коалесценція (укрупнення рідких неметалевих включень) відбувається швидше, ніж коагуляція (укрупнення твердих включень), тому швидкості спливання рідких неметалевих включень більші, ніж твердих. Для прискорення росту зародків найбільш ефективними мірами є збільшення міжфазного натягу між твердим сульфідом і рідким металом, зменшення в'язкості рідких включень, підвищення інтенсивності перемішування металу.

Розрахунки за формулою (2.60) показують, що за час перебування сталі в ковші, включення може спливати на 10–20 см, тобто, практично не видаляються. Виходячи з вищесказаного, можна припустити, що видалення неметалевих включень йде по двох фізичних схемах:

- перенесення неметалевих включень висхідними потоками сталі до межі розподілу фаз, асиміляція їх шлаком на границі метал-шлак;
- флотація неметалевих включень бульбами газу і винос їх в об'єм шлаку.

Як у першому, так і у другому випадках визначальним являється барботаж металеві ванни. Розглянемо механізми видалення неметалевих включень більш докладно (рис. 2.18).

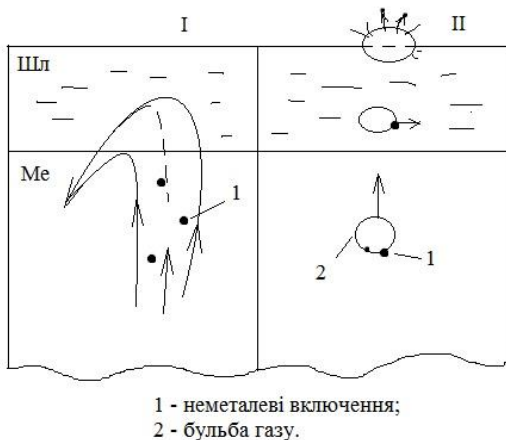


Рисунок 2.18. Схеми видалення неметалевих включень

Механізми видалення неметалевих включень:

1) Переніс неметалевих включень потоками сталі. При контакті неметалевого включення зі шлаком на межі розподілу метал-шлак включення асимілюється шлаком. Часточки, що не потрапили на межу розподілу, несуться металом назад у ванну. В даному випадку визначальними

факторами являються кратність циркуляції металу та величина питомої поверхні.

2) Флотація неметалевих включень бульбами газу. Неметалеві включення "прилипають" до поверхні бульб газу, що пов'язано з поверхневим натягом між включенням-металом і включенням-газом, і транспортуються бульбами у шлак, де і залишаються. У цьому випадку важлива кількість бульб і те, скільки неметалевих включень "прилипне" до бульби, тому що всі вони залишаються в шлаці.

За аналогією з процесом розкислення, у якому, на думку більшості авторів, лімітуючою ланкою є спливання та видалення продуктів розкислення, передбачається, що швидкість процесу десульфурації, що протікає по механізму осадження, буде визначатися швидкістю видалення неметалевих включень по зазначеним вище схемам їх видалення.

2.3. Розробка методики і визначення долі участі осаджуючого та дифузійного механізмів у загальному процесі десульфурації

На основі теоретичного аналізу дифузійного та осаджуючого механізмів десульфурації запропонована і реалізована методика визначення долі участі кожного із механізмів у загальному процесі видалення сірки. Дослідні плавки проводили на 60-т та 120-т АКП в умовах заводів ВАТ "Інтерпайп НТЗ" та ТОВ "Електросталь".

Відповідно до технології для одержання колісної марки сталі на заводі ВАТ "Інтерпайп НТЗ" на випуску плавки із печі приймають міри щодо запобігання потраплення пічного шлаку в один із ковшів, весь шлак перепускають через другий ківш. Тому для виключення впливу пічного шлаку дослідні плавки проводили на перших ковшах.

На випуску із печі колісний метал розкисляли додаванням феросиліцію ФС-65 у кількості 350 кг та наводили шлак додаванням вапна у кількості 250 – 300 кг. Потім проводили обробку на АКП. З моменту початку обробки велася продувка аргонем через пористу вставку, встановлену в днищі ковша з інтенсивністю 0,20 – 0,28 м³/хв і витратою газу – 0,08 – 0,10 м³/т, контроль за продувкою проводили візуально за розмірами «барботажної плями». Через 3 – 5 хвилин відбиралася проба металу для визначення хімічного складу та температури. Для наведення високоосновного шлаку додавали вапно та плавиковий шпат у кількості 0,5 – 1,3 % і 0,01 – 0,1% від маси металу, відповідно. Нагрівання металу здійснювали починаючи з низьких ступеней потужності трансформатору, поступово збільшуючи їх. Витрата аргону під час нагрівання металу складала 0,09 – 0,11 м³/хв. Коректування хімічного складу проводили при достатньо рідкорухомому шлаці та підвищеною витратою аргону (0,28 – 0,30 м³/хв) присадкою силікомарганцю з розрахунком на нижню межу концентрації елементів у колісній марці сталі. Температура металу підтримувалася на рівні 1610 – 1615 °С.

Після закінчення часу, необхідного для гомогенізації металеві ванни, усереднення хімічного складу, температури і наближення системи метал-

шлак до рівноваги по сірці, відбиралася проба шлаку. Усереднений хімічний склад шлаку представлений у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад шлаку

| Масова частка компонентів, % | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-------------------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe _{зар} | MnO | S | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | B = (CaO+MgO)/SiO ₂ |
| 56,50 | 24,93 | 8,10 | | 1,87 | 0,32 | 0,22 | 0,12 | 0,17 | |
| – | – | – | 3,89 – | – | – | – | – | – | 2,55 – 2,68 |
| 59,73 | 25,81 | 9,38 | 5,99 | 2,01 | 0,50 | 0,29 | 0,15 | 0,20 | |

Виконані розрахунки показали, що даний склад шлаку максимально наближений до рівноваги по сірці, що практично нівелює можливість видалення сірки за рахунок дифузії. Таким чином, подальше зменшення вмісту сірки у металі можливе за рахунок дії «осаджуючого механізму» шляхом введення силікокальцієвого дроту.

Силікокальцієвий дріт марки СК30 вводили у кількості 0,100 – 0,130 % від маси металу або 1,0 – 1,3 кг/т. Маса шлаку складала порядку 3 – 3,5 т. Маса металу – 95 – 105 т. Було проведено 27 дослідних плавок.

На заводі ТОВ "Електросталь" дослідні плавки проводили при виплавці спокійної марки сталі – Ст3сп. Виплавка металу проводилася у ДСП, яка обладнана системою еркерного випуску, що запобігає потраплянню пічного шлаку у ківш. Відповідно до технології виплавки спокійних марок сталей на випуску із печі додавали феросиліцій – 2 – 3 кг/т, силікомарганець – 7 – 8 кг/т, алюміній – 0,7 – 0,8 кг/т та шлакоутворюючі – вапно і плавиковий шпат у кількості 10 кг/т і 1 кг/т, відповідно. Продувка аргоном проводилася через дві пробки, встановлені в днищі ковша з витратою 0,2 – 0,25 м³/т з моменту початку обробки металу на АКП. Під час додавання шлакоутворюючих та феросплавів витрату аргону підвищували до 0,3 м³/хв. Температура металу після обробки становила 1580 – 1590 °С. Маса шлаку складала порядку 1,5 – 2 т. Маса металу – 57 – 59 т. Проведено 32 дослідні плавки.

Для оцінки долі участі розглянутих механізмів десульфурації визначали кількість сірки, що видаляється за допомогою осаджуючого механізму для АКП із ємністю ковша 120 т. З матеріального балансу сірки, враховуючи те, що ступінь використання кальцію складає 42 % [38], маса силікокальцію на десульфурацію визначається за формулою (2.18):

$$M_{\text{SiCa}} = \frac{(\Delta S - \Delta S_0) \cdot 0,8}{0,42 \cdot M_{\text{м}} \cdot 0,3}, \text{ кг/т}, \quad (2.61)$$

де $\Delta S = ([S]_{\text{п}} - [S]_{\text{к}}) \cdot M_{\text{м}} \cdot 0,01$ – маса сірки, котру необхідно видалити, кг; ΔS_0 – маса сірки, котра видаляється за допомогою осаджуючого механізму, кг; $M_{\text{м}}$ – маса металу в ковші, кг; 0,3 – частка кальцію в складі SiCa.

З (2.61) визначимо масу сірки, що видаляється за допомогою осадження сірки при взаємодії з кальцієм (2.62):

$$\Delta S_0 = \frac{M_{SiCa} \cdot 0,42 \cdot M_M \cdot 0,3}{0,8} - \Delta S, \text{ кг.} \quad (2.62)$$

Приймаємо, що початковий вміст сірки в металі $[S]_n = 0,023 \%$, а кінцевий $[S]_к = 0,006 \%$, тоді необхідно видалити $\Delta S = 16,43$ кг сірки. Для 120-т ковша витрата силікокальцію марки СК-30 складає: $M_{SiCa} = 1,45$ кг/т, тоді

$$\Delta S_0 = \frac{1,45 \cdot 0,42 \cdot 98,035 \cdot 0,3}{0,8} - 16,43 = 6,089 \text{ кг.}$$

Маса сірки, котра видаляється дифузією:

$$\Delta S_d = \Delta S - \Delta S_0 = 16,43 - 6,089 = 10,341 \text{ кг.}$$

Таким чином, частку кожного з механізмів можна визначити як:

- частка осаджуючого механізму – $\Delta S / \Delta S_0 = 6,089 / 16,43 = 0,37$;

- частка дифузійного механізму – $\Delta S / \Delta S_d = 10,341 / 16,43 = 0,63$.

Оскільки цілком виключити дифузійний механізм видалення сірки, після введення силікокальцію неможливо, то частка осаджуючого механізму буде складати в середньому 20 – 30 %.

2.4. Визначення лімітуючої ланки процесу видалення сірки в агрегаті ківш-піч з урахуванням дії двох механізмів десульфурації

Проведена оцінка лімітуючої ланки процесу десульфурації за отриманими даними дослідних плавок по величині уявної енергії активації для процесів видалення сірки за дифузійним та сумісним механізмами. Для 60-тонного ковша в процесі обробки металу застосовували тільки ТШС і процес десульфурації протікав за дифузійним механізмом. Особливістю 120-т ковшу являється те, що крім наведення рафінуючого шлаку, за допомогою ТШС, застосовувався силікокальцій, тому процес десульфурації протікав по двох механізмах – дифузійному та осаджуючому.

Лімітуючу стадію фізико-хімічного процесу можна визначити по перепадах концентрацій у розплаві, впливові перемішування на швидкість процесу і по уявній енергії активації. Уявна енергія активації ($E_a^{\text{каж}}$) являє собою середньозважену величину, що інтегрально відображає всі стадії гетерогенного процесу. Вплив температури на швидкість фізико-хімічного процесу для послідовних і паралельних реакцій при різних значеннях енергії активації (E_a) детально розглянуто в роботі автора Брайнеса Я.М. Показано, що підвищення температури процесу нівелює реакційні можливості реагуючих частинок, що пов'язано з переходом процесу в дифузійну область.

На підставі аналізу величин E_a для хімічної реакції та дифузії елементів у металі та шлаци М.Я. Меджибожський прийшов до висновку про те, що в сталеплавильних агрегатах екзотермічні процеси протікають у дифузійному режимі. Про перехід фізико-хімічного процесу в дифузійний режим у залежності від температури і концентрації говорилося в роботах С.І. Філіппова, В.М. Баптизмаського та В.Б. Охотського.

Оскільки швидкість видалення сірки можна записати у вигляді рівняння (2.63):

$$V_s = K \cdot F \varphi([S]), \quad (2.63)$$

де K – константа швидкості фізико-хімічного процесу; F – величина реакційної поверхні, m^2 ; $\varphi([S])$ – рушійна сила фізико-хімічного процесу, для кінетичного режиму це різниця хімічних потенціалів, для дифузійного – різниця концентрацій.

Температурна залежність константи швидкості хімічної реакції і коефіцієнта дифузії описуються рівняннями однакового вигляду:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a^{x.p.}}{RT}\right), \quad (2.64)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a^d}{RT}\right). \quad (2.65)$$

Тут $E_a^{x.p.}$ і E_a^d – енергія активації хімічної реакції та дифузії, відповідно, Дж/моль·К.

Записавши константу швидкості у вигляді рівняння Арреніуса і провівши логарифмувавши рівняння (2.63), одержимо вираз:

$$\ln V_s = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + A, \quad (2.66)$$

де $A = \ln K_0 + \ln F + \ln \varphi([S])$ – практично не залежать від температури.

На швидкість десульфурації дуже впливає початковий вміст сірки в металі, тому вибірка даних для кожного масиву була розбита на групи по початковій концентрації сірки. Для кожної групи плавок були отримані рівняння залежностей логарифму питомої швидкості десульфурації $\ln V_s$ від $1/T$, і потім по експериментальним даним і за формулою (2.66) розрахована уявна енергія активації (таблиця 2.5) для 60-т і 120-т ковшів.

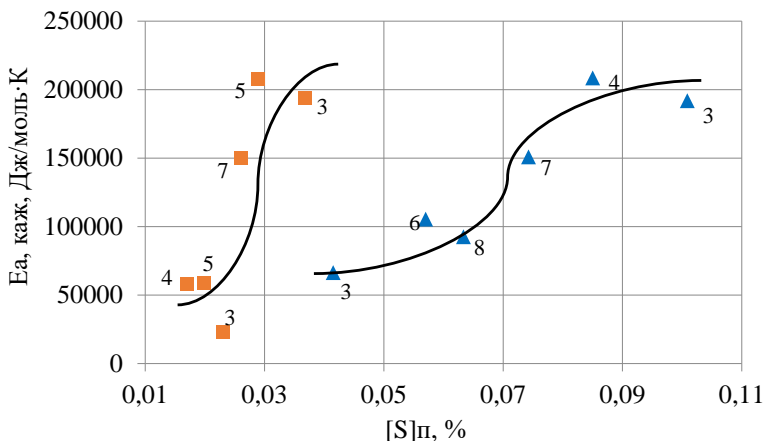
За результатами розрахунків побудований графік (мал. 2.2) залежності уявної енергії активації від початкового вмісту сірки в металі при обробці на агрегаті ківш-піч.

Таблиця 2.5 – Розрахунок уявної енергії активації

| 60-т ківш (дифузійний механізм) | $[S]_{н}, \%$ | $[\bar{S}]_{н}, \%$ | Рівняння залежності | $E_a^{каж},$ Дж/моль·К |
|------------------------------------|---------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------|
| | $\leq 0,05$ | 0,0415 | $\ln V_s = -7988,5 \cdot 1/T - 3,6122$ | 66384,4 |
| | 0,05 – 0,06 | 0,057 | $\ln V_s = -12683 \cdot 1/T - 0,1796$ | 105396 |
| | 0,06 – 0,07 | 0,063 | $\ln V_s = -11144 \cdot 1/T - 1,0795$ | 92606,6 |
| | 0,07 – 0,08 | 0,074 | $\ln V_s = -28161 \cdot 1/T + 9,8557$ | 150918 |
| | 0,08 – 0,09 | 0,085 | $\ln V_s = -20597 \cdot 1/T - 20,508$ | 208556 |
| $\geq 0,09$ | 0,10 | $\ln V_s = -2089,1 \cdot 1/T - 6,1779$ | 191870 | |

| | | | | |
|-----------------------------------------------------------|----------------|--------|-----------------------------------------|---------|
| 120-т ківш + (дифузійний + осаджуючий механізми) | 0,015 – 0,018 | 0,017 | $\ln V_S = -7910,4 \cdot 1/T - 13,392$ | 58256,4 |
| | 0,0181 – 0,021 | 0,0198 | $\ln V_S = -15162 \cdot 1/T - 0,6037$ | 58685,2 |
| | 0,0211 – 0,024 | 0,023 | $\ln V_S = -1818,8 \cdot 1/T - 9,7858$ | 23424,2 |
| | 0,0241 – 0,027 | 0,026 | $\ln V_S = -18031 \cdot 1/T + 1,1504$ | 149838 |
| | 0,0271 – 0,030 | 0,0289 | $\ln V_S = -25000 \cdot 1/T + 1,1679$ | 207750 |
| | $\geq 0,0301$ | 0,0367 | $\ln V_S = -23320,4 \cdot 1/T - 6,7329$ | 193793 |

Відповідно до залежності, представленої на рис. 2.19, при початковій концентрації сірки понад $[S]_n \geq 0,07$ % (тільки дифузійний механізм десульфурації) і $[S]_n \geq 0,028$ % (сумісна дія дифузійного та осаджуючого механізмів) процес десульфурації протікає в перехідній області та лімітується як швидкістю самої хімічної реакції, так і дифузією. При зниженні концентрації відбувається перехід процесу видалення сірки в дифузійну область, де найбільш повільною ланкою є дифузія сірки в шлаці.



▲ - дифузійний механізм;
 ■ - сумісна дія дифузійного та осаджуючого механізмів

Цифри біля точок – кількість плавків

Рисунок 2.19. Залежність уявної енергії активації від початкового вмісту сірки.

Визначено, що при початкових концентраціях сірки в межах 0,07 – 0,113 % (60-т ківш) і 0,027 – 0,046 % (120-т ківш) уявна енергія активації складає порядку 150 – 210 кДж/моль·К (60-т ківш) і 160 – 210 кДж/моль·К (120-т ківш). Дані величини відповідають змішаному режиму протікання фізико-хімічного процесу, коли найбільш повільною стадією може бути як дифузія, так і сама хімічна реакція. Виходячи з отриманих результатів, початкові концентрації сірки, при яких відбувається перехід процесу десульфурації в дифузійну область, складають $[S]_n = 0,07$ % для варіанту

технології з дифузійним механізмом десульфурзації і $[S]_{\text{п}} = 0,028 \%$ для варіанту з сумісною дією двох механізмів видалення сірки. Передбачається, що при подальшому зменшенні вмісту сірки в металі на рівні $10^{-3} \%$, процес десульфурзації, стане протікати у внутрішньодифузійній області, де лімітуючої стадією являється дифузія сірки в металі.

Зсув кривих щодо осі абсцис на графіку залежності енергії активації від початкового вмісту сірки пов'язаний з різними механізмами протікання процесу десульфурзації.

Для 60-т ковша процес десульфурзації протікає по дифузійному механізму. У цьому випадку уявна енергія активації визначається як (2.67):

$$E_{\text{а,каж}} = a_1 \cdot E_{\text{а}}^{\text{Д,ЗОВН}} + a_2 \cdot E_{\text{а}}^{\text{Д,ВНУТР}} + a_3 \cdot E_{\text{а}}^{\text{Х.Р.}} \quad (2.67)$$

де $E_{\text{а}}^{\text{Д,ЗОВН}}$ – енергія активації зовнішньої дифузії; $E_{\text{а}}^{\text{Д,ВНУТР}}$ – енергія активації внутрішньої дифузії; $E_{\text{а}}^{\text{Х.Р.}}$ – енергія активації хімічної реакції; a_1, a_2, a_3 – коефіцієнти, що враховують частку кожної ланки.

Хімічна ланка представлена наступними стадіями:

- адсорбція сірки на границі розподілу;
- іонізація атомів сірки $S \rightarrow S^{2-}$;
- десорбція іонів сірки.

Для 120-т ковшу процес десульфурзації протікає по двох механізмах: дифузійному та осаджуючому. У цьому випадку на частку хімічної ланки у визначенні уявної енергії активації також впливає хімічна реакція сірки з кальцієм, що йде з виділенням тепла (2.68):



2.5. Теоретичні передумови необхідного ступеня диспергування рафінуючих реагентів для інжекційної обробки металу

З метою визначення оптимального розміру частинок порошкової суміші виконано розрахунки необхідного ступеня диспергування матеріалу. Вона повинна забезпечити максимально можливий ступінь використання реагенту з урахуванням часу перебування частинок у металі та тривалості розчинення, часу повного просочення твердої частинки вапна легкоплавким плавиковим шпатом.

Розрахунки виконали за методикою автора Прохоренко К.К.

Для визначення критерію Рейнольдса (Re) при дослідженні кінетики розчинення зважених у рідині, що рухається, частинок швидкість їх підйому можна розраховувати за рівнянням:

$$U = (4 \cdot d \cdot \Delta\rho \cdot g / 3 \cdot C_{\text{оп}} \cdot p) \cdot 0,5, \quad (2.69)$$

де $\Delta\rho$ - різницю щільностей частинки та рідини; d – діаметр частинки; g - прискорення вільного падіння; $C_{\text{оп}}$ - Коефіцієнт опору. При $Re < 1$ коефіцієнт опору:

$$C_{\text{оп}} = 24 / Re = 24 \cdot \nu / U \cdot d \quad (2.70)$$

Підставляючи рівняння (2.70) до (2.69), отримуємо відому формулу Стокса:

$$U = g \cdot \Delta p \cdot d^2 / 18 \cdot p_p \cdot \nu = g \cdot \Delta p \cdot d^2 / 18 \cdot \eta, \quad (2.71)$$

де ν і η - відповідно кінематична, м²/с, і динамічна, Па·с, в'язкість рідини.

Для частинок малого діаметра, як це випливає із формули Стокса,

$$Re = U / d \cdot \nu = g \cdot \Delta p \cdot d^3 / 18 \cdot p_p \cdot \nu^2. \quad (2.72)$$

Коефіцієнт масопередачі для процесу розчинення порошкоподібних частинок у рідкій фазі можна обчислити за рівнянням

$$\beta = 0,41 \cdot (g \cdot \Delta p \cdot D^2 / p_p \cdot \nu)^{1/3}, \quad (2.73)$$

де D - коефіцієнт дифузії, м²/с.

Час впливання частки порошкоподібного десульфуратора визначаємо з формули:

$$\tau = L / U, \quad (2.74)$$

де L - глибина занурення частки.

Для визначення часу просочення частинки вапна з подальшим утворенням на її поверхні легкоплавкою десульфуруючої шлакової плівки скористаємося методикою розрахунку

$$l^2 = \frac{r \cdot G \cdot \cos \Theta}{2 \cdot \eta} \cdot t, \quad (2.75)$$

де l - глибина просоченої ділянки, м; r - радіус капіляра в частинці вапна, м; G - поверхневий натяг рідкого CaF₂ Дж/м²; Θ - кут змочування, град; η - динамічна в'язкість, Па·с; t - час просочення, с.

За результатами розрахунку побудовано залежність часу просочення та спливання від діаметра частинок порошку (рис.2.20).

Збільшення діаметра частки порошку призводить до зростання щільності газопорошкового струменя. Це дозволяє збільшити інтенсивність вдування порошку, за інших рівних умов, що призводить до зниження часу обробки і збільшення продуктивності агрегату.

З іншого боку зі збільшенням діаметра порошку знижується ступінь завершеності дифузійних процесів (1- θ).

Також слід враховувати, що частинки порошку, що вдувається, залежно від розміру, вносяться в метал з різною швидкістю. З одного боку, великі частинки вносяться глибоко в метал, але через свої розміри мають невелику площу взаємодії з рідкою ванною, з іншого боку, якщо діаметр частинки дуже малий, то вона може залишатися при вдмухуванні в бульбу газу-носія і засвоїтися частково, або навіть не прореагувати взагалі, і піднятися в шлак.

У цілому (див. рис.2.20) можна сказати, що зі збільшенням діаметра частки порошку час просочення частинки вапна рідким CaF₂ зростає, а час спливання трохи зменшується. Діаметр частинки, що дорівнює $d = 0,028$ мм, є критичним. Частка з діаметром $< d = 0,028$ мм за час спливання встигає повністю просочитися та утворити шлакову краплю, яка вступає в процес рафінування сталі, що збільшує ступінь завершеності дифузійних процесів. Навпаки, частка з діаметром $> d = 0,028$ мм не встигає повністю просочитися за час спливання і потрапляє в покривний шлак і там розчинившись починає

брати участь у рафінуванні сталі з меншим, як уже зазначалося вище, ефектом. З цього випливає, що діаметр частинок $<0,0028$ м є оптимальним з погляду утворення розплавленої рафінуючої фази в глибині металу.

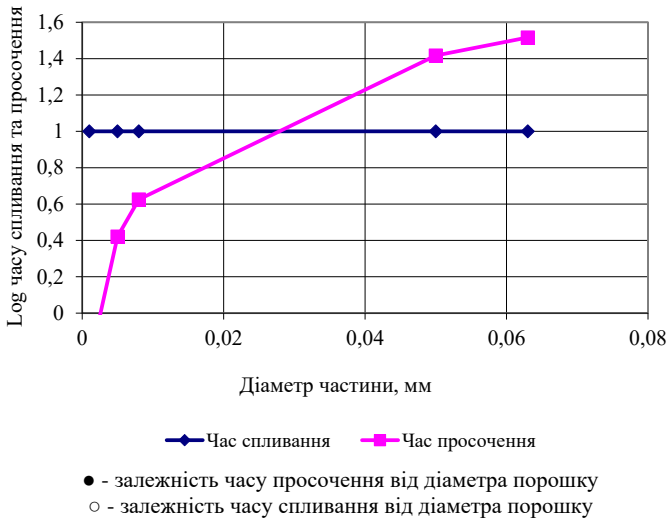


Рисунок 2.20. Залежність часу просочення та спливання від діаметра частинок порошку.

Як зазначалося вище, задля забезпечення високих показників десульфуратії сталі ($D_s=60-70\%$) необхідно забезпечити витрату рафінуючої суміші на рівні 4-5 кг/т.

Враховуючи, що питома витрата порошкоподібних сумішей обмежується продуктивністю інжекційних систем та часом обробки, для підвищення результатів рафінування металу необхідно особливу увагу приділяти якості порошкових сумішей та параметрам інжекції порошкоподібного матеріалу, що дозволить забезпечити високі показники процесу десульфуратії металу.

2.6. Газодинамічні розрахунки дуттєвих пристроїв та параметрів інжекційної обробки сталі рафінуючими реагентами

Інжекція порошкових матеріалів у потоці газу є одним з кращих способів введення реагенту в розплав у зв'язку з великою питомою поверхнею дисперсних частинок та інтенсивним перемішуванням ванни рідкого металу струменем газу. До того ж, для продування потрібно порівняно просте обладнання, і при правильному виборі положення фурми можна звести до мінімуму розмивання вогнетривкої футеровки турбулентним потоком розплаву. Виходячи з цих міркувань, у більшості сучасних процесів десульфуратії металу використовують інжекційний спосіб введення реагентів.

Ряд параметрів процесу продування: розмір частинок, їх вміст у газопорошковому струмені та швидкість подачі суміші – можна змінювати в широких межах з метою отримання оптимальних результатів. Цьому також сприятиме з'ясування гідродинамічних закономірностей взаємодії струменя з розплавами.

Пряме дослідження поведінки газопорошкового струменя в рідкому чавуні або сталі здійснити дуже важко, оскільки об'єктом спостереження є оптично непрозора рідина з високою температурою плавлення. Тому експерименти проводять на "холодних" моделях, властивості яких повинні змінюватися в широких межах, достатніх для створення узагальненої математичної моделі витікання в рідину газопорошкового струменя. Цей шлях вимагає великої експериментальної роботи через складність досліджуваного процесу.

Поведінка затопленого газового струменя, що не містить твердих частинок, дещо простіше. І хоча ще є деякі нез'ясовані питання, для даного випадку встановлено два режими витікання. У бульбашковому режимі на торці заглибленої фурми утворюються великі бульбашки газу, що розпадаються на дрібні тільки після відриву від сопла. У струменевому режимі витікання газ залишає сопло у вигляді безперервного конічного струменя. Незважаючи на деякі розбіжності у виборі відповідного критерію для оцінки зміни режиму процесу, існує єдина думка, що стійке струменеве витікання газу спостерігається в тому випадку, коли кінетичні сили струменя перевищують підйомні сили, що діють на газові бульбашки. Тому для визначення режиму витікання були запропоновані критерії, що базуються на модифікованому числі Фруда або на відношенні масової швидкості потоку газу до площі перерізу струменя, що еквівалентно моменту кількості руху струменя, що припадає на одиницю об'єму.

Так як значення щільності твердої та газової фаз різняться на три порядки і більше, газопорошковий струмінь має великий момент кількості руху в порівнянні з чисто газовим. Тому, якщо виходити з критеріїв, що характеризують поведінку газового струменя, очікується, що витікання газопорошкової суміші відбуватиметься у стійкому струменевому режимі майже за всіх умов продування. Насправді ж поведінка газопорошкового струменя виявляється складнішою. І в цьому випадку було виявлено два режими витікання заглибленого струменя. У бульбашковому режимі на зрізі сопла також утворювалися великі бульбашки, а частинки впроваджувалися в рідину окремо або захоплювали невелику кількість газу. У стійкому струменевому режимі частинки і газ переміщалися спільно, утворюючи вузький струмінь конічної форми. Умови зміни режиму також помітно ускладнюються у зв'язку з необхідністю врахування властивостей третьої фази.

Характер витікання газопорошкового струменя надає, мабуть, значний вплив на кінетику процесів рафінування металу. У бульбашковому режимі продування частинки і газ розділяються миттєво після надходження в

розплав, що, ймовірно, має стимулювати перебіг таких процесів, як десульфуратія металу магнієм, в результаті видалення із зони реакції несучого газу, що розбавляє пари цього летючого елемента. У струменевому режимі продування глибина проникнення струменя в рідку фазу суттєво збільшується і формуються дисперсні газові бульбашки. Це має важливе значення для кінетики газорідних реакцій, перемішування ванни та процесу ерозії вогнетривкої футеровки.

Як і при продуванні розплаву газом, зміну режиму витікання газопорошкової суміші із сопла визначають кінетичні сили затопленого струменя, але критичним явищем у цьому випадку є передача моменту кількості руху від твердих частинок до газових бульбашок. Через низьку щільність газу в порівнянні з рідиною, бульбашки не можуть мати значного моменту кількості руху, щоб проникнути на велику глибину, і, якщо передача моменту кількості руху від твердих частинок до інших фаз здійснюється занадто повільно, то відбуватиметься поділ твердої та газової складових потоку, характерне для бульбашкового режиму витікання струменя.

Складним та мало описаним у вітчизняній та зарубіжній літературі є питання визначення режимів введення порошкових матеріалів у рідкий метал, які забезпечують стабільну високопродуктивну роботу інжекційних систем.

Високопродуктивна робота інжекційної системи залежить від якості підготовки порошкоподібних реагентів, від конструкції продувної фурми, режимів інжектування порошкових матеріалів.

При цьому необхідно забезпечити відносно спокійний хід продування без значного вирування покривного шлаку, сплесків металу. У значній мірі стабільність ходу продування залежить від режиму витікання газопорошкового струменя в об'єм рідкого металу. Для підвищення ступеня засвоєння частинок порошкоподібних шлакоутворюючих сумішей на основі вапна рівномірного, але інтенсивного перемішування металу в ковші слід забезпечити струменевий режим витікання газопорошкової суміші з продувної фурми, з достатньою глибиною проникнення частинок, який виключає можливість зворотних ударів на фурму, замикання каналу фурми.

Відносна глибина проникнення газопорошкового струменя l виражається формулою:

$$l = L/d_c, \quad (2.76)$$

де L - абсолютна глибина проникнення струменя (мм); d_c - діаметр сопла продувної фурми, (мм).

Величина l є функцією числа Фруда – Fr та відношення щільності металу та газопорошкової суміші j :

$$l = f(Fr, j). \quad (2.77)$$

Число Фруда Fr визначається наближеним співвідношенням

$$Fr = U^2_{\text{стоп}} / d \cdot g \approx (4W / \pi \rho_c)^2 / d \cdot 5^5 g, \quad (2.78)$$

де $U_{\text{стоп}}$ - швидкість витікання газопорошкової суміші, м/с; d – діаметр каналу продувної фурми, м; g - прискорення вільного падіння, м/с²; W - масова витрата газу через канал фурми (кг/хв); ρ_c - густина газу на виході з фурми, кг/м³;

Співвідношення щільності металу та газопорошкової суміші:

$$j = \rho_{\text{мет}} / \rho_{\text{г.п.с.}}, \quad (2.79)$$

де $\rho_{\text{мет}}$ - щільність металу; $\rho_{\text{г.п.с.}}$ - щільність газопорошкової суміші.

Щільність газопорошкової суміші $\rho_{\text{г.п.с.}}$ фактично є концентрацію порошку в 1 м³ несучого газу – q , кг/м³, тобто. $j = \rho_{\text{мет}} / q$.

Для визначення l використано вираз отриманий авторами Н.Ф. Дубров, А.І Корин:

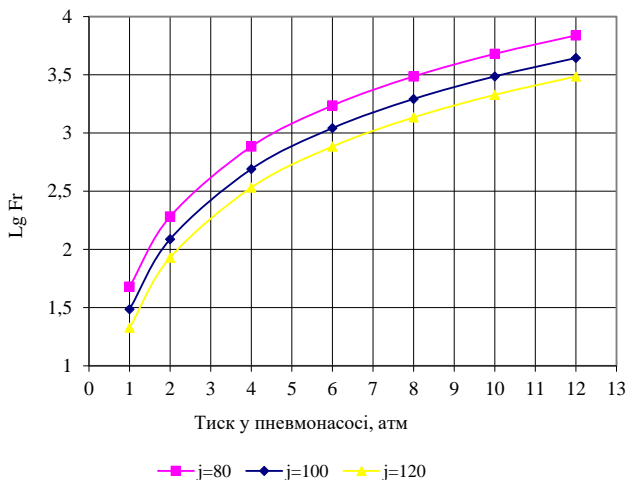
$$l = 0,346 (\lg Fr)^5 / j^{0,57}. \quad (2.80)$$

На рис. 2.21, 2.22 наведено розрахункові значення впливу тиску продування на число Фруда та відносної глибини проникнення газопорошкового струменя в рідкий метал залежно від числа Фруда та відношення щільності металу до щільності газопорошкової суміші для реальних умов інжектування порошкоподібної суміші CaO- CaF₂.

У табл. 2.6. наведено вихідні дані, які були використані під час виконання розрахунку.

Таблиця 2.6

| № | найменування показника | Одиниці виміру | Значення |
|---|--------------------------------------|--------------------|----------|
| 1 | Витрата порошкоподібної суміші | кг/хв | 80-120 |
| 2 | Витрата газу (аргону) | м ³ /хв | 1,0 |
| 3 | Щільність газу | кг/м ³ | 1,754 |
| 4 | Щільність метал | кг/м ³ | 7000 |
| 5 | Маса порошку в 1 м ³ газу | кг/м ³ | 100 |
| 6 | Глибина занурення фурми | м | 3 |
| 7 | Діаметр сопла продувної фурми | м | 0,3 |



(цифри біля точок відношення щільності металу до щільності газопорошкового струменя)
 Рисунок 2.21. Вплив тиску в пневмокамерному насосі на число Фруда для досліджуваних щільностей газопорошкових сумішей

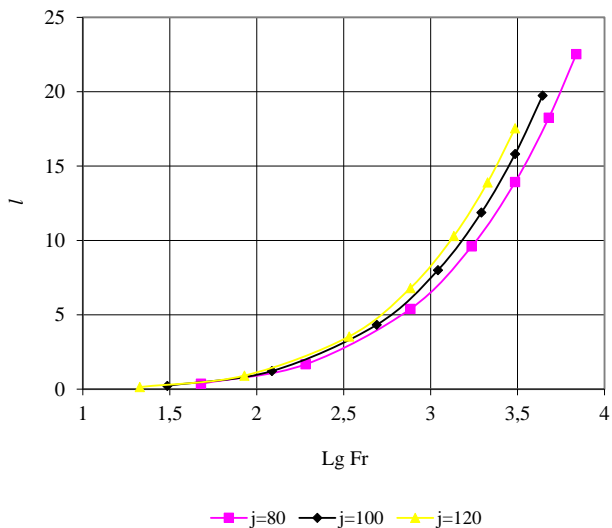


Рисунок 2.22 Залежність максимальної глибини проникнення газопорошкового струменя від числа Фруда та відношення $\rho_{мет} / \rho_{г.п.с.}$ (цифри біля кривих)

Розрахунки показують, що для отримання величини $l \geq 8 \dots 10$ калібрів, що задовольняє умов струменевої течії газопорошкової суміші, необхідно забезпечити число Фруда не менше 1000 .

При існуючих умовах продування металу на установках доведення металу при тиску в пневмонасосі 4-5 атм., концентрації порошку в несучому газі $\approx 80-100 \text{ кг/м}^3$ і використанні продувних фурм з діаметром каналу 30-32 мм, число Фруда становить ≤ 500 і $l \leq 5$, що може призвести до пульсаційного характеру продування, замикання каналу фурми.

Тому для підвищення швидкості витікання газопорошкової суміші через існуючі фурми, зростання числа Фруда і відповідно збільшення відносної глибини проникнення в метал газопорошкового струменя слід підвищити тиск у пневмокамерному насосі до 8-9 атм, або зменшити діаметр продувного пристрою.

Основні розрахункові аеродинамічні параметри режимів та інжектування порошкових ТШС на основі вапна, при використанні занурювальних фурм з діаметром сопла 32 мм, наведені в табл. 2.7. При розрахунку обрана питома витрата порошкоподібного рафінуючого реагенту 3,5 кг/т сталі, що забезпечить ступінь десульфурації на рівні 60-70%.

Таблиця 2.7 – Аеродинамічні параметри процесу інжектування порошкоподібних сумішей на основі вапна.

| № | Тиск у насосі, атм . | Хвилинна витрата суміші , кг /хв | Тривалість продування, хв | Питома витрата, кг/т |
|---|----------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 1 | 10 | 120 | 10,21 | 3,5 |
| 2 | 9 | 112 | 10,93 | 3,5 |
| 3 | 8 | 104 | 11,78 | 3,5 |
| 4 | 7 | 96 | 12,76 | 3,5 |
| 5 | 6 | 88 | 13,92 | 3,5 |
| 6 | 5 | 80 | 15,31 | 3,5 |
| 7 | 4 | 72 | 17,01 | 3,5 |

Результати виконаних розрахунків режимів інжектування порошкоподібних сумішей системи CaO-CaF_2 показують, що для ефективного введення порошкоподібного матеріалу, необхідно підтримувати тиск в системі на рівні 7-10 атм, що забезпечує струменевий режим витікання газопорошкового струменя, стабільний характер продування, високий темп подачі порошку що дозволить скоротити тривалість операцій рафінування сталі на ділянці позапічної обробки. Подальше збільшення інтенсивності продування не доцільно, оскільки може призвести до розмивання вогнетривкої футеровки днища ковша і у зв'язку з тим, що на більшості заводів робочий тиск у мережі нейтральних газів знаходиться на рівні 10-12атм.

На основі виконаного теоретичних досліджень використання порошкоподібних рафінуючих сумішей при позапічної інжекційної обробки металу можна зробити висновок, що для підвищення результатів рафінування металу необхідно особливо увагу приділяти якості порошкових сумішей, підвищенню їх десульфуруючої здатності, та забезпечення їх легкоплавкості.

Висновки по розділу

Видалення сірки може відбуватися по двох механізмах, що впливає на результат процесу десульфурації. В залежності від тієї або іншої схеми процесу десульфурації результати визначаються різними задачами. У першому випадку, при осаджуючому видаленні сірки, основною задачею являється ефективно видалення неметалевих включень, що утворюються. В другому випадку – дифузійна схема процесу десульфурації – основною задачею є вибір раціональних режимів обробки, тобто оптимальні температура, склад і кількість шлаку.

На підставі дослідних випробувань дана оцінка частки участі осаджуючого та дифузійного механізмів у загальному процесі десульфурації.

Дано оцінку лімітуючої ланки процесу десульфурації по величині уявної енергії активації для розглянутих механізмів видалення сірки при обробці металу в АКП.

В існуючих способах десульфурації металу присутні обидва механізми видалення сірки. Для одержання заданого низького вмісту сірки, незалежно від її концентрації до обробки на АКП, необхідно регулювати частку участі цих механізмів.

Характер витікання газопорошкового струменя надає, значний вплив на кінетику процесів рафінування металу. Для підвищення результатів рафінування металу необхідно особливу увагу приділяти якості порошкових сумішей, підвищенню їх десульфуруючої здатності, та забезпечення їх легкоплавкості.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Постановка завдання та методика досліджень

На практиці у сталеплавильному виробництві широкого поширення набули технології ковшового рафінування металу порошкоподібними реагентами на основі вапна. Однак процеси підготовки високотехнологічних порошкових сумішей та їх подальшого використання при інжекційній обробці залізовуглецевих розплавів пов'язані з рядом труднощів, обумовлених агрегуванням дрібнодисперсних частинок, налипанням їх на тіло, що використовують для помелу, і бронефутерування при помелі в кульових млинах, що суттєво знижує ефективність помолу і погіршує роботу інжекційного обладнання. При цьому продукт розмелювання має низьку плинність, схильний до гідратації та карбонізації, що скорочує термін його зберігання до 24 годин і призводить до погіршення результатів рафінування рідкого металу, порушення стабільності роботи інжекційного обладнання.

На більшості підприємств металургійного комплексу України приготування порошкоподібних сумішей здійснюється на кульових млинах із застосуванням дефіцитних та дорогих поверхнево-активних речовин, таких як триетаноламін.

На підставі виконаного теоретичного та літературного аналізу процесу десульфурзації металу, при позапічній обробці, встановлено, що для досягнення високих показників рафінування необхідно забезпечити виробництво – отримання високоякісного реагенту з високою сіркопоглинальною здатністю та заданого гранулометричного складу, при цьому він повинен мати невисоку вартість та задовольняти металургійні підприємства, технологічні властивості (термін зберігання, висока плинність тощо).

Тут відзначимо, що одним з найпоширеніших десульфураторів є металургійне вапно, проте застосування його при інжекційній обробці сталі дуже ускладнено у зв'язку з особливими природними властивостями оксиду кальцію.

Вивчення фізико-хімічних властивостей порошкоподібних реагентів дозволить визначити та розробити основні положення технологій підготовки та використання при позапічній обробці металу вискоефективних тонкодисперсних рафінуючих сумішей на основі вапна.

3.2. Лабораторні дослідження процесу помелу вапна та компонентів сумішей з застосуванням ПАР і без

Дослідження проводили у напівпромисловій лабораторії кафедри металургії чавуну і сталі (УДУНТ), дослідницькій лабораторії кафедри хімічної технології в'язучих матеріалів (УДХТУ) та в умовах металургійного комбінату «Азовсталь».

Для визначення фізико-хімічних властивостей порошкоподібних рафінуючих сумішей на основі вапна в лабораторних умовах були виготовлені суміші методом помелу чистого вапна, вапна з добавками плавикового шпату та глинозему.

Дослідження кінетики дроблення вапна і сумішей на основі вапна проводилося шляхом помелу матеріалів у лабораторному млині МБЛ 0,5-0,28 з відбором проб через 10, 20, 30 хвилин та встановленням їх дисперсності.

Хімічний склад вапна, використаний під час виконання експериментів наведено у табл.3.1. Як компоненти сумішей використовувався плавиковий шпат і глинозем технічної класифікації "Ч".

Таблиця 3.1 – Хімічний склад вапна, % вміст компонентів

| CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | S | ВПП |
|------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|
| 87,2 | 5,6 | 2,7 | 0,97 | 0,30 | 0,03 | 3,2 |

Дисперсність продуктів помелу встановлювалася шляхом просіювання їх на ситі № 008, а питому поверхню визначали на поверхневомірі Т-3.

Як критерій рухливості рафінуючих сумішей був обраний кут природного ухилу і насипна маса, встановлені за стандартною методикою.

Активність вапна та сумішей, їх час гасіння встановлювалися за ГОСТ 9179.

Встановлено, що при помелі вапна та сумішей на його основі відбувається налипання матеріалу на поверхню млина та тіл, що мелють, при цьому відмічено агрегування матеріалу незалежно від складу сумішей, що визначається в першу чергу природою вапна.

Плавиковий шпат і глинозем у складі сумішей на основі вапна надають позитивний ефект на формування зернового складу продуктів помелу, зменшують кут природного ухилу та збільшують насипну вагу, що призводить до збільшення їхньої рухливості.

У вибраному діапазоні помелу зниження активності вапна не відбувається.

Активність сумішей, які містять CaF₂ та Al₂O₃ назад пропорційна їхньому змісту.

Результати досліджень наведено в табл. 3.2.

Відзначено, що при помелі вапна і сумішей на її основі відбувається інтенсивна взаємодія частинок, що розмелюються, яка пов'язана з присутністю на їх поверхні вільної енергії. Взаємодія частинок дисперсного матеріалу призводить до негативного впливу на ефективність процесу помелу, так як відбувається налипання матеріалу на робочі поверхні тіл, що мелють, і броньові плити, при цьому продукт помелу має низьку плинність і високий ступінь агрегування.

Таблиця 3.2 – Основні фізико-хімічні властивості сумішей на основі вапна

| № п/п | Найменування матеріалу, співвідношення, мас. | Найменування ПАР | Кількість ПАР, % | Питома поверхня м ² / кг | Залишок на ситі №008, % | Насипна вага, кг/ м ³ | Кут природного ухилу, град | Активність, % | Час гасіння, хв |
|-------|---------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------|-----------------|
| 1 | Вапно | ---- | ---- | 455 | 22,1 | 650 | 42 | 92,8 | 3,5 |
| 2 | Вапно | СЖК | 0,1 | 1256 | 9,2 | 740 | 40 | 92,8 | 10,0 |
| | | | 0,2 | 963 | 4,8 | 780 | 37 | 92,7 | 29,0 |
| | | | 0,3 | 792 | 3,2 | 810 | 33 | 92,3 | 30,0 |
| | | | 0,6 | 789 | 2,0 | 870 | 27 | 92,0 | 37,0 |
| 3 | Вапно | МСЖК | 0,1 | 1426 | 8,4 | 820 | 40 | 92,8 | 13,0 |
| | | | 0,2 | 1387 | 7,6 | 870 | 33 | 92,6 | 48,0 |
| | | | 0,3 | 1224 | 5,2 | 890 | 31 | 92,1 | 51,0 |
| | | | 0,6 | 1109 | 2,2 | 900 | 28 | 91,6 | 60,0 |
| 4 | Вапно | ГДК | 0,25 | 1126 | 10,7 | 670 | 40 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 0,5 | 932 | 9,4 | 700 | 38 | 92,7 | 3,5 |
| | | | 1,0 | 744 | 4,6 | 790 | 33 | 92,2 | 4,0 |
| | | | 1,25 | 690 | 3,8 | 820 | 30 | 90,5 | 5,0 |
| 5 | Вапно | КОМА | 0,25 | 1018 | 12,1 | 690 | 40 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 0,5 | 962 | 9,8 | 720 | 38 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 1,0 | 814 | 4,9 | 810 | 34 | 92,4 | 4,8 |
| | | | 1,25 | 733 | 3,3 | 840 | 27 | 92,1 | 5,6 |
| 6 | СаО-СаF ₂ , 3/1 | СЖК | 0,6 | 844 | 7,0 | 880 | 28 | 71,1 | 42,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 821 | 7,4 | 890 | 28 | 71,7 | 60,0 |
| 7 | СаО-СаF ₂ , 4/1 | СЖК | 0,6 | 992 | 6,6 | 900 | 28 | 72,8 | 40,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 894 | 7,4 | 920 | 28 | 73,5 | 60,0 |
| 8 | СаО-СаF ₂ - Al ₂ O ₃ , 3/1/1 | СЖК | 0,6 | 893 | 6,6 | 910 | 28 | 67,7 | 44,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 904 | 7,2 | 920 | 28 | 68,3 | 64,0 |
| 9 | СаО-СаF ₂ - Al ₂ O ₃ , 3/1/2 | СЖК | 0,6 | 814 | 6,4 | 920 | 28 | 66,0 | 52,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 829 | 6,5 | 920 | 28 | 66,8 | 73,0 |

Аналіз результатів експериментів показує, що суміші отримані шляхом помелу вихідних матеріалів недостатньо задовольняють технологічним вимогам, які пред'являються до порошкоподібних рафінуючих сумішей для інжекційної обробки рідкого металу: низька плинність матеріалу, висока здатність до гідратування, при цьому терміни зберігання такого матеріалу не повинні перевищувати години з моменту випалення вапна.

На підставі виконаного дослідження можна зробити проміжний висновок, що вдосконалення процесів одержання порошкоподібних сумішей можливе шляхом використання іншого типу обладнання для розмелювання шматкових вихідних матеріалів, таких як дезінтегратори, валкові млини тощо, або застосування при помелі на кульових млинах поверхнево-активних речовин менш дефіцитних та дорогих, ніж триетаноламін.

3.3. Експериментальна перевірка придатності нових ПАР на основі відходів виробництва

Підбір поверхнево-активних речовин (ПАР) для помелу вапномістячих компонентів суміші повинен забезпечити не тільки поліпшення умов розмелювання, а й гідрофобізувати поверхню частинок, запобігаючи їх гідратації та карбонізації, що значною мірою покращить технологічні властивості готових порошкоподібних рафінуючих сумішей.

Виходячи з цього вивчення механізму дії гідрофобізуючих ПАР на порошкові суміші, що містять вапно, та дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих порошкових десульфураторів із застосуванням гідрофобних ПАР представляє науковий та практичний інтерес.

Одним із засобів зниження величини поверхневої взаємодії частинок дисперсного матеріалу є використання поверхнево-активних речовин (ПАР).

Виконаний аналіз використання ПАР як інтенсифікатора помелу шматкових вапномістких матеріалів у будівельній, гірничозбагачувальній та ін. галузях показує, що в більшості випадків застосовують триетаноламін (ТЕА) як класичний інтенсифікатор помелу, проте він є дорогим і дефіцитним матеріалом.

З метою зниження витрат та покращення технологічних властивостей при виробництві порошкових рафінуючих сумішей на основі вапна із застосуванням ПАР було виконано комплекс досліджень щодо визначення ресурсів поверхнево-активних речовин матеріалів-відходів вітчизняних виробництв, які можливо використовувати при підготовці десульфуруючих сумішей на металургійних підприємствах України. При цьому бралися до уваги такі фактори: вплив їх на помел вапна і сумішей на її основі; відносна дешевизна; відсутність у них шкідливих домішок, насамперед S та P; достатній обсяг їхньої освіти, який задовольняв би потреби металургійних підприємств; гідрофобізація поверхні частинок.

Особливу увагу приділяли таким ПАР, які, не погіршуючи дисперсність продуктів помелу, гідрофобізували поверхню частинок порошкових сумішей, тим самим знижуючи їх здатність вбирати пари води з повітря і змочуватися водою, що в свою чергу збільшує термін зберігання і використання порошкоподібного десульфуратора.

Вивчено механізм процесу гідрофобізації частинок вапна поверхнево-активними речовинами.

Встановлено, що процес гідрофобізації порошкоподібних вапномістячих матеріалів відбувається шляхом закріплення на поверхні частинок тонкого шару гідрофобізатора, причому останній повинен міцно утримуватися на цій поверхні в період зберігання та транспортування тонкодисперсних матеріалів.

Адсорбція ПАР може бути обумовлена дією фізичних та хімічних сил, при цьому теплота хемосорбції у сотні разів перевищує фізичну сорбцію. Тому створення міцного зв'язку між гідрофобізатором і поверхнею частинок

доцільно використовувати явище хімічної сорбції, тобто утворення хімічного зв'язку. Для здійснення процесу хемосорбції необхідно, щоб поверхня частинок мала активні центри, а молекули гідрофобізатора мали полярну групу, здатну до хімічної взаємодії з активними центрами, розташованими на поверхні частинок.

Умови, які висуваються цілком здійсненні для гідрофобізації вапна, поверхня частинок оксиду кальцію представлена двома активними центрами: кальцієвим та кисневим, зарядженими позитивно та негативно відповідно.

У разі використання як гідрофобізатора відходів хімічних виробництв, які представлені в основному у вигляді жирних кислот або їх солей лужних металів, електрофільний кисень карбонільної групи притягує до себе електрони зв'язку сусідніх частин молекули кислоти (солі), що призводить до зміщення щільності електронної хмари гідроксильної групи у бік атома кисню.

Виходячи з вище викладеного, механізм адсорбції ПАР можна подати так. Спочатку фізично адсорбується кислота за допомогою водневого зв'язку свого гідроксилу з киснем поверхні частинок оксиду кальцію, потім на поверхні відбувається дисоціація карбоксилу з виділенням водню, що входить донорно-акцептерний зв'язок з киснем, що відповідає хемосорбції. Карбонієві кисні вступають у взаємодію з кальцієм поверхні, при цьому утворюється група, що відповідає солі карбонової кислоти. Звернені назовні вуглеводневі радикали мають водовідштовхувальну дію, тим самим перешкоджають проникненню вологи до поверхні частинок вапна, а також виступають у ролі гідродинамічного мастила між частинками вапна.

На рис.3.1 схематично зображено принцип адсорбції ПАР на поверхні оксиду кальцію.

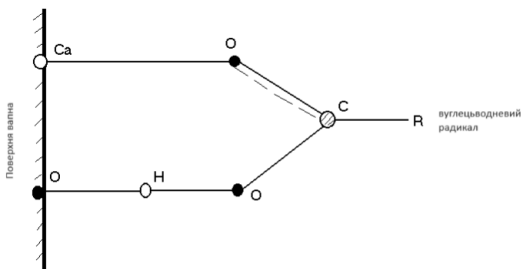


Рисунок 3.1. Схема адсорбції гідрофобізуючого ПАР на поверхні оксиду кальцію

Виконано лабораторні дослідження властивостей порошкоподібних сумішей, отриманих шляхом помелу з використанням гідрофобізуючих ПАР, які є відходами хімічних виробництв.

Попередньо були відібрані такі гідрофобізуючі добавки: синтетичні жирні кислоти, відходи лакофарбової промисловості (СЖК); плавдекарбонів кислоти, відходи виробництва капролактамдекарбонів кислот (ГДК); кубові залишки малеїнового ангідриду (КОМА) відходи виробництва малеїнового та фталевого ангідридів; мила синтетичних жирних кислот, відхід виробництва олії (МСЖК).

Помел вапна та сумішей на її основі з добавками ПАР здійснювали на кульовому млині МБЛ 0,5 × 0,28 м. Кількість гідрофобизатора, що вводиться, змінювали від 0,1% до 1,25% від маси вихідних компонентів суміші. Як основні технологічні властивості порошкових сумішей для інжекційної обробки залізобетонних розплавів були досліджені: дисперсність продуктів розмелювання; кут природного укосу та насипна маса, як критерій рухливості суміші; активність; час гасіння. Визначення основних технологічних властивостей порошкових сумішей із добавками гідрофобизатора виконувалося за стандартними методиками. У табл. 3.3. наведено основні технологічні властивості досліджуваних матеріалів.

Виконані дослідження показали, що виробництво тонкомолотих рафінуючих сумішей на основі вапна з використанням гідрофобізуючих поверхнево-активних речовин при їх дозуванні в межах 0,1-1,25% від маси матеріалу призводить до збільшення насипної маси, що в свою чергу значно зменшує кут природного ухилу порівняно з тонкомолотим вапном, отриманим без використання гідрофобізуючих ПАР.

Встановлено найбільш оптимальну кількість ПАВ, що вводиться, вона відповідає 0,4-0,6%, подальше збільшення кількості гідрофобізуючих добавок не доцільно, оскільки збільшена витрата поверхнево-активної речовини не призводить до поліпшення якісних характеристики продуктів помелу.

У ході досліджень встановлено, що плавиковий шпат і глинозем позитивно впливають на процес помелу, будучи пластифікаторами і незначною мірою збільшують рухливість суміші.

Виконано дослідження з визначення вологостійкості вапномістячих порошкових сумішей з добавками ПАР. Дослідження проводилося методом, який встановлює гідрофобізацію поверхні частинок згідно з яким крапля води, яка нанесена на поверхню суміші, не повинна вбиратися протягом 5 хвилин.

Таблиця 3.3 – Основні фізико-хімічні властивості сумішей, отриманих з використанням гідрофобізуючих ПАР

| № | Найменування матеріалу співвідношення мас, % | Найменування ПАР | Кількість ПАР, % | Питома поверхня, м ² /кг | Насипна вага, кг/м ³ | Кут природного ухилу, град. | Активність, % | Час гасіння, хв. |
|---|------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | Вапно | --- | --- | 455 | 650 | 43 | 93,2 | 3,5 |
| 2 | Вапно | СЖК | 0,1 | 1256 | 740 | 40 | 92,8 | 10,0 |
| | | | 0,2 | 963 | 780 | 37 | 92,7 | 29,0 |
| | | | 0,3 | 792 | 810 | 33 | 92,3 | 30,0 |
| | | | 0,6 | 789 | 870 | 27 | 92,1 | 37,0 |
| 3 | Вапно | МСЖК | 0,1 | 1426 | 820 | 40 | 92,8 | 13,0 |
| | | | 0,2 | 1387 | 870 | 33 | 92,6 | 48,0 |
| | | | 0,3 | 1224 | 890 | 31 | 92,1 | 51 |
| | | | 0,6 | 1109 | 900 | 28 | 91,6 | 60 |
| 4 | Вапно | ГДК | 0,25 | 1126 | 670 | 40 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 0,5 | 932 | 700 | 38 | 92,7 | 3,5 |
| | | | 1,0 | 744 | 790 | 33 | 92,2 | 4,0 |
| | | | 1,25 | 690 | 820 | 30 | 90,5 | 5,0 |
| 5 | Вапно | КОМА | 0,25 | 1018 | 690 | 40 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 0,5 | 962 | 720 | 38 | 92,8 | 3,5 |
| | | | 1,0 | 814 | 810 | 34 | 92,4 | 4,8 |
| | | | 1,25 | 733 | 840 | 27 | 92,1 | 5,6 |
| 6 | СаО-СаF ₂ , 3/1 | СЖК | 0,6 | 844 | 880 | 28 | 71,1 | 42,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 821 | 890 | 28 | 71,7 | 60,0 |
| 7 | СаО-СаF ₂ , 4/1 | СЖК | 0,6 | 992 | 900 | 28 | 72,8 | 40,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 894 | 920 | 28 | 73,5 | 60,0 |
| 8 | СаО-СаF ₂ - Al ₂ O ₃ , 3/1/1 | СЖК | 0,6 | 893 | 910 | 28 | 67,7 | 44,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 904 | 920 | 27 | 68,3 | 64,0 |
| 9 | СаО-СаF ₂ - Al ₂ O ₃ , 3/1/2 | СЖК | 0,6 | 814 | 920 | 28 | 66,0 | 52,0 |
| | | МСЖК | 0,6 | 829 | 920 | 28 | 66,8 | 73,0 |

Встановлено, що такі поверхнево-активні речовини як ТЕА, ГДК та КОМА не мають істотного впливу на кінетику гасіння вапна. У вибраному діапазоні вмісту цих добавок температура гасіння знижується на 3-4 градуси, а час гасіння збільшується на 2-3 хвилини порівняно з вапном без добавок ПАР.

У присутності МСЖК, СЖК у міру збільшення їх витрати температура гасіння вапна становила відповідно 47, 32 град., час гасіння 60, 37 хв, при цьому активність вапна не змінюється.

Вивчено процес гідратації вапна в умовах максимально наближених до виробничих. Експеримент проводили в наступних умовах, шматкове вапно з однаковим вихідним хімічним складом піддавали помелу в кульовому млині з добавками ПАР, кількість ПАР, що вводиться 0,5% від маси досліджуваного матеріалу. Вихідне значення втрат при пропалюванні (В.П.П.) при температурі 1000 °С для усіх сумішей складало 2,1%. Після помелу порошкові матеріали зберігали у відкритій ємності, при цьому відносна вологість повітря становила 30-35%, а температура 20 °С. Тривалість зберігання сумішей вибирали виходячи з гранично можливої величини вмісту В.П.П. у порошкових десульфураторах, що складало 8 %.

На рис.4.2 показано зростання втрат при прожарюванні при температурі 1000 °С залежно від термінів зберігання порошкового вапна отриманого з використанням ПАР і без них.

Проведені дослідження гідратації сумішей на основі вапна показав, що порошкові рафінуючі суміші з добавками поверхнево-активних речовин СЖК і МСЖК можуть зберігатися протягом 24 діб і більше, при цьому приріст П.П.П. становив 0,1-0,5 % за добу.

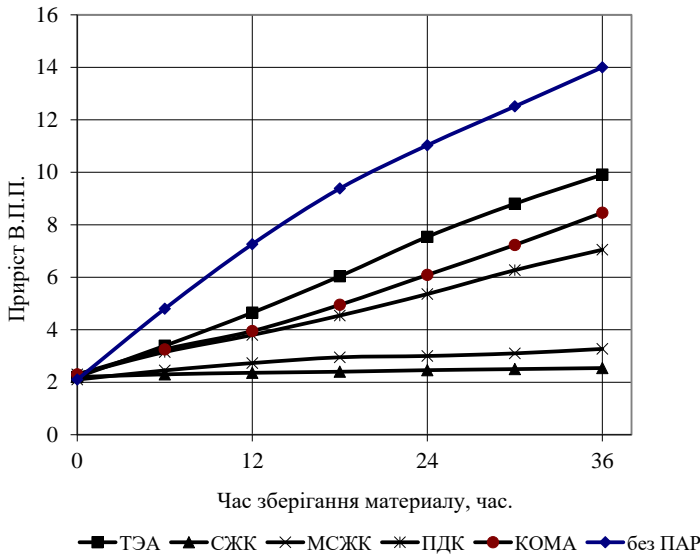


Рисунок 3.2. Приріст В.П.П. при зберіганні вапна з різними ПАР

Аналіз отриманих результатів досліджень дозволяє зробити висновок, що використання таких гідрофобізуючих поверхнево-активних речовин як

МСЖК (мила синтетичних жирних кислот, відхід виробництва рослинних олій) та СЖК (синтетичні жирні кислоти, відходи лакофарбової промисловості) при виробництві тонкомолотих сумішей рафінуючих для інжекційної обробки сталі значною мірою збільшує час гасіння, при цьому активність вапна не змінюється, з чого можна зробити висновок, що саме ці добавки найбільш щільно гідрофобізують поверхню частинок вапна, запобігаючи їх гідратації та карбонізації, це призводить до збільшення термінів зберігання порошкоподібних рафінуючих сумішей з 1 доби до 24 діб.

3.4. Дослідження властивостей дрібнокристалічного вапна

Виконано дослідження альтернативного способу виробництва дрібнокристалічного вапна для використання при позапічній обробці сталі як основи сумішей системи CaO-CaF_2 , суть методу полягає в наступному: дрібний помел вапняку та його випал у спеціальному агрегаті.

Технологічна схема підготовки порошкоподібного вапна нового типу зумовлює особливості її фізико-хімічних властивостей. Помел вапняку не викликає будь-яких труднощів і може здійснюватися з використанням різних помольних агрегатів, у тому числі кульових млинів.

У разі випалу тонкоподрібненого вапняку (розмір частинок менше 100 мкм) відбувається додаткове руйнування його великих частинок. При високій швидкості нагрівання і охолодження тонкодисперсних частинок, що обпалюються, формується дрібнокристалічна структура порошкоподібного вапна. Середньозважений гранулометричний склад порошкоподібного вапна наведено в табл. 4.3.

Таблиця. 3.4 – Гранулометричний склад дрібнокристалічного вапна, %

| | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Фракція, мм | 0,315 | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 0,063 | 0,05 | 0,008 |
| Зміст | 2-3 | 5-6 | 6-7 | 12-14 | 21-22 | 31-33 | 18-20 |

Режими випалу тонкомолотого вапняку забезпечують втрати при прокалюванні (ВПП) у вапні при 1000 °С на рівні 3-4 %. У табл. 3.5. наведено хімічний склад дрібнокристалічного вапна.

Таблиця 3.5 – Хімічний аналіз дрібнокристалічного вапна, вага %

| Матеріал | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | RO | ВПП при 1000 °С |
|-------------------------|-------|-----|------------------|--------------------------------|------|-----------------|
| Дрібнокристалічне вапно | 86-88 | 5-7 | 4-6 | 0,5-1 | <0,5 | 3-4 |

Петрографічний аналіз зразків вапна показав, що форма і структура частинок дрібнокристалічного та порошкового вапна, отриманого шляхом помелу шматкового, істотно відрізняються. Частинки дрібнокристалічного вапна мають округлу форму з мікрровключеннями CaCO_3 в центрі, звичайне тонкомолоте вапно являє собою суміш частинок вапна кубічної форми і

частинок вапняку, за формою близьких до паралелепіпеда. Ці відмінності повинні забезпечити хорошу плинність дрібнокристалічного вапна при пневмотранспортуванні та інжектуюванні в рідкий метал без присадок поверхнево-активних речовин.

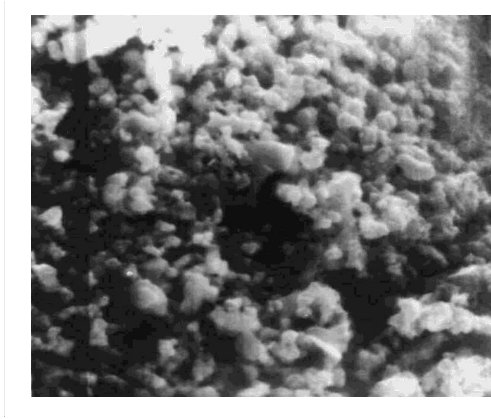


Рисунок 3.3. Знімок дрібнокристалічного вапна (вид під електронним мікроскопом, $\times 450$)

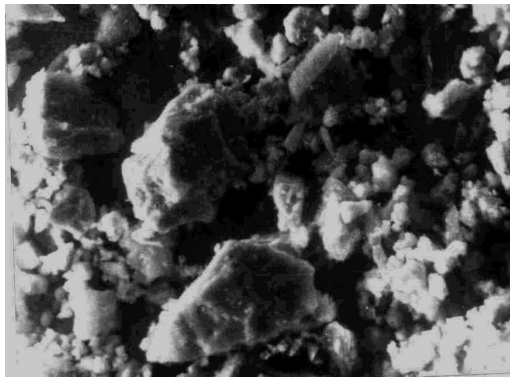


Рисунок 3.4. Знімок звичайного меленого металургійного вапна (вид під електронним мікроскопом, $\times 450$)

На рис. 3.3. представлений знімок дрібнокристалічного вапна (вид під електронним мікроскопом збільшення $\times 450$). Відмінною особливістю цього вапна є округла форма частинок порівняно із звичайним меленим вапном (див. рис.3.4).

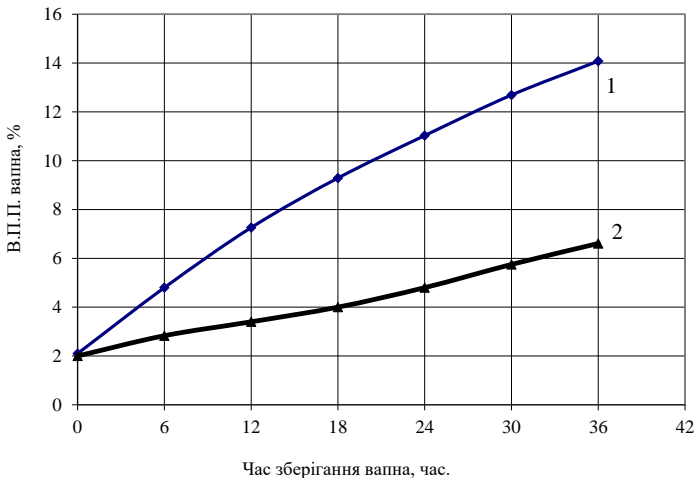
Визначено основні фізико-хімічні властивості дрібнокристалічного вапна та проведено порівняльний аналіз із звичайним меленим вапном отриманим шляхом помелу на кульовому млині без присадок ПАР.

У таблиці 3.6. наведено кути природного ухилу, як основного показника плинності матеріалів, для порошкоподібного вапна, приготовленого за різними схемами.

Таблиця 3.6 – Кути природного ухилу порошкового вапна

| № | Спосіб виробництва порошкового вапна | Кут ухилу, град |
|---|-----------------------------------------|-----------------|
| 1 | Помел шматкового вапна без присадок ПАР | 40-45 |
| 2 | Пилоподібні відсівні шматкового вапна | 48-53 |
| 3 | Дрібнокристалічне вапно | 33-38 |

При рентгеноструктурному аналізі встановлено, що розмір монокристалів СаО дрібнокристалічного вапна в 5-6 разів менше, ніж звичайного меленого.



1 – дрібнокристалічне порошкоподібне вапно;

2 – порошкоподібне вапно, одержуване шляхом помелу шматкового вапна

Рисунок 3.5 Зміна втрат при прокалюванні вапна в процесі її зберігання

Випробування здатності до гідратації дрібнокристалічного вапна і меленого вапна без застосування ПАР показали, що загальні втрати при прожарюванні дрібнокристалічного вапна при 1000 °С у випадку тривалого зберігання зразків на відкритому повітрі зростають значно повільніше, ніж звичайним меленим вапном. На рис 4.5. показано зростання В.П.П. при зберіганні дослідних зразків у відкритій посудині, при відносній вологості повітря 30-35%, та температурі 20 °С.

Дослідження показали, що спочатку при контакті з атмосферою на поверхні частинок будь-якого вапна утворюються осередки взаємодії CaO і води атмосфери з утворенням Ca(OH)₂, потім при взаємодії Ca(OH)₂ з двоокисом вуглецю утворюються зародки CaCO₃, що поступово покривають всю поверхню частинок.

Вивчено динаміку процесу карбонізації порошкоподібного вапна. Встановлено, що дрібнокристалічне вапно набагато менше піддається гідратації та карбонізації, ніж мелене. Цим і зумовлені її відносно висока стійкість до злежування, тривале збереження реакційної здатності.

На підставі проведеного аналізу фізико-хімічних властивостей встановили, що дрібнокристалічне вапно, що виготовляється в циклонних агрегатах шляхом спеціального випалу попередньо подрібненого вапняку, має ряд переваг у порівнянні зі звичайним порошкоподібним вапном: високою плинністю без присадок поверхнево-активних речовин, меншими в 5-6 розмірами монокристалів CaO, відносною стійкістю до гідратації, високою реакційною здатністю.

3.5. Лабораторні дослідження одержання сплавлених сумішей на основі вапна

З погляду кінетики процесу рафінування металу, розплавлення частинок порошкоподібного реагенту є однією з лімітуючих ланок процесу десульфурзації металу. Тому перспективним є завдання отримання сплавлених легкоплавких порошкових сумішей для інжекційної обробки рідкого металу.

З цією метою проведено лабораторні дослідження отримання та визначення властивостей сплавлених шлакоутворюючих сумішей на основі металургійного вапна з добавками, які знижують температуру плавлення.

Як добавки використані такі матеріали – луѓи, відходи виробництва алюмінію, флюорит, дамбурит.

Визначено найбільш ефективні співвідношення компонентів сумішей з точки зору забезпечення високої рафінуючої здатності сплавленої суміші, а також щодо її низької температури плавлення.

Вихідні компоненти сумішей піддавали подрібненню, а потім у заданому співвідношенні проводили їхнє змішування. Визначення температур плавлення сумішей різного складу проводили в силтійовій печі. Швидкість нагрівання печі становила 400 град/годину, температуру печі контролювали з допомогою двох незалежних термопар. У табл. 3.7 наведено

склад досліджуваних сумішей, температура появи первинної рідкої фази та повного плавлення досліджуваного матеріалу.

Зважаючи на прийняті режими нагріву зазначено, що при нагріванні сумішей з лугами при температурах від 900 °С і вище відбувається їх сублімація. Встановлено, що системи, які містять луги, мають відносно високу температуру плавлення і знаходяться на початку плавлення у в'язкотекучому стані у зв'язку з утворенням твердих розчинів лугів у високоосновному алюмініаті кальцію.

Суміші з добавками B_2O_3 мають низьку температуру плавлення і знаходяться в рідкорухливому стані. Використання B_2O_3 у суміші в малих концентраціях, до 5%, різко знижує температуру появи рідкої фази і повного плавлення суміші.

Таблиця 3.7 – Основні температурні показники плавлення рафінуючих сумішей різних систем

| № | Компоненти суміші, їх співвідношення % | Температура, °С | |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| | | поява рідкої фази | повне розплавлення суміші |
| 1 | CaO-CaF ₂ 70-30 | 1410 | 1460 |
| | | 1430 | 1480 |
| 3 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 65-15-20 | 1450 | 1535 |
| | | 1420 | 1505 |
| 4 | 70-20-10 | | |
| 5 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O 70-10-10-10 | 1375 | 1400 |
| | | | |
| 6 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O 75-10-5-10 | 1380 | 1420 |
| | | | |
| 7 | CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ 80-15-5 | 1280 | 1375 |
| | | 1270 | 1345 |
| 8 | 80-10-10 | | |

Виконано аналіз фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів. Всі системи добре піддаються дробленню та помелу, здатні зберігати високу реакційну здатність протягом 72-96 годин, мають досить високу плинність, (кут природного ухилу становив 45-47°) що зумовлює можливість використання порошкових сплавлених сумішей при інжекційній обробці сталі на ділянках позапічної обробки сталі.

3.6. Лабораторні дослідження рафінуючої здатності шлакоутворювальних сумішей на основі вапна

Як показали раніше виконані розрахунково-аналітичні дослідження, максимальна десульфуюча здатність мають шлакові суміші з найбільшим вмістом компонентів, що мають високу оптичну основність: CaO, Na₂O

($\Lambda_{CaO}=1$, $\Lambda_{Na_2O}=1,4$ та ін.). На підставі чого визначено перспективний склад шлакоутворювальних сумішей, які задовольняють наступним умовам: висока десульфуруюча здатність, можливість їх одержання в порошкоподібному вигляді, низька температура плавлення, здатність до тривалого зберігання.

З метою підтвердження теоретичних досліджень було виконано комплекс лабораторних досліджень з десульфурації металу розробленими шлаковими сумішами.

Для оцінки рафінуючої здатності порошкоподібних ТШС отриманих за різними технологіями розроблено методику та виконано лабораторні дослідження з обробки залізвуглецевого розплаву.

Методика передбачала розплавлення проби залізо-вуглецевого сталевого розплаву (січка низьковуглецевої сталі типу Ст.3) масою 0,5~1,0 кг нагрівальної печі. Присадку порошкоподібної ТШС на поверхню розплавленого металу, у кількості від 1 до 2% маси розплаву та піддув аргону для створення нейтральної атмосфери в печі та перемішування металеві та шлакової фази. Для забезпечення заданої розкисленості металевого розплаву присаджували металевий алюміній. При проведенні експериментів контролювали температуру металевого розплаву, яка становила 1550-1570 °С. Вихідний вміст сірки в металі становив 0,027-0,032%. Тривалість обробки металу порошкоподібним реагентом складала 45-50 хв, що цілком можна порівняти з дійсною тривалістю позапічної обробки металу у виробничих умовах.

Основні показники процесу рафінування металу наведено у табл. 3.8. Порошкові суміші № 5-12 отримані шляхом попереднього сплавлення компонентів суміші з наступним помелом до фракції менше 0,1 мм.

Так, з табл. 3.8 видно, що суміші вапна і плавикового шпату (суміш №1,2) при однаковій витраті отримані методом попереднього сплавлення (суміш № 5,6) мають більшу десульфуруючу здатність внаслідок більш раннього вступу в процес десульфурації металу.

При використанні у складі суміші глинозему оптична основність шлаку дещо знижується (суміш №3,4), проте ступінь десульфурації вище порівняно з сумішшю на основі вапна та плавикового шпату, внаслідок позитивного ефекту розкислення.

При використанні у складі суміші на основі вапна K_2O , Na_2O та B_2O_3 (суміш №9-12) відзначено швидке утворення рідкої фази при меншій температурі металу та високого ступеня рафінування. Привертає увагу, що суміші отримані шляхом попереднього сплавлення незалежно від складу мають вищі значення ступеню десульфурації.

За результатами виконаних лабораторних досліджень можна зробити висновок, що для поліпшення умов процесу рафінування металу бажано використовувати такі шлакові системи, які володіють не тільки високими десульфуруючими властивостями, але і мають низьку температуру плавлення, що дозволить прискорити процес утворення рідкорухливого високоактивного шлаку.

Таблиця 3.8 – Показники рафінування металу порошкоподібними та сплавленими ТШС*

| № | Склад суміші % зміст компонентів відпов. | Витрата г/кг | Оптична основність,λ | Ступінь дусульфурації % |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | CaO-CaF ₂ 70-30 | 15 | 0,851 | 62,7 |
| 2 | 80-20 | 20 | 0,869 | 63,4 |
| 3 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 65-15-20 | 15 | 0,783 | 65,2 |
| 4 | 70-20-10 | 20 | 0,815 | 68,2 |
| 5 | CaO-CaF ₂ 70-30 | 15 | 0,851 | 76,8 |
| 6 | 80-20 | 20 | 0,869 | 81,4 |
| 7 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ 65-15-20 | 15 | 0,783 | 69,3 |
| 8 | 70-20-10 | 20 | 0,815 | 70,1 |
| 9 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O 70-10-10-10 | 10 | 0,872 | 65,4 |
| 10 | CaO-CaF ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O 75-10-5-10 | 10 | 0,893 | 68,8 |
| 11 | CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ 80-15-5 | 10 | 0,890 | 68,2 |
| 12 | 80-10-10 | 15 | 0,897 | 85,1 |

*-суміші №1,2,3,4, отримані методом механічного змішування порошкових матеріалів

Результатом виконаних у розділі 3 досліджень стало створення основних елементів технології підготовки та використання при інжекційній обробці сталі високоефективних рафінуючих сумішей на основі вапна, які були надалі використані при виконанні дослідно-промислових досліджень на металургійному комбінаті «Азовсталь».

Висновки по розділу

Виконано комплекс лабораторних та дослідно-промислових досліджень з розробки технологій отримання якісних порошкоподібних реагентів на основі вапна для інжекційної обробки сталі з метою глибокої дусульфурації.

Досліджено структуру та найважливіші технологічні властивості порошкоподібного вапна, отриманого за різними схемами. Виявлено, що порошкове вапно, одержуване шляхом випалу тонкомолотого вапняку в циклонних установках, відрізняється від звичайного меленого вапна за

структурою та властивостями. Воно має стійкість до гідратації, карбонізації, хорошу плинність і високу реакційну здатність.

Здійснено пошук та виконано дослідження нових нетрадиційних поверхнево-активних речовин на основі відходів хімічних виробництв. Доведено, що використання таких ПАР дозволить замінити традиційний та дефіцитний триетаноламін.

Встановлено, що використання поверхнево-активних речовин, що володіють гідрофобними властивостями, при виробництві тонкодисперсних рафінуючих сумішей дозволяють збільшити продуктивність помольного обладнання і надати готовому матеріалу особливі властивості. Так, терміни зберігання такого порошкоподібного десульфуратора становлять до 20 діб, при цьому рухливість (плинність) в 1,2-1,5 разів вище порівняно із звичайним меленим вапном.

Виконані дослідження отримання сплавлених шлакових сумішей, які мають високу сіркопоглинальну здатність і мають низьку температуру плавлення. Найбільший коефіцієнт розподілу сірки при виконанні лабораторних досліджень отримали, використовуючи суміш системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ внаслідок швидкого утворення шлакової фази при максимальній оптичній основності.

Результатом виконаних лабораторних досліджень стало створення основних елементів технології підготовки та використання при інжекційній обробці сталі високоефективних рафінуючих сумішей на основі вапна.

РОЗДІЛ 4

ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОЦЕСУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ В АГРЕГАТІ КІВШ-ПІЧ

4.1. Методика проведення промислових випробувань

Були проведені промислові дослідні випробування на АКП із різною ємністю сталерозливних ковшів. Дослідні плавки проводили на підприємствах ТОВ "Електросталь" і ВАТ "Інтерпайп НТЗ". У ході іспитів фіксували час плавки, відбирали проби металу і шлаку та вели хронометраж плавок.

У першому варіанті метал виплавляли в дуговій сталеплавильній печі ємністю 60 тон, випускали в сталерозливний ківш, що потім оброблявся на агрегаті ківш-піч. На АКП проводили розкислення металу відповідно до заданої марки сталі, наведення шлаку присадками шлакоутворюючих матеріалів, продувку аргонном через дві пробки, що встановлені у днищі ковша, нагрівали сталь до заданої температури, проводили десульфурацію сталі та коректування її складу.

У другому варіанті метал виплавляли в мартенівській печі (садкою G = 250 тон) і випускали в два ковші, що оброблялися на АКП. Під час випуску з печі проводили попереднє розкислення ферросиліцієм. У процесі обробки на АКП крім шлакоутворюючих застосовували силікокальцій. При застосуванні силікокальцієвого дроту у загальному процесі десульфурації присутні обидва механізми: дифузійний та осаджуючий.

Для розгляду варіанту технології конвертер – АКП додатково був вивчений масив даних, взятий з паспортів плавок сучасного підприємства ПрАТ «КАМЕТ-СТАЛЬ». Відповідно до прийнятої на заводі технології метал виплавляли в конвертері ємністю 250 тонн, зливали в сталерозливний ківш, спеціально обладнаний для донної продувки. Розкислення, легування та обробку металу ТШС (тверда шлакоутворююча суміш – вапно, плавиковий шпат, алюміній) проводилися під час випуску плавки з конвертера. На АКП проводили усереднюючу продувку інертним газом, коректування хімічного складу та температури. Також проводили коректування окисленості металу шляхом присадки алюмінієвого дроту або чушкового алюмінію та десульфурацію металу присадкою ТШС.

Діапазон коливань та середні значення отриманих масивів даних представлені в таблицях 4.1 – 4.3.

У таблиці 4.1 наведений хімічний склад металу після обробки, початковий до обробки на АКП і кінцевий вміст сірки в металі та температура металу після обробки для АКП з ємностями сталерозливних ковшів 60, 120 і 250 тон.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад і температура металу

| Смість ковша, т | Марка сталі | Хімічний склад сталі, % | | | | | | | Температура після обробки, °С |
|------------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| | | [C] | [Si] | [Mn] | [P] | [Al] | [S] _п | [S] _к | |
| 60 (кіл-ть плавок – 39) | Ст3 | 0,15 – 0,17 | 0,16 – 0,17 | 0,47 – 0,58 | < 0,02 | 0,0038 – 0,0064 | 0,036 – 0,113 | 0,010 – 0,024 | 1591 - 1651 |
| | Середнє | 0,164 | 0,161 | 0,498 | 0,0140 | 0,0051 | 0,0736 | 0,0176 | 1610 |
| | σ* | 0,055 | 0,14 | 0,098 | 0,0016 | 0,0009 | 0,0124 | 0,0017 | 10,01 |
| | Ст5 | 0,32 – 0,36 | 0,16 – 0,21 | 0,55 – 0,71 | < 0,02 | 0,0037 – 0,0072 | 0,04 – 0,105 | 0,01 – 0,021 | 1579 - 1636 |
| | Середнє | 0,345 | 0,165 | 0,577 | 0,0130 | 0,0049 | 0,0699 | 0,0166 | 1600 |
| σ* | 0,045 | 0,17 | 0,079 | 0,0011 | 0,0008 | 0,0117 | 0,0013 | 12,06 | |
| 120 (кіл-ть плавок – 200) | Колісна | 0,53 – 0,69 | 0,24 – 0,4 | 0,62 – 0,8 | 0,005 – 0,029 | 0,001 – 0,031 | 0,012 – 0,046 | 0,0012 – 0,023 | 1589 – 1649 |
| | Середнє | 0,596 | 0,306 | 0,727 | 0,0124 | 0,0134 | 0,0246 | 0,0106 | 1620 |
| | σ* | 0,014 | 0,0201 | 0,0222 | 0,0034 | 0,0041 | 0,0054 | 0,0027 | 9,6022 |
| 250 (кіл-ть плавок – 90) | Ст5 | 0,29 – 0,36 | 0,15 – 0,22 | 0,58 – 0,73 | 0,011 – 0,034 | 0,003 – 0,005 | 0,011 – 0,049 | 0,005 – 0,028 | 1574 – 1632 |
| | Середнє | 0,321 | 0,180 | 0,646 | 0,0211 | 0,0032 | 0,0282 | 0,0155 | 1584 |
| | σ* | 0,014 | 0,0093 | 0,0209 | 0,0038 | 0,0003 | 0,0064 | 0,0044 | 5,869 |

σ* - середньоквадратичне відхилення

У таблиці 4.2 наведені дані по хімічному складу шлаку, а також приведені значення основності рафінуючого шлаку. У таблиці номер 4.3 представлені основні технологічні параметри обробки металу на АКП – тривалість обробки, інтенсивність та витрати інертного газу на продувку і маса плавки.

Успішне протікання процесу десульфурації забезпечується наведенням рафінуючого шлаку оптимального хімічного складу, необхідною інтенсивністю перемішування металу зі шлаком, раннім формуванням шлаку і низкою окисленістю металу. Відповідно до вищесказаного, з масиву даних були відібрані відповідні технологічні параметри та розглянутий їхній вплив на процес десульфурації металу в умовах обробки на АКП. У якості показників десульфурації розглядали ступінь десульфурації, кількість видаленої сірки, кінцевий вміст сірки в металі та швидкість десульфурації.

Таблиця 4.2 – Хімічний склад шлаку

| Ємність ковша, т | Марка сталі | Хімічний склад шлаку, % | | | | | | | |
|------------------|-------------|-------------------------|--------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|---------------|--------------|
| | | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | (S) | B* |
| 60 | Ст3 | 21,74 – 25,84 | 54,17 – 60,3 | 8,08 – 13,1 | 3,87 – 6,11 | 0,23 – 1,21 | 0,19 – 0,72 | 0,475 – 1,879 | 2,51 – 3,21 |
| | Середнє | 23,67 | 56,93 | 10,54 | 4,66 | 0,73 | 0,43 | 1,091 | 2,86 |
| | Ст5 | 20,58 – 25,8 | 53,27 – 63,2 | 6,36 – 13,0 | 2,68 – 6,67 | 0,23 – 1,67 | 0,12 – 0,92 | 0,448 – 1,628 | 2,54 – 3,39 |
| | Середнє | 22,90 | 58,75 | 9,63 | 4,82 | 0,76 | 0,37 | 1,033 | 2,99 |
| 120 | Колісна | 21,95 – 27,91 | 51,2 – 61,8 | 6,1 – 12,66 | 3,45 – 8,53 | 1,28 – 1,72 | 0,23 – 0,71 | 0,19 – 0,272 | 2,39 – 2,896 |
| | Середнє | 24,93 | 56,5 | 9,38 | 5,99 | 1,5 | 0,47 | 0,231 | 2,643 |
| 250 | Ст5 | 23,3 – 32,2 | 42,6 – 54,6 | 7,6 – 19,8 | 2,77 – 8,93 | 0,31 – 6,77 | 0,06 – 5,05 | 0,178 – 1,52 | 1,77 – 2,73 |
| | Середнє | 28,551 | 49,11 | 11,972 | 4,070 | 2,301 | 1,040 | 0,825 | 2,14 |

$$B^* = (CaO) + (MgO) / (SiO_2)$$

Таблиця 4.3 – Технологічні параметри обробки металу

| Ємність ковша, т | | Технологічні параметри обробки | | | |
|------------------|----------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| | | Час обробки, хв | Інтенсивність продувки Ar, м ³ /хв | Витрата Ar, м ³ /т | Маса плавки, т |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 60 | Діапазон | 32 - 100 | 0,145 – 0,393 | 0,114 – 0,369 | 54 – 63 |
| | Середнє | 50,62 | 0,236 | 0,197 | 59,34 |
| | σ* | 9,028 | 0,053 | 0,046 | 1,732 |
| 120 | Діапазон | 25 – 75 | 0,104 – 0,516 | 0,050 – 0,164 | 87,5 – 104,2 |
| | Середнє | 40,26 | 0,236 | 0,0937 | 98,04 |
| | σ* | 6,123 | 0,046 | 0,0138 | 4,350 |
| 250 | Діапазон | 18 – 134 | 0,013 – 0,170 | 0,0007 – 0,0897 | 217,7 – 269,4 |
| | Середнє | 65,157 | 0,0796 | 0,023 | 249,578 |
| | σ* | 18,034 | 0,0255 | 0,0128 | 6,890 |

4.2. Дослідно-промислові дослідження в умовах підприємства «Азовсталь»

На металургійному комбінаті "Азовсталь", що має найкращі умови для реалізації елементів та в цілому технології виробництва чистих сталей з особливо високими фізико-механічними та експлуатаційними

характеристиками, відпрацьовувалися основні положення та елементи нових технологій з підготовки реагентів, рафінування металу шляхом інжекційної обробки.

4.2.1. Виробництво порошкоподібних рафінуючих сумішей для інжекційної обробки сталі

Одержання сумішей методом спільного помелу вихідних компонентів з метою відпрацювання технології приготування та використання сумішей на основі вапна з добавками ПАР та без них проведено дослідження з виробництва дослідно-промислових партій порошкових ТШС на помольному обладнанні ділянки помелу силікокальцію киснево-конвертерного цеху меткомбінату "Азовсталь".

Вихідними компонентами, які використовували, для виробництва десульфуруючих сумішей були обрані свіжообпалене металургійне вапно, власного виробництва, і плавиковий шпат.

Співвідношення компонентів суміші CaO-CaF₂ обрано з урахуванням забезпечення високої сіркопоглинальної здатності суміші і складо 3/1 і 4/1 відповідно, в табл. 4.4 наведено склад вихідних компонентів суміші.

Таблиця 4.4 – Середній хімічний склад вапна та плавикового шпату використовуваного при виробництві порошкової ТШС, %

| Матеріал | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaF ₂ | S | ВПП |
|-----------------|-------|---------|------------------|--------------------------------|------------------|------------|---------|
| Вапно | 87-89 | 5-8 | 1,5-2,0 | 1-1,4 | --- | 0,03-0,035 | 3,0-3,5 |
| Плавиковий шпат | 6-8 | 0,1-0,2 | 13-14 | 0,3-0,8 | 80-82 | 0,04-0,05 | --- |

Вихідні компоненти суміші завантажували в приймальний бункер кульового млина пошарово, з метою забезпечення найкращого усереднення складу порошкоподібного десульфурагора.

Як ПАР використовували триетаноламін та СЖК (синтетичні жирні кислоти, відходи лакофарбової промисловості). Введення ПАР здійснювали методом зрошення вихідних матеріалів через форсунки встановлені на живильнику млина, витрата складо 0,5-0,9% від маси матеріалів, що завантажуються.

Після помелу проводили відбір проб для визначення гранулометричного та хімічного складу отриманих сумішей з добавками ПАР та без них, у табл. 4.5. та 4.6 наведено характеристики порошкоподібного десульфурагора.

Таблиця 4.5 – Середньозважений гранулометричний склад порошкоподібної рафінуючої суміші, %

| | | | | | | | |
|----------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Фракція, мм | 0,315 | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 0,063 | 0,05 | 0,008 |
| Суміш без ПАР | 2-2,2 | 6-7 | 7-8 | 13-14 | 19-21 | 36-38 | 16-18 |
| Суміш з добавкою ПАР | 2-2,5 | 5-6 | 6-7 | 13-14 | 18-20 | 34-40 | 18-20 |

Таблиця 4.6 – Хімічний склад порошкової суміші, %

| | | | | | | | |
|----------------------|-------|-----|------------------|--------------------------------|------------------|-----------|---------|
| Матеріал | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaF ₂ | S | ППП |
| Суміш без ПАР | 65-69 | 6-8 | 4-8 | 1-1,5 | 15-22 | 0,03-0,05 | 4,5-6,5 |
| Суміш з добавкою ПАР | 66-70 | 5-8 | 3-7 | 0,3-0,8 | 14-22 | 0,03-0,05 | 3-4 |

Встановлено, що в процесі отримання сумішей, для інжекційної обробки металу, з вапна та плавикового шпату з добавками ПАР жодних ускладнень, не спостерігалось, продукт помелу мав високу плинність, а при використанні поверхнево-активної речовини СЖК продукт помелу не піддавався гідратуванню. При помелі компонентів суміші без присадок ПАР спостерігалось комкування матеріалу, налипання на робоче тіло млина.

Виробництво сумішей на основі дрібнокристалічного вапна

Опрацьований спосіб отримання порошкоподібної рафінуючої суміші на основі дрібнокристалічного вапна. Дрібнокристалічне вапно виробництва Полтавського гірничозбагачувального комбінату транспортували у закритих герметичних контейнерах на ділянку підготовки сипучих матеріалів. Попередньо просушений плавиковий шпат піддавали помелу на кульовому млині до фракції менше 0,1 мм. Вихідний гранулометричний та хімічний склад компонентів суміші наведено в табл. 4.7 та 4.8. Усереднення компонентів суміші проводили на лопатевому змішувачі, порційно завантажуючи дрібнокристалічне вапно і плавиковий шпат.

Таблиця 4.7 – Середньозважений гранулометричний склад дрібнокристалічного вапна Полтавського ГЗК

| | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Фракція, мм | 0,315 | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 0,063 | 0,05 | 0,008 |
| % | 2-3 | 5-6 | 6-7 | 12-14 | 21-22 | 31-33 | 18-20 |

У ході проведення досліджень встановлена тривалість перебування компонентів рафінуючої суміші у лопатевому змішувачі, яка повинна становити не менше 10 хв для забезпечення повного усереднення компонентів суміші.

Таблиця 4.8 – Хімічний аналіз компонентів та готової суміші на основі дрібнокристалічного вапна, %

| Матеріал | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaF ₂ | ВПП при 1000 °С |
|-------------------------|-------|-----|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| Дрібнокристалічне вапно | 86-88 | 5-7 | 4-6 | 0,5-1 | --- | 3-5 |
| Плавиківий шпат | --- | --- | 10-12 | 1-2 | 78-85 | --- |
| Порошкова суміш | 78-80 | 2-3 | 5-7 | 1-1,5 | 14-15 | 3-5 |

Дослідження плинності та термінів зберігання отриманого порошкоподібного десульфуратора підтверджують його високі технологічні властивості, які повністю збігаються з даними, представленими в табл. 3.6.

Одержання сплавлених порошкоподібних сумішей

З метою відпрацювання технології одержання порошкових сплавлених сумішей для інжекційної обробки металу в промислових умовах отримували сплавлену суміш системи CaO-CaF₂-Al₂O₃. Сплавлення вихідних компонентів суміші проводили в дуговій шлакоплавильній печі конвертерного цеху комбінату "Азовсталь".

Плавлення суміші відбувалося при температурі 1550-1650 °С огляду на прийняті умови отримання синтетичних шлаків у печі. Після повного розплавлення вихідних компонентів суміші отриманий флюс виливали у спеціально підготовлену ємність. Вага однієї порції сплавленого матеріалу становила 5-6 т. У табл.4.9 наведено хімічний склад сплавленого флюсу.

Таблиця.4.9 – Хімічний склад сплавленої суміші, %.

| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | MnO | FeO | TiO ₂ | C | CaF ₂ |
|-------|------------------|--------------------------------|-----|------|------|------------------|------|------------------|
| 51,78 | 3,45 | 26,12 | 7,2 | 0,32 | 1,21 | 3,91 | 0,17 | 5,84 |

Після охолодження сплавлений флюс піддавали дробленню до фракції 50-150 мм з наступним помелом на кульовому млині для забезпечення необхідного гранулометричного складу, прийняттого для умов інжектування в рідкий метал. Помел флюсу виконували на помольному обладнанні ділянки помелу силікокальцію. Гранулометричний склад сплавленої суміші після помелу на кульовому млині наведено в табл.4.10.

Таблиця 4.10 – Гранулометричний склад сплавленої суміші, %

| Фракція, мм | 0,315 | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 0,063 | 0,05 | 0,008 |
|-----------------|-------|------|------|------|-------|------|-------|
| Сплавлений флюс | 10,88 | 9,0 | 3,38 | 11,0 | 20,84 | 10,5 | 34,4 |

Після помелу отримані порошкові сплавлені суміші відправляли на ділянку позапічної обробки металу в герметичних контейнерах, де здійснювали перевантаження матеріалу в пневмонасос, для подальшої інжекції в рідкий метал.

У ході виконання досліджень встановлено, що сплавлені суміші добре піддаються помелу, здатні зберігати свої технологічні властивості, такі як термін зберігання протягом 2-3 діб, мають високу плинність, що сприятливо позначається на процесі пневмотранспортування та інжекції їх у рідкий метал.

Основні положення одержання порошкоподібних ТПС

На підставі виконаних досліджень з підготовки порошкоподібних рафінуючих матеріалів для інжекційної обробки металу киснево-конвертерному цеху запропоновані розроблені в ході виконання лабораторних та дослідно-промислових досліджень технологічні положення помелу свіжообпаленого вапна та плавикового шпату з використанням ПАР, як найбільш прийнятна для умов комбінату «Азовсталь». Технологія передбачає такі операції:

- свіжообпалене шматкове вапно з вапнянообпалювального цеху транспортується автомобільним транспортом у саморозвантажувальних контейнерах до ділянки помелу силікокальцію ККЦ;
- просушений шматковий плавикий шпат і шматкове вапно в заданому співвідношенні завантажується в приймальний бункер кульового млина;
- подачу ПАР необхідно проводити безпосередньо перед завантаженням вихідних матеріалів суміші до млина за допомогою зрошувальних пристроїв, які забезпечували рівномірну та задану витрату ПАР на горловині млина у кількості 0,5 -0,7% від маси суміші;
- для забезпечення тонкого помелу млин повинен працювати на мінімальному завантаженні матеріалом, який забезпечують шляхом переривчастої роботи віброживильника млина;
- після помелу порошок рафінуючу суміш необхідно просівати на гуркоті з розміром прохідного сита 2,5 мм., щоб виключити можливість попадання більших частинок матеріалу;
- з гуркоту матеріал перевантажується в герметичні контейнери, обладнані аероднищами для вивантаження суміші, і відправляється на ділянку позапічної обробки сталі.

За розробленою технологією випущені промислові партії порошкових десульфуруючих сумішей для інжекційної обробки металу в киснево-конвертерному цеху комбінату «Азовсталь».

4.2.2. Промислові дослідження інжекційної обробки металу порошкоподібними рафінуючими сумішами

Відпрацювання технології інжекційної обробки металу проводили на ділянці позапічної обробки сталі киснево-конвертерного цеху. Ділянка позапічної обробки включає три установки доведення металу (УДМ) обладнані пневмонасосами для подачі порошкоподібних матеріалів в глиб металу через занурювальну фурму.

Підготовлені порошкоподібні матеріали надходили на ділянку позапічної обробки із відділення підготовки сипких матеріалів,

автомобільним транспортом у герметичних контейнерах. Кожен контейнер мав суворо відведене місце постановки залежно від складу реагенту.

Після встановлення контейнерів на вантажному майданчику, що знаходиться над УДМ, розвантажувальну горловину контейнера за допомогою гнучкого шлангу з'єднували з завантажувальним патрубком пневмонасоса, підключали аераційну систему контейнера до джерела аргону, і встановлювали робочий тиск контейнера в межах 0,12-0,15 МПа після чого відкривали завантажувальний клапан на пневмонасосі. Після набору тиску відкривали затвор контейнера, і матеріал надходив у пневмонасос.

Використовували пневмонасоси з корисним об'ємом камери 7,0 м³ для зберігання та пневмотранспортування порошкових матеріалів заданої концентрації в струмі нейтрального газу (аргону) та із заданою швидкістю до фурменного пристрою. Пневмонасоси обладнані аераційними пристроями для забезпечення рівного закінчення газопорошкової суміші.

Робочий тиск газу в пневмонасосі становив 0,4-1,2 МПа, витрату аргону на аерацію матеріалу в пневмонасосі змінювали в межах від 25 до 45 м³/год, а на пневмотранспорт порошку - 15-60 м³/год.

Фурмовий пристрій виготовляється у вигляді «хибного стопора» і призначається як для продування чистим аргонем, так і для введення порошкоподібних реагентів безпосередньо під дзеркало металу і складається з механізму переміщення і самої фурми. Механізм переміщення забезпечував вертикальний рух фурми по всій висоті ковша. Стійкість набірної фурми становила 6-8 плавов.

Глибоке рафінування, мікролегування та модифікування сталі проводили в ковшах ємністю 350т з основною та високоглиноземистою футеровкою. Висота вільного об'єму ковша над рівнем шлаку становила 150 – 300 мм.

При випуску металу з конвертера в ківш, присаджували кускову ТШС (склад суміші вапно з плавиковим шпатом у співвідношенні 4:1), витрата суміші становила від 2-10 кг/т сталі, при цьому відсікали конвертерний шлак.

Обробці піддавали вуглецеві та низьколеговані марки сталі.

Після встановлення ковша з металом на стенд УДМ проводили продування металу аргонем через занурювальну фурму протягом 5-7 хвилин з метою усереднення хімічного складу та температури металу. Фурму встановлювали у вихідне положення над металом, потім задавали витрату аргону від 30 до 60 м³/год, після чого опускали фурму в метал на глибину 300-500 мм від торця фурми до днища ковша. Після закінчення продування проводили замір температури металу та відбір проб для визначення хімічного складу сталі.

Після отримання результатів хімічного складу металу проводили продування сталі порошкоподібними реагентами з метою коригування вмісту сірки в металі.

У ході проведення дослідно-промислової кампанії для інжекції використовували суміші, отримані за такими варіантами:

- підготовка суміші, на основі дрібнокристалічного порошкового вапна, виробництва Полтавського ГЗК, з добавкою просушеного меленого плавикового шпату, в лопатному змішувачі в умовах відділення підготовки сипких матеріалів ККЦ (суміш №1);
- спільний помел свіжообпаленого шматкового вапна, виробництва вапняно-випаловального цеху к-та “Азовсталь”, та шматкового плавикового шпату з добавками поверхнево-активних речовин (ПАР) та без ПАР на кульовому млині відділення помелу силікокальцію ККЦ (суміш №2);
- помел на кульовому млині спеціально підготовленої сплавленої суміші системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ отриманої в електрошлакоплавильній печі ККЦ (суміш №3).

Хімічний та гранулометричний склад наведених сумішей представлений у розділі 4.2.1.

У пневмонасос, що містить відповідний матеріал, подавали аргон. Набір тиску в камері пневмонасоса проводили через підвідну магістраль і через аераційну систему пневмонасоса. Тиск у камері пневмонасоса становив від 0,60 до 0,90 МПа.

Після набору тиску в камері пневмонасосу оператор надавав команду на з'єднання матеріалопроводу з фурменним пристроєм. З'єднання необхідного матеріалопроводу з фурменним пристроєм здійснюється за допомогою перемикача потоків, встановленого на магістралі. Переконавшись у надійному з'єднанні матеріалопроводу з фурменним пристроєм, проводили опускання фурми до рівня шлаку в ковші. Перед зануренням фурми в розплав в магістраль подавали газ-носій з витратою 30-40 м³/год. Потім відкривали шланговий затвор пневмонасоса і в магістраль потрапляв порошкоподібний матеріал. Після стабілізації процесу подачі матеріалу (визначали візуально) фурму занурювали у метал з поступовим підвищенням тиску аргону в системі до робочого.

Глибина занурення фурми аналогічна, як і при продуванні аргонем з метою усереднення металу. У процесі продування періодично піднімали і опускали фурму не більше 10% від заданої глибини, щоб уникнути прогару фурми по шлаковому поясу.

Після введення у метал заданої кількості десульфуратора, фурму, без припинення подачі порошкоподібних реагентів піднімали над рівнем металу, після чого закривали шланговий затвор пневмонасоса (для припинення подачі порошку). З метою винесення залишків порошку з матеріалопроводу та фурми проводили короточасне продування аргонем над рівнем металу.

Витрати порошкоподібних реагентів становили 0,38-3,57 кг/т при темпі подачі 60-120 кг/хв., а несучого газу 0,7-1,3 м³/хв. Початковий вміст сірки у металі було на рівні 0,016-0,025. Ступінь десульфурації металу при інжекції порошкового вапна з витратою до 2,4 кг/т складала ~ 36%, суміші вапна та плавикового шпату (витрата до 3,6 кг/т) ~ 60-65%.

У ході проведення компанії встановили, що зниження температури металу в процесі продування металу аргоном становить 1-2 град. за хвилину, а порошкоподібними реагентами в струмені аргону 2-4 град. за хвилину.

Дослідженнями встановлено, що продування металу в ковші вапном і його сумішню з плавиковим шпатом дозволяє додатково реалізувати десульфуруючу здатність ковшового рафінувального шлаку сформованого зі шматкових ТШС за рахунок інтенсифікації перемішування, підвищення його сульфідної ємності.

При використанні сплавлених порошкоподібних сумішей системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ з витратою 0,78 - 2,3 кг/т вміст сірки в металі знизився з 0,022-0,027 до 0,009-0,015% .

Інжектуння отриманих порошкових сумішей здійснювали за розробленими режимами, які забезпечували рівний хід інжекції без сплесків та замикань матеріалу в каналі фурми при витраті рафінуючого реагенту 100-120 кг/хв. Температура оброблюваного металу становила 1600-1620 °С, а вміст [Al] 0,032-0,052 %.

Результати процесу обробки сталі порошковими сумішами наведено у табл.4.11.

Таблиця 4.11 – Результати рафінування ковшів сталі порошкоподібними сумішами.

| № суміші | Вміст сірки у сталі, % (*) | | Витрата суміші, кг/т сталі (*) | Ступінь десульфурації сталі на 1 кг введеного порошку, % (*) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| | до обробки | після обробки | | |
| 1 | <u>0,011-0,025</u> 0,018 | <u>0,008-0,004</u> 0,006 | <u>1,6-3,5</u> 2,55 | <u>16-20</u> 18 |
| 2 | <u>0,012-0,020</u> 0,016 | <u>0,006-0,004</u> 0,005 | <u>1,5-2,5</u> 2,0 | <u>14-20</u> 17 |
| 3 | <u>0,022-0,027</u> 0,024 | <u>0,009-0,015</u> 0,012 | <u>1,2-1,8</u> 1,5 | <u>12-16</u> 14 |

*- у чисельнику наведено діапазон зміни параметра, у знаменнику середньозважене значення

Результати обробки металу в 350 т ковшах (к-т «Азовсталь») показали, що збільшення інтенсивності та інжектуння суміші до 110-120 кг/хв., завдяки покращенню гідродинамічної обстановки в зоні плюмажу, забезпечує інтенсифікацію та повноту засвоєння сумішей, а також підвищення ступеня використання рафінуючої здатності покривного шлаку, що в результаті призводить до зростання ступеня десульфурації металу (рис. 4.1).

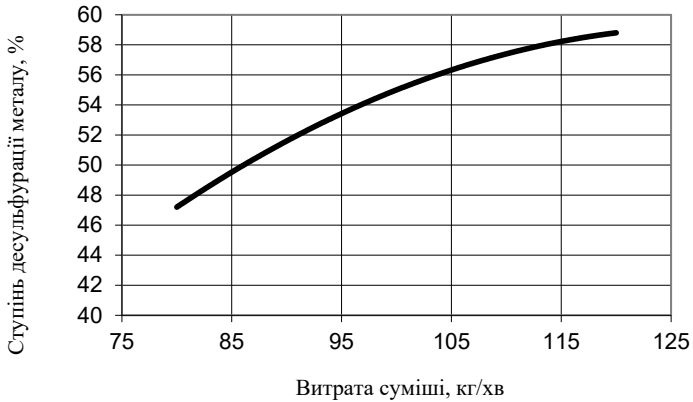


Рисунок 4.1. Вплив інтенсивності та інжектування суміші на ступінь десульфурації металу

Розроблена технологія підготовки та використання порошкових рафінуючих сумішей при інжекційній позапічній обробці сталі дозволяє досягати високих показників ступеня десульфурації δ_s 50-60% та рекомендована для використання в умовах підприємства “Азовсталь”.

4.3. Аналіз впливу вмісту сірки на десульфурацію сталі в АКП

Для характеристики десульфурації в агрегаті ківш-піч можуть використовуватися наступні вирази:

- кінцевий вміст сірки в металі після обробки – $[S]_k$, %;
- кількість видаленої сірки – $\Delta S = [S]_{п} - [S]_k$, %;
- ступінь десульфурації – $\delta S = (1 - \frac{S_k}{S_{п}}) \cdot 100$, %;
- швидкість процесу десульфурації – $V_S = \frac{\Delta S}{\tau}$, %/хв.

Швидкість фізико-хімічного процесу при його протіканні в кінетичному, змішаному або дифузійному режимах пропорційна різниці концентрацій ($C_i - C_p$) реагуючої речовини. При обробці сталі на АКП концентрація сірки в сталі змінюється від $[S]_{п, \tau=0}$ до $[S]_{к, \tau=\tau_{об}}$. При цьому рівноважна концентрація сірки $[S]_p$ протягом всієї обробки залишається практично постійною, на рівні 0,001 – 0,003 %, тому що склад металу, шлаку та температура сталі в ході десульфурації змінюються у вузьких діапазонах.

У зв'язку з цим був проаналізований вплив вмісту сірки на основні показники десульфурації – кількість видаленої сірки, ступінь десульфурації та швидкість десульфурації [118]. Для трьох агрегатів АКП (ємності ковшів 60, 120 і 250 т) побудовані залежності показників десульфурації від початкового і середніх (арифметичного, геометричного і логарифмічного) вмістів сірки в металі. Дані розрахунків показані в таблиці 4.12.

Таблиця 4.12 – Аналіз впливу вмісту сірки на показники десульфурації

| Показник | Електросталь G = 60 т | НТЗ G = 120 т | ДМК G = 250 т | Узагальнені дані |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta S = [S]_n - [S]_k, \%$ (4.1) | $\Delta S = 1,6426[S]_n^{1,2941}$, $R^2 = 0,999$; n = 39 $\Delta S = 4,0023[\bar{S}]_a^{1,3799}$, $R^2 = 0,994$; n = 39 $\Delta S = 1,9106[\bar{S}]_r^{1,0591}$, $R^2 = 0,848$; n = 39 $\Delta S = 4,695[\bar{S}]_л^{1,3632}$, $R^2 = 0,973$; n = 39 | $\Delta S = 1,2788[S]_n^{1,2112}$, $R^2 = 0,983$; n = 200 $\Delta S = 0,8181[\bar{S}]_a^{0,9934}$, $R^2 = 0,942$; n = 200 $\Delta S = 0,1966[\bar{S}]_r^{0,6238}$, $R^2 = 0,716$; n = 200 $\Delta S = 0,3541[\bar{S}]_л^{0,7732}$, $R^2 = 0,899$; n = 200 | $\Delta S = 0,8309[S]_n^{1,1632}$, $R^2 = 0,943$; n = 90 $\Delta S = 0,3591[\bar{S}]_a^{0,8677}$, $R^2 = 0,944$; n = 90 $\Delta S = 0,0883[\bar{S}]_r^{0,5027}$, $R^2 = 0,923$; n = 90 $\Delta S = 0,1392[\bar{S}]_л^{0,6187}$, $R^2 = 0,975$; n = 90 | $\Delta S = 1,5329[S]_n^{1,2881}$, $R^2 = 0,965$; n = 329 $\Delta S = 3,1213[\bar{S}]_a^{1,345}$, $R^2 = 0,901$; n = 329 $\Delta S = 2,4425[\bar{S}]_r^{1,2417}$, $R^2 = 0,638$; n = 329 $\Delta S = 2,9138[\bar{S}]_л^{1,301}$, $R^2 = 0,785$; n = 329 |
| $\delta S = \frac{[S]_n - [S]_k}{[S]_n} \cdot 100 =$ $= (1 - \frac{S_k}{S_n}) \cdot 100, \%$ (4.2) | $\delta S = 163,69[S]_n^{0,2928}$, $R^2 = 0,97$; n = 39 $\delta S = 165,12[\bar{S}]_a^{0,251}$, $R^2 = 0,957$; n = 39 $\delta S = 91,632[\bar{S}]_r^{0,0602}$, $R^2 = 0,130$; n = 39 $\delta S = 139,12[\bar{S}]_л^{0,1887}$, $R^2 = 0,762$; n = 39 | $\delta S = 148,87[S]_n^{0,2482}$, $R^2 = 0,773$; n = 200 $\delta S = 34,745[\bar{S}]_a^{-0,121}$, $R^2 = 0,543$; n = 200 $\delta S = 22,103[\bar{S}]_r^{-0,229}$, $R^2 = 0,493$; n = 200 $\delta S = 28,878[\bar{S}]_л^{-0,166}$, $R^2 = 0,509$; n = 200 | $\delta S = 108,82[S]_n^{0,2482}$, $R^2 = 0,630$; n = 90 $\delta S = 82,337[\bar{S}]_a^{0,1675}$, $R^2 = 0,936$; n = 90 $\delta S = 115,24[\bar{S}]_r^{0,2335}$, $R^2 = 0,868$; n = 90 $\delta S = 59,742[\bar{S}]_л^{0,0848}$, $R^2 = 0,5890$; n = 90 | $\delta S = 164,09[S]_n^{0,311}$, $R^2 = 0,600$; n = 329 $\delta S = 166,3[\bar{S}]_a^{0,2821}$, $R^2 = 0,421$; n = 329 $\delta S = 136,44[\bar{S}]_r^{0,2205}$, $R^2 = 0,207$; n = 329 $\delta S = 132,94[\bar{S}]_л^{0,2212}$, $R^2 = 0,215$; n = 329 |
| $V_S = \frac{[S]_n - [S]_k}{\tau}, \%_{XB}$ (4.3) | $V_S = 0,0313[S]_n^{1,2539}$, $R^2 = 0,970$; n = 39 $V_S = 0,0692[\bar{S}]_a^{1,3158}$, $R^2 = 0,995$; n = 39 $V_S = 0,0562[\bar{S}]_r^{1,1531}$, $R^2 = 0,947$; n = 39 $V_S = 0,1149[\bar{S}]_л^{1,4032}$, $R^2 = 0,984$; n = 39 | $V_S = 0,025[S]_n^{1,1361}$, $R^2 = 0,982$; n = 200 $V_S = 0,0146[\bar{S}]_a^{0,8983}$, $R^2 = 0,964$; n = 200 $V_S = 0,0029[\bar{S}]_r^{0,4964}$, $R^2 = 0,541$; n = 200 $V_S = 0,005[\bar{S}]_л^{0,6268}$, $R^2 = 0,844$; n = 200 | $V_S \cdot 10^4 = 111,84[S]_n^{1,1457}$, $R^2 = 0,974$; n = 90 $V_S \cdot 10^4 = 16,77[\bar{S}]_a^{0,5314}$, $R^2 = 0,879$; n = 90 $V_S \cdot 10^4 = 10,32[\bar{S}]_r^{0,4006}$, $R^2 = 0,560$; n = 90 $V_S \cdot 10^4 = 16,96[\bar{S}]_л^{0,5271}$, $R^2 = 0,845$; n = 90 | $V_S = 0,0309[S]_n^{1,2919}$, $R^2 = 0,801$; n = 329 $V_S = 0,0389[\bar{S}]_a^{1,1953}$, $R^2 = 0,723$; n = 329 $V_S = 0,0292[\bar{S}]_r^{1,0913}$, $R^2 = 0,450$; n = 329 $V_S = 0,0377[\bar{S}]_л^{1,1649}$, $R^2 = 0,596$; n = 329 |

Позначення в таблиці 4.12:

$[S]_n$, $[S]_k$ – початковий і кінцевий вміст сірки в сталі, %;

$[\bar{S}]_a$, $[\bar{S}]_r$, $[\bar{S}]_л$, – розрахункові середні арифметичний, геометричний і логарифмічний вміст сірки в сталі за час обробки на АКП.

Середні концентрації сірки визначали за наступними формулами (4.4 – 4.6):

$$\text{- середньоарифметичне: } [\bar{S}]_a = \frac{S_n + S_k}{2}, \quad (4.4)$$

$$\text{- середньогометричне: } [\bar{S}]_g = \sqrt{S_n \cdot S_k}, \quad (4.5)$$

$$\text{- середньологарифмічне: } [\bar{S}]_l = \frac{S_n - S_k}{\ln \frac{S_n}{S_k}}, \quad (4.6)$$

Оцінку достовірності емпіричних рівнянь регресії проводили по величині R^2 . При виборі виду емпіричної залежності перевагу віддавали найбільш простим. З усіх проаналізованих величин – $[S]_n$, $[\bar{S}]_a$, $[\bar{S}]_g$, $[\bar{S}]_l$ найбільш вагомий вплив на показники десульфурації в АКП має початковий вміст сірки. Це підтверджується високою достовірністю отриманих рівнянь залежностей. Дана обставина являється обґрунтуванням поділу масивів даних на групи за початковим вмістом сірки для наступної обробки.

Формули для визначення кількості видаленої сірки (4.1) та швидкості десульфурації (4.3) можна записати через ступінь десульфурації у вигляді наступних рівнянь:

$$\delta S = \frac{S_n - S_k}{S_n} = \left(1 - \frac{S_k}{S_n}\right), \text{ од} \quad (4.7)$$

$$\Delta S = S_n \cdot \left(1 - \frac{S_k}{S_n}\right) = S_n \cdot \delta S, \quad (4.8)$$

$$V_S = \frac{S_n}{\tau} \cdot \left(1 - \frac{S_k}{S_n}\right) = \frac{S_n}{\tau} \cdot \delta S. \quad (4.9)$$

де τ – час обробки металу на АКП, хв.

Якщо емпіричні залежності з таблиці 4.12 записати у вигляді рівнянь (4.7 – 4.9), і представити через ступінь десульфурації, то одержимо наступні рівняння регресії:

- 60 – τ ківш:

$$\delta S = 1,64 [S]_n^{0,294}, R^2 = 0,999;$$

$$\delta S = 1,64 [S]_n^{0,293}, R^2 = 0,97;$$

$$\delta S = 0,031 \cdot \tau [S]_n^{0,254}, R^2 = 0,97;$$

- 120 – τ ківш:

$$\delta S = 1,28 [S]_n^{0,211}, R^2 = 0,983;$$

$$\delta S = 1,489 [S]_n^{0,248}, R^2 = 0,773;$$

$$\delta S = 0,025 \cdot \tau [S]_n^{0,136}, R^2 = 0,982;$$

- 250 – τ ківш:

$$\delta S = 0,831 [S]_n^{0,163}, R^2 = 0,943;$$

$$\delta S = 1,088 [S]_n^{0,248}, R^2 = 0,630;$$

$$\delta S = 0,0112 \cdot \tau [S]_n^{0,146}, R^2 = 0,974;$$

Для отриманих рівнянь кожного з показників десульфурації коефіцієнти і показники ступенів практично не відрізняються. Після перетворення та усереднення рівнянь регресії, представлених у таблиці 4.12, отримана залежність ступеня десульфурації від початкового вмісту сірки для АКП із різною ємністю сталерозливного ковша (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Вплив початкового вмісту сірки на ступінь десульфурації

| Завод | Ємність ковша, т | Середній початковий вміст сірки, $[S]_{п}^{сп}, \%$ | Питома витрата аргону, $м^3/т$ | Середній час обробки на АКП, хв | Рівняння регресії |
|--------------|------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|
| Електросталь | 60 | 0,071 | 0,1939 | 48,05 | $\delta S = 1,5882[S]_{п}^{0,2804}$ $R^2 = 0,988$ |
| НТЗ | 120 | 0,025 | 0,0932 | 40,26 | $\delta S = 1,2425[S]_{п}^{0,1984}$ $R^2 = 0,93$ |
| ДМК | 250 | 0,028 | 0,0225 | 65,16 | $\delta S = 0,8706[S]_{п}^{0,1857}$ $R^2 = 0,85$ |

Згідно даним таблиці 4.12, показник ступеня при початковому вмісті сірки знижується зі збільшенням ємності ковша. Відповідно, чим вище показник ступеня, тим істотніше вплив початкового вмісту сірки в металі на ступінь десульфурації в АКП. Дана залежність пояснюється умовами та потужністю перемішування. Для 60-тонного ковша розрахована потужність перемішування складає, у середньому, $\epsilon_{пит} = 46,659$ Вт/т, для 120-т – $\epsilon_{пит} = 18,105$ Вт/т і для 250-т ковша – $\epsilon_{пит} = 4,528$ Вт/т. У свою чергу потужність перемішування визначається витратою нейтрального газу і конструктивними особливостями ковша.

Ступінь десульфурації можна визначити як (4.10):

$$\delta S = \frac{0,01 \cdot Q_{ш} L_S}{1 + 0,01 \cdot Q_{ш} L_S}, \quad (4.10)$$

де $Q_{ш}$ – кількість шлаку в АКП, %; $L_S = \frac{(S)}{[S]_к}$ – коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком.

Так як, коефіцієнт розподілу сірки при обробці металу в АКП для ковшів різної ємності змінюється не істотно, то розглянемо вплив кількості шлаку на ступінь видалення сірки. Для кожного аналізованого підприємства була розрахована мінімальна кількість шлаку, яка забезпечить таку товщину шару, що буде не менше довжини дуги агрегату для стійкого горіння і зменшення тепловтрат. Дані розрахунків представлені в таблиці 4.13. Відповідно до розрахунків, кількість шлаку зменшується зі збільшенням ємності ковша, що приводить до зниження ступеня десульфурації в АКП.

Таблиця 4.13 – Визначення кількості шлаку в АКП *

| Підприємство | «Електросталь» | НТЗ | ДМК |
|------------------------------------------------|----------------|--------|--------|
| Ємність АКП, G, т | 60 | 120 | 250 |
| Номинальна потужність трансформатора, МВт | 8 | 14,5 | 35 |
| Довжина дуги, мм | 60 | 100 | 150 |
| Діаметр ковша, D, м | 2,074 | 3,220 | 3,680 |
| Маса металу, $M_m^{сп}$, т | 59,49 | 98,04 | 249,58 |
| Щільність шлаку **, $кг/м^3$ | 2800 | 2800 | 2800 |
| Об'єм шлаку, $м^3$ | 1,093 | 0,814 | 1,595 |
| Кількість шлаку, $Q_{шл}$, % | 5,145*** | 2,325 | 1,789 |
| Середній ступінь десульфурації, δS , % | 74,801 | 57,993 | 44,229 |

Позначення в таблиці 4.13:

*товщина шару шлаку прийнята рівній довжині дуги, мм

** щільність десульфуюючих шлаків, що застосовується при обробці в АКП, визначена дослідженнями авторів робіт [Mills, K.C., Young, R.W.].

*** кількість шлаку, що застосовується на практиці для 60 тонного ковша (ТОВ "Електросталь"), з розрахунку мінімальна кількість шлаку складає порядку 1%.

Кількість шлаку в АКП визначається витратою вапна, що застосовується для наведення шлаку в процесі обробки металу. У свою чергу витрата вапна залежить від кількості сірки, яку необхідно видалити, тобто від початкової концентрації сірки в металі. Як показано на мал. 4.2., питома витрата вапна лінійно зростає зі збільшенням $[S]_n$.

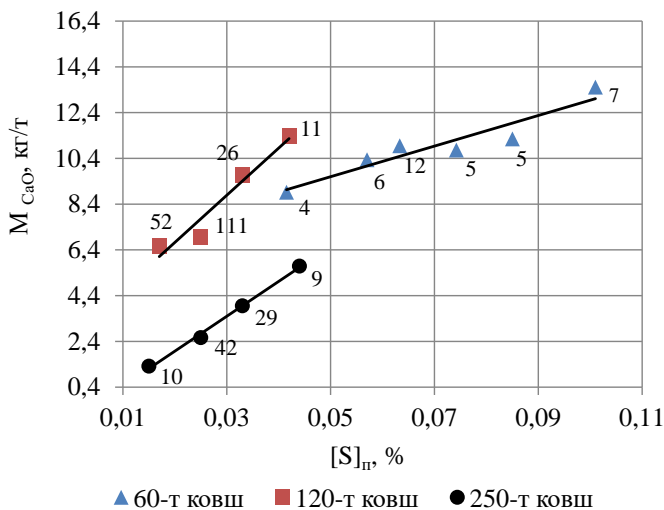


Рисунок 4.2. Залежність питомої витрати вапна від початкової концентрації сірки в металі

Залежності, представлені на рис. 4.2 описуються наступними рівняннями регресії:

60-т ковш: $M_{CaO} = 66,875 [S]_n + 6,2553$, $R^2 = 0,8898$;

120-т ковш: $M_{CaO} = 206,19 [S]_n + 2,6024$, $R^2 = 0,9409$;

250-т ковш: $M_{CaO} = 152,46 [S]_n - 1,0761$, $R^2 = 0,9959$.

Таким чином, на підставі вищевикладеного, можна зробити висновок, що ступінь видалення сірки в значній мірі залежить від початкового вмісту сірки і кількості шлаку в АКП.

4.4. Аналіз впливу технологічних факторів на показники десульфурзації в АКП

Розглядаючи вплив основних технологічних факторів, найбільш високі коефіцієнти детермінації були отримані при використанні у якості показника десульфурзації ступеня видалення сірки, який розраховували за формулою (4.11):

$$\delta S = \frac{[S]_n - [S]_k}{[S]_n} \cdot 100\%, \quad (4.11)$$

де δS – ступінь видалення сірки, %; $[S]_n$, $[S]_k$ – початковий і кінцевий вміст сірки в металі, %.

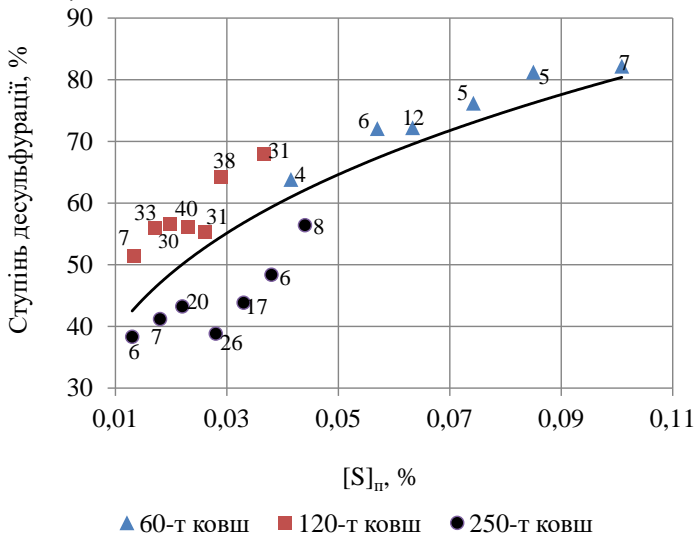


Рис. 4.3. Залежність ступеня видалення сірки від її початкового вмісту

На мал. 4.3 представлений вплив початкової концентрації сірки на ступінь її видалення в процесі обробки на АКП. Рівняння регресії, що описує вплив початкової концентрації сірки на ступінь десульфурзації, представлено нижче:

$$\delta S = 164,09 [S]_n^{0,311}, \quad R^2 = 0,60 \quad (4.12)$$

Із рівняння (4.12) витікає:

$$\frac{[S]_n - [S]_k}{[S]_n} \cdot 100 = 164,09 [S]_n^{0,311},$$

$$[S]_n - [S]_k = 1,6409 [S]_n^{1,311}, \text{ після перетворень}$$

$$[S]_k = [S]_n - 1,6409 [S]_n^{1,311} = [S]_n \cdot (1 - 1,6409 [S]_n^{0,311}),$$

відквіля відношення кінцевої концентрації сірки до початкової визначається як (4.13):

$$\frac{[S]_k}{[S]_n} = 1 - 1,6409 [S]_n^{0,311}, \quad (4.13)$$

Як бачимо з рисунка 4.3, при зміні початкової концентрації від 0,012 до 0,099 %, ступінь десульфурації зростає приблизно на 40% , що добре корелюється з даними авторів Д.А. Дюдкін, С.Ю. Бать. При цьому кінцева концентрація сірки в металі знаходилася в межах від 0,005 до 0,02 %. Ріст ступеня десульфурації, пов'язаний зі збільшенням різниці між початковою і рівноважною концентрацією сірки, що збільшує термодинамічний потенціал реакції десульфурації.

Незважаючи на ріст ступеня десульфурації при збільшенні початкового вмісту сірки, її кінцевий вміст після обробки на АКП також росте (рис. 4.4). Рівняння регресії: $[S]_{\text{к}} = 0,0673 [S]_{\text{к}}^{0,485}$, $R^2 = 0,66$.

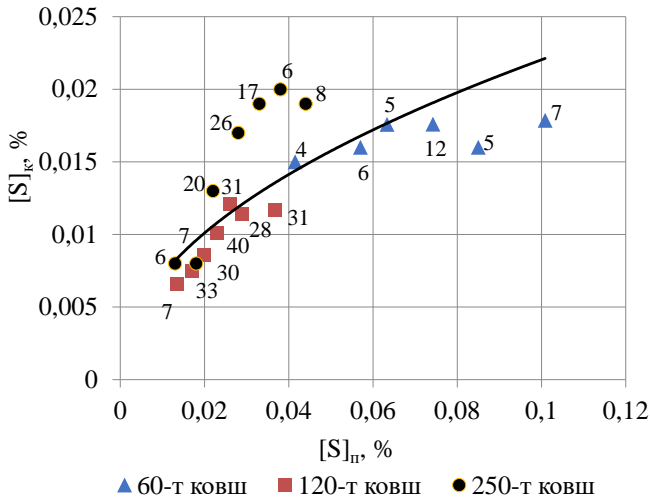


Рисунок 4.4. Залежність кінцевого вмісту сірки після обробки на АКП від початкового

На рис 4.5 представлений вплив кількості вапна, що використовується для наведення рафінуючого шлаку, на процес видалення сірки з металу.

Залежності носять лінійний характер і описуються рівняннями регресії:

- 60-т ковш: $\delta S = 12,985 M_{\text{CaO}} + 60,518$, $R^2 = 0,5$, (4.14)

- 120-т ковш: $\delta S = 13,494 M_{\text{CaO}} + 47,224$, $R^2 = 0,84$, (4.15)

- 250-т ковш: $\delta S = 13,275 M_{\text{CaO}} + 44,249$, $R^2 = 0,86$. (4.16)

Згідно рис. 4.5, ступінь десульфурації прямопропорційно залежить від витрат вапна, що пов'язано як зі збільшенням маси всього шлаку, так і зі збільшенням частки (CaO) у шлаці. Тому криві на рис. 4.5. фактично відповідають впливові маси шлаку на ступінь десульфурації, відповідно до виразу (4.10). Зсув прямих щодо осі абсцис, для ковшів із різною ємністю, напевно, пов'язаний з різною початковою концентрацією сірки, що впливає

на ступінь десульфурації. Крім того, шлаки, що застосовувалися для обробки 120-т і 250-т ковшів містять (FeO) у кількості більш 1%, що негативно позначається на процесі видалення сірки.

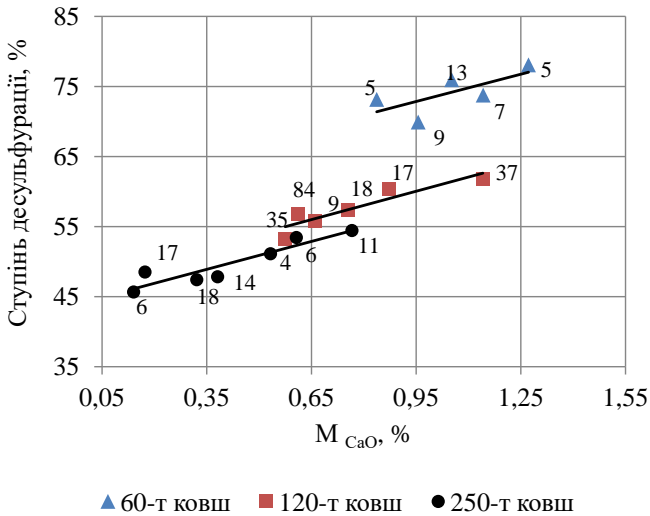


Рисунок 4.5. Залежність ступеня видалення сірки від витрат вапна

Розглядаючи вплив температури на процес видалення сірки, було визначено, що температура металу до обробки не має істотного впливу на ступінь видалення сірки. Зі збільшенням температури металу після обробки на АКП спостерігається деякий ріст ступеня десульфурації. У першу чергу це пов'язано з тим, що шлак стає більш рідкорухомим і збільшується його насичення основними оксидами. Залежність впливу інтенсивності продувки аргоном на ступінь десульфурації в АКП представлена на рис. 4.6.

Рівняння регресії, що показує вплив витрат аргону на ступінь видалення сірки має вигляд:

$$\delta S = 97,204Q_{Ar}^{0,1958}, \quad R^2 = 0,898 \quad (4.17)$$

Ріст витрат аргону сприяє більш інтенсивному взаємному диспергуванню шлакової та металеві фаз та підвищенню потужності перемішування. Це значно збільшує поверхню розподілу фаз і приводить до збільшення коефіцієнту масовіддачі сірки, що відповідно поліпшує процес її видалення із металу. Однак слід зазначити, що збільшення витрат не повинно привести до пробою шару шлаку з оголенням плями металу, що приведе до зменшення емульгування крапель металу в шлак.

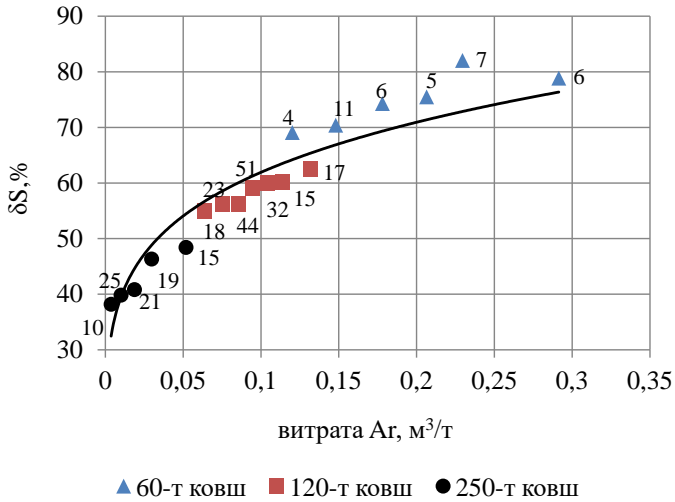


Рисунок 4.6. Залежність ступеня видалення сірки від витрат аргону

Говорячи про вплив часу обробки на процес десульфурації, слід зазначити, що залежності носять ступеневий характер, але близькі до лінійних, це свідчить про те, що десульфурація металу на АКП лімітується кінетикою процесу (рис. 4.7).

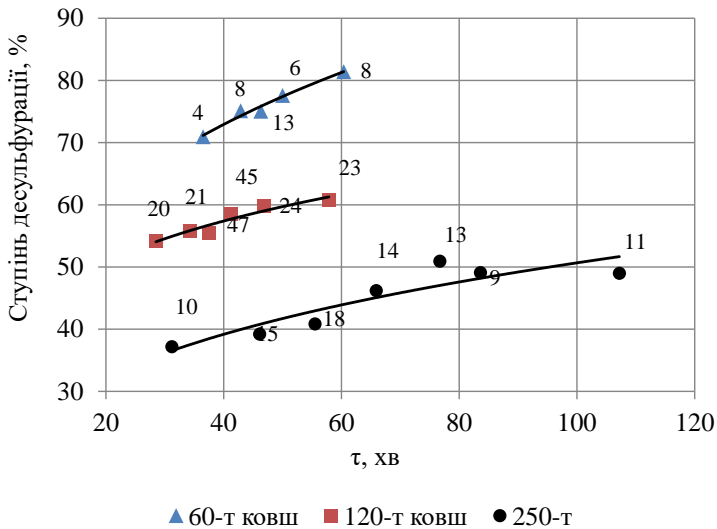


Рисунок 4.7. Залежність ступеня видалення сірки від тривалості обробки

$$60\text{-т: } \delta S = 27,18 \tau^{0,267}; R^2 = 0,9761;$$

$$120\text{-т: } \delta S = 29,891 \tau^{0,177}; R^2 = 0,9152;$$

$$250\text{-т: } \delta S = 13,909 \tau^{0,280}; R^2 = 0,846.$$

Однак збільшення тривалості обробки понад 50 хвилин, не приводить до подальшого росту ступеня десульфурації, що напевно пов'язано з наближенням системи метал-шлак до рівноваги по сірці.

Аналізуючи отримані залежності, слід зазначити, що характер кривих для трьох ковшів з різною ємністю однаковий.

Розглядаючи вплив складу металу і шлаку на показники десульфурації в АКП було визначено, що максимальна ступінь десульфурації досягається, коли склад металу і шлаку наступний (табл. 4.14).

Таблиця 4.14 – Склад металу і шлаку, при яких максимізується ступінь десульфурації

| Марка сталі | Склад металу, % | | | | | |
|----------------|-----------------|---------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|
| | [C] | [Si] | [Mn] | [P] | | |
| Ст 3 | 0,18 – 0,22 | 0,2 – 0,28 | 0,5 – 0,65 | ≤ 0,03 | | |
| Ст 5 | 0,32 – 0,37 | 0,2 – 0,28 | 0,6 – 0,75 | ≤ 0,03 | | |
| Колісна | 0,55 – 0,63 | 0,3 – 0,4 | 0,6 – 0,75 | ≤ 0,01 | | |
| Склад шлаку, % | | | | | | |
| (CaO) | (MgO) | (SiO ₂) | (Al ₂ O ₃) | (MnO) | (FeO) | B = (CaO)+(MgO)/(SiO ₂) |
| 56,5 – 60,5 | 7,5 – 10,0 | 18,5 – 20,5 | 3,2 – 3,9 | 0,1 – 0,4 | 0,2 – 0,5 | 2,65 – 2,95 |

Аналізуючи вплив технологічних факторів на ступінь десульфурації в АКП, визначили, що оптимальна витрата вапна для наведення високоосновного, рідкорухомого шлаку складає 8 – 13 кг/т. При цьому кількість шлаку повинна бути на рівні 2–3 % від маси металу. Інтенсивність продувки аргоном, що забезпечує максимальну ступінь десульфурації, складає 0,245 – 0,345 м³/хв, при цьому витрата газу – 0,2 – 0,3 м³/т.

Глибина видалення сірки залежить від складу шлаку, температури обробки, площі контакту між металом і шлаком та обмежена умовами рівноваги. У виробничих умовах рівноважний розподіл сірки між металом і шлаком звичайно не досягається, але наближається до нього, тому край важливе вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей процесу десульфурації при концентраціях сірки близьких до рівноважних.

4.5. Вплив потужності перемішування на кінетику десульфурації в агрегаті ківш-піч

Вирішальний вплив на результати продувки металу в ковші інертним газом мають місце гідродинаміка рідкої ванни та інтенсивність перемішування. Розглянемо вплив перемішування на процес десульфурації більш детально. Під час продувки в АКП інертним газом внаслідок виходу з об'єму металу великої кількості бульб газу, на поверхні шлаку утворюються хвилі, що надають поверхні контакту хвилеподібного характеру, тим самим збільшуючи площу реакційної поверхні. Крім того, спливаючі бульби інертного газу захоплюють у шлак частки і плівки металу, так званий процес емульгування крапель металу в шлак. Бульби входять в шлак у плівці металу, яка потім подрібнюється на краплі. Після входу бульби газу, крапля металу, що знаходиться в її хвостовій частині відокремлюється від неї. Дані краплі металу мають значну питому поверхню, що розраховується як:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r_k^2}{V_k \rho_k} = \frac{3}{r_k \rho_k}, \text{ м}^2/\text{кг}, \quad (4.18)$$

де S – поверхня краплі, м^2 ; m – маса краплі, кг ; r_k – характерний розмір краплі (для краплі у формі кулі – радіус краплі), м ; ρ_k – щільність краплі, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При середньому розмірі крапель металу $d = 0,5$ мм їх питома поверхня складає $1,7$ $\text{м}^2/\text{кг}$. Питома поверхня крапель металу впливає на інтегральний потік маси.

При продувці металу в ковші-печі відбувається процес конвективного масообміну між "плівками металу, що рухаються," і поверхнею розподілу фаз. Інтенсивність масообміну характеризується щільністю дифузійного потоку (i , $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$) і коефіцієнтом масопереносу (β , $\text{м}/\text{с}$). Відповідно до другого закону Фіка, питома інтенсивність масопереносу визначає кількість речовини, яка переноситься через одиницю поверхні в одиницю часу:

$$i = \beta \Delta C, \text{ кг}/\text{м}^2\text{с} \quad (4.19)$$

де $\Delta C = [C] - [C]_{\text{пов}}$ – різниця масових концентрацій речовини в об'ємі металу і поблизу поверхні розподілу фаз, $\text{кг}/\text{м}^3$ або $\text{моль}/\text{м}^3$.

Різниця концентрацій в об'ємі металу являється рушійною силою дифузії. Для забезпечення інтенсивного видалення домішки через границю розподілу фаз, необхідне постійне надходження реагентів з об'єму металу до реакційної поверхні, що і відбувається за рахунок руху циркуляційних потоків, які утворюються при продувці металу інертним газом.

Для характеристики інтенсивності перемішування можуть використовуватися різні показники: питома потужність перемішування – $\epsilon_{\text{пит}}$, $\text{Вт}/\text{т}$; час гомогенізації розплаву – $\tau_{\text{пер}}$, с ; тривалість одного циклу циркуляції – τ_1 , с .

Під час продувки металу в ковші на бульбу газу діють Архімедові сили, що обумовлюють її спливання до поверхні розподілу метал-шлак. Питома потужність перемішування – $\epsilon_{\text{пит}}$ – являє собою роботу, що виконується Архімедовими силами за час спливання бульби газу:

$$\epsilon_{\text{пит}} = A/\tau, \text{ Вт}/\text{т} \quad (4.20)$$

де $A = F_{ар} \cdot h_m$ – робота Архімедових сил, Дж; τ – час спливання бульби газу, с; h_m – висота стовпа металу, м.

Оскільки час спливання бульби газу можна визначити, як відношення висоти металу в ковші до середньої швидкості спливання бульби: $\tau = h_m/\bar{u}$, то вираз (4.20) матиме вигляд:

$$\epsilon_{пит} = F_{ар} \cdot \bar{u}, \quad (4.21)$$

де $F_{ар}$ – сила Архімеда, що дорівнює вазі металу, який витиснуто бульбою газу, Н/кг металу; \bar{u} – середня швидкість спливання бульби газу, м/с.

Силу Архімеда визначаємо за виразом(4.22):

$$F_{ар} = Vg(\rho_p - \rho_r), \quad (4.22)$$

в якому $V = 4/3\pi r^3$ – питома витрата газу, м³/кг; ρ_p , ρ_r – щільність рідини і газу, відповідно, кг/м³. Враховуючи, що щільність газу на кілька порядків менша ніж щільність рідини, $\rho_r \ll \rho_p$, то дану величину можна упустити.

Експериментальні дослідження спливання бульб газу у рідинах різної в'язкості виконано в роботі авторів W.L. Haberman, L.K. Morton. Автори роботи виділяють п'ять характерних зон, що для різних рідин охоплюють різні діапазони розмірів бульб і чисел Рейнольдса ($Re = ud/v$). У роботі визначено, що бульби об'ємом $V > 2 \text{ см}^3$ мають форму практично правильного сегмента і спливають у рідинах будь-якої в'язкості зі швидкістю:

$$u = (1 \pm 0,05) \cdot \sqrt{g \cdot R_e}, \quad (4.23)$$

де R_e – радіус еквівалентної по об'єму сфери, м.

При перевищенні об'єму $V \approx 50 \text{ см}^3$ газові бульби у воді дробляться на дрібні. Виходячи з цього, критичний радіус бульби складає $R_e \approx 2,3$ см. Рідка сталь, як і вода, являється малов'язкою рідиною. Для сталі критичний діаметр бульби $D_{кр} = 4 - 5$ см, це діаметр виходу бульб при чистому кипінні мартенівської ванни, що відповідає даним для води.

Річардсоном і його співробітниками була отримана формула для визначення швидкості спливання бульби газу відповідно для рідкої сталі. Отримана формула ідентична дослідженням, виконаним у роботі авторів Д.О. Дюдкін, В.В. Кисленко (4.24):

$$u = 1,02 \cdot \sqrt{g \cdot r}, \quad (4.24)$$

Таким чином, підставляючи вираз сили Архімеда та швидкості спливання бульби в рівняння (4.21) одержимо:

$$\epsilon_{пит} = 4/3\pi r^3 g \rho_p \cdot 1,02 \sqrt{g r} \quad (4.25)$$

Після перетворень рівняння (4.25) приймає вигляд:

$$\epsilon_{пит} = 1,36 \pi \rho_p \cdot g^{3/2} r^{7/2}. \quad (4.26)$$

У формулі (4.26) враховується тільки робота архімедових сил. Відомо, що при спливанні бульба газу нагрівається до температури металу, і збільшується в розмірі. При цьому відбувається робота ізотермічного розширення газу. Так як дія роботи архімедяних сил і роботи розширення газу адитивна, то необхідно до виразу (4.26) внести поправки:

$$\epsilon_{пит} = 1,36 \pi \rho_p \cdot g^{3/2} r^{7/2} \cdot \frac{T}{273} \ln \left(1 + \frac{\rho_p g h}{P} \right), \quad (4.27)$$

де T – температура металу, К; h – висота стовпа рідини розплаву, м; P – тиск атмосфери і шару шлаку, Па.

Перетворивши вираз (4.27) одержимо:

$$\epsilon_{\text{пит}} = 0,0156 \cdot \rho_{\text{ж}} T \cdot g^{3/2} r^{7/2} \ln \left(1 + \frac{\rho g h}{P} \right), \quad (4.28)$$

Звичайно вважають, що процеси перемішування металу інертним газом у ковші належать до зовнішньої задачі тепло- та масообміну, що відноситься до випадку обтікання тіла потоком, розміри якого приймають за нескінченну пластину. Для рішення зовнішньої задачі тепло- та масообміну існують рівняння зв'язку між критеріями подоби:

$$Nu = k \cdot Re^m \cdot Pr^n, \quad (4.29)$$

$$Sh = k \cdot Re^m \cdot Sc^n, \quad (4.30)$$

де Nu , Sh – тепловий критерій Нуссельта і його аналог – дифузійний критерій Шервуда; Re – критерій Рейнольдса, що характеризує рух рідини або газу при вимушеній конвекції; Pr , Sc – критерій Прандтля і Шмідта, що представляють відношення переносу кількості руху до переносу кількості теплоти (Pr) або речовини (Sc).

Коефіцієнти k , n , m у рівняннях (4.29, 4.30) визначаються експериментальним шляхом. Відповідно до численних досліджень для спливання бульби газу, при продувці в ковші значення коефіцієнтів k , m , n у рівнянні (4.30) рівні: $k = 0,55$; $m = 0,5$; $n = 0,33$.

Безрозмірне число Шмідта є відношенням величини кінематичної в'язкості до коефіцієнту дифузії і визначається фізичними властивостями рідини. Критерій Рейнольдса, що характеризує рух рідини, визначається в такий спосіб:

$$Re = \frac{ud}{\nu}, \quad (4.31)$$

де u – швидкість спливання бульби, м/с; d – діаметр бульби, м; ν – кінематична в'язкість металу, м²/с. Оскільки критерій Шервуда, що характеризує процес масопереносу визначається як:

$$Sh = \frac{\beta d}{D}, \quad (4.32)$$

у якому β – коефіцієнт масопереносу, м/с; D – коефіцієнт дифузії, м²/с, то прирівнявши вирази (4.30) і (4.32) одержимо, що коефіцієнт масопереносу є функцією швидкості спливання бульби і його геометричних розмірів:

$$\beta = f(u; d). \quad (4.33)$$

Підставивши (4.31, 4.32) у рівняння (4.30) одержимо:

$$\frac{\beta d}{D} = 0,55 \left(\frac{ud}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.34)$$

відкіля коефіцієнт масопереносу визначається як:

$$\beta = 0,55 \frac{D^{2/3} \cdot u^{1/2}}{d^{1/2} \cdot \nu^{1/6}}. \quad (4.35)$$

Якщо в рівняння (4.35) підставити вираз швидкості (4.24), і діаметр бульби виразити через радіус, то формула (4.35) прийме вид:

$$\beta = 0,393 \frac{D^{2/3} \cdot g^{1/4}}{r^{1/4} \cdot \nu^{1/6}} \quad (4.36)$$

Зі сказаного витікає, що з ростом інтенсивності продувки в АКП збільшується поверхня розподілу метал-шлак і зростає коефіцієнт масопереносу сірки, що відповідно поліпшує процес видалення сірки з металу.

Характер та інтенсивність руху металу в ковші залежать від ряду параметрів продувки, що у свою чергу впливають на її ефективність, у тому числі на гомогенізацію металевої ванни, усереднення за хімічним складом і температурою, на швидкість протікання фізико-хімічних процесів.

На підставі досліджень поведінки металу при продувці в різних агрегатах запропонована наступна залежність часу, необхідного для досягнення 95 % гомогенізації, від параметрів продувки як функції питомої потужності перемішування:

$$\tau_{\text{пер}} = (700 \pm 100) \cdot \varepsilon_{\text{пит}}^n, \quad (4.37)$$

де $\tau_{\text{пер}}$ – час, необхідний для 95%-ного перемішування металу в ковші, с; $\varepsilon_{\text{пит}}$ – питома потужність перемішування, Вт/т; n – показник ступеня питомої потужності, що визначається дослідним шляхом. Величина $n = -0,40$, отримана при проведенні промислових і лабораторних дослідних випробувань.

Величину питомої потужності перемішування, що враховує роботу Архімедових сил та ізотермічного розширення газу, розраховуємо по наступній формулі:

$$\varepsilon_{\text{пит}} = 6,18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{QT}{M_m} \right) \ln \left(1 + \frac{\rho g h}{P} \right), \text{кВт/т} \quad (4.38)$$

де Q – витрата інертного газу, м³/хв; T – температура, К; M_m – маса металу, т; ρ – щільність металу, кг/м³; g – прискорення сили ваги, м/с², h – висота стовпа металу, м; P – тиск газу, Па.

Як видно з рівнянь (4.37,4.38) питома потужність перемішування збільшується, а час, необхідний для гомогенізації сталі в ковші під час продувки при заданій температурі, зменшується з підвищенням витрати газу, а також зі збільшенням висоти стовпа металу. З ростом тиску газу, що надходить, збільшенням маси металу і діаметру ковша час гомогенізації збільшується. Тому більш ефективною є продувка сталі в ковшах з великим відношенням висоти до діаметру.

По експериментальним даним для умов обробки металу на агрегати ківш-під з ємністю ковшів 60, 120 і 250 тонн розраховали питому потужність перемішування. Відношення висоти до середнього діаметру для 60-тонного ковша дорівнює 1,3; для 120-тонного ковша – 1,1; і для 250-тонного – 1,35. Питома витрата інертного газу для 60-т, 120-т і 250-тонного ковшів складала 0,15 – 0,25; 0,1 – 0,2 і 0,01 – 0,08 м³/т відповідно.

Реакція десульфурзації протікає на границі розподілу метал-шлак і лімітується дифузією, тобто швидкість реакції обмежена масовіддачею сірки в об'ємі шлаку або металу. Найбільш ефективним способом підвищення швидкості реакції видалення сірки являється збільшення площі поверхні розподілу взаємодіючих фаз. Проходження бульб газу через границю розподілу метал-шлак супроводжується емульгуванням крапель металу в

шлак. Ці краплі мають малі розміри і велику питому поверхню, в результаті чого величина поверхні розподілу металу і шлаку істотно збільшується.

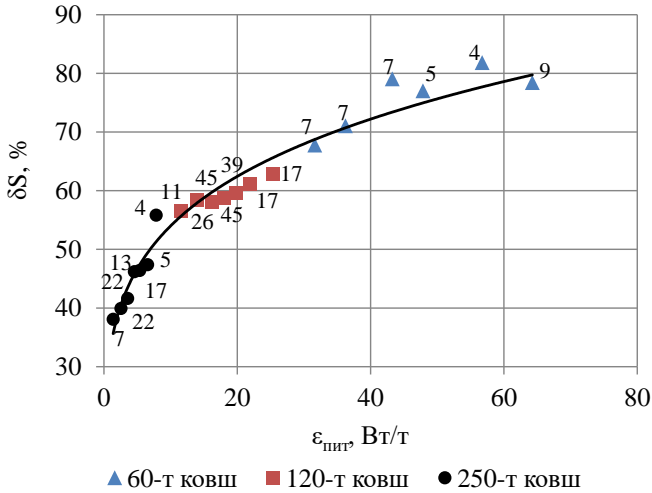


Рисунок 4.8. Залежність ступеня десульфурації від питомої потужності перемішування

Вплив потужності перемішування на ступінь десульфурації металу для ковшів різної ємності представлено на рис. 4.8. Рівняння регресії має вигляд:

$$\delta S = 33,329 \varepsilon_{\text{пнтт}}^{0,2096}, \quad R^2 = 0,9676 \quad (4.39)$$

Ступінь десульфурації росте зі збільшенням потужності перемішування у виді ступеневої функції з показником ступеня 0,2096.

Оскільки ступінь десульфурації визначалася за формулою(4.40)

$$\delta S = \frac{[S]_{\text{н}} - [S]_{\text{к}}}{[S]_{\text{н}}} \cdot 100 = 100 \left(1 - \frac{[S]_{\text{к}}}{[S]_{\text{н}}}\right), \quad \%, \quad (4.40)$$

Потужність перемішування впливає на кінцевий вміст сірки в металі, що являє собою суму рівноважної концентрації сірки і величини відхилення від рівноваги $[S]_{\text{к}} = [S]_{\text{р}} + \Delta S'_{\text{р}}$. Значення рівноважної концентрації сірки $[S]_{\text{р}}$ визначається термодинамікою процесу, тому потужність перемішування впливає на величину відхилення від рівноважної концентрації сірки (рис. 4.9). Більш інтенсивне перемішування значно підвищує поверхню розподілу фаз і приводить до збільшення коефіцієнту масовіддачі сірки, що наближає процес видалення сірки з металу до рівноважного стану.

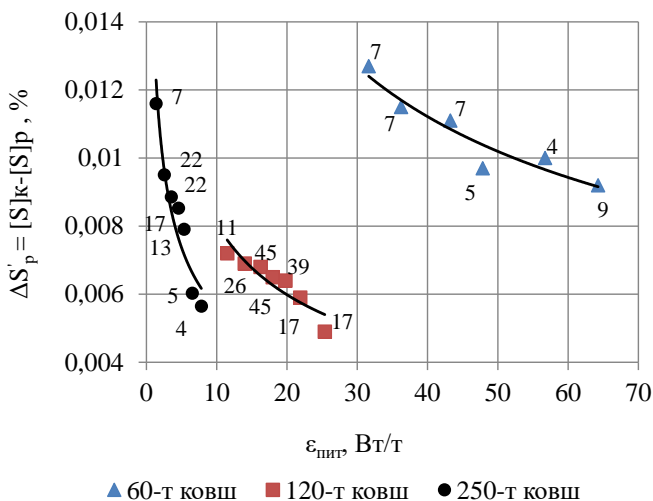


Рисунок 4.9. Вплив питомої потужності перемішування на величину відхилення процесу десульфурації від рівноваги

Залежності, представлені на малюнку 4.9, описуються наступними рівняннями регресії:

$$- 60\text{-т ковш: } \Delta S'_p = 0,0544 \varepsilon_{\text{питт}}^{-0,42}, \quad R^2 = 0,899 \quad (4.41)$$

$$- 120\text{-т ковш: } \Delta S'_p = 0,0217 \varepsilon_{\text{питт}}^{-0,43}, \quad R^2 = 0,803 \quad (4.42)$$

$$- 250\text{-т ковш: } \Delta S'_p = 0,014 \varepsilon_{\text{питт}}^{-0,40}, \quad R^2 = 0,885. \quad (4.43)$$

Зсув кривих на рис. 3.14 щодо осі абсцис пов'язаний з різною витратою аргону на продувку і конструктивними особливостями ковшів.

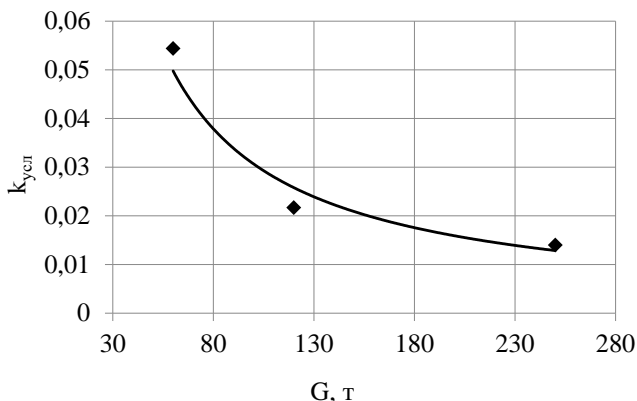
Слід зазначити, що відмінною рисою 120-т ковша являється застосування в процесі обробки силікокальцію, що наближає систему до рівноваги по сірці за рахунок підключення дії осаджуючого механізму виділення сірки.

Отримані показники ступенів у рівняннях 4.41 – 4.43 практично збігаються з показником ступеня в рівнянні (4.37), з цього витікає, що:

$$\frac{\Delta S'_p}{\tau_{\text{пер}}} \approx \text{const} = \frac{a_1 \varepsilon_{\text{питт}}^{-(0,40 \pm 0,43)}}{a_2 \varepsilon_{\text{питт}}^{-0,40}} = \frac{a_1}{a_2} \approx \text{const}, \text{ або}$$

$$\Delta S'_p = k_{\text{ум}} \cdot \tau_{\text{пер}}, \quad (4.44)$$

де $k_{\text{ум}}$ – умовний коефіцієнт пропорційності.



$$k_{ум} = 2,4095G^{-0,948}, R^2 = 0,953$$

Рисунок 4.10. Залежність коефіцієнту пропорційності від ємності ковша

Таким чином, відхилення системи від рівноваги по сірці прямопропорційне часу повного змішування. Пряма пропорційність даних величин свідчить про те, що видалення сірки з металу при обробці на АКП лімітується кінетикою процесу. Коефіцієнт пропорційності $k_{ум}$ зменшується з ростом ємності ковша (мал. 4.10), що пов'язано з гідродинамікою ванни, питомою інтенсивністю продувки і витратою газу.

При високих витратах газу в процесі продувки відбувається оголення поверхні металу в районі "аргонної плями". У випадку поганої герметичності кришки це сприяє збільшенню вмісту кисню в металі за рахунок його поглинання з повітря. Це, у свою чергу, приводить до росту активності кисню в металі і гальмуванню процесу десульфурації. Тому, при продувці металу на АКП інертним газом, інтенсивність продувки необхідно обмежувати відповідно до поведінки металу в "аргонній плямі".

Для кількісної оцінки швидкості десульфурації металу при обробці на АКП у ковшах ємністю 60, 120 і 250 тонн розраховали питому швидкість видалення сірки – $V_{S_{пит}}$, кг/м²с. Прийняли, що за один цикл циркуляції в ковші відбувається відновлення поверхні розподілу метал-шлак. Тоді питома швидкість десульфурації визначається як:

$$V_S = \frac{m_{[S]}}{F\tau_1}, \text{ кг/м}^2\text{с} \quad (4.45)$$

де $m_{[S]}$ – маса сірки, що видаляється за один цикл циркуляції, кг; F – сумарна поверхня розподілу метал-шлак; τ_1 – час одного циклу циркуляції, с.

Для оцінки реакційної поверхні враховували, що сумарна поверхня розподілу метал-шлак складається з поверхні дзеркала металу і поверхні корольків металу у шлаці. Відповідно до досліджень, при донній продувці металу в ковші інертним газом формується додаткова поверхня контакту шлаку з металевими корольками, внесеними в шлак спливаючими газовими

бульбами. Вміст корольків у шлаці складає 6,9 %, а їх середній об'ємно-поверхневий діаметр – $0,49 \cdot 10^{-3}$ м.

Для ковша ємністю 60 т рекомендована маса шлаку $M_{\text{шл}} = 3$ т (5 % від маси металу), а кількість корольків складає 6,9 % від маси шлаку, середній розмір корольків у шлаці $d_k = 0,49 \cdot 10^{-3}$ м, тоді загальну поверхню корольків на 100 кг шлаку можна визначити як:

$$\sum F_k = \frac{6\%K}{\rho_m d_k} = \frac{6 \cdot 6,9}{7000 \cdot 0,49 \cdot 10^{-3}} = 12,070 \frac{\text{м}^2}{100} \text{ кг корольків.}$$

При масі шлаку $M_{\text{шл}} = 3000$ кг загальна поверхня корольків складе:

$$F_k = 0,01 \cdot \%K \cdot M_{\text{шл}} \cdot \sum F_k = 24,985 \text{ м}^2$$

Результати розрахунків реакційної поверхні для ковшів різної ємності представлені в таблиці 4.15.

Час, необхідний для досягнення 95-% гомогенізації ванни розраховували в залежності від питомої потужності перемішування:

$$\tau_{\text{пер}}^{0,95} = 700 \cdot \varepsilon_{\text{пит}}^{-n}, \quad (4.46)$$

Таблиця 4.15 – Розрахунок реакційної поверхні

| Ємність ковша, т | 60 | 120 | 250 |
|----------------------------|--------|--------|--------|
| Діаметр ковша, d, м | 2,074 | 3,220 | 3,680 |
| $F_{\text{п}}, \text{м}^2$ | 4,052 | 9,767 | 12,757 |
| $F_k, \text{м}^2$ | 24,985 | 24,985 | 24,985 |
| $F, \text{м}^2$ | 29,037 | 34,752 | 37,742 |

Позначення в табл. 3.12: $F_{\text{п}} = 1,2 \cdot \frac{\pi d^2}{4}, \text{м}^2$, де 1,2 – коефіцієнт, що враховує хвилову поверхню ванни [132]; F_k – площа поверхні корольків, м^2 ; F – сумарна реакційна поверхня, м^2 .

Час одного циклу циркуляції розраховували з урахуванням підведення інертного газу через донні пористі вставки. У розрахунках враховували, що для 60-т ковша продувка ведеться через дві пористі вставки, для 120-т ковша і 250-т – через одну вставку.

Для ковша ємністю $G = 60$ т: діаметр ванни $D_b = 2,024$ м; висота стовпа металу $h_m = 2,8$ м; інтенсивність продувки аргонном $Q_{\text{Ар}} = 0,242 \text{ м}^3/\text{хв}$.

Продувка ведеться через дві пробки, розташовані на площі $F = 1,608 \text{ м}^2$ (вибирали в залежності від розмірів ванни). Приймаємо, що об'єм металу у ванні $V_m = \frac{\pi D_b^2}{4} \cdot h_m$, тоді час одного циклу перемішування:

$$\tau_1 = \frac{V_m}{I_m}, \quad (4.47)$$

де I_m – витрата металу через барботажну зону, $\text{м}^3/\text{с}$.

Витрата металу через барботажну зону, що утвориться при спливанні бульб газу в процесі продувки, через два сопла, розташовані на площі F (4.48):

$$I_m = (2)^{\frac{1}{3}} n_c q \left(\frac{gh_m}{w_m} \right)^{1/3}, \quad (4.48)$$

тут $n_c = 2$, кількість продувних вузлів; q – витрата газу через продувний вузол, $\text{м}^3/\text{с}$; $\bar{w}_m = (2)^{\frac{1}{3}}(\bar{w}gh_m)^{1/3}$ – середня швидкість руху металу в барботажной зоні, $\text{м}/\text{с}$; $\bar{w} = \frac{n_c q}{F}$ – середня швидкість руху газу, $\text{м}/\text{с}$; h_m – висота стовпа металу, м ; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}^2/\text{с}$.

У випадку продувки металу через одну пористу вставку (для ковшів ємністю 120-т і 60-т) витрату металу через барботажную зону розраховували за формулою(4.49):

$$I_m = \pi^2 C_D^{\frac{4}{3}} k_D^{\frac{5}{3}} \left(\frac{h_m}{D_0}\right)^{5/3} \frac{q}{32}, \quad (4.49)$$

де $C_D = 1,12$ – постійна; k_D – коефіцієнт, що враховує спосіб подачі газу (для продувки знизу через пористі вставки $k_D = 1,19$ [133]); $D_0 = k_D q^{2/5} g^{-1/5}$ – розмір бульб, що утворюються в барботажной зоні, м .

Кількість циклів – n , необхідних для 95-% гомогенізації металеві ванни:

$$n = \frac{\tau_{\text{пер}}^{0,95}}{\tau_1}. \quad (4.50)$$

Результати розрахунків часу одного циклу перемішування, а також кількості циклів представлені в таблиці 4.16.

Таблиця 4.16 – Розрахунок часу і циклів необхідних для 95-% гомогенізації розплаву

| Ємність ковша, т | 60 | 120 | 250 |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Питома витрата A_g , $\text{м}^3/\text{т}$ | 0,194 | 0,094 | 0,023 |
| Питома потужність перемішування, $\epsilon_{\text{пит}}$, $\text{Вт}/\text{т}$ | 50,692 | 18,022 | 3,935 |
| Час одного циклу, τ_1 , с | 52,35 | 54,11 | 117,49 |
| Час 95-% гомогенізації, $\tau_{\text{пер}}^{0,95}$, с | 169,940 | 254,322 | 487,846 |
| Кількість циклів, n | 3,29 | 4,71 | 4,31 |

Розраховавши масу сірки, що видаляється за один цикл циркуляції, визначили середню питому швидкість видалення сірки в процесі обробки на АКП у ковшах різної ємності. Питома швидкість десульфурації знаходиться в діапазоні $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Зі збільшенням питомої потужності перемішування спостерігається тенденція до прискорення процесу десульфурації, що, напевне пов'язано з більш інтенсивним емульгуванням крапель металу і шлаку, і відповідно, збільшенням площі контакту взаємодіючих фаз.

4.6. Спільний вплив складу шлаку та температури на показники десульфурації в АКП

Для визначення ступеня впливу основних факторів на показники процесу десульфурації в ході дисертаційної роботи були отримані моделі множинної лінійної регресії з використанням інструментів пакета аналізу в Microsoft Excel.

Як показник процесу видалення сірки використовували фактичний коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком: $L_S^\phi = (S)/[S]$. Масиви даних для 60-т і 250-т АКП розбивали на інтервали за коефіцієнтом розподілу сірки і розраховували середні значення L_S^ϕ і параметрів шлаку (табл. 4.17, 4.18). По знайденому даним отримані рівняння залежностей фактичного коефіцієнту розподілу сірки від складу шлаку. Дані представлені в таблиці 4.19.

Таблиця 4.17 – Середні значення коефіцієнтів розподілу сірки і параметрів шлаку для АКП ємністю G = 60 т

| L_S^ϕ | 30 – 39 | 40 – 49 | 50 – 59 | 60 – 79 | 80 – 120 | > 120 |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|
| L_{Scp}^ϕ | 34,81 | 46,31 | 53,81 | 70,74 | 88,58 | 132,68 |
| Кіл-ть плавок | 8 | 9 | 5 | 10 | 3 | 4 |
| (CaO), % | 56,47 | 57,89 | 59,52 | 59,19 | 59,22 | 59,77 |
| (MgO), % | 10,84 | 9,98 | 8,69 | 9,54 | 10,02 | 10,80 |
| (SiO ₂), % | 23,70 | 23,22 | 23,08 | 22,68 | 22,57 | 22,54 |
| (Al ₂ O ₃), % | 5,04 | 4,78 | 4,78 | 4,60 | 4,52 | 4,08 |
| (FeO), % | 0,75 | 0,67 | 0,73 | 0,69 | 0,56 | 0,41 |
| (MnO), % | 0,35 | 0,37 | 0,27 | 0,33 | 0,31 | 0,39 |
| (S), % | 0,75 | 0,91 | 1,01 | 1,22 | 1,37 | 1,44 |
| (FeO+MnO), % | 1,10 | 1,04 | 1,00 | 1,02 | 0,87 | 0,80 |
| $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ | 2,85 | 2,93 | 2,96 | 3,04 | 3,10 | 3,14 |
| $B1 = \frac{CaO}{SiO_2}$ | 2,39 | 2,50 | 2,58 | 2,62 | 2,65 | 2,66 |
| $B2 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ | 2,35 | 2,43 | 2,45 | 2,53 | 2,48 | 2,66 |

Таблиця 4.18 – Середні значення коефіцієнтів розподілу сірки і параметрів шлаку для АКП ємністю G = 250 т

| L_S^ϕ | 10 – 19 | 20 – 29 | 30 – 39 | 40 – 49 | 50 – 59 | 60 – 79 | 80 – 120 | > 120 |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|--------|
| L_{Scp}^ϕ | 14,54 | 25,37 | 36,16 | 46,08 | 52,97 | 68,93 | 96,3 | 146,75 |
| Кіл-ть плавок | 6 | 11 | 12 | 12 | 5 | 18 | 18 | 8 |
| (CaO), % | 45,25 | 46,93 | 48,24 | 49,63 | 49,02 | 50,19 | 51,32 | 50,94 |
| (MgO), % | 11,50 | 12,50 | 12,40 | 11,60 | 12,90 | 12,00 | 11,60 | 12,00 |
| (SiO ₂), % | 28,75 | 28,42 | 28,46 | 28,62 | 27,70 | 27,72 | 27,54 | 27,18 |
| (Al ₂ O ₃), % | 4,49 | 4,34 | 4,36 | 4,25 | 4,04 | 3,66 | 3,64 | 3,45 |
| (FeO), % | 4,54 | 2,91 | 2,53 | 2,19 | 2,20 | 1,87 | 1,44 | 1,34 |
| (MnO), % | 3,32 | 1,74 | 1,07 | 1,12 | 0,66 | 0,63 | 0,47 | 0,51 |
| (FeO+MnO), % | 7,86 | 4,65 | 3,60 | 3,32 | 2,86 | 2,50 | 1,91 | 1,85 |
| (S), % | 0,28 | 0,53 | 0,69 | 0,85 | 0,90 | 0,92 | 1,14 | 1,15 |
| $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ | 1,98 | 2,11 | 2,14 | 2,16 | 2,26 | 2,25 | 2,20 | 2,33 |
| $B1 = \frac{CaO}{SiO_2}$ | 1,58 | 1,66 | 1,70 | 1,75 | 1,79 | 1,82 | 1,87 | 1,89 |
| $B2 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ | 1,71 | 1,82 | 1,85 | 1,87 | 1,93 | 1,93 | 2,03 | 2,07 |

Таблиця 4.19 – Вплив складу шлаку і температури на фактичний коефіцієнт розподілу сірки (L_S^ϕ)

| Ємність ковша, т | 60 | 250 |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кіль-ть плавок | 39 | 90 |
| $L_S^\phi = f(\text{CaO})$ | $L_S^\phi = 17,06(\text{CaO}) - 946,71,$ $R^2 = 0,672$ | $L_S^\phi = 16,082(\text{CaO}) - 746,87,$ $R^2 = 0,743$ |
| $L_S^\phi = f(\text{MgO})$ | $L_S^\phi = 9,879(\text{MgO}) - 29,071,$ $R^2 = 0,50$ | $L_S^\phi = 20,56(\text{MgO}) - 80,339,$ $R^2 = 0,4$ |
| $L_S^\phi = f(\text{SiO}_2)$ | $L_S^\phi = -56,445(\text{SiO}_2) + 1389,4,$ $R^2 = 0,835$ | $L_S^\phi = -85,124(\text{SiO}_2) + 2510,7,$ $R^2 = 0,790$ |
| $L_S^\phi = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $L_S^\phi = -98,77(\text{Al}_2\text{O}_3) + 536,67,$ $R^2 = 0,977$ | $L_S^\phi = -103,85(\text{Al}_2\text{O}_3) + 490,02,$ $R^2 = 0,861$ |
| $L_S^\phi = f(\text{FeO})$ | $L_S^\phi = -254,88(\text{FeO}) + 235,9,$ $R^2 = 0,918,$ $0,4 < (\text{FeO}) < 0,75$ | $L_S^\phi = 227,01(\text{FeO})^{-1,874},$ $R^2 = 0,974,$ $1,3 < (\text{FeO}) < 4,5$ |
| $L_S^\phi = f(\text{MnO})$ | $L_S^\phi = 14,23(\text{MnO})^{-1,23},$ $R^2 = 0,674$ | $L_S^\phi = 47,674(\text{MnO})^{-1,048},$ $R^2 = 0,905$ |
| $L_S^\phi = f(\text{CaO}+\text{MgO})$ | $L_S^\phi = 45,247(\text{CaO}+\text{MgO}) - 3087,5,$ $R^2 = 0,949$ | $L_S^\phi = 14,878(\text{CaO}+\text{MgO}) - 870,52,$ $R^2 = 0,700$ |
| $L_S^\phi = f(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ | $L_S^\phi = -37,253(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ $+1116,8,$ $R^2 = 0,920$ | $L_S^\phi = -48,493(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) +$ $1656,9,$ $R^2 = 0,852$ |
| $L_S^\phi = f(\text{FeO}+\text{MnO})$ | $L_S^\phi = -283,36(\text{FeO}+\text{MnO}) +$ $351,29,$ $R^2 = 0,917$ | $L_S^\phi = 297,55(\text{FeO}+\text{MnO})^{-1,522},$ $R^2 = 0,963$ |
| $L_S^\phi = f(B);$ $B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ | $L_S^\phi = 318,19 B - 880,63,$ $R^2 = 0,891$ | $L_S^\phi = 329,81 B - 657,04,$ $R^2 = 0,760$ |
| $L_S^\phi = f(T)$ | $T = 1596 - 1606$ | $T = 1580 - 1590$ |

Були отримані статистичні моделі спільного впливу складу шлаку і температури (4.51, 4.52):

$$60\text{-т ковш: } L_S^\phi = - 46,237(\text{SiO}_4^{4-}) + 465,40(\text{Ca}^{2+}) + 135,896(\text{Mg}^{2+}) - 213,524(\text{AlO}_3^{3-}) - 533,0(\text{Fe}^{2+}) - 1446,71(\text{Mn}^{2+}) + 0,0169 T - 21,037; \quad R^2 = 0,370 \quad (4.51)$$

$$250\text{-т ковш: } L_S^\phi = - 53,374(\text{SiO}_4^{4-}) + 454,275(\text{Ca}^{2+}) + 196,2(\text{Mg}^{2+}) - 270,52(\text{AlO}_3^{3-}) - 628,7(\text{Fe}^{2+}) - 1897,7(\text{Mn}^{2+}) + 0,0107 T - 66,38; \quad R^2 = 0,471. \quad (4.52)$$

У рівняннях 4.51, 4.52: (SiO_4^{4-}), (Ca^{2+}), (Mg^{2+}), (AlO_3^{3-}), (Fe^{2+}), (Mn^{2+}) – йони, які містяться у шлаці, згідно іонної теорії будови шлакових розплавів М.І. Тьомкіна.

Оцінку значимості коефіцієнтів лінійної множинної регресії проводили за критерієм Стьюдента. Критичну величину критерію Стьюдента для рівня значимості $\alpha = 0,05$ із заданим числом ступенів свободи порівнювали з фактичним значенням критерію Стьюдента для кожного коефіцієнта регресії.

Аналізуючи рівняння множинної кореляції (4.51, 4.52), визначили, що значимість коефіцієнтів кореляції розташовується в наступній послідовності:

- для умов обробки на АКП ємністю 60 т: (Ca^{2+}), (SiO_4^{4-}), (Mg^{2+}), (Fe^{2+}), (Mn^{2+}), (AlO_3^{3-}), температура.

- для умов обробки на АКП ємністю 250 т: (SiO_4^{4-}), (Ca^{2+}), (Fe^{2+}), (Mn^{2+}), (Mg^{2+}), (AlO_3^{3-}), температура.

Вплив температури при протіканні процесу десульфурації по двох механізмах має подвійний характер, тому що з однієї сторони температура впливає на фізичні властивості шлаку – при підвищенні температури – шлак стає більш рідкорухомим, що позитивно позначається на процесі масообміну. І з іншого боку, з точки зору термодинаміки, при протіканні процесу десульфурації по "дифузійному механізму" підвищення температури позитивно впливає на процес видалення сірки з металу. Але при збільшенні частки "осаджуючого механізму" (введення SiCa) ріст температури небажаний, тому що реакція взаємодії сірки з кальцієм екзотермічна.

У досліджуваному інтервалі температур коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком L_S^ϕ мало залежить від температури.

Основність шлаку можна представити виходячи з наступних виразів:

$$1) B = \frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2}; 2) B_1 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}; 3) B_2 = \frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Для кожного виразу були отримані статистичні моделі спільного впливу основності (B , B_1 , B_2) окисленості (FeO) та температури (T) на фактичний коефіцієнт розподілу сірки для 60-т і 250-т сталерозливних ковшів АКП. Розрахункові значення коефіцієнту розподілу сірки між металом і шлаком порівнювали з фактичним. Найбільшу відповідність теоретичних даних із практичними одержали з використанням виразу основності $B = \frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2}$ (4.53, 4.54).

$$60\text{-т ковш: } L_S^\phi = 47,066 B - 22,871(\text{FeO}) + 0,0197 T + 92,447, \quad (4.53)$$

$$R^2 = 0,286;$$

$$250\text{-т ковш: } L_S^\phi = 59,889 B - 13,054(\text{FeO}) + 0,0436 T + 30,984, \quad (4.54)$$

$$R^2 = 0,300;$$

Дано оцінку достовірності статистичних моделей шляхом порівняння величини коефіцієнтів розподілу сірки, які отримані за рівняннями (4.51 – 4.52) із практичними даними. Для оцінки достовірності брали середні

значення по масиву даних складу шлаку і температури для АКП із різною ємністю ковшів –60-т і 250-т. Проведено перерахунок складу шлаку на іонні частки у відповідності до іонної теорії будови шлаків.

Таблиця 4.20 – Перевірка достовірності статистичних моделей спільного впливу складу шлаку і температури на коефіцієнт розподілу сірки

| Параметри шлаку і температура | | L_S^ϕ (4.51), (4.52) | L_S^ϕ (4.53), (4.54) | $L_{S_{np}}^\phi$ |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| G = 60 т | 58,4(CaO), 23,14(SiO ₂), 9,91(MgO), 4,77(Al ₂ O ₃), 0,65(FeO), 0,34(MnO), % | 63,74 | 63,15 | 63,29 |
| | B = 2,95 | | | |
| | T = 1605 °C | | | |
| G = 250 т | 49,35(CaO), 28,34(SiO ₂), 11,97(MgO), 4,07(Al ₂ O ₃), 2,19(FeO), 1,03(MnO), % | 65,07 | 62,65 | 64,07 |
| | B = 2,16 | | | |
| | T = 1585 °C | | | |

За результатами аналізу (табл. 4.20) отримана гарна відповідність теоретичних і виробничих даних.

В ході проведених досліджень визначені основні режими обробки металу в АКП при яких забезпечується високий ступінь десульфуратії металу. Рекомендований склад шлаку, температура та інтенсивності продувки наведені в таблиці 4.21.

Рекомендований час обробки металу для ковшів різної ємності визначався з урахуванням часу, необхідного для гомогенізації металевої ванни, усереднення хімічного складу, температури, а також повноти протікання процесів десульфуратії по двох механізмах.

Таблиця 4.21 – Рекомендації щодо режимів обробки металу на АКП

| T, °C | Хімічний склад шлаку, % | | | | | | Основність $B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------|
| | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | |
| 1600 – 1620 | 18,5 – 20,5 | 56,5 – 60,5 | 7,5 – 10,0 | 3,2 – 3,9 | 0,2 – 0,5 | 0,1 – 0,4 | 2,65 – 2,95 |
| Технологічні параметри обробки | | | | | | | |
| Ємність ковша, т | Час обробки, хв | Інтенсивність продувки Ar, м ³ /хв | | Витрата Ar, м ³ /т | | | |
| 60 | 30 – 45 | 0,245 – 0,345 | | 0,20 – 0,30 | | | |
| 120 | 35 – 50 | 0,270 – 0,370 | | 0,135 – 0,185 | | | |
| 250 | 45 – 60 | 0,350 – 0,450 | | 0,080 – 0,110 | | | |

4.7. Розробка технології комплексної десульфурзації металу на АКП із використанням ТШС та силікокальцієвого дроту

У світовій металургійній практиці при позапічній обробці сталі активно застосовуються порошкові дроти з різними наповнювачами для впливу на фізико-хімічний стан розплаву. Технологія позапічної обробки металургійних розплавів порошковими дротами вигідно відрізняється від інших способів низьким рівнем капітальних та експлуатаційних затрат, простотою та надійністю ведення процесу, стабільністю отриманих результатів, істотною економією дорогих реагентів, значно меншими газопилевиділеннями, можливістю проведення обробки в ковшах будь-якої ємності.

Застосування кальціймістячих дротів дозволяє одержувати якісні сталі з низьким вмістом сірки. Кальцій відноситься до сильних десульфураторів, він утворює сульфіди, що нерозчинні у металі і добре асимілюються шлаком. Силікокальцій СК30 одержав найбільш широке поширення в чорній металургії як наповнювач порошкового дроту. Інтервал температури плавлення СК30 складає 1100–1200 °С. Основна складова силікокальцію – CaSi_2 являється нестійким з'єднанням, що плавиться при температурі 1033 °С.

Проведені дослідження та розроблена технологія десульфурзації металу в умовах обробки на агрегаті ківш-піч, що дозволяє гарантовано одержувати в готовому металі низькі та наднизькі концентрації $[\text{S}]$, незалежно від початкового вмісту сірки. Технологія передбачає позапічну обробку металу на агрегаті ківш-піч шлакоутворюючою сумішшю (вапно + плавиковий шпат) та порошковим дротом з наповненням силікокальцієм – СК30. Застосування силікокальцієвого дроту підвищує інтенсивність десульфурзації розплаву та надійність отримання в металі низького вмісту сірки.

Для розрахунку ступеня використання кальцію на десульфурзацію при обробці силікокальцієвим дротом проведений аналіз 48 плавов колісної марки сталі та розрахована кількість кальцію, що вноситься силікокальцієм – СК30 та кількість сірки (ΔS_{SiCa}), яка видаляється з його допомогою, з урахуванням того, що більша частина сірки видаляється рафінуючим шлаком (4.55):

$$\Delta S_{\text{SiCa}} = \Delta S - \Delta S_{\text{шл}} \quad (4.55)$$

де $\Delta S = [\text{S}]_{\text{п}} - [\text{S}]_{\text{к}}$ – кількість видаленої сірки за весь час обробки на АКП, %; $\Delta S_{\text{шл}}$ – кількість сірки у шлаці, що видаляється за допомогою дифузії (дифузійний механізм) (до введення силікокальцію), %.

Кількість сірки, що видаляється за допомогою рафінуючого шлаку ($\Delta S_{\text{шл}}$) визначається як:

$$\Delta S_{\text{шл}} = (\text{S}) \cdot M_{\text{шл}} \cdot 0,01, \quad (4.56)$$

де $M_{\text{шл}}$ – маса шлаку, % від маси сталі.

Побудовано графік залежності кількості видаленої сірки від витрат кальцію (рис 4.11).

Залежність описується рівнянням регресії (4.57):

$$\Delta S_{\text{SiCa}} = 0,3359 M_{\text{Ca}} - 0,0069, \quad R^2 = 0,7188, \quad (4.57)$$

де ΔS_{SiCa} – кількість видаленої сірки за допомогою SiCa , %; M_{Ca} – маса кальцію, що вноситься силікокальцієм, %.

Кальцій взаємодіє із сіркою по реакції (4.58):



Тому, згідно стехіометричних коефіцієнтів реакції взаємодії кальцію із сіркою (4.58), та рівнянню регресії (4.57) ступінь використання кальцію для десульфуратції складає:

$$\delta \text{Ca} = \frac{0,3359}{0,8} \cdot 100 = 41,99\%, \quad (4.59)$$

де δCa – ступінь використання кальцію для десульфуратції, %.

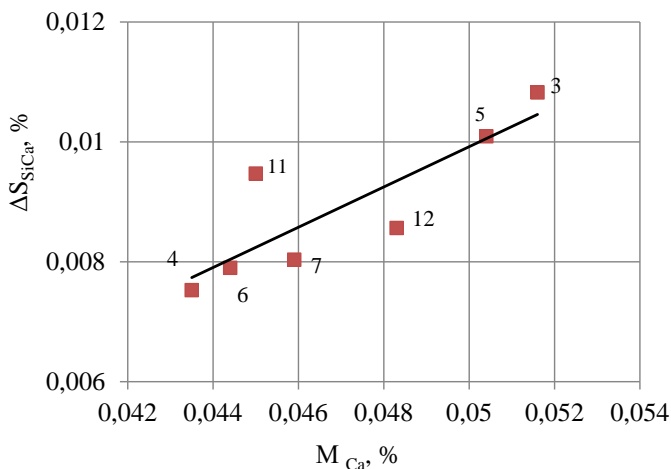


Рисунок 4.11. Зміна кількості видаленої сірки при використанні силікокальцію

Враховуючи те, що в процесі обробки металу на ковші-печі наводиться рафінуючий шлак, і частина сірки видаляється з його допомогою, виконаний розрахунок витрат силікокальцієвого дроту марки СК30, введення якого забезпечує одержання в готовому металі $\leq 0,010$ % [S]. Приймаємо, що кінцевий вміст сірки в металі $[\text{S}]_к = 0,010$ %, тоді кількість сірки, яку необхідно видалити знаходимо за формулою (4.60):

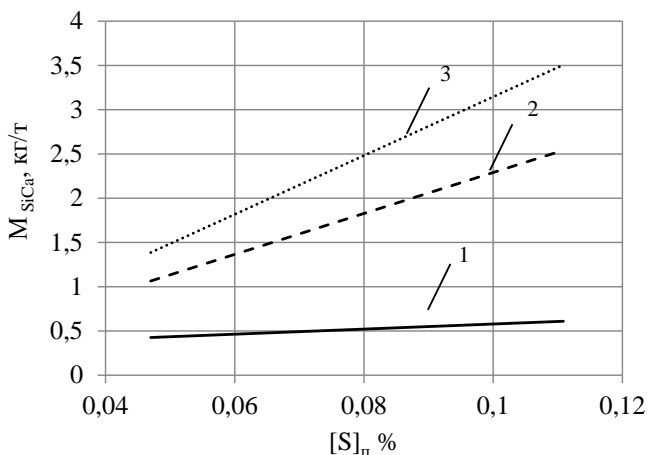
$$\Delta S = ([\text{S}]_п - [\text{S}]_к) \cdot M_m \cdot 0,01, \quad (4.60)$$

де M_m – маса металу, кг.

Витрата силікокальцієвого дроту (M_{SiCa}) з урахуванням ступеня засвоєння кальцію:

$$M_{\text{SiCa}} = \frac{(\Delta S - \Delta S_1) \cdot 0,8}{0,4199 \cdot M_m \cdot 0,3}, \text{ кг/т} \quad (4.61)$$

Спираючись на виконані розрахунки, запропоновані залежності витрат силікокальцієвого дроту від початкового вмісту сірки в металі при різній кількості рафінуючого шлаку (рис. 4.12).



1 – $M_{\text{шл}} = 3\%$; 2 – $M_{\text{шл}} = 2\%$; 3 – $M_{\text{шл}} = 1,5\%$

Рис. 4.12. Залежність витрат силікокальцієвого дроту від початкового вмісту сірки та кількості шлаку

Представлені на рис. 4.12 залежності описуються наступними рівняннями (табл. 4.22).

Таблиця 4.22 – Витрата силікокальцієвого дроту

| Кількість шлаку, $M_{\text{шл}}$, % від маси металу в ковші | Емпірична залежність |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $M_{\text{шл}} \leq 1,5\%$ | $M_{\text{SiCa}} = 33,199[S]_{\text{n}} - 0,1743$ |
| $1,5\% < M_{\text{шл}} \leq 2\%$ | $M_{\text{SiCa}} = 23,121[S]_{\text{n}} - 0,0219$ |
| $2\% < M_{\text{шл}} \leq 3\%$ | $M_{\text{SiCa}} = 2,873[S]_{\text{n}} + 0,2912$ |

Позначення в таблиці 4.1. M_{SiCa} – витрата силікокальцієвого дроту, кг/т;

$[S]_{\text{n}}$ – початковий вміст сірки перед обробкою, %;

$M_{\text{шл}}$ – маса шлаку, % від маси металу.

4.8. Дослідно-промислові випробування запропонованої технології позапічної десульфурзації сталі за розробленою технологією

Проведені випробування технології десульфурзації металу зі спільним використанням ТШС та силікокальцієвого дроту в агрегаті ківш-піч. Пропонована технологія була випробувана на 11 дослідних плавках (оброблено 658 т сталі) на заводі "Дніпроспецсталь" та на 28 дослідних плавках (оброблено 812 т сталі) на заводі «Adria Celik». У якості десульфураторів використовувалася рафінуюча суміш яка містила вапно та плавиковий шпат і силікокальцієвий дріт марки – СК30, витрата якого залежала від початкового вмісту сірки в металі до обробки і кількості рафіную чою шлаку.

Відповідно до технологічної схеми на заводі "Дніпроспецсталь", метал виплавляли в дуговій сталеплавильній печі (ДСП) ємністю 60 тонн,

випускали в сталерозливний ківш. Потім метал оброблявся на агрегаті ківш-піч. На АКП проводили розкислення металу відповідно до заданої марки сталі, наведення шлаку присадками шлакоутворюючих матеріалів, продувку аргонем через дві пробки, нагрівання сталі до заданої температури, десульфуріацію сталі та коректування її хімічного складу.

На початку обробки усереднення сталі по температурі та хімічному складу велося при інтенсивній продувці аргонем (0,35 м³/хв) на протязі 5 – 8 хвилин. Подальша обробка здійснювалася з витратою аргону 0,20 – 0,30 м³/хв, який забезпечував мінімальне оголення дзеркала металу в районі «продувної плями». Наведення рафінуючого шлаку проводили присадкою вапна і плавикового шпату в кількості 10 – 12 кг/т і 1 – 3 кг/т відповідно з моменту початку продувки нейтральним газом на АКП. Перша проба металу для визначення хімічного складу і температури відбиралася не раніше, ніж через 3 хвилини після початку обробки. Після наведення рафінуючого шлаку, проводилося коректування хімічного складу металу відповідно до заданої марки сталі та введення силікокальцієвого дроту за допомогою трайбапарату. Розрахунок кількості силікокальцієвого дроту в залежності від маси рафінуючого шлаку та його частки від маси металу здійснювали по емпіричним рівнянням, отриманим при обробці результатів роботи АКП (табл. 4.22).

Таблиця 4.23 – Результати обробки сталі за технологією комплексної десульфуріації в агрегаті ківш-піч* («Дніпроспецсталь»)

| Хімічний склад, % та температура сталі | | | | | | |
|----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| [C] | [Mn] | [S] _п | [Cr] | Ступінь десульфуріації сталі, % | | |
| <u>0,99 – 1,03</u> 1,02 | <u>0,24 – 0,39</u> 0,32 | <u>0,026 – 0,061</u> 0,044 | <u>1,36 – 1,53</u> 1,45 | $\frac{[S]_п - [S]_к}{[S]_п} \cdot 100$ | | |
| [Si] | [P] | [S] _к | T, °C | 77,2 – 83,3 | | |
| <u>0,18 – 0,29</u> 0,24 | <u>< 0,02</u> 0,011 | <u>0,0037 – 0,0081</u> 0,0059 | <u>1610 – 1640</u> 1625 | 80,25 | | |
| Хімічний склад шлаку, % | | | | | | Основність |
| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | B** |
| <u>19,5 – 21,6</u> 20,55 | <u>58,3 – 61,7</u> 60,0 | <u>8,1 – 11,7</u> 9,9 | <u>4,9 – 5,4</u> 5,15 | <u>0,22 – 0,59</u> 0,41 | <u>0,11 – 0,31</u> 0,42 | <u>2,31 – 2,79</u> 2,55 |
| Параметри обробки | | | | | | |
| Час обробки, хв | Витрата Ar, м ³ /т | | Витрата вапна, кг/т | Кількість шлаку, % від маси металу | | |
| <u>43 – 59</u> 51,0 | <u>0,22 – 0,29</u> 0,255 | | <u>9,1 – 12,3</u> 10,7 | <u>2,5 – 3,3</u> 2,9 | | |
| Маса плавки, т | Інтенсивність, м ³ /мин | | Витрата плавикового шпату, кг/т | Витрата дроту СК-30, кг/т | | |
| <u>60 – 62</u> 61 | <u>0,245 – 0,343</u> 0,294 | | <u>2,1 – 2,7</u> 2,4 | <u>0,367 – 0,466</u> 0,417 | | |

Позначення в таблицях 4.23, 4.24:

*- у чисельнику приведені діапазони значень, у знаменнику – середнє значення;

** - $B = (CaO) + (MgO) / (SiO_2) + (Al_2O_3)$

Під час присадки матеріалів у ківш витрата аргону складала 0,20 – 0,25 м³/т, час продувки з зазначеною витратою 5 –7 хвилин. Через 5 – 10 хвилин після присадки феросплавів та вуглецьмістячих матеріалів відбирали другу пробу металу. Остаточне коректування по вмісту вуглецю, кремнію та марганцю проводили не пізніше, ніж за 5 хвилин до закінчення доведення сталі. Останній замір температури та хімічного складу металу проводився безпосередньо перед віддачею сталерозливного ковша на розливку.

На заводі «Adria Celik» метал виплавляли в ДСП ємністю 30 т і обробляли в АКП, в якому продувка аргонем велася через одну пористу вставку, встановлену у днищі ковша.

По закінченню обробки на АКП відбиралися проби металу та шлаку для хімічного аналізу. Технологічні параметри обробки металу в АКП і отримані результати для 60-тонного ковша (ПАТ "Електromеталургійний завод "Дніпроспецсталь") і 30-тонного ковша (завод «Adria Celik») представлені в таблицях 4.23. і 4.24., відповідно.

Таблиця 4.3 – Результати обробки сталі за технологією комплексної десульфурзації в агрегаті ківш-піч* («Adria Celik»)

| Хімічний склад, % та температура сталі | | | | | | |
|----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| [C] | [Mn] | [S] _н | [Al] | Ступінь десульфурзації сталі, % | | |
| <u>0,30 – 0,35</u> 0,37 | <u>0,57 – 0,83</u> 0,7 | <u>0,023 – 0,080</u> 0,063 | <u>0,0067 – 0,009</u> 0,0079 | $\frac{[S]_н - [S]_к}{[S]_н} \cdot 100$ | | |
| [Si] | [P] | [S] _к | T, °C | $\frac{80,2 - 88,1}{84,15}$ | | |
| <u>0,20 – 0,31</u> 0,26 | <u>< 0,02</u> 0,010 | <u>0,004 – 0,009</u> 0,0065 | <u>1580 – 1640</u> 1610 | | | |
| Хімічний склад шлаку, % | | | | | | Основність |
| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | B** |
| <u>18,5 – 22,7</u> 20,6 | <u>56,2 – 64,3</u> 60,25 | <u>7,4 – 11,2</u> 9,3 | <u>3,2 – 4,67</u> 3,94 | <u>0,2 – 0,67</u> 0,44 | <u>0,08 – 0,42</u> 0,25 | <u>2,45 – 2,82</u> 2,64 |
| Параметри обробки | | | | | | |
| Час обробки, хв | Витрата Ar, м ³ /т | | Витрата вапна, кг/т | Кількість шлаку, % від маси металу | | |
| <u>32 – 43</u> 37,50 | <u>0,101 – 0,161</u> 0,131 | | <u>8,9 – 11,3</u> 10,1 | <u>1,9 – 2,7</u> 2,3 | | |
| Маса плавки, т | Інтенсивність, м ³ /хв | | Витрата плавикового шпату, кг/т | Витрата дроту СК-30, кг/т | | |
| <u>27 – 32</u> 29,5 | <u>0,085 – 0,12</u> 0,103 | | <u>1,1 – 2,3</u> 1,7 | <u>0,357 – 0,521</u> 0,439 | | |

Технологія комплексної десульфурзації сталі на АКП на дослідних плавках показала досить надійні та стабільні результати. Дані промислово-дослідних плавок підтверджують гіпотезу наявності дифузійного та осаджуючого механізмів у загальному процесі десульфурзації. Вперше

шляхом регулювання співвідношення дифузійного та осаджуючого механізмів десульфурації отримані низькі концентрації сірки в металі. Запропонована технологія видалення сірки може бути рекомендована для позапічної обробки сталі на АКП з метою глибокої десульфурації.

4.9. Якість металу, обробленого сумішами на основі вапна

Проведено дослідження макроструктури слябової заготовки з вуглецевої конвертерної сталі /типу Ст.3/ з вмістом сірки 0,005-0,006%, обробленої порошкоподібним десульфуратором на основі вапна. Встановили, що бальні показники для дослідного металу литого на щабель нижче в порівнянні зі звичайною сталлю.

На рис. 4.13-4.16 представлені результати виконаних досліджень щодо визначення механічних властивостей сталі.

Металографічним способом досліджено забрудненість неметалевими включеннями готового прокату. Показано, що в дослідному металі забрудненість у середньому не менш ніж на I бал нижче за забруднення металу порівняльних плавок.

Високі фізико-механічні властивості дослідної сталі є результатом забезпечення високої чистоти сталі за сіркою, неметалевими включеннями та низькозернистою її структурою (дійсне зерно №10-13 проти №6-8 у звичайній сталі).

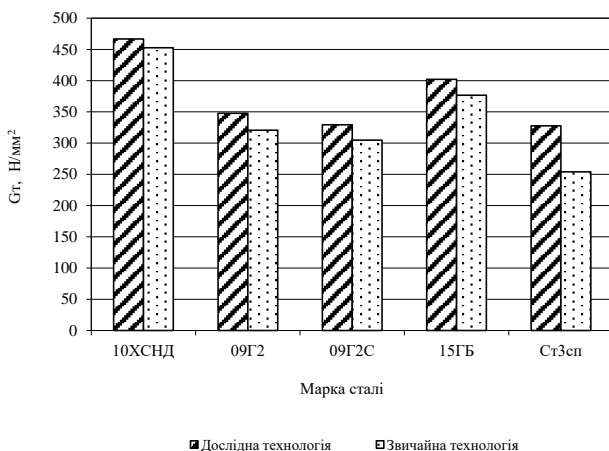


Рисунок 4.13. Зміна межі міцності в дослідному та звичайному металі

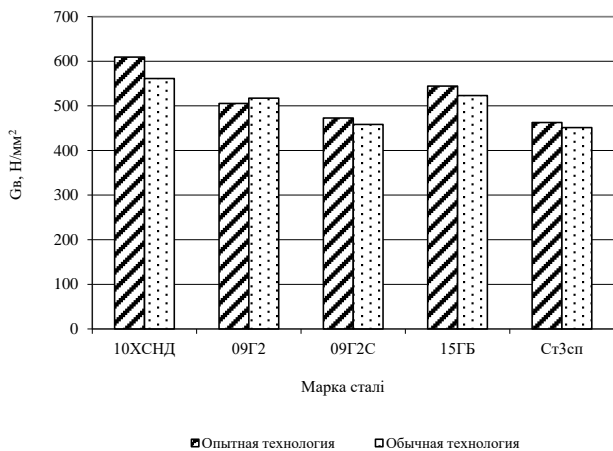


Рисунок 4.14. Зміна межі плинності в дослідному та звичайному метали

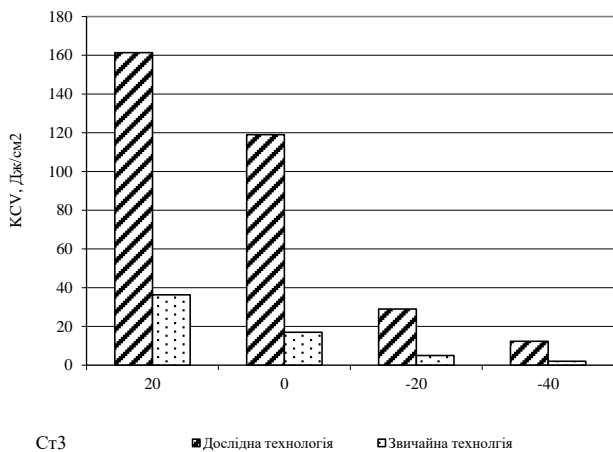


Рисунок 4.15. Зміна КСУ у сталі Ст3сп виплавленої за дослідною та звичайною технологією

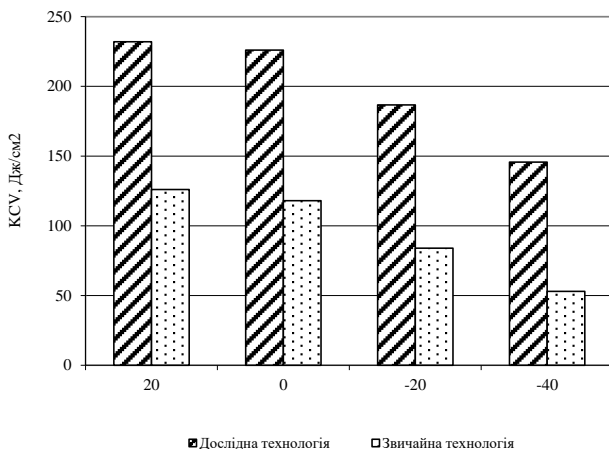


Рисунок 4.16. Зміна KCV у сталі 09Г2С виплавленої за дослідною та звичайною технологією

Результати досліджень якості низькосірчастого металу, виплавленого за розробленою технологією, показали можливість досягнення високих параметрів якості сталі при використанні ресурсозберігаючих технологій.

Висновки по розділу

У промислових умовах комбінату «Азовсталь» випробувані три варіанти підготовки порошкоподібних рафінуючих сумішей для інжекційної обробки металу: підготовка суміші, на основі дрібнокристалічного вапна, виробництва Полтавського ГЗК, з добавкою просушеного меленого плавикового шпату, у лопатому змішувачі; спільний помел свіжообпаленого шматкового вапна, виробництва вапняно-випалювального цеху к-та «Азовсталь», та кускового плавикового шпату з добавками поверхнево-активних речовин (ПАР) та без ПАР на кульовому млині; помел на кульовому млині спеціально підготовленої сплавленої суміші системи $\text{CaO-AL}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.

Виконано дослідно-промислові дослідження інжекційної обробки сталі на ділянці позапічної обробки комбінату «Азовсталь». Витрата порошкоподібних рафінуючих сумішей становила від 0,38 до 3,57 кг/т при темпі подачі 80-120 кг/хв, ступінь десульфуратії металу становила від 36 до 65%.

За результатами випробування в дослідно-промислових умовах елементів комплексної технології отримання низькосірчастої конвертерної сталі визначено оптимальні технологічні параметри її етапів та розроблено основні положення технології позапічної обробки металу з використанням недорогих недефіцитних матеріалів (порошкоподібне та кускове вапно, плавиковий шпат, шлаки вторинного виробництва виробництв і т.д.)

На підставі отриманих експериментальних даних при обробці металу в АКП було проаналізовано вплив основних технологічних параметрів на результати процесу десульфурації. У якості показників десульфурації були розглянуті: ступінь десульфурації, кількість видаленої сірки, кінцевий вміст сірки в металі та швидкість десульфурації. Визначено, що найбільший вплив на показники процесу видалення сірки має початковий вміст сірки, що є обґрунтуванням для поділу масивів на групи по $[S]_0$. Для забезпечення високого ступеня десульфурації необхідними умовами являються достатня кількість рафінуючого шлаку – 2 – 3 % від маси металу, інтенсивне перемішування металу і шлаку та збільшення поверхні контакту взаємодіючих фаз.

Дано оцінку впливу технологічних факторів на ступінь видалення сірки. У ході проведених досліджень отримані статистичні моделі, що характеризують процес десульфурації на агрегаті ківш-піч. Визначено оптимальні параметри обробки металу на АКП: склад металу та шлаку, температуру, витрату шлакоутворюючих матеріалів і режими продувки.

Визначено, що для малозалізистих шлаків АКП найбільш раціональною являється методика розрахунку рівноважного вмісту сірки на основі іонної теорії будови рідких шлаків.

Відповідно до отриманих результатів по рівновазі сірки в роботі виконано аналіз впливу основних технологічних факторів на відхилення системи від рівноваги. Відповідно до проведених обчислень, рівноважна концентрація сірки $[S]_p$ знаходиться на рівні 0,002 – 0,006 % і змінюється у вузьких межах. Величина відхилення від рівноваги в першу чергу визначається кінетикою процесу і величиною реакційної поверхні. При протіканні процесу десульфурації за двома механізмами спостерігається наближення системи до рівноваги по сірці за рахунок підключення дії «осаджуючого механізму». Також розглянутий вплив кінетичних факторів та кількості шлаку на ступінь наближення системи до рівноваги. Визначено, що кількісний вплив маси шлаку на відхилення системи від рівноваги менш сильний, ніж вплив так званих "інтенсивних факторів", обумовлених кінетикою процесу.

Отримано математичну модель, що показує вплив потужності перемішування на ступінь десульфурації в умовах обробки металу в АКП із різною ємністю сталерозливних ковшів. Визначено, що ступінь десульфурації росте зі збільшенням потужності перемішування у вигляді ступеневої функції з показником ступеня $n = 0,2$.

Отримано математичні моделі спільного впливу складу шлаку і температури на показники десульфурації металу в агрегаті ківш-піч. Визначені основні параметри обробки металу на АКП для забезпечення високого ступеню десульфурації.

Розроблена технологія десульфурації сталі в АКП дозволяє гарантовано одержувати в готовому металі низькі та наднизькі концентрації сірки незалежно від її початкового вмісту, що позитивно

впливає на якість металу і поліпшує умови необхідні для безперервного розливання на МБЛЗ.

Результати досліджень якості низькосірчастого металу, виплавленого за розробленою технологією, показали можливості досягнення високих параметрів якості сталі при використанні ресурсозберігаючих технологій позапічної обробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ren, Q.; Yang, W.; Cheng, L.; Hu, Z.; Zhang, L. Effect of calcium treatment on magnetic properties of non-oriented electrical steels. *J. Magn. Mater.* 2020, 494.
2. Tanaka, Y.; Pahlevani, F.; Kitamura, S.; Privat, K.; Sahajwalla, V. Behaviour of Sulphide and Non-alumina-Based Oxide Inclusions in Ca-Treated High-Carbon Steel. *Metall. Mater. Trans B* 2020, 51, 1384–1394.
3. Zheng, H.; Guo, S.; Qiao, M.; Qin, L.; Zou, X.; Ren, Z. Study on the modification of inclusions by Ca treatment in GCr18Mo bearing steel. *Adv. Manuf.* 2019, 7, 438–447.
4. Д.А. Дюдкин, С.Ю. Бать, С.Е. Грінберг. Виробництво сталі в агрегаті ківш-піч : Донецьк: ООО «Юго-восток, Лтд», 2003. 300 с.
5. В.О. Шаповалов, Ф. К. Біктагіров, В. Г. Могилатенко. Позапічне оброблення сталі: способи, процеси, технології: за ред. акад. І. В. Кривцуна; НАН України, Ін-т електрозваювання ім. Є. О. Патона: Київ: Хімджест, 2023. 359 с.
6. Вдосконалення технології обробки сталі в агрегаті ківш-піч на основі зміни співвідношення осаджуючого та дифузійного процесів видалення сірки: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.02. Журавльова Світлана Валеріївна; Нац. металург. акад. України. Дніпропетровськ, 2014. 22 с.
7. О. С. Воденнікова, П. В. Головков. Сучасний досвід десульфурації сталі. *Металознавство та оброб. Металів*, 2021. 27. № 4. С. 33-44.
8. А. П. Шевченко, О. Є. Меркулов, В. Г. Кисляков, Б. В. Двоскін, І. О. Маначин. Зміна складу ковшового шлаку та вмісту сірки в чавуні від доменних печей до конвертерів. *Метал та лиття України*, 2022. 30. № 3. С. 21-27.
9. Стоянов О.М. Розробка та освоєння технології інжекційної обробки сталі твердими шлакоутворюючими сумішами : Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.02; Нац. металург. акад. України. Д., 2007. 19 с.
10. Jiang Zhouhua, Zhang Heyan, Zhan Dong-ping and al. Визначення параметрів процесу рафінування сталі з ультранизьким вмістом сірки у ковші-печі. *J. Northeast Univ. Natur. Sci.*, 2002. 23. №10. P. 952 – 955.
11. Jonas, A. Heating and electromagnetic stirring in a ladle furnace: A simulation model. *Alexis Jonas, Jonsson Par, Jonsson Lage // ISIJ Int*, 2000. 40. №11. P. 1098 – 1104.
12. С.В. Журавлева, Ю.С. Паниотов, В.С. Мамешин, Fumitaka Tsukihashi. Вплив основних технологічних чинників на відхилення системи від рівноваги у процесі десульфурації металу на агрегаті ківш-піч. *Теорія і практика металургії*, 2013. № 5-6. С. 35 – 39.
13. Yang, G.; Wang, X.; Huang, F.; Yang, D.; Wei, P.; Hao, X. Influence of Calcium Addition on Inclusions in LCAK Steel with Ultralow Sulfur Content. *Process metallurgy and materials processing science. Metall. Mater. Trans B* 2015, 46, 145–154.

Наукове видання

**Журавльова С.В., Стоянов О.М., Нізяєв К.Г., Малій Х.В.,
Синегін Є.В., Мамешин В.С.**

ТЕХНОЛОГІЇ ПОЗАПІЧНОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ

Монографія

Підписано до друку 01.04.2024. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний
Умовн. друк. арк. 8,95. Обл. вид. арк. 3,75. Зам. № 1392.
Наклад 50 прим.

Видавець «ФОП Середняк Т.К.», 49000, Дніпро, 18, а/с 1212
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 4379 від 02.08.2012.
Ідентифікатор видавця в системі ISBN 8139
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (096)-308-00-38, (056)-798-04-00
E-mail: 7980400@gmail.com

Віддруковано на базі поліграфічно-видавничого центру «Кавун»
49000, Дніпро, 18, а/с 1212
тел. (066)-55-312-55, (056)-798-22-47
E-mail: arbuz.in.ua@gmail.com
www.arbuz.in.ua