

## Влияние состава жидких рафинировочных шлаков на эффективность внепечной десульфурации конвертерной стали

Показано рафинирующее влияние синтезированных шлаков на основе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с добавками  $\text{CaF}_2$  при производстве конвертерной трубной стали 10Г2ФБ. Установлено уменьшение сульфидной емкости шлака в 3 раза с увеличением в нем концентрации кремнезема с 10 до 15 % и снижение фактического межфазного коэффициента распределения серы между металлом и шлаком в 2 раза при увеличении оксида железа в шлаке от 1,5 до 8 %. Предложены рекомендации по повышению эффективности рафинирования стали с помощью внепечной обработки активными шлаковыми расплавами.

**Ключевые слова:** сталь, состав, рафинировочный шлак, десульфурация, шлаковая фаза, коэффициент распределения серы, сульфидная емкость шлака, активность иона кислорода

При производстве качественных конвертерных сталей ответственного назначения одной из задач является достижение в металле заданных пониженных концентраций вредных примесей, в первую очередь серы. Поэтому разрабатываемая технология получения таких сталей должна предусматривать технологические приемы эффективной борьбы с серой.

В литературе эффективность десульфурации металла при рафинировании обработкой добавочными материалами связывают с кислородными потенциалами металлической и шлаковой фаз, формированием основных шлаков и характеризуют термодинамическим или фактическим коэффициентом распределения серы между фазами  $L_S$ , сульфидной емкостью шлака  $C_{(S)}$ , связанных между собой известной зависимостью

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = C_{(S)} / \alpha_{\{O_2\}}, \quad (1)$$

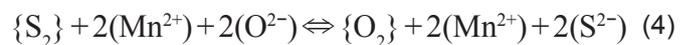
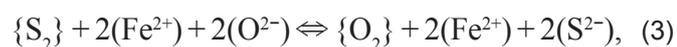
а также степенью десульфурации стали  $\eta_S$ :

$$\eta_S = \frac{[S]_H - [S]_K}{[S]_H} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $(S)$  и  $[S]$  – содержание серы в шлаке и металле соответственно;  $\alpha_{\{O_2\}}$  – активность кислорода в металле;  $[S]_H$  и  $[S]_K$  – исходное и конечное содержание серы в металле соответственно.

Из (1) следует, что эффективность десульфурации стали при внепечном рафинировании зависит от свойств шлака и металла. Так, процесс перехода серы из металлической в шлаковую фазу интенсифицируется при увеличении сульфидной емкости наведенного активного шлака  $C_{(S)}$  и снижении активности кислорода в металле  $\alpha_{\{O_2\}}$ .

Предположим, что в шлаке происходят реакции обменного типа



и т. д.

Константу равновесия  $K_S$  каждой из этих реакций можно представить в виде

$$K_S = \frac{\alpha_{\{S^{2-}\}}^2 P_{\{O_2\}}}{\alpha_{\{O^{2-}\}}^2 P_{\{S_2\}}}. \quad (5)$$

Активность ионов серы в шлаковом расплаве  $\alpha_{\{S^{2-}\}}$  в зависимости от содержания серы в шлаке  $(S)$  определяется из выражения

$$\alpha_{\{S^{2-}\}} = f_{S^{2-}} \cdot (S), \quad (6)$$

где  $f_{S^{2-}}$  – коэффициент активности серы в шлаковой фазе.

Подставляя выражение (6) в уравнение (5), получим следующую зависимость для константы равновесия реакций  $K_S$

$$K_S = \frac{f_{S^{2-}}^2 \cdot (S)^2 P_{\{O_2\}}}{\alpha_{\{O^{2-}\}}^2 P_{\{S_2\}}}. \quad (7)$$

Учитывая, что сульфидная емкость  $C_{(S)}$  по определению

$$C_{(S)} = (S) \left( \frac{P_{\{O_2\}}}{P_{\{S_2\}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

получаем

$$K_S = \frac{f_{S^{2-}}^2}{\alpha_{\{O^{2-}\}}^2} C_{(S)}^2. \quad (9)$$

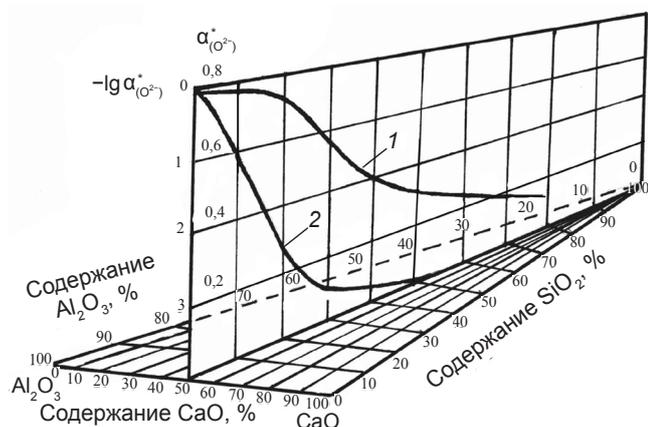
В (8)  $P_{\{O_2\}}$  и  $P_{\{S_2\}}$  – парциальные давления кислорода и серы в газовой фазе.

Из уравнения (9)

$$C_{(S)} = \frac{\sqrt{K_S} \cdot \alpha_{\{O^{2-}\}}}{f_{S^{2-}}}. \quad (10)$$

Таким образом, сульфидная емкость  $C_{(S)}$  рафинировочного шлака при постоянной  $K_S$  прямо пропорциональна активности ионов кислорода  $\alpha_{\{O^{2-}\}}$  в шлаке и обратно пропорциональна коэффициенту активности серы в шлаковой фазе.

В свою очередь, сульфидная емкость рафинировочного шлака определяется химическим составом шлака [1]. Как показывают результаты исследований влияния содержания кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) в сталеплавильных рафинировочных шлаках на относительную активность ионов кислорода  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^*$  в них [2] (представлены на рис. 1 в сопоставлении с изменением состава шлаковой фазы по диаграмме  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), наблюдается снижение относительной активности ионов кислорода  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^*$  с возрастанием в шлаке концентрации кремнезема. Анализ



**Рис. 1.** Изменение относительной активности ионов кислорода в шлаковом расплаве  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : 1 –  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^* = f(\text{SiO}_2)$ ; 2 –  $-\lg \alpha_{(\text{O}^{2-})}^* = f(\text{SiO}_2)$

зависимостей  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^* = f(\text{SiO}_2)$  и  $-\lg \alpha_{(\text{O}^{2-})}^* = f(\text{SiO}_2)$  показывает, что при содержании  $\text{SiO}_2$  в расплаве примерно до 20 % величина относительной активности иона кислорода  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^*$  достаточно высокая, что соответствует анионно-катионной структуре расплава. При этом наблюдается значительное снижение значений активности иона кислорода с увеличением кремнезема. В интервале концентраций  $\text{SiO}_2$  от 65 до 100 %, которому соответствует величина активности иона кислорода  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^* \approx 5 \cdot 10^{-3}$ , преобладает каркасная структура расплава на основе анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ , геленита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и кристобалита, чем и объясняются малые значения  $\alpha_{(\text{O}^{2-})}^*$  в этой области шлаковых расплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Авторы [3], изучая структуру шлаковых расплавов  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при помощи распространения ультразвука, установили, что увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  (%) в шлаке до 10, а в некоторых случаях и до 15, практически не оказывает влияния на десульфурную способность шлака. Это также является косвенным подтверждением анионно-катионной структуры в шлаковом расплаве для указанных пределов концентраций  $\text{SiO}_2$ .

При производстве низкосернистой штрипсовой стали марки 10Г2ФБ с продувкой кислородом в большегрузном конвертере [4] и последующим рафинированием твердой шлакообразующей смесью извести, плавикового шпата и алюминия до заданной концентрации серы не более 0,006 % исследовали влияние оксидов кремния на свойства рафинировочных шлаков. Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют о влиянии содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке на сульфидную емкость шлака  $C_{(\text{S})}$ .

При увеличении концентрации кремнезема в шлаковой фазе ( $\text{SiO}_2$ ) с 10 до 15 % сульфидная емкость рафинировочного шлака  $C_{(\text{S})}$ , имея тенденцию к уменьшению, понижается с 0,03 до 0,01, то есть в 3 раза.

Уменьшение рафинирующей способности жидкого шлака отмечается экспериментально при увеличении окисленности шлака, характеризуемой возрастанием оксида железа  $\text{FeO}$  в нем. При внепечном рафинировании стали марки 10Г2ФБ наблюдается снижение фактического межфазного коэффициента распределения серы между фазами  $L_{\text{S}}$  от 42 до 21 с увеличением  $\text{FeO}$  от 1,5 до 8 % (рис. 3).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в сложных шлаковых системах на основе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при высоких температурах сталеплавильных процессов возможно структурообразование на основе комплексов с участием кремнезема, снижающее электрические свойства шлаковых расплавов с одновременным уменьшением активности ионов кислорода и, как следствие, понижающее рафинирующую возможность шлаковой фазы. Воздействовать на шлак при производстве стали с целью увеличения его рафинирующей способности можно путем снижения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  в нем, а также повышением его основности  $B = (\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ . Для этого надо использовать основную или нейтральную футеровку сталеразливочных ковшей при внепечной обработке стали и промежуточных ковшей при ее разливке на МНЛЗ, присаживать в шлак металлургическую известь, повышая концентрацию  $\text{CaO}$ , и раскислять шлак, снижая концентрацию оксида железа в нем введением раскислителей, например, алюминия. Применение



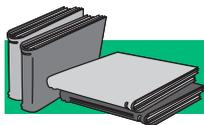
**Рис. 2.** Влияние содержания оксида кремния  $\text{SiO}_2$  в рафинировочном шлаке на сульфидную емкость шлака  $C_{(\text{S})}$  при обработке металла твердой шлакообразующей смесью (ТШС) и силикокальцием ( $\text{SiCa}$ ). Удельный расход смеси 9 кг/т стали, силикокальция – 1,6 кг/т: 1-5 – количество плавов



**Рис. 3.** Влияние содержания  $\text{FeO}$  в шлаке на фактический коэффициент распределения серы между металлом и шлаком при внепечной обработке металла твердой шлакообразующей смесью (ТШС) и силикокальцием ( $\text{SiCa}$ ). Удельный расход смеси – 9 кг/т стали, силикокальция – 1,6 кг/т: 1, 4, 5 – количество плавов

в качестве рафинирующей добавки твердой шлакообразующей смеси извести и плавикового шпата ( $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ ) с созданием благоприятных для рафинирования стали условий, таких как основная

или нейтральная футеровка ковшей, отсечка высокоокисленного печного шлака, раскисленный полупродукт и другие, обеспечивает достижение степени десульфурации конвертерной стали до 80 %.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Соммервиль И. Д.* Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков // Инжекционная металлургия' 86 (Лулеа, Швеция, 11-13 июня, 1986 г.): Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1990. – С. 107-120.
2. *Евтюхина И. А., Мельник С. Г., Байдов В. В.* Активность иона кислорода в шлаковых расплавах // Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1974. – № 2. – С. 90-94.
3. *Соколов Л. Н., Байдов В. В., Кунин Л. Л.* Об особенностях строения поверхностного слоя шлаковых расплавов  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // Теория металлургических процессов. – М.: Там же. – 1974. – № 2. – С. 87-90.
4. *Мельник С. Г.* Производство стали улучшенного качества с применением внепечной обработки // Вестник ПГТУ. – 1999. – № 7. – С. 155-164.

### Анотація

*Мельник С. Г.*

Вплив складу рідких рафінувальних шлаків на ефективність позапічної десульфуратії конвертерної сталі

Показано рафінуючий вплив синтезованих шлаків на основі  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  з домішками  $\text{CaF}_2$  на прикладі виробництва конвертерної трубної сталі 10Г2ФБ. Встановлено зменшення сульфідної ємності шлаку в 3 рази із збільшенням в ньому концентрації кремнезему з 10 до 15 % і зниження фактичного міжфазного коефіцієнта розподілу сірки між металом і шлаком  $L_s$  у 2 рази при збільшенні оксиду заліза в шлаці ( $\text{FeO}$ ) від 1,5 до 8 %. Запропоновано рекомендації з підвищення ефективності рафінування сталі за допомогою позапічної обробки активними шлаковими розплавами.

### Ключові слова

сталь, склад, рафінувальний шлак, десульфуратія, шлакова фаза, коефіцієнт розподілу сірки, сульфідна ємність шлаку, активність іону кисню

### Summary

*Melnik S.*

The influence of the liquid refining slags composition on the efficiency of a ladle desulfurization of the converter steels

The refining influence of synthesized slags on the base of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  with the  $\text{CaF}_2$ -additions is shown on the example of production of converter pipe steel of 10Г2ФБ. Triple reduction of the slag's sulfide capacity with the increase of silica concentration in it from 10 to 15 % and double reduction of actual interfacial coefficient of sulphur distributing between metal and slag  $L_s$  at the increase of ferrous oxide in slag from 1,5 to 8 % are determined. Recommendations upon increasing of steel refining efficiency by ladle treatment with active slag melts are offered.

### Keywords

steel, composition, refining slag, desulfurisation, slag phase, coefficient of sulphur distributing, sulfide capacity of slag, activity of oxygen ion

Поступила 10.12.10