

РАФИНИРОВАНИЕ СТАЛИ ВДУВАНИЕМ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Смирнов

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), г. Москва

Приведены результаты применения разработанной комплексной технологии рафинирования конструктивных легированных сталей ответственного назначения вдуванием порошкообразных материалов в дуговой печи и в ковше для глубокой дефосфорации, десульфурации и корректировки по содержанию углерода. Сформулированы основные положения технологии глубокой дефосфорации металла, включающие состав, расход и гранулометрию дефосфорирующей смеси, состав и температуру металла, положение фурмы и интенсивность вдувания, обеспечивающей за 5–6 мин вдувания смеси в струе кислорода снижение концентрации фосфора до следов и получение его в готовом металле не более 0,005 %. Последующая глубокая десульфурация стали достигается вдуванием в струе аргона порошкообразной смеси в ковше. Рассмотрено влияние состава и расхода десульфураторной смеси на полноту удаления серы. Введение в шлаковую смесь извести и плавикового шпата высокоактивных реагентов (сплавов кальция и алюминия) значительно повышает скорость и степень десульфурации, обеспечивая за короткое время продувки содержание серы в стали на уровне 0,002 %. Показано, что при вдувании порошка кокса успешно решается проблема корректировки стали по содержанию углерода, что особенно важно при плавке стали в высокоомощных дуговых печах. Применение комплексной технологии обработки стали вдуванием порошкообразных материалов в печи и ковше обеспечивает получение в готовом металле стабильно низких содержаний фосфора ($\leq 0,005$ %), серы ($\leq 0,003$ %) и неметаллических включений.

Ключевые слова: рафинирование; дуговая печь; ковши; продувка порошками; состав; расход; технология; дефосфорация; десульфурация; корректировка по углероду; качество металла.

Одной из основных проблем дальнейшего развития черной металлургии является разработка технологических процессов производства стали, обеспечивающих повышение производительности, экономической эффективности, снижение энерго- и материалоемкости, достижение высокого качества производимой конкурентоспособной металлопродукции. Опыт производства стали и сплавов показал, что качество металлопродукции значительно возрастает с достижением низких содержаний в металле вредных примесей (фосфора, серы, газов, неметаллических включений и др.). В настоящее время разработано много способов глубокой обработки стали от вредных примесей. Одним из эффективных способов является рафинирование стали вдуванием порошкообразных материалов. Вдувание порошков в расплав обеспечивает максимальную поверхность контакта и скорость взаимодействия реагентов с жидким металлом. При этом реагенты вдуваются в расплав струей газонесителя, который также оказывает определенное рафинирующее воздействие на металл. Всё это способствует достижению высокой скорости процессов массообмена и наиболее полному удалению из металла вредных примесей при существенно меньшем расходе реагентов.

Уже в первых публикациях МВМИ по данной проблеме [1–3] была показана возможность интенсификации плавки и повышения качества стали вдуванием порошкообразных материалов непосредственно в ванны сталеплавильных агрегатов с целью ускорения шлакообразования, дефосфора-

ции, десульфурации и науглероживания металла. Однако для интенсификации плавки стали и повышения качества металла глубокое рафинирование металла от серы, кислорода, неметаллических включений и корректировку по химическому составу (прежде всего по углероду и микролегирующим элементам) необходимо осуществлять в ковше.

Глубокая десульфурация металла в ковше для получения особо низких содержаний серы и неметаллических включений необходима прежде всего для производства высокопрочных сталей ответственного назначения, включая стали для нефтегазовых труб большого диаметра, сосудов высокого давления, авиации, космонавтики, энергетического и транспортного машиностроения, а также сталей массового производства. Однако для выплавки стали с низкими содержаниями фосфора, серы, неметаллических включений необходима комплексная технология продувки металла порошкообразными металлами в сталеплавильном агрегате с целью дефосфорации и в сталеразливочном ковше для десульфурации и удаления неметаллических включений.

Дефосфорация стали

Быстрый подъем температуры при обезуглероживании металла продувкой кислородом и относительно медленное шлакообразование при использовании кусковых шлакообразующих материалов не позволяют получить низкое содержание фосфора в конце окислительного периода плавки стали в дуговых печах.

Создание и широкое применение в сталеплавильном производстве высокомошных дуговых печей, способных за короткое время расплавлять и нагревать металл с высокой скоростью при интенсивной продувке кислородом, ещё более обострило проблему получения особо низкого содержания фосфора, особенно в конструкционных легированных сталях. Известно, что повышенное содержание фосфора в указанных сталях вызывает появление отпускной хрупкости, снижение ударной вязкости и сопротивляемости хрупкому разрушению, увеличению склонности к образованию кристаллизационных и сварочных трещин.

Широкие исследования МВМИ под руководством профессора В.А. Кудрина в лабораторных и промышленных условиях ЭСПЦ Златоустовского металлургического завода и металлургического завода «Красный Октябрь» (г. Волгоград) позволили разработать технологию дефосфорации различных конструкционных легированных сталей ответственного назначения, обеспечивающую снижение содержания фосфора в конце продувки порошками до следов.

Промышленные плавки конструкционных легированных сталей с продувкой порошками проводили в дуговых печах емкостью 10–20 т. Для продувки металла использовали порошкообразные смеси из 65–70 % извести, 20–25 % железной

руды и 10 % плавикового шпата, рациональные составы которых были отработаны в лабораторных экспериментах при вдувании порошков в индукционную печь емкостью 50 кг с помощью камерного пневмонагнетателя [1–2]. Смесь порошков (крупность частиц не более 2 мм) вдували в ванны 10–20-т дуговых печей с помощью двухкамерного пневмонагнетателя [3], изготовленного ЭЗТМ (г. Электросталь) с учетом возможности продувки металла в процессе плавки как дефосфорирующей, так и десульфорирующей смесями (рис. 1).

Принцип работы камерного пневмонагнетателя основан на аэрации порошка в нижней части азроднища и транспортирования его струей газа. Каждая камера вмещает 800 кг порошка извести и предназначена для автономной работы. После загрузки порошка из специального контейнера камера пневмонагнетателя закрывается герметично пневматическим затвором.

При продувке металла в качестве фурмы использовали стальную трубу диаметром 3/4", футерованную высокоглиноземистыми катушками и применяемую при обычной продувке ванны кислородом через рабочее окно печи. Смесь порошков вдували в металл в струе газообразного кислорода, избыточное давление которого в пневмонагнетателе не превышало 1,0 МПа.

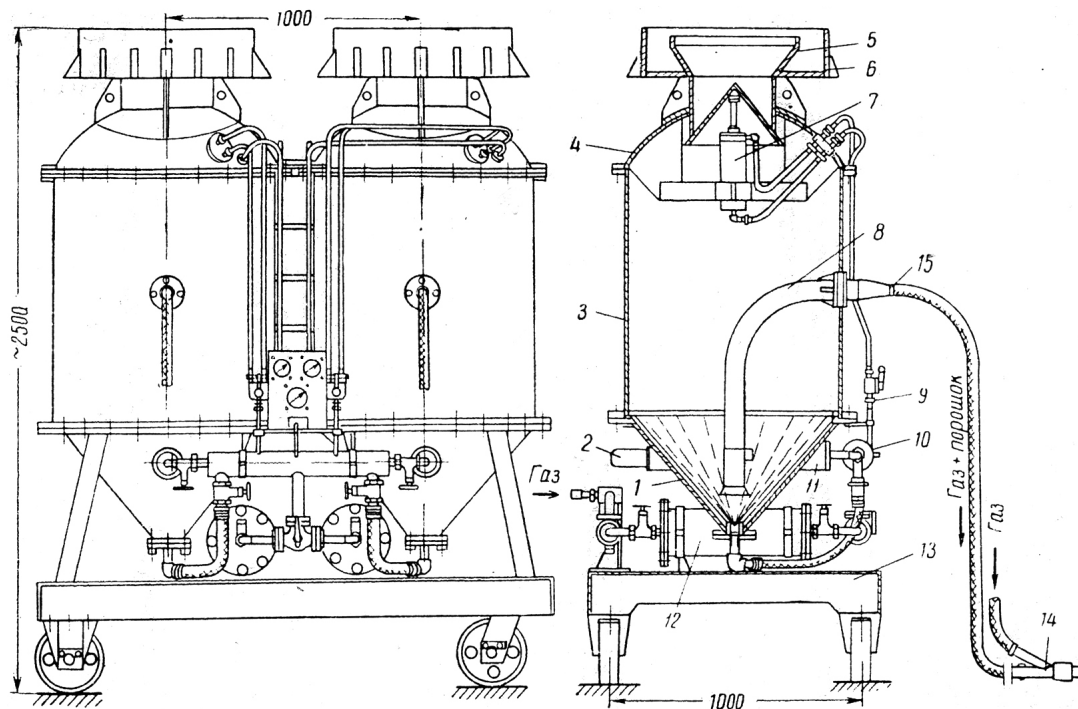


Рис. 1. Двухкамерный пневмонагнетатель: 1 – азроднище; 2 – предохранительный клапан; 3 – корпус; 4 – крышка; 5 – загрузочная горловина; 6 – площадка для загрузочного контейнера; 7 – пневматический конусный затвор; 8 – заборная труба для выдачи порошка из пневмонагнетателя в транспортный трубопровод; 9 – трехходовый кран для управления работой конусного затвора и создания начального давления в питателе подачи газа сверху для устранения возможного уплотнения порошка в заборной трубе; 10 – коллектор с запорной арматурой, осуществляющий азрирующую (боковую) и центральную (нижнюю) подачу газа в камеру и подвод газа к трехходовому крану; 11 – патрубков; 12 – абсорбер влаги транспортирующего газа; 13 – передвижная платформа; 14 – сопло, позволяющее очищать транспортный трубопровод от порошка и обеспечивающее возможность безостановочной продувки чистым газом, минуя пневмонагнетатель; 15 – затвор (запорный кран) заборной трубы

Проведенные углубленные исследования по изучению влияния кинетики [5–7] и оптимизации технологических параметров на дефосфорацию стали в дуговых печах вдуванием порошкообразных материалов позволили сформулировать основные положения технологии глубокой дефосфорации конструкционных сталей при выплавке на свежей (углеродистой) шихте [8, 9]:

– для вдувания применяется порошкообразная смесь из 65 % извести, 25 % железной руды и 10 % плавикового шпата в количестве 2,5–3,0 % массы металла с размером частиц не более 2 мм и содержанием влаги в смеси перед её использованием не выше 1 %;

– порошки вдувают после расплавления шихты при температуре металла не более 1540–1560 °С с погружением фурмы в металл под углом 30–35° на глубину не менее 200 мм; шлак периода плавления обычно не скачивают;

– металл перед вдуванием смеси должен содержать не более 0,60 % Mn, 0,30 % Si, 0,30 % Cr; при более высоком содержании этих элементов необходима предварительная продувка металла чистым кислородом для их окисления до вдувания дефосфорирующей смеси;

– интенсивность вдувания смеси в металл должна составлять не менее 5,0–5,5 кг/мин на 1 т металла при давлении транспортирующего газа (кислорода) в камерном питателе не менее 0,5–0,6 МПа;

– после окончания вдувания порошкообразной смеси осуществляется продувка металла чистым кислородом под давлением 0,7–1,0 МПа до заданного содержания углерода, после чего производится скачивание шлака.

Выплавка конструкционных легированных сталей по указанной технологии позволяет за 5–6 мин вдувания порошков снизить концентрацию фосфора в металле до следов и получить его содержание в готовой стали не более 0,005 %. При этом содержание фосфора в готовом металле не зависит от его начального содержания и в среднем в два раза меньше, чем по обычной технологии (рис. 2, 3).

Наблюдаемое увеличение содержания фосфора в готовой стали до 0,004–0,005 % связано с последующим восстановлением фосфора из остатков окислительного шлака, футеровки печи и поступлением его из раскислителей и ферросплавов для легирования стали в восстановительный период плавки. Даже при использовании раскислителей и ферросплавов с относительно низким содержанием фосфора их присадка увеличивает концентрацию фосфора в металле на 0,001–0,002 %. Восстановление фосфора из остатков окислительного шлака при достаточно полном его скачивании повышает его концентрацию в металле на 0,001 % [8]. Доля фосфора, перешедшего в металл в восстановительный период из подины и откосов, достигает 30–50 %. Минимальное количество фосфора, перешедшего в металл из футеровки печи, составляет 0,001%. С увеличением содержания фосфора в верхнем слое футеровки подины и откосов увеличивается его переход в металл. При этом после проведения в дуговой печи серии плавков с низким содержанием фосфора и достаточно полным скачиванием окислительного шлака количество фосфора, восстановленного из футеровки, заметно уменьшается. Следовательно, минимальное содержание фосфора в стали промышленных плавков двухшлаковым процессом, достигаемое при использовании обычно применяемых ферросплавов и тщательного скачивания окислительного шлака, составляет 0,002–0,003 % [9]. Более низкое содержание фосфора в стали можно получать при выплавке полупродукта в современных высокомо-

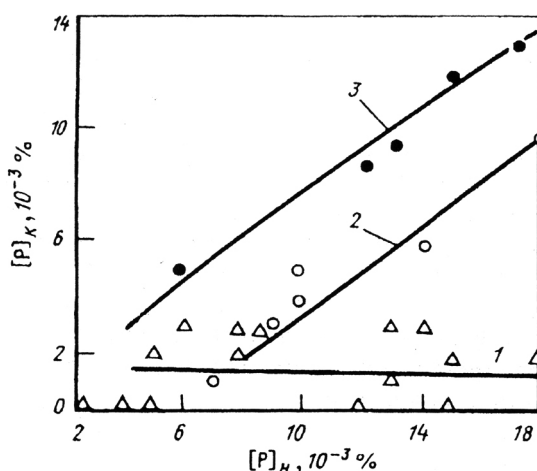


Рис. 2. Зависимость концентрации фосфора в металле после вдувания дефосфорирующей смеси (65 % извести, 25 % железной руды и 10 % плавикового шпата) $[P]_к$ от содержания его по расплавлению $[P]_н$ при различных содержаниях хрома и температуре металла: 1 – 0,25–0,30 % Cr, 1540–1560 °С; 2 – 0,80–1,37 % Cr, 1540–1560 °С; 3 – 0,84–1,37 % Cr, 1595–1630 °С

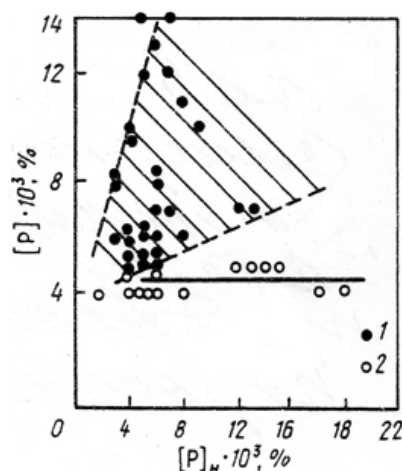


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в готовой стали $[P]$ от его концентрации по расплавлению $[P]_н$: 1 – обычная технология; 2 – новая технология

ных дуговых печах с вдуванием порошкообразной смеси и последующей доводкой стали в агрегате ковш-печь. При этом конечное содержание фосфора в стали будет зависеть только от его количества, вносимого ферросплавами для раскисления и легирования стали. Это обусловлено тем, что после вдувания дефосфорирующей смеси указанного состава содержание фосфора в металле приближается к равновесному, составляющему не более 0,0005 % [10].

Десульфурация стали в ковше

Десульфурация жидкого металла продувкой порошкообразными материалами непосредственно в сталеплавильных агрегатах подробно освещена в работах [4, 11]. Однако при этом даже применение данного эффективного метода десульфурации не обеспечивает получение требуемых низких содержаний серы в сталях ответственного назначения, используемых для изготовления нефтегазовых труб высокого давления, автомобилестроения, судостроения, различных резервуаров и конструкций для платформ морского бурения, энергетического и атомного машиностроения и др.

За последние десятилетия концепция выплавки стали претерпела значительные изменения, которые заключаются в том, что задачи, решаемые в сталеплавильных агрегатах (конвертер, электродуговая печь, мартеновская печь), сводятся в основном к расплавлению шихты и удалению из металла углерода и фосфора. Задачи по рафинированию металла от вредных примесей (серы, кислорода, азота, водорода и неметаллических включений) и доведение стали по химическому составу переносятся в сталеразливочный ковш (с индукционным подогревом или электрическими дугами) с последующим вакуумированием.

Особое внимание при рафинировании стали в ковше уделяется удалению серы. Снижение содержания серы в стали существенно повышает её механические и антикоррозионные свойства. При этом степень анизотропии свойств изделий ответственного назначения, подвергающихся знакопеременным нагрузкам или нагрузкам в поперечном направлении, значительно уменьшается [12].

Применение метода продувки металла порошкообразными материалами в струе инертного газа для десульфурации стали в ковше обеспечивает получение весьма низкого содержания серы. При этом для десульфурации используются шлаковые смеси на основе извести, а также металлические порошки SiCa, CaC₂, CaCN₂, Mg, PЗМ и др. или их смеси со шлаковыми порошками [9, 13].

Процесс десульфурации стали в ковше продувкой порошками должен характеризоваться максимально высокой скоростью его осуществления для обеспечения минимальной длительности продувки и уменьшения охлаждения металла в ковше. Последнее особенно важно при отсутствии

в сталеплавильных цехах специальных установок типа ковш-печь, обеспечивающих подогрев металла электрическими дугами. По этой причине расход десульфорирующих порошковых материалов должен быть также минимальным, т. е. они должны иметь высокую десульфорирующую способность. При использовании ковшей с кислой футеровкой, не имеющих специальных крышек, длительность продувки порошками необходимо уменьшать также вследствие химического взаимодействия шлака и металла с огнеупорами и окружающей атмосферой и возможного при этом протекания процесса ресульфурации. Таким образом, для определения рациональных технологических параметров процесса десульфурации стали в ковше продувкой порошками должны максимально учитываться термодинамические и кинетические особенности рассматриваемого процесса, приведенные в работе [9].

Процесс взаимодействия металла со шлаковой фазой при продувке стали в ковше легкоплавкими смесями на основе извести представлен аналогично дефосфорации совокупностью протекания трех стадий [7]:

- 1) проникновение газопорошковой струи в металл, когда происходит расплавление порошкообразной смеси и формирование шлаковых капель;
- 2) всплытие шлаковых капель из металла на его поверхность;
- 3) перемешивание металла с формирующимся на его поверхности шлаком.

Формирующийся на поверхности металла шлак частично увлекается нисходящими потоками в зону непосредственного динамического воздействия газопорошковой струи и раздробляется на вторичные шлаковые капли. Суммарный поток серы из металла в шлак складывается из потока в инжесктированные шлаковые частицы, в капли эмульгированного в металле поверхностного шлака и в слой шлака на поверхности металла. Относительная роль каждого из этих потоков зависит от вместимости ковша, параметров продувки и физико-химических характеристик взаимодействующих фаз. При этом для достижения высокой скорости десульфурации металла продувкой шлаковыми порошками необходимо использовать легкоплавкие шлаковые смеси соответствующего состава, вдуваемые в глубь жидкого металла и формирующие в его объеме жидкие шлаковые капли малого размера. Кинетика процесса десульфурации стали продувкой легкоплавкими шлаковыми смесями подробно рассмотрена в работах [9, 14].

Основным механизмом десульфурации стали в ковше вдуванием сплавов кальция (SiCa и др.) является взаимодействие растворенной в металле серы с пузырями паров кальция. Процесс десульфурации стали продувкой ее смесями силикокальция со шлаковыми порошками трактуется моделью параллельных потоков серы. При этом проис-

ходит взаимодействие серы и кислорода с пузырями паров кальция и абсорбция серы шлаковой фазой как формирующейся в объеме металла, так и находящейся на его поверхности. Поэтому суммарная скорость процесса десульфурации значительно возрастает по сравнению с отдельным вдуванием в металл сплава кальция и шлаковых порошков. Преобладающее влияние шлаковой фазы на суммарный процесс десульфурации сказывается в том, что конечное содержание серы в стали определяется химическим составом формирующегося шлака. Особенности кинетики процесса десульфурации продувкой порошками сплавов кальция и их смесями со шлаковыми порошками приведены в работах [9, 15].

Основными технологическими параметрами, определяющими скорость и полноту удаления серы из металла, являются: состав и расход десульфураторной смеси; состав и количество металла и шлака в ковше; длительность продувки; суммарная поверхность контакта между металлом и шлаком; футеровка ковша; вид, состав и расход транспортирующего газа; положение фурмы при продувке; условия защиты металла от окисления в процессе продувки; используемое оборудование для продувки [13]. Накопленный к настоящему времени опыт десульфурации стали в ковше продувкой порошками и опубликованные в литературе результаты его применения на металлургических заводах позволяют выявить влияние основных технологических параметров на процесс десульфурации стали в ковше продувкой порошками.

Влияние состава и расхода десульфураторной смеси

Применяемые десульфураторные смеси можно разделить на три группы:

1) шлаковые смеси на основе извести: CaO , $\text{CaO}-\text{CaF}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ и др. с различным соотношением указанных компонентов;

2) металлические порошки: силикокальций, CaC_2 , CaCN_2 , CaCl_2 , магний, РЗМ и др.;

3) смеси шлаковых и металлических порошков: CaO –силикокальций, $\text{CaO}-\text{CaC}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}$, $\text{CaO}-\text{Mg}$, $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ –силикокальций, $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}$, $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ –силикокальций–Al и др. Наиболее широкое практическое применение для десульфурации стали получили смеси шлаковых порошков и сплавов кальция, особенно силикокальция.

Результаты исследования десульфурации на многочисленных плавках конструкционных легированных сталей продувкой в 20-т ковше с шамотной футеровкой смесями шлаковых и металлических порошков [9] свидетельствуют о достаточном четком влиянии состава смеси на скорость и полноту удаления серы из металла. При выборе состава десульфураторной смеси авторы использовали те же принципы, которыми ранее руководствовались при выборе дефосфорирующей смеси, т. е.

введение вглубь жидкого металла порошковой смеси, формирующей в объеме металла жидкую шлаковую фазу с низкой вязкостью и высокой десульфураторной способностью. При этом процесс десульфурации осуществляется преимущественно в зоне вдувания порошков. Анализ кинетических особенностей процесса десульфурации стали продувкой порошками [9] подтверждает правильность такого подхода к выбору состава десульфураторной смеси. Рациональный состав десульфураторной порошкообразной смеси, состоящей из 85 % извести, 15 % плавикового шпата с добавкой силикокальция (0,3 кг/т стали) и алюминия (0,2 кг/т стали), авторами был выявлен в лабораторных условиях при проведении исследования по десульфурации стали продувкой порошками в 50-кг индукционной печи с магнетитовой футеровкой тигля. Методика проведения лабораторных экспериментов аналогична ранее описанной [1, 2].

Основные параметры десульфурации конструкционных сложнoleгированных сталей типа ВП-25, КВК-26, СП-28 в 20-т ковше с шамотной футеровкой описаны в работе [9]. Количество вдуваемой в струе аргона порошкообразной смеси обычно составляло 1 % от массы металла. Давление аргона перед началом продувки составляло 0,6 МПа, а его расход на продувку был равен в среднем 0,25 м³/т. Длительность продувки металла порошками находилась в пределах 2–3 мин. За время продувки металла в ковше смесью указанного состава содержание серы снижается с 0,010–0,017 до 0,002–0,004 %. Степень десульфурации достигает 89 %. Вдувание в металл шлаковой смеси из 85 % извести и 15 % плавикового шпата с теми же параметрами характеризуется значительно меньшей полнотой десульфурации (рис. 4). Введение в данную шлаковую смесь силикокальция в количестве 0,3 кг на 1 т стали повышает степень десульфурации до 71 %, однако она остается значительно меньше достигаемой при продувке металла смесью рационального состава, дополнительно содержащей алюминий. При продувке металла смесью рационального состава в зоне внедрения газопорошковой струи в металл создаются благоприятные термодинамические и кинетические условия для десульфурации. В эту зону подают высокоактивные десульфуратор (кальций) и раскислители (алюминий, кальций), а также шлаковую смесь CaO и CaF_2 , обеспечивающую формирование жидкой шлаковой фазы, хорошо ассимилирующей образующиеся продукты реакции.

Кальций обладает большим химическим сродством к кислороду, чем к сере, поэтому низкое содержание растворенного кислорода в стали является необходимым условием ее глубокой десульфурации. На рис. 4 представлены кинетические кривые десульфурации стали, позволяющие оценить влияние присутствующих в смеси силикокальция

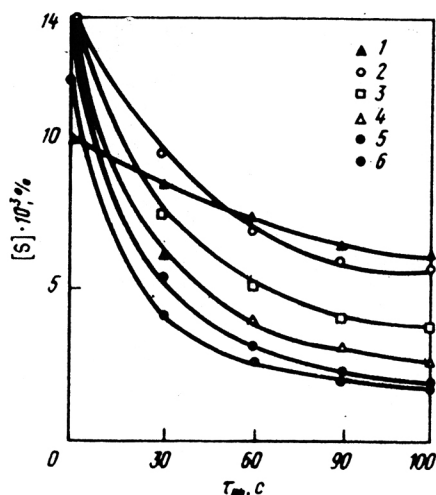


Рис. 4. Изменение содержания серы в стали ВП-25 по ходу продувки в 20-т ковше смесями порошков различного состава: 1 – 85 % извести и 15 % плавикового шпата (9,5 кг/т); 2 – то же + 0,3 кг/т SiCa; 3 – то же + 0,3 кг/т SiCa + 0,25 кг/т Al; 4 – то же + 0,3 кг/т SiCa + 0,22 кг/т Al; 5 – то же + 0,3 кг/т SiCa + 0,3 кг/т Al; 6 – то же + 0,3 кг/т SiCa + 0,9 кг/т Al

и алюминия на скорость и полноту процесса десульфурации. Если при продувке стали шлаковой смесью из 85 % извести и 15 % плавикового шпата степень десульфурации составляет 40 %, то при добавке в данную смесь силикокальция марки СК30 в количестве 0,3 кг на 1 т стали степень десульфурации увеличивается до 61 %. Дальнейшее увеличение степени десульфурации (до 86 %) достигается при добавке в смесь порошка алюминия. Однако увеличение в составе указанной смеси количества алюминия > 0,3 кг/т (до 0,9 кг/т) не приводит к последующему повышению степени десульфурации. На всех плавках, как и по обычной технологии, для окончательного раскисления стали в ковш присаживали 1 кг/т чушкового алюминия. При вдувании смеси извести, плавикового шпата, силикокальция и алюминия скорость десульфурации стали, определяемая наклоном кривой (см. рис. 4), значительно выше, чем для смеси извести и плавикового шпата. При этом за короткое время продувки (2 мин) достигается очень низкое содержание серы в металле (0,002 %).

Повышение скорости десульфурации обусловлено тем, что вдуваемый вместе с силикокальцием алюминий, быстро растворяясь в металле, вступает в реакцию с растворенным кислородом и блокирует его перенос к поверхности пузырьков кальция в результате формирования вблизи этой поверхности зоны глубоко раскисленного металла. В результате роль кальция как раскислителя уменьшается, но возрастает его влияние на десульфурацию, благодаря чему быстрее достигается более низкая концентрация серы в металле [16, 17].

Повышению степени использования десульфурующей способности формирующегося шла-

ка способствует последующее увеличение продолжительности продувки металла аргоном, но при использовании ковшей с шамотной футеровкой это нежелательно из-за развития процесса ресульфурации, приводящего к увеличению конечного содержания серы в стали на 0,001–0,005 % в зависимости от окисленности шлака [18].

При выплавке стали ответственного назначения в современных сталеплавильных агрегатах для получения низкого содержания серы процесс десульфурации осуществляют уже при выпуске в ковш присадкой на падающую струю металла легкоплавкой шлаковой смеси извести и плавикового шпата (4 : 1 или 3 : 1). Присадка в ковш указанной смеси (4 : 1) в количестве до 7,8 кг/т даже с кислой футеровкой при выпуске плавки обеспечивает степень десульфурации до 30 %.

Последующая продувка стали данной смесью в струе аргона в количестве до 3,7 кг/т повышает степень десульфурации до 65 %. Дальнейшее повышение степени десульфурации и получение в готовой стали содержания серы не более 0,002–0,005 % обеспечивается оптимизацией режима продувки и введением в состав шлаковых смесей высокоактивных десульфураторов и раскислителей (сплавов кальция, алюминия и др.), а также шлаковых компонентов, улучшающих физико-химические свойства формирующегося жидкого шлака и обеспечивающих наиболее благоприятные условия для его эмульгирования и протекания абсорбционных процессов [19–22].

Преимущественное применение в настоящее время сталеразливочных ковшей с основной футеровкой и осуществление рафинировочных процессов в условиях подогрева расплава в агрегате ковш-печь (АКП) позволяет получать содержание серы в готовой стали не более 0,003 %. Получению такого низкого содержания серы способствует оптимизация технологических параметров процесса десульфурации: состава, количества и режима формирования рафинировочного шлака, интенсивности перемешивания его с металлом продувкой аргоном и продолжительности обработки в АКП [23, 24].

Для стали, раскисленной алюминием, оптимальным составом рафинировочного шлака для глубокой десульфурации является следующий, %: 56–62 CaO; 6–10 SiO₂; 20–25 Al₂O₃; 6–8 MgO; ≤ 1,0 (FeO + MnO). Для стали, не раскисленной алюминием, шлак должен иметь то же содержание CaO, MgO и (FeO + MnO), но больше SiO₂ (15–20 %) и меньше Al₂O₃ (5–8 %), а также содержать CaF₂ (5–10 %) [24].

Формирование такого высокораскисленного шлака обеспечивается раскислением его порошками кокса и алюминия. Вместо порошка алюминия чаще используют гранулированный алюминий, сечку алюминия, а также различные отходы алюминотермического производства с высоким содержанием

нием алюминия. При десульфурации стали, не раскисленной алюминием, для наведения высоко-раскисленного шлака используют преимущественно порошки кокса, ферросилиция, силикокальция.

Исходя из цикла разливки металла на УНРС, продолжительность обработки стали в АКП должна быть не более 40–60 мин. Следовательно, для глубокой десульфурации стали необходимо ускоренное наведение высокораскисленного шлака, что легко достигается вдуванием в ковш порошкообразных материалов. В работе [25] показано, что вдувание в 130-т ковш АКП в струе аргона порошков извести и раскислителей позволило получать высокораскисленный белый шлак уже через 12–15 мин. Основность шлака равна 3,0–3,9, а содержание $(\text{FeO} + \text{MnO}) \leq 1,0\%$. Степень десульфурации составила 65–70%. Очередность и порционность подачи порошкообразных (извести и кокса) и кусковых материалов, ввод их в разные зоны покровного шлака, а также присадка на шлак мелкого алюмотермического шлака дали возможность снизить продолжительность шлакообразования до 10–12 мин. Это позволило при заданном времени технологических операций в АКП до 25 мин, определяемом скоростью разливки металла на УНРС, увеличить степень десульфурации стали в среднем до 75%. Максимальная степень десульфурации составляет 80–85%, т. е. практически при любой концентрации серы на выпуске металла из дуговой печи обеспечивается необходимое содержание серы в готовой стали. Ускоренный режим шлакообразования позволил сократить расход извести с 17,8 до 11,7 кг/т, плавикового шпата – с 2,3 до 1,4 кг/т, электродов на 10%, электроэнергии на 3%, при этом стойкость сталеразливочных ковшей повысилась с 48 до 74 плавов.

По данным работы [26], для ускорения формирования в 370-т ковше АКП высокоосновного шлака на основе кусковых материалов (известь – не менее 10 кг/т, плавиковый шпат и алюминий – не менее 1,5 кг/т стали) их расход распределяется следующим образом, % общего расхода:

	На выпуске	В АКП
Известь	45–50	55–50
Плавиковый шпат	55–60	45–40
Алюминий	75–80	25–20

При соблюдении этих условий в ковше формируется шлак с высокой десульфурующей способностью и необходимой жидкоподвижностью, обеспечивая содержание серы в готовом металле не более 0,007% (в 50% случаев не более 0,004%) при степени десульфурации не менее 75%.

Высокая степень десульфурации стали в АКП достигается только в условиях интенсивного перемешивания металла и шлака аргоном, вдуваемым обычно через донные фурмы (пористые, щелевые или спиральные пробки), а иногда через разливочный канал шиберного затвора. Применяют также фурму для верхней продувки, которую

обычно используют в случае необходимости аварийного перемешивания аргоном. При этом расход аргона на продувку измеряется в широких пределах и зависит от емкости ковша, задач обработки, количества донных фурм; максимальный расход ограничивается возможностью оголения зеркала металла. Обычно продувку аргоном считают интенсивной при его расходе не менее 5 л/(мин·т) [23].

Степень десульфурации стали при заданном составе шлака и его количестве определяется не расходом газа, а мощностью перемешивания. Об этом убедительно свидетельствуют результаты более быстрого удаления серы при вакуумировании стали в ковше по сравнению с десульфурацией в АКП в условиях атмосферного давления, что вызвано значительным расширением в вакууме газов (аргона и удаляемых из металла водорода и азота) и соответствующим увеличением мощности перемешивания [24, 27].

Известно, что рост мощности перемешивания металла и шлака сопровождается линейным увеличением коэффициента массопереноса серы. Это приводит к повышению коэффициента распределения серы между металлом и шлаком и большему приближению его к равновесным значениям, способствует росту скорости и полноты процесса десульфурации и уменьшению количества рафинировочного шлака [23, 24]. При этом значительно уменьшается продолжительность достижения требуемого низкого содержания серы в стали. Большая часть серы удаляется из металла в течение ~ 5 мин вакуумной обработки с одновременным вдуванием аргона 8 л/(мин·т) через днище ковша. Причем увеличение продолжительности вакуумирования более 10 мин не приводит к дальнейшему снижению концентрации серы в металле; степень десульфурации достигает более 93%, а содержание серы в стали приближается к равновесным значениям и достигает не более 0,001–0,002%.

Применение технологии производства стали в агрегатах ДСП – АКП позволяет эффективно использовать комплексную технологию рафинирования стали продувкой порошками в печи и ковше [9], обеспечивая интенсификацию указанных процессов, уменьшение цикла непрерывной разливки стали, получение особо низкого содержания в металле фосфора, серы, кислорода, неметаллических включений.

Кроме того, успешно решается проблема корректировки стали по содержанию углерода. Известно, что при плавке стали в высокомошных ДСП в условиях интенсивной продувки металла кислородом содержание углерода к моменту выпуска металла из печи существенно ниже марочного предела и часто не компенсируется последующей присадкой ферросплавов. Однако указанная проблема успешно решается продувкой металла в ковше порошками углеродосодержащих материалов. Так, МГВМИ совместно с ЦНИИЧМ и

ОХМК разработана и освоена технология науглероживания электростали в 130-т ковшах вдуванием порошка кокса (коксовой пыли установки сухого тушения кокса) в струе аргона [28]. При этом степень усвоения углерода составляет в среднем 92 % и значительно выше и стабильнее, чем в случае присадки кокса на струю металла при выпуске в ковш (в среднем 44 %) или на шлак в ковше с последующей продувкой аргоном (в среднем 28 %). Вдувание кокса оказывается значительно эффективнее как по величине, так и по стабильности усвоения углерода металлом, что обеспечивает получение заданных узких пределов его содержания в стали и выплавку ее строго в соответствии с производственными заказами.

Применение комплексной технологии обработки стали вдуванием порошкообразных материалов в печи и ковше обеспечивает получение в готовом металле стабильно низких содержаний фосфора ($\leq 0,005\%$), серы ($\leq 0,003\%$) и неметаллических включений. Вследствие столь низких концентраций фосфора и серы, снижения содержания неметаллических включений более чем в 2 раза значительно возрастают механические свойства стали, повышается их стабильность в 2–3 раза. Макроструктура сортового и листового проката характеризуется большей однородностью. Центральная пористость, точечная неоднородность, ликвационный квадрат и другие дефекты макроструктуры обнаруживаются значительно реже, чем при выплавке стали по обычной технологии, и не превышают балла I [6].

Высокая чистота металла, получаемая при комплексной обработке стали вдуванием порошкообразных реагентов в печи и ковше, открывает возможность создания новых марок стали с повышенными свойствами при отсутствии и значительном снижении степени их легирования дорогостоящими и дефицитными элементами.

Литература

1. Смирнов, Н.А. Дефосфорация углеродистой стали продувкой порошками / Н.А. Смирнов, М.Ф. Сидоренко // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1968. – № 5. – С. 71–74.
2. Смирнов, Н.А. Дефосфорация стали продувкой порошкообразными материалами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Н.А. Смирнов. – М., 1968. – 26 с.
3. Кудрин, В.А. Дефосфорация электростали продувкой порошкообразными материалами / В.А. Кудрин, М.Ф. Сидоренко, Н.А. Смирнов // *Сталь*. – 1970. – № 4. – С. 317–321.
4. Сидоренко, М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками / М.Ф. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1973. – 304 с.
5. Смирнов, Н.А. Кинетика процесса дефосфорации стали продувкой порошкообразной струей / Н.А. Смирнов, М.Ф. Сидоренко, В.А. Кудрин // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1970. – № 2. – С. 84–91.
6. Магидсон, И.А. О процессе дефосфорации стали газопорошковой струей / И.А. Магидсон, Н.А. Смирнов, М.Ф. Сидоренко // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1972. – № 4. – С. 55–59.
7. Магидсон, И.А. Участие сформировавшегося шлака в удалении фосфора при продувке металла порошками / И.А. Магидсон, М.Ф. Сидоренко, Н.А. Смирнов // *Изв. АН СССР*. – 1978. – № 4. – С. 45–48.
8. Применение порошкообразных реагентов для повышения качества электростали и интенсификации плавки / Н.А. Смирнов, В.А. Кудрин, М.Ф. Сидоренко и др. // *Сталь*. – 1980. – № 3. – С. 200–203.
9. Смирнов, Н.А. Рафинирование стали продувкой порошками в печи и ковше / Н.А. Смирнов, В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1986. – 186 с.
10. Смирнов, Н.А. Пути решения проблемы глубокой дефосфорации конструкционной стали / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон, В.А. Кудрин // *Сталь*. – 1994. – № 8. – С. 26–31.
11. Сидоренко, М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками / М.Ф. Сидоренко. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 232 с.
12. Кудрин, В.А. Теория и технология производства стали / В.А. Кудрин. – М.: Мир.: Изд-во АСТ, 2003. – 528 с.
13. Смирнов, Н.А. Производство чугуна и стали / Н.А. Смирнов // *Итоги науки и техники*. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1985. – Т. 16. – С. 82–141.
14. Смирнов, Н.А. Кинетика десульфурации стали в ковше продувкой шлакообразующими порошками / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1985. – № 1. – С. 28–32.
15. Смирнов, Н.А. Десульфурация стали в ковше вдуванием силикокальция и алюминия в составе шлакообразующей порошкообразной смеси / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон, Г.А. Исаев // *Изв. АН СССР. Металлы*. – 1989. – № 1. – С. 12–17.
16. Смирнов, Н.А. Повышение эффективности десульфурации стали обработкой порошками в ковше / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон // *Сталь*. – 1991. – № 10. – С. 18–21.
17. Смирнов, Н.А. О механизме влияния алюминия на десульфурацию стали в ковше вдуванием сплавов кальция / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1994. – № 7. – С. 13–16.
18. Обработка конструкционной стали порошкообразными материалами в ковше / Г.А. Исаев, В.А. Кудрин, Н.А. Смирнов и др. // *Сталь*. – 1986. – № 2. – С. 36–38.
19. Смирнов, Н.А. О рациональной технологии внепечной десульфурации стали твердыми шлаковыми смесями / Н.А. Смирнов // *Электрометаллургия*. – 2003. – № 5. – С. 35–41.
20. Смирнов, Н.А. Оптимизация составов шлаковых смесей для внепечного рафинирования стали /

Н.А. Смирнов, М.Г. Разина, И.А. Магидсон // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1997. – № 11. – С. 21–24.

21. Магидсон, И.А. Компьютерное моделирование десульфурации стали в ковше вдуванием шлаковых смесей / И.А. Магидсон, Н.А. Смирнов, М.Г. Разина // Металлы. – 1999. – № 2. – С. 12–17.

22. Смирнов, Н.А. Оптимизация процесса внепечной десульфурации стали вдуванием шлаковых смесей / Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон // Сталь. – 2001. – № 11. – С. 23–25.

23. Смирнов, Н.А. Оптимизация технологии десульфурации стали в агрегате ковши-печь / Н.А. Смирнов // Электрометаллургия. – 2004. – № 1. – С. 20–28.

24. Смирнов, Н.А. Внепечная десульфурация стали / Н.А. Смирнов. – М.: МГВМИ, 2009. – 64 с.

25. Совершенствование технологии внепечной обработки стали на установки ковши-печь / И.В. Деревянченко, О.Л. Кучеренко, А.В. Гальченко и др. // Сталь. – 1999. – № 7. – С. 30–32.

26. Совершенствование технологии внепечной обработки конвертерной стали / А.Ф. Сарычев, А.Д. Носов, В.Ф. Коротких и др. // Сталь. – 2002. – № 1. – С. 19–21.

27. Смирнов, Н.А. Десульфурация стали при вакуумировании в ковше / Н.А. Смирнов // Электрометаллургия. – 2004. – № 10. – С. 11–16.

28. Корректировка состава стали по углероду вдуванием коксовой пыли в ковши / Н.А. Смирнов, А.С. Зубрев, Е.З. Кацов и др. // БТИ. – 1988. – № 20. – С. 40–42.

Смирнов Николай Александрович, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии и оборудования металлургических процессов, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), г. Москва; kaf.tiomp@mail.ru.

Поступила в редакцию 23 апреля 2015 г.

STEEL REFINEMENT BY INJECTION OF POWDERED MATERIALS

N.A. Smirnov, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI), Moscow, Russian Federation, kaf.tiomp@mail.ru.

The paper presents results of application of the developed complex technology of refinement of high-duty alloy structural steels by injection of powdered materials in an arc furnace or ladle for deep dephosphorization, desulphurization and correction of carbon content. Fundamentals of deep dephosphorization technology are formulated, including the composition, consumption and granulometry of dephosphorizing mixture, composition and temperature of metal, position of tuyere and intensity of blowing, in order to decrease phosphorus content to trace levels and obtain phosphorus concentration in metal product not greater than 0.005 % after 5–6 min of mixture injection by a jet of oxygen. Subsequent deep desulphurization is achieved by injection of powdered mixture to the ladle by a jet of argon. Effect of composition and consumption of desulphurizing mixture on completeness of sulfur removal is considered. Addition of high active reagents (alloys of aluminium and calcium) to the slag mixture of lime and fluor-spar significantly accelerates and increases the degree of desulphurization and provides after a short time of blowing the sulfur content of about 0.002 %. It is also shown that injection of coke powder permits to solve the problem of correction of carbon content in steel, which is especially important for high-power arc furnaces. Application of complex technology of steel treatment by injection of powdered materials in the furnace and ladle yields stable low contents of phosphorus (≤ 0.005 %), sulfur (≤ 0.003 %) and non-metallic inclusions.

Keywords: refinement; arc furnace; ladle; powder injection; composition; consumption; technology; dephosphorization; desulphurization; correction of carbon content; metal quality.

References

1. Smirnov N.A., Sidorenko M.F. [Dephosphorization of Carbon Steel by Powder Injection]. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 1968, no. 5, pp. 71–74. (in Russ.)
2. Smirnov N.A. *Defosforatsiya stali produvkoy poroshkoobraznyimi materialami*. Avtoref. kand. diss. [Steel Dephosphorization by Injection of Powdered Materials. Abstract of cand. diss.]. Moscow, 1968. 26 s.
3. Kudrin V.A., Sidorenko M.F., Smirnov N.A. [Dephosphorization of Electric Arc Steel by Injection of Powdered Materials]. *Stal'*, 1970, no. 4, pp. 317–321. (in Russ.)
4. Sidorenko M.F. *Teoriya i praktika produvki metalla poroshkami* [Theory and Practice of Injection of Powders to the Metal]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 304 p.

5. Smirnov N.A., Sidorenko M.F., Kudrin V.A. [Kinetics of Steel Dephosphorization by Blowing with Powder Jet]. *Izvestiya AN SSSR. Metall.*, 1970, no. 2, pp. 84–91. (in Russ.)
6. Magidson I.A., Smirnov N.A., Sidorenko M.F. [On the Process of Steel Dephosphorization by a Gas-Powder Jet]. *Izvestiya AN SSSR. Metall.*, 1972, no. 4, pp. 55–59. (in Russ.)
7. Magidson I.A., Sidorenko M.F., Smirnov N.A. [Participation of the Formed Slag in Dephosphorization in Metal Blowing with Powders]. *Izvestiya AN SSSR. Metall.*, 1978, no. 4, pp. 45–48. (in Russ.)
8. Smirnov N.A., Kudrin V.A., Sidorenko M.F. et al. [Use of Powder Reagents to Improve Quality of Arc Furnace Steel and Accelerate Melting]. *Steel in the USSR*, 1980, vol. 10, no. 3, pp. 139–142.
9. Smirnov N.A., Kudrin V.A. *Rafinirovanie stali proizvodkoy poroshkami v pechi i kovshe* [Steel Refinement by Powder Injection in the Furnace and Ladle]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986. 186 p.
10. Smirnov N.A., Magidson I.A., Kudrin V.A. [Ways of Solution of Problem of Deep Dephosphorizing of Structural Steel]. *Stal'*, 1994, no. 8, pp. 26–31. (in Russ.)
11. Sidorenko M.F. *Teoriya i praktika produvki metalla poroshkami* [Theory and Practice of Injection of Powders to the Metal]. 2nd ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 232 p.
12. Kudrin V.A. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva stali* [Theory and Technology of Steelmaking]. Moscow, Mir Publ.; AST Publ., 2003. 528 p.
13. Smirnov N.A. *Proizvodstvo chuguna i stali. Itogi nauki i tekhniki. Tom 16* [Iron and Steel Production. Results of Science and Technology. Vol. 16]. Moscow, VINITI AN SSSR Publ., 1985, pp. 82–141. (in Russ.)
14. Smirnov N.A., Magidson I.A. [Kinetics of Desulphurization of Steel in a Ladle During Scavenging by Slag Forming Powders]. *Russian Metallurgy. Metall.*, 1985, no. 1, pp. 24–28.
15. Smirnov N.A., Magidson I.A., Isaev G.A. Desulfurization of Steel in Ladle by Calcium-Silicon and Aluminum Injection in the Composition of the Slag-Forming Powder Mixture. *Russian Metallurgy. Metall.*, 1989, no. 1, pp. 8–13.
16. Smirnov N.A., Magidson I.A. [Increasing Effectiveness of Steel Desulphurization by Powder Treatment in the Ladle]. *Stal'*, 1991, no. 10, pp. 18–21. (in Russ.)
17. Smirnov N.A., Magidson I.A. [On the Mechanisms of Aluminium Effect on Steel Desulphurization in the Ladle by Injection of Calcium Alloys]. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 1994, no. 7, pp. 13–16. (in Russ.)
18. Isaev G.A., Kudrin V.A., Smirnov N.A., Arkhipov V.M., Chernov N.A. [Treatment of Engineering Steel in Ladle with Powder Mixtures]. *Steel in the USSR*, 1986, vol. 16, no. 2, pp. 66–68.
19. Smirnov N.A. [On Rational Technology of Out-of-Furnace Desulphurization of Steel by Solid Slag Mixtures]. *Elektrometallurgiya*, 2003, no. 5, pp. 35–41. (in Russ.)
20. Smirnov N.A., Razina M.G., Magidson I.A. Optimization of Compositions of Slag Mixtures for Out-of-Furnace Refining of Steel. *Steel in Translation*, 1997, vol. 27, no. 11, pp. 25–30.
21. Magidson I.A., Smirnov N.A., Razina M.G. [Computer Simulation of Ladle Desulfurization of Steel by Blowing with Slag Mixes]. *Metally*, 1999, no. 2, pp. 12–17. (in Russ.)
22. Smirnov N.A., Magidson I.A. [Optimization of Ladle Desulfurization of Steel with Slag Injection]. *Stal'*, 2001, no. 11, pp. 23–25. (in Russ.)
23. Smirnov N.A. [Optimization of Technology of Steel Desulphurization in Ladle-Furnace]. *Elektrometallurgiya*, 2004, no. 1, pp. 20–28. (in Russ.)
24. Smirnov N.A. *Vnepechnaya desulfuratsiya stali* [Out-of-Furnace Desulphurization of Steel]. Moscow, MGVM Publ., 2009. 64 p.
25. Derevyanchenko I.V., Kucherenko O.L., Gal'chenko A.V., Grinberg S.E., Marintsev S.N. [Improvement in Technology for Steel Treatment at Ladle-Furnace Plant]. *Stal'*, 1999, no. 7, pp. 30–32. (in Russ.)
26. Sarychev A.F., Nosov A.D., Korotkikh V.F., Samoilin S.A., Valiakhmetov A.Kh. [Out-of-Furnace Treatment of Converter Steel]. *Steel in Translation*, 2002, vol. 32, no. 1, pp. 24–27.
27. Smirnov N.A. [Steel Desulphurization in Vacuum Degassing in the Ladle]. *Elektrometallurgiya*, 2004, no. 10, pp. 11–16. (in Russ.)
28. Smirnov N.A., Zubrev A.S., Katsov E.Z. et al. [Correction of Carbon Content in Steel by Injection of Coke Dust to the Ladle]. *Byuro tekhnicheskoy informatsii. No. 20* [Technical Information Bureau. No. 20]. Moscow, 1988, pp. 40–42. (in Russ.)

Received 23 April 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Смирнов Н.А. Рафинирование стали вдуванием порошкообразных материалов / Н.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 33–42.

FOR CITATION

Smirnov N.A. Steel Refinement by Injection of Powdered Materials. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 33–42. (in Russ.)