

УДК 669.004.8:622.785

А.П. Мешалкин, В.В. Перескока, В.М. Власенко, В.П. Камкин
**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ В
СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ПУТЕМ
ПРИМЕНЕНИЯ ПОДГОТОВЛЕННЫХ
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Аннотация. Представлены результаты исследований по разработке схем комплексной подготовки исходных и вариантов применения опытных материалов. Обоснован выбор исходных компонентов и режимов их тепловой или восстановительно-тепловой (ВТО) обработки, с учетом исходных свойств компонентов – отходов, физико-химических превращений в процессе ВТО. Определены наиболее рациональные направления использования полученного полупродукта с новыми приобретенными свойствами. Отмечено значительное снижение содержания серы и фосфора.

Ключевые слова: сталь, шлакообразование, известь, известняк, ожелезненная известь, оксид железа, углерод

Введение. Современный кислородно-конвертерный процесс, благодаря неоспоримым технологическим возможностям, получил широкое распространение и в настоящее время является ведущим процессом производства стали. Наиболее перспективным направлением совершенствования кислородно-конвертерного процесса остается оптимизация дутьевого и шлакового режимов плавки с целью достижения максимального усвоения ванный кислорода и более эффективного использования физико-химических свойств шлакового расплава.

Постановка задачи исследования. В связи с кратковременностью продувки конвертерной ванны важно обеспечить раннее формирование активного основного шлака. Растворение извести без принятия специальных мер происходит медленно. Ускорение растворения извести достигается продувкой при повышенном положении кислородной фурмы для обогащения формирующегося шлака оксидами железа. Применение комплексных флюсов, загружаемых в конвертер вместе с известью или вместо нее, существенно ускоряет шлакообразование за счет образования

легкоплавких соединений, обеспечивающих эффективное растворение извести в шлаке [1].

Высокая ресурсо- и энергоемкость производства стали, определяемая уровнем развития технологии и оборудования, привела к образованию огромных количеств техногенных отходов с неиспользованным внутренним потенциалом сырьевых и энергетических резервов, которые нарушают экологическое состояние окружающей среды промышленно развитых регионов Украины. В связи с этим расширяется применение шлакообразующих материалов на основе отходов различных производств, обеспечивающих ускорение шлакообразования и ресурсосбережение.

Целью исследования является разработка способов получения и применения комплексных материалов со свойствами и назначением, регулируемым за счет изменения соотношений исходных компонентов – отходов и реализации гибкой технологической схемы их предварительной подготовки, позволяющей рационально использовать их энергетический и восстановительный потенциалы.

Основная часть

Разработка схем комплексной подготовки исходных и вариантов применения опытных материалов базируется на решении комплекса задач по: выбору исходных компонентов и режимов их тепловой или восстановительно–тепловой (ВТО) обработки, с учетом исходных свойств компонентов – отходов, физико–химических превращений в процессе ВТО и определению наиболее рациональных направлений использования полученного полупродукта с новыми приобретенными свойствами. Исходя из анализа современного уровня использования техногенных отходов, и на основании результатов исследований кафедры теории металлургических процессов и физической химии, наиболее целесообразным может быть использование в качестве исходных трех групп трудноутилизируемых отходов, определяющих возможность получения и многофункционального применения материалов на их основе:

- железосодержащие отходы – шламы и пыль газоочистки сталеплавильных цехов, отсеvy обогащения, концентраты вторичного обогащения «хвостов» основного обогащения;
- пылевидные отходы производства извести, известняки местного происхождения;
- углеродсодержащие отходы растительного происхождения.

Основанием для разработки составов и способа получения опытных шлакообразующих материалов являются результаты исследований кинетики пиролиза лигно–шламовых смесей [2], диссоциации известняка и восстановления железосодержащих материалов. Эффективность ранее разработанных способов производства теплоизолирующих и шлакообразующих защитных смесей для изоляции зеркала жидкой стали в изложнице, стальковше и кристаллизаторе МНЛЗ подтверждена опытно–промышленными испытаниями на заводах Украины, России и Белоруссии. Эти способы основаны на совместной тепловой обработке углеродсодержащего отхода растительного происхождения и минеральных компонентов, определяющих основные потребительские свойства получаемых материалов.

Путем совместной тепловой обработки пылевидных отходов производства извести и гидролизного лигнина разработан способ получения «черной извести» [3]. Совместный обжиг известняка и углеродсодержащего отхода позволяет увеличить содержание свободной CaO на 8-12 %, степень обжига известняка на 12-15% в сравнении с традиционными способами получения извести, уменьшить образование при производстве извести пыли и уменьшить расход дорогостоящего топлива. Регулируемое в процессе ВТО, за счет изменения температуры и скорости нагрева, времени выдержки и коэффициента избытка кислорода, соотношение CaO/C позволяет управлять течением основных металлургических реакций во время продувки конвертертной ванны. Так, введение порошкообразной «черной извести» в струе несущего газа (O₂, Ar) в конвертерную ванну способствует более раннему наведению активного основного шлака и доведению реакций дефосфорации и десульфурации до более полного их завершения [4].

Результаты исследований процесса ассимиляции извести шлаком [5-7] свидетельствуют о том, что гидродинамический фактор (перемешивание шлакового расплава) является основной причиной ускорения процесса ассимиляции извести. Следует отметить некоторое несоответствие условий проведения экспериментов с продувкой аргоном [5] реальным условиям, при которых взаимодействие окислительного дутья со шлаком приводит к изменениям свойств шлакового расплава.

Известно, что в первые минуты продувки тормозящее влияние на скорость ассимиляции извести в условиях минимального количества шлакового расплава оказывает образующийся на поверхности куска извести слой бисиликата кальция – 2CaO·SiO₂. В этих условиях, на что указывается в [8, 9] за первые 2–3 минуты нагрева ~ до

1150⁰С и выше резко уменьшается реакционная способность извести, что обусловлено укрупнением ее зерен вследствие спекания и рекристаллизации. Это может приводить к исчезновению с поверхности куска извести многочисленных пор, нивелированию преимуществ мягкообожженной извести перед жесткообожженной. Вследствие этого замедляется процесс шлакообразования, увеличивается продолжительность плавки.

С целью ускорения процесса растворения извести по разработанной технологической схеме ВТО с регулируемой температурой и коэффициентом избытка кислорода получены опытные комплексные шлакообразующие материалы, содержащие заданные, в зависимости от решаемой технологической задачи, количества СаО, СаСО₃, С и Fe_xO_y.

Исследованы присадки на жидкий металл и шлак различных периодов плавки известняков фракционного состава (3–15 мм) с различной степенью обжига (0–80%) Комсомольского, Хрустовского и Каменецкого месторождений. Перед вводом известняка присаживали компоненты шлака соответствующих периодов плавки и доводили их до сплавления. Установлено, что минимальное время растворения извести в шлаке происходит при вводе известняка фракции 5-10 мм в количестве 5-8% от жидкого металла (25 кг – ЛПЗ -67) и степени обжига известняка 40-60 %. Зафиксировано снижение температуры ванны на 20-30⁰С через 1 мин после усвоения известняка жидким первичным шлаковым расплавом при одноразовом вводе известняка. Эффект ускорения ассимиляции шлаком известняка со степенью предварительной диссоциации 40-60%, по-видимому, объясняется знакопеременными интенсивными перемещениями образцов известняка в шлаке, вызванными интенсивным выходом с их поверхности пузырьков СО₂ (эффект реактивной пульсации) и их химическим взаимодействием с компонентами расплава. Быстрый нагрев известняка приводит к тому, что образующиеся в извести открытые поры заполняются шлаком в результате капиллярного эффекта практически мгновенно, опережая возможное укрупнение зерен извести, вследствие рекристаллизации, снижающей реакционную способность материала [1, 10]. Снижение температуры ванны при дискретном трехразовом вводе известняка с интервалом 5 мин после получения жидкого шлака составило 20-30⁰С.

Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о более быстром наведении шлакового расплава при присадке комплексных

шлакообразующих в виде брикетов на основе CaCO_3 , С и Fe_2O_3 по сравнению с использованием CaCO_3 со степенью обжига 50%. Этот эффект ускорения шлакообразования может быть объяснен лучшими условиями теплообмена между парой $\text{CaCO}_3\text{--CaO}$ и жидким металлом, более интенсивным заполнением открытых пор ($\eta_{\text{ме}} < \eta_{\text{шл}}$) и сохранением высокой реакционной способности извести.

При значительном удельном расходе кусков CaCO_3 возможно их слипание, ухудшение условий теплообмена со шлаком и значительное снижение температуры металлической ванны. В условиях дуговой электропечи это приводит к образованию «айсбергов», экранированию тепловой энергии дуг и теплоты от сгорания СО над поверхностью ванны, и перераспределению теплового потока приводит к ухудшению теплообмена со шлаковым расплавом. Положительно влияет на ускорение растворения кусков пары известняк-известь регламентированная по времени и в соответствующие периоды плавки. Это подтверждает определяющее влияние на интенсивность их усвоения шлаком поведение каждого куска извести в отдельности.

Как указывалось выше, в первые минуты продувки тормозящее влияние на скорость ассимиляции извести в условиях минимального количества шлакового расплава оказывает образующийся на поверхности куска извести слой бисиликата кальция – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [8,9]. Ускорение процесса ассимиляции извести первичными шлаками достигается при применении ожелезненной извести (ОИ), являющейся продуктом совместного обжига известняка и железосодержащего материала во вращающейся печи [1].

С целью определения влияния на результаты плавки ввода кальцийсодержащих материалов проведены две серии опытных плавок. В первой использовали кусковую известь (5-7мм), а во второй - опытный материала (в виде «таблеток»), полученный совместной восстановительно-тепловой обработкой ($600\text{--}800^\circ\text{C}$) мелкодисперсного известняка, углеродистого материала растительного происхождения и железосодержащего концентрата ($\text{Fe}\text{--}64\%$), полученного обогащением «хвостов» первичного обогащения. Степень обжига известняка составляла 50%. Использовали металл, расплавленный в индукционной печи ЛПЗ-67, содержащий 0,18–0,20% углерода соответствующего периода плавки. Продувку ванны осуществляли кислородом сверху через односпловую водоохлаждаемую фурму. В отдельных экспери-

ментах второй серии плавки осуществляли дополнительную продувку металла аргоном в течении 3 минут через алундовую односопловую донную фурму.

Установлено, что в случае присадки опытных шлакообразующих материалов достигнуто более низкое содержание фосфора и серы, что объясняется ускоренным наведением активного основного железистого шлака. Это обусловлено наличием в комплексном материале оксидов железа, углерода, совместное нахождение которых затрудняет образование на поверхности извести тугоплавкой пленки силикатов кальция и повышает реакционную способность извести.

Использовали два опытных комплексных материала, полученных совместной восстановительно-тепловой обработкой исходных компонентов. Состав опытных шлакообразующих материалов обеспечивал наведение шлакового расплава активного по отношению к фосфору и сере. Присадку добавок на расплавленный металл производили в следующем порядке: после начала продувки ванны кислородом вводили брикеты опытного материала (С – 4,8%; СаО – 48,5% и Fe_xO_y – 46,7%), полученные при температуре совместного обжига 600⁰С и коэффициенте избытка кислорода $\alpha=0,85$; на пятой минуте продувки – брикеты (С – 12%; СаО – 70% и Fe_xO_y – 18,2%), полученных при температуре совместного обжига 800⁰С и коэффициенте избытка кислорода $\alpha=0,85$. Содержание фосфора в готовой стали при использовании кусковой извести составило 0,0085%, а при вводе шлакообразующего комплексного материала – 0,0068%. Содержание серы – 0,021% и 0,016% соответственно. При использовании комплексных шлакообразующих материалов после их ввода на поверхность ванны отмечено кратковременное, равномерное вспенивание шлака.

Выводы

Отмеченное при проведении экспериментов более раннее образование шлака при вводе опытных комплексных шлакообразующих материалов на бесшлаковую поверхность жидкой стали, в сравнении с их ассимиляцией шлаковым расплавом, свидетельствует о возможности проведения конвертерной плавки с использованием опытных полупродуктов при корректировке их состава по ходу плавки с полной или частичной заменой традиционных флюсов (известь, плавиковый шпат).

Предварительные эксперименты с вводом порошкообразных шлакообразующих материалов, исключаящих стадию их предварительного брикетирования, в струе несущего газа (сверху - в струе ки-

слорода, снизу – в струе кислорода и аргона) показали перспективность применения этого технологического приема, реализующего преимущества введения дисперсных реагентов в объем металлической ванны [4,6].

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения шлакообразующих полупродуктов многоцелевого назначения, полученных на основе техногенных отходов по технологической схеме с максимальным использованием внутреннего потенциала свойств и энергии компонентов – отходов, улучшить экологию окружающей среды и сохранить запасы природного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шепель Б.А., Хайдуков В.П., Дереза В.П., Ольховская Г.А. Особенности структуры ожелезненной извести. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1991. - №3. – С. – 12 – 14.
2. Мешалкин А.П., Колбин Н.А., Камкин В.П. Использование нетрадиционных материалов для десульфурации и дефосфорации конвертерной стали. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006.- №7. – С. 187-190.
3. А.с. SU. № 1474118 С 04 В 2/02. Способ получения извести / Виниченко Н. И., Костелов О. Л., Рочняк В. К., Мешалкин А. П. и др., заяв.22. 11. 86 г., опубл, 23. 04.89. Бюл. №15.
4. Величко А.Г., Мешалкин А.П., Камкина Л.В. Влияние взаимодействия реакционных зон на удаление серы и фосфора при газопорошковой продувке в конвертерах комбинированного дутья // Nove technologie i osiagniecia w metalurgii i inzynierii materialowej. Chstochowa: Wydawnictwo Politechnicznej - 2008.- р. 345-349.- ISBN 978-83-7193-372-1.
5. Явойский А.В., Турлаев В.В., Фугман Г.И., Тарновский Г.А. Ассимиляция извести шлаком в конвертерах с пульсирующим дутьем // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1984. - №11. – С. – 40 – 45.
6. Охотский В.Б. Усвоение добавки сталеплавильной ванны // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. - №7. – С. 126-130.
7. Охотский В.Б. Закономерности окончания продувки в конвертере. Модель процесса. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2005. - № 12. – С. 13 – 16.
8. Баптизманский В.И., Охотский В.Б. Физико – химические основы кислородно – конвертерного процесса. Киев. Техника. – 1981. – 211 с.
9. Бойченко Б.М., Баптизманский В.И., Костенецкий О.Н., Трубавин В.И. Кинетика растворения извести в кислородном конвертере и его вязкость. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1971. - №3. – С. – 34 – 38.
10. Владимиров И., Еринин Х. Кинетика растворения извести в кислородно – конвертерных шлаках. / ВЦП. – В 57891. М., 24.11.80. – 7с.