

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.7

ВНЕПЕЧНАЯ ДЕФОСФОРАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ПОЛУПРОДУКТА ПРИ ПЕРЕДЕЛЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЧУГУНА БЕСФЛЮСОВЫМ МОНОПРОЦЕССОМ

Смирнов Л.А.¹, Шульмин Д.С.¹, Смирнов А.Л.¹, Дерябин Ю.А.², Довголюк Л.В.¹¹ ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург, Россия² ОАО «УРАЛГИПРОМЕЗ», г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Проведено исследование процессов внепечной дефосфорации низкоуглеродистого стального полупродукта. Проводили обработку металла ШОС системы CaO-FeO-CaF₂ при сливе в ковш. Установлена возможность получения степени дефосфорации 50-60% при исходном содержании фосфора в металле 0,050-0,060% и расходе смеси 3% от веса металла. Определен оптимальный состав дефосфорирующего шлака: CaO/FeO = 3,5-4,0, (CaO) ≈ 70-75%, (FeO) ≈ 20%. Показана перспективность вдувания порошковых дефосфорирующих смесей для увеличения степени дефосфорации металла до 80-90% и достижения $[P]_к \leq 0,005\%$.

Ключевые слова: бесфлюсовый монопроцесс, внепечная дефосфорация, твердые шлаковые смеси.

Введение

Передел ванадийсодержащих чугунов бесфлюсовым монопроцессом позволяет существенно увеличить производительность конвертеров за счет ликвидации выпуска и повторной заливки углеродистого полупродукта на промежуточной стадии, повысить полноту деванадации, получать качественный товарный ванадиевый шлак с низким содержанием P₂O₅ и CaO. Однако при отсутствии в составе конвертерного шлака оксидов кальция, дефосфорации и десульфурации металла не происходит, что подтверждается как лабораторными экспериментами [1], так и производственными данными (табл. 1) [2].

снижения $[P]_к \leq 0,010\%$ необходимо проводить дополнительную внепечную обработку с эффективностью удаления фосфора не менее 70–80%, практическая возможность которой подтверждается в ряде отечественных [3, 4] и зарубежных работ [5].

Содержание фосфора в готовой стали будет зависеть от его количества, вносимого с ферросплавами и восстанавливаемого из печного шлака. После внесения ферросплавов [P] возрастает: для спокойной углеродистой стали – на 0,001–0,002%, для низколегированной – до 0,010%. Прирост [P] от его восстановления из шлака составляет до 0,002–0,004%. В итоге в металл дополнительно попадает 0,003–0,005% фосфора, которые также необходимо учитывать при выплавке качественной и высококачественной стали.

Таблица 1

Содержание фосфора и углерода в металле при бесфлюсовом монопроцессе (160-т конвертер), %

Металл	Элемент, %	Номер плавки								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Чугун	P	0,040	0,045	0,021	0,031	0,025	0,034	0,027	0,030	0,027
Металл после продувки	P	0,045	0,039	0,023	0,039	0,031	0,037	0,032	0,033	0,035
	C	0,033	0,031	0,029	<0,09	<0,045	0,028	0,035	0,033	<0,044

Если флюсовый конвертерный процесс позволяет получать металл с $[P] < 0,010\%$ без дополнительной обработки, то в случае бесфлюсового монопроцесса полупродукт содержит $[P] \approx 0,025-0,045\%$ (табл. 1). В зависимости от состава шихтовых материалов в доменном процессе [P] может повышаться до 0,05–0,06%. Следовательно, при бесфлюсовом монопроцессе для

Методика эксперимента

Для изучения закономерностей процесса внепечной дефосфорации низкоуглеродистого полупродукта провели серию опытов по обработке его при выпуске в ковш порошковыми смесями системы CaO-FeO-CaF₂, масс. %: 1) 70 CaO, 20 FeO, 10 CaF₂; 2) 60 CaO, 30 FeO, 10 CaF₂; 3) 40 CaO, 40 FeO, 20 CaF₂. Металл состава, % масс.: 0,04–0,15 C; 0,047–0,087 P; 0,055–0,128 S; V, Mn, Ti, Si – следы, расплавляли в 170-кг индукционной печи. По достижении температур 1660–1680°C металл сливали в хорошо прогретый ковш с магнетитовой футеровкой. При сливе полупродукт частично раскисляли алюминием и обрабатывали ШОС, крупностью – 0,5 мм в количестве 2, 2,5 и 3% от массы металла. После

обработки шлак скачивали. Пробы металла отбирали до и после слива в ковш.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты проведенных опытов и рассчитанные параметры дефосфорации приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Результаты опытов по дефосфорации низкоуглеродистого металла порошковой смесью

Параметр	Смесь 1			Смесь 2			Смесь 3	
	2,0	2,5	3,0	2,0	2,0	2,5	2,0	2,5
Расход смеси, %	2,0	2,5	3,0	2,0	2,0	2,5	2,0	2,5
[P] _н , %	0,068	0,060	0,056	0,067	0,062	0,066	0,087	0,047
[P] _к , %	0,040	0,035	0,022	0,039	0,031	0,037	0,050	0,028
ΔP/1% расхода смеси	0,014	0,010	0,011	0,014	0,016	0,012	0,019	0,008
η _р , %	41,18	41,67	60,71	41,79	50,00	43,94	42,53	40,43
λ	0,019	0,024	0,028	0,019	0,019	0,024	0,018	0,024
L _p = (P ₂ O ₅)/[P] _к	85,58	68,83	124,71	87,78	122,95	75,97	93,46	65,78
[P] _{равн.} (1600 °С)	0,005	0,003	0,0023	0,006	0,006	0,005	0,034	0,0156

Из полученных данных видно, что степень удаления фосфора составляет 40,4–60,7%. Верхний предел соответствует смеси 1 – оптимальной по данным работы [3], при расходе 3%. При дефосфорации ШОС промежуточного состава (смесь 2) в количестве 2–2,5% окисляется около 42–50% фосфора. Худшие результаты показала смеси 3, с наиболее низкой концентрацией СаО в составе смеси. Десульфурации металла не происходила.

По результатам исследования выявлена четкая зависимость содержания фосфора в металле после обработки [P]_к от его исходной концентрации [P]_н (рис. 1, а). Эта взаимосвязь проявляется, несмотря на возрастание общего количества удаленного фосфора ΔP_{масс. %} (рис. 1, б). Количество удаленного фосфора, отнесенное к расходу смеси, можно считать мерой её удельной дефосфорирующей способности. Переход к удельному показателю позволяет устранить влияние расхода смеси и выявить достаточно надежную эмпирическую зависимость, охватывающую все экспериментальные точки (рис. 1, в).

Выявленные зависимости свидетельствуют о том, что реакция дефосфорации в указанных условиях является реакцией первого порядка и скорость процесса, в основном, лимитируется массопереносом фосфора к межфазной границе металл-шлак.

В результате происходящих процессов масса и состав шлака могут меняться, отклоняясь от массы и состава ШОС. На рис. 2 приведены зависимости удельной дефосфорирующей способности смеси и фактического коэффициента распределения фосфора L_p от соотношения (СаО)/(FeO) в конечном

шлаке. Некоторое возрастание эффективности дефосфорации с ростом отношения (СаО)/(FeO) до оптимальной величины ~ 3,5–4,5 объясняется, по-видимому, повышением фосфатной емкости шлака, при дальнейшем его росте ухудшаются условия шлакообразования и снижается окисленность шлака, а более низкие значения не обеспечивают получение шлака с достаточной основностью.

Наблюдается некоторое влияние величины угара углерода ΔC_{%масс.} на количество удаленного фосфора ΔP_{%масс.} с максимумом при ΔC = =0,025–0,035% и снижение эффективности дефосфорации с ростом начального содержания углерода в металле. В первом случае этот эффект может объясняться влиянием перемешивания металла пузырьками СО, а во втором – расходом кислорода на обезуглероживание и снижением начальной окисленности металла.

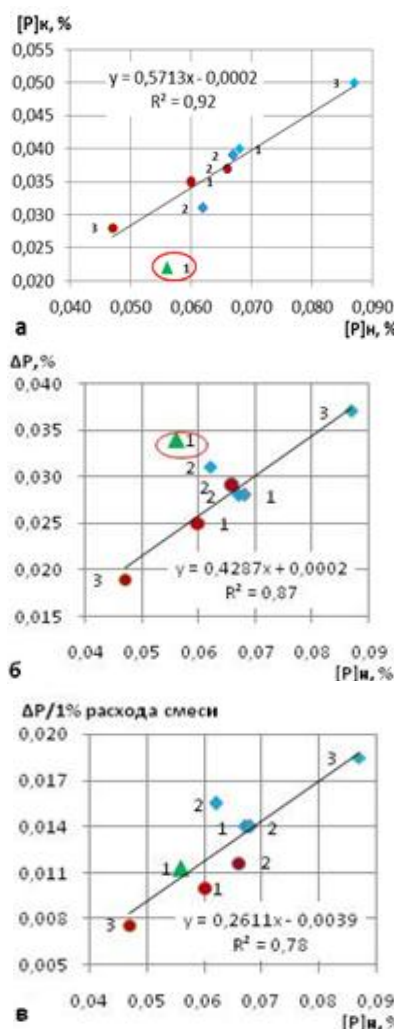


Рис. 1. Влияние [P]_н на показатели дефосфорации: а – [P]_к = φ([P]_н); б – Δ[P] = φ([P]_н); в – Δ[P]/1% расхода смеси = φ([P]_н). Здесь и далее: расход смеси – ♦ – 2,0%, ● – 2,5%, ▲ – 3,0% от веса металла, цифры у точек – номер смеси

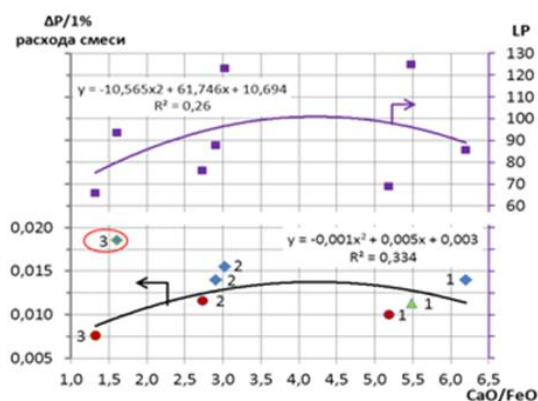


Рис. 2. Зависимость удельной дефосфорирующей способности смеси и коэффициента распределения фосфора от соотношения CaO/FeO в шлаке (точка 3♦ с [P]_н = 0,087% не входит в расчет уравнения корреляции)

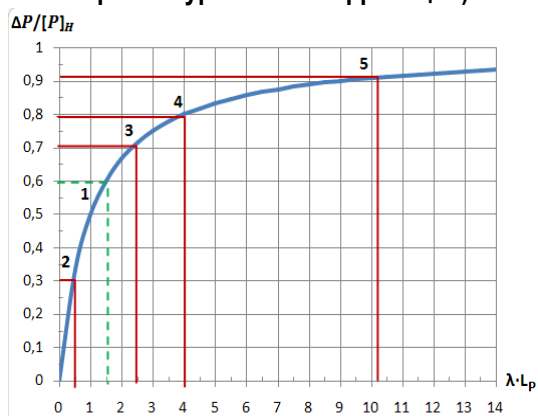


Рис. 3. Степень дефосфорации низкоуглеродистого металла шлаками системы CaO-FeO-CaF₂ в зависимости от λ·Lp'. Кривая – расчет по уравнению (8). Цифры – см. текст

Представляет интерес сравнение фактически достигнутых концентраций фосфора в металле [P]_к с равновесными [P]_{равн}, рассчитанных по доработанной методике Хили [6, 7]:

$$\lg L_{p'} = 22350/T - 20,504 + 5,61 \lg((CaO) + 0,72(CaF_2)) + 2,5 \lg(Fe) + C_1; \quad (1)$$

$$C_1 = 7,1 \lg \Sigma_+ - 9,6 \lg N'_O - 7,6 \lg K'_{CaO_{нас.}} - 2,5 \lg K'_{FeO}; \quad (2)$$

$$K'_{CaO_{нас.}} = 1 / N'_{Ca} N'_O; \quad (3)$$

$$K'_{FeO} = a_{FeO} / N'_{Fe} N'_O. \quad (4)$$

Расчет активности a_{FeO} проведен по формуле М.Я. Меджибожского:

$$a_{FeO} = ((FeO) \cdot 100) / (1,3(CaO) + (FeO) - 1,8(P_2O_5)). \quad (5)$$

Результаты расчета [P]_{равн} при 1600°C приведены в табл. 2. Наблюдается значительное превышение [P]_к над [P]_{равн}. Смесь 1 при [P]_н = 0,047–0,066% обеспечивает [P]_{равн} = 0,002–0,005%, смесь 2 – 0,005–0,006%, а смесь 3 – [P]_{равн} ≥ 0,015%. Расчет-

ные значения L_{p' равн} = (P)/[P]_к при 1600°C достигали величины 693–893 для смеси 1, 497–533 для смеси 2, что согласуется с литературными данными для системы CaO_{нас.}-FeO-P₂O₅: L_{p' равн} = 300–400 [7], L_{p' равн} = 650–800 [8]. По полученным результатам прослеживается также зависимость [P]_{равн} от соотношения (CaO)/(FeO) в шлаке, аналогичная экспериментальной.

Для анализа влияния распределения фосфора между шлаком и металлом, кратности шлака и технологических особенностей ввода ШОС на степень дефосфорации применялось уравнение материального баланса по фосфору:

$$M[P]_H + m_{ШОС}(P)_H = M[P]_K + m_{шл.}(P)_K, \quad (6)$$

где M – масса металла, кг; m_{ШОС}, m_{шл.} – масса ШОС и конечного шлака соответственно, кг; (P)_н, (P)_к – начальное и конечное содержание фосфора в шлаке, % масс. Принимая (P)_н = 0, в итоге получаем зависимости:

$$[P]_K = \frac{[P]_H}{1 + \lambda \cdot L_{p'}}; \quad (7)$$

$$\frac{\Delta[P]}{[P]_H} = 1 - \frac{1}{1 + \lambda \cdot L_{p'}}; \quad (8)$$

$$L_{p'} = \left(\frac{1}{1 - \frac{\Delta[P]}{[P]_H}} - 1 \right) / \lambda. \quad (9)$$

В условиях опытов максимальная кратность шлака составила 0,028, максимальный фактический L_{p'} = 54,45, а степень дефосфорации 60,7%. На рис. 3 цифрой 1 обозначено положение экспериментальных значений на диаграмме зависимости ΔP/[P]_н от параметра λ·L_{p'}. На этот же график нанесены значения степени дефосфорации, полученные при различных технологических вариантах внепечной дефосфорирующей обработки низкоуглеродистого металла с [P]_н ≈ 0,055%. ШОС системы CaO-FeO-CaF₂ оптимального состава (7:2:1) при расходе смеси 2,5%:

1) выдержка металла со шлаком без перемешивания: η_p = 31%; [P]_к = 0,039%; λ·L_{p'} = 0,45; L_{p'} ~ 18 («2» на рис. 3); 2) присадка на поверхность с последующей продувкой кислородом: η_p = 71%; [P]_к = 0,016%; λ·L_{p'} = 2,45; L_{p'} ~ 98 («3» на рис. 3); 3) поверхностный подвод смеси в токе кислорода: η_p = 80%; [P]_к = 0,011%; λ·L_{p'} = 4; L_{p'} ~ 160 («4» на рис. 3); 4) вдувание смеси в токе кислорода через трубу, погруженную в металл: η_p = 91%; [P]_к = 0,005%; λ·L_{p'} = 10,1; L_{p'} ~ 400 («5» на рис. 3).

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о высокой эффективности вду-

вания рафинировочной смеси в объем металла. Высокий $L_p' \sim 400$ говорит о значительном снижении диффузионных затруднений и приближении системы к равновесию [7, 8].

Выводы

Исследована внепечная дефосфорация низкоуглеродистого (0,04–0,15% С) полупродукта, получаемого при переделе ванадийсодержащего чугуна бесфлюсовым монопроцессом, обработкой ШОС системы CaO-FeO-CaF₂ при сливе металла в ковш. Установлена возможность получения степени дефосфорации 50–60% при исходном содержании фосфора в металле 0,050–0,060% и расходе смеси 3% от веса металла.

Определен оптимальный состав дефосфорирующего шлака: CaO/FeO = 3,5–4,0, (CaO)≈70–75%, (FeO)≈20%. Показана перспективность дувания порошковых дефосфорирующих смесей для увеличения степени дефосфорации металла до 80–90% и достижения $[P]_{\text{к}} \leq 0,005\%$.

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ №13-08-12167.

Список литературы

1. Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Довголюк Л.В. Поведение ванадия при продувке ванадиевого чугуна. Сообщение 2 // Изв. вузов. Черная металлургия. 1979. №12. С. 30–33.
2. Смирнов Л.А., Ровнушкин В.А., Смирнов А.Л. Новый технологический процесс передела ванадийсодержащего чугуна бесфлюсовым кислородно-конвертерным процессом // Сборник трудов XIII международного конгресса сталеплавателей. г. Полевской, 12–18 октября 2014 г. Москва; Полевской, 2014. С. 143–147.
3. Ладыженский Б.Н. Применение порошкообразных материалов в сталеплавильном процессе. М.: Металлургия, 1973. 312 с.
4. Сидоренко М.Ф. Теория и практика продувки металла порошками. М.: Металлургия, 1973. 303 с.
5. Bannenberg N., Lachmund H. Metallurgical procedures to achieve very low phosphorus contents // Revue metalurgie (Fr.). 91 (1994). №7–8. P. 1043–1054. V–VI.
6. Healy G.W. A new look on phosphorus distribution // Journal of The Iron and Steel Institute. 1970. Vol. 208. P. 664–668.
7. Развитие процесса дефосфорации стали в ковше на фирме NKK / Кикучи И., Такахаши К., Каваи И., Каваками К., Тенма Х., Тагучи К. // Инжекционная металлургия '83: сб. трудов / пер. В.К.Бабич и др.; ред. М.Ф.Сидоренко. М.: Металлургия, 1986. С. 67–78.
8. Такэси Н., Мицумото Х., Сиро М. Равновесное распределение фосфора между шлаками системы FeO-CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO и жидким железом // Tetsu to hagane. 1985. 71. №12. P. 903.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

LADLE DEPHOSPHORIZATION OF LOW-CARBON STEEL SEMI-PRODUCT DURING THE PROCESSING OF IRON CONTAINING VANADIUM BY A FLUXLESS MONOPROCESS

Smirnov Leonid Andreevich – Academician of the Russian Academy of Sciences, D.Sc. (Eng.), Professor, Scientific Director of the Institute, Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russia. Phone: +7(343)374 03 91. E-mail: uim@ural.ru.

Shulmin Dmitry Sergeevich – Postgraduate Student, Junior Researcher, Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russia.

Smirnov Andrey Leonidovich – Senior Engineer, Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russia.

Deryabin Yuriy Andreevich – D.Sc. (Eng.), Head of the Steelmaking Department, Uralgiprommez, Ekaterinburg, Russia. E-mail: info@uralgiprommez.ru.

Dovgolyuk Lyudmila Vasil'evna – Engineer, Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russia. E-mail: uim@ural.ru.

Abstract. The study of the secondary dephosphorization processes of low-carbon steel semi-product was made. The treatment of metal by slag-forming mixture CaO-FeO-CaF₂ was carried out when tapping in the ladle. The possibility of obtaining a dephosphorization degree of about 50–60% at the initial phosphorus content in metal of 0.050–0.060% and a mixture flow of 3% by weight of metal was found. The optimum composition of dephosphorization slag was established: CaO / FeO = 3.5–4.0, (CaO) ≈ 70–75%, (FeO) ≈ 20%. The paper contains information about the perspectives of powder dephosphorization mixture blowing to increase a degree of metal dephosphorization up to 80–90% and achieve $[P]_{\text{final}} \leq 0.005\%$.

Keywords: fluxless monoprocess, ladle dephosphorization, solid slag mixture.

References

1. Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Dovgolyuk L.V. Vanadium behavior during blowing of vanadium hot iron. Report 2. *News of higher educational institutions. Ferrous Metallurgy*, 1979, no. 12, pp. 30–33.

2. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Smirnov A.L. A new technological procedure of processing iron containing vanadium by fluxless BOF process. Collection of papers of the 13th International congress of steelmakers. City of Polevskoy, 12th–18th of October, 2014. Moscow – Polevskoy, 2014, pp. 143–147.
3. Ladyzhensky B.N. Using powder materials in steelmaking. Moscow: Metallurgy, 1973, 312 p.
4. Sidorenko M.F. Theory and practice of powder injection to metal. Moscow: Metallurgy, 1973, 303 p.
5. Bannenberg N., Lachmund H. Metallurgical procedures to achieve very low phosphorus contents. *Revue metalurgie (Fr.)*, 91 (1994), no. 7–8, pp. 1043–1054, V–VI.
6. Healy G.W. A new look on phosphorus distribution. *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1970, vol. 208, pp. 664–668.
7. Development of ladle steel dephosphorization in NKK / Kikuchi Y., Takahashi K., Kawai Y., Kavakami K., Tenma H., Taguchi K. *Injection Metallurgy'83*. Collection of papers. Translated by Babich V.K. et al., edited by Sidorenko M.F. Moscow: Metallurgy, 1986, pp. 67–78.
8. Takeshi N., Mitsumoto H., Siro M. The equilibrium distribution of phosphorus between FeO-CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO slag system and liquid iron. *Tetsu-to-Hagane*, 1985, 71, no. 12, p. 903.