

А.М. Зборицк

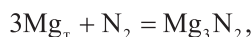
Донецкий национальный технологический университет

ВЛИЯНИЕ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕСУЛЬФУРАТОРА ПРИ ИНЖЕКТИРОВАНИИ МАГНИЯ В ЧУГУН АЗОТОМ

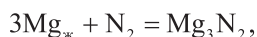
Азот широко применяется в качестве транспортирующего газа для инжектирования магния в металл при внедоменной десульфурации чугуна. Однако в настоящее время в научно-технической литературе содержатся крайне противоречивые сведения о возможном его влиянии на эффективность использования магния при десульфурации чугуна [1 – 8]. Поэтому в настоящей работе ставилась задача уточнить характер влияния азота на эффективность использования десульфуратора.

Возможность образования и устойчивого существования в чугуне нитридов магния при инжектировании гранулированного магния в металл азотом наиболее полно проанализирована авторами работы [9], которые рассматривали термодинамические условия протекания следующих реакций (рис. 1).

При движении двухфазного потока вдоль фурмы азот может взаимодействовать с твердым и жидким магнием по реакциям



$$\Delta G_1^\circ = -460\,200 + 202,9T \text{ Дж/моль } (298 - 922 \text{ К}); \quad (1)$$



$$\Delta G_2^\circ = -489\,440 + 232,6T \text{ Дж/моль } (922 - 1362 \text{ К}). \quad (2)$$

В нижней части фурмы возможно частичное испарение магния и протекание реакции

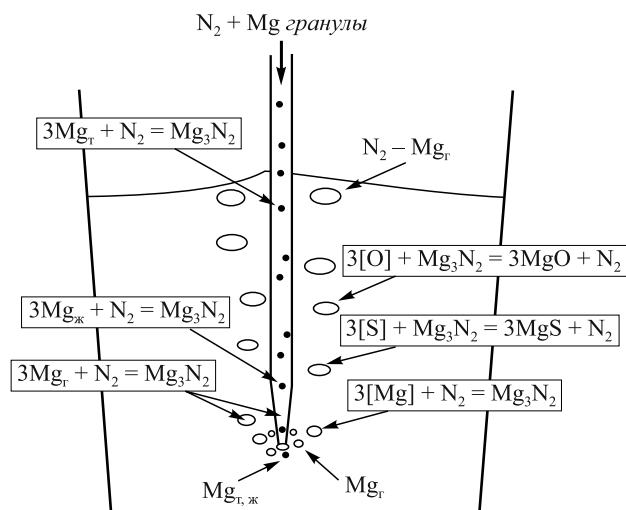
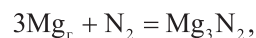


Рис. 1. Реакции, протекающие при инжектировании гранулированного магния в чугун азотом



$$\Delta G_3^\circ = -868\,200 + 510,8T \text{ Дж/моль } (1372 - 1700 \text{ К}). \quad (3)$$

В объеме чугуна вблизи выходного отверстия фурмы происходит испарение магния и частичное растворение его в металле. Поэтому азот может взаимодействовать как с газообразным, так и с растворенным в чугуне магнием по реакции



$$\Delta G_4^\circ = -810\,000 + 468,4T \text{ Дж/моль}. \quad (4)$$

С точки зрения термодинамики взаимодействие магния с азотом по реакциям (1) и (2) возможно. Однако, учитывая сравнительно низкие температуры, высокую скорость двухфазного потока в фурме, наличие на поверхности гранул магния защитного солевого покрытия и другое, авторы работы [9] пришли к выводу, что эти реакции не получают существенного развития.

В непосредственной близости от выходного отверстия фурмы термодинамические и кинетические условия протекания реакций (3) и (4) весьма благоприятны. Экспериментальным подтверждением образования нитрида магния по реакции (3) могут служить данные работы [6], авторы которой в ходе лабораторного исследования десульфурации чугуна инжектированием магния в поток азота наблюдали случаи закупоривания внутреннего канала фурмы. Рентгеноспектральный анализ вещества, которое закупоривало канал фурмы, показал наличие в его составе Mg_3N_2 , MgO , металлического магния и др. В промышленных условиях при вдувании магния в чугун через фурмы с испарительными камерами на внутренней поверхности камер обычно наблюдаются отложения, для удаления которых поверхность камеры опрыскивают водой. При этом ощущается характерный запах аммиака, образующегося по реакции

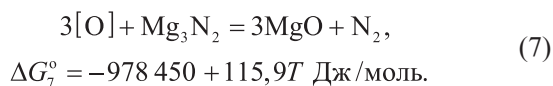
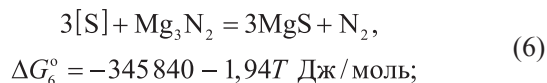


Образовавшиеся вблизи выходного отверстия фурмы нитриды магния выносятся из металла всплывающими пузырями газа или остаются в чугуне.

По мере всплывания пузырей давление в них понижается. Кроме того, в результате взаимодействия с при-

месями чугуна уменьшается содержание магния в газовой фазе. Поэтому в верхних горизонтах ковша реакции (3) и (4) могут протекать в направлении диссоциации нитрида магния.

В объеме чугуна и у поверхности всплывающих пузырей возможно протекание реакций



Термодинамические условия протекания реакций (6) и (7) авторы работы [9] считают весьма благоприятными, так как, согласно выполненной ими оценке, в равновесии с нитридом магния при 1350 °С содержание серы в чугуне не превышает 10^{-4} %, а содержание кислорода на несколько порядков меньше фактической концентрации его в металле.

Результаты приведенного выше анализа свидетельствуют о том, что негативное влияние азота на эффективность десульфурации чугуна магнием становится возможным, если образовавшиеся вблизи выходного отверстия фурмы нитриды магния выносятся из металла или подвергаются термической диссоциации вблизи поверхности расплава, в результате чего образующийся при диссоциации нитридов газообразный магний не успевает взаимодействовать с примесями чугуна.

Для количественной оценки потерь магния при использовании в качестве транспортирующего газа азота необходимо сравнить эффективность десульфурации чугуна при инжектировании магния в металл азотом и аргоном. Если эти исследования проведены в ковшах разного тоннажа, а также при использовании существенно отличающихся режимов обработки, сравнение результатов возможно только при наличии математической модели, которая корректно отражает влияние параметров технологического процесса на результаты обработки.

В работе [10] показано, что изменение растворимости магния в чугуне и условий растворения его в обрабатываемом металле не оказывает существенного влияния на эффективность десульфурации. Это возможно только в случае, когда сера удаляется из чугуна главным образом в результате гетерогенной реакции у поверхности всплывающих в металле пузырей пара десульфуратора.

В работах [11, 12] описана математическая модель десульфурации чугуна всплывающими пузырями паробразного магния и инертного газа. На примере приведенных авторами работы [7] результатов опытно-промышленного исследования десульфурации чугуна инжектированием порошкообразного магния в потоке азота показано, что эта модель позволяет с достаточной

точностью прогнозировать влияние изменения концентрации серы в металле, температуры чугуна и параметров технологического процесса на эффективность обработки.

В таблице представлены для сравнения результаты десульфурации чугуна инжектированием гранулированного магния в заливочные ковши сталеплавильных цехов в потоке аргона и азота на металлургических предприятиях Украины и Китая, опубликованные авторами работы [9] со ссылкой на работу [14].

Обработка при помощи указанной выше математической модели данных о десульфурации чугуна в 300-т ковше с использованием в качестве транспортирующего газа аргона показала, что они могут быть описаны с использованием численного значения коэффициента K , равного $0,113 \text{ м}^{-1}$. Найденное значение этого коэффициента было использовано для оценки результатов десульфурации чугуна в 200-т ковше с применением в качестве транспортирующего газа азота. При понижении содержания серы в чугуне от 0,027 до 0,007 % среднее за время обработки расчетное значение степени использования магния при десульфурации чугуна ($\bar{\eta}_s$) получено равным 0,657, что соответствует удельному расходу магния 0,231 кг/т. С учетом того, что указанная авторами работы [14] глубина ввода магния в металл в 200-т ковше представляется несколько завышенной, расчетная величина удельного расхода магния практически совпадает с приведенным в таблице фактическим его значением.

Критически оценивая данные таблицы, необходимо отметить, что такие значения $\bar{\eta}_s$ могут быть получены только в отдельных случаях, когда эффективность обработки по ряду причин была наиболее высокой. Средние для большого массива ковшей значения $\bar{\eta}_s$ обычно значительно ниже.

Исследования десульфурации чугуна в крупных заливочных ковшах инжектированием гранулированного магния в потоке аргона выполнялись на опытно-промышленной установке в кислородно-конвертерном

Результаты десульфурации чугуна инжектированием гранулированного магния в потоке азота и аргона

Технологические параметры	Китай	Украина
Транспортирующий газ	Азот	Аргон
Масса чугуна, т	200	300
Высота металла в ковше, м	3	4
Глубина ввода магния, м	2,9	3,8
Температура чугуна, °С	1350	1300
Расход газа, $\text{м}^3/\text{ч}$	130	100
Расход магния, кг/мин	9	10
Содержание серы в чугуне, %:		
начальное	0,027	0,025
конечное	0,007	0,007
Удельный расход магния, кг/т чугуна	0,25	0,21

цехе (ККЦ) комбината «Азовсталь» [5,16]. Результаты исследования представлены на рис. 2 [15].

На рис. 2, *а* показаны результаты, полученные при подаче магния в металл через фурмы с испарительными камерами [5]. В этих экспериментах масса обрабатываемого чугуна изменялась от 245 до 295 т, в среднем составляя 264,8 т. Температура чугуна перед обработкой находилась в пределах 1260 – 1340 °С, содержание серы – 0,004 – 0,045 %. Удельный расход магния изменялся от 0,04 до 0,316 кг/т. Статистическая обработка результатов исследования показала, что в этих условиях зависимость $\bar{\eta}_s$ от среднего за время обработки содержания серы в металле $[\bar{S}]$ описывает уравнение

$$\bar{\eta}_s = (1,13257 + 0,0102292/[\bar{S}])^{-1}. \quad (8)$$

На рис. 2, *б* показаны результаты аналогичного исследования, приведенные в работе [16]. Исходя из этих данных, зависимость $\bar{\eta}_s$ от $[\bar{S}]$ может быть получена в виде

$$\bar{\eta}_s = \exp(-0,282335 - 0,00480611/[\bar{S}]). \quad (9)$$

На рис. 2, *в* показаны результаты, полученные при подаче магния в металл через прямоточные фурмы [5]. В этих экспериментах масса обрабатываемого чугуна изменялась от 232 до 311 т, в среднем составляя 292 т. Температура чугуна перед обработкой находилась в пределах 1255 – 1320 °С, содержание серы – 0,002 – 0,046 %. Удельный расход магния изменялся от 0,073 до 0,316 кг/т. Полученную по результатам этого исследования зависимость $\bar{\eta}_s$ от $[\bar{S}]$ описывает уравнение

$$\bar{\eta}_s = (0,971881 + 0,0144078/[\bar{S}])^{-1}. \quad (10)$$

Анализ данных на рис. 2 показывает, что средние значения $\bar{\eta}_s$ во всех рассмотренных случаях значительно ниже рассчитанных на основании данных таблицы.

В настоящее время металлургические предприятия России и Украины освоили технологию десульфурации чугуна в крупных заливочных ковшах инжектированием гранулированного магния совместно с порошкообразной флюидизированной известью. Эффективность использования десульфураторов в этом процессе проанализирована авторами работ [17 – 19], в которых показано, что вдвухаемая вместе с магнием в металл известь не оказывает существенного влияния на результаты обработки. Это позволяет провести непосредственное сравнение эффективности десульфурации чугуна в крупных заливочных ковшах при использовании в качестве транспортирующего газа аргона и азота.

При инжектировании магния и флюидизированной извести азотом в заливочные ковши ККЦ ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» масса обрабатываемого чугуна изменялась от 244 до 311 т, в среднем

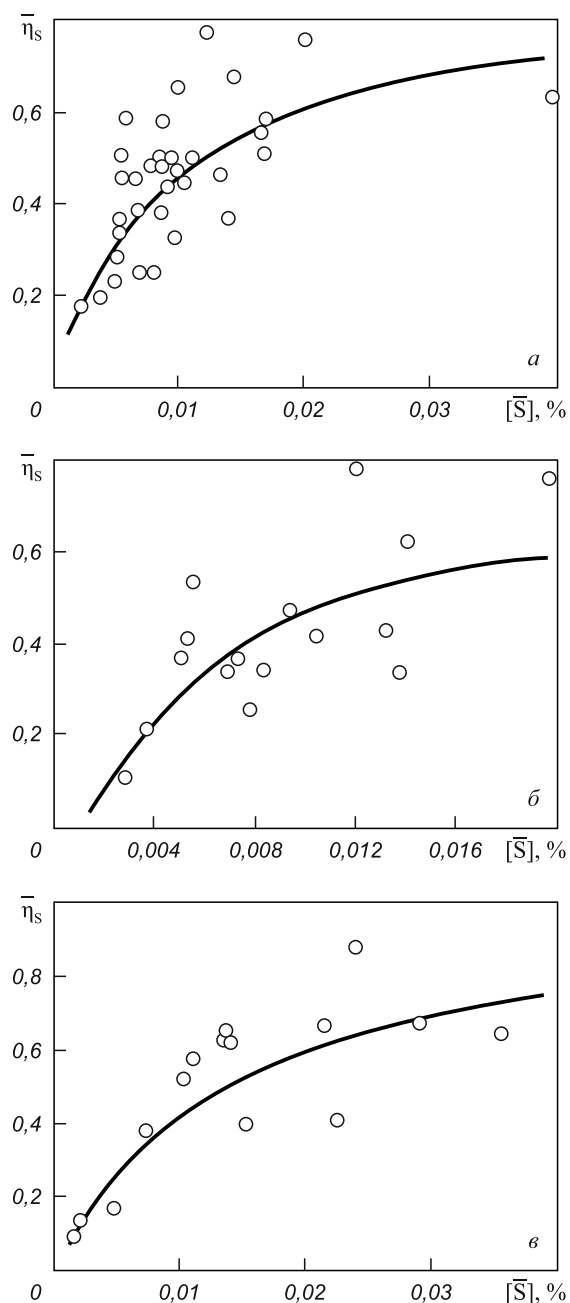


Рис. 2. Зависимость степени использования магния при десульфурации чугуна от концентрации серы в металле при инжектировании магния в заливочные ковши в потоке аргона:

а – фурма с испарительной камерой; *б* – данные работы [16];
в – прямоточная фурма

составляя 280,7 т. На основании результатов этого исследования зависимость $\bar{\eta}_s$ от $[\bar{S}]$ получена в виде

$$\bar{\eta}_s = -0,124837 + 4,22274\sqrt{[\bar{S}]}. \quad (11)$$

При инжектировании магния и флюидизированной извести азотом в заливочные ковши ККЦ ПАО «Алчевский металлургический комбинат» (АМК) масса обрабатываемого чугуна изменялась от 242 до 299 т, составляя в среднем 275 т. Для доставки чугуна в ККЦ АМК используются ковши миксерного типа, поэтому темпе-

температура чугуна перед началом обработки была выше – 1350 – 1430 °С. Для этих условий зависимость $\bar{\eta}_s$ от $[\bar{S}]$ описывается уравнением

$$\bar{\eta}_s = \exp(-0,315121 - 0,00804182/[\bar{S}]). \quad (12)$$

При малых $[\bar{S}]$ рассчитанные по уравнениям (8) – (10) величины $\bar{\eta}_s$ значительно выше полученных по уравнениям (11) и (12). При высоких значениях $[\bar{S}]$ расчеты по уравнениям (8) – (12) дают практически одинаковые результаты. Такой характер зависимостей объясняется особенностями технологии получения низкосернистого чугуна в ККЦ комбината «Азовсталь» в ходе описанных выше исследований.

Во время проведения данных исследований содержание серы на выпуске из доменных печей комбината «Азовсталь» изменялось от 0,03 до 0,12 %. Поэтому для получения металла с особо низким содержанием серы требовалась двойная обработка чугуна магнием. Практически все количество чугуна подвергалось десульфурации в доменном цехе и поступало в миксерное отделение ККЦ с содержанием серы 0,005 – 0,030 % [20]. Часть металла дополнительно обрабатывали в заливочных ковшах после удаления миксерного шлака.

При переработке в ККЦ комбината «Азовсталь» чугуна, подвергнувшегося десульфурации магнием, концентрация растворенного в металле магния в миксерах и заливочных ковшах близка к равновесной с серой чугуна [21]. Поэтому при рафинировании в заливочных ковшах чугуна, предварительно прошедшего глубокую десульфурацию в доменном цехе, до начала обработки в металле уже имелось значительное количество магния. Это, безусловно, способствовало повышению эффективности использования магния при десульфурации чугуна в процессе обработки его в заливочных ковшах.

Этот вывод подтверждается анализом результатов десульфурации чугуна, приведенных на рис. 2. Согласно данным работы [21] при температуре 1300 °С значительное увеличение концентрации магния в чугуне наблюдается при содержании серы менее 0,015 %. При вводе магния в металл через фурмы с испарительными камерами (см. рис. 2, а, б) доли ковшей с исходным содержанием серы 0,004 – 0,015 % составляли соответственно 64,7 и 68,7 %. При подаче магния через прямоточные фурмы доля ковшей с исходным содержанием серы 0,002 – 0,015 % была равной 31,2 %. В результате этого при $[\bar{S}]$ менее 0,015 % рассчитанные по уравнению (8) значения $\bar{\eta}_s$ получаются выше рассчитанных по уравнению (10) на 0,05 – 0,03. При $[\bar{S}]$, равных 0,020 % и более, результаты расчетов по уравнениям (8) и (10) практически не отличаются.

Таким образом, высокая эффективность десульфурации чугуна при малых значениях $[\bar{S}]$ в заливочных ковшах ККЦ комбината «Азовсталь» объясняется скорее всего тем, что эта обработка проводилась после

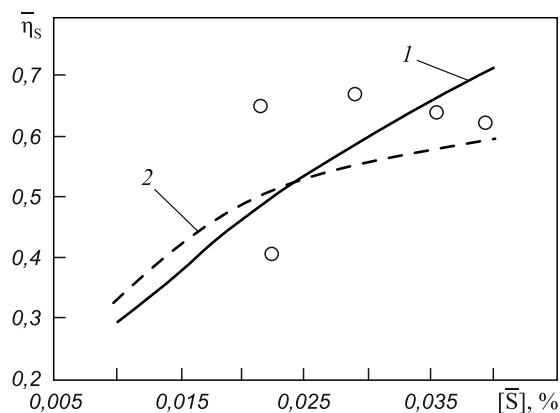


Рис. 3. Результаты десульфурации чугуна в заливочных ковшах инжектированием магния азотом и аргоном:
1 – результаты расчета по уравнению (11); 2 – результаты расчета по уравнению (12)

предварительной десульфурации чугуна магнием в чугуновозных ковшах [15].

С учетом этого, из данных на рис. 2, а, в были отобраны результаты обработки чугуна с исходным содержанием серы 0,033 – 0,047 %, который не подвергался предварительной десульфурации в чугуновозных ковшах. Как видно из рис. 3, при обработке этих ковшей эффективность использования магния при десульфурации чугуна не отличалась от результатов, достигнутых при инжектировании магния в металл азотом.

Таким образом, результаты описанного выше исследования дают основания утверждать, что при десульфурации чугуна инжектированием магния в металл в потоке азота значительных потерь магния не происходит. Это позволяет при выполнении технологических расчетов с достаточной для практических целей точностью рассматривать азот как нейтральный по отношению к магнию газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воронова Н.А., Стовпченко П.И., Шадрин К.В. и др. Интенсификация металлургических процессов вдуванием порошкообразных материалов. // Тр. респ. науч. конф. – М.: Металлургия, 1972. С. 66 – 72.
2. Воронова Н.А., Двоскин Б.В., Гулыга Д.В. и др. // Сталь. 1985. № 2. С. 13 – 15.
3. Двоскин Б.В., Гулыга Д.В., Харченко Н.С. Внепечная обработка металлических расплавов. // Сб. науч. тр. / Под ред. В.И. Надейк, – Киев: ИПЛ АН УССР, 1986. С. 18 – 21.
4. Шевченко А.Ф., Двоскин Б.В., Ткач Н.Т. и др. Тр. IV конгресса сталеплавыльщиков – М.: ОАО «Черметинформация», 1997. С. 229 – 232.
5. Шевченко А.Ф., Большаков В.И., Башмаков А.М. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах – Киев: Наукова думка, 2011. – 205 с.
6. Nakanishi K., Ejima A., Suzuki T., Sudo F. // Tetsu to Hagane, Journal of ISIJ. 1978. Vol. 64. No 9. P. 1323 – 1332.
7. Зборщик А.М. // Металлы. 1999. № 4. С. 19 – 20.
8. Зборщик А.М., Власов П.Е., Черкашин И.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1986. № 6. С. 15.
9. Sun H., Liu Y.-C., Lu M.-J. // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No 6. P. 771 – 776.

10. Зборщик А.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 7. С. 21 – 24.
11. Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок / А.М. Зборщик, В.А. Курганов, Ю.Б. Бычков и др. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.
12. Зборщик А.М., Лифенко Н.Т. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 21 – 25.
13. Бигеев А.М. Металлургия стали: Учеб. для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 480 с.
14. Niu L., Zhuang H. // Research on Iron and Steel. 2005. Vol. 142. No 1. P. 52 – 54.
15. Зборщик А.М. // Сталь. 2005. № 10. С. 54 – 57.
16. Вергун А.С. Развитие теории и разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий ковшевого рафинирования чугуна перед кислородно-конвертерной плавкой: Дис. ... докт. техн. наук. – Днепропетровск, 2003. – 388 с.
17. Зборщик А.М., Куберский С.В., Писмарев К.Е. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 11. С. 10 – 12.
18. Зборщик А.М., Куберский С.В., Довгалюк Г.Я. и др. // Сталь. 2011. № 9. С. 16 – 19.
19. Зборщик А.М., Куберский С.В., Косолап Н.В. // Черная металлургия. 2011. № 12. С. 35 – 41.
20. Поживанов А.М. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1992. № 3. С. 12 – 16.
21. Шевченко А.Ф., Зотов А.В., Двоскин Б.В. и др. // Теория и практика металлургии. 1999. № 4. С. 35 – 39.

© 2012 г. А.М. Зборщик
Поступила 13 июня 2012 г.

УДК 669.041:556.24.248

А.С. Ткачев, А.А. Кожухов, Э.Э. Меркер

Старооскольский технологический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННОСТИ СТЕН ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ

Одним из направлений развития современного электросталеплавильного производства является внедрение современных энергосберегающих технологий, направленных на интенсификацию процесса выплавки стали в современной дуговой сталеплавильной печи. На современных сверхмощных дуговых сталеплавильных печах в большинстве случаев используются традиционные сплошные графитированные электроды. Однако в мировой практике имеет место применение [1, 2] так называемых полых (трубчатых) электродов [3, 4], использование которых позволяет [2, 5] осуществлять вдувание в зону электрической дуги различных газов, а следовательно увеличить градиент напряжения в электрической дуге, повысить устойчивость горения электрической дуги и ослабить эффект ее выдувания из-под электрода [2]. Таким образом, использование полых (трубчатых) электродов в сверхмощной дуговой сталеплавильной печи позволяет улучшить [1, 5] использование мощности трансформатора, что способствует повышению скорости расплавления металлошихты и сокращению удельного расхода электроэнергии на процесс [3].

Исследования, выполненные авторами работ [2, 4], показывают, что применение полых (трубчатых) электродов вместо типовых (сплошных) более эффективно с точки зрения стабилизации горения электрической дуги, улучшения теплообмена в системе дуга – металл за счет лучшего центрирования электрической дуги и создания более направленного теплового потока на поверхность ванны.

В тоже время анализ научно-технической литературы показывает, что отсутствует достаточно данных о

влиянии полых (трубчатых) электродов на степень облученности и стойкость стен печи.

В связи с этим авторами были проведены исследования по изучению степени облученности стен дуговой сталеплавильной печи на опытной электропечной установке (рис. 1). Питание электропечной установки осуществлялось от двух параллельно соединенных выпрямителей с номинальной мощностью $P = 23,7$ кВт. На электропечной установке использовались графитированные электроды двух типов: обычного (сплош-

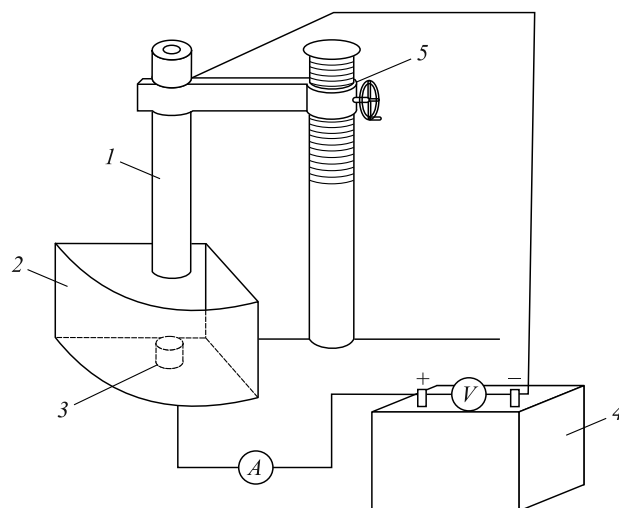


Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки для изучения облученности футеровки электрической дугой:
1 – графитированный электрод; 2 – модель сектора печи; 3 – металлическая заготовка; 4 – выпрямитель ВД-306У3; 5 – механизм перемещения электрода