

УДК 669.162

Женин Е.В., Шаповалов А.Н.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ИЗВЕСТИ НА ДЕСУЛЬФУРАЦИЮ СТАЛИ

Аннотация. Основным реагентом для десульфурации в сталеплавильном производстве является известь. Это обусловлено как низкой стоимостью исходного сырья, так и достаточно простой технологией её производства. Эффективность десульфурации стали известностью определяется её качеством. В отечественной практике качество извести обычно оценивают по содержанию активного СаО, которое зависит от химического состава известняка и степени завершенности диссоциации карбоната кальция. Вместе с тем более правильно, с точки зрения поведения извести в сталеплавильных процессах, оценивать качество извести по степени её активности. Наиболее точным способом определения степени активности извести является метод кислотно-основного титрования. Одним из вариантов повышения степени активности извести является повышение её открытой пористости, что возможно при проведении обжига при повышенном давлении в среде инертного газа. В данной работе было изучено влияние технологии обжига известняка при повышенном давлении на степень активности извести, а также влияние активности извести на результаты десульфурации стали. Результаты показывают, что с повышением давления инертного газа при прокаливании известняка (до 0,3 МПа) степень активности извести увеличивается, а структура изменяется с мелкопористой на крупнопористую. Установлено, что с повышением степени активности извести наблюдается практически линейное увеличение степени десульфурации стали: на 0,72% на каждый процент увеличения активности извести.

Ключевые слова: известь, технология обжига, давление при обжиге, степень активности извести, десульфурация, крупнопористая структура

Введение

Сера, как одна из наиболее вредных примесей стали, отрицательно влияет на механические свойства и эксплуатационные характеристики готовой продукции [1-5].

Поэтому с повышением требований к уровню механических свойств стальной продукции содержание серы в стали снижают до минимально возможного уровня. Так, например, для трубопроводной, мостовой, автолистовой и других марок стали содержание серы снижают до уровня 0,005% и менее [6-11]. Для удовлетворения таких жестких требований к качеству стали особое внимание уделяют удалению серы на всех этапах металлургического передела, начиная с доменной плавки и заканчивая ковшевой десульфурацией стали, чему посвящено множество исследований [9-21].

Основным десульфурующим агентом в сталеплавильном производстве является известь. Это обусловлено как низкой стоимостью исходного сырья, так и достаточно простой технологией её производства [18-22]. Однако эффективность десульфурации стали известностью определяется её качеством. В отечественной практике качество извести обычно оценивают по содержанию активного СаО, которое зависит как от химического состава известняка, так и от степени завершенности диссоциации карбоната кальция при обжиге извести [23]. Вместе с тем более правильно, с точки зрения поведения извести в сталеплавильных процессах, оценивать качество извести по её реакционной способности, или так называемой «степени активности».

Степень активности характеризует скоростные возможности реакции между известью и другими ве-

ществами в шлаке. Поскольку степень активности трудно измерить непосредственно в процессе десульфурации стали, то её обычно определяют путем измерения скорости реакции гидратации извести в воде. Таким образом, степень активности извести определяется содержанием в ней активных СаО и MgO, способных участвовать в реакциях гидратообразования. Поэтому качество извести повышается с увеличением содержания в ней свободных оксидов кальция и магния. При этом наиболее точным способом определения степени активности извести является метод кислотно-основного титрования (по ГОСТ 22688-77 «Известь строительная. Методы испытаний»), при реализации которого водные растворы извести титруют нормальным раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина.

В настоящее время в качестве агрегатов для производства извести в промышленных масштабах используют шахтные и вращающиеся печи, печи кипящего слоя, конвейерные, а также карусельные машины. При этом при постоянстве состава известняка качество извести, оцениваемое по содержанию активного СаО, определяется технологическими возможностями обжигового агрегата. Так, содержание активного СаО в извести, получаемой на конвейерных обжиговых машинах, составляет 60-70 % [24]. В шахтных печах долю активного СаО в извести удается довести до 75-80 %. Максимальное содержание активного СаО (88-92 %) обеспечивается при обжиге известняка в печах кипящего слоя [24]. Поэтому можно сделать вывод о наличии резервов для повышения активности извести и эффективности её применения.

Одним из вариантов повышения степени активности извести является повышение её открытой пористости, что равносильно увеличению реакционной поверхности. Повышение открытой пористости извести и крупности пор возможно при проведении обжи-

га при повышенном давлении в среде инертного газа (в отличие от обжига при атмосферном давлении в промышленных условиях). В этих условиях улучшаются кинетические условия диссоциации карбонатов кальция, а превышение парциального давления CO_2 над атмосферным позволяет реализовать каналы прохода CO_2 через слой CaO [25]. В итоге формируется крупнопористая структура извести, обеспечивающая повышенную степень её активности.

Поэтому в настоящей работе исследовали влияние технологии обжига известняка при повышенном давлении на степень активности извести, а также влияние активности извести на результаты десульфурации стали.

Методика получения активной извести

Известняк является основным материалом, используемым для производства активной извести. В настоящем исследовании использовали известняк Аккермановского месторождения по ТУ 08.11.20-011-36362871-2021 первого сорта с крупностью от 20 до 40 мм.

Требования к химическому составу флюсового известняка, согласно ТУ 08.11.20-011-36362871-2021, представлены в табл. 1. Фактический состав известняка, используемого в исследовании, представлен в табл. 2.

Таблица 1

Требования к химическому составу флюсового известняка 1 сорта по ТУ, %

CaO	SiO ₂	MgO	P	P ₂ O ₅	НО
≥ 52	≤ 2,39	≤ 0,99	≤ 0,08	≤ 0,18	≤ 3,0

Таблица 2

Химический состав опытного известняка, %

CaO	SiO ₂	MgO	P	S	ППП
53,7	0,81	0,43	0,02	0,02	41,92

Активная известь была получена путем прокаливания известняка при температуре 1150°C в печи сопротивления при изменении давления от 0,1 до 0,3 МПа с шагом 0,05 МПа, поддерживаемого постоянной подачей газообразного азота.

Процесс прокаливания проводился следующим образом: известняк крупностью 10-20 мм помещали в электрическую печь (в корундовом тигле) и создавали в ней разрежение до 100 кПа с помощью насоса. Затем в печь подавался газообразный азот особой чистоты до достижения заданного давления. Печь нагревали до температуры обжига (1150°C) за 30 мин и поддерживали температуру в течение 2 ч. Затем печь охлаждали до комнатной температуры. Полученная известь хранилась в сухом контейнере.

Методика определения степени активности извести. Степень активности извести определяли методом кислотно-основного титрования в соответствии с

ГОСТ 22688-77. В результате определяли содержание активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ в % по массе, которое и характеризует активность извести.

Методика проведения десульфурации стали

Эксперименты по десульфурации металла проводились в индукционной печи емкостью до 10 кг по стали.

В качестве металлошихты использовали сталь марки 3сп с содержанием серы 0,030%. Эксперименты проводились при массе металлошихты 3,0-3,2 кг (в зависимости от массы стальных заготовок). Для первичного шлакообразования в тигель добавляли 2% (от массы металла) твердого шлака, состоящего из 39,9% CaO , 23,6% SiO_2 , 12,4% MgO , 11,8% Al_2O_3 и 3,5% FeO и характерного для начала обработки стали на установке «ковш-печь». После расплавления и достижения температуры ванны 1600°C проводили раскисление шлака гранулированным алюминием (5 г на опыт). Далее в тигель присаживали опытную известь с расходом 10 кг/т металла, что обеспечивало формирование шлака основностью по отношению CaO/SiO_2 на уровне 3,5 ед. при количестве рафинировочного шлака 3% (от массы металла).

Для эффективности десульфурации осуществляли принудительное перемешивание ванны. Процесс десульфурации проводили в течение 10 мин, после чего осуществляли слив металла и шлака с последующим определением содержания серы в металле и степени его десульфурации.

Результаты и их обсуждение

Степень активности извести. Зависимость между степенью активности извести и давлением в печи при её обжиге показана на рис. 1.

Согласно рис. 1, при увеличении давления в печи при обжиге степень активности извести, то есть суммарное содержание активных оксидов кальция и магния, увеличивалась с 76% при 0,1 МПа до 90,7% при давлении 0,3 МПа. При этом наблюдается снижение эффективности повышения давления при обжиге по мере его увеличения. Поэтому повышение давления при обжиге более 0,3 МПа нецелесообразно.

Повышение активности извести, полученной при повышенном давлении в процессе её производства, вероятно, связано с изменением её структуры, а именно с увеличением размера пор. На рис. 2 представлены характерные микрофотографии активной извести, полученной в процессе обжига при различных давлениях.

Результаты оценки микроструктуры частиц активной извести, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 2), показывают, что по мере повышения давления при обжиге увеличиваются как размеры зерен CaO , так и размеры пор.

Таким образом, большее количество и размер пор извести, полученной при повышенном давлении, улучшает кинетику гидратации CaO , поскольку сни-

жается вероятность блокирования пор продуктами реакции – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Эффективность десульфурации стали. Влияние степени активности извести на степень десульфурации стали показано на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что с увеличением степени активности извести, то есть суммарного содержания в

ней активных оксидов кальция и магния, степень десульфурации стали линейно повышается: на 0,72 % на каждый процент увеличения активности извести. Уравнение регрессии полученной линейной зависимости характеризуется высокой достоверностью, о чем свидетельствует коэффициент детерминации, равный 0,94 ед.

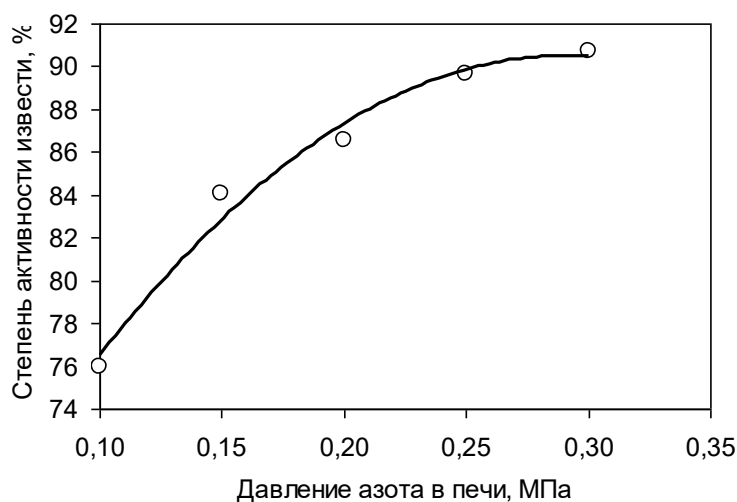


Рис. 1. Влияние давления при обжиге на степень активности извести



Рис. 2. Характерные микрофотографии частиц извести, обожженной при давлении 0,1 МПа (а), 0,2 МПа (б) и 0,3 МПа (в)

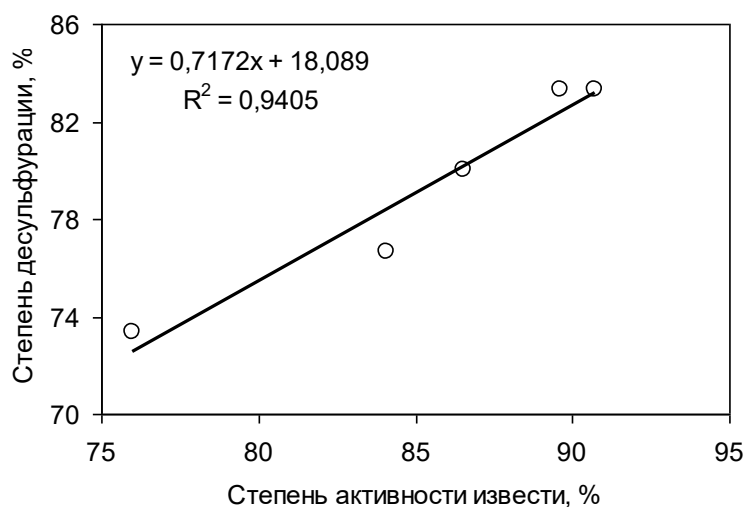


Рис. 3. Влияние степени активности извести на степень десульфурации стали

Таким образом, повышение степени активности извести позволяет существенно улучшить результаты десульфурации металла, что является как резервом повышения качества стали, так и возможностью снижения расхода извести.

Выводы

С повышением давления инертного газа при прокаливании известняка степень активности извести увеличивается, а структура изменяется с мелкопористой на крупнопористую. В лабораторных условиях максимальная степень активности извести обеспечивается при прокаливании известняка в среде инертного газа под давлением 0,3 МПа. Дальнейшее увеличение давления при прокаливании нецелесообразно.

С повышением степени активности извести наблюдается практически линейное увеличение степени десульфурации стали: на 0,72 % на каждый процент увеличения активности извести.

Список источников

1. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: учебник для вузов. М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2003. 528 с.
2. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали. Магнитогорск: МГТУ, 2000. 543 с.
3. Колокольцев В.М., Коток А.П., Долбилов К.А. Проблема серы в литейных сталях // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2014. № 3 (47). С. 30-32.
4. Руденко С.П., Валько А.Л., Парфенчик В.Н. Влияние серы на анизотропию пластических свойств конструкционных сталей // Сталь. 2018. № 2. С. 46-49.
5. Матросов Ю.И., Колясникова Н.В. Зависимость свойств малоуглеродистых трубных сталей от содержания вредных примесей // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2024. № 3. С. 68-75.
6. Воробьев А.В., Гнедаш А.В., Носоченко А.О. Разработка и освоение технологии производства стали с содержанием серы не более 15 ppm // Металлург. 2006. № 3. С. 46-49.
7. Шаповалов А.Н. Разработка сквозной технологии производства стали заданного качества в условиях ОАО «Уральская Сталь» // Металлург. 2012. № 2. С. 41-43.
8. Шаповалов А.Н., Долгополова Л.Б. Комплексный подход к решению проблемы качества металла // Литейные процессы. 2013. № 12. С. 51-59.
9. Опыт получения сверхнизкого содержания серы при производстве высококачественных трубных сталей в ККЦ ПАО «ММК» / Сарычев Б.А., Чигасов Д.Н., Исаков И.Ф., Добрынин С.М. // Сталь. 2020. № 12. С. 31-32.
10. Шаповалов А.Н. Использование статистического моделирования для обоснования рациональной технологии производства стали в условиях АО «Уральская Сталь» // Бюллетень науки и практики. 2017. № 11 (24). С. 227-235.
11. Технологии производства стальных бесшовных труб для добычи трудноизвлекаемых углеводородов / Ширяев А.Г., Четвериков С.Г., Чикалов С.Г., Пышминцев И.Ю., Крылов П.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 11. С. 866-875.
12. Шаповалов А.Н. Эффективность десульфурации чугуна при производстве высококачественной стали в условиях ОАО «Уральская Сталь» // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. 2013. Т. 1. № 1. С. 34-37.
13. Анализ возможных путей снижения содержания серы в чугуне / Мясоєдов С.В., Филатов С.В., Пантелеев В.В., Листопадов В.С., Загайнов С.А. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 11-12. С. 878-882.
14. Потапова М.В., Шаповалов А.Н. Влияние параметров доменной плавки на качество передельного чугуна в условиях АО «Уральская Сталь» // Технологии металлургии, машиностроения и материаловобработки. 2018. № 17. С. 4-14.
15. Шевченко А.Ф. Комплексная оценка различных технологий внепечной десульфурации чугуна // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2011. № 7 (1339). С. 33-41.
16. Шаповалов А.Н., Дружков В.Г. Повышение эффективности десульфурации чугуна: монография. Магнитогорск, 2011. 148 с.
17. Перцева Е.В. Совершенствование технологии десульфурации стали в условиях электросталеплавильного цеха АО «Уральская Сталь» // Наука и производство Урала. 2024. Т. 20. С. 21-24.
18. Турсунов Н.К., Саноклов Э.А., Семин А.Е. Исследование процесса десульфурации конструкционной стали с использованием твердых шлаковых смесей и РЗМ // Черные металлы. 2016. № 4 (1012). С. 32-37.
19. Соколов И.Л., Соколова Е.В. Особенности десульфурации низкоуглеродистых, низкремнистой стали на агрегате «ковш-печь» // Теория и технология металлургического производства. 2020. № 3 (34). С. 4-7.
20. Ковшовая десульфурация конвертерной трубной низкосернистой стали / С.Н. Ушаков, В.А. Бигеев, А.М. Столяров, М.В. Потапова // Металлург. 2018. №7. С. 50-53.
21. Исследование эффективности десульфурации при применении низкосернистого чугуна и различных вариантов внепечной обработки стали в ковше / Харлашин П.С., Коломийцева Ю.С., Бакланский В.М., Плохих П.А. // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2012. №2 (55). С. 3-5.
22. Производство извести в дробильно-обжиговом цехе горно-обогатительного производства ОАО «ММК» / Хасанов Н.И., Калинин В.В., Гостенин В.А., Маликова Е.Б., Осипова Л.В. // Горный журнал. 2012. № S3. С. 28-30.

23. Бойтон Р.С. Химия и технология извести. Сокращенный перевод с английского. М.: Изд-во по строительству и архитектуре, 1972. 239 с.
24. Фролов Ю.А. Агломерация. Технология. Тепло-техника. Управление. Экология. М.: Metallurgizdat, 2016. 672 с.
25. Мирзаев Д.А., Копцев В.В. Особенности кинетики декарбонизации CaCO_3 // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 2 (38). С. 79-81.

Сведения об авторах

Женин Евгений Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургических технологий и оборудования, Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС», г. Новотроицк, Россия. E-mail: evzhenin@mail.ru.

Шаповалов Алексей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры металлургических технологий и оборудования, Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС», г. Новотроицк, Россия. E-mail: alshapo@yandex.ru.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

EFFECT OF LIME ACTIVITY ON STEEL DESULPHURIZATION

Zhenin Evgeny V. – Ph.D. (Eng.), Associate Professor of Metallurgical Technologies and Equipment Department, Novotroitsk branch of University of Science and Technology MISIS, Novotroitsk, Russia. E-mail: evzhenin@mail.ru.

Shapovalov Alexey N. – Ph.D. (Eng.), Associate Professor of Metallurgical Technologies and Equipment Department, Novotroitsk branch of University of Science and Technology MISIS, Novotroitsk, Russia. E-mail: alshapo@yandex.ru.

Abstract. The main reagent for desulfurization in steelmaking is lime. This is due to both the low cost of raw materials and rather simple technology of its production.

The efficiency of steel desulphurization with lime is determined by its quality. In domestic practice, the quality of lime is usually assessed by the content of active CaO , which depends on the chemical composition of limestone and the degree of completeness of calcium carbonate dissociation. At the same time, it is more correct, from the point of view of lime behavior in steelmaking processes, to assess the lime quality by its activity degree. The most accurate way to determine the degree of lime activity is the acid-base titration method.

One of the options for increasing the degree of lime activity is to increase its open porosity, which is possible when burning at high pressure in an inert gas environment.

In this work, the influence of limestone burning technology at high pressure on the degree of lime activity, as well as the influence of lime activity on the results of steel desulfurization, was studied.

The results show that with increasing inert gas pressure during limestone burning (up to 0.3 MPa) the degree of lime activity increases, and the structure changes from fine-porous to large-porous.

It was found that with an increase in the degree of lime activity, a practically linear increase in the degree of steel desulphurization is observed: by 0.72% for each percent increase in lime activity.

Keywords: lime, burning technology, burning pressure, lime activity degree, desulfurization, large pore structure

Ссылка на статью:

Женин Е.В., Шаповалов А.Н. Влияние активности извести на десульфурацию стали // Теория и технология металлургического производства. 2025. №1(52). С. 17-21.

Zhenin E.V., Shapovalov A.N. Effect of lime activity on steel desulphurization. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 52, no. 1, pp. 17-21.