



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-53-58>
УДК 669.18

Поступила 08.04.2020
Received 08.04.2020

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ ВЗАМЕН АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ОАО «БМЗ – УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ ХОЛДИНГА «БМК»

О. М. ГРУДНИЦКИЙ, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: ovs.tu@bmz.gomel.by

В статье рассматриваются вопросы, связанные с использованием в сталеплавильном производстве карбида кальция, взамен алюминия вторичного и других раскисляющих материалов с целью снижения стоимости раскисления стали и шлака.

Предполагалось, что снижение содержания алюминия в металле арматурного сортамента сталей улучшит его разливаемость, а за счет улучшения разливаемости повысится выход годного металла. Также ожидалось, что в результате использования карбида кальция для раскисления покровного шлака в стальковше произойдет снижение степени загрязнения стали кордового назначения неметаллическими включениями.

В ходе проведения испытаний определяли оптимальное количество присадки материала. В целом в результате проведенных работ было установлено, что карбид кальция может быть использован для раскисления шлака и металла при внепечной обработке стали.

Подробно описаны способы присадки материала. Приведены результаты проведенной работы.

Ключевые слова. Раскисление, карбид кальция, стальковши, шлак, расплав, внепечная обработка.

Для цитирования. Грудницкий, О. М. Опыт использования карбида кальция для раскисления стали взамен алюминия в условиях ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» / О. М. Грудницкий // Литие и металлургия. 2020. №2. С. 53-58. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-53-58>

THE EXPERIENCE OF USING CALCIUM CARBIDE FOR THE DEOXIDATION OF STEEL TO REPLACE ALUMINUM IN THE CONDITIONS OF OJSC «BSW – MANAGEMENT COMPANY OF THE HOLDING «BMC»

O. M. GRUDNITSKY, OJSC «BSW – Management Company of the Holding «BMC», Zhlobin city, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str., E-mail: ovs.tu@bmz.gomel.by

The article deals with issues related to the use of calcium carbide in steelmaking, instead of secondary aluminum and other deoxidizing materials, in order to reduce the cost of deoxidizing steel and slag.

It was assumed that reducing the content of aluminum in the metal of the reinforcing steel grade would improve its spillability, and by improving the spillability, the yield of usable metal would increase. It was also expected that as a result of the use of calcium carbide for deoxidizing the coating slag in the ladle, the degree of contamination of cord steel with non-metallic inclusions would decrease.

During the tests, the optimal amount of additive material was determined. In General, as a result of the work carried out, it was found that calcium carbide can be used for deoxidation of slag and metal during extra-furnace steel processing

The methods of adding the material are described in detail. The results of this work are presented.

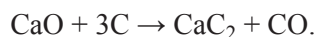
Keywords: Deoxidation, calcium carbide, ladle, slag, melt, extra - furnace steel processing (treatment).

For citation: Grudnitsky O. M. The experience of using calcium carbide for the deoxidation of steel to replace aluminum in the conditions of OJSC «BSW – Management company of the holding «BMC». Foundry production and metallurgy, 2020, no. 2, pp. 53-58. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-53-58>

Постоянной задачей любого производителя является поиск возможностей снижения себестоимости производимой продукции. Одной из основных затратных статей при производстве стали остаются расходы на ее раскисление, что заставляет производителей искать возможность снижения указанных расходов путем поиска нестандартных способов раскисления и материалов. Одной из таких возможностей в практике производства стали стало использование такого специфического материала, как карбид

кальция. Известно, что присадки карбида кальция заметно уменьшают содержание $\text{FeO} + \text{MnO}$ в шлаке после выпуска [1]. В работе [2] научно обоснована возможность диффузионного раскисления карбидом кальция в установке печь-ковш и даны рекомендации по определению его необходимого количества для конкретных условий.

В настоящее время основным способом получения карбида кальция является прокаливание в электрических печах смеси оксида кальция с коксом:



Полученный таким образом технический продукт имеет грязно-серый цвет вследствие загрязнения углем и другими красящими примесями. Он содержит также примеси фосфида и сульфида кальция, поэтому такой карбид кальция и получаемый из него ацетилен имеют неприятный запах.

Впервые карбид кальция (партия карбида кальция второго сорта по ГОСТ 1460–81, фракции 2/25, произведенного в Российской Федерации) поступил на испытания в сталеплавильном производстве ОАО «БМЗ–управляющая компания холдинга «БМК» в 2007 г. Материал был упакован в металлические контейнера (барабаны) по 23 кг в каждом.

В ЭСПЦ-1 присадка карбида кальция осуществлялась для раскисления шлака стальной ванны при внепечной обработке расплава на установках доводки металла (УДМ) и установке внепечной обработки стали (далее–УВОС) с целью повышения степени десульфурации металла и снижения содержания в разливаемом металле алюминия. Предполагалось, что снижение содержания алюминия в металле улучшит его разливаемость, а за счет улучшения разливаемости повысится выход годного металла. Для сравнительной оценки использовали выборки плавов, обработанных, согласно действующей технологии, шлакораскисляющими смесями на основе алюминия и его оксидов в сопоставимых количествах.

По итогам испытания в ЭСПЦ-1:

1. Степень десульфурации металла, обработанного на УДМ с использованием карбида кальция, составила 1,5–54,9% и в среднем–32,5% (среднее содержание в разливаемом металле серы–0,034%, алюминия–0,0031%). При этом удельный расход опытного материала составил 37,4 кг на одну плавку. Для сравнения: степень десульфурации металла, обработанного на УДМ с использованием шлакораскисляющих смесей на основе алюминия и его оксидов, составила от 2,9 до 66,1% и в среднем – 32,5% (среднее содержание в разливаемом металле серы–0,033%, алюминия–0,0035%) при обработке со средним расходом 34,9 кг на одну плавку.

2. Степень десульфурации металла, обработанного на УВОС с использованием карбида кальция, составила 33,0–53,3% и в среднем–44,0% (среднее содержание в разливаемом металле серы–0,025%, алюминия–0,0028%). При этом удельный расход опытного материала составил 23,0 кг на одну плавку. Для сравнения: степень десульфурации металла, обработанного на УВОС с использованием раскисляющих смесей на основе алюминия и его оксидов, составила 21,6–60,0% и в среднем–43,3% (среднее содержание в разливаемом металле серы–0,030%, алюминия–0,0033%) при обработке со средним расходом 33,9 кг на одну плавку.

3. Выход годной литой заготовки от жидкой стали на опытных плавках составил 97,9%. Для сравнения: аналогичный показатель при обработке металла по стандартной технологии в октябре 2007 г. составил 99,3%.

Из приведенных данных следует, что в ЭСПЦ-1 при сопоставимых удельных расходах использование карбида кальция вместо шлакораскисляющих материалов на основе алюминия и его оксидов не привело к повышению степени десульфурации металла и существенному понижению содержания в нем алюминия. Повышения выхода годного металла также не произошло.

Предполагалось, что в ЭСПЦ-2 использование активного раскислителя, не содержащего алюминия и кремния, а именно карбида кальция, позволит снизить загрязнение кордовой стали неметаллическими включениями на основе Al_2O_3 и SiO_2 , а также улучшить микро/макроструктуру горячекатаной заготовки углеродистых и легированных конструкционных сталей.

В ЭСПЦ-2 карбид кальция был использован при внепечной обработке семи плавов стали марки 80К. Материал присаживали как для раскисления металла (в металлических контейнерах по 46–69 кг) во время выпуска расплава из дуговой сталеплавильной печи (далее–ДСП), так и для раскисления шлака во время обработки на установке внепечной обработки стали (по 46–92 кг).

По визуальной оценке жидкоподвижность шлаков опытных плавов кордового сортамента после присадки карбида кальция понижалась. Окисленность (содержание суммы оксидов железа и марганца)

шлака в ходе его раскисления карбидом кальция на УВОС в среднем понизилась с 1,97 до 1,38%. Содержание оксида алюминия в конечной пробе шлака в среднем составило 2,69%, что менее чем среднее содержание Al_2O_3 (3,48%) в конечном шлаке плавов стали марки 80К, обработанных по штатной технологии за период январь–ноябрь 2007 г. Указанное различие, вероятно, связано с восстановлением алюминия из оксида за счет более активного раскислителя–кальция и его перехода в металл, что в свою очередь может объяснить повышенное содержание неметаллических включений в области «С» кордовой катанки. Так, плотность неметаллических включений в катанке опытных плавов в среднем составила 275 вкл./см² при среднем значении максимального размера включений 8 мкм и средней плотности в области «С»–40 вкл./см². Для сравнения: плотность неметаллических включений в катанке, прошедшей испытания в августе 2007 г., в среднем составила 259 вкл./см² при среднем значении максимального размера включений 8 мкм и средней плотности в области «С»–5 вкл./см².

Также было проведено по одной серии (каждая по четыре плавки) стали марок ШХ15СГ и 45, при производстве которых карбид кальция с целью раскисления металла присаживали (в количестве 46 кг) во время выпуска расплава из ДСП (при этом количество присаживаемого алюминия вторичного чушкового снижали на 1/2 от необходимого количества по штатной технологии). Раскисление шлака на УВОС осуществляли либо карбидом кремния и штатной шлакораскисляющей смесью (сталь марки ШХ15СГ), либо только штатной шлакораскисляющей смесью (сталь марки 45). Удельный расход алюминиевой катанки на опытных плавках марки ШХ15СГ соответствовал удельному расходу на сравнительных плавках и составил 0,42 кг/т жидкого металла против 0,40 кг/т жидкого металла на сравнительных плавках, при этом усвоение алюминия из катанки на опытных плавках составило 63,2% против 64,2% на сравнительных. Данные анализа микро/макроструктуры горячекатаной заготовки опытных плавов стали марок ШХ15СГ и 45 показали ее ухудшение по дефектам «точечная неоднородность» и «ликвационные полосы» в сравнении со структурой горячекатаной заготовки плавов, обработанных по стандартной технологии.

Работу с карбидом кальция затрудняла необходимость его предварительного извлечения из металлических контейнеров (кроме тех случаев, когда он присаживался непосредственно в барабанах, при выпуске стали из ДСП), а стоимость материала в 2007 г. более чем в 8 раз превышала стоимость используемых шлакораскисляющих смесей на основе алюминия и его оксидов. Учитывая отсутствие положительных результатов при испытании опытной партии и сравнительно высокую стоимость карбида кальция, его дальнейшее применение было признано нецелесообразным.

Во второй раз опробование карбида кальция в качестве раскислителя стали в сталеплавильном производстве ОАО «БМЗ–управляющая компания холдинга «БМК» было осуществлено в 2011 г. На испытания поступила партия карбида кальция (второй сорт по ГОСТ 1460–81, фракция 2/25), произведенного в Республике Казахстан. Материал был упакован в стальных контейнерах (барабанах) по 20 кг в каждом.

Испытания в ЭСПЦ-1 проводили при внепечной обработке стали. Присадку карбида кальция осуществляли для раскисления шлака стальковша при внепечной обработке расплава с целью повышения степени десульфурации металла и снижения содержания в разливаемом металле алюминия. Цели испытаний были аналогичны первичным: предполагалось, что снижение содержания алюминия в металле улучшит его разливаемость, а за счет улучшения разливаемости повысится выход годного металла. Для сравнительной оценки использовали выборку плавов, обработанных, согласно действующей технологии, шлакораскисляющими смесями на основе алюминия и его оксидов.

Присадку карбида кальция осуществляли порционно по 40–60 кг на УДМ после выпуска расплава из ДСП и при дальнейшей обработке плавов на УВОС. Присадку материала осуществляли только в металлических контейнерах. Из-за специфических свойств карбида кальция возможность его присадки через систему бункеров отсутствует. Расход материала составлял от 40 до 200 кг и в среднем составил 94 кг на одну плавку. Среднее значение окисленности ($FeO + MnO$) шлака опытных плавов после их обработки на УВОС составило 0,7%, что удовлетворяло требованиям ($FeO + MnO \leq 1,5\%$) действующей технологии. Лишь после обработки 2 из 16 (или 13%) опытных плавов окисленность шлака превышала установленный предел.

Степень десульфурации опытных плавов при обработке на УВОС составляла 21–52% и в среднем–43%. Длительность обработки опытных плавов на УВОС–от 16 до 47 мин и в среднем составила 27 мин. Степень десульфурации сравнительных плавов составляла 27–70% и в среднем–47%, при этом продолжительность обработки сравнительных плавов на УВОС–от 16 до 66 мин и в среднем составила

29 мин. Содержание алюминия в разливаемом металле опытных плавов находилось в пределах от 0,0009 до 0,0041 % и в среднем составило 0,0022 %. Содержание алюминия в разливаемом металле сравнительных плавов находилось в пределах от 0,0011 до 0,0040 % и в среднем составило 0,0020 %. Как и при первичных испытаниях, жидкоподвижность шлаков опытных плавов по визуальной оценке после присадки карбида кальция понижалась.

Таким образом, карбид кальция (CaC_2 , второй сорт по ГОСТ 1460–81) может быть использован для раскисления шлака при внепечной обработке стали в ЭСПЦ-1. Однако использование карбида кальция вместо шлакораскисляющих материалов на основе алюминия и его оксидов не привело к повышению степени десульфурации металла и существенному понижению содержания в нем алюминия (улучшения разливаемости металла не произошло). Степень десульфурации металла зависит в большей степени от длительности внепечной обработки расплава, а не от использования того либо иного типа раскисляющих материалов. При использовании шлакораскисляющих смесей на основе алюминия и его оксидов в рамках требований действующей технологии сохраняется приемлемый уровень разливаемости металла на машине непрерывного литья заготовок. Потенциально высокая опасность для здоровья персонала при работе с материалом, сравнительно высокая его стоимость, способ присадки (только вручную) и отсутствие технологических преимуществ делают применение карбида кальция при внепечной обработке в ЭСПЦ-1 нецелесообразным.

При испытаниях в ЭСПЦ-2 карбид кальция использовали только для раскисления шлака стали кордового назначения.

Предварительная оценка возможности использования карбида кальция при производстве в ЭСПЦ-2 стали кордового назначения показала, что присадка материала при внепечной обработке металла на УВОС с целью раскисления покровного рафинировочного шлака не вписывается в существующий производственно-технологический цикл. При внепечной обработке металла кордового назначения на УВОС, после присадки первой порции шлакообразующих, в условиях ограниченного времени сразу следует присадка карбида кремния (SiC) и науглероживателя типа «А», которые одновременно раскисляют шлак и легируют металл. Присадка карбида кальция, после присадки первой порции шлакообразующих, вместе с карбидом кремния и науглероживателем типа «А» малоэффективна. Было определено, что присадка карбида кальция на УВОС возможна двумя способами:

1. При первом способе присадка осуществляется персоналом непосредственно во время обработки плавки. Карбид кальция вручную вытряхивается из металлического контейнера в приемник трубы присадки материалов, по которой, падая под собственной массой, попадает в стальной ковш на поверхность шлака. При вытряхивании часть материала просыпается мимо приемника. Отверстие в форме круга для извлечения материала находится по центру металлического контейнера, что не позволяет оперативно полностью извлекать (вытряхивать) материал. Часть материала остается в контейнере (рис. 1, 2). При присадке таким способом сохраняется высокая вероятность попадания частиц материала в глаза и на слизистые оболочки людей, осуществляющих присадку.

2. При втором способе присадка карбида кальция осуществляется вручную, без извлечения материала из металлических контейнеров. Для этого работа агрегата останавливается, и стальной ковш выводится с рабочего положения в сторону ДСП в положение, удобное для присадки материала с рабочей площадки. После присадки материала в контейнерах стальной ковш заводится в рабочее положение. На указанные операции затрачивается до 5 мин.



Рис. 1. Материал в контейнере до использования



Рис. 2. Остаток материала в контейнере

Учитывая вышеописанное, с целью повышения эффективности использования карбида кальция и внепечной обработки стали в целом дальнейшая присадка материала осуществлялась до начала обработки плавки на УВОС, а именно на УДМ после выпуска расплава и с рабочей площадки УВОС до установки стальной вилы в рабочее положение. Опытный материал присаживался только в контейнерах. Следует отметить, что по визуальной оценке жидкоподвижность шлаков опытных плавков кордового сортамента после присадки карбида кальция понижалась.

В ходе проведения испытаний определяли оптимальное количество присадки материала. Было установлено, что для обеспечения требований по окисленности шлака ($FeO + MnO \leq 1,5\%$) количество присаживаемого карбида кальция должно составлять не менее 80 кг (четыре контейнера). Пробы шлака отбирали после присадки материала и продувки расплава инертным газом в течение 3–5 мин.

Осуществление предварительного интенсивного раскисления шлака на УДМ, как и предполагалось, привело к повышению коэффициентов усвоения легирующих элементов и повышению степени десульфурации стали. Наиболее наглядно повышение коэффициентов усвоения продемонстрировало усвоение кремния, часть которого ранее шла на раскисление шлака. Так, коэффициент усвоения кремния за внепечную обработку опытных плавков находился в пределах от 39 до 81 % и в среднем составил 73 %. Для сравнения: коэффициент усвоения кремния на сравнительных плавках этих же кордовых кампаний составлял 54 %–81 % и в среднем – 71 %. Причем общее повышение усвоения кремния обусловлено повышением его усвоения именно в начальный период обработки на УВОС, когда при стандартной технологии часть легирующих элементов затрачивается на раскисление шлака. Коэффициент усвоения кремния в начальный период внепечной обработки опытных плавков находился в пределах от 39 до 96 % и в среднем составил 70 %. Для сравнения: коэффициент усвоения кремния в начальный период внепечной обработки сравнительных плавков составлял 34–74 % и в среднем – 58 %.

Степень десульфурации металла при внепечной обработке плавков после интенсивного раскисления на УДМ находилась в пределах 27–67 % и в среднем – 51 %, степень десульфурации на сравнительных плавках этих же кордовых кампаний – в пределах от 25 до 63 % и в среднем составила 43 %.

Отметим, что описанный положительный эффект от раскисления шлака на УДМ мог быть получен и при использовании в качестве раскислителей штатных материалов – карбида кремния и/или науглероживателя (типов «А» и «С»). Однако присадка их на УДМ, в условиях отсутствия бункеров, возможна только вручную, что, несомненно, повысит физическую нагрузку на технологический персонал. Тем не менее, использование интенсивного раскисления шлака на УДМ, причем при внепечной обработке всего сортамента сталей, а не только кордового, является эффективным способом повышения усвоения легирующих элементов и повышения степени десульфурации стали в условиях сокращающегося времени внепечной обработки.

Данные по загрязненности стали неметаллическими включениями, определяемыми согласно методике фирмы «Pirelli», приведены в таблице. В качестве сравнительных использован массив из 287 плавков марок стали 70К и 80К, выплавленных в октябре–декабре 2011 г.

Данные по загрязненности стали неметаллическими включениями

Плавка	Плотность включений, вкл./см ²			Размер включений, мкм	
	средняя	максимальная	в зоне «С»	максимальный	в зоне «С»
Все с использованием CaC ₂	284	343	9	6	1
С использованием от 20 до 60 кг CaC ₂	255	315	14	5	2
С использованием 80 кг CaC ₂	300	359	7	6	1
Сравнительные	264	320	10	7	1

Из таблицы следует, что плотность неметаллических включений в катанке всех плавков, для раскисления шлака которых использовали карбид кальция, в среднем составила 284 вкл./см² при среднем значении максимального размера включений 6 мкм и средней плотности в области «С» – 9 вкл./см². При этом на плавках, на которых присаживалось оптимальное количество (80 кг) опытного материала, средняя плотность включений самая высокая. Для сравнения: плотность неметаллических включений в катанке плавков, выплавленных в октябре–декабре 2011 г., в среднем составила 264 вкл./см² при среднем значении максимального размера включений 7 мкм и средней плотности в области «С» – 10 вкл./см². Повышение плотности неметаллических включений в катанке плавков, шлак которых раскислялся

карбидом кальция, не позволяет рекомендовать данный материал для дальнейшего использования при внепечной обработке стали кордового назначения.

В ходе проведения работ было отмечено, что даже при сравнительно краткосрочном хранении карбида кальция в контейнерах с нарушенной герметичностью происходит разложение (рис. 3) материала под влиянием атмосферной влаги с образованием ацетилена и гидроксида кальция (соответственно присадка оставшегося в контейнере гидроксида кальция бессмысленна):

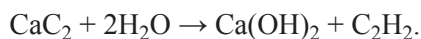


Рис. 3. Вид материала после хранения в упаковке с нарушенной герметичностью

В результате проведенных работ было установлено, что карбид кальция может быть использован для раскисления шлага и металла при внепечной обработке стали в ЭСПЦ. Однако потенциально высокая опасность для здоровья персонала при работе с материалом, способ присадки (только вручную), отсутствие технологических преимуществ и сравнительно высокая его стоимость делают использование карбида кальция в качестве раскислителя шлага и металла нецелесообразным.

Только в настоящее время снижение стоимости карбида кальция позволяет вернуться к рассмотрению вопроса о целесообразности его использования в сталеплавильном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Свяжин А.А.** Применение карбида кальция при выплавке низкоуглеродистой стали / А.А. Свяжин [и др.] // *Металлург.* 2004.
2. **Попов А.В.** Разработка и внедрение технологии внепечной обработки стали с применением карбида кальция в условиях ЭСПЦ ЧерМК ОАО «Северсталь» // *Диссертация.* 2008.

REFERENCES

1. **Svjazhin A.A. et al.** *Primenenie karbida kal'cija pri vyplavke nizkouglerodistoj stali* [The use of calcium carbide in the smelting of low carbon steel]. *Metallurg = Metallurgist*, 2004.
2. **Popov A.V.** *Razrabotka i vnedrenie tehnologii vnepechnoj obrabotki stali s primeneniem karbida kal'cija v uslovijah JeSPC CherMK OAO «Severstal'»* [Development and implementation of the technology of out-of-furnace steel processing with the use of calcium carbide in the conditions of ESPTs CherMK OAO Severstal]. *Dissertation = Dissertacija*, 2008.