

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ МЕЖДУ ШЛАКОМ И МЕТАЛЛОМ В ЧУГУНОВОЗНЫХ КОВШАХ

А.М. Зборщик (ДонНТУ, г. Донецк), В.В. Климанчук, Н.В. Косолап
(ОАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь), Д.В. Проскуренко (ДонНТУ, г.
Донецк)

При термодинамической оценке распределения серы между чугуном и ковшевым шлаком наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов получено при определении сульфидной емкости шлака по формулам А.С. Венкатадри и Р. Юнга и расчете активности кислорода в чугуне в предположении, что реакция окисления марганца достигла состояния термодинамического равновесия.

Перераспределение серы между шлаком и металлом приводит к существенному изменению ее концентрации в передельном чугуне при транспортировании от литейных дворов доменных печей в отделения внедоменной десульфурации чугуна и миксерные отделения сталеплавильных цехов.

При выпуске чугуна ковшевые шлаки формируются из компонентов доменного шлака, материалов, которые применяются для футеровки желобов литейной канавы, оксидов кремния, марганца и железа, образующихся при окислении струи чугуна кислородом воздуха, остатков шлака предыдущих выпусков и футеровки ковша. Химический состав ковшевых шлаков может изменяться в широких пределах. Главными их компонентами являются оксиды кремния, кальция, алюминия и магния, основность шлаков составляет 0,2 – 1,1.

В последние годы для термодинамической оценки распределения серы между чугуном и шлаком широко используются эмпирические зависимости, которые связывают численные значения сульфидной емкости шлака (C_s) и коэффициента распределения серы между шлаком и металлом (K) с расчетной величиной оптической основности шлака (λ).

Для определения сульфидной емкости шлаков, оптическая основность которых не превышает 0,8, рекомендована формула Р. Юнга [1,2]

$$\lg C_s = -13,913 + 42,84\lambda - 23,82\lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223(SiO_2) - 0,02275(Al_2O_3), \quad (1)$$

где T – температура, К; SiO_2 и Al_2O_3 – содержание оксидов кремния и алю-

миния в шлаке, %.

И.Д. Соммервилем [3] для определения сульфидной емкости металлургических шлаков рекомендовано уравнение

$$\lg C_S = \frac{22690 - 54640A}{T} + 43,6A - 25,2 \quad (2)$$

Для расчета коэффициента распределения серы между доменным шлаком и чугуном К.З. Сарекеновым и А.Л. Акбердиным [4] предложены уравнения

$$\lg C_S = 16,266A - 9,9405, \quad (3)$$

$$L_S = \frac{C_S f_S}{P_{CO}}, \quad (4)$$

где f_S – коэффициент активности растворенной в металле серы; P_{CO} – парциальное давление CO , значение которого в расчетах рекомендуется принимать равным 100000 Па.

А.С. Венкатадри с сотрудниками [5] рекомендована зависимость, которая связывает сульфидную емкость доменных и ковшевых шлаков с величиной их основности (B), вычисленной по преобразованному соотношению Белла:

$$\lg C_S = -5,54 + 1,35B + 1,58 \cdot 10^{-3}(t - 1500), \quad (5)$$

$$B = \frac{(CaO) + 1,42(MnO) + 0,69(MgO)}{0,93(SiO_2) + 0,18(Al_2O_3)}, \quad (6)$$

где t – температура, °С.

В настоящей работе изучалась возможность использования соотношений (1) – (6) для расчета равновесного распределения серы между чугуном и ковшевым шлаком.

С этой целью нами использованы результаты лабораторного эксперимента, описанного в работе [6]. Чушковый чугун в количестве 100 кг плавил в тигле индукционной электропечи с основной футеровкой. После достижения металлом заданной температуры на поверхность металла давали шлак, взятый из чугуновозных ковшей после обработки чугуна магнием. Чугун выдерживали под шлаком в течение 100 – 145 минут при постоянной температуре, периодически перемешивая шлак. Результаты исследования изменения концентрации серы в чугуне при выдержке его под ковшевым шлаком показаны на рисунке 1 [6].

В проведенных опытах исходный химический состав чугуна был следующим, (% мас.): 4,25 C; 0,5 Si; 0,87 Mn; 0,085 P; 0,011 – 0,018 S. Химический состав ковшевого шлака, (% мас): 48,0 SiO_2 ; 22,98 CaO; 8,84

MgO ; 3,19 MnO ; 3,16 FeO ; 5,90 Al_2O_3 ; 2,3 S .

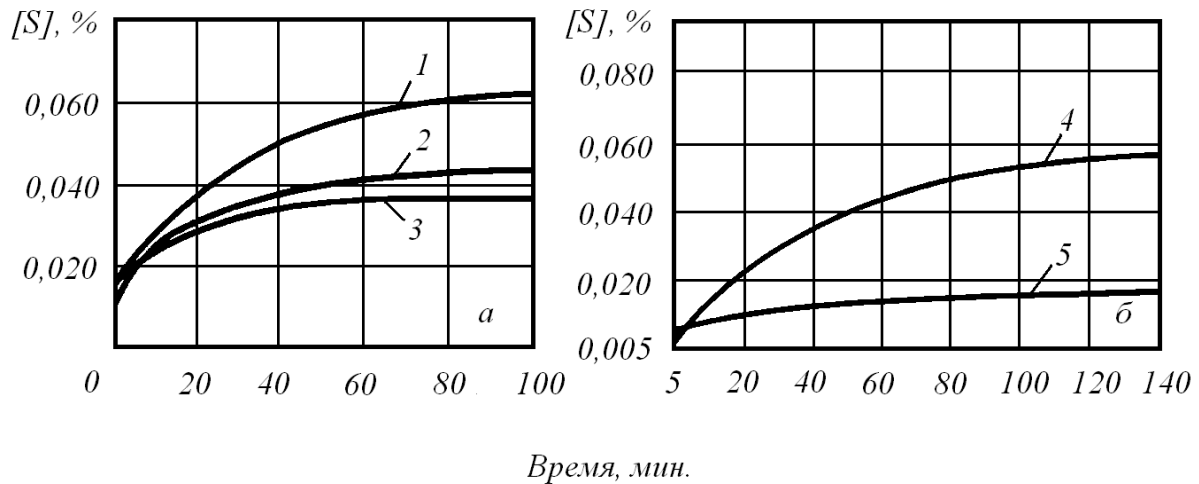


Рисунок 1 – Изменение содержания серы в чугуна при выдержке в индукционной электропечи под ковшевым шлаком в зависимости от температуры металла (а) и количества шлака (б):

1 – 1385°C; 2 – 1280°C; 3 – 1230°C; 4 – 4%; 5 – 1% шлака

Для проверки точности расчетных методик, рекомендованных авторами работ [1-5], были использованы результаты опытов № 1 и № 4. В опыте № 1 при температуре 1385 °С и количестве шлака, которое составляло 4 % от массы металла, выдержка продолжительностью 100 минут сопровождалась увеличением концентрации серы в чугуна до 0,065 %. В опыте № 4 при температуре 1325 °С и количестве шлака равном 4 % от масса чугуна содержание серы в металле за 145 минут увеличивалось до 0,060 %.

Для каждого из этих опытов нами проведены расчеты равновесного коэффициента распределения серы между шлаком и металлом с использованием следующих методик.

Согласно первому способу расчета сульфидную емкость шлака определяли по формуле (1). После чего концентрацию серы в шлаке в равновесии с чугуном и величину коэффициента распределения серы рассчитывали с использованием рекомендаций авторов работ [7,8], согласно которым активность кислорода в чугуна контролируется реакцией между растворенными в металле кислородом и кремнием. Для расчета активности кремния в чугуна использовали рекомендованные авторами работы [8] значения параметров взаимодействия $e_{Si}^C = 0,24$ и $e_{Si}^{Si} = 0,32$.

Второй способ расчета также предполагал определение сульфидной емкости шлака по формуле (1). После этого расчет равновесного содержания серы в шлаке и коэффициента распределения серы проводили с учетом рекомендаций В.И. Шатохи [1, 2], которым предложено рассчитывать активность кислорода в чугуна исходя из допущения, что реакция окисления

марганца достигла состояния термодинамического равновесия. При этом активность оксида марганца в ковшевом шлаке рекомендуется рассчитывать по уравнению:

$$a_{(MnO)} = 10^{-3}(MnO) \left(1,6 + \frac{(CaO) + 1,4(MgO)}{(SiO_2)} \right) \quad (7)$$

Третий способ был основан на определении сульфидной емкости шлака и коэффициента распределения серы между шлаком и металлом по формулам (3) и (4).

Согласно четвертому способу сульфидную емкость шлака рассчитывали по формуле (2). Равновесную концентрацию серы в шлаке и величину коэффициента распределения серы определяли с учетом данных работ [7, 8].

Пятый способ расчета также предполагал определение сульфидной емкости шлака по формуле (2), после чего равновесную концентрацию серы в шлаке и величину коэффициента распределения серы рассчитывали согласно рекомендациям автора работ [1,2].

Шестой способ был основан на определении сульфидной емкости шлака по формулам (5) и (6). Расчеты равновесной концентрации серы в шлаке и коэффициента распределения серы выполняли с учетом рекомендаций авторов работ [7, 8].

Седьмой способ расчета также предполагал определение сульфидной емкости шлака по формулам (5) и (6). После этого равновесную концентрацию серы в шлаке и величину коэффициента распределения серы рассчитывали согласно рекомендациям автора работ [1,2].

Найденные описанными выше способами значения коэффициентов распределения серы были использованы для расчета концентрации серы в чугуна после перераспределения ее между шлаком и металлом. Эти вычисления выполнялись при помощи рекомендованного авторами работы [9] уравнения:

$$[S]_K = \frac{100[S]_H + \lambda(S)_H}{100 + \lambda L_S}, \quad (8)$$

где $[S]_H$ и $[S]_K$ – начальное и конечное содержание серы в чугуне, %; $(S)_H$ – начальное содержание серы в шлаке, %; λ – кратность шлака, %.

Расчетные значения коэффициентов распределения серы между шлаком и металлом, а также равновесных концентраций серы в шлаке и чугуна в условиях опытов № 1 и № 4 представлены в таблицах 1 и 2. Следует обратить внимание на то, что при использовании любой из описанных выше методик расчетные концентрации серы в чугуна в равновесии с ковшевым шлаком выше полученных экспериментально. Наиболее

вероятной причиной этого могло быть то, что в ходе опытов находящийся на поверхности чугуна шлак мог быть расплавлен не полностью. О неполном расплавлении ковшевого шлака в описанных выше экспериментах сообщают авторы работы [10].

Таблица 1 – Расчетные значения коэффициентов распределения серы и равновесного содержания серы в чугуне и шлаке для опыта № 1

Способ расчета	L_S	$(S)_K$	$[S]_K$
1	2,27	0,148	0,098
2	6,08	0,395	0,086
3	4,25	0,276	0,091
4	1,64	0,107	0,100
5	4,45	0,289	0,091
6	2,59	0,168	0,097
7	7,00	0,455	0,084

Таблица 2 – Расчетные значения коэффициентов распределения серы и равновесного содержания серы в чугуне и шлаке для опыта № 4

Способ расчета			
1	2,62	0,157	0,085
2	6,12	0,367	0,075
3	4,26	0,256	0,080
4	1,95	0,117	0,087
5	4,62	0,277	0,079
6	4,41	0,265	0,080
7	10,43	0,626	0,066

Анализ данных в таблицах 1 и 2 совместно с экспериментальными результатами на рисунке 1 позволяет сделать следующие выводы.

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов получено при определении сульфидной емкости шлака по формулам (5) и (6) и оценке окисленности чугуна с использованием рекомендаций В.И. Шатохи [1,2]. Однако этот способ расчета позволяет учитывать влияние на величину сульфидной емкости ковшевого шлака лишь ограниченного числа его компонентов.

При определении сульфидной емкости шлака на основании данных о его оптической основности наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов достигнуто при определении сульфидной емкости шлака по формуле (1) и оценке окисленности чугуна с использованием рекомендаций автора работ [1, 2].

Литература

1. Шатоха В.И. Прогноз содержания серы в чугунах по величине сульфидной емкости шлака и выбор его рационального состава // Черная металлургия. – 2001. – № 12. – С.42 - 46.
2. Шатоха В.И. Оценка коэффициента распределения серы между чугунов и шлаком в доменной печи по величине сульфидной емкости // Теория и практика металлургии.– 1998. - № 2. – С. 37 - 40.
3. Соммервиль И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / Инжекционная металлургия'86: Труды конференции.– М.: Металлургия, 1990. – С.107-120.
4. Сарекенов К.З., Акбердин А.Л. Серопоглотительная способность доменных шлаков. / Теория и практика производства чугуна: Сборник трудов международной научно-технической конференции. – Кривой Рог: КГГМК «Криворожсталь», 2004. – С.301-304.
5. Венкатадри А.С., Шринивасан К.Р., Гупта С.К. Оценка сульфидных емкостей комплексных шлаков с низким содержанием оксидов железа из распределения серы между шлаком и металлом / Инжекционная металлургия'86: Труды конференции.– М.: Металлургия, 1990.– С.319 - 328.
6. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. – 240 с.
7. Раскисление алюминием, магнием и церием высокоуглеродистых сплавов железа / Д.Н. Худокормов, А.Ф. Вишкарев, С.Н. Леках и др. // Известия вуз. Черная металлургия. – 1985. - №11. – С.25-28.
8. Ghorpade S.C., Heine R.W., Loper C.R. Oxygen Probe Measurements in Cast Irons. // Transactions American Foundrymen's Society. Proceedings of the Seventy-Ninth Annual Meeting, May 5-9, 1975. Vol.83. – Des Plaines [1], 1975. – P. 193-198.
9. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко и др. – М.: Металлургия, 1988.– 288 с.
10. Ткач Н.Т., Курилова Л.П. Влияние температуры металла, количества шлака и добавок извести на межфазный переход серы из шлака в металл. // Производство стали в кислородно-конвертерных и мартеновских цехах: МЧМ СССР. Сб. № 7. – М.: Металлургия, 1978. – С.48-51.

© Зборщик А.М, Климанчук В.В.,
Косолап Н.В., Проскуренко Д.В. 2007