

УДК 669.18

П. С. ХАРЛАШИН (д-р техн. наук, проф.), Ю. С. КОЛОМИЙЦЕВА,
П. А. ПЛОХИХ, В. Г. КОНОПЛЯ

Приазовский государственный технический университет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ СИНТЕТИЧЕСКИМ ШЛАКОМ

В работе рассмотрены термодинамические особенности распределения серы в системе железоуглеродистый расплав – синтетический шлак. На основании смешанного метода расчета основных параметров шлакового расплава с учетом параметров взаимодействия первого и второго порядков получены термодинамические уравнения для вычисления приведенного коэффициента распределения серы в системе шлак-металл, её содержания в металлическом и шлаковом расплавах. Проанализированы результаты заводских экспериментальных исследований, проведенных с обработкой стали в ковше синтетическим шлаком.

сера, шлак, сталь, конвертерная плавка, десульфурация, активность

При выплавке качественных и высококачественных низкосернистых сталей широко применяется обработка стали жидкими синтетическими шлаками (СШ). Но вопрос термодинамики процесса десульфурации в настоящее время все ещё остаётся недостаточно разработанным. В данной работе сделана попытка восполнить пробел по данному вопросу с позиции смешанного метода расчёта [1].

Принято, что десульфурация проходит по реакции [2]:



константа равновесия которой

$$K_s = \frac{\alpha_{(Fe^{2+})} + \alpha_{(S^{2-})}}{\alpha_{[S]}} = \frac{1}{32,06} \cdot \frac{(S)}{[S] \cdot f_{[S]}} \cdot \frac{\alpha_{(Fe^{2+})} \cdot \gamma_{(S^{2-})}}{\sum n^-} \quad (2)$$

По данным А.М. Самарина, Л.А. Шварцмана и М.И. Темкина:

$$\lg K_s = -\frac{3160}{T} + 0.46 \quad (3)$$

Здесь $\alpha_{(Fe^{2+})}$ - активность катионов железа (II) в шлаковом расплаве, определяется по теории регулярных ионных растворов [3]:

$$\alpha_{(Fe^{2+})} = (\% FeO) \cdot \gamma_{(Fe^{2+})} / M_{FeO} \sum n^+ \quad (4)$$

$$\lg \gamma_{(Fe^{2+})} = 10^3 / (T \sum n_+)^2 [2,18n_{(MnO)}n_{(SiO_2)} + 5,9(n_{(CaO)} + n_{(MgO)})n_{(SiO_2)} + 10,5n_{(CaO)}n_{(P_2O_5)}]; \quad (5)$$

$$\sum n_+ = n_{(FeO)} + n_{(MnO)} + n_{(CaO)} + n_{(MgO)} + n_{(SiO_2)} + 2n_{(P_2O_5)}, \quad (6)$$

где $\gamma_{(S^{2-})}$ - коэффициент активности анионов серы в шлаке, определяется из выражения [1]:

$$\gamma_{(S^{2-})} = \gamma_{(FeS)} = \gamma_{(FeO)} \cdot \Delta G_{FeS}^0 / \Delta G_{FeO}^0; \quad (7)$$

$$\Delta G_{FeS}^0 = 29,33 T - 118200, \text{ Дж/моль [1];} \quad (8)$$

$$\Delta G_{FeO}^0 = 49,23 T - 239249, \text{ Дж/моль [1],} \quad (9)$$

где $f_{[S]}$ - коэффициент активности серы в металлическом расплаве, вычисляется как суммарный по методу [1]:

$$f_{[S]} = f_{[S]}^C \cdot f_{[S]}^{Mn} \cdot f_{[S]}^{Si} \cdot f_{[S]}^S \cdot f_{[S]}^P \cdot f_{[S]}^O \dots \quad (10)$$

Каждый из этих параметров определяется в зависимости от содержания элемента в железоуглеродистом расплаве [1]:

$$\lg f_{[S]}^C = 0,108[C] + 0,0064[C]^2; \quad (11)$$

$$\lg f_{[S]}^{Mn} = -0,0025[Mn] - 0,00053[Mn]^2; \quad (12)$$

$$\lg f_{[S]}^{Si} = 0,065[Si] + 0,0028[Si]^2; \quad (13)$$

$$\lg f_{[S]}^S = -0,029[S] - 0,00083[S]^2; \quad (14)$$

$$\lg f_{[S]}^P = 0,043[P] + 0,00063[P]^2; \quad (15)$$

$$\lg f_{[S]}^O = -\ell_S^O \cdot [O] = -0,27[O], \quad (16)$$

где $\sum n^-$ - общее число грамм-ионов анионов, определяем по теории совершенных ионных растворов

$$\sum n^- = n_{(CaO)} + n_{(MgO)} + n_{(MnO)} + n_{(FeO)} - n_{(SiO_2)} - n_{(P_2O_5)} + n_{(Fe_2O_3)} + n_{(S)}. \quad (17)$$

В соответствии с выражением (2) для системы [Fe-S] - шлак ($f_{[S]} \approx 1$) приведенный коэффициент распределения серы:

$$\eta_s = (S)/[S] = 32,06 \cdot K_s \sum n^- a_{(Fe^{2+})}^{-1} \gamma_{(S^{2-})}^{-1}. \quad (18)$$

Содержание серы в сложном по составу металлическом расплаве определяем с учетом баланса её в системе шлак – металл:

$$[S] = (M_M [S]_M + m_{III} (S)_{III}) (M_M + \eta_s f_{[S]} m_{III})^{-1}, \quad (19)$$

в шлаковом расплаве

$$(S) = [S] \eta_s f_{[S]}, \quad (20)$$

где M_M и m_{III} - масса металла и шлака в ковше после обработки, т;

$[S]_M$ и $(S)_{III}$ - фактическое содержание серы в металле и шлаке, %.

Учитывая, что фактическое содержание серы в металлическом расплаве будет выше равновесного, его можно определить с учетом поступившей и распределившейся серы в системе шлак-металл по уточненному балансовому уравнению [4]:

$$[S]_M = M_M^{-1} \sum (M_i S_i) [1 + \eta_s f_{[S]} (1 - \theta_s) m_{III} M_M^{-1}]^{-1}, \quad (21)$$

где θ_s - величина отклонения системы шлак-металл от равновесия по сере, которое можно определить исходя из уравнения:

$$\theta_s = 1 - K'_s / K_s. \quad (22)$$

Здесь K'_s - фактическое отношение произведений активностей, определяется из выражения (2).

На основании изложенных положений рассмотрим типичную конвертерную плавку. В конце продувки ванны кислородом получили 337,3 т. железоуглеродистого металлопродукта, содержащего 0,08 % С; 0,07 % Mn; 0,02 % S и 0,005 % P. Перед выпуском его из конвертера в сталеразливочный ковш (СК) слили 15 т (СШ), содержащего 0,01 % S. При раскислении и легировании металла в СК ввели 6,8 т силикомарганца, содержащего 0,03 % S и 0,7 т алюминия. При сливе металла из СК поступило примерно 0,5 т конвертерного шлака, содержащего 0,115 % S. Рафинирование стали от серы в СК началось при сливе её из конвертера, а завершилось после обработки её аргоном на установке комплексной доводки стали. После обработки аргоном сталь содержала 0,08 % С; 1,5 % Mn; 0,15 % Si; 0,01 % P; 0,036 % Ti; 0,009 % Nb. Температура металла ≈ 1590 °С. Шлаковый

расплав содержал 44,10 % CaO; 7,10 % SiO₂; 1,57 % FeO; 0,33 % Fe₂O₃; 0,60 % MnO; 41,20 % Al₂O₃; 0,12 % P₂O₅; 6,90 % MgO. Масса шлака в ковше после обработке составила ≈ 17 т. (определяли методом глубинного зондирования).

Расчетные значения параметров составили: $\sum n^- = 0,91$; $\alpha_{(Fe^{2+})} = 0,027$; $\gamma_{(S^{2-})} = 0,824$; $f_{[S]} = 0,963$, $K_S = 0,058$.

По экспериментальным данным принято $(1 - \Theta_S) = 0,95$. Коэффициент распределения серы после обработки металла СШ:

$$(S)/[S] = 32,06 \cdot 0,058 \cdot 0,91 \cdot 0,027^{-1} \cdot 0,824^{-1} = 76,06$$

и, соответственно, содержание серы в стали:

$$[S] = \frac{(337,3 \cdot 0,02 + 0,5 \cdot 0,115 + 6,8 \cdot 0,03 + 15 \cdot 0,04)}{342 \cdot (1 + 76,06 \cdot 0,963 \cdot 0,95 \cdot 17/342)} \approx 0,005 \% .$$

Если для рафинирования стали от серы применим СШ с повышенным содержанием серы, $(S)_{СШ} = 0,14$ %, то это приведет к росту массовой доли серы в стали на 0,001 % (возрастет на 20 %), что говорит о нецелесообразности применения такого шлака. При рафинировании (доводке) стали в ковше использовали ферротитан, феррониобий, алюминий, которые в таком количестве не оказали существенного влияния на содержание серы в металлическом расплаве.

В этой связи рассмотрим серию конвертерных плавов, проведенных с обработкой стали в ковше СШ. Выплавленный в электродуговой печи СШ сливали в СК, который подавали под конвертер для выпуска в него жидкого металлопродукта. При выпуске плавки в СК для конкретной марки выплавляемой стали вводили необходимые раскислители и легирующие добавки. После выпуска плавки СК с металлом транспортировали в отделение внепечной обработки, где металл продувался аргоном с интенсивностью $I_{Ar} = 30 - 40 \text{ м}^3/\text{ч}$ (при нормальных условиях) в течение 4-6 мин. Математическая обработка опытных плавов производилась по изложенной методике на компьютере. В таблицах 1 и 2 приведен химический состав металла, шлака и расчетные значения термодинамических параметров плавов после обработки металла СШ в СК.

Приведенные данные показывают наличие связи между комплексными термодинамическими параметрами $(S)/([S]f_{[S]}) = \varphi(\alpha_{(Fe^{2+})} \cdot \gamma_{(S^{2-})} / \sum n^-)$. С увеличением значений $\alpha_{(Fe^{2+})} \cdot \gamma_{(S^{2-})} / \sum n^-$ величина $(S)/([S]f_{[S]})$ уменьшается. По известным экспериментальным

Таблица 1- Химический состав металла, шлака после обработки стали в ковше синтетическим шлаком.

N шт	Химический состав после обработки ШШ, мас. %															
	Металла							Шлака								
	C	Mn	Si	S	P	V	Nb	CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	nO	l ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	S
1	0,18	0,18	0,51	0,011	0,019	-	-	44,8	7,3	1,5	0,36	0,33	35,1	0,4	0,02	0,605
2	0,17	0,17	0,49	0,014	0,020	-	-	39,8	12,2	2,4	0,72	0,70	23,4	9,35	0,11	0,169
3	0,19	0,19	0,28	0,027	0,031	-	-	54,3	16,5	2,8	0,69	0,85	14,3	7,5	0,11	0,540
4	0,10	0,10	0,64	0,019	0,021	-	-	57,2	12,0	1,5	0,36	0,30	21,4	8,25	н.о.	0,860
5	0,10	0,10	0,63	0,018	0,022	-	-	54,9	12,6	1,0	0,26	0,20	21,0	0,0	н.о.	0,910
6	0,11	0,11	0,27	0,006	0,018	0,11	0,03	55,1	9,1	2,1	0,53	0,30	21,4	0,1	0,01	0,312
7	0,10	0,10	0,28	0,005	0,018	0,10	0,02	55,9	8,6	1,5	0,38	0,01	22,4	9,5	0,01	0,390
8	0,10	0,10	0,26	0,006	0,017	0,11	0,02	56,3	10,1	2,0	0,49	0,15	22,7	6,5	0,01	0,242
9	0,09	0,09	0,27	0,005	0,018	0,10	0,03	56,2	9,2	1,3	0,32	0,01	23,8	7,7	0,01	0,375
10	0,11	0,11	0,28	0,006	0,016	0,11	0,02	51,8	7,1	2,1	0,50	0	26,6	0,3	0,08	0,321
11	0,10	0,10	0,28	0,004	0,017	0,10	0,03	53,3	6,8	1,2	0,30	0	26,4	0,7	0,09	0,460
12	0,10	0,10	0,29	0,005	0,015	0,11	0,02	58,2	9,4	2,0	0,50	0	20,0	7,6	0,08	0,260
13	0,09	0,09	0,30	0,004	0,016	0,10	0,03	55,8	9,2	1,0	0,25	0	21,6	9,0	0,06	0,288
14	0,10	0,10	0,27	0,006	0,019	0,11	0,02	47,5	9,3	2,1	0,50	0,92	26,8	7,6	0,12	0,860
15	0,09	0,09	0,28	0,006	0,020	0,10	0,02	49,1	8,8	1,6	0,40	0	27,8	9,2	0,07	0,320

Таблица 2- Расчетные значения термодинамических параметров после обработки стали в ковше синтетическим шлаком.

N n/n	t, °C	Термодинамические параметры								
		T, K	$\frac{(S)}{[S]f_{[S]}}$	$a_{(Fe^{2+})}$	$\gamma_{(S^{2-})}$	$\sum n^-$	K_s	K'_s	$\frac{a_{(Fe^{2+})}\gamma_{(S^{2-})}}{\sum n^-}$	Θ_s
1	1590	1863	52,2	0,032	0,822	0,865	0,058	0,052	0,030	0,11
2	1590	1863	11,5	0,088	1,153	0,802	0,058	0,045	0,126	0,22
3	1590	1863	18,8	0,078	1,248	0,952	0,058	0,060	0,102	0
4	1595	1868	43,4	0,033	1,014	1,097	0,059	0,042	0,031	0,29
5	1580	1853	48,4	0,024	1,058	1,065	0,057	0,036	0,024	0,37
6	1595	1868	54,8	0,039	0,842	1,128	0,059	0,050	0,029	0,15
7	1580	1853	81,9	0,029	0,843	1,126	0,057	0,055	0,022	0,04
8	1595	1868	70,9	0,052	0,925	1,039	0,059	0,061	0,046	0
9	1580	1853	70,0	0,027	0,881	1,072	0,057	0,052	0,022	0,04
10	1595	1868	80,0	0,048	0,772	1,106	0,059	0,059	0,034	0
11	1580	1853	20,5	0,023	0,756	1,136	0,057	0,057	0,015	0
12	1595	1868	68,1	0,040	0,869	1,048	0,059	0,056	0,018	0,05
13	1580	1853	75,3	0,020	0,878	1,091	0,057	0,038	0,016	0,33
14	1595	1868	45,3	0,044	0,911	0,964	0,059	0,059	0,042	0
15	1580	1853	83,7	0,036	0,878	0,994	0,057	0,052	0,032	0,09

значениям химического состава металла, шлака и температуры расплавов определяли величину отклонения системы металл-шлак от равновесия по сере (θ_s). При этом установили, что по многим плавкам система металл-шлак весьма близко приблизилась к равновесию по сере ($\theta_s \approx 0$, см. табл.

2), по другим плавкам имело место отклонение от равновесия, $\theta_s = 0,04 - 0,37$ (см. табл. 2).

Таким образом, рассмотрение термодинамики десульфурации жидкого конвертерного полупродукта синтетическим шлаком в свете смешанной теории строения шлака позволило получить уравнения для определения приведенного коэффициента распределения серы в системе шлак-металл, определить содержание её в металле и шлаке. При анализе экспериментальных данных и полученных значений величины отклонения системы металл-шлак от равновесия по сере определили, что для эффективной десульфурации стали синтетический шлак должен обладать низкой окислительной способностью.

Список литературы

1. Харлашин П.С., Григорьева М.А., Сабирзянов Т.Г., Харлашин П.П., Явойский А.В. Теория и практика современных окислительных процессов. – Донецк, 2008. – 264 с.
2. Харлашин П.С., Меджибожский М.Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов /М.Я. Меджибожский, П.С. Харлашин; НМК ВО-К., 1992.-252 с.
3. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков / Кожеуров В.А. Свердловск: Металлургиздат, 1955.-164 с.
4. Харлашин П.С., Конопля В.Г. Динамика обессеривания железоуглеродистых расплавов в большегрузных кислородных конвертерах. Известия вузов. Черная металлургия, – 1999. – №4. – с.66-70.

Надійшла до редколегії 25.09.2009.

**П. С. ХАРЛАШИН,
Ю. С. КОЛОМІЙЦЕВА, П. А. ПЛОХИХ,
В. Г. КОНОПЛЯ**

Приазовський державний технічний університет

Термодинамічні особливості розподілу сірки при обробці сталі синтетичним шлаком. В роботі розглянуто термодинамічні особливості розподілу сірки в системі «залізовуглецевий розплав – синтетичний шлак».

сірка, шлак, сталь, конвертерна плавка, десульфурція, активність

**P. S. KHARLASHIN,
Y. S. KOLOMIITSEVA, P. A. PLOKHICH,
V. G. KONOPLYA**

Priazovsky State Technical University

The Thermodynamics of Sulfur Distribution at Steel Processing in a Ladle by Synthetic Slag. The thermodynamics of sulfur distribution in the system “iron-carbon melt - synthetic slag” is considered.

sulfur, slag, steel, BOF heat, desulphurization, activity

© П. С. Харлашин, Ю. С. Коломійцева,
П. А. Плохих, **В. Г. Конопля**, 2009