

УДК 669.141.241:015.4:51-74

А.А. Надточий, Ю.И. Сокур, Л.В. Камкина, А.Г. Безшкуренко
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЕРОПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ
 СПОСОБНОСТИ ШЛАКОВ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ
 ОБРАБОТКЕ СТАЛИ**

Аннотация: Произведена оценка серопоглотительной способности шлаков для внепечной обработки стали по различным модельным представлениям. Оценка рафинирующих свойств сталеплавильных шлаков, выбор рационального состава рекомендуется осуществлять на основе картирования поверхности значений серы.

Ключевые слова: сера, шлак, сульфидная емкость, моделирование, картограмма.

Введение. Одним из требований получения качественного металла является снижение серы, что особенно важно для металлоизделий работающих при повышенных температурах. В решении этой задачи шлаковому расплаву контактирующему с металлом отводится центральная роль в частности формированию соответствующих физико-химических свойств, что зависит от его химического состава. Предлагаемые уравнения для расчета серопоглотительной способности не всегда дают совпадающие с реально наблюдаемыми коэффициентами распределения. В работе поставлена задача оценить серопоглотительную способность шлаков при обработке стали на УТП по различным модельным представлениям.

Анализ последних исследований и публикаций. С позиций молекулярной теории строения расплавленных шлаков, процесс удаления серы рассматривается как реакция



Количественной характеристикой процесса распределения серы между шлаком и металлом является коэффициент распределения серы, который в соответствии с данной реакцией определяется константой равновесия и активностями CaO и FeO в шлаке

$$L_S = \frac{(\%S)}{a_{[S]}} = K_S \frac{a_{\text{CaO}}}{\gamma_S a_{\text{FeO}}}. \quad (2)$$

Причем значение a_{CaO} зависит от избытка основных оксидов в шлаке, т.е. от основности шлака. Для основных шлаков [1] была найдена зависимость, справедливая для интервала температур 1580-1650 °C:

$$LS = (\%S)/[\%S] = 1,4 + 1,6 \text{ пизб. осн.}, \quad (3)$$

где пизб. осн. = $(n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO}) -$

$$- (2^{n_{SiO_2}} + 4^{n_{P_2O_5}} + 4^{n_{Al_2O_3}} + n_{Fe_2O_3}) \quad (4)$$

Более простые зависимости для процесса распределения серы между шлаком и металлом получены на основе ионной теории строения расплавленных шлаков. Переход серы из металла в шлак связан с ионизацией атомов серы. Источником электронов может быть процесс перехода атомов железа из металла в шлак.

Суммарная реакция имеет вид $[Fe] + [S] = (Fe^{2+}) + (S^{2-})$ (5) Однако в случае окислительных шлаков кроме реакции распределения серы между шлаком и металлом имеет место и реакция распределения кислорода, которая в ионной форме эквивалентна реакции взаимодействия FeO шлака и жидкого железа. Комбинируя реакции, получим

$$\begin{aligned} [[Fe] + [S] &= (Fe^{2+}) + (S^{2-}) \\ (Fe^{2+}) + (O^{2-}) &= [Fe] + [O] \\ \hline [S] + (O^{2-}) &= (S^{2-}) (O^{2-}), \end{aligned} \quad (6)$$

константа равновесия которой равна

$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})}[\%O]}{a_{(O^{2-})}[\%S]} \quad \lg K_S = -\frac{9225}{T} + 3,01 \quad (7)$$

Основной материал исследований. В соответствии с методикой расчета равновесий металл-шлак на основе ионной теории шлаков, предложенной П. Герасименко, отклонение реальных шлаковых систем от идеальных учитывается зависимостью значений K_S от состава шлака, и вводится соотношение:

$$K_S^{Fe} = \frac{x_{Fe^{2+}} x_{O^{2-}}}{[\%S]} = B x_{O^{2-}}^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

где $B = 0,043$.

Наиболее эффективно процесс десульфурации металла происходит при контакте металла со шлаком, обладающим хорошей подвижностью и соответствующей серопоглатительной способностью. Имеется несколько подходов к расчету серопоглатительной способности шлаков.

И.Д. Соммервилем [2] для определения сульфидной емкости металлургических шлаков рекомендовано уравнение

$$\lg C_s = \frac{22690 - 54640 \Lambda}{T} + 43,6 \Lambda - 25,2 \quad (9)$$

А.С. Венкатадри с сотрудниками [3] рекомендовали зависимость, связывающую сульфидную емкость шлаков с величиной их основности (В), вычисленной по преобразованному соотношению Белла:

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

где t – температура, °С.

$$B = \frac{(CaO) + 1,42(MnO) + 0,69(MgO)}{0,93(SiO_2) + 0,18(Al_2O_3)}, \quad (11)$$

Для определения сульфидной емкости шлаков, оптическая основность которых не превышает 0,8, авторами [4-5] рекомендована формула Р.Юнга

$$\lg C_s = 13,913 + 42,84 \Lambda - 23,82 \Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,0223(SiO_2) - 0,02275(Al_2O_3) \quad (12)$$

где T – температура, К; (SiO_2) и (Al_2O_3) – содержание оксидов в шлаке, %;

Λ – оптическая основность шлака, которая находится по формуле

$$\Lambda = \sum_i X_i \Lambda_i \quad (13)$$

где X_i – эквивалентная катионная доля i -го компонента;

Λ_i – оптическая основность i -го компонента.

Использование величин оптической основности корректно лишь в том случае, если между компонентами системы нет химического взаимодействия и энергетическими характеристиками процесса формирования расплавов из исходных компонентов можно пренебречь. Как следствие, использование этого критерия дает хорошие результаты для однотипных по составу групп шлаковых расплавов.

В настоящей работе для оценки серопоглатительной способности шлаков использована методика оценки серопоглатительной способности по методике [6].

Для анализа сталеплавильных шлаков на выпуске из конвертера и после обработке на УЖП из массива производственных данных конвертерного цеха (для ковша №8) ПАО "Днепропетровский меткомбинат" были отобраны 200 плавков наиболее представительных марок стали. Се-

ропоглотительная способность для этих шлаков рассчитывалась по модели

$$\lg C_S = 2,97\Delta e + 12,07\rho - 3,17Z(k-a) - 2,06, \quad (14)$$

где ρ – показатель стехиометрии, равный отношению чисел катионов (К) и анионов (А), Δe – количество электронов, локализуемое в направлении связи К-А, а также среднестатистический заряд $Z_{К-А}$ в связи К-А.

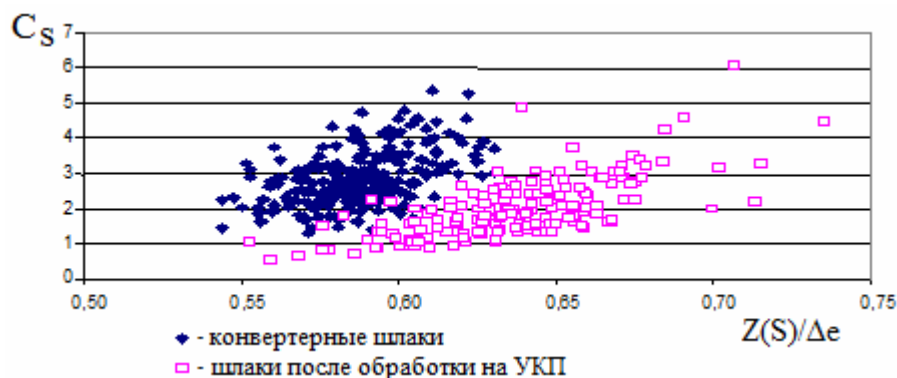


Рисунок 1 - Влияние зарядового состояния серы в шлаке на его серопоглотительную способность

Как следует из рисунка 1, конвертерные шлаки обладают более высокой серопоглотительной способностью, нежели на УКП, что объясняется более высоким зарядовым содержанием серы, однако эффективность десульфурации на УКП достигает снижения уровня серы порядка 0,015%, что в свою очередь показывает, что десульфураторный потенциал шлака не используется в полной мере (рис. 2).

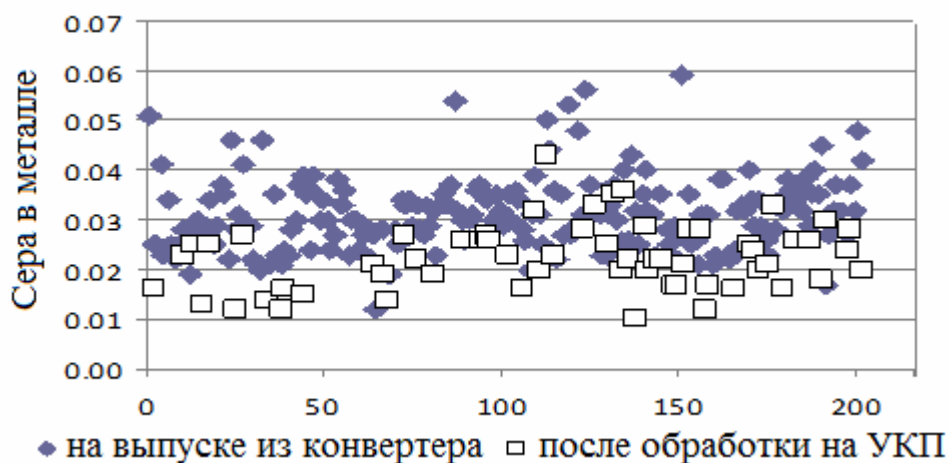


Рисунок 2 - Сера в стали (ковш №8)

Проведен анализ различных подходов к расчету равновесного коэффициента распределения серы с помощью эмпирических зависимостей.

В работе [1] представлена модель для расчета равновесного коэффициента распределения серы от сульфидной емкости шлака и состава металла

$$\lg L_S = \lg C_S - \frac{770}{T} + 1,15 - \lg a_{[O]} + \lg f_{[S]} \quad (15)$$

По данным [7] равновесный коэффициент распределения серы удовлетворительно описывается аналогичным, но несколько отличающимся уравнением

$$\lg L_S = \lg C_S + \frac{2361}{T} - 0,367 - \lg a_{[O]} + \lg f_{[S]} \quad (16)$$

В работе [8] модель расчета равновесного коэффициента распределения серы представлено как зависимость от состава шлака и металла

$$\lg L_S = -2,78 + 0,86\{[(CaO) + 0,05(MgO)] / [(SiO_2) + 0,6(Al_2O_3)]\} - \lg a_{[O]} + \lg f_{[S]} \quad (17)$$

Активность кислорода в металле находили как равновесный кислород с алюминием, так как металл на УКП раскисляют алюминием



Для этой реакции константа равновесия запишется при активности оксида алюминия равной единице

$$K_p = \frac{1}{[Al]^2 [O]^3}, \quad \lg K_p = -\frac{64900}{T} + 20,63 \quad (19)$$

Коэффициент активности серы и кислорода в стали можно найти по параметрам взаимодействия первого порядка:

$$\lg f_{[S]} = \sum_{j=1}^n e_j^S [%j] \quad (20)$$

Рассчитаны значения равновесных коэффициентов распределения серы по трем моделям (1)-(3) для составов шлака и металла после обработки на УКП для того же массива производственных данных. Сопоставления равновесных коэффициентов распределения серы, рассчитанные по трем моделям, и фактические значения показаны на рис. 3.

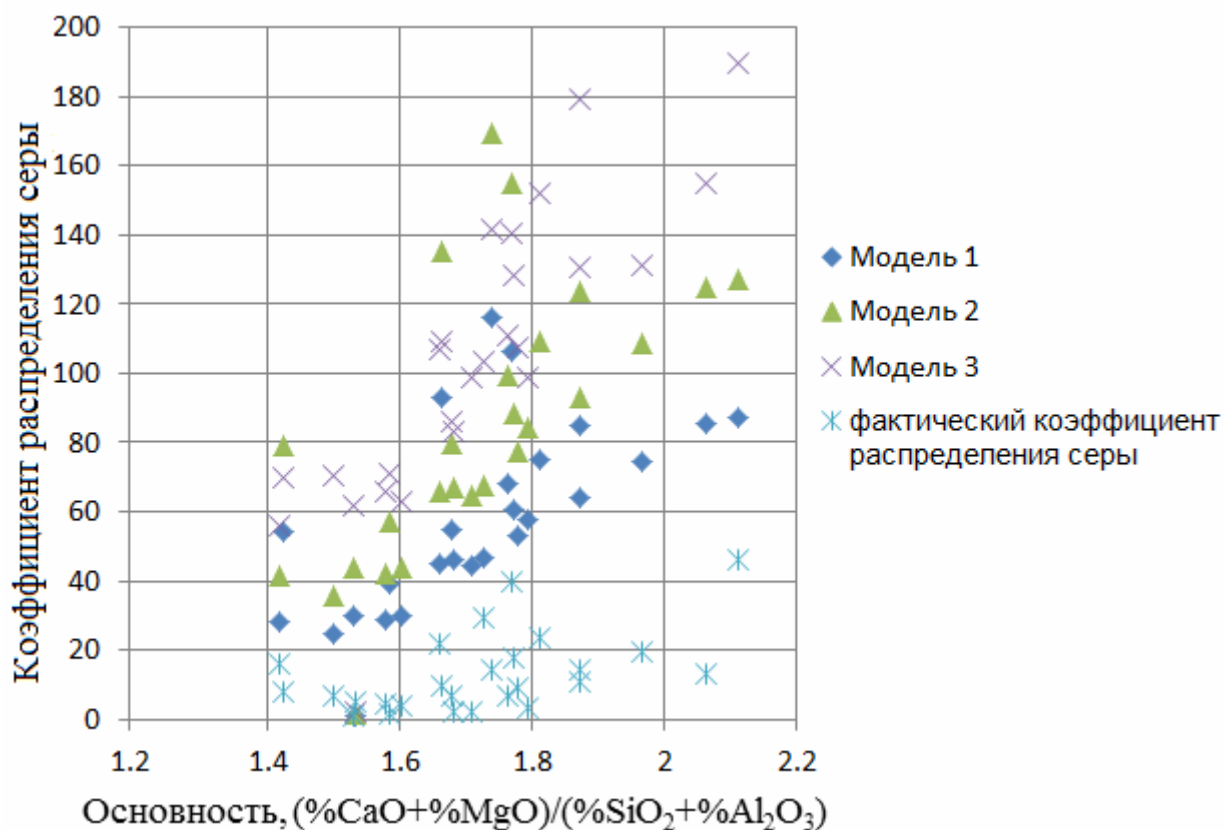


Рисунок 3 – Сопоставление значений равновесных коэффициентов распределения серы, рассчитанные по моделям (1) – (3), и фактических значений коэффициента распределения серы между шлаком и металлом после обработки на УКП

В некоторых случаях разбег значений составляет 1,5-2 раза (например, модели (1) и (3)). Для всех представленных моделей совпадает тенденция роста коэффициента распределения серы от основности шлака, причем фактический коэффициент распределения серы между металлом и шлаком ниже, чем равновесный, из чего можно сделать вывод, что десульфуризирующий потенциал шлака не используется в полной мере.

Учитывая высокую информативность интегральных показателей Δe и ρ шлака, в части, оценки рафинирующих свойств сталеплавильных шлаков, выбор рационального состава рекомендуется осуществлять на основе картирования поверхности значений серы (коэффициента распределения серы) в координатах Δe и ρ , построенных по данным текущих производственных плавок. На рис. 2.16 представлена картограмма изменения содержания серы в конвертер-

ной стали от соотношений Δe и ρ , оптимальные значения которых выбираются для наведения шлака, обеспечивающего соответствующий уровень серы.

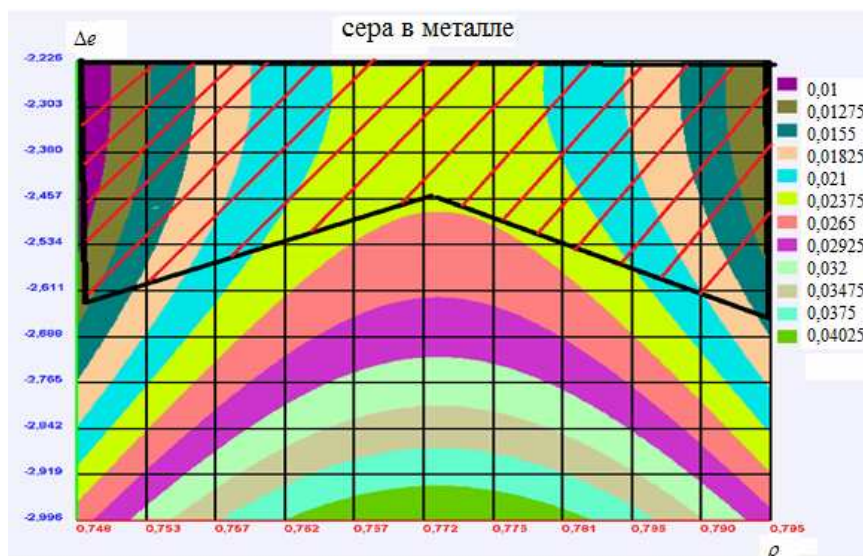


Рисунок 4 - Картограмма отклика серы в конвертерной стали от соотношений Δe и ρ

Заштрихованные на рис.2.10 и 2.11 области соответствуют интервалам изменения параметров Δe и ρ для наведения шлака, обеспечивающего требуемое содержание серы на уровне $S \leq 0,025\%$.

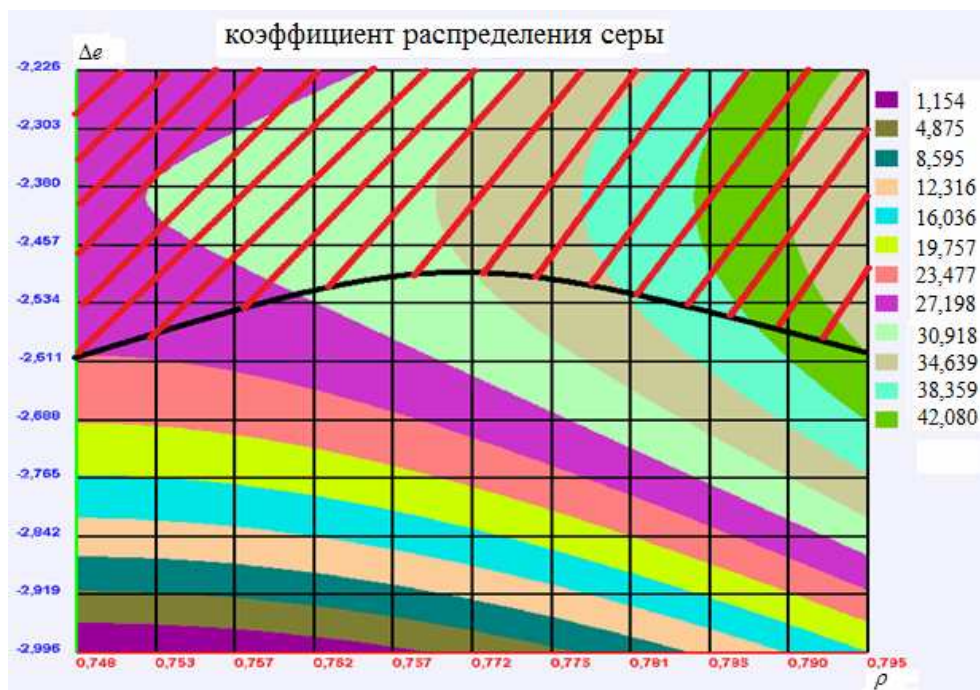


Рисунок 5 - Картограмма отклика коэффициента распределения серы на выпуске из УКП в координатах Δe и ρ

Выводы. Выполнен анализ существующих методов оценки серопоглозительной способности сталеплавильных шлаков с использованием эмпирических зависимостей коэффициента распределения серы по сульфидной емкости шлака, оптической основности. Показано, что равновесный коэффициент распределения серы выше, чем фактически наблюдаемый, т.е. десульфуризирующий потенциал шлака используется в неполной мере.

Для шлаков используемых на УКП предложено использовать интегральные показатели Δ еир, и представлена картограмма изменения содержания серы от их соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казачков Е. А. Расчёты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. - М.: Металлургия, 1988. - 288 с.
2. Соммервиль И. Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / И. Д. Соммервиль // Инжекционная металлургия'86: Труды конференции. - М.: Металлургия, 1990. - С. 107 - 120.
3. Оценка сульфидных емкостей комплексных шлаков с низким содержанием оксидов железа из распределения серы между шлаком и металлом / Венкатадри А. С., Шринивасан К. Р., Гупта С. К. // Инжекционная металлургия'86: Труды конференции. - М. : Металлургия, 1990. - С. 319 - 328.
4. Шатоха В. И. Прогноз содержания серы в чугуна по величине сульфидной емкости шлака и выбор его рационального состава / В. И. Шатоха // Черная металлургия. - 2001. - № 12. -С. 42 - 46.
5. Шатоха В. И. Оценка коэффициента распределения серы между чугуном и шлаком в доменной печи по величине сульфидной емкости / В. И. Шатоха // Теория и практика металлургии. - 1998. - № 2. -С. 37 - 40.
6. Теоретический анализ и практическое использование модельных зависимостей серопоглозительной способности шлаков сталеплавильного производства / Л.В. Камкина, Ю.И. Сокур, Д.Н. Тогобицкая, А.А. Надточий, Д.В. Середа, Я.С. Синицин / Сборник докладов 10-й научно-практической конференции «Кадров для региона – современная металлургия нового тысячелетия». - Липецк, 2013. - С. 186-195.
7. Григорян В. А. Теоретические основы электрометаллургии стали / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. - М. : Металлургия, 1987. - 272 с.
8. Григорян В. А. Физико- химические расчеты электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко. - М. : Металлургия. - 1989. - 288 с.