

Анализ равновесия серы в системе металл-шлак

Проведён анализ равновесия серы в системе металл-шлак в условиях обработки на агрегате ковш-печь (АКП). Исследовано приближение системы металл-шлак к равновесию в зависимости от технологических факторов обработки.

Ключевые слова: сера, равновесная концентрация, отклонение от равновесия, технологические факторы, агрегат ковш-печь

Постановка проблемы. Одним из основных критериев качества стали является содержание в ней серы, которая существенно влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства стали. Современная технология производства качественной стали предполагает разделение в пространстве основных технологических операций, что позволяет обеспечить наилучшие термодинамические условия для их протекания. Так, нагрев металла, удаление углерода и фосфора происходит в основном в сталеплавильном агрегате (конвертер, электропечь), а доводка металла по химическому составу и корректировка по температуре – в агрегатах внепечной обработки [1-3]. Таким образом, АКП становится одним из ключевых металлургических агрегатов, и вопросам удаления серы на АКП посвящено значительное количество работ [2-6].

В процессах десульфурации металла наибольшее значение имеет процесс распределения серы между металлом и шлаком. В настоящее время не существует единой точки зрения касательно механизма, термодинамики и кинетики процессов удаления серы, а также актуальными остаются вопросы, связанные с распределением серы в системе металл-шлак. Глубина удаления серы ограничена условиями равновесия. В производственных условиях равновесное распределение серы между металлом и шлаком обычно не

достигается, но приближается к нему, поэтому крайне важно изучение влияния технологических факторов на величину отклонения процесса удаления серы от равновесного состояния.

Постановка задачи. Целью работы являлось исследование равновесия серы в системе металл-шлак и анализ влияния технологических факторов на отклонение системы от равновесия при обработке металла на агрегате ковш-печь.

Основные материалы исследования. В работе проанализированы различные методики расчёта равновесия серы между металлом и шлаком для процесса десульфурации металла на агрегате ковш-печь (АКП). Расчётные значения сравнивали с массивом данных, полученных при обработке металла в АКП на ковшах ёмкостью 60 и 250 тонн. В первом случае (60-тонный ковш) металл выплавляли в дуговой электропечи, во втором (250-тонный ковш) – металл выплавляли в конвертере, выпускали в ковш, раскисляли в соответствии с технологической картой для данной марки стали и затем проводили обработку на АКП. Характеристика массива данных, диапазон колебаний химического состава металла и шлака, а также средние значения представлены в таблицах 1, 2.

В жидких железоуглеродистых расплавах сера находится в виде квазимолекулярных микрогруппировок

Таблица 1

Химический состав и температура металла

Ёмкость ковша, т	Марка стали	Химический состав стали, %							Температура после обработки, °С
		[C]	[Si]	[Mn]	[P]	[Al]	[S] _н	[S] _к	
60	Ст3	0,15-0,17	0,16-0,17	0,47-0,58	< 0,02	0,0038-0,0064	0,036-0,113	0,010-0,024	1591-1651
	среднее	0,164	0,161	0,498	0,0140	0,0051	0,0736	0,0176	1610
	Ст5	0,32-0,36	0,16-0,21	0,55-0,71	< 0,02	0,0037-0,0072	0,04-0,105	0,01-0,021	1579-1636
	среднее	0,345	0,165	0,577	0,0130	0,0049	0,0699	0,0166	1600
250	Ст5	0,29-0,36	0,15-0,22	0,58-0,73	0,011-0,034	0,003-0,005	0,011-0,049	0,005-0,028	1574-1632
	среднее	0,321	0,180	0,646	0,0211	0,0032	0,0282	0,0155	1584

Химический состав шлака, %

Ёмкость ковша, т	Марка стали	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	(S)	B
60	Ст3	21,74-25,84	54,17-60,3	8,08-13,1	3,87-6,11	0,23-1,21	0,19-0,72	0,475-1,879	2,51-3,21
	среднее	23,67	56,93	10,54	4,66	0,73	0,43	1,091	2,86
	Ст5	20,58-25,8	53,27-63,2	6,36-13,0	2,68-6,67	0,23-1,67	0,12-0,92	0,448-1,628	2,54-3,39
	среднее	22,90	58,75	9,63	4,82	0,76	0,37	1,033	2,99
250	Ст5	23,3-32,2	42,6-54,6	7,6-19,8	2,77-8,93	0,31-6,77	0,06-5,05	0,178-1,52	1,77-2,73
	среднее	28,551	49,11	11,972	4,070	2,301	1,040	0,825	2,14

$$*B = (CaO) + (MgO) / (SiO_2)$$

Fe_n-S со связями сложного типа. Согласно исследованиям ряда авторов [1, 2] состояние серы в шлаке аналогично состоянию кислорода O²⁻, и она находится в нем в виде иона S²⁻. Описание механизма перехода серы из металла в шлак в значительной степени зависит от теорий строения жидких шлаков. Для оценки десульфуризирующей способности шлака используют коэффициент распределения серы между металлом и шлаком:

$$L_s = \frac{(S)}{a_{[S]}}, \quad (1)$$

где a_[S] – активность серы в металле; (S) – содержание серы в шлаке.

В соответствии с различными теориями строения жидких шлаков существует множество методик расчёта теоретического коэффициента распределения серы. Результаты расчётов по основным из них представлены в табл. 3.

Анализ теоретических расчётов десульфурации металла на основе ионной теории показал наибольшее соответствие теоретических расчётов распределения серы с практическими данными для условий обработки металла на агрегате ковш-печь. Отличие теоретических расчётов, определенных согласно молекулярным теориям Гранта и Чипмана [4] и Морозова [5] от производственных данных, можно объяснить тем, что на практике уравнениями данных теорий можно пользоваться лишь в случае, когда шлаки достаточно жидкоподвижные и не вязкие.

В соответствии с выбранной методикой расчёта равновесия серы в системе металл-шлак по ионной теории строения шлаков были рассчитаны равновесная концентрация серы, теоретический коэффициент распределения серы и величина отклонения от равновесия для 60- и 250-тонных ковшей. Результаты расчётов представлены в табл. 4.

Содержание серы в стали после обработки на АКП можно рассматривать исходя из баланса серы

$$S_k = \frac{S_H}{1 + 0,01L_{\phi}Q_{\text{шл}}}, \quad (2)$$

а с другой стороны, как

$$S_k = S_p + \Delta S_p. \quad (3)$$

Здесь S_H, S_к, S_р, ΔS_р – соответственно начальное и конечное содержание серы в стали, равновесное со шлаком и отклонение от равновесия, %; L_φ = (S)/[S] – фактический коэффициент распределения серы между металлом и шлаком, ед.; Q_{шл} – масса шлака в % от массы стали, %.

Из (2) и (3) отклонение системы металл-шлак от равновесия по содержанию серы можно выразить:

$$\Delta S_p = \frac{S_H}{(1 + 0,01L_{\phi}Q_{\text{шл}}) - S_p}. \quad (4)$$

Приближение системы к равновесию можно характеризовать отношением L_φ/L_р = k. Тогда (4) преобразуется:

$$\Delta S_p = \frac{S_H}{(1 + 0,01kL_pQ_{\text{шл}}) - S_p}. \quad (5)$$

В этом случае L_р и S_р отражают влияние таких технологических факторов, как состав металла, шлака, температуры, а величина k определяется кинетикой процесса – удельной мощностью перемешивания, длительностью обработки, суммарной энергией (работой) перемешивания за время обработки на АКП.

В работе проанализировали влияние основных технологических факторов на отклонение системы

Таблица 3

Результаты расчётов распределения серы в системе металл-шлак

Уравнения регрессии	Коэффициент достоверности R ²	Теории строения шлаков
$L_S^T = -0,001 L_S^{\phi} + 8,62$	0,0005	Гранта и Чипмана [4]
$L_S^T = -0,592 L_S^{\phi} + 148,1$	0,064	Морозова [5]
$L_S^T = 4,6065 L_S^{\phi} - 23,435$	0,7566	ионная [6]
$L_S^T = -0,1145 L_S^{\phi} + 25,955$	0,0241	И. Д. Соммервиля [7]
$L_S^T = -0,1145 L_S^{\phi} + 25,955$	0,0241	метод расчёта с использованием величины сульфидной ёмкости [8]

Анализ равновесия серы в системе металл-шлак при обработке на АКП

Показатель	Ёмкость ковша, т		Средние значения по массиву	
	60	250	60	250
Практический коэффициент распределения серы, $L_S^Ф$	22,05-155,88	10,47-176,80	62,46	61,51
Теоретический коэффициент распределения серы, L_S^T	86,32-687,58	23,23-496,50	261,64	152,06
Равновесная концентрация серы, $[S]_p$, %	0,0021-0,0062	0,0018-0,0150	0,0040	0,0065
Отклонение от равновесия, $\Delta S = [S]_k - [S]_p$, %	0,0071-0,0182	0,0004-0,0170	0,0129	0,0090

от равновесия (ΔS_p): составов металла и шлака, температуры после обработки на АКП, длительности обработки, интенсивность продувки и мощности перемешивания, количества шлака. А также рассмотрено влияние кинетических факторов на степень приближения системы к равновесию ($k = L_{ф} / L_p$). Уравнения зависимостей представлены в табл. 5.

Наибольшее влияние на отклонение системы от равновесия оказывает содержание в металле углерода и алюминия. Увеличение содержания углерода и алюминия в металле снижает его активность и благоприятно сказывается на процессе десульфурации. Свыше 0,3 % углерода влияние параметра на отклонение от равновесия существенно возрастает.

Рассматривая влияние шлакового режима на приближение системы к равновесию в условиях обработки металла на АКП, было определено, что повышение содержания оксидов кремния, алюминия, марганца и железа увеличивают разность фактической и равновесной концентраций. А рост содержания окиси кальция

и магния уменьшают величину отклонения процесса десульфурации от равновесного состояния. Определено, что более точные зависимости получены при рассмотрении совместного влияния следующих оксидов: (CaO+MgO), (SiO₂+Al₂O₃) и (FeO+MnO).

Увеличение содержания оксида кальция и магния приводит к росту основности шлака, равновесная концентрация серы снижается, соответственно степень удаления серы приближается к максимально возможной. Согласно зависимостям более сильное влияние наблюдается при суммарной концентрации (CaO+MgO) до

65 %. Дальнейший рост содержания данных оксидов приводит к гетерогенизации шлака и увеличению его вязкости, что отрицательно сказывается на массообменных процессах.

Уменьшение концентрации SiO₂ и Al₂O₃ ведет к повышению основности шлака, тем самым уменьшая равновесную концентрацию серы в металле. Согласно полученным зависимостям влияние фактора возрастает с ростом суммарной концентрации оксидов кремния и алюминия.

Для глубокой десульфурации в условиях восстановительной атмосферы АКП содержание оксидов железа и марганца в шлаке не должно превышать 1-2 %. С ростом концентрации данных окислов величина отклонения фактической концентрации серы от равновесной существенно возрастает.

В исследуемом диапазоне температур металла после обработки на АКП изменение температуры на величину приближения системы к равновесию практически не оказывает.

Таблица 5

Зависимость $\Delta S_p = [S]_k - [S]_p$ от технологических факторов

1	60-тонный ковш	250-тонный ковш
	2	3
$\Delta S_p = f(B)$	$\Delta S_p = -0,0071 B + 0,03$, $R^2 = 0,580$	$\Delta S_p = -0,0414 B + 0,0986$, $R^2 = 0,804$
$\Delta S_p = f(CaO+MgO)$	$\Delta S_p = -0,0005(CaO+MgO) + 0,0474$, $R^2 = 0,938$	$\Delta S_p = -0,0011(CaO+MgO) + 0,0779$, $R^2 = 0,894$
$\Delta S_p = f(SiO_2 + Al_2O_3)$	$\Delta S_p = 0,0009(SiO_2 + Al_2O_3) - 0,0124$, $R^2 = 0,797$	$\Delta S_p = 0,0024(SiO_2 + Al_2O_3) - 0,071$, $R^2 = 0,872$
$\Delta S_p = f(FeO+MnO)$	$\Delta S_p = 0,0028(FeO+MnO) + 0,0096$, $R^2 = 0,811$	$\Delta S_p = 0,0037(FeO+MnO) - 0,0027$, $R^2 = 0,851$
$\Delta S_p = f([C])$	$\Delta S_p = -0,02 [C] + 0,0185$, $R^2 = 0,850$	$\Delta S_p = -0,286 [C] + 0,101$, $R^2 = 0,718$
$\Delta S_p = f([Al])$	$\Delta S_p = -2,9572 [Al] + 0,0275$, $R^2 = 0,641$	$\Delta S_p = -14,554 [Al] + 0,0552$, $R^2 = 0,726$
$\Delta S_p = f([S]_H)$	$\Delta S_p = 0,0199 [S]_H^{0,1654}$, $R^2 = 0,609$	$\Delta S_p = 0,2545 [S]_H^{0,9366}$, $R^2 = 0,877$
$\Delta S_p = f(T)$	$\Delta S_p = 0,5185 T^{-0,958}$, $R^2 = 0,901$	$\Delta S_p = 2152,3 T^{-2,953}$, $R^2 = 0,625$
$\Delta S_p = f(Q_{Ar})$	$\Delta S_p = -0,0127 Q_{Ar} + 0,0152$, $R^2 = 0,450$	$\Delta S_p = -0,5341 Q_{Ar} + 0,0213$, $R^2 = 0,837$

1	2	3
$\Delta S_p = f(\varepsilon)$	$\Delta S_p = 0,0544 \varepsilon^{-0,42}$, $R^2 = 0,899$	$\Delta S_p = 0,014 \varepsilon^{-0,40}$, $R^2 = 0,885$
$k = f(\tau)$	$k = 0,014 \tau^{0,748}$, $R^2 = 0,741$	$k = 0,098 \tau^{0,351}$, $R^2 = 0,609$
$k = f(Q_{Ar})$	$k = 0,472 Q_{Ar}^{0,367}$, $R^2 = 0,709$	$k = 0,900 Q_{Ar}^{0,198}$, $R^2 = 0,635$
$k = f(\varepsilon)$	$k = 0,043 \varepsilon^{0,454}$, $R^2 = 0,847$	$k = 0,253 \varepsilon^{0,377}$, $R^2 = 0,667$
$k = f(A_{пер})$	$k = 0,225 A_{пер}^{0,371}$ $R^2 = 0,689$	$k = 0,378 A_{пер}^{0,204}$, $R^2 = 0,623$

Примечание: [C], [Al] – содержание углерода и алюминия в металле %; [S]_н – начальная концентрация серы в металле, %; τ – время обработки, мин; Q_{Ar} – удельный расход аргона, м³/т; ε – мощность перемешивания, Вт/т; A_{пер} = ετ – работа перемешивания, Дж/т.

При обработке стали на АКП концентрация серы в стали изменяется от [S]_{н, τ=0} до [S]_{н, τ=τ_{0,6}}. При этом равновесная концентрация серы [S]_р на протяжении всей обработки остаётся практически постоянной, на уровне 0,001-0,003 %, так как состав металла, шлака и температура стали в ходе десульфурации изменяются в узком диапазоне. В связи с этим существенное влияние на показатели десульфурации оказывает начальное содержание серы в металле.

Удельная энергия перемешивания (ε, Вт/т) влияет на конечное содержание серы в металле, которое представляет собой сумму равновесной концентрации серы и величины отклонения от равновесия. Значение равновесной концентрации серы определяется термодинамическими условиями обработки – составом шлака, металла и температурой протекания процесса. Из сказанного следует, что величина отклонения от равновесной концентрации серы зависит от мощности перемешивания. Более интенсивное перемешивание значительно повышает поверхность раздела фаз и приводит к увеличению коэффициента массоотдачи серы, что приближает процесс обессеривания к равновесному состоянию.

В ходе работы также рассмотрено влияние количества шлака на показатели десульфурации (табл. 6).

Степень десульфурации можно выразить как:

$$\delta S_p = \frac{[S]_н - [S]_к}{[S]_н} \cdot 100\% = \frac{\Delta S}{[S]_н} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Или с другой стороны из материального баланса серы (7):

$$\delta S = \frac{0,01 Q_{шл} L_{\phi}}{1 + 0,01 Q_{шл} L_{\phi}}, \quad (7)$$

где [S]_н, [S]_к – начальное и конечное содержание серы в металле, %; ΔS – количество удаленной серы, %; L_φ = (S)/[S] – фактический коэффициент распределения серы.

Анализ влияния количества шлака на показатели десульфурации

Показатель	60-тонный ковш	250-тонный ковш
$[S]_н - [S]_к = f(Q_{шл})$	$[S]_н - [S]_к = 0,509 Q_{шл} - 2,563$, $R^2 = 0,692$	$[S]_н - [S]_к = 0,007 Q_{шл} - 0,001$, $R^2 = 0,826$
$\delta S = f(Q_{шл})$	$\delta S = 161,4 Q_{шл} - 755,5$, $R^2 = 0,620$	$\delta S = 8,374 Q_{шл} + 30,25$, $R^2 = 0,743$
$[S]_р = f(Q_{шл})$	$[S]_р = -0,002 Q_{шл} + 0,018$, $R^2 = 0,061$	$[S]_р = 0,001 Q_{шл} + 0,002$, $R^2 = 0,523$
$k = f(Q_{шл})$	$k = 0,589 Q_{шл} - 2,774$ $R^2 = 0,703$	$k = 0,022 Q_{шл} + 0,386$, $R^2 = 0,372$

Из (6) и (7) вытекает, что количество удаленной серы можно определить как (8):

$$\Delta S = 0,01 [S]_н \cdot \left(\frac{0,01 Q_{шл} L_{\phi}}{1 + 0,01 Q_{шл} L_{\phi}} \right). \quad (8)$$

Согласно выражению (8) и полученным в результате обработки данным (табл. 6), количество шлака оказывает существенное влияние на основные показатели десульфурации – количество удаленной серы и степень десульфурации.

Так как конечная концентрация серы изменяется не существенно, то величина ΔS в основном определяется начальным содержанием серы в металле. Поскольку для АКП с ёмкостью ковша 60 т начальная концентрация серы изменяется в широких пределах – [S]_н = 0,036-0,113 %, то влияние количества шлака на показатели десульфурации более существенно, чем для 250-тонного АКП.

Равновесная концентрация не зависит от количества шлака, а определяется составом фаз и температурой. С другой стороны, степень приближения системы к равновесию – $k = L_{\phi}/L_p$ возрастает с увеличением количества рафинирующего шлака (табл. 6). Это связано с тем, что даже при одном и том же коэффициенте распределения серы, с увеличением массы шлака ΔS больше, так как возрастает сульфидная ёмкость шлака, то есть количество серы, которое он может поглотить.

В ходе работы были получены математические модели, отражающие влияние количества шлака на показатели десульфурации для 60- и 250-тонного ковшей:

– на степень десульфурации (2 ковша вместе):

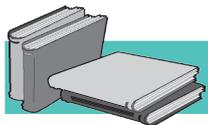
$$\delta S = 36,57 Q_{\text{шл}}^{0,424}, \quad R^2 = 0,916; \quad (9)$$

– на количество удаленной серы (2 ковша вместе):
$$\Delta S = 0,0065 Q_{\text{шл}}^{1,214}, \quad R^2 = 0,870. \quad (10)$$

Выводы

На основании проведённого анализа выбрана методика расчёта равновесия серы в системе металл-шлак для маложелезистых шлаков АКП. Рассмотрено влияние шлакового режима и основных технологических факторов на отклонение процесса десульфурации от равновесия. Определено, что приближению системы к равновесию способствует увеличение суммарного содержания в шлаке окислов кальция и

магния, снижение концентрации оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , минимальное содержание оксидов железа и марганца ($\text{FeO}+\text{MnO}$) < 1-2 %, увеличение концентрации углерода и алюминия в металле, а также интенсивное перемешивание металла и шлака, при котором увеличивается площадь взаимодействия и возрастает степень приближения системы к равновесному состоянию. Полученные показатели степеней в уравнениях зависимостей $\Delta S_p = f(\epsilon)$ практически совпадают и составляют $n = -0,42$ и $n = -0,40$ для 60- и 250-тонных ковшей соответственно, что подтверждает достоверность результатов обработки. Определено, что количественное влияние массы шлака на отклонение системы от равновесия менее сильное, чем воздействие так называемых «интенсивных факторов», определяемых кинетикой процесса.



ЛИТЕРАТУРА

1. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. – М.: «Металлургия», 1986. – 464 с.
2. Об особенностях процесса перехода серы из металла в шлак / Ю. П. Никитин, О. А. Есин, В. Г. Коваленко // Изв. ВУЗов. Чер. металлургия. – 1967. – № 8. – С. 5-10.
3. Казачков Е. А. Расчёты по теории металлургических процессов. – М.: «Металлургия», 1988. – 288 с.
4. Grant N. J., Chipman J. Sulphur equilibria between liquid iron and slags // Trans. AIME, 1946, v. 167. – P. 134-149.
5. Морозов А. Н., Агапов В. Ф., Пугачев Д. К. Удаление серы из металла в шлак в период доводки // Сталь. – 1952. – № 3. – С. 199-206.
6. Самарин А. М., Темкин М. И., Шварцман. Равновесие распределения серы между металлом и шлаком с точки зрения ионной природы шлаков // ЖФХ, 1946, – № 20. – С. 111-123.
7. Магидсон И. А., Смирнов Н. А., Басов А. В. Сульфидная ёмкость и оптическая основность рафинировочных шлаковых составов // Изв. высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 1996. – № 7. – С. 8-13.
8. Darken L. S. Determination of sulphide capacity of steel slags. The physical chemistry of steelmaking: proceedings of the conference "The physical chemistry of iron and steelmaking", London, 1958. – P. 257.

Анотація

Журавльова С. В., Паніотов Ю. С., Мамешин В. С, Гриценко А. С.
Аналіз рівноваги сірки в системі метал-шлак

Проведено аналіз рівноваги сірки у системі метал-шлак для умов обробки на агрегаті ківш-піч (АКП). Розглянуто наближення системи метал-шлак до рівноваги в залежності від технологічних факторів обробки.

Ключові слова

сірка, рівноважна концентрація, відхилення від рівноваги, технологічні фактори, агрегат ківш-піч

Summary

Zhuravleva S. V., Paniotov U. S., Mameshin V. S., Grytsenko A. S.
Analysis of the balance of sulfur in metal-slag

The analysis of the balance of sulfur in the metal-slag for the processing conditions on the aggregate ladle-furnace (LF) was carried out. Approximation of the metal-slag to balance depending on technological factors of treatment was considered.

Keywords

sulfur equilibrium concentration, the deviation from equilibrium, technological factors, ark ladle-furnace

Поступила 09.12.13