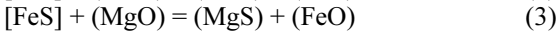
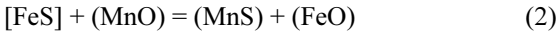
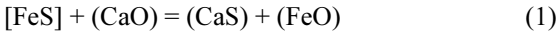


**В.П.Корченко, Л.Г.Тубольцев, В.Ф.Поляков, А.С.Вергун, Н.И.Падун,
П.С.Лындя, Т.С.Семыкина**

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ

Обобщены теоретические положения процесса распределения серы между шлаком и металлом. Проведена оценка и выполнен анализ факторов, влияющих на конечное содержание серы в металле в условиях кислородно-конвертерной плавки. Предложен балансовый метод прогнозирования вероятного уровня содержания серы в металле по окончанию продувки.

Процесс десульфурации в кислородном конвертере связан, в первую очередь, с переходом серы в шлак. Некоторое количество серы окисляется и переходит в газовую фазу, однако при обычной технологии этот процесс не получает значительного развития [1]. Результаты десульфурации при кислородно-конвертерном переделе, в основном, определяются переходом серы в шлак, часто отражаемом реакциями [1,2]:



Для реакции (1) константа равновесия определяется следующим выражением:

$$K = \frac{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{(\text{CaS})}}{a_{(\text{CaO})} \cdot a_{[\text{FeS}]}} = \frac{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{(\text{CaS})} \cdot f_{(\text{CaS})}}{a_{(\text{CaO})} \cdot [S] \cdot f_{[S]}} \quad (4),$$

свидетельствующим о противоположном влиянии (CaO) и (FeO) на полноту удаления серы [1]:

$$\eta'_S = \frac{(\text{S})_{\text{Ca}}}{[S]} = K' \frac{a_{(\text{CaO})}}{a_{(\text{FeO})}} f_1 \quad (5)$$

где η'_S – коэффициент распределения серы между шлаком и металлом;

a – активность;

f_1 – величина, являющаяся сложной функцией состава расплава.

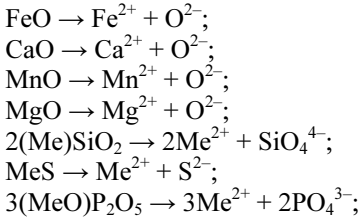
С учетом совместного протекания реакций (1) и (2) распределение серы между металлом и основным шлаком может быть выражено уравнением:

$$\eta_S = \frac{(\text{S})}{[S]} = \left[A + B_{(\text{FeO})} \right] \left[\frac{4(\text{CaO}) + 2,5(\text{MnO}) + (\text{FeO})}{(\text{FeO})} \right] \quad (6)$$

$$\text{где } (\text{CaO})^I = (\text{CaO}) - 2(\text{SiO}_2) - (\text{Al}_2\text{O}_3) - 3(\text{P}_2\text{O}_5);$$

A и B – постоянные.

Анализ распределения серы между металлом и основным шлаком с учетом реакции (1) и совместного протекания реакций (1) и (2) позволяет качественно оценить влияние составляющих шлаковой фазы CaO, MnO и FeO на полноту удаления серы. Однако, более точно оценивать влияние химсостава шлака на распределение серы между металлом и шлаком следует с позиций ионной теории. В основном шлаке, соответствующем по валовому химическому составу отдельным соединениям, находятся следующие ионы:

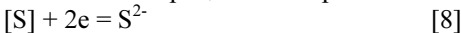


Используя положения теории совершенных ионных растворов, которая полностью справедлива при низких (5–10%) концентрациях SiO_2 в шлаке, для константы распределения серы между металлом и шлаком (L_S) получаем выражение [3–4]:

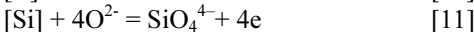
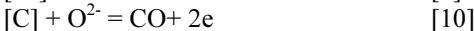
$$L_S = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{S}^{2-}}}{[S]} \quad (7)$$

где N – ионные доли, вычисляемые отдельно для катионов от суммы всех катионов и для анионов от суммы всех анионов.

Поскольку шлаковый расплав представляет собой высокотемпературный раствор различных анионов и катионов, распределение компонентов между металлом и шлаком сопровождается ионизацией частиц и их перезарядкой. Переход серы из металла в шлак осуществляется на основе восстановительного процесса с потреблением электронов [4]:



Процесс сопровождается конкурирующей в кинетическом отношении стадией окисления, доставляющей электроны. К ней можно отнести следующие возможные реакции:

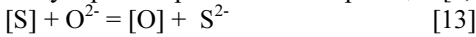


Такую же роль будет выполнять реакция обратного перехода кислорода из шлака в металл:



В зависимости от состава реагирующих фаз и внешних условий реакция (8) по разному сочетается с остальными реакциями, обуславливая

различный эффект десульфурации металла. Для основных шлаков определяющую роль играет обменная реакция [2,4]:



$$K_S = \frac{N_{S^{2-}} \cdot [O] \cdot \gamma_{S^{2-}}}{N_{O^{2-}} \cdot [S] \cdot \gamma_{O^{2-}}} \quad [14]$$

Значения коэффициентов активности (γ^{\pm}) связаны с заимствованием простых анионов O^{2-} на образование ионных долей комплексных кислородосодержащих анионов (N), а также с общим составом шлака и его основностью B :

$$\gamma^{\pm} = f(N_{\Sigma XO^z}, B) \quad [15]$$

Несмотря на более широкие возможности, ионная теория пока не может вскрыть виды функции (15) и выразить количественную связь между характеристиками распределения серы и состава шлака. Однако и качественные объяснения имеют определенное практическое значение. Так, из выражения константы K_S можно представить коэффициент распределения серы:

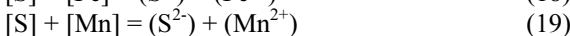
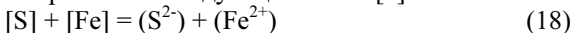
$$\eta_S = \frac{(S^{2-})}{[S]} = K_S \cdot \frac{\gamma_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}} \cdot \frac{N_{O^{2-}}}{[O]} \quad (16)$$

С увеличением в шлаке содержания окислов MeO и, следовательно, его основности B , возрастает ионная доля $N_{O^{2-}}$ простейших анионов кислорода, не связанных в комплексные анионы:

$$N_{O^{2-}} = N_{FeO} + N_{CaO} + N_{MnO} + N_{MgO} - 2N_{SiO_2} - 3N_{P_2O_5} - N_{Fe_2O_3} - N_{Al_2O_3} \quad (17)$$

В результате возрастает полнота перехода серы из металла в шлак, т.е. увеличивается η_S .

При этом следует учитывать, что закись железа шлака дополнительно вызывает повышение окисленности металла $[O]$ и, следовательно, затрудняет осуществление реакции (12) и, таким образом, приводит к ухудшению десульфурации металла. Действие более сложных окислов (SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5) следует оценивать по количеству ионов кислорода, заимствованных на образование сложных анионов. Оно уменьшается при замене SiO_2 на Al_2O_3 , что содействует извлечению серы. В этом же направлении действуют добавки CaF_2 и $CaCl_2$, которые разбавляют анионную часть раствора и уменьшают долю сложных анионов. Переход серы в шлак в анионной форме в сопровождении катионов железа и марганца можно рассматривать по следующей схеме [5]:



Максимальное удаление серы обеспечивается при установлении равновесия приведенных реакций, т.е. при достижении соотношений:

$$\frac{[a_{S, \%}]}{(a_{S^{2-}})(a_{Fe^{2+}})} = K_S \quad (20)$$

$$\frac{[a_{S, \%}][Mn, \%]}{(a_{S^{2-}})(a_{Mn^{2+}})} = K_{Mn-S} \quad (21)$$

где K_S и K_{Mn-S} – константы равновесия реакций (18) и 19);

$(a_{S^{2-}})$, $(a_{Fe^{2+}})$, $(a_{Mn^{2+}})$ – активности ионов серы, железа и марганца в шлаке;

$[a_{S, \%}] = [S, \%] \cdot \gamma_{[S]}$, – активность серы в металле.

Из уравнения (20) следует, что
$$\frac{(a_{S^{2-}})}{[a_{S, \%}]} = \frac{1}{(a_{Fe^{2+}}) \cdot K_S} \quad (22)$$

Такой же результат получается, если исходить из уравнения (21), т.к. активности катионов железа и марганца в шлаке взаимосвязаны.

Значение активностей ионов можно выразить в зависимости от состава шлака, если через n_{FeO} , n_{CaO} , n_{MgO} , n_{MnO} , n_{SiO_2} , $n_{P_2O_5}$, $n_{Al_2O_3}$, $n_{Fe_2O_3}$ обозначить число грамм-молекул соответствующего компонента в 100 г шлака, а через $n_{очн}$ обозначить сумму $n_{очн} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO}$. Число грамм-молекул компонентов определяется по их весовому проценту [5]:

$$n_{FeO} = (FeO, \%) / 72; n_{CaO} = (CaO, \%) / 56; n_{SiO_2} = (SiO_2, \%) / 60 \text{ и т.д.}$$

Выразив активности ионов серы и железа в шлаке через состав последнего, из (20) получим:

$$\frac{n_S}{[S, \%]} = \frac{(n_{FeO} + n_{очн}) \cdot (n_{FeO} + n_{очн} + n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3} - n_{SiO_2} - n_{P_2O_5}) \cdot \gamma_{[S]}}{n_{FeO} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{S^{2-}} \cdot K_S} \quad (23)$$

$$\text{где } n_S = (S, \%) / 32; n_{FeO} = (FeO, \%) / 72;$$

$$n_{очн} = n_{CaO} + n_{MgO} + n_{MnO}.$$

Отсюда вытекает следующее выражение для равновесного распределения серы между шлаком и металлом: $\eta_S = \frac{(S, \%)}{[S, \%]}$, или

$$\eta_S = \frac{32 \cdot (n_{FeO} + n_{очн}) \cdot (n_{FeO} + n_{очн} + n_{Al_2O_3} + n_{Fe_2O_3} - n_{SiO_2} - n_{P_2O_5}) \cdot \gamma_{[S]}}{n_{FeO} \cdot K_S \cdot \gamma_S} \quad (24)$$

где $lg K_S = -\frac{560}{T} + 1,12$ (приблизительно подсчитано на основе имеющихся термодинамических данных [5]).

Значение $\gamma_S = \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}}$ может быть приближенно определено по уравнению:

$$\lg \gamma_S = 1,53(N_{\text{SiO}_4^{4-}} + N_{\text{PO}_4^{3-}}) - 0,17 \quad (25)$$

В условиях кислородно-конвертерного процесса, когда преобладающая доля в сумме содержаний CaO, MnO, MgO приходится на CaO, возможные изменения в соотношении содержаний этих трех окислов в сумме $n_{\text{осн}}$, по-видимому, практически слабо сказывается на значении η_S . Поэтому, рассматривая условия распределения серы между шлаком и металлом, можно пользоваться суммарным содержанием этих окислов, не выделяя значения каждого из общей суммы.

Из уравнения (24) видно, что серопоглощительная способность шлака, характеризующаяся значением η_S , возрастает при повышении содержания основных окислов и понижении содержаний кремнезема и фосфорного ангидрида в шлаке. Значение η_S увеличивается также при понижении заиси железа в шлаке.

На серопоглощительную способность шлака может влиять также изменение количества шлака и металла. Если обозначить через $\%S_{\text{ч}}$ содержание серы в чугуна, $\%S_{\text{и}}$ – количество серы, вносимой в ванну известью, в % к весу чугуна, М и Ш – количества метала и шлака в долях к весу чугуна, то можно составить следующее балансовое уравнение [5]:

$$\%S_{\text{ч}} + \%S_{\text{и}} = M[\%S] + \text{Ш}(\%S) \quad (26)$$

Поскольку $(\%S) = \eta_S [\%S]$ из уравнения (29) получим:

$$[\%S] = \frac{\%S_{\text{ч}} + \%S_{\text{и}}}{M + \text{Ш} \cdot \eta_S} \quad (27)$$

Уравнение (27) показывает, что при определенном значении коэффициента распределения η_S получается тем меньше серы в стали, чем меньше вносится известью, а также чем больше количество металла и больше количество образующегося шлака.

Следовательно, получению минимального содержания серы в стали способствует ограничение содержания ее в чугуна и извести, сведение к минимуму угара металла при продувке и получение достаточного количества шлака с максимально возможной серопоглощительной способностью. Для выполнения последнего условия необходимо обеспечивать минимальное содержание кремния в чугуна и кремнезема в извести и вводить такое количество извести, которое обеспечивало бы максимально возможную, не превышающую, однако, предела растворимости, концентрацию окиси кальция в шлаке.

В обычных условиях, при использовании статистической модели определения расхода извести и использования стандартных приемов улучшения шлакообразования, средняя степень десульфурации в конце кон-

вертерной плавки, выраженной как $\Delta S, \% = ([S]_{\text{чуг.}}, \% - [S]_{\text{мет.}}, \%) \cdot 100\% / [S]_{\text{чуг.}}, \%$, не превышает 30–50%.

Степень десульфурации является функцией многих переменных. Качественно изменение величины степени десульфурации и содержания серы в металле от содержания серы в чугуне представлено на рис. 1.

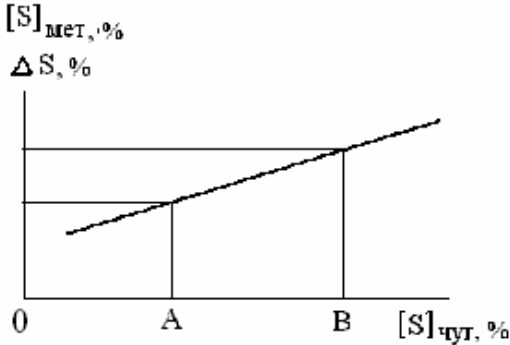


Рис. 1. Зависимость степени десульфурации и концентрации серы в металле от исходного содержания серы в чугуне.

Такая форма зависимости четко проявилась уже на начальных стадиях исследования кислородно-конвертерного процесса. Главным источником

серы в условиях украинских заводов был чугун. Уже при освоении кислородно-конвертерного процесса проявилось влияние серы, содержащейся в извести, которая обжигалась в шахтных печах сернистым коксом. С внедрением технологии обжига известняка природным газом этот источник загрязнения металла серой был исключен. В последнее время резко возрастает влияние загрязненности металлолома, в т.ч. и сернистыми составляющими. Возникают вопросы использования в кислородно-конвертерной плавке теплоносителей и брикетированных отходов, содержащих серу. Поэтому более острой становится проблема передела чугуна, подверженного внедоменной десульфурации. В этом варианте технологии для обеспечения действенности данного мероприятия должны быть в максимально возможной степени исключены все возможные источники попадания серы в конвертер, в т.ч. и шлака после обработки чугуна.

Для кислородно-конвертерной плавки не имеет значения с каким шихтовым материалом сера попадает в конвертер. Для проведения ориентировочных прогнозных расчетов целесообразно количество серы, поступающей в конвертер, привести к расчетной величине концентрации серы в чугуне или в металлическом расплаве (сумма веса чугуна и лома). При таком подходе появляется возможность качественного прогнозирования содержания серы в металле в конце кислородно-конвертерной плавки.

Исходя из этого можно составить следующее балансовое уравнение:

$$[S]_{\text{кон.мет.}}, \% = [([S]_{\text{мет.распл.}}, \%) / 100\%] \cdot (100\% - \Delta S, \%) \quad (28)$$

где:

$[S]_{\text{кон.мет.}}, \%$ – содержание серы в металле в конце плавки;

$[S]_{\text{мет.распл.}}, \%$ – расчетное содержание серы в исходном металлическом расплаве, %;

$\Delta S, \%$ – степень десульфурации металла в конвертере, т.е. доля серы в конечном металле от расчетного содержания серы в исходном жидком расплаве, %;

$$[S]_{\text{мет.распл.}, \%} = [(P_{\text{Смет.распл.}, \text{кг}}) / (P_{\text{мет.распл.}, \text{кг}})] \cdot 100\% \quad (29),$$

где:

$P_{\text{Смет.распл.}, \text{кг}}$ – количество серы, приходящее в металлический расплав со всеми шихтовыми материалами, а также со шлаком после внепечной обработки чугуна, кг;

$$P_{\text{Смет.распл.}, \text{кг}} = [P_{\text{чуг}, \text{кг}} \cdot [S]_{\text{чуг}, \% / 100\%}] + [P_{\text{лом}, \text{кг}} \cdot [S]_{\text{лом}, \% / 100\%}] + [P_{\text{шихт.мат}, \text{кг}} \cdot (S)_{\text{шихт.мат}, \% / 100\%}] + [P_{\text{шлак}, \text{кг}} \cdot [S]_{\text{шлак}, \% / 100\%}];$$

$$P_{\text{мет.распл.}, \text{кг}} = P_{\text{чуг}, \text{кг}} + P_{\text{лом}, \text{кг}}$$

Анализируя влияние составляющих балансового уравнения необходимо отметить, что чугун перед каждой плавкой взвешивается, а содержание серы в чугуне известно перед началом плавки. Что касается лома, то содержание серы в нем к началу плавки не известно. Поэтому при переделе чугуна, прошедшего этап внепечной десульфурации, содержание серы в металле может оказаться выше, чем в исходном чугуне. Особенно это отмечается после глубокой десульфурации чугуна. Для исключения такого положения необходимо осуществлять мероприятия по отбору и отдельному складированию низкосернистого оборотного лома. С учетом этих обстоятельств, при производстве высококачественных сталей добавка лома может быть значительно сокращена, например, при снижении содержания кремния в чугуне, а в некоторых вариантах современных технологий, например, при бесшлаковой продувке, добавка лома может быть совсем исключена.

Содержание серы в извести контролируется, а в железорудных материалах, используемых в небольших количествах для ускорения шлакообразования и корректировки температуры металла (окатыши, агломерат), известно из сертификата и может быть проконтролировано до применения.

При переделе чугуна после внедоменной десульфурации количество шлака (см. уравнение (29)), образующегося при обработке и попадающего в конвертер, оказывает решающее влияние на содержание серы в конечном металле. В принципе, если шлак не удалять, то операция десульфурации теряет свой смысл. Содержание серы (количество серы в шлаке) можно определить путем химанализа либо на основании расчетов по исходному и конечному содержанию серы в чугуне. Количество шлака можно определять визуально, либо расчетом по результатам предыдущих обработок чугуна (массива обработок).

Степень десульфурации является, как указывалось, функцией многих переменных. Однако, в условиях передела чугуна, который не подвергался предварительной десульфурации, или чугуна после тщательного удаления шлака, образующегося при внедоменном обессеривании, она опре-

деляется содержанием серы в чугуна, заливаемом в конвертер. На рис.2 представлены результаты опытных плавок, проведенных на 1,5 тонном конвертере ИЧМ по технологии с комбинированной продувкой кислородом сверху и нейтральным газом через донные фурмы. Зависимости степени десульфурации от содержания серы в исходном чугуна приведены для двух конечных этапов кислородно-конвертерной плавки: после полного падения факела и после передувки.

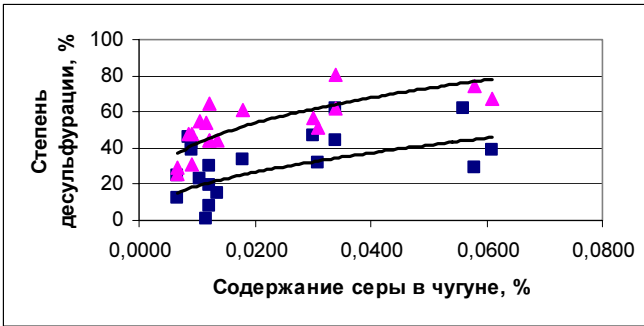


Рис.2. Зависимость степени десульфурации металла в конвертере от содержания серы в исходном чугуна. ■ – полное падение факела; ▲ – после этапа передувки.

До начала этапа передувки (содержание углерода в металле 0,0267–0,0506%) параметры дутьевого режима выдерживались постоянными. На этапе передувки (содержание углерода в металле в конце этапа – 0,0183–0,0398%) время передувки, расходы технологических газов значительно отличались. Величина степени десульфурации на этапе передувки возросла, в среднем, в 1,5–2,5 раза, в связи с изменением химсостава и количества конвертерного шлака. Тем не менее, характер зависимости сохранился таким же, как и для этапа полного падения факела, что подтверждает решающее влияние содержания серы в исходном чугуна.

В промышленных условиях для прогнозных расчетов содержания серы в металле по предложенному балансовому уравнению наиболее удобным может оказаться определение величины степени десульфурации по статистическим зависимостям, полученным по входящим и конечным показателям для массивов конвертерных плавок, которые должны быть дифференцированы по содержанию углерода в металле по окончании продувки.

Выводы.

Обобщены теоретические положения процесса распределения серы между шлаком и металлом. Серопоглотительная способность шлака, которая характеризуется коэффициентом распределения серы η_S , возрастает при повышении содержания основных окислов и понижении содержа-

ния кремнезема и фосфорного ангидрида в шлаке. Значения η_S увеличивается также при понижении закисы железа в шлаке.

Проведена оценка и выполнен анализ факторов, влияющих на конечное содержание серы в металле в условиях кислородно-конвертерной плавки. Главным источником серы является чугун. В последнее время резко возрастает загрязненность металлолома сернистыми составляющими. Возникают вопросы использования в кислородно-конвертерной плавке теплоносителей и брикетированных отходов, содержащих серу. После внедоменной десульфурации должны быть исключены все возможные источники попадания серы в конвертер, в т.ч. и шлака после обработки чугуна.

Предложен балансовый метод прогнозирования вероятного уровня содержания серы в металле по окончанию плавки.

1. *Баттизманский В.И.* Теория кислородно-конвертерного процесса. – М.:Металлургия, 1975. – 375 с.
2. *Есин О.А., Гелд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.:Металлургия, 1966. – Ч.2. – 703 с.
3. *Явойский В.И.* Теория процессов производства стали. – М.:Металлургия, 1967. – 792 с.
4. *Филитов С.И.* Теория металлургических процессов. – М.:Металлургия, 1967. – 279 с.
5. *Левин С.Л.* Сталеплавильные процессы. – К.: Государственное издательство технической литературы УССР, 1963. – 404 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. А.Ф.Шевченко