



Термодинамика внепечных сталеплавильных процессов

Проанализирована степень приближения к равновесию системы (металл-шлак) на внепечной стадии производства стали для марганца, серы, фосфора и кислорода. (Табл. 7. Библиогр.: 8 назв.).

Ключевые слова: конвертер, подовый агрегат, термодинамика, сталь, внепечные процессы, шлак.

Analyzed the degree of approximation to the equilibrium of the metal-on-furnace slag production phase steel, manganese, sulfur, phosphorus and kisloro yes.

Key words: converter, unit hearth, thermodynamics, steel off-furnace processes slag.

1. История и состояние вопроса

Внепечные процессы привлекли к себе внимание в связи с восстановлением фосфора в сталь из томасовского шлака, попавшего в ковш при выпуске через горловину. Увеличение содержания фосфора в стали составляло в отдельных случаях, %; в Германии – 46 % (1883), 38,44 (1902), 36 (1903), 70 (1905), 36 % (1923); в России – 15 % (1906), в Швеции – 36 % (1924). При этом изменялось содержание серы: в Германии – снижалось на 20 % (1903), в Швеции – росло на 4 % (1924). Стали сгущать шлак добавками извести, закрывать горловину огнеупорными пробками с отверстием в нижней части для выпуска стали, но это снижало темп работы – главное достоинство конвертерных процессов.

В первых кислородных конвертерах, реконструированных из бессемеровских и томасовских, сделали летку, которую приходилось разделять и заделывать, так как заливка чугуна и выпуск стали производились на одну сторону – к дистрибуторной. Проблема была решена разделением сторон для этих операций.

Уже в 1960–70-х годах началась разработка способов отдельного выпуска стали и шлака из конвертера, которых на сегодня насчитывается до двух десятков. О том, что проблема не решена, свидетельствует факт, что появляются новые способы, с использованием стопора и компьютерных программ, как в системе VAI-CON [1].

Для предотвращения рефосфорации в ковш присаживаются известь и плавиковый шпат в различных соотношениях [2], в том числе с окислителем [3], как и много лет назад. В отечественной практике широкое распространение получили ТШС различного состава.

Первое математическое описание перераспределения элементов в системе металл-шлак

имело статистический характер. В 1940–50-х годах были созданы теоретические модели, но все они потребовали включения эмпирических коэффициентов, поэтому сегодня для описания сложных физико-химических процессов внепечной обработки вернулись к статистическим моделям более [4] или менее [5] сложной формы.

Ниже сделана попытка проанализировать термодинамику ковшовых процессов с использованием данных о распределении элементов между металлом и сталеплавильным шлаком, полученных в МТИ (США) в исследованиях, проведенных под руководством J. Chipman.

2. Модели равновесия

Перераспределение элементов между металлом и шлаком может быть описано следующими показателями: для марганца $\Phi_{Mn} \equiv (Mn) / [Mn] (Fe)$, для фосфора – $\Phi_p \equiv (P) / [P] (Fe)^{5/2}$, для серы – $\Phi_s \equiv (S) (Fe) / [S]$, для кислорода – $\Phi_o \equiv [O] / (Fe)$ из соответствующих уравнений равновесия.

На основании равновесных данных составлена табл. 1 средних значений Φ_i для интервалов величин $SiO_2_{экв} = SiO_2 + 0,882Al_2O_3 + 0,634P_2O_5$ по [6] и температур. Приведена также равновесная величина окисленности шлака $(Fe)^*$, %. Для Φ_{Mn} , Φ_p и Φ_o , у которых (Fe) находится в знаменателе, наблюдается тенденция к увеличению при росте $SiO_2_{экв}$ до 30 %. При большей величине последней происходит полимеризация кремнекислородных комплексов и снижение этих параметров распределения. Для Φ_s , у которого величина (Fe) входит в числитель, зависимость носит противоположный характер. Табл. 1 может быть использована в производственных условиях для оценки степени приближения к равновесию фактических показателей распределения. Ориентировочно:

$$(\text{Fe}) = 63,7 - 1,3\text{SiO}_2\text{экв} - 6,7(-3)\text{SiO}_2^2\text{экв.} \quad (1)$$

Такая оценка для отечественных и зарубежных исследований мартеновских ковшовых процессов и данных авторов, полученных в 25–50 т и 250 т ковшах при производстве кислородно-конвертерной стали, дана ниже.

3. Показатели распределения

Величина Φ_i для мартеновского процесса (числитель) и 250 т КК (знаменатель) представ-

лена в табл. 2 при получении кипящей (КП), полуспокойной (ПС) и спокойной (СП) сталей. В табл. 3 этот массив данных распределен в зависимости от содержания в шлаке $\text{SiO}_2\text{экв}$ по концентрации (Fe).

Анализ показывает, что при одинаковой величине $\text{SiO}_2\text{экв}$ вероятность того, что окисленность мартеновского шлака на всех этапах 1–4-й выпечных процессов меньше, чем конвертерного, $P = 87\%$. Наиболее зависимым от содер-

Таблица 1

Средние величины Φ_i и (Fe) по [8–10]

$\text{SiO}_2\text{экв, \%}$	$t, ^\circ\text{C}$	Φ_{Mn}	$10^3\Phi_p$	Φ_s	$10^4\Phi_o$	(Fe), %
<10	<1600	3,0	0,4	279	28	59
	1600–1650	2,6	4,0	208	34	58
	1650–1700	2,2	0,03	248	38	60
	>1700	1,8	0,3	228	40	55
10–20	<1600	–	–	–	32	41
	1600–1650	3,6	64	71	40	45
	1650–1700	1,9	20	122	57	45
	>1700	–	–	109	56	44
20–30	<1600	4,4	38	47	55	25
	1600–1650	5,4	77	21	60	23
	1650–1700	3,3	30	40	55	32
	>1700	–	58	42	40	–
>30	<1600	7,6	133	10	56	15
	1600–1650	6,1	52	59	76	8
	1650–1700	5,8	34	22	90	10

Таблица 2

Величина Φ_i при выпечных процессах в МП и 250 т КК

Тип	Φ_i	Этап			
		1	2	3	4
КП	Φ_{Mn}	3,7/4,6	1,9/1,5	3,1/1,3	3,2/1,8
	$10^3\Phi_p$	80/55	–/43	140/60	80/84
	Φ_s	72/55	26/37	19/22	30/27
	$10^4\Phi_o$	–/17	–/21	–/18	–/22
ПС	Φ_{Mn}	1,4/2,4	1,5/0,5	1,4/1,0	–/2,8
	$10^3\Phi_p$	130/43	–/62	–/65	90/98
	Φ_s	82/29	19/45	–/28	–/18
	$10^4\Phi_o$	–/18	–/14	–/20	–/18
СП	Φ_{Mn}	2,0/2,1	3,4/0,8	2,3/0,6	5,0/0,8
	$10^3\Phi_p$	80/87	–/106	170/184	220/110
	Φ_s	64/45	110/39	19/26	11/18
	$10^4\Phi_o$	–/–	–/13	–/29	–/11

Примечание. Числитель – МП, знаменатель – КК.

Таблица 3

Окисленность шлака (Fe), % при выпечных процессах

$\text{SiO}_2\text{экв, \%}$	1	2	3	4
<15	16/26	–/–	–/–	–/–
15–20	11/16	5/15	–/13	20/–
20–25	12/13	6/12	–/9	–/11
25–30	–/12	6/8	–/8	8/7
>30	–/–	–/–	–/–	3/–

жания оксидов железа в шлаке является Φ_{Mn} , который в 73 % случаев минимизируется на 2-3-м этапах внепечных процессов. Этот показатель распределения на всех этапах внепечных процессов минимален для стали ПС по сравнению с КП и СП мартеновского процесса. Поведение фосфора, серы и кислорода менее предсказуемо.

4. Продувка в ковше

В табл. 4 систематизированы параметры продувки стали в ковшах вместимостью M , т, используемых в отечественной (О) и зарубежной (З) практике. Чаще всего это Ar и N_2 , редко другие газы (He, CO), вдуваемые в металл через 1-3 устройства в днище ковша (пробки П, шиберный затвор, швы футеровки днища) или фурму (Ф), вводимую в сталь сверху вертикально или наклонно по оси ковша или с эксцентриситетом. Известны случаи (США) установки фурмы в стенке ковша. В отечественной практике фурмы использовались при $M > 100$ Т, а в зарубежной – и в ковшах меньшей садки. В большинстве случаев интенсивность продувки J , $m^3/мин$, в отечественной и зарубежной практике близки между собой. Диапазон величины J (числитель) при одинаковой массе металла в ковше в разных случаях может отличаться на два порядка величины. Известно, что с увеличением J величина свободного борта ковша должна быть увеличена во избежание потерь металла, и должны быть приняты меры по предотвращению значительного постушения в сталь атмосферного кислорода

Результаты использования для продувки стали в ковше фурмы с наклоном ее оси к вертикали на α , градус, представлены в табл. 5. Скорость снижения содержания в шлаке оксидов железа V_{Fe} , %/мин максимизируется при $J = 60-80$ $m^3/час$. Отношение фактического содержания (Fe) в конце продувки к равновесному (табл. 1), \bar{Fe} также максимизируется при $J = 60-80$ $m^3/час$. Наличие экстремума связано с гидродинамическими процессами при продувке.

5. Гидродинамика

При вдувании газа в жидкость образуются пузыри в режиме капиллярных или волн ускорения. В [7] на основе теории этих процессов составлены модели. Образование пузыря в режиме капиллярных волн заканчивается, когда на его полупериметре укладывается минимальная длина волны, способной расти во времени, и его размер D достигает величины:

$$D_{1\sigma} \geq (2^{12} \eta_1^2 \sigma_1 / \beta_{\sigma}^2 \rho_r \rho_1^2 g^2)^{1/5}, \quad (2)$$

где ρ_r , η_1 , σ_1 – плотность, динамическая вязкость и поверхностное натяжение жидкости; ρ_r –

плотность газа; g – гравитационное ускорение; $\beta_{\sigma} = 0,3$ [17]; или когда продолжительность движения наиболее быстро растущей капиллярной волны по полупериметру пузыря станет больше продолжительности роста ее амплитуды до размера длины волны:

$$D_{2\sigma} \geq (2^{10} \rho_r^2 \sigma_1^2 / 3^2 \pi^2 \beta_{\sigma}^2 g^2 \rho_1^3)^{1/4}. \quad (3)$$

Для волн ускорения [18] характерной длиной является диаметр пузыря, на котором должна разместиться длина волны ускорения, создаваемой газовой струей, что достигается при:

$$D_{1a} \geq (2^7 \eta_r^2 C_D \cos^2 \theta / \beta_a \rho_r \rho_1 g)^{1/3} \quad (4)$$

и является первым условием окончания образования пузыря, а вторым – равенство продолжительности движения волны ускорения по D и роста ее амплитуды до величины длины волны с минимальной продолжительностью роста:

$$D_{2a} \geq (2^{24} C_D^3 \cos^6 \theta \eta_r^4 / 3^2 \pi^3 n \beta_a^5 \rho_r^2 \rho_1^2 g^2)^{1/6}, \quad (5)$$

где $C_D \approx 1$; $\beta_a \approx 1$ [18]; θ – угол наклона газовой струи к вертикали; n – отношение давлений в скачке уплотнения струи [18].

Анализ выражений [1-4] показывает, что для обычных параметров продувки стали в ковше главным образом образуются пузыри по модели (2)

6. Эмульгирование и массообмен

Всплывая, пузыри образуют зону барботаж и восходящее движение металла. На границе металл-шлак поток металла разворачивается и течет в обратном направлении, эмульгируя его капли, если продолжительность движения образующихся капиллярных волн по своей длине больше продолжительности роста их амплитуды до величины, равной длине волны. Используя зависимость скорости движения металла в барботажной системе от расхода газа J_r и глубины барботируемой ванны h [16], можно найти условие эмульгирования верхней жидкости (шлака) в нижнюю (металл).

$$J_r \geq \left[\sigma_{12}^{12} \rho_2^{15} h^4 / 3^{18} \rho_1^6 (2,55)^{12} g^4 \pi^{18} 2^{12} \eta_2^{12} \beta_{\sigma}^6 (\rho_1 + \rho_2)^9 \right]^{1/4}, \quad (6)$$

где ρ_2 , η_2 , σ_{12} – плотность, динамическая вязкость и межфазное с металлом натяжение шлака; 2,55 – численный коэффициент в выражении для скорости движения барботируемой жидкости $W_{ж} = 2,55 (J_r g / h)^{1/3}$.

Принимая $\rho_1 = 7$ г/см³, $\rho_2 = 3$ г/см³ и учитывая тиксотропию шлака при барботаже [16], $\eta_2 = 0,1$ пуаз, получим, что эмульгирование капель шлака в металл состоится при:

$$J_r = J_{эм} = 0,33 h, \quad (7)$$

если J_r -м³/мин и h -м.

Величина $J_{эм}$ в табл. 4 в большинстве случаев находится на уровне и ниже фактической интенсивности продувки в ковше, и, следовательно, на практике шлак эмульгируется в металл, что интенсифицирует массообмен между ними, в частности раскисление шлака.

Таблица 4

Интенсивность продувки стали в ковше J , м³/мин

M, т	О		З		$J_{эм}$
	П	Ф	П	Ф	
0,3-1	0,01-0,2 0,1/2	-	-	0,2-0,4 0,3/2	0,11-0,16
1-3	0,01-0,22 0,12/2	-	0,09-0,35 0,25/3	-	0,16-0,24
3-10	0,5-2,2 1,2/9	-	0,09-1,25 0,64/3	-	0,24-0,36
10-30	0,5-1,7 1,1/12	-	0,2 0,2/1	2,3 2,3/1	0,36-0,51
30-100	0,2-1,2 0,7/3	-	0,1-4,0 0,9/7	-	0,51-0,76
100-300	0,4-6,7 3,2/16	0,8-1,1 0,9/7	0,1-10 3,1/7	0,7-8 2,3/4	0,76-1,10

Примечание. П - пробка, Ф - фурма.

Если коэффициент массообмена β , то удельная интенсивность взаимодействия $i = \beta (Fe) \rho_2/100$, где (Fe) - содержание в шлаке оксидного железа, и за время dt через площадь контакта «шлак - металл» F будет перенесена масса $dm = i F dt$, что вызовет изменение его содержания на dFe . Интегрируя массообмен за время продувки t , получим что изменение (Fe) от $(Fe)_н$ до $(Fe)_к$ описывается выражением:

$$\ln (Fe_n/Fe_k) = kt, \quad (8)$$

где k - коэффициент пропорциональности.

По экспериментальным данным, полученным при продувке стали аргоном в 250 т ковше найдено, что для разных типов стали k , мин.⁻¹ составляет (числитель - диапазон величин, знаменатель - среднее количество случаев):

ТИП	КП	КПТ	ПС	СП
k	(0-0,158)/0,058/21	(0,036-0,115)/0,077/3	(0,04-0,366)/0,1/11	(0,089-0,25)/0,178/3

Таблица 5

Результаты продувки стали в 250т ковше

Показатель	α , градус	J , м ³ /час			
		20-40	40-60	60-80	80-100
V_{Fe} %/мин	<10	1,9	1,2	2,6	2,2
	>10	0	0,8	1,5	0,5
\overline{Fe}	<10	0,39	0,49	0,67	0,42
	>10	0,31	0,43	0,48	0,32

Очевидно, что с увеличением степени раскисленности стали степень раскисленности шлака за время продувки растет.

7. Равновесие

Фактические величины Φ_i и (Fe) , отнесенные к равновесным (табл. 1), представляют степень приближения к равновесию внепечных процессов Φ_i и (Fe) . Для 250 т КК эти данные представлены в табл. 6. Наиболее близка к равновесию система металл-шлак на первом этапе в конвертере благодаря передуву до 0,03-0,05 % С. На последующих этапах ближе к равновесию сера и дальше - фосфор в соответствии с минимальной и максимальной величиной показателя распределения. Легирование стали в ковше марганцем искусственно вызывает отклонение системы металл-шлак от равновесия, которое сохраняется до последнего этапа. В меньшей степени это относится к окисленности металла и шлака. Степень приближения к равновесию была также проанализирована по литературным данным для 18 т томасовского конвертера (Т), мартеновских печей (МП) садкой 40-270 т, КК - 35-370 т и 28-50 т конвертеров при выплавке электротехнических сталей (ЭС), содержащих 1-3,5 % Si по данным авторов (табл. 7).

В томасовском процессе, отличающемся глубокой передувкой металла до <0,01 % С, фосфор, в отличие от КК и МП, по-видимому, может достигать равновесия в системе металл-шлак. Сера и марганец в мартеновском процессе, который на порядок величины медленнее конвертерных, ближе к равновесию, чем другие элементы. Очевидно, по мере увеличения степени передувки в продувочных процессах уменьшается протекторное по отношению к окислению других элементов действие углерода.

Высокое содержание кремния в электротехнической стали увеличивает не только Φ_p , но и $\overline{\Phi}_s$. В целом внепечные процессы в системе металл-шлак в большинстве случаев не достигают равновесия, что вызывает протекание, в том

Степень приближения к равновесию внепечных процессов в 250 т КК

Этап	Сталь	$\bar{\Phi}_{Mn}$	$\bar{\Phi}_P$	$\bar{\Phi}_S$	$\bar{\Phi}_O$	\bar{Fe}
1	КП	0,56	0,95	0,91	0,63	0,46
	ПС	0,51	0,81	1,20	0,53	0,49
	КПТ	0,44	1,10	1,30	-	0,28
2	КП	0,42	1,38	0,57	0,51	0,46
	ПС	0,27	3,16	0,70	0,40	0,38
	КПТ	0,19	2,60	0,87	0,26	-
3	КП	0,32	1,44	0,31	0,47	0,35
	ПС	0,18	1,56	0,42	0,46	0,38
	КПТ	0,08	3,70	0,55	0,49	0,22
4	КП	0,49	1,74	0,50	0,46	0,45
	ПС	0,59	1,54	0,39	0,35	0,40
	КПТ	0,16	2,20	0,82	0,25	0,22
	СП	0,06	0,55	0,61	-	-

Таблица 7

Степень приближения к равновесию внепечных процессов в разных агрегатах

Агрегат	Этап	$\bar{\Phi}_{Mn}$	$\bar{\Phi}_P$	$\bar{\Phi}_S$	$\bar{\Phi}_O$	\bar{Fe}
Т 18 т	1	0,12	5,0	0,34	0,28	0,30
	4	0,55	1,1	0,34	0,30	0,12
МП 40-270 т	1	0,58	1,8	0,69	0,21	0,30
	2	0,73	1,3	0,88	-	0,18
	3	0,46	2,8	1,10	-	0,25
	4	0,56	2,3	0,82	0,47	0,30
КК 35-370 т	1	0,38	-	-	-	-
	2	0,18	-	-	-	-
	3	0,52	-	-	-	-
КК 28-50 т ЭС	1	0,28	1,4	1,6	0,27	0,42
	4	0,42	2,6	2,6	0,24	0,34

числе нежелательных, реакций, и приводит к созданию технологий отделения шлака от металла. Несмотря на их многочисленность, проблему нельзя считать решенной. Преимущественная разливка стали во всем мире на МНЛЗ, и только спокойной, повышение степени легированности последней обостряет проблему рефосфорации стали в ковше, несмотря на принимаемые меры.

Выводы

Разработана схема анализа процессов в системе металл-шлак на стадии внепечной доводки и обработки стали. Определена степень приближения этих процессов к равновесию.

Библиографический список

1. Аноним // Черметинформация. – 2003. – № 12. – С. 36.

2. Holappa L.E.K. // Scand. J. Met. – 1980. – Vol. 9. – № 6. – P. 261–266.

3. Monsel R. // Ironmaking&Steelmaking. – 1981. – Vol. 8. – № 1. – P. 43–44.

4. Widdowson R. // Ironmaking&Steelmaking. – 1981. – Vol. 8. – № 5. – P. 194–200.

5. Hassal G. J., Jachaman D. R., Hawkins R. J. // Ironmaking&Steelmaking. – 1991. – Vol. 18. – № 5. – P. 359–369.

6. Herasymenko P., Speith G. E. // JISI. – 1950. – Dec. – P. 289–302.

7. Охотский В. Б. Модели металлургических систем / В. Б. Охотский. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.

8. Mayer E. // ARS.J. – 1961. – Vol. 31. – № 12. – P. 1783–1785.

Поступила 20.10.2014