

## Мал золотник, да дорог... Процессы

*Проанализированы рафинировочные процессы в металлошлаковой эмульсии при конвертировании.*

**Ключевые слова:** удельная поверхность, корольки, физико-химические процессы, система металл-шлак, окислительный процесс

**И**стория и состояние вопроса. Небольшие размеры корольков и значительная удельная поверхность [1] определили их влияние на физико-химические процессы в сталеплавильной системе металл-шлак. Установили, что содержание углерода в них меньше, чем в ванне мартеновской печи (В. Британия, 1919 г.; Германия, 1922 г.), бессемеровского (з-д им. Петровского, 1927, 1957 гг.) и Томасовского (Франция, 1954 г.) конвертеров. М. Я. Меджибожский первый [1] исследовал влияние скорости выгорания углерода на процессы с участием корольков и их фракционного состава на их количество.

С появлением кислородно-конвертерного процесса степень участия корольков в окислении углерода и перераспределении марганца, серы и фосфора между металлом и шлаком изучали в 60-х годах в США (1963 г.), ДМетИ (1963-1964 гг.), Германии (1965 г.), ЦНИИЧМ (1968 г.), Франции (1968 г.), вновь в США (1968-1969 гг.) и неоднократно в дальнейшем. Они стали предметом изучения и в новых сталеплавильных процессах: рециркуляционном (ЦНИИЧМ, МИСиС, 1957 г.), непрерывном (Франция, 1969 г.); струйном рафинировании (ДонНИИЧМ, 1971 г.; МИСиС, 1973 г.; МГМИ, УралНИИЧМ, 1975 г.); ДСПА (ЧССР, 1971 г.), АКР (ЧелПИ, 1995 г.).

Благодаря значимости процессов в диспергированных системах химической технологии, и в частности металлургии, их неоднократно анализировали и к настоящему времени уже можно выделить те из них, которые заслуживают наибольшего внимания.

### Модели процесса

Характеристикой процесса переноса в системе непрерывная-диспергированная фаза служит степень экстракции вещества  $i$  ( $E_i$ ), модели внутреннего переноса в которой систематизированы [2]. В отсутствии перемешивания в капле используют модель Newman в решении Vermeun'a:  $E_i = [1 - \exp(-4\pi^2 D_i \tau / d^2)]^{1/2}$  (модель V), где  $D_i$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $\tau$  – время;  $d$  – размер капли. Процесс перемешивания в капле по модели Kronig&Brink Nadamard подвел к решению, которое в интерпретации Calderbank принимает вид  $E_i = [1 - \exp(-9\pi^2 D_i \tau / d^2)]^{1/2}$  (модель C). В осциллирующей капле перенос описывается моделью Handlos&Wagon, которую применительно к рассматриваемому случаю можно преобразовать к виду  $E_i = [1 - \exp(-0,0229u\tau / d)]$  (модель НВ), где

$u$  – скорость движения капли. Если использовать модель Higbie для коэффициента переноса  $\beta_i = (4D_i / \pi\tau)^{1/2}$ , то интегрируя перенесенную массу вещества  $i$  во времени  $\tau$  получим

$$E_i = [1 - \exp(-12D_i^{1/2} \tau / \pi^{1/2} d)] \quad (\text{модель Н}). \quad (1)$$

В трех из этих моделей  $E_i$  – функция числа Фурье:  $Fo \equiv D_i \tau / d^2$ . Можно предположить, что характерное время  $\tau_i$  соответствует продолжительности периода образования в продувочных процессах первичной зоны взаимодействия (пузыря), в течение которого выбрасываемые из ванны жидкие фазы обновляют состав эмульгированных в шлаке капель металла (корольков). Согласно [3] после подстановок и преобразований получим

$$\tau_i = (3 \cdot 2^4 q / \pi^4 g^3)^{1/5}, \quad (2)$$

где  $q$  – расход дутья на одно сопло;  $g$  – гравитационное ускорение.

Внешний перенос к эмульгированной капле описывается моделью Danckwerts с коэффициентом  $\beta_i = (D_j u / d)^{1/2}$ . За время  $d\tau$  переносится масса  $dm_i = \beta_i C_j \rho_2 / 100$  ( $C_j$  – концентрация компонента в шлаке;  $\rho_2$  – плотность шлака) и изменяется концентрация вещества в капле на величину  $dC_i = -600 dm_i / \pi d^3 \rho_1$  ( $\rho_1$  – плотность металла).

При соотношении мольных масс веществ  $M_i$  и  $M_j$  скорость внешнего переноса примет вид

$$V_j \equiv dc_j / d\tau = 6c_j \rho_2 u^{1/2} D_j^{1/2} M_i / \rho_1 M_j d^{3/2}. \quad (3)$$

Возможно лимитирование скорости взаимодействия кинетическим этапом окисления углерода капли оксидами железа в шлаке, уравнение которого приведено в [3].

### Физическое моделирование

Физическое моделирование взаимодействия капля металла системы Fe-C с окислительным шлаком осуществили на модели с использованием х-лучей [4] и радиоактивных изотопов в лабораторных [5] и промышленных [6] условиях.

Исследование [4] носит, в основном, описательный характер, из которого следует, что для массообмена важную роль играет кинетический этап процесса (пассивирующая роль серы, растворенной в металле). Удельная интенсивность внутреннего и внешнего переносов становятся сопоставимыми

при снижении концентрации углерода в капле, а преобладание последнего вызывает ее взрыв.

Промышленные масштабы [6] затрудняют количественную оценку происходящего и делают ее ориентировочной, при этом наиболее информативной является работа [5].

На рис. 1 приведены результаты сопоставления величин по модели  $V$  для углерода: расчетной  $E_p$  и фактической  $E_\phi$ , обозначенные усредненной линией 1, которая проходит вблизи линии I равных значений ( $E_\phi = E_p$ ), а данные работ [4] и [6] представлены точками A и B соответственно.

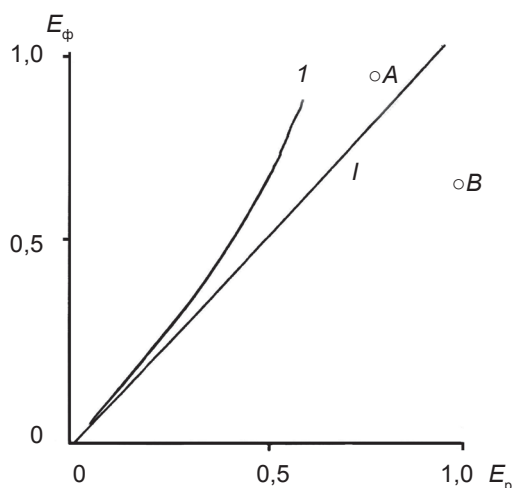


Рис. 1. Внутренний перенос в диспергированной фазе: 1 – усредненная линия; I – линия равных значений

Использование модели проточного тигля дает возможность установить соотношение усредненной степени рафинирования металла в первичной зоне взаимодействия кислородной струи с ванной  $E_1$  и ее величиной для выдувки  $E_2$ , которая формирует металлошлаковую эмульсию – МШЭ (таблица).

	C	Mn	Si
$E_1$	0,34	0,67	0,75
$E_2$	0,30	0,63	0,56

Если для углерода и марганца величины  $E_1$  и  $E_2$  весьма близки между собой, то для кремния  $E_2$  заметно меньше, чем  $E_1$ , очевидно, в связи с образованием пленки кремнезема на поверхности образующихся капель, пассивирующих окисление кремния.

При бесфлюсовой продувке в 20-тонном бессемеровском (линия а) и 50-кг кислородном верхнего дутья (линия б) конвертерах капли металла в шлаке системы FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> ведут себя аналогично (рис. 2). С увеличением отношения сумм основных и кислых оксидов ( $B/A$ ) вязкость шлака падает [3], что вызывает рост степени рафинирования корольков  $E$  по марганцу и кремнию, а после достижения определенной величины  $B/A$  – и по углероду.

Величина  $E_c$  в МШЭ в отличие от выдувки из зоны взаимодействия меньше, чем  $E_{Mn}$  и  $E_{Si}$ , что, возможно, связано с наличием кинетического этапа в процессе обезуглероживания.

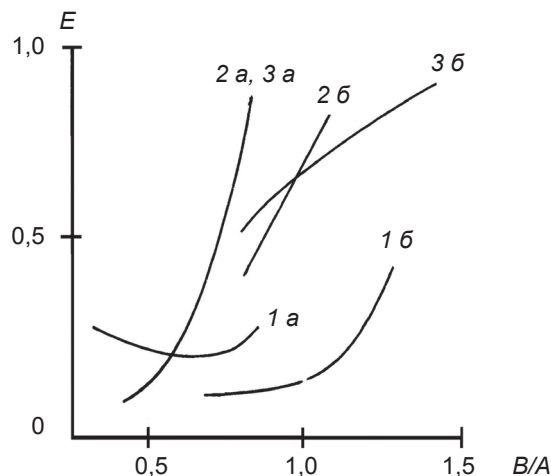


Рис. 2. Влияние состава шлака на степень рафинирования капель металла

### Окислительный процесс

В моделях  $V$ ,  $C$  и  $H$  в качестве переменной выделено число Фурье, с увеличением которого растет степень рафинирования  $E_c$  (рис. 3, линии I, II, III). С ними сопоставлены экспериментальные данные, полученные для конвертеров верхнего кислородного дутья садкой: 1 т (линия 1); 200 т (линия 2, [8]); 140 т (линия 3 [9]) и 160 т (линия 4, а и 4, б для  $E_c$  и  $E_p$  [10]).

Характер зависимости в большей степени отвечает фактическому, хотя модели  $V$  и  $C$  приближаются к ним. Таким образом, внутренний перенос углерода определяет обезуглероживание капель наряду с кинетическим этапом процесса.

Обобщение данных по 1-, 28-, 35-тонным конвертерам верхнего кислородного дутья показало, что степень рафинирования корольков описывается зависимостями

$$E_{Si} = 0,1875 - Si_b^2, \quad (4)$$

$$E_{Mn} = 0,35 - 0,9Mn + 2,00Mn_b^2, \quad (5)$$

которые близки между собой, так как в обоих случаях продуктом окисления является конденсированная фаза, переходящая в шлак. Это является причиной

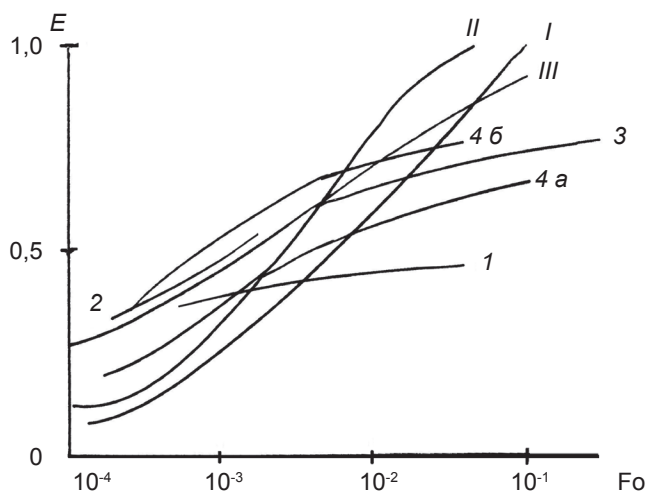


Рис. 3. Изменение степени рафинирования корольков от числа Фурье

их заметного отличия от процессов окисления в корольках углерода, также близких между собой (при этом сказывается влияние кинетического этапа в окислении углерода), которые можно описать уравнениями:

– для бессемеровского процесса

$$E_c = 0,14 + 0,10C_b, \quad (6)$$

– верхнего кислородного

$$E_c = 0,22 + 0,08C_b. \quad (7)$$

Измерение уровня вспененного шлака  $H_{\text{ш}}$  без остановки продувки на 1-тонном кислородном конвертере и определение отношения  $\overline{H_{\text{ш}}} \equiv H_{\text{ш}} / H_{\text{ш}}^0$ , где  $H_{\text{ш}}^0$  – толщина слоя не вспененного шлака, дали возможность установить, что

$$\overline{H_{\text{ш}}} = 12,7 + 12E_c, \quad (8)$$

где  $E_c = 0,05-0,40$ . Образование газовых пузырей на поверхности корольков идет в результате реакций  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  и  $CO + FeO \rightarrow CO_2 + Fe$ , из которых вторая является лимитирующим этапом (см. выше). Этот процесс дополняет вспучивание шлака продуктами окисления углерода во вторичной зоне взаимодействия.

### Десульфурация и дефосфорация

Формирование МШЭ со значительной удельной поверхностью раздела металл корольков – шлак определяет удаление из ванны серы и фосфора. Оно начинается еще в первичной зоне взаимодействия шлака (меньшей, чем нужно для появления свободных анионов кислорода) благодаря образующимся оксидам железа, о чем свидетельствует начало роста  $E_s$  и  $E_p$  в 1-, 28- и 35-тонных конвертерах при  $B \equiv CaO / SiO_2$  (рис. 4).

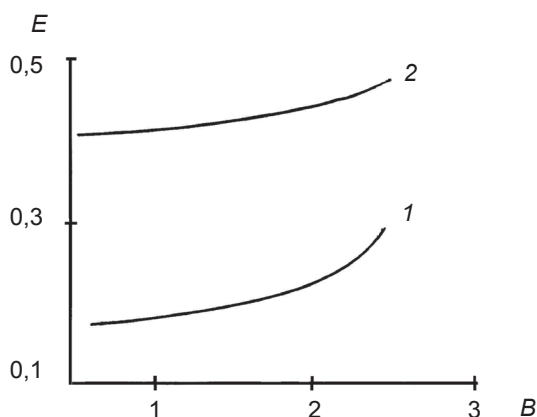


Рис. 4. Динамика рафинирования капель металла по сере и фосфору

Анализ динамики десульфурации и дефосфорации в 1-, 28-, 35- и 130-тонных кислородных конвертерах показывает (рис. 5), что начало стабильного снижения концентрации серы и фосфора присутствует в каждом до конца продувки. Из них при определенной, в среднем, сумме кислых оксидов  $A_s$  и  $A_p$ , причем  $A_s < A_p$  и находится на уровне 31-33 %  $A_s$ , тогда как для фосфора  $A_p$  достигает 38 %.

Обезуглероживание корольков в МШЭ интенсифицирует удаление серы и фосфора благодаря газовой выделению как на поверхности капли, так и внутри нее, на что указывает увеличение доли корольков с порозностью разных видов до 40-50 % при увеличении содержания в них углерода до 3-4 %.

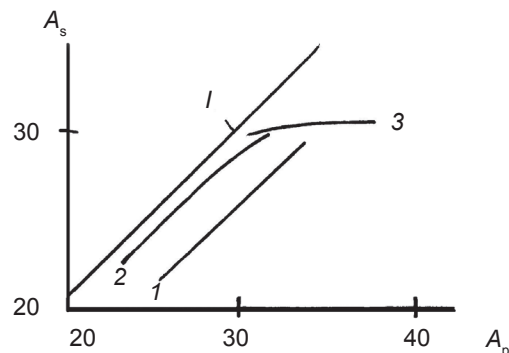


Рис. 5. Переход к стабильному снижению серы и фосфора в металле

Увеличение степени рафинирования корольков по сере (линия 1, а на рис. 6) и фосфору (1, б) в 1-, 28-, 35-тонных конвертерах происходит в большей степени, чем рост  $E_c$ , судя по тому, что они расположены выше линии равных значений 1.

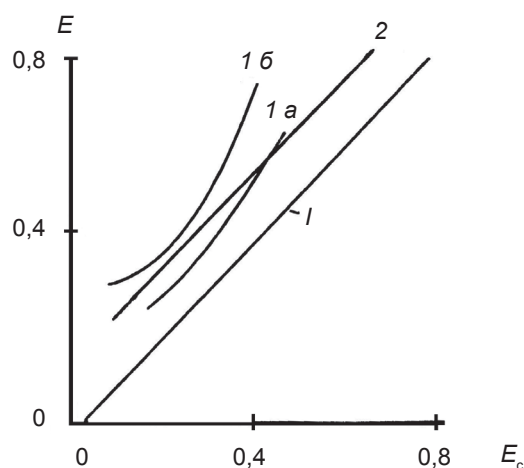


Рис. 6. Влияние  $E_c$  на  $E_s$  и  $E_p$

Анализ динамики десульфурации и дефосфорации в ходе продувки в 1-, 28-, 35-, 55- и 130-тонных конвертерах верхнего кислородного дутья показывает, что скорость их удаления  $V$  в первом приближении пропорциональна концентрации в металле ( $V = k_c$ ). Обобщение результатов отбора 235 проб металла и шлака без остановки продувки, расчет количества шлака по балансу марганца и определение содержания в нем корольков металла дали возможность найти долю металлической ванны, эмульгированной в шлаке в виде капель металла  $K$ .

На рис. 7 коэффициенты  $k_s$  и  $k_p$  представлены в виде зависимости от  $K$  соответствующими линиями 1 и 2. В начале продувки (малые величины  $K$ ) преобладает влияние низкой вязкости шлака его высокой температуры, а в конце ее – увеличение его массы. В результате в ходе продувки при росте основности

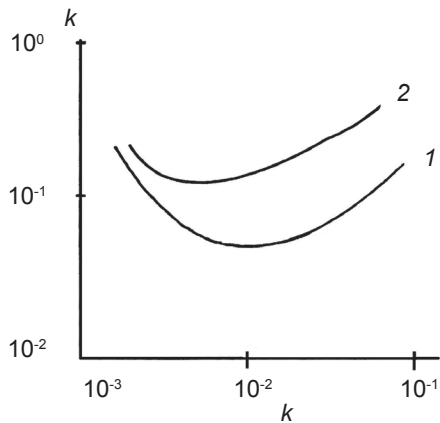


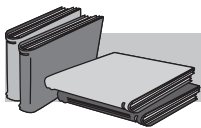
Рис. 7. Изменение  $k_s$  и  $k_p$  от степени сформированности металлошлаковой эмульсии

шлака и его сворачивании величины  $k_s$  и  $k_p$  минимизируются в некоторых ККЦ, именно в эти моменты целесообразно скачивать шлак.

Управление формированием металлошлаковой эмульсии, обеспечивающей удаление серы и фосфора, осуществляемое с использованием методов динамического контроля (акустического, вибрационного, микроволнового, зондового), способствует получению стали с меньшим содержанием серы и фосфора.

### Выводы

Проанализировано влияние формирования металлошлаковой эмульсии на рафинирование металла в продувочных процессах.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Меджибожский М. Я. // Сталь. – 1952. – № 7. – С. 586-589.
2. Coughlin R. W., Von Berg R. L. // Chem. Eng. Sci. – 1966. – V. 21, № 1. – P. 3-18.
3. Охотский В. Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.
4. Mullholland E. W., Hazelden G. S. F., Davies M. W. // JISI. – 1973. – № 9. – P. 632-638.
5. Кинетика окисления углерода из капель сплава железа, находящихся в окислительном шлаке / А. Х. Дымнич, Н. П. Семенов, Д. С. Герчеков и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 2. – С. 36-42.
6. Price D. J. // В кн. Process Engineering of Pyrometallurgy. – London: Inst. Min. & Met., 1974. – P. 8-15.
7. Афанасьев С. Г. Исследование бессемеровского процесса. – М.: Металлургиздат, 1957. – 110 с.
8. Meyer H. W., Aukrust E., Porter W. F. // J. Met. – 1968. – № 7. – P. 35-42.
9. Кузнецов А. Ф., Назюта Л. И. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1975. – № 3. – С. 53-57.
10. Взаимодействие металлической и шлаковой фаз в ванне 160-тонного конвертера / В. Н. Вечер, Д. И. Туркенич, Г. П. Трухман и др. // Сталь. – 1981. – № 5. – С. 17-20.

### Анотація

Охотський В. Б.

Малий золотник, але дорогий... Процеси

Проаналізовано рафінувальні процеси в металошлаковій емульсії при конвертуванні.

### Ключові слова

питома поверхня, корольки, фізико-хімічні процеси, система метал-шлак, окислювальний процес

### Summary

Okhotsky V. B.

Small but precious ... Processes

Refining processes in metal-slag emulsion when converting were analyzed.

### Keywords

surface area, wrens, physics-chemical processes, the system of metal slag, the oxidation process

Поступила 05.02.13