

**А. М. Скребцов, Д. Н. Проценко, А. С. Качиков,
В. А. Алексеева, М. В. Помазков**

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

О БОЛЬШОЙ ТЕРМОДИФфуЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ СЕРЫ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ И НОВОЕ В ЗАВИСИМОСТЯХ СКОРОСТЕЙ ЕЁ ОКИСЛЕНИЯ И ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ РАСПЛАВА

Термодиффузия элементов в жидких чугунах и сталях встречается довольно часто. Этим явлением объясняются многие процессы – разный состав чугуна по чугуновозным ковшам, сернистая настель на нижней части футеровки миксеров, изменение характера окисления серы в мартеновских печах при переходе от периода рудного к чистому кипению и т. д. Кроме известных линейных зависимостей окисления серы и углерода в плавильных агрегатах обнаружены также случаи их обратно пропорциональной зависимости.

Ключевые слова: чугун, сталь, сера, углерод, термодиффузия, скорости окисления серы и углерода.

Термодифузія елементів в рідких чавунах і сталях зустрічається досить часто. Цим явищем пояснюються багато процесів – різний склад чавуну по чавуновізних ківшах, сірчиста охолодь на нижній частині футерівки міксерів, зміна характеру окислення сірки в мартенівських печах при переході від періоду рудного до чистого кипіння і т. п. Крім відомих лінійних залежностей окислення сірки і вуглецю в плавильних агрегатах виявлені також випадки їх зворотно пропорційної залежності.

Ключові слова: чавун, сталь, сірка, вуглець, термодифузія, швидкості окислення сірки та вуглецю.

The thermal diffusion of elements in liquid cast irons and steels occur quite often. This phenomenon explains many of the processes, such as different composition of cast-iron on the ladle car, sulfurous scaffold on the underbody of mixers lining, change of character of sulfur oxidation in Martin furnace in transition from a period of ore to the boiling real etc. Except well-known linear dependences of sulfur oxidation and carbon in melting aggregates also cases of their inversely proportional dependence were found out.

Keywords: cast iron, steel, sulfur, carbon, thermal diffusion, oxidation rate of sulfur and carbon.

Введение

Механизм различных химических реакций в агрегатах выплавки чугуна и стали представляет большой интерес для теории и практики производства металлов. Однако этот механизм изучен ещё недостаточно исчерпывающе. Так, например, для одной из основных реакций сталеплавильного производства, касающейся кинетики удаления серы в различных сталеплавильных агрегатах, известный учёный В. И. Явойский в своей монографии [1] пишет, что результаты многочисленных исследований этого процесса «не дают основания для уверенного ответа на вопрос о характере основной реакции, обуславливающей переход серы из металла в шлак».

В настоящей работе поставлена задача – рассмотреть некоторые особенности реакции десульфурации металла в связи с появлением в печати публикаций о большой её термодиффузионной подвижности по сравнению с другими примесями – углеродом, кремнием, марганцем и фосфором [2, 3].

В основе этой работы – экспериментальные данные, ранее опубликованные в литературе [4-7], также обсуждается новое, обнаруженное авторами, явление разновидностей зависимостей скоростей десульфурации и обезуглероживания металла в железоуглеродистых расплавах.

Поведение серы в жидких чугунах и сталях

Теплота термодиффузии серы положительна (+74,2 кДж/моль) и по абсолютному значению больше, чем отрицательные теплоты других элементов железоуглеродистых расплавов – С, Р, Мп, Si, соответственно -6,2; -7,9; -63,5; -64,6 кДж/моль [2, 3]. Поэтому сера при термодиффузии перемещается к более холодной, а остальные элементы – к более горячей части металлургической системы [2, 3]. Этим объясняется ряд хорошо известных факторов при производстве металлов.

Так, например, при плавке чугуна в доменной печи в нижней её части, более холодной, по сравнению с более высокой частью, скапливается чугун с повышенным содержанием серы из-за её термодиффузии к этой поверхности. Этим явлением объясняется известный факт, что при выпуске чугуна из доменной печи в самых первых ковшах, то есть с самым холодным чугуном, наблюдается самое большое содержание серы, а в последних ковшах (самый горячий металл) – повышенное содержание кремния и марганца (отрицательная теплота термодиффузии) [2, 3, 8].

В миксере, как известно, нет перемешивания расплава. Сера из-за термодиффузии перемещается к нижней более холодной его поверхности и взаимодействует с другими элементами расплава или футеровки. Она образует различные соединения – FeS, MnS, CaS и др., которые не могут всплыть к поверхности расплава, оседают на поверхности миксера и образуют настывы. В работе [1] отмечается, что на заводе «Запорожсталь» при ремонте миксера на его футеровке обнаружили настыв, которая содержала 4,2-5,8 % S и 28-47 % Mn. Если проанализировать химический состав настывы в атомных процентах, то можно прийти к выводу, что, наиболее вероятно, она содержит в равных долях соединения FeS и MnS. В Череповце при эксплуатации миксера на бессернистых чугунах (0,020-0,050 % S) настывы на его поверхности не образуются [1].

Процесс десульфурации железоуглеродистых сплавов заключается в связывании серы в малорастворимые (MnS) или нерастворимые (CaS, MgS, Na₂S) в металле сульфиды, которые переходят в шлаковую фазу [8].

В некоторых источниках [9] утверждается, что в жидком металле удаление серы из него определяется произведением концентраций $N = [\% \text{ Mn}] \cdot [\% \text{ S}]$, которое постоянно и от температуры не зависит. При таком подходе к явлению авторы [9] сделали вывод, что в жидком чугунах легко происходит удаление серы в шлак, а в сталях при повышенных температурах такой процесс не возможен.

В работе [5] приведены опытные значения пяти температур чугуна и соответствующие им значения величин N . В работе [6] для температур чугуна 1200, 1400, 1600 °С приведены три кривые равновесных содержаний (в %) серы и марганца в железоуглеродистом сплаве. Для наибольшего изменения кривых зависимостей, а именно – при содержании 0,5 % Mn, вычислили произведение $[\% \text{ Mn}] \cdot [\% \text{ S}]$. Приняли, что чугун является эвтектическим, для которого $T_n = 1130 \text{ °C} = 1403 \text{ K}$. Для опытов из работ [5, 6] вычислили его перегрев над точкой ликвидус $\Delta T = T_p - T_n$, K. На рис. 1, по данным работ [5, 6] показано значение величины N в зависимости от относительного перегрева металла ΔT . Из рис. 1 видно, что опытные данные работ [5, 6] хорошо согласуются друг с другом. Если экстраполировать на рис. 1 начальный участок кривой прямой линией, то получим, что при минимальном перегреве расплава $N \approx 1,1$, то есть практически минимально возможное.

Из рис. 1 можно сделать вывод, в противоположность мнению авторов публикации [9], в сталеплавильных ваннах из-за термодиффузии серы возможна также десульфурация металла при любом начальном значении величины N .

О возможности протекания такой реакции на подине печи или вблизи её могут свидетельствовать следующие два факта.

Первый факт. Процессы десульфурации металла и термодиффузии серы проходят с выделением теплоты, поэтому по принципу Ле-Шателье они протекают на более холодных поверхностях. Такой поверхностью в сталеплавильных агрегатах является подина печи. По данным В. С. Кочо, даже в хорошо кипящей сталеплавильной ванне, температура на подине её на 30-40 градусов меньше, по сравнению с поверхностью расплава.

Второй факт вытекает из анализа экспериментальных данных работы [4]. По данным работы [4] для мартеновских печей ёмкостью от 55 до 350 т и площадью S зеркала металла на уровне порогов завалочных окон от 30 до 78 м² построили зависимости скорости окисления серы отдельно в периоды рудного и чистого кипения (рис. 2). Из рисунка видно, что в периоды рудного и чистого кипения зависимости имеют прямо противоположный характер: в период рудного кипения, с повышением ёмкости печей и соответственно площади зеркала ванны S , скорость окисления серы уменьшается, а в период чистого кипения – наоборот, увеличивается. Это свидетельствует о том, что кинетика обессеривания металла изменяется. Из литературы [1] известно, что в период рудного кипения в мартеновских печах углерод преимущественно окисляется в переходной шлакометаллической зоне, а в период чистого кипения развивается процесс окисления углерода на подине печи. По-видимому, поверхность подины печи, как наиболее холодная граница раздела металл-огнеупоры, является местом протекания реакции десульфурации металла в период чистого кипения ванны.

Взаимосвязь скоростей окисления углерода и серы в различных сталеплавильных агрегатах и новая оригинальная зависимость этого явления

В практике сталеплавильного производства обычно наблюдается линейная зависимость между скоростями окисления углерода (V_C) и серы (V_S).

Так, например, в работе [4] по табличным данным рассмотрели зависимость между V_C и V_S для мартеновских печей ёмкостью от 55 до 350 т. Нашли, что в период рудного кипения при увеличении V_C от 0,15 до 0,55 %С/час величина V_S увеличивается от 0,0035 до 0,0050 %S/час. Такая же тенденция сохраняется и в периоды чистого кипения ванны при несколько меньших значениях величин V_C и V_S .

В качестве второго примера подобных зависимостей приведём результаты

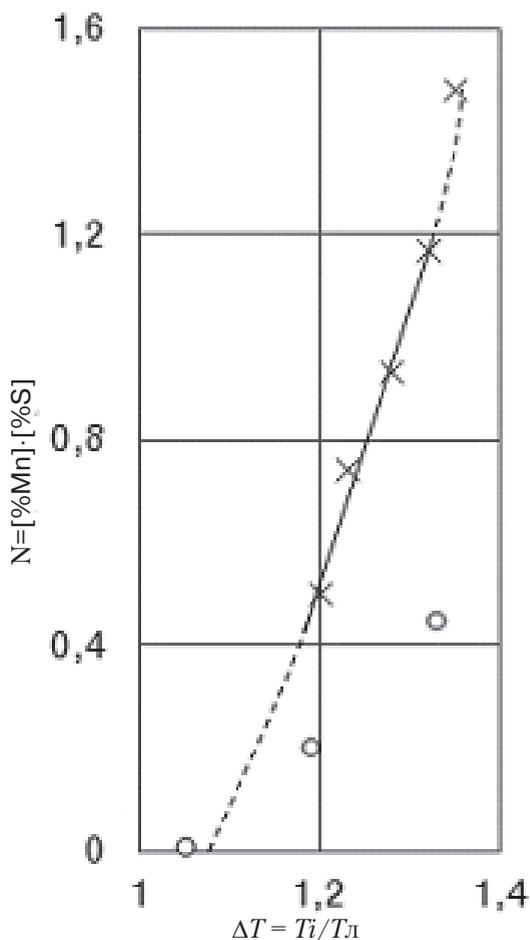


Рис. 1. Коэффициент $N = [\% Mn] \cdot [\% S]$ реакции десульфурации железоуглеродистого сплава в зависимости от перегрева расплава над точкой ликвидус T_l , то есть $\Delta T = T_i/T_l$; x – по данным работы [5]; o – работы [6]

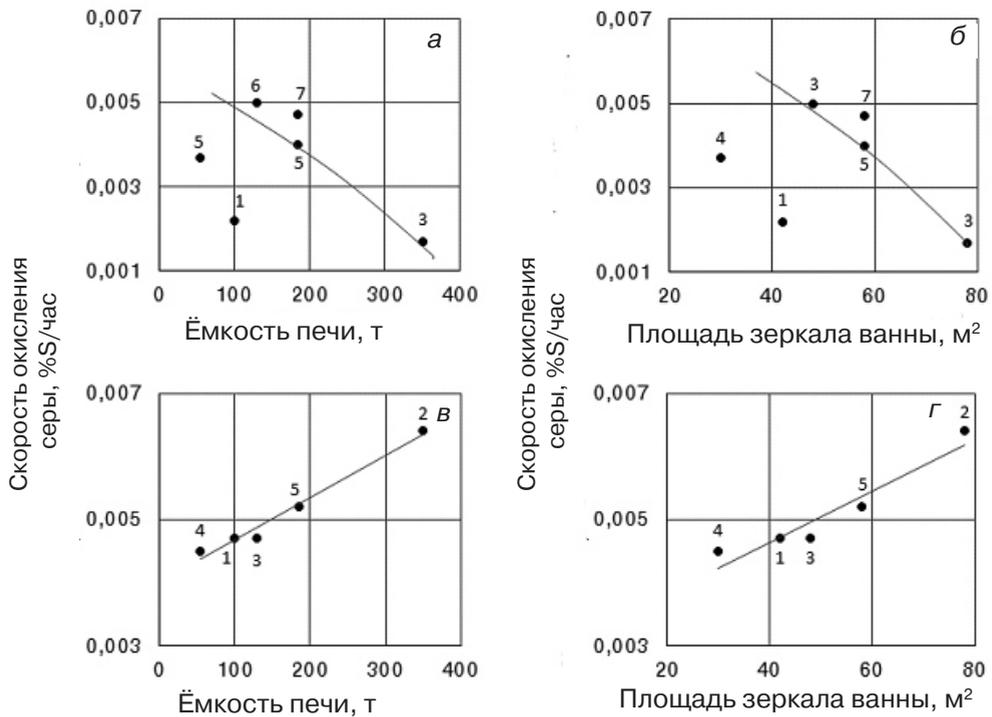


Рис. 2. Скорость окисления серы (%S/час) для мартеновской печи ёмкостью от 55 до 350 т (а, б) и площадью зеркала ванны на уровне порогов завалочных окон от 30 до 78 м² (в, г) в период рудного (а, б) и чистого кипения ванны (в, г); цифры у точек – количество печей; общее количество плавок для печей: 55 т – 553; 100 т – 100; 130 т – 200; 185 т – 1323; 350 т – 236

работы [6]. Сталь выплавляли в 6-ти тонной дуговой электропечи с основной футеровкой. Изучали процессы обезуглероживания и десульфурации металла в период рудного кипения на сталях марок 2ХН13НБ, 2ХН3НВ, 4Х13НБ, Х19 и конструкционной высокопрочной. Нашли, что при увеличении V_c от 0,010 до 0,060 %C/час значение V_s увеличивается от 0,005 до 0,025 %S/ч.

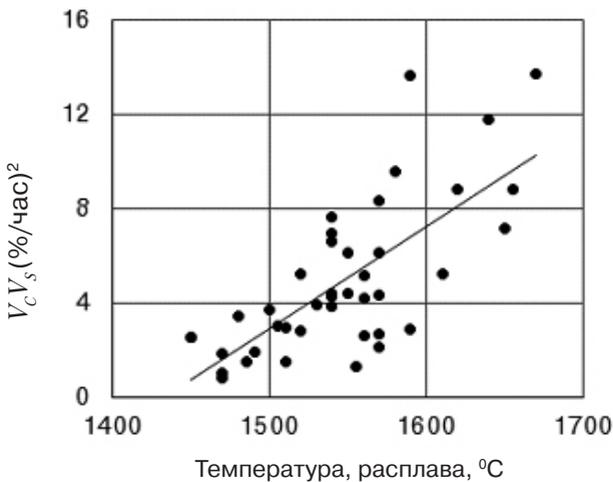


Рис. 3. Произведение скоростей окисления углерода и серы $V_c \cdot V_s$, (%/час)² в зависимости от температуры расплава t , °C при интенсивной его продувке кислородом (по данным работы [8])

Совсем иную зависимость между обсуждаемыми величинами (V_c и V_s) мы обнаружили по экспериментальным данным работы [8]. Плавку металла проводили в высокочастотной печи с магнетитовой набивкой. Масса металла составляла 4 кг. Его начальный химический состав был следующим: 1,6-1,8 % C; 0,4-0,5 % Si; 0,5-0,6 % Mn; до 0,05 % P. При нагреве металла до 1430-1440 °C начинали его продувку кислородом. Продувку проводили через кварцевые трубки диаметром 5-6 мм – внутренний, и 10-12 мм – наружный. Расход кислорода был 6 л/мин. По экспериментальным данным работы [8] вычислили, что расход кислорода составлял

40,5 м³ на тонну металла. Заметим, что в обычном мартеновском процессе для продувки металлического расплава расходуется кислорода от 5 до 15 м³/т, то есть в несколько раз меньше.

Мы, по данным работы [8] при продувке железоуглеродистого расплава повышенным количеством кислорода, кроме обычных линейных зависимостей между величинами V_C и V_S (положительных или отрицательных), впервые обнаружили обратную пропорциональную зависимость обсуждаемых величин. Поэтому мы вычислили произведение $V_C \cdot V_S$ в зависимости от температуры (рис. 3). Из рис. 3 видно, что произведение $V_C \cdot V_S$ практически линейно увеличивается с температурой. Объяснить это можно тем, что при повышенном расходе кислорода для продувки металла, в первую очередь, окисляется углерод, а затем – сера.

Выводы

- Явлением термодиффузии серы и других элементов (кремний, марганец) в железоуглеродистых расплавах объяснён разный состав металла по разным ковшам чугуна при выпуске его из доменной печи, а также образование серных настывей в нижней части миксеров.

- По опубликованным экспериментальным данным показано, что произведение [% Mn]·[% S] увеличивается с температурой расплава, и обессеривание металла, при наличии градиента температуры в ваннах сталеплавильных печей, вполне может осуществляться на более холодных поверхностях подин печей.

- При анализе десульфурации металла в мартеновских печах различных ёмкостей и площадей зеркала ванн нашли, что характер десульфурации расплава изменяется при переходе от рудного к чистому кипению. Это явление объяснили изменением режима окисления серы: в рудное кипение оно происходит на границе раздела шлак–металл, и в чистое кипение – на границе раздела, или вблизи её, жидкий металл–подина печи.

- Впервые выявлено, что одной из особенностей продувки железоуглеродистого расплава повышенным количеством кислорода является подчинение скоростей окисления углерода (V_C) и серы (V_S) не как обычно линейной, а обратно пропорциональной зависимости. Значение произведения $V_C \cdot V_S$ линейно увеличивается с температурой что означает – в этом случае сначала окисляется углерод, а затем сера.



Список литературы

1. Явойский В. И. Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 820 с.
2. Кузьменко П. П. Электроперенос, термодиффузия и диффузия в металлах / П. П. Кузьменко – Киев: Вища школа, 1983. – 152 с.
3. Скребцов А. М. Термодиффузия элементов в металлах, обобщение экспериментальных данных по тепловым эффектам процесса / А. М. Скребцов, В. В. Терзи, Д. Н. Проценко, А. О. Секачов, А. С. Качиков // Процессы литья. – 2015. – № 2(100). – С. 64-69.
4. Борнацкий И. И. Десульфурация мартеновской стали / И. И. Борнацкий. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 116 с.
5. Поволоцкий Д. Я. Удаление серы при производстве стали / Д. Я. Поволоцкий. – Киев: Издательство Академии наук Украинской ССР, 1955. – 68 с.
6. Попова Н. В. Десульфурация стали / Н. В. Попова. – М.: Metallurgiya, 1965. – 97 с.
7. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов / С. Т. Ростовцев. – М.: Metallurgizdat, 1956. – 516 с.
8. Шимон Ш. Удаление серы в газовую фазу при продувке металла кислородом / Ш. Шимон, Е. В. Абросимов, К. Г. Трубин // Применение радиоактивных изотопов в металлургии. Сб. XXXIV Московского института стали. – 1955. – С. 146-177.
9. Мартеновское производство стали. – М.: Metallurgizdat, 1947. – 720 с.



References

1. Yavoiskii, V. I. (1963). *Teoriia protsessov proizvodstva stali [Theory of processes of steelmaking]*. Moscow: Metallurhizdat [in Russian].
2. Kuzmenko, P. P. (1983). *Elektroperenos, termoperenos i diffuziia v metallakh [Electrotransfer, thermotransfer and diffusion in metals]*. Kiev: Vyshcha shkola [in Russian].
3. Skrebtsov, A. M., Terzi, V. V., Protsenko, D. N., Sekachov, A. O., & Kachikov, A. S. (2015). *Termodiffuziia elementov v metallakh, obobshchenie eksperimentalnykh dannykh po teplovym effektam protsessa [Thermal diffusion of elements in metals, the generalization of experimental data on thermal effects of the process]*. *Protsessy litia. – Casting Processes*, 2(100), 64-69 [in Russian].
4. Bornatskii, I.I. (1955). *Desulfuratsiia martenovskoi stali [Desulfuration of martin steel]*. Moscow: Metallurhizdat [in Russian].
5. Povolotskii, D. Ya. (1955). *Udalenie sery pri proizvodstve stali [Removal of sulphur during steel production]*. Kiev: Izdatelstvo Akademii nauk Ukrainskoi SSR [in Russian].
6. Popova, N.V. (1965). *Desulfuratsiia stali [Desulfuration of steel]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
7. Rostovtsev, S.T. (1956). *Teoriia metallurhicheskikh protsessov [Theory of metallurgical processes]*. Moscow: Metallurhizdat [in Russian].
8. Shimon, Sh, Abrosimov, E.V., & Trubin, K.H. (1955). *The removal of sulfur in the gas phase during the blowing of metal with oxygen. The use of radioactive isotopes in metallurgy. Sb. Moskovskoho instituta stali [in Russian]*.
9. *Martenovskoe proizvodstvo stali [Martin production of steel]*. (1947). Moscow: Metallurhizdat [in Russian].

Поступила 12.04.2016