

УДК 669.18.046

Харлашин П.С.¹, Коломийцева Ю.С.², Гаврилова В.Г.³,
Романов О.И.⁴, Бакланский В.М.⁵

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В СИСТЕМЕ «ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЙ РАСПЛАВ – ШЛАК»

В статье рассмотрены теоретические основы процесса десульфурации при взаимодействии двух несмешивающихся фаз: железоуглеродистого и шлакового расплава. Предложена термодинамическая и физико-химическая модель распределения серы в системе металл-шлак.

Ключевые слова: сера, шлакометаллический расплав, комплексный параметр, коэффициент распределения.

Харлашин П.С., Коломийцева Ю.С., Гаврилова В.Г., Романов О.И., Бакланский В. М. Термодинамічні закономірності розподілу сірки в системі «Залізовуглецевий розплав – шлак». У статті розглянуті теоретичні основи процесу десульфурзації при взаємодії двох фаз, що не змішуються: залізовуглецевого та шлакового розплавів. Запропонована термодинамічна й фізико-хімічна модель розподілу сірки в системі метал-шлак.

Ключові слова: сірка, шлакометалевий розчин, комплексний параметр, коефіцієнт розподілу.

Kharlashin P.S., Kolomiitseva Y.S., GavriloVA V.G., Romanov O.I., Baklanskiy V.M. Thermodynamics conformities of sulphur distribution in the system "Ferro-carbon melt-slag". In article theoretical fundamentals of the process of desulphurization are considered at interaction of two not mixing up phases: ferro-carbon and slag fusions. The thermodynamic, physical and chemical models of distribution of sulphur in system metal-slag is offered.

Keywords: sulphur slag metallic fusion, complex parameter, coefficient of distributing.

Постановка проблемы. Десульфурация – это процесс удаления серы из жидкого железоуглеродистого расплава в шлак с целью повышения качества стали путем перевода серы, растворенного в металле, в сульфиды, нерастворимые или малорастворимые в жидкой металлической ванне.

Анализ последних исследований и публикаций. Процессы десульфурации в сталеплавильном производстве исследованы во многих научных работах известных отечественных и зарубежных ученых. Весомый вклад в решение этой проблемы внесли М. Меджибожский, В. Баптизманский, Б. Бойченко, П. Харлашин, В. Охотский, А. Якушев, В. Явойский, А. Самарин, А. Бочвар, Д. Дюдкин, И. Борнацкий, В. Воскобойников, А. Казаков, В. Кудрин и др. По мнению ученых процессу удалению серы из металла способствуют:

- 1) наличие основных шлаков с высокой активностью CaO;
- 2) низкая окисленность металла (минимум [O]), низкая окисленность шлака (минимум FeO);
- 3) низкая концентрация серы в шлаке (скачивание и наведение нового шлака);
- 4) перемешивание металла со шлаком и увеличение поверхности контакта;
- 5) повышение температуры ванны.

Основная цель процесса десульфурации – максимальное удаление серы из металлического расплава и равномерное распределение ее остатка по всему его объему.

Цель статьи – в соответствии со смешанной теорией строения шлака разработать

¹ д-р техн. наук, профессор, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

² аспирант, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

⁴ ст. преподаватель, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

⁵ канд. техн. наук, доцент, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

термодинамическую и физико-химическую модель распределения серы в системе металл-шлак.

Изложение основного материала. Недостатками молекулярной и ионной теории строения шлаков является то, что они не учитывают характера химической связи различных компонентов шлака [1].

Анализ взаимодействия металлической и шлаковой фаз показывает, что для создания единой теории и разработки универсальных формул для определения десульфурующей способности рафинирующего шлака, концентрации серы в металле, коэффициента распределения серы между взаимодействующими фазами термодинамической модели необходимо использовать новое научное мышление, новый подход к этой важной научной проблеме.

Строение расплавленных шлаков в большей мере соответствует смешанной теории [1], согласно которой шлаки состоят из простых катионов (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+}) и простых анионов (O^{2-} , S^{2-}) с преобладанием ионной связи и сложных анионов (FeO_2^{1-} , AlO_3^{3-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-}), имеющих смешанную (ионную и ковалентную) связь; а также прочно скрепленных группировок ($\text{Me}^{2+} \cdot 2\text{FeO}_2^{1-}$, $3\text{Me}^{2+} \cdot 2\text{AlO}_3^{3-}$, $2\text{Me}^{2+} \cdot \text{SiO}_4^{4-}$, $3\text{Me}^{2+} \cdot 2\text{PO}_4^{3-}$ и др.) с ковалентной связью не диссоциирующих на более простые. Таким образом, в простых и сложных группировках проявляется смешанная связь, как ионная, так и ковалентная. В расплавах, содержащих катионы кремния, фосфора, алюминия, ванадия, и анионы кислорода, доля ковалентной связи значительно больше, а число эффективных зарядов ионов значительно меньше валентности соответствующих атомов. Различие между величинами эффективных зарядов ионов и валентностью атомов объясняется тем, что лишь часть электронов переходит от металлов к металлоидам, образуя ионные группировки. Другая часть электронов образует общие для атомов кремния и кислорода электронные группировки с ковалентной связью.

В основу физико-химического исследования положено взаимодействие шлаковой и металлической фаз. При этом использовали основные технологические факторы и термодинамические параметры, характеризующие взаимодействие двух фаз вместе и каждую из них в отдельности.

Металлический расплав на основе железа содержит в своем составе пять, а иногда и более элементов (Fe, C, Mn, Si, S, P), а шлаковый расплав – девять (и более) составляющих (CaO, SiO_2 , FeO, Fe_2O_3 , MnO, Al_2O_3 , P_2O_5 , MgO, S и др.), из которых каждый по-своему влияет на обессеривание металла.

Общим параметром металлического расплава является суммарный коэффициент активности серы в металле ($f_{[S]}$), который учитывает влияние C, Mn, Si, S, P и др. элементов; универсальным общим термодинамическим параметром шлакометаллических расплавов является комплексный приведенный показатель распределения серы ($\eta_S/f_{[S]}$). Он позволяет дать относительную оценку процессу обессеривания при рафинировании металла практически любого химического состава. Этот параметр является приведенным, так как сложные по составу металлические расплавы (Fe–C–Mn–Si–S–P) приводятся к более простому (Fe–S), а показатель распределения серы $\eta_S = (S) / [S]$ приводится к единице коэффициента активности серы в металле, т.е. к разбавленному Fe-S-расплаву.

Общим термодинамическим параметром шлакового расплава по смешанной теории его строения является комплексный термодинамический параметр, характеризующий химический состав (включая основность, окисленность, активность изучаемого компонента шлака), а также его температуру.

Десульфурация протекает путем экстрагирования серы из металлического расплава другим расплавом – шлаковым, растворимость серы в котором термодинамически более благоприятна. Сера в металле растворяется неограниченно, а в шлаке ее растворение ограничено пределом насыщения при данных термодинамических условиях. При этом важно функционально связать эти параметры с температурой расплавов, получить общее математическое (балансовое) уравнение для вычисления содержания серы в шлаке, металле и, следовательно, распределения ее между шлаком и металлом.

В настоящей работе на основе современных научных представлений о механизме десульфурации металла шлаком применен метод термодинамического анализа взаимодействующих шлакометаллических расплавов, который рассматривает две отдельные, разнородные по природе взаимодействующие фазы (шлаковую и металлическую) как единую комплексную шлакометаллическую систему. Этот метод рассматривает два разнородных взаимодействующих

ших расплава, в которых исследуемый компонент (сера) находится одновременно в двух не-смешивающихся фазах в определенном соотношении.

Предельное равновесное содержание серы в шлаке – это тот главный термодинамический параметр, который характеризует взаимодействие двух фаз. Незначительные, даже малейшие изменения состава шлакометаллической системы приводит к ее переходу в неравновесное состояние, что влечет за собой перераспределение рассматриваемого элемента в ней.

Авторы сделали теоретический анализ существующих различных схем десульфурации и обработав около трех тысяч проб металла и шлака, отобранных из ванн различных сталеплавильных агрегатов, и в различные периоды плавки, при изучении показателя распределения серы. В результате этого анализа авторы пришли к выводу, что при взаимодействии двух не-смешивающихся контактирующих шлакометаллических фаз распределение серы в каждой из них протекает по закону растворения ее в шлаковой фазе, аналогично процессу растворения кислорода в металлическом расплаве в зависимости от содержания в нем углерода.

В общем виде концепцию перехода элементов из одного расплава в другой при растворении их в обеих фазах можно представить следующим образом: при взаимодействии двух не-смешивающихся расплавов (металл и шлак) и неограниченном растворении элемента в металле, растворимость его в другом зависит от его термодинамического состояния.

Рассмотрим наиболее известную и принятую реакцию десульфурации металла шлаком. Переход серы из металлического расплава в шлаковый можно выразить реакцией [1]:



Коэффициент активности серы в металлическом расплаве с учетом его химического состава определяли из уравнения [2]:

$$f_{[\text{S}]} = f_{[\text{S}]}^{\text{C}} \cdot f_{[\text{S}]}^{\text{Mn}} \cdot f_{[\text{S}]}^{\text{Si}} \cdot f_{[\text{S}]}^{\text{S}} \cdot f_{[\text{S}]}^{\text{O}} \quad (2)$$

с применением параметров взаимодействия [2, 3]:

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{C}} = 0,108[\text{C}] + 0,0064 [\text{C}]^2; \quad (3)$$

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{Mn}} = -0,0025[\text{Mn}] - 0,00053[\text{Mn}]^2; \quad (4)$$

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{Si}} = 0,065[\text{Si}] + 0,0028[\text{Si}]^2; \quad (5)$$

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{S}} = -0,029[\text{S}] - 0,00083[\text{S}]^2; \quad (6)$$

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{P}} = 0,043[\text{P}] + 0,00063[\text{P}]^2; \quad (7)$$

$$\lg f_{[\text{S}]}^{\text{O}} = -0,27[\text{O}]. \quad (8)$$

И.И. Борнацкий [4], а позже и другие исследователи допускали вычисление $\gamma_{(\text{FeS})} = \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot \gamma_{(\text{S}^{2-})}$, по формуле, предназначенной для определения $\gamma_{(\text{FeO})} = \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot \gamma_{(\text{O}^{2-})}$. Однако, учитывая различное химическое сродство кислорода и серы к железу, рекомендуется ввести поправку

$$\gamma_{(\text{FeS})} = \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \cdot \gamma_{(\text{O}^{2-})} \cdot \Delta G_{(\text{FeS})}^0 / \Delta G_{(\text{FeO})}^0 \quad (9)$$

По данным работы методом аппроксимации табличных данных авторами получены уравнения:

$$\Delta G_{(\text{FeS})}^0 = 29,33\text{T} - 118200, \text{ Дж/моль}; \quad (10)$$

$$\Delta G_{(\text{FeO})}^0 = 49,23\text{T} - 239249, \text{ Дж/моль}. \quad (11)$$

Н.М. Чуйко и А.Н. Чуйко, позже В.И. Антоненко, Д.Я. Поволоцкий, Д.Н. Соннов, О.К. Токовой [2] и др. полагают, что шлаковые расплавы в зависимости от их состава в большей или меньшей степени приближаются к чисто ионным расплавам (высокоосновные шлаки), либо к расплавам с молекулярной структурой. Значения доли ионной связи компонентов шлакового расплава вычисляли по формуле Коулсона:

$$J_1 = 16(X_A - X_B) + 3,5(X_A - X_B)^2, \quad (12)$$

где $(X_A - X_B)$ – разность электроотрицательностей.

Для компонентов шлакового расплава принятые и вычисленные значения доли ионной

связи составили $J_{(CaO)} = 0,79$; $J_{(MgO)} = 0,735$; $J_{(MnO)} = 0,625$; $J_{(FeO)} = J_{(Fe_2O_3)} = 0,51$; $J_{(P_2O_5)} = 0,293$; $J_{(SiO_2)} = 0,373$; $J_{(FeS)} = 0,115$. Характер химической связи компонентов шлакового расплава влияет на коэффициент активности $\gamma_{(Fe^{2+})}$, $\gamma_{(S^{2-})}$, $\gamma_{(FeS)}$, поэтому параметры ($\Sigma(n^+)$, $\Sigma(n^-)$, $X_{(Fe^{2+})}$, $n_{(SiO_2)}$, $n_{(P_2O_5)}$), входящие в уравнения, определяли с учетом доли ионной и ковалентной связи. Общее число грамм-ионов катионов с учетом доли ионной связи:

$$\Sigma(n^+) = \Sigma(J_i n_i) = J_{CaO} \cdot n_{CaO} + J_{MgO} \cdot n_{MgO} + J_{MnO} \cdot n_{MnO} + J_{FeO} \cdot n_{FeO}. \quad (13)$$

Общее число грамм-ионов анионов с учетом доли ионной связи:

$$\Sigma(n^-) = \Sigma(n^+) - J_{SiO_2} \cdot n_{SiO_2} - J_{P_2O_5} \cdot n_{P_2O_5} - J_{Al_2O_3} \cdot n_{Al_2O_3} - J_{Fe_2O_3} \cdot n_{Fe_2O_3} + J_S n_S. \quad (14)$$

Общее число грамм-ионов анионов определяли с учетом доли ионной и ковалентной связи, учитывая при этом, что ионная связь повышает, а ковалентная связь понижает общее число грамм-ионов в шлаковом расплаве:

$$\Sigma(n^-)' = \Sigma(n^-) - (2J_{SiO_2} - 1)n_{SiO_2} + 2(2J_{P_2O_5} - 1)n_{P_2O_5} + 2(2J_{Al_2O_3} - 1)n_{Al_2O_3} + 2(2J_{Fe_2O_3} - 1) \times n_{Fe_2O_3} + (2J_S - 1)n_S = \Sigma(n^+) - 0,254 \cdot n_{SiO_2} - 0,828 n_{P_2O_5} - 0,16 n_{Al_2O_3} + 0,04 n_{Fe_2O_3} - 0,77 n_S. \quad (15)$$

Теоретические разработки и экспериментальные исследования позволили дополнить и уточнить балансовое уравнение для определения содержания серы в металлическом расплаве после его рафинирования [1]:

$$[S] = (1 \pm K_{газ}) \square (M_i S_i) [1 + \square_s f_{[S]} (1 - \square_s) m_{ш} M_M^{-1}]^{-1}, \quad (16)$$

где \square_s - равновесный коэффициент распределения серы в системе [Fe-S] - шлак, определяется из выражения.

$$\square_s = (S) / [S] = 32,06 K_s \square(n^-) a_{(Fe^{2+})}^{-1} \gamma_{(S^{2-})}^{-1}. \quad (17)$$

Для сложного железоуглеродистого расплава [Fe - C - Mn - Si - S - P и др.] вводится коэффициент активности серы в металлическом расплаве ($f_{[S]}$), определяемый как суммарный из выражения (2), учитывающий влияние углерода, марганца, кремния, фосфора и других элементов металлического расплава.

При сливе рафинирующего шлака необходимо знать содержание серы в шлаковом расплаве, которое можно определить из выражения:

$$(S) = 32,06 K_s f_{[S][S]} \square(n^-) (1 - \square_s) \alpha_{(Fe^{2+})}^{-1} \gamma_{(S^{2-})}^{-1}, \quad (18)$$

которое учитывает химический состав и температуру шлакометаллических расплавов.

Балансовое уравнение (16) показывает, что поступившая сера в сталеплавильный агрегат распределяется между газовой фазой и взаимодействующим шлакометаллическим расплавом. Уравнение (16) является достаточно полным и универсальным, охватывает практически все технологические факторы и термодинамические параметры процесса, учитывает содержание серы, вносимой шихтовыми материалами [$M_M^{-1} \square (M_i S_i)$]; состав ($f_{[S]}$) и массу металла (M_M) в конце рассматриваемого периода плавки; массу шлака ($m_{ш}$) и его состав [$\square(n^-) a_{(Fe^{2+})}^{-1} \cdot \gamma_{(S^{2-})}^{-1}$]; влияние газовой фазы ($K_{газ}$) на процесс обессеривания металла; величину приближения системы шлак-металл к равновесию по сере ($1 - \square_s$). Уравнение позволяет определить содержание серы в металле любого технологического периода конвертерной плавки со сливом и без слива промежуточного шлака; при плавке металла в других плавильных агрегатах, а также при обработке стали синтетическими шлаками и рафинирующими смесями.

Выводы

1. Разработан комплексный научный подход для исследования процесса десульфурации.
2. В основе физико-химического исследования лежит взаимодействие двух несмешивающихся фаз. Очищение металла от серы протекает путем экстрагирования её шлаком. В качестве комплексного параметра взаимодействия фаз шлакометаллического расплава используется приведенный коэффициент распределения серы в системе металл-шлак.
3. В металлическом расплаве в качестве комплексного параметра принят коэффициент активности серы, учитывающий химический состав и температуру металла через параметры взаимодействия первого и второго порядков и позволяющий анализировать сложные по химическому составу металлические расплавы в различных технологических процессах.
4. Для шлакового многокомпонентного расплава принят комплексный параметр, характеризующий его термодинамическое состояние.
5. При определении коэффициента активности серы в оксидном расплаве рекомендуется учитывать химическое сродство кислорода и серы к железу.

6. В соответствии со смешанной теорией строения шлака разработаны термодинамическая, физико-химическая модели распределения серы в системе металл-шлак.
7. Уточненное балансовое уравнение позволяет определять содержание серы в металле в разные периоды плавки в сталеплавильном агрегате, а также при обработке стали синтетическими шлаками и рафинирующими смесями.

Список использованных источников:

1. Харлашин П. С. Термодинамика металлургических расплавов / П. С. Харлашин, Т. Г. Сабирзянов, В. И. Бондарь, Т. М. Чаудри, Е. В. Протопопов. – Мариуполь, 2004. – 264 с.
2. Пономаренко А. Г. Термодинамика металлургических шлаков с учётом их электронного состояния / А. Г. Пономаренко. – М.: Металлургия, 1976. – 263 с.
3. Кожеуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков / В. А. Кожеуров. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 164 с.
4. Борнацкий И. И. Производство стали / И. И. Борнацкий, В. Ф. Михневич, С. А. Яргин. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с.

Рецензент: Маслов В.А.
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 20.04.2010 года