

Государственный комитет СССР по народному образованию
Челябинский политехнический институт им. Ленинского
комсомола



На правах рукописи

ВЛАСОВ Владимир Николаевич

УДК 669.1.046.587:541

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАФИНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
ПОЛИАНИОННЫХ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО
ПРОИЗВОДСТВА

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук

Челябинск

1989

Работа выполнена в Челябинском политехническом институте
им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор Г.Г.Михайлов.

Научный консультант - кандидат технических наук,
доцент В.И.Антоненко.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор С.Н.Падерин,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Ю.А.Агеев.

Ведущее предприятие: Златоустовский ордена Отечественной вой-
ны I-й степени и ордена Трудового Крас-
ного Знамени металлургический завод.

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 198__ г.
в ____ часов на заседании специализированного совета К 053.13.03
Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Адрес института: 454080, г. Челябинск, проспект им. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
политехнического института.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

О.К.Токовой



Актуальность проблемы. Способность жидкого шлака поглощать из металла нежелательные примеси относится к одной из главных его характеристик, оказывающей непосредственное влияние на режим выплавки металла в сталеплавильном агрегате и технологию внепечной обработки стали. По этой причине исследование закономерностей изменения рафинирующих свойств металлургических шлаков в зависимости от их состава и температуры с целью получения количественных соотношений, пригодных для выполнения анализа действующих технологий и поиска путей их оптимизации, имеет большое значение как для теории, так и для практики металлургического производства.

Решение проблемы достоверной оценки потенциальной рафинирующей способности металлургических шлаков связано с решением другой также важной, но более общей проблемы - проблемы повышения надежности существующих методов расчета и прогнозирования термодинамических характеристик многокомпонентных шлаковых расплавов. Сложный характер взаимодействия между структурными составляющими жидких шлаков объясняет недостаточную высокую эффективность попыток использования для расчета характеристик шлаковых расплавов строгих методов статистической физики. Частичное удовлетворение потребностей исследователей в необходимой термодинамической информации в настоящее время обеспечивается главным образом за счет применения в расчетах модельных статистических теорий (теории совершенных ионных растворов, теории регулярных, субрегулярных, квазирегулярных растворов, теории фаз с коллективной системой электронов и др.), базирующихся на упрощенных представлениях о структуре и природе исследуемого объекта. Успех применения той или иной модельной теории в основном определяется двумя главными факторами: 1) пригодностью вида аппроксимирующей функции, полученной из исходных положений модели, для отражения свойств рассматриваемой системы; 2) наличием у теории достаточно надежного параметрического обеспечения. В современных публикациях, посвященных методам расчета металлургических равновесий, в качестве одной из базовых термодинамических теорий шлаков выделяется теория ионных растворов, разработанная В.А. Кожеуровым. Практический опыт применения этой теории свидетельствует о том, что полученные на ее основе зависимости способны, с приемлемой для исследователей точностью описать термодинамические свойства оксидных шлаковых расплавов в

широком диапазоне изменения их состава и температур. На основе варианта теории с произвольным числом катионов и анионов (разработанного В.А.Кожеуровым совместно с В.И.Антоненко) рядом исследователей получены уравнения описывающие растворимость водяного пара в многокомпонентных шлаках, распределение водорода между шлаком и металлом, а также некоторые другие равновесия с участием оксифторидных расплавов. Отмечая достоинства теории, нельзя, однако, не указать на некоторые ее недостатки, а также причины, сдерживающие более широкое применение выведенных на ее основе теоретических зависимостей в практических расчетах. Следует обратить внимание на то, что приведенные в литературе данные о параметрах теории для оксидных систем (энергиях смешения) оценены весьма приблизительно. Отсутствие необходимого параметрического обеспечения, характеризующего термодинамические свойства оксисульфидных расплавов, не позволяет проводить термодинамический анализ такого важного процесса, как десульфурация металла шлаковыми расплавами. Кроме этого следует отметить также и то обстоятельство, что описанный в литературе вариант теории с произвольным числом катионов и анионов в силу заложенных в нем принципов может быть рекомендован лишь для описания термодинамических свойств преимущественно основных шлаковых расплавов, что также ограничивает возможности использования теории в практических расчетах. Решение вышеназванных проблем представляется весьма важным и актуальным, что позволило сформулировать главные цели настоящей работы.

Цель работы.

1. Получение на базе теории ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов более общих и универсальных теоретических зависимостей, характеризующих термодинамические свойства полианионных шлаковых расплавов в широкой области изменения их состава.
2. Уточнение и дополнение существующего параметрического обеспечения теории и распространение области ее практической применимости на оксисульфидные шлаковые расплавы.
3. Разработка практических методик расчета металлургических равновесий, позволяющих с большей достоверностью проводить термодинамический анализ металлургических процессов и поиск путей совершенствования промышленных технологий.

Научная новизна.

- Предложен расширенный вариант теории ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов, позволяющий описывать тер-

термодинамические свойства полианионных шлаковых расплавов с высоким содержанием кремния.

- Уточнено и дополнено существовавшее ранее параметрическое обеспечение теории с общим анионом кислорода для шлаковых расплавов системы $FeO - MnO - MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

- Получены экспериментальные данные о десульфуризирующей способности жидких шлаков системы $FeO - MnO - MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, оценены неизвестные ранее значения параметров теории $Q_{(1)}^{(2)}$, $Q_{(2)}^{(1)}$, характеризующие термодинамические свойства оксисульфидных и сульфидных шлаковых расплавов системы $Fe - Mn - Mg - Ca - Al - Si - O - S$.

- Разработаны новые более совершенные методики термодинамического анализа процесса десульфурации металла многокомпонентными шлаковыми расплавами в производственных агрегатах, учитывающие возможность гетерогенного состояния промышленных шлаков, а также воздействие на десульфурацию металла процесса раскисления.

Научная значимость.

Результаты, представленные в работе, позволяют расширить возможности исследователей в применении теоретического аппарата термодинамики в практических расчетах равновесий в металлургических системах. На основании полученных теоретических зависимостей и найденных параметров разработаны практические методики расчета:

- 1) фазовых равновесий "твердая оксидная фаза - жидкий шлак";
- 2) равновесного распределения между металлом и шлаком кислорода, марганца, серы;
- 3) растворимости в металлургических шлаках кальцийсодержащих твердых оксидных фаз.

Установленные в работе количественные соотношения применены: для расчета высокотемпературных областей диаграмм состояния бинарных оксидных систем; выявления роли и степени влияния отдельных компонентов шлака и температуры системы на показатель равновесного распределения серы $L_S = (S^l)/(S^m)$ между металлом и шлаком; определения активностей компонентов в шлаковых расплавах; термодинамической оценке процесса десульфурации металла в основной мартеновской печи, кислородном конвертере, при обработке металла в ковше рафинирующими шлаковыми расплавами.

Практическая ценность работы и ее реализация.

Практическая значимость работы подтверждается успешным применением ее результатов в производственных исследованиях, направленных на совершенствование процессов рафинирования металла в промышленных агрегатах.

На основании полученных в работе термодинамических соотноше-

ний проведен анализ процесса десульфурации металла в кислородных конвертерах Челябинского металлургического комбината. Результаты анализа позволили разработать практические рекомендации по оптимизации расхода извести и плавикового шпата, сформулировать условия формирования высокоактивных гомогенных шлаковых расплавов, добиться повышения десульфурующей способности конвертерного шлака. Промышленное опробование предложенных рекомендаций (выплавлено около 22000 т стали) подтвердило их высокую эффективность (ориентировочный экономический эффект 100-120 тыс.руб. в год).

Результаты работы применены Челябинским научно-исследовательским институтом металлургии в исследованиях по совершенствованию технологии внепечного рафинирования металла в ковше твердыми шлакообразующими смесями. Выработанные рекомендации использованы при совершенствовании технологии рафинирования подшипниковой стали на Златоустовском металлургическом заводе.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены: на Всесоюзном семинаре по теории и эксперименту в бинарных многокомпонентных смесях (г.Краснодар, 1976 г.); Восьмой Всесоюзной конференции по физико-химическим основам производства стали (г.Москва, 1978 г.); Девятой Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (г.Свердловск, 1987 г.); Координационном совещании МЧМ по проблемам кислородно-конвертерного производства стали (г.Днепропетровск, 1979 г.); Третьей и шестой Всесоюзных конференциях по современным проблемам электрометаллургии стали (г.Челябинск, 1977, 1987 г.); XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX научно-технических конференциях Челябинского политехнического института (г.Челябинск, 1981-1987г.); Научно-техническом совещании "Физико-химические и электрохимические свойства ионно-электронных полупроводников и применение их в технике" (г.Киев, 1987 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в восьми опубликованных статьях и тезисах докладов.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом АН СССР по проблеме 2.26 "Физико-химические исследования металлургических процессов", межвузовской программой работ на 1981-1985 годы по проблеме "Металлы", а также координационным планом АН СССР на 1986-1990 годы по проблеме 2.6 "Физическая химия ионных расплавов и твердых электролитов" (Киев).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав,

заключения, приложения. Работа содержит 131 страницу машинописного текста, 60 рисунков, 43 таблицы, список литературы, включающий 219 наименований и пять приложений.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОМПОНЕНТОВ ОКСИСУЛЬФИДНОГО ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА С УЧЕТОМ ВЫНУЖ- ДЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНИЯ

Выражение для свободной энергии Гиббса ионного расплава с произвольным числом сортов катионов и анионов, справедливое для систем с невысоким содержанием кремния, передается уравнением

$$\begin{aligned}
 G = E - TS = & \sum_{i=1}^{N+1} \left(\sum_{j=1}^L \bar{\nu}_{ij}^+ n_{ij} \right) \left(\sum_{j=1}^L y_j E_{ij}' \right) - T \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^L n_{ij} S_{ij}^0 + \\
 & + \xi \sum_{j=1}^L \left(\sum_{i=1}^{N+1} \bar{\nu}_{ij}^- n_{ij} \right) \left(\sum_{i=1}^N \sum_{m=i+1}^{N+1} x_i x_m Q_{im}^{(j)} \right) + \sum_{i=1}^{N+1} \left(\sum_{j=1}^L \bar{\nu}_{ij}^+ n_{ij} \right) \cdot \\
 & \cdot \left(\sum_{j=1}^L \sum_{n=j+1}^L y_j y_n Q_{jn}^{(i)} \right) + RT \left[\sum_{i=1}^{N+1} \left(\sum_{j=1}^L \bar{\nu}_{ij}^+ n_{ij} \right) \ln(x_i) + \right. \\
 & \left. + \sum_{j=1}^L \left(\sum_{i=1}^{N+1} \bar{\nu}_{ij}^- n_{ij} \right) \cdot \ln(y_j) \right]. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь: n_{ij} - число молей компонента "ij"; $\bar{\nu}_{ij}^+$ и $\bar{\nu}_{ij}^-$ - соответственно количества катионов и анионов в молекуле вещества "ij"; x_i и y_j - ионные доли катиона "i" и аниона "j" в растворе; $Q_{im}^{(j)}$ и $Q_{jn}^{(i)}$ - энергии смешения двух соединений с одинаковым катионом "i" и разными анионами "j" и "n" и двух соединений с одинаковым анионом "j" и разными катионами "i", "m"; ξ - функция состава системы, равная отношению общего числа катионов к общему числу анионов в растворе.

Путем распространения на полиэионные системы предложенного В.А.Кожеуровым полумпирического метода учета явления вынужденной полимеризации в расплавах с общим анионом кислорода в настоящей работе получено выражение для полимеризационной составляющей энергии Гиббса оксисульфидного расплава,

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{пол.}} = & \left(\sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^L \bar{\nu}_{ij}^+ n_{ij} \right) \left[y_1 (4x_{N+1} - 1/\xi) \right]^2 \sum_{m=1}^N q_{im}^{(1)} x_m + \\
 & + \left[y_2 (4x_{N+1} - 1/\xi) \right]^2 \sum_{m=1}^N q_{im}^{(2)} x_m \quad (2)
 \end{aligned}$$

В котором: индекс $K+1$ обозначает катион кремния; Y_1 и Y_2 соответственно ионные доли анионов кислорода и серы; $q_m^{(i)}$ — энергетические константы, являющиеся параметрами теории и характеризующие влияние соответствующих катионов и анионов на свободную энергию полимеризующегося расплава.

Рассматривая свободную энергию полимеризующегося ионного расплава в виде суммы величин G и $\Delta G_{\text{пол.}}$, представленных уравнениями (1) и (2), в результате дифференцирования полученного соотношения по числу молей компонента "pt" после ряда преобразований получено выражение для химического потенциала произвольного компонента оксисульфидного ионного расплава

$$\begin{aligned}
 \mu_{pt} = & \mu_{pt}^{\circ} + RT \ln(x_{pt}^{+} y_t^{-}) + \sqrt{J_{pt}} \xi \sum_{i=1}^{K+1} \sum_{j=1}^2 x_i y_j \Delta G_{pt}^{ij} + \\
 & + \sqrt{J_{pt}} \sum_{j=1}^2 y_j \left[\sum_{i=1}^{p-1} x_i q_{pi}^{(j)} - \sum_{i=1}^K \sum_{m=i+1}^{K+1} x_i x_m q_{im}^{(j)} + \sum_{m=p+1}^{K+1} x_m q_{pm}^{(j)} \right] + \\
 & + \sqrt{J_{pt}} Y_1 Y_2 Q_{(p)}^{12} + \sqrt{J_{pt}} \xi \sum_{j=1}^2 y_j \sum_{i=1}^K \sum_{m=i+1}^{K+1} x_i x_m (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + \\
 & + \sqrt{J_{pt}} \xi \sum_{i=1}^{K+1} x_i \left[\sum_{j=1}^{t-1} y_j Q_{(i)}^{12} - 2 Y_1 Y_2 Q_{(i)}^{12} + \sum_{j=t+1}^K y_j Q_{(i)}^{tj} \right] + C \sqrt{J_{pt}} \times \\
 & \times (4x_{K+1} - 1/\xi) \left\{ 2 \frac{\sqrt{J_{pt}}}{\sqrt{J_{pt}}} (4x_{K+1} - 1/\xi) \xi \left[Y_t \sum_{i=1}^K q_i^{(t)} x_i - \sum_{j=1}^2 (y_j)^2 \times \right. \right. \\
 & \times \sum_{i=1}^K q_i^{(j)} x_i \left. \right] + \sum_{j=1}^2 (y_j)^2 \left[(4x_{K+1} - 1/\xi) q_p^{(j)} - 2(4x_{K+1} - 1/\xi + \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\sqrt{J_{pt}}}{\sqrt{J_{pt}}} - 4C_{K+1}) \sum_{i=1}^K q_i^{(j)} x_i \right] \right\}. \tag{3}
 \end{aligned}$$

Здесь: индексы "p" и "t" обозначают порядковые номера катиона и аниона в рассматриваемом соединении; ΔG_{pt}^{ij} — величины, характеризующие изменения свободной энергии Гиббса при протекании обменных реакций между соединениями "pt" и "ij" (вида: $(pt) + (ij) = (pj) + (it)$); C и C_{K+1} — формальные параметры. $C=0$ при $(4x_{K+1} - 1/\xi) < 0$ и $C=1$ при $(4x_{K+1} - 1/\xi) \geq 0$. $C_{K+1} = 1$, если $p = K+1$, и $C_{K+1} = 0$, если $p \neq K+1$.

Представленное соотношением (3) уравнение для химического потенциала компонента полианионного расплава является более полным и более универсальным. При отсутствии условий для вынужденной

полимеризации ионов кремния ($(4x_{\text{K01}} - 1/5) < 0$) оно переходит в известное выражение для химического потенциала компонента ионного раствора, полученное Кожеуровым и Антоненко. В случае отсутствия в расплаве анионов серы - в выражение для химического потенциала компонента оксидного расплава с общим анионом кислорода, полученное Кожеуровым. Наличие в соотношении (3) группы членов, отражающих влияние на парциальную молярную энергию компонента "pt" процесса вынужденной полимеризации ионов кремния, делает полученное выражение для химического потенциала пригодным для описания термодинамических свойств расплавов в более широкой области изменения их состава, что способствует расширению области практического применения теории.

ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ, РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С ИХ УЧАСТИЕМ

Для перехода от соотношения (3) к количественным зависимостям, описывающим термодинамические свойства реальных металлургических шлаков, необходимо предварительно провести расчет значений энергетических параметров $Q_{\text{im}}^{(i)}$, $Q_{\text{ii}}^{(i)}$, $q_i^{(i)}$.

Расчет параметров теории, характеризующих термодинамические свойства шлаковых расплавов системы $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ выполнен в работе на основе рассмотрения и комплексного использования имеющихся в литературе опытных данных о свойствах пятнадцати бинарных систем, включающих данные о высокотемпературных фазовых равновесиях, активностях компонентов в расплаве и в твердых фазах, данных о свойствах чистых компонентов. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. I. Для сравнения в этой же таблице приведены значения параметров теории, известные из работ В.А. Кожеурова.

Возможности теоретических соотношений с найденными параметрами $Q_{ij}^{(n)}$, $q_i^{(n)}$ характеризуют результаты сопоставления расчетных и опытных характеристик фаз в системах с различной степенью сложности. В работе проведен расчет двенадцати бинарных диаграмм плавкости ($\text{FeO}-\text{MgO}$, $\text{MnO}-\text{MgO}$, $\text{MnO}-\text{CaO}$, $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{CaO}$, $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{MnO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) и проведена термодинамическая оценка около 500 опубликованных в литературе равновесных составов шлака и металла. Соотношение между опытными и расчетными концентрациями кислорода и марганца в

Таблица I

Значения параметров теории для оксидных шлаковых
расплавов системы $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
(кДж/моль кат.)

Параметры теории	Значения $Q_{ij}^{(n)}, q_i^{(n)}$		Параметры теории	Значения $Q_{ij}^{(n)}, q_i^{(n)}$	
	по данным настоящей работы	по данным В.А.Кожеу- рова		по данным настоящей работы	по данным В.А.Кожеу- рова
$Q_{35}^{(n)}$	0	0	$Q_{35}^{(n)}$	-32.2	-
$Q_{36}^{(n)}$	-10.5	0	$Q_{36}^{(n)}$	-230.6	-113.0
$Q_{37}^{(n)}$	-39.7	0	$Q_{38}^{(n)}$	-97.5	-
$Q_{38}^{(n)}$	8.4	0	$Q_{39}^{(n)}$	-148.3	-113.0
$Q_{39}^{(n)}$	6.7	0	$Q_{40}^{(n)}$	10.5	-
$Q_{40}^{(n)}$	-14.6	0	$q_{1-3}^{(n)}$	10.0	9.6
$Q_{41}^{(n)}$	9.2	0	$Q_{2-3}^{(n)}$	27.0	11.7
$Q_{42}^{(n)}$	-31.0	-	$Q_{3-3}^{(n)}$	63.2	34.7
$Q_{43}^{(n)}$	-51.5	-41.8	$Q_{4-3}^{(n)}$	34.2	26.4
$Q_{44}^{(n)}$	21.8	0	$Q_{5-3}^{(n)}$	2.9	-

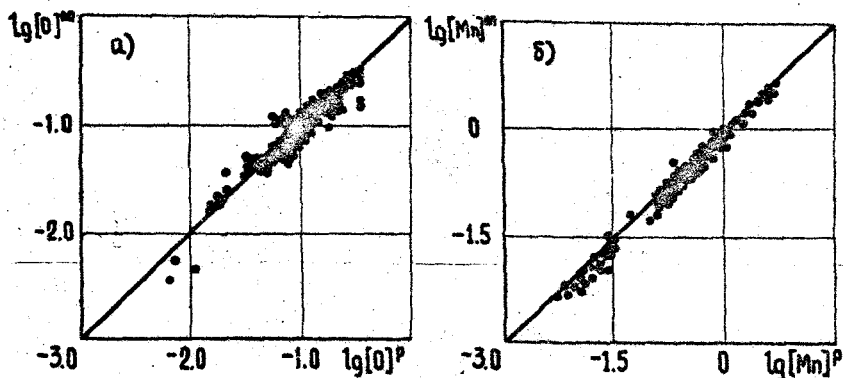


Рис. I. Соотношения между логарифмами опытных и
расчетных концентраций кислорода (а) и марганца
(б) в металле, равновесном со шлаками системы
 $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

металле, равновесном со шлаками системы $FeO-MnO-MgO-CaO-SiO_2$ показано на рис. I. Из приведенных графиков видно, что рассчитанные в работе параметры теории $Q_{ij}^{(n)}$, $q_i^{(n)}$ позволяют описывать термодинамические свойства как простых, так и сложных шлаковых расплавов, и могут быть рекомендованы для использования в практических расчетах. Сопоставление погрешностей расчета равновесных концентраций кислорода и марганца в металле при использовании параметров, оцененных В.А. Кожеуровым, и параметров, найденных в данной работе, свидетельствует о том, что достоверность расчета повышается соответственно в 1,6 и в 1,2 раза. Таким образом, найденные значения параметров $Q_{ij}^{(n)}$, $q_i^{(n)}$ для оксидных расплавов дополняют и уточняют параметрическое обеспечение теории и создают базу для перехода к описанию термодинамических свойств более сложных систем.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ МЕТАЛЛА ШЛАКОВЫМИ РАСПЛАВАМИ

Общий вид уравнения равновесного распределения серы
между металлическим и шлаковым расплавами системы



Для описания распределения серы в равновесной системе шлак-металл пригодна любая реакция, отражающая межфазный переход серы.

Из условия равновесия простейшего типа реакции



получен общий вид уравнения равновесного распределения серы между металлическим расплавом и жидким шлаком системы

$$\begin{aligned} \ln \frac{(S\%)}{[S\%]} = & -\ln K + \ln \left(\frac{32 \cdot \Sigma n}{x_1} \right) - \frac{1}{RT} \left\{ x_1 \xi Q_{(1)}^{12} + \sum_{i=2}^6 x_i [Q_{ii}^{(n)} + \right. \\ & + \xi (\Delta G_{12}^{ii} + Q_{(1)}^{12}) \left. \right\} - \sum_{i=1}^5 \sum_{m=i+1}^6 x_i x_m [Q_{im}^{(n)} - \xi (Q_{im}^{(2)} - Q_{im}^{(n)})] + c(4x_6 - \\ & - 1/\xi) \left\{ q_1^{(n)} - 2[(4x_6 - 1/\xi)(1 + \xi) + 1] \sum_{i=1}^5 q_i^{(n)} x_i \right\} + \ln f_{[S]} \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь $\ln K$ - логарифм константы равновесия реакции (4); x_1 - ионная доля катиона железа в шлаке; Σn^- - общее число молей компонентов в 100 г шлака; $f_{(S)}$ - коэффициент активности серы в металлическом расплаве.

В уравнение (5) помимо уже известных параметров теории $Q_{ij}^{(n)}$, $Q_i^{(n)}$, характеризующих свойства оксидных расплавов, входят неизвестные параметры $Q_{(i)}^{(n)}$, $Q_{ij}^{(n)}$, характеризующие свойства окси-сульфидных и сульфидных расплавов. Критический анализ имеющейся в литературе информации показал, что опубликованных экспериментальных данных недостаточно для проведения расчета неизвестных параметров теории $Q_{(i)}^{(n)}$ и $Q_{ij}^{(n)}$, поэтому в данной работе была поставлена задача проведения экспериментального изучения равновесного распределения серы между шлаком и металлом рассматриваемой системы.

Экспериментальное исследование равновесного распределения серы в системе жидкий шлак - металлический расплав

Шлаки, использованные в экспериментальном исследовании, представляли собой как относительно простые ($FeO-MgO$, $FeO-CAO$, $FeO-Al_2O_3$, $FeO-SiO_2$, $FeO-MnO-MgO$, $FeO-MgO-SiO_2$, $FeO-MnO-SiO_2$, $FeO-MgO-CAO$, $FeO-CAO-Al_2O_3$, $FeO-CAO-SiO_2$), так и достаточно сложные по составу системы ($FeO-CAO-Al_2O_3-SiO_2$, $FeO-MnO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$, $FeO-MnO-MgO-CAO-Al_2O_3-SiO_2$). Такой выбор шлаков был обусловлен стремлением, с одной стороны, добиться за счет относительной простоты составов большей точности в оценке значений параметров теории $Q_{ij}^{(n)}$ и $Q_{(i)}^{(n)}$, с другой - исследовать равновесное распределение серы между металлом и шлаком по возможности в более широком диапазоне изменения состава расплава, получив при этом необходимые сочетания компонентов, что в простых системах из-за высоких температур плавления шлаковых композиций достичь не всегда возможно. Исследование равновесного распределения серы проводилось на лабораторной установке, основу которой составляют: высокотемпературная печь с вольфрамовым нагревателем, система подготовки и подачи инертного газа, (аргона), системы регулировки и контроля окислительного потенциала и температуры в рабочей зоне печи. Исследование проводилось методом отбора проб. Особенности методики являлись - применение в печи атмосферы с регулируемым окислительным потенциалом и использование в плавках предварительно выплавленных синтетических шлаков, насыщенных материалом тигля, что

позволило стабилизировать состав шлакового расплава и исключить возможность формирования гетерогенных шлаков. Исследование проводилось в интервале температур 1550-1700°C. Всего было проведено около 180 лабораторных плавов.

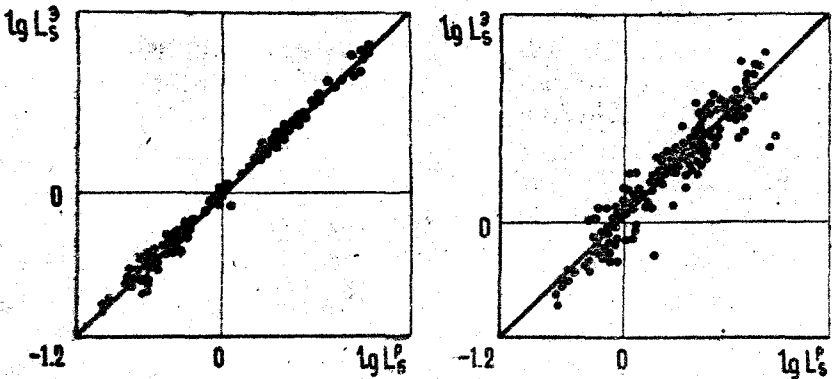
В результате обработки полученных в работе экспериментальных данных произведен расчет 18-ти неизвестных ранее значений параметров теории $Q_{ij}^{(s)}$, $Q_{ij}^{(l)}$ (см. табл. 2), характеризующих термодинамические свойства оксисульфидных и сульфидных расплавов, и получено в количественном виде уравнение равновесного распределения серы между металлом и шлаком системы $Fe-(FeO-MnO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2)$. Проверка полученного уравнения выполнена путем обработки по нему опытных данных о равновесном распределении серы, полученных в данной работе, и данных других исследователей, опубликованных в литературе. Как видно из приведенных на рис. 2 графиков, расчетные значения показателя распределения серы между шлаком и металлом достаточно хорошо согласуются с опытными данными во всех рассмотренных системах. Погрешность расчета равновесных значений показателя в системах с основными шлаками ($(4x_s - 1/\xi) < 0$) в среднем составляет 10%, в системах с кислыми шлаками ($(4x_s - 1/\xi) > 0$) - порядка 11,5%, что свидетельствует о пригодности полученного уравнения для проведения количественных расчетов и анализа процесса десульфурации.

Влияние состава шлака и температуры на равновесное распределение серы в системе жидкий шлак - металлический расплав

Полученное в работе уравнение позволяет оценить влияние состава системы и температуры на равновесную величину показателя распределения серы $L_s = (S^l)/\Omega_{(S)}$. Влияние состава шлакового расплава на равновесные значения L_s наглядно характеризуют рассчитанные в работе тройные и псевдотройные диаграммы десульфурующей способности шлаков и их сечения. Из хода кривых постоянных значений показателя L_s на диаграммах десульфурующей способности шлаков видно, что способность шлака удалить из металла серу весьма сильно зависит от его состава. Наиболее сильное воздействие на величину L_s оказывают оксид кальция и двуокись кремния. Однако в целом говорить о каком-либо определенном воздействии на десульфурующую способность шлака со стороны его отдельных компонентов можно лишь условно. Как показывают рассчитанные в работе различные сечения диаграмм десульфурации, влияние

Значения параметров теории для оксисульфидных и
сульфидных расплавов системы Fe-Mn-Mg-Ca-Al-Si-O-S
(кДж/моль кат.)

$Q_{(1)}^{12} = 0$	$Q_{13}^{(2)} = 49.40$	$Q_{26}^{(2)} = -309.7$
$Q_{(2)}^{12} = 2.72$	$Q_{14}^{(2)} = -11.30$	$Q_{34}^{(2)} = -52.95$
$Q_{(3)}^{12} = -68.44$	$Q_{15}^{(2)} = -15.66$	$Q_{35}^{(2)} = 296.4$
$Q_{(4)}^{12} = -20.1$	$Q_{16}^{(2)} = -257.78$	$Q_{36}^{(2)} = -431.6$
$Q_{(5)}^{12} = -85.3$	$Q_{23}^{(2)} = 36.73$	$Q_{45}^{(2)} = -67.98$
$Q_{(6)}^{12} = -90.96$	$Q_{24}^{(2)} = 38.30$	$Q_{46}^{(2)} = -151.4$
$Q_{12}^{(2)} = -15.385$	$Q_{25}^{(2)} = -95.15$	$Q_{55}^{(2)} = -98.37$



Ри 2. Сопоставление расчетных значений показателя равновесного распределения серы между шлаком и металлом $L_S = (S)/[S]$ с экспериментальными данными: а) полученными в настоящей работе; б) опубликованными в литературе

Большинства компонентов шлака на десульфуризирующую способность шлака, как правило, неоднозначно и в общем случае является сложной функцией состава шлака. Повышение температуры системы в подавляющем числе случаев оказывает отрицательное воздействие на равновесную величину показателя L_s . Степень зависимости величины L_s от температуры также является сложной функцией состава шлака. В наименьшей степени отрицательное влияние температуры на величину L_s проявляется в системах с участием основных шлаков, в наибольшей — в системах с участием кислых шлаковых расплавов и маложелезистых шлаков, содержащих значительные концентрации Al_2O_3 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ МЕТАЛЛА ЖИДКИМИ ШЛАКАМИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ

Полученные в работе термодинамические соотношения применены для оценки процесса десульфурации металла в промышленных агрегатах основной мартеновской печи, кислородном конвертере, при обработке металла в ковше рафинирующими шлаковыми расплавами. Обработка по уравнению (5) данных, характеризующих распределение серы между металлом и шлаком в мартеновской печи в периоды кипения и доводки, показывает (рис. 5(а)), что фактические значения показателя $L_s = \frac{(S)}{[S]}$ весьма близко приближаются к равновесным значениям. Это дает основание говорить о том, что полученное уравнение может быть использовано для поиска путей оптимизации процесса десульфурации металла в мартеновской плавке.

Термодинамическая оценка процесса десульфурации металла в кислородном конвертере представляет собой достаточно сложную задачу. В силу интенсивного перемешивания расплавов в кислородном конвертере создаются чрезвычайно благоприятные кинетические условия как для усвоения подаваемых в плавку шлакообразующих материалов, так и для перераспределения элементов между шлаковой и металлической фазами. В то же время производственные данные свидетельствуют о том, что на завершающей стадии продувки в конвертерных шлаках может присутствовать мелкодисперсная нерастворившаяся известь, содержание которой в зависимости от шлакового режима плавки может колебаться от нуля до 6–8%, а в некоторых случаях — до 9–11%. Наличие в конечных конвертерных шлаках мелкодисперсной нерастворившейся извести является следствием достижения шлаком состояния насыщения оксидом кальция, при котором дальнейшее усвоение извести рас-

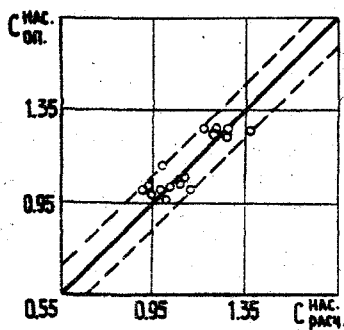


Рис. 3. Соотношение между расчетными и опытными значениями показателя насыщения шлакового расплава известью

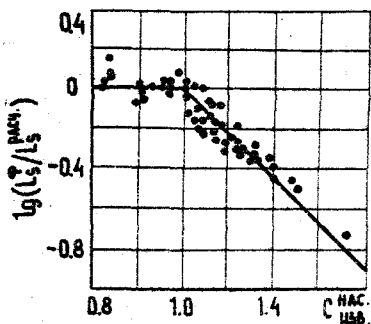


Рис. 4. Зависимость величины $\lg(L_s^Ф / L_s^РАСЧ.)$ в конвертерных плавках от степени насыщения шлаков известью

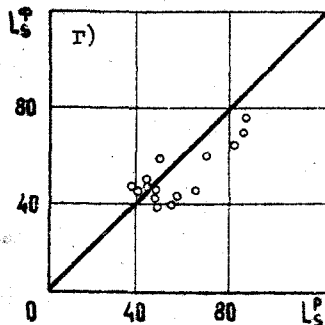
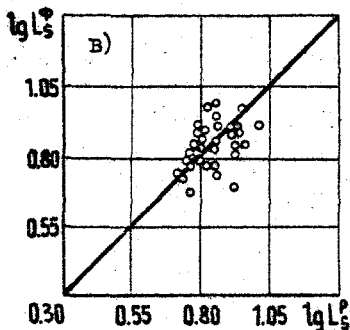
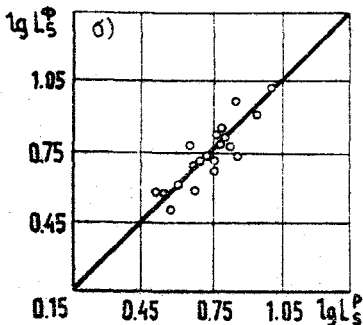
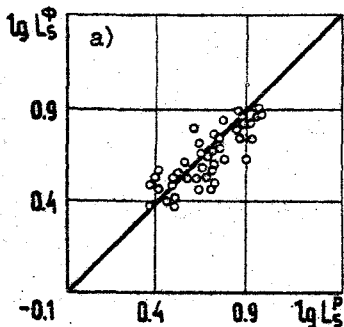


Рис. 5. Соотношение между фактическими и расчетными равновесными значениями показателя $L_s = (S)/[S]$: а) в мартеновских плавках; б) в кислородно-конвертерных плавках с гомогенными шлаками; в) в кислородно-конвертерных плавках с гетерогенными шлаками; г) при обработке металла в ковше синтетическим шлаком

плавом становится невозможным. Избыточная подача извести в конвертер в этих случаях ухудшает кинетические условия протекания обменных реакций между металлом и шлаком, определяющих эффективность рафинирования металла от вредных примесей, а также способствует нерациональному использованию тепла. В связи с этим, с точки зрения оптимизации шлакового режима конвертерной плавки важным является разработка методики прогнозирования предела растворимости извести в шлаках заключительного периода продувки, а также разработка более совершенной методики оценки десульфуризирующей способности конвертерных шлаков, учитывающей возможность их гетерогенного состояния.

Количественно охарактеризовать степень насыщения шлака известью можно с помощью показателя

$$C_{\text{изв.}}^{\text{нас.}} = (CaO)_{\text{общ.}} / (CaO)_{\text{нас.}}$$

представляющего собой отношение общей концентрации CaO в шлаке к концентрации CaO в насыщенном известью шлаковом расплаве. Для оценки величины $C_{\text{изв.}}^{\text{нас.}}$ в работе была разработана специальная программа, основанная на анализе возможностей равновесия жидкого шлака с различными кальцийсодержащими твердыми фазами (CaO , $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$). Иллюстрация возможностей разработанного способа расчета величины $C_{\text{изв.}}^{\text{нас.}}$ приведена на рис.3, на котором показано соотношение расчетных и фактических значений этого показателя. Приведенный график свидетельствует о пригодности предложенной методики для выполнения полуколичественных расчетов растворимости CaO в шлаках.

Термодинамическая оценка процесса десульфурации металла в кислородном конвертере выполнена на основе опытных данных, полученных в ходе проведения специального исследования в кислородно-конвертерном цехе Челябинского металлургического комбината. Анализ производственных данных показывает то, что подавляющее число конвертерных плавок завершается при наличии гетерогенных шлаков. Обработка по уравнению (5) результатов промышленных плавок с гомогенными шлаками свидетельствует о том, что равновесные значения показателя распределения серы L_s в момент завершения продувки хорошо согласуются с фактическими значениями L_s , что говорит о высокой степени использования десульфуризирующей способности шлакового расплава. Аналогичная обработка результатов плавок с гетерогенными шлаками выявила наличие систематических отклонений расчетных величин L_s от фактических значений L_s . Показанная

на рис.4 зависимость, отражающая связь $\lg(L_s^f/L_s^{расч})$ со степенью насыщенности шлака известью, свидетельствует о том, что систематическое "отставание" фактических значений L_s от расчетных начинается с момента достижения показателем $C_{изв.}^{нас.}$ величины, равной единице, и возрастает по мере роста степени пересыщения шлака известью. Твердый оксид кальция, согласно имеющимся в литературе данным, обладает весьма низкой десульфуризирующей способностью. Поэтому, рассматривая находящуюся в шлаках мелкодисперсную известь в качестве нейтральной составляющей, можно, используя предложенный метод расчета $(CaO)_{нас.}$, оценить состав жидкой составляющей конвертерного шлака и рассчитать соответствующему ей равновесные значения показателя L_s . Сопоставление найденных таким образом величин L_s с фактическими значениями L_s , показанное на рис.5(в), свидетельствует о том, что в этом случае расчетные равновесные значения L_s и фактические значения L_s приходят в неплохое соответствие друг с другом.

На рис.5(г) показаны результаты термодинамической оценки процесса десульфурации металла в ковше рафинирующим известковоугольно-земистым синтетическим шлаком. При обработке металла в ковше синтетическим шлаком, как правило, производится операция раскисления металла, что делает концентрацию закиси железа в шлаке в процессе обработки величиной трудноконтролируемой. По этой причине для проведения термодинамической оценки процесса десульфурации металла в ковше в работе было получено уравнение равновесного распределения серы, в котором окислительный потенциал системы шлак-металл выражается через отношение активностей элемента раскислителя и его оксида в металле и в шлаке. Результаты сопоставления расчетных равновесных значений показателя L_s с фактическими значениями показателя L_s , наблюдаемыми после обработки металла синтетическим шлаком, свидетельствует о их примерном соответствии друг другу.

Сравнение экспериментальных данных, характеризующих поведение серы в промышленных агрегатах, с результатами расчетов дает основания сделать вывод о возможности создания на основе полученных в работе термодинамических соотношений достаточно надежных математических моделей процессов рафинирования металла многокомпонентными шлаковыми расплавами. Разработка такой модели для процесса рафинирования металла в кислородном конвертере ЧМК и проведение машинного эксперимента позволили указать пути совершенство-

вания шлакового режима конвертерной плавки и повышения технико-экономических показателей процесса выплавки металла. В ходе проведения промышленного опробования достигнуто: 1) снижение концентрации серы в металле в среднем на 0,004%; 2) сокращение расхода извести и плавикового шпата соответственно на 0,5 т и 125-150 кг на плавку; 3) снижение расхода ферромарганца на плавку в среднем на 200 кг; 4) увеличение выхода годного на 0,5%.

Применение результатов работы в исследованиях, проводимых на Златоустовском металлургическом заводе, по внедрению технологии внепечной обработки металла в ковше твердыми шлакообразующими смесями также подтверждает их полезность и экономическую эффективность.

Значительные положительные результаты можно ожидать от использования материалов диссертации в работах, направленных на разработку и внедрение на предприятиях автоматизированных систем управления технологическими процессами выплавки стали, а также в разработке программ для ЭВМ с целью оценок потенциальных возможностей различных вариантов металлургических технологий.

В В О Д И

1. Предложен расширенный вариант теории ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов, позволяющий распространить область практического применения теории на полианионные шлаковые расплавы с высоким содержанием кремния.

2. В результате комплексного рассмотрения и использования имеющихся в литературе данных уточнены, а в ряде случаев впервые определены значения параметров теории, характеризующие термодинамические свойства оксидных шлаковых расплавов шестикомпонентной системы.

3. Экспериментально исследована десульфуризирующая способность шлаков системы $\text{FeO-MnO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Определены значения параметров теории $Q_{ij}^{(2)}$, $Q_{(i)}^{12}$, характеризующие термодинамические свойства оксисульфидных шлаковых расплавов, получено уравнение равновесного распределения серы между металлом и шлаком, позволяющее рассчитывать значения показателя распределения серы $L_S = (S)/(S)$ в широком диапазоне изменения состава и температуры системы.

4. На основании полученных теоретических зависимостей и най-

денных значений параметров теории разработаны практические методики расчета и анализа фазовых равновесий "твердая фаза - шлаковый расплав"; методы расчета равновесного распределения между металлом и шлаком кислорода, марганца, серы; оценки степени растворимости в металлургических шлаках извести.

5. Установленные в работе количественные зависимости применены для расчета высокотемпературных областей диаграмм состояния оксидных систем; выявления роли и степени влияния отдельных компонентов шлака и температуры на показатель равновесного распределения серы между металлом и шлаком; использованы при проведении термодинамического анализа процесса десульфурации металла в мартеновской печи, кислородном конвертере и при внепечной обработке стали в ковше рафинирующими шлаковыми расплавами. Сопоставление результатов расчета с опытными данными свидетельствует о пригодности полученных соотношений для использования в практических расчетах.

6. Материалы работы использованы в исследованиях, проводимых на Челябинском металлургическом комбинате, Златоустовском металлургическом заводе, Челябинском научно-исследовательском институте металлургии. Промышленное опробование предложенных рекомендаций подтверждает возможность успешного применения результатов работы при поиске путей совершенствования технологических режимов. Материалы работы могут быть использованы также в учебном процессе (при составлении программ для ЭВМ, проведении оценок потенциальных возможностей различных вариантов технологий и др.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Власов В.Н., Антоненко В.И. К термодинамике оксисульфидных расплавов // Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. - Краснодар, 1976. С.72-75.
2. Антоненко В.И., Власов В.Н. К термодинамике распределения серы между шлаковым и металлическим расплавами // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. вузов Российской Федерации. - Свердловск, 1976. - Вып.4. - С.90-92.
3. Власов В.Н., Антоненко В.И. Оценка параметров теории регулярных ионных растворов и применение ее для описания термодинамических свойств расплавов и расчета фазовых равновесий в бинар-

ных оксидных системах / Челябин. политехн. ин-т. - Челябинск, 1987. - 33 с.: ил. Библиогр. 50 назв. - Рус. - Деп. в Черметинформации 20.05.87, № 3987.

4. Власов В.Н., Антоненко В.И. Концентрационные зависимости термодинамических характеристик оксидных и оксисульфидных шлаковых расплавов // Тезисы докладов 9 Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии жидких расплавов и твердых электролитов. - Свердловск, 1987. Т.1. С166-167.
5. Антоненко В.И., Власов В.Н., Михайлов Г.Г., Гудим Ю.А. Оценка применимости эмпирических уравнений и термодинамических теорий шлаков для описания металлургических равновесий в системе металлических расплав - жидкий шлак // Шестая Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тезисы докладов. - Челябинск, 1987. С.3-4.
6. Власов В.Н., Антоненко В.И., Михайлов Г.Г., Гудим Ю.А. Равновесное распределение серы между жидким металлом и шлаковыми расплавами системы $Fe-(FeO-MnO-MgO-СаО-Al_2O_3-5SiO_2)$ // Шестая Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тезисы докладов. - Челябинск, 1987. С.36-37.
7. Власов В.Н., Строганов А.И., Магидсон М.А., Шулькин М.Л. Улучшение шлакового режима конвертерной плавки за счет применения комплексного известково-марганцевого флюса // Вопросы производства и обработки стали: Темат. сб. научн. трудов / Челябин. политехн. ин-т. 1979. Вып.229. С.56-59.
8. Гудим Ю.А., Антоненко В.И., Власов В.Н. Выбор рационального способа десульфурации металла, выплавленного одношлаковым процессом // Шестая Всесоюзная конференция по современным проблемам электрометаллургии стали: Тезисы докладов. - Челябинск, 1987. С.60.