

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

На правах рукописи

РУДЕНКО Александр Леонидович

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ОСНОВ ПРОЦЕССА ВНЕШНЕЧНОГО РАФИНИРОВАНИЯ
ЧУГУНА СОДОСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

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

Днепропетровск 1995

АВ 32.714



00755625 (U)

Робота виконана в Інституті чорної металургії НАН України.

Научний керівитель
доктор технічних наук, професор

Э.В.Приходько

Официальные оппоненты:

доктор технічних наук, професор

А.В.Рабинович

доктор технічних наук, професор

А.Г.Чернятевич

Ведущее предприятие:


Укршипромез /г. Днепропетровск/

Защита диссертации состоится "15" сентября 1995 г.
в 12 часов на заседании специализированного совета К.03.09.01
в Институте черной металлургии АН Украины по адресу: 320050,
г. Днепропетровск, ГСН, пл. Академика Стародубова, 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
черной металлургии АН Украины.

Автореферат разослан "04" августа 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук

 Г.В.Левченко

Додано до друку 24 жовтня 1995 г. Зек. № 408. Тираж 100 экз.
ИФМ, 320050, г. Днепропетровск, пл. Акад.Стародубова, 1

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Дальнейшее развитие черной металлургии в Украине связано с повышением качества выплавляемого металла, со снижением металлоемкости изделий, производимых из чугуна и стали. Свойства и структура металла преимущественно определяется его составом в особенности содержанием вредных примесей. В последние десятилетия требования к качеству черных металлов возросли настолько, что их можно обеспечить лишь при значительном снижении концентраций таких примесей как сера и фосфор: в чугунах до 0,015–0,020%, а в сталях до нескольких тысячных долей процента. Решение этой задачи в мировой практике связано с использованием внепечной обработки металла магнем, известью, содой и карбидом кальция. Однако сравнительно высокая стоимость этих реагентов снижает технико-экономические показатели процессов и обуславливает актуальность решения вопросов, связанных с использованием более дешевых реагентов, в частности, содосодержащих отходов. Внедрение таких реагентов требует более глубокого теоретического анализа процессов, протекающих в системе металл-содосодержащий шлак и всестороннего исследования технологических основ комплексного рафинирования в промышленных условиях.

Цель работы. Исследовать закономерности протекания обменных физико-химических процессов в системе "металл-натрийсодержащий шлак-газ", а также разработать основные технологические решения применительно к условиям внепечного рафинирования чугуна (обескремживание, дефосфорация и десульфурация).

Научная новизна. Разработан оригинальный метод термодинамического анализа реакций, протекающих при взаимодействии компонентов железосуглеродистого расплава с содосодержащими флюсами.

На базе теории направленной химической связи с высокой степенью достоверности систематизированы имеющиеся в литературе данные об активностях компонентов оксидных расплавов. Они обобщены в форме, удобной для решения задач, связанных с оценкой достоверности и последующем прогнозировании численных значений парциальных и интегральных свойств оксидных расплавов.

Создана математическая модель расчета равновесного состава металла и шлака в процессе их взаимодействия. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными при описании процесса рафинирования чугуна реагентами на основе

известности.

На основе теории термической диссоциации химических соединений предложены термодинамические модели, описывающие процесс испарения карбоната натрия и летучих компонентов шлаков на основе Na_2O-SiO_2 и $Na_2O-P_2O_5$. Расчетным путем определены составы газовой фазы над расплавами данного типа.

Предложен метод приближенного расчета энтальпий образования кислородсодержащих солей щелочных металлов, находящихся в различном агрегатном состоянии. С использованием предложенного метода определены отсутствующие в литературе значения энтальпий образования 36 кислородсодержащих солей щелочных металлов.

Экспериментально подтвержден вывод о высокой рафинирующей способности по отношению к сере и фосфору шлака с высоким содержанием сульфата натрия.

Практическая ценность. Разработаны технологические параметры процесса рафинирования (обескремнивание, десульфурация и дефосфорация) чугуна. На их основании Укрдипромезом выполнена предпроектная проработка комплекса по внепечному рафинированию чугуна производительностью 3,1 млн. т металла в год применительно к условиям конвертерного цеха меткомбината "Азовсталь". Разработанный комплекс включает в себя подготовку реагентов и переработку содосодержащего шлака с целью повторного его использования. Экономия эксплуатационных затрат от промышленной реализации составит 7,7 млн. руб./год (в ценах 1991 года). Окупаемость капитальных вложений на создание комплекса составит 1,9 года.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на 3 Всесоюзных конференциях и двух международных конгрессах.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 10 работ, в числе которых 1 авторское свидетельство на изобретение.

Объем работы. Работа состоит из введения, семи глав, выводов, библиографического списка из 109 наименований, содержит 133 страницы машинописного текста, 39 рисунков, 25 таблиц, 1 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Основные направления развития процессов
внепечного рафинирования чугуна

Уменьшение содержания серы и фосфора в чугуне до проведения конвертерного процесса позволяет значительно уменьшить расходы при производстве чистой стали. В научном и практическом плане можно считать решенным вопрос, связанный с внепечной десульфурацией чугуна. Разработка процесса комплексной обработки чугуна (обескремнивание, десульфурация и дефосфорация) остается актуальной проблемой для отечественных металлургов.

В результате анализа существующих способов внепечного удаления серы и фосфора из чугуна определено, что в настоящее время имеется два варианта процессов рафинирования. Первый вариант заключается в обработке чугуна известью с кислородсодержащими добавками, второй - в применении реагента, основу которого составляет сода. Сравнение эффективности процессов рафинирования указанными реагентами показало, что при использовании содосодержащих шлаков выше степень десульфурации, но ниже - обезуглероживания и примерно одинаковая, по сравнению с известковыми шлаками степень дефосфорации. В то же время чистый содосодержащий реагент оказывается более дорогим, вызывает повышенный износ огнеупорной футеровки, создает дополнительные проблемы с защитой окружающей среды, требует специальных мер по утилизации отработанных шлаков. Постатейный анализ затрат на процесс рафинирования содой показал, что примерно 75% от общих затрат на обработку чугуна, полученного из руды со средним содержанием фосфора, составляет стоимость реагента. Следовательно, применение не чистой соды, а дешевых содосодержащих продуктов позволит значительно снизить общие затраты на обработку.

Поэтому задачей диссертационной работы явились исследования физико-химических взаимодействий в системе "металл-содосодержащий шлак - газ", а также предпроектная проработка комплекса по внепечному рафинированию чугуна дешевыми содосодержащими материалами, включающего в себя подготовку реагентов и переработку содосодержащего шлака с целью его повторного использования.

2. Термодинамический анализ реакций, протекающих при взаимодействии компонентов чугуна с содосодержащими флюсами

Для оценки механизма взаимодействия между металлом и шлаком разработан метод, позволяющий при минимуме качественной экспериментальной информации определять долевое участие независимых параллельных реакций в установлении равновесия в системе. В основе метода лежит параметр (\mathcal{R}), называемый координатой реакции и характеризующий степень полноты ее протекания.

Превращение в любой многокомпонентной системе можно представить как систему независимых химических реакций:

$$\left. \begin{aligned} \nu_1^i A_1^i + \nu_2^i A_2^i + \dots + \nu_k^i A_k^i &= \nu_{k+1}^i A_{k+1}^i + \dots + \nu_l^i A_l^i \\ \nu_1^p A_1^p + \nu_2^p A_2^p + \dots + \nu_k^p A_k^p &= \nu_{k+1}^p A_{k+1}^p + \dots + \nu_l^p A_l^p \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где A_i - реагенты и продукты реакции; ν - стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов и отрицательные для реагентов); ρ - количество независимых химических реакций.

Обозначив через dn_i изменение числа молей вещества A_i ; в результате реакций получим, что все изменения dn_i связаны следующим соотношением:

$$\left. \begin{aligned} dn_1/\nu_1 &= dn_2/\nu_2 = \dots = dn_l/\nu_l = d\mathcal{R} \\ \text{или} \\ \Delta n_1/\nu_1 &= \Delta n_2/\nu_2 = \dots = \Delta n_l/\nu_l = \mathcal{R} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

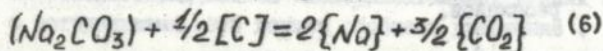
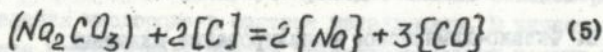
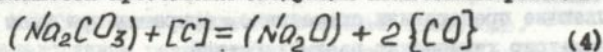
Для систем параллельно протекающих реакций, у которых не известен механизм взаимодействия и концентрация продуктов в исходном состоянии равна нулю, использование параметра \mathcal{R} неприемлемо, поскольку заранее неизвестно, какие из возможных продуктов реакций будут образовываться. В данном случае для устранения этого затруднения нами предложено использовать параметр η , который, например, для системы, состоящей из двух уравнений, будет иметь вид:

$$\eta_1 = \mathcal{R}_1 / (\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2); \quad \eta_2 = \mathcal{R}_2 / (\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2) \quad (3)$$

Параметр η характеризует вклад каждой реакции в установление равновесия в системе, а знак его показывает направление

любой из рассматриваемых реакций. В конкретном случае, когда концентрация продуктов взаимодействия равна нулю, отрицательное значение η свидетельствует о том, что данная реакция в прямом направлении идти не может и, следовательно, предполагаемые в процессе ее протекания продукты не образуются.

При анализе взаимодействия соды с углеродом металла исходя из возможности протекания следующих химических реакций:



Базирясь на экспериментальных данных о наличии паров натрия в газовой фазе при взаимодействии соды с углеродом приняли, что для достижения равновесия системы реакция (5) протекает в прямом направлении и вклад ее в установление равновесия в системе априори равен единице ($\eta_5 = 1$).

В результате совместного решения уравнений (4-6) при 1300°C, определили равновесный состав газовой фазы.

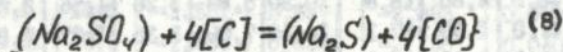
Исходя из пропорциональности объемов газообразных продуктов и их парциальных давлений, получили:

$$\frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{CO}}} = \frac{2 \cdot 1 + 2\eta_6}{2\eta_4 + 3 \cdot 1}; \quad \frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{2 \cdot 1 + 2\eta_6}{3/2 \eta_6} \quad (7)$$

В результате решения системы уравнений (7) величины η_i приняли следующие значения: $\eta_4 = -1,5$; $\eta_5 = 1,0$; $\eta_6 = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Исходя из вышесказанного, а также учитывая тот очевидный факт, что при высоких температурах содержание CO_2 в газовой фазе, равновесной с углеродом незначительно, в системе (4-6) протекает только одна реакция (5).

Используя аналогичный подход, изучили механизм взаимодействия сульфата натрия с углеродом. Было рассмотрено девять уравнений химических реакций. Учитывалась возможность образования оксида и сульфида натрия, паров натрия и серосодержащих газов: SO_2 , COS , CS_2 и S_2 . Расчет показал, что взаимодействие сульфата натрия с углеродом осуществляется по уравнению:



Остальные реакции для достижения равновесия системы должны протекать в обратном направлении. Преимущественное образование сульфида, а не оксида натрия связано с более высоким сродством натрия к сере, чем к кислороду.

Процессы окисления фосфора и серы металлы содой и сульфатом натрия из-за образования во время их протекания поликомпонентной шлаковой фазы являются достаточно сложными. Поэтому реакции их окисляющие представили схематично, опираясь при этом лишь на стехиометрию химических взаимодействий.

3. Физико-химическое моделирование шлаковых расплавов.

По мере накопления сведений об основных термодинамических функциях расплавов (энергиях смешения, активностях, коэффициентах активности компонентов и т.п.) при разных методах их определения становится все более очевидной необходимость получения для систематизации подобных данных независимой информации о параметрах межкомпонентного взаимодействия. Для получения такой информации Приходько Э.В. разработана физико-химическая модель структуры металлургических расплавов на базе теории направленной химической связи (ТНКС). Согласно развиваемым в этой концепции представлениям, индивидуальность поведения каждого компонента среды должна определяться сочетанием двух групп факторов: состоянием данного компонента в системе конкретного состава и состоянием среды.

Основываясь на литературных данных по распределению кислорода в конвертерных шлаках, в данной работе исследовано влияние среды на активность отдельных компонентов (табл. I).

Таблица I

Состав шлака, его химический эквивалент и активность кислорода

Состав	Содержание, %							$-\Delta e_e$	a_o на FeO
	CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅		
1	52,0	4,20	24,3	4,29	3,95	2,90	0,90	2,337	0,0428
2	55,8	2,18	19,6	8,13	4,86	5,12	1,40	2,552	0,0535
3	48,8	2,80	18,8	10,30	5,83	3,26	1,56	2,706	0,0600
4	41,8	1,00	17,1	14,30	7,00	3,35	1,27	2,837	0,0698
5	49,8	1,00	18,0	10,40	11,60	5,45	1,33	2,973	0,0710
6	46,5	3,59	15,2	17,80	8,58	4,38	1,24	3,107	0,0777

В качестве характеристики среды использовали химический эквивалент шлака (ΔE).

Следует отметить, что при расчете ΔE ионы железа, как и другие катионы, рассматриваются как статистически равномерно распределенные по анионным междоузлиям. При этом их заряды не постулируются, а вычисляются как переменные величины, зависящие от расстояния между ними и окружающими ионами кислорода.

К аналогичным результатам приводит анализ закономерностей распределения кислорода в системе металл-шлак. В качестве объекта анализа использовали массив экспериментальных данных из работ Чипмана с сотрудниками. Эти данные обобщает уравнение ($M=0,82$).

$$A_0 = 1,25\rho - 0,297\Delta E + 0,93Z_0 + 4,2 \cdot 10^{-4}t - 0,247 \quad (9)$$

где ρ - показатель стехиометрии, представляющий собой соотношение числа катионов к числу анионов в единице массн шлака;

ΔE - химический эквивалент шлака; Z_0 - эффективный заряд иона кислорода; t - температура, °C.

Обобщение по аналогичной схеме результатов семи работ различных авторов по определению активности кремнезема в 54 расплавах системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ приводит к уравнению:

$$A_{SiO_2} = 3,97 - 2,04\Delta E + 3,45\rho + 4,59Z_{Si} \quad (10)$$

где A_{SiO_2} - активность кремнезема в шлаке; Z_{Si} - эффективный заряд иона кремния; $r = 0,93$. Состав и модельные параметры структуры рассмотренных расплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав и модельные параметры структуры расплавов

Состав шлака, %			Модельные параметры			A_{SiO_2}
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	$\Delta E, e$	ρ	Z_{Si}, e	
32,4	67,6	0	-2,836	0,602	-2,381	1,000/0,910
37,0	67,0	0	-2,602	0,620	-2,338	0,690/0,740
32,2	55,4	12,4	-2,432	0,625	-2,285	0,580/0,600
45,0	50,0	5,0	-2,034	0,663	-2,209	0,250/0,270
50,0	45,0	5,0	-1,776	0,686	-2,144	0,150/0,120
50,0	40,0	10,0	-1,531	0,697	-2,083	0,090/0,066
46,1	43,9	10,0	-1,855	0,634	-2,155	0,040/0,055

Примечание: В числителе - экспериментальные значения, в знаменателе - рассчитанные по формуле (10).

Сопоставление с величиной Z_{Si} значений Q_{SiO_2} в расплавах систем $CaO-SiO_2$, $FeO-SiO_2$, $SiO_2-Al_2O_3-CaO$, $SiO_2-MgO-Al_2O_3$, $SiO_2-MnO-TiO_2$ и $SiO_2-MnO-ZrO_2$ показало, что колеблется значений Q_{SiO_2} в координатах $Q_{SiO_2} = f(Z_{Si})$ связана с системным влиянием параметров ρ и ΔE . Это влияние объясняется тем, что с увеличением ρ , в частности, повышается концентрация катионов в структуре расплава, жесткости сочленения между полиэдрами анионного каркаса и прочность связей $Si-O$ ослабляется. Как правило, при этом уменьшается вязкость и увеличивается электропроводность расплава. С учетом вышеизложенного — высокая точность ($r = 0,94$) аппроксимации опытных данных для перечисленных выше систем уравнением

$$Q_{SiO_2} = 7,61 - 0,96 Z_{Si} - 13,80\rho \quad (II)$$

представляется достаточно логичной.

Наличие связей между коэффициентами активности и сочетанием модельных параметров можно использовать для прогноза активностей и реализации на этой основе потенциальных возможностей термодинамической теории шлаковых расплавов, а также для углубления представлений и совершенствования математического аппарата физико-химической модели структуры оксидных расплавов. Оба эти аспекта не являются альтернативными с точки зрения достижения отдельных конкретных целей. Так, например, обработка экспериментальных данных, об энергии смещения (ΔG_{cm}) расплавов рассмотренных при выводе уравнения (II) систем при различных температурах, а также расплавов $CaO-Al_2O_3$ и $CaO-B_2O_3$ позволяет получить уравнение

$$-\Delta G_{cm} = 755,6 + 143,0\rho + 25,4\Delta E - 0,377t \quad (I2)$$

для которого $r = 0,92$.

Подобные расчеты можно использовать для прогнозирования интегральных и парциальных термодинамических параметров и поведения отдельных компонентов в многокомпонентных оксидных расплавах; структура которых трактуется в виде анионного каркаса, часть октаэдрических и тетраэдрических междоузлий которого занята катионами. В то же время проведенные исследования показали, что структура расплавов на основе скандия патрия не соответствует такой модели, что не позволяет на данном этапе с ее помощью в полном объеме решить задачи, поставленные в диссертационной работе.

Таким образом в связи с вышеизложенным, определились два возможных пути решения поставленной задачи. Первый — заключается в дальнейшей разработке и усовершенствовании физико-химической модели с учетом специфики структуры расплавов с высокой концентрацией оксида натрия и роли газовой фазы при использовании шлага данного типа. Второй — в комплексе использования методов и подходов термодинамики.

4. Термодинамическая модель, описывающая взаимодействие металлического и шлакового расплава.

Для описания равновесия в системе "металл-шлак" использовали уравнения независимых химических реакций, протекающих между металлом и шлаком. В качестве независимых реакций выбрали такие, которые содержат один общий реагент — FeO . Избранный подход позволяет учесть взаимное влияние рассматриваемых примесей, поскольку равновесная концентрация этого компонента будет единой для всех реакций.

Предложенная модель включает константы равновесия независимых реакций и уравнения материального баланса компонентов. Константы равновесия реакций представили в следующем виде:

$$K_p = \beta_{Zi} \frac{(Zi \cdot D_m)^{1/2} [Fe]}{(FeO) [Zi]^{n/2}}, \quad (13)$$

где β_{Zi} — коэффициент, включающий коэффициенты активностей соответствующих компонентов (γ_i) и коэффициент пересчета молярных долей в массовые проценты.

Модель использовали для расчета равновесного состава металла и шлага, полученного в процессе рафинирования солистыми или известково-железистыми шлаками.

При составлении программы использовали ряд допущений. Учитывая кинетические торможения реакции окисления углерода приняли, что его содержание изменяется лишь в соответствии с изменением массы чугуна. Для реакции окисления серы использовали следующие соотношение равновесных концентраций:

$$K_S = \frac{[S]}{(FeO)(S)} = 0,0025 \quad (14)$$

Выполнено сравнение промышленных и расчетных результатов,

полученных с использованием предложенной модели при описании процесса внепечного рафинирования чугуна. Технология процесса предусматривала подачу железистого песчаника на желоб доменной печи для удаления кремния и продувку металла окислительными смесями на основе известки с целью дефосфорации и десульфурации. Исходный состав чугуна был следующий: 0,50% Si; 0,12% P; 0,25% S и 0,30% Mn. Содержание кремния было снижено до 0,150% (0,208%). Конечное содержание фосфора составило 0,015% (0,016%), серы 0,005% (0,008%). В скобках приведены расчетные данные.

Предложенная термодинамическая модель удовлетворительно описывает промышленные результаты.

Изучение равновесия "металл-содосодержащий шлак", осуществляемое в предположении, что образующиеся шлаки представляют собой совершенные ионные растворы (СИР), показало, неудовлетворительное соответствие расчетных данных экспериментальным. В этой модели, как и в модели на основе ТНХС, не учитываются имеющие существенное значение вопросы испарения компонентов натрийсодержащих шлаков. Поэтому в дальнейших исследованиях большое внимание было уделено вопросам термической диссоциации компонентов шлаков данного типа.

5. Термодинамический анализ процессов испарения натрийсодержащих флюсов и шлаков

Отличительной особенностью, характеризующей использование Na_2O -содержащих реагентов, является испарение как компонентов исходных флюсов, так и компонентов образующихся шлаков.

Экспериментальное исследование изменения массы образца чистого карбоната натрия при его нагревании было выполнено на дериватографе ОД-102. Установлено, что при нагреве образца со скоростью 12 град/мин до температуры 1450°C суммарная потеря веса составила примерно 18% от исходного. С ростом температуры процесс активизировался, что обусловлено термической диссоциацией карбоната натрия.

Принципиально возможны два вида диссоциации химических соединений: конденсатная, в результате которой проявляется новая фаза в конденсированном состоянии, и газообразная, характеризующаяся образованием только газообразных компонентов.

Для определения вида термической диссоциации карбоната натрия, а также определения состава газовой фазы над жидкой содой была разработана математическая модель, включающая уравнения констант равновесия реакций в газовой фазе и уравнения материального баланса, связанные со стехиометрией исходного карбоната.

Основываясь на теориях термической диссоциации соединений, развитых в работах К. Ликова И.С., определили состав газовой фазы, равновесной с образующимися в процессе рафинирования металла Na_2O -содержащими шлаками. В качестве базовых выбрали системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (% Na_2O = 20+40; температура 1300°C и 1400°C) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (% Na_2O = 30+50; температура 1300°C).

Основными компонентами газовой фазы над шлаком $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 1300°C являются Na и O_2 . Их концентрации (% объем.) в газовой фазе в изученном интервале составов шлака остается неизменной. Для натрия она составляет 66,66%. Содержание кислорода с ростом основности флюса меняется от 33,17% до 33,28%. Указанные закономерности сохраняются и при температуре 1400°C.

Над системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ при 40% Na_2O значения парциального давления кислорода или что также - окислительного потенциала флюса проходят через минимум. При меньшем содержании Na_2O основными компонентами газовой фазы являются PO_2 и O_2 , с увеличением концентрации оксида натрия - Na и O_2 . Полученная закономерность свидетельствует о том, что традиционная трактовка окислительной способности шлаков требует пересмотра.

В результате сравнения систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{O} > 40\%$) при равной концентрации основного оксида отмечены более высокие значения парциальных давлений O_2 и Na над кремнеземсодержащим шлаком. В обоих случаях объемная концентрация оксида натрия в газовой фазе превышает таковую в расплаве. Это приводит к обеднению расплава щелочным оксидом. Наблюдающийся сдвиг влечет за собой уменьшение основности и, как следствие, возможность развития в ходе рафинирования металла или выдержки системы "металл-шлак" нежелательных процессов ресульфурации и рефосфорации. В реальных условиях развитие указанных процессов может определяться кинетическими факторами.

Расчетным путем определили влияние приадов до 10% оксидов CaO , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 и B_2O_3 на парциальные давления

натрия и кислорода, равновесные со шлаковыми системами Na_2O-SiO_2 и $Na_2O-P_2O_5$. Установлено, что три первых присадки повышают парциальное давление кислорода и натрия в газовой фазе над шлаком. Этот эффект возрастает в ряду: $CaO < Al_2O_3 < SiO_2$. Присадка B_2O_3 приводит к снижению P_{Na} и P_{O_2} . Влияния $P_{Fe_2O_3}$ обнаружено не было.

Термодинамические данные об образовании газообразного карбоната натрия

При разработке модели процесса термической диссоциации карбоната натрия определили отсутствующие в литературе термодинамические данные образования газообразной соды. Для определения энтальпии образования $Na_2CO_3(g)$ разработали метод приближенного расчета. При этом исходили из того, что любую кислородсодержащую соль щелочного металла можно представить в виде сложного оксида $xMe_2O \cdot yEnOm$, где Me_2O - щелочный оксид, а $EnOm$ - кислотный оксид. Расчет энтальпии образования такого типа соединений осуществляли суммируя теплоты образования простых оксидов с учетом поправки на теплоту реакции их взаимодействия, в основе определения которой лежит принцип сравнительного расчета.

Проверку метода осуществляли для соединений находящихся в газообразном, жидком и кристаллическом состоянии. В табл. 3 приведены данные о количестве и агрегатном состоянии рассмотренных соединений, а также среднеквадратическая погрешность предложенного и классического варианта метода сравнительного расчета, которому в литературе отдают наибольшее предпочтение. Используя разработанный метод, определили отсутствующие в справочной литературе величины энтальпии образования 36 соединений рассматриваемого типа.

Значение теплоты образования газообразной соды составило:

$$\Delta H_{обр}^\circ Na_2CO_3^r = -744,17 \pm 24,64 \text{ кДж/моль} \quad /18/$$

Для расчета $S_{Na_2CO_3^r}^\circ$ статистической обработкой данных о величинах шестнадцати энтропий образования газообразных соединений получено уравнение:

$$S_{298}^\circ = 64,348 \lg M - 55,901 \quad /19/$$

$$r = 0,78; \quad n = 6$$

где M - молекулярная масса соединений; n - количество атомов в молекуле.

Все используемые для расчета газообразные соединения содержат атом щелочного металла. Учитывая среднеквадратическую погрешность расчетных значений, получили следующую величину энтропии образования газообразного карбоната натрия:

$$S_{Na_2CO_3}^0 = 311,37 \pm 19,71 \text{ (Дж/моль} \cdot \text{К)} \quad (20)$$

Таблица 3

Агрегатное состояние и количество рассмотренных соединений; среднеквадратичная погрешность расчетных методов

Агрегатное состояние (количество рассмотренных соединений)	Среднеквадратичная погрешность (%)	
	предлагаемый метод	классический вариант метода сравнительного расчета
Кристаллическое (83)	$\pm 0,77$	$\pm 2,49$
Жидкое (37)	$\pm 0,59$	$\pm 2,05$
Газообразное (21)	$\pm 3,31$	$\pm 4,66$

6. Исследование процессов и опробование технологии внепечного рафинирования чугуна.

Лабораторные исследования проводились в печи Таммана и индукционной печи с использованием в основном содосодержащих реагентов в тиглях из различных материалов. Выявлено, что в графитовых тиглях из-за взаимодействия активного углерода футеровки с натрийсодержащими добавками окислительный потенциал на границе шлак-металл понижается, способствуя уменьшению рафинирующей способности реагентов. На основании сравнительных экспериментов установлено преимущество соды вместо соды. В процессах с участием содосодержащих реагентов обнаружен обратный

переход из шлака в металл вредных примесей, особенно фосфора, который связан с испарением оксида натрия и понижением его активности в шлаке по ходу рафинирования. Замедлить испарение оксида натрия и затормозить рефосфорацию позволяет увеличение вязкости шлакового расплава за счет ввода в него извести и понижения температуры процесса. Снижение температуры одновременно способствует росту термодинамической возможности окисления фосфора. Интенсивное обезфосфоривание металла происходит при низких концентрациях кремния. Поэтому промышленные исследования проводились в два этапа. На первом этапе осуществлялась десилицирование чугуна. Из полученного металла на втором этапе удалялся фосфор и сера.

Исследование процесса обескремнивания чугуна осуществляли в чугуновозных ковшах на металлургическом комбинате "Азовсталь" дозируемой подачей на поверхность чугуна обескремнивающих реагентов или инжестированием их в объем расплава. В качестве реагентов использовали просушенную окалину и содоплав.

Процесс поверхностной обработки чугуна окалиной сопровождался образованием относительно крупных кусков застывшего шлака. Поэтому степень окисления кремния ω_{Si} оказалась невысокой - 4,4%, а удельный расход реагента для удаления 0,1% примесей φ' был значителен - 14,9 кг/ (т · 0,1% Э).

Вдувание окалины азотом внутрь чугуна способствовало снижению φ' в два раза и росту степени окисления кремния ω_{Si} в 3,6 раза по сравнению с дачей ее на поверхность чугуна.

Применение содоплава вместо окалины привело к уменьшению φ' в 2,6 раза. Это связано с ускорением массообменных процессов из-за высокой текучести содоплавного шлака, соизмеримой с текучестью чугуна, на которые дополнительно повлиял барботаж, обусловленный выделением монооксида углерода.

Изменение начальной концентрации кремния от 1,1% до 0,65% в чугуне мало сказалось на снижении его содержания при обработке содоплавом, но привело к росту изменения концентрации фосфора $\Delta\%P$ в 3 раза. Особенно успешно развивалась дефосфорация чугуна при содержании в нем кремния менее 0,2%.

Использование для инжестии окислительного газа кислорода ускоряет рафинировочные процессы. Ввод окалины внутрь чугуна увеличили $\Delta\%Si$ в 6 раз.

Установлено, что десульфуризирующая способность содоплава значительно выше, чем окалины. При поверхностном вводе окалины наблюдается незначительная десульфурация $\omega_S = 4,8\%$, а обработка содоплавом обеспечивает степень десульфурации на $\sim 70\%$. При этом коэффициент распределения серы L_S увеличился от 3,3 до 720. Двухчасовая выдержка чугуна, содержащего $0,006 \pm 0,009\% S$, под содоплавным шлаком с высокой концентрацией серы ($4,7 \pm 5,8\%$) не приводит к ресульфурации металла. Это объясняется высокой сульфидной емкостью NO_2O -содержащих шлаков, состав которых мало меняется в результате подавления процессов испарения летучих компонентов из-за быстрого образования поверхностной корочки на рафинировочном шлаке.

Исследование процессов дефосфорации и десульфурации (второй этап) осуществляли на комбинате "Азовсталь" в чугуновозных ковшах при обработке чугуна инжектированием гранулированной соды; а также путем слива предварительно обескремненного чугуна в ковш с твердым содоплавом или исходного чугуна в заливочный ковш с содой в различных агрегатных состояниях.

Расплавление соды оказало благоприятное влияние на эффективность обработки. Удельный расход соды для удаления $0,1\%$ примесей уменьшился в 2,1 раза. Инъекция соды, как и окалины, положительно сказалась на процессах рафинирования чугуна; при этом величина q' уменьшилась.

На основании анализа результатов экспериментов с применением соды и содоплава определено, что оба реагента обладают близкими значениями рафинирующей способности.

Исследовано также влияние основности образовавшихся шлаков на распределение серы между шлаком и металлом. Увеличение ее от 0,3 до $\sim 2,1$ резко ускорило процесс десульфурации, коэффициент распределения серы L_S вырос от 1,6 до ~ 770 .

На Коммунарском металлургическом комбинате нами была опробована технология одноэтапного комплексного рафинирования чугуна содосодержащими реагентами (сода, содоплав и их смеси). Чугун выпускался из доменной печи в ковш с рафинировочными материалами.

В первой серии экспериментов было обработано чистым содоплавом 1720 тонн чугуна в 50 ковшах. Во второй серии в качестве реагента использовалась смесь из 75 % содоплава и 25% порошковой соды, которой обработано 4416 тонн чугуна в 120 ковшах.

Степени удаления фосфора и серы составили 13,9% и 64,5%, соответственно. Удельный расход соды для удаления 0,1% примеси достаточно низкий и равен 5,54 кг/(т · 0,1% S). Добавка к соде железной руды повысила окислительный потенциал системы, что привело к увеличению степени обескремнивания от 30,7 до 34,4% и росту степени обесфосфоривания (от 13,9 % до 19,2 %). Но вследствие падения активности оксида натрия в образовавшемся шлаке уменьшается степень удаления серы от 64,5 до 52,7 %.

Установлено, что при замене соды содоплавом увеличивается окислительная способность и уменьшается основность шлака, что благоприятствует окислению кремния, марганца, но затрудняет десульфурацию металла. Сопутствующие изменения физико-химических свойств шлака оказывают двойное влияние на поведение фосфора. С одной стороны, рост окислительного потенциала системы способствует окислению фосфора, с другой стороны, падение основности шлака, увеличивая активность оксида фосфора, затрудняет его образование.

При проведении промышленных исследований выполнены замеры количества и состава пылегазовых выбросов из ковша в процессе обработки чугуна, а также осуществлены замеры температуры пылегазового потока. На основании полученных данных рекомендован "мокрый способ" очистки газовой смеси.

В лабораторных условиях опробована возможность нейтрализации содосодержащих шлаков. Предложена технологическая схема их переработки.

На основании результатов исследований, выполненных в лабораторных и промышленных условиях, определены исходные данные на выполнение предпроектной проработки комплекса по внешнему рафинированию чугуна, включающего подготовку реагентов и переработку содосодержащего шлака. Базируясь на этих данных УкрГипрометом выполнена предпроектная проработка комплекса производительностью 3,1 млн.т чугуна в год применительно к условиям конвертерного цеха меткомбината "Азовсталь".

Технико-экономический расчет показал, что экономия эксплуатационных затрат от промышленной реализации данного мероприятия составит 7,7 млн.руб/год (в ценах 1991 года).

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа литературных данных установлено, что перспективным направлением получения низких концентраций серы и фосфора в стали является выпечная обработка чугуна, обеспечивающая обескремнивание, десульфурацию и дефосфорацию, экспериментально определена высокая эффективность процесса рафинирования чугуна содосодержащими реагентами. Показано, что использование взамен чистой соды дешевых содосодержащих продуктов позволяет значительно снизить общие расходы на обработку.

2. Разработан оригинальный метод определения долевого участия независимых параллельных химических реакций в установлении равновесия гетерогенных системах. На основе предложенного метода выполнен термодинамический анализ реакций, протекающих при взаимодействии компонентов железуглеродистого расплава с содосодержащими шлаками. Показано, что процесс окисления углерода металла содой сопровождается испарением натрия. При использовании сульфата натрия происходит переход серы сульфата в сульфидную форму.

3. Базируясь на теории направленной химической связи с высокой степенью достоверности систематизированы имеющиеся данные об активностях компонентов шлака. Они обобщены в форме, удобной для решения задач, связанных с оценкой достоверности и последующим прогнозированием численных значений парциальных и интегральных термодинамических свойств оксидных расплавов.

4. Разработана модель для расчета равновесного состава металла и шлака в ковше. Ее использование позволяет оценить результаты взаимодействий в такого рода системах при полном отсутствии экспериментальных данных.

Расчеты по разработанной программе с использованием теории совершенных ионных растворов (ТСИР) не дали удовлетворительного согласования с экспериментальными данными для натрийсодержащих шлаков. Это показало неприемлемость ТСИР для описания свойств шлаковых расплавов с высоким содержанием летучих компонентов.

5. На основании теории термической диссоциации химических соединений разработаны термодинамические модели, описывающие процессы испарения летучих компонентов шлагов. Расчетным путем определены составы газовой фазы над жидкими расплавами натрийсодержащих шлагов. Установлено, что объемная концентрация кислорода натрия в газовой фазе как правило превышает таковую в расплаве, что приводит к обеднению расплава щелочным оксидом и, как следствие, к уменьшению его основности.

6. Разработан метод приближенного расчета энтальпии образования кислородсодержащих солей щелочных металлов. Статистической обработкой получено уравнение для расчета энтропии образования газообразных соединений с общим количеством атомов равным шести. Определены отсутствующие в литературе значения энтальпий образования 36 кислородсодержащих солей щелочных металлов. С учетом среднеквадратической погрешности получены следующие термодинамические характеристики образования газообразного карбоната натрия:

$$\Delta H_{\text{кр}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 = -744,17 \pm 24,64 \text{ (кДж/моль)}$$

$$S^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 = 311,37 \pm 19,71 \text{ (кДж/моль)}$$

7. В результате проведенных лабораторных исследований показана возможность одновременного удаления серы и фосфора из чугуна с помощью содосодержащих материалов. Установлено преимущество в окислительном рафинировании содоплава по сравнению с содой. Экспериментально обнаружено испарение оксида натрия из образовавшихся шлагов по ходу процесса, понижающее его активность и вызывающее резинтие резульфурации и рефосфорации. Ослабление этих негативных явлений достигается добавками извести, понижением температуры процесса.

При проведении промышленных исследований на металлургическом комбинате "Азовсталь" и Коммунарском металлургическом комбинате установлена возможность двухэтапного глубокого комплексного рафинирования чугуна окальной и содосодержащими материалами с получением металла, содержащего менее 0,02% фосфора и тысячные доли процента серы. Доказано, что инъекцией окальной кислородом в глубь чугуна можно заменить соду для успешного

осуществления окисления кремния, марганца, углерода. Получение чугуна с содержанием кремния ниже $0,2+15\%$ /при начальной концентрации $0,65\% Si$ / обеспечивает удельный расход содоплава q на уровне 35 кг/т . Последующая обработка чугуна, имеющего в своем составе $0,2\% Si$, $0,040\% P$, $0,012\% S$, содоплавом с $q \approx 32 \text{ кг/т}$ способствует получению металла с содержанием $0,018\% P$ и $0,005\% S$.

8. Определены исходные данные для выполнения предпроектной проработки комплекса по внепечному рафинированию чугуна, включающему подготовку реагентов и переработку содоосодержащего шлака. На основании этих данных Укргипрометом выполнена предпроектная проработка комплекса производительностью $3,1 \text{ млн. т}$ чугуна в год применительно к условиям конвертерного цеха меткомбината "Азовсталь".

Технико-экономический расчет показал, что экономия эксплуатационных затрат от промышленной реализации данного мероприятия составит $7,7 \text{ млн. руб/год}$ / в ценах 1991 года/. Окупаемость капитальных вложений на создание комплекса по внепечному рафинированию чугуна составит $1,9$ года, что ниже нормативного срока, составляющего $8,3$ года.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Руденко А.Л. Исследование процесса комплексного рафинирования чугуна синтетическими шлаками, полученными с использованием не утилизируемых отходов. /Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции "Обобщение опыта работы молодых ученых, инженеров и рабочих отрасли по экономии материальных и энергетических ресурсов", Донецк, 1989, с. 19.

2. Особенности процесса внепечной деоксифорации жидкого железоуглеродистого полупродукта /Вергун А.С., Кортеяко В.П., Поляков Б.Ф., Руденко А.Л. и др. // Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции "Непрерывные металлургические процессы "Руда-лом-металлопрокат"/ Свердловск, 1989, с. 62.

3. Приходько Э.В., Руденко А.Л. О связи между эффективными зарядами и активностью компонентов в оксидных расплавах /Тез.докл. VII Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлургических и шлаковых расплавов", Челябинск, 1990, т.3, ч.1, с. 59-61.

4. Приходько Э.В., Руденко А.Л. О влиянии эффективных зарядов компонентов на термодинамические свойства оксидных расплавов. /Изв.вузов ЧМ, 1991, № 6, с. 4-7.

5. Руденко А.Л., Вергун А.С. Расчет равновесия в системе металл-шлак в процессе внепечного рафинирования чугуна /Изв.вузов, ЧМ, 1991, № 12, с. 36.

6. Исследование, разработка основных положений и опытно-промышленное опробование технологии комплексной обработки чугуна реагентами на основе содосодержащих отходов /Вергун А.С., Вяткин Ю.Ф., Руденко А.Л. и др. // Труды I конгресса сталеплавильщиков, Москва, 1992, с. 193-195.

7. Эффективность комплексной обработки чугуна /Зотов В.А., Гулнга Д.В., Вергун А.С., Шевченко А.Ф., Вяткин Ю.Ф., Руденко А.Л. и др. // Сталь, 1993, № 7, с. 16-20.

8. Руденко А.Л., Вергун А.С. Повышение эффективности использования рафинирующей способности флюсов для комплексной обработки железуглеродистых расплавов путем снижения степени испарения компонентов шлака /Труды II конгресса сталеплавильщиков, Москва, 1994, с. 203-204.

9. Изучение процессов испарения натрийсодержащих флюсов и шлаков при комплексной обработке железуглеродистых расплавов /Руденко А.Л., Вергун А.С., Шевченко А.Ф. // Сборник трудов ИЧМ НАН Украины "Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии". Киев, Наукова думка, 1995, с. 38-44.

10. А.с. 1613416. Питатель для сыпучих материалов. /Подопригора Г.Г., Черевик Ю.И., Тарнопольский Б.М., Мальков А.Н., Вергун А.С., Руденко А.Л. и др. Болл. изобр. № 46, 1990 г.

Руденко А.Л. Разработка теоретических и технологических основ процесса внепечного рафинирования чугуна содосодержащими реагентами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных металлов, Институт черной металлургии НАН Украины, Днепропетровск, 1995 г.

Выполнены теоретические исследования взаимодействий, протекающих в системе металл-натрийсодержащий шлак – газ. В лабораторных и промышленных условиях экспериментально изучены процессы внепечного комплексного рафинирования чугуна содосодержащими реагентами. Установлена возможность замены чистой соды дешевыми содосодержащими отходами. Разработана технология и показана экономическая целесообразность реализации комплексного ковшевого рафинирования в промышленных условиях с использованием содошлава.

Ключевые слова: окислитель, термическая диссоциация, натрийсодержащий шлак.

Rudenko A.L. Development of theoretical and practice basis of the processes of external hot metal refinement using sodium-containing reagents.

The dissertation for the degree competition of the candidate of technical sciences on the speciality 05.16.02 – metallurgy of ferrous metals, Iron and Steel Institution of Academy of Sciences of Ukraine, Dnepropetrovsk, 1995.

Some theoretical investigations of interactions taken place in metal – sodium-containing slag – gas system have been performed. Under laboratory and industrial experimental conditions the processes of external (out-of-furnace) hot metal complex refinement using sodium-containing reagents have been studied. The possibility of substitution of pure soda with cheap soda-containing wastes has been proved. The complex ladle refining technology has been developed and its feasibility study has been performed for actual industrial conditions with the use of soda-melt.

Key words: oxidizer, thermal dissociation, sodium-containing slag.

Ключові слова: окислювач, термічна дисоціація, натрієвмістний шлак.

Руденко

AB 32.714

AB 32.714