
ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.18

В. Б. Охотский

Государственная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

ЗАКОН КВАДРАТНОГО КОРНЯ. ПЛАВКА. (к 100-летию закона А. Сивертса и В. И. Явойского)

Проанализированы процессы формирования содержания водорода в стали при плавке в подовых агрегатах и конверторах.

Ключевые слова: водород, сталь, плавка.

Проаналізовано процеси формування вмісту водню в сталі при плавці у подових агрегатах та конверторах.

Ключові слова: водень, сталь, плавка.

The processes of formation of hydrogen content in steel smelting hearth units and converters.

Keywords: hydrogen, steel, smelting.

История и состояние вопроса

Исследуя в начале 1900-х годов растворимость газов в металлах, А. Сивертс (Германия) обнаружил, что она пропорциональна корню квадратному из парциального давления газа, и сформулировал эту зависимость 100 лет тому назад, получившую название «закона Сивертса». В металлургии, как и других технологических науках, в силу сложности процессов в системах, базируясь на фундаментальных науках, описываются преимущественно не законы, а закономерности, и закон Сивертса относится к немногим исключениям.

Так сложилось, что рождение В. И. Явойского (1910-1988 гг.) совпало с открытием данного закона. Работая заведующим кафедрой металлургии стали Киевского политехнического института (1953-1956 гг.), свою первую монографию «Газы в ваннах сталеплавильных печей» (1952 г.) он посвятил вопросам, которые связаны с этим законом, установив впервые, что растворимость водорода в сталеплавильных шлаках также подчиняется закону квадратного корня.

В условиях действия стандартов ISO в мировой практике отечественные металлургические заводы все чаще сталкиваются с необходимостью производить сталь в соответствии с ними, в том числе по содержанию в ней газов, тем более в условиях значительного роста производства в последние годы и с осложнением проблем ее сбыта, особенно на экспорт.

Конечное содержание газов в выплавленной стали зависит от динамики их содержания в ходе плавки. В подовом сталеплавильном агрегате (МП, ЭДП), работающем по беспродувочной технологии, газовую фазу отделяет от металла слой шлака, который не препятствует переходу газов в металл [1]. Если для водорода это можно объяснить тем, что он растворяется в шлаке, то для азота этот механизм исключается, так как окислительные сталеплавильные шлаки по общему мнению не растворяют азот. По-видимому, возможна передача газа из атмосферы агрегата тем каплям металла, которые, пройдя слой шлака на пузырьках, образующихся от окисления углерода, вышли на контакт с атмосферой или, будучи выброшенными из ванны в газовую фазу, или, находясь в шлаке, выходят на контакт благодаря перемешиванию последнего.

Металлошлаковая эмульсия (МШЭ) в беспродувочных процессах содержит капли (К) порядка 10^0 - 10^1 %. При барботаже ванны металла массой M_1 на площадки пода S газом при скорости выгорания углерода V_C в слое шлака $h_{ш}$ возникают ячейки циркуляции размера $h_{ш}$ и при приведенной по площади скорости газа \bar{W} – его движение со скоростью $V_{ш} = k_v (\bar{W} g h_{ш})^{1/3}$ с циклом циркуляции продолжительностью τ_c . После подстановок и преобразований получим

$$\tau_c = (4h_{ш}^{2/3} / k_v g^3) [100M_C S / M_1 V_C U(T / 273)]^{1/3}, \quad (1)$$

где $k_v = 1,67$ [2]; U – объем одного моля газа; g – гравитационное ускорение; M_C – мольная масса углерода, которая имеет порядок величины 10 °С и несколько уменьшается с ростом садки МП.

Газовые пузырьки на входе в слой шлака окружены пленкой металла, которая утоняется в режиме волн ускорения до минимально возможной величины $\delta_{a\min}$ [3] и прорывается в режиме роста волны Тэйлора $\lambda_r = 2\pi(\sigma_{12}/\Delta\rho g)^{1/2}$, где σ_{12} – межфазное натяжение металл-шлак; $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ – разница их плотностей. При плотной упаковке трех мест прорыва на их стенке образуется капля металла следующего размера:

$$d_k = (3\sigma_{12}\delta_{a\min} / \Delta\rho g). \quad (2)$$

Для пузырей газа $D = 5$ - 25 см $d_k = 0,17$ - $0,12$ см, что соответствует фактическим величинам, а продолжительность ее образования составляет

$$\tau_k = (\sigma_{12} / \Delta\rho g^3)^{1/3} \quad (3)$$

и меньше на порядок величины продолжительности всплывания пузыря через слой шлака, что делает маловероятным ее выброс в атмосферу печи.

Продукты сгорания топлива, содержащие пары воды C_{H_2O} (%), движутся вдоль поверхности ванны со скоростью W_r , и пары воды переносятся к поверхности капель с коэффициентом $\beta_{H_2O} = (D_{H_2O} W_r / d_k)^{1/2}$, где D_{H_2O} – коэффициент молекулярной диффузии паров воды, а удельная интенсивность внешнего массообмена составляет $i_{H_2O} = \beta_{H_2O} C_{H_2O} \rho_1$. За время τ_c к капле металла переносится масса $\Delta m_{H_2O} = i_{H_2O} F \tau_c$, где F – площадь поверхности капли, что вызывает изменение содержания в ней водорода на величину ΔH_k , %.

$$\Delta H_k = 3(M_{H_2} / M_{H_2O}) D_{H_2O}^{1/2} W_r^{1/2} C_{H_2O} \rho_1 \tau_c / 2\rho d_k^{3/2}, \quad (4)$$

где M_{H_2} , M_{H_2O} – мольные массы водорода и паров воды; ρ_r – плотность дымовых газов, что обеспечивает скорость поглощения водорода металлом ванны

$$V_a = \Delta H_n m_2 K / \tau_c, \quad (5)$$

где m_2 – доля шлака от массы металла.

При скорости выгорания углерода V_C , интенсивности газообразования I и размере газовых пузырей \bar{D} последние, всплывая со скоростью u через ванну металла приведенной глубины $\bar{h}_1 = M_1 / \rho_1 S$, удаляют водород внешним переносом с коэффициентом $\beta_H = (D_H u / D)^{1/2}$, где D_H – коэффициент молекулярной диффузии водорода в металле с удельной интенсивностью переноса $i_H = \beta_H F H \rho_1 / 100$, где $F = \pi D^2$, за время всплывания пузыря в ванне он удаляет из ванны ΔH_n , % водорода

$$\Delta H_n = 2^{1/4} \pi \bar{h}_1 \rho_1 D_H^{1/2} D^{5/4} H_1 / M_1 g^{1/4}, \quad (6)$$

а общая скорость снижения содержания водорода (%/с) составит

$$V_r = 2^{5/4} 3 V_C U (T / 273) H_1 \rho_1 \bar{h}_1 D_H^{1/2} / 100 M_C g^{1/4} D^{7/4}. \quad (7)$$

Для обычных параметров беспродувочного подового процесса скорость поглощения водорода из атмосферы агрегата V_a (г) составляет 1-2 ppm/с. Скорость удаления водорода пузырями $V_{эп}$ в значительной степени зависит от размера пузырей, который при их отрыве от подины порядка 10^0 см в процессе всплывания растет и на выходе из металла достигает порядка 10^1 см, что, согласно выражению (7), уменьшает их дегидрогенизирующую способность в десятки раз.

Если предположить, что преобладают пузыри, достигшие предела устойчивости против дробления, то из условия, что за время прохождения таким пузырем по своему диаметру не успевает вырасти волна ускорения с минимальной продолжительностью роста, используя соответствующие выражения из работы [3], получим для него уравнение следующего вида:

$$D = 2^{37/9} C_D^{4/9} (\cos \theta)^{8/9} \eta_1^{2/3} / 3^{4/9} \pi^{4/9} \beta_a^{8/9} g^{1/3} \rho_1^{1/9} \rho_n^{4/9}, \quad (8)$$

где $C_D = 1$; $\beta_a = 1$ [3]; $\theta \approx 90^\circ$. Согласно (6) при D по (8) скорость удаления водорода из ванны ничтожно мала, в то время как его поступление по (5) – заметная величина. В этих условиях можно предложить, что система атмосфера подового агрегата-металл будет находиться в равновесии.

Согласно работе [1], в этой системе идет реакция $H_2O \rightarrow 2H + O$. Если предположить, что содержание кислорода в металле [H], ppm

близко к равновесию с углеродом, то для суммарной реакции $H_2O + C \rightarrow 2H + CO$ равновесное с газовой фазой содержание в металле водорода будет $H = (K P_{H_2O} a_c / P_{CO})^{1/2}$. На рис. 1 пунктирными линиями ограничена область экспериментальных данных, обобщающая по К. Н. Иванову [1] различные технологии беспродувочных подовых процессов. Равновесная линия 1 и зависимость I для четырех МП разной садки [4] также входят в эту область. Следовательно, система атмосфера подового агрегата-металл находится в равновесии и все меры по снижению парциального давления паров воды в атмосфере способствуют снижению содержания водорода в металле.

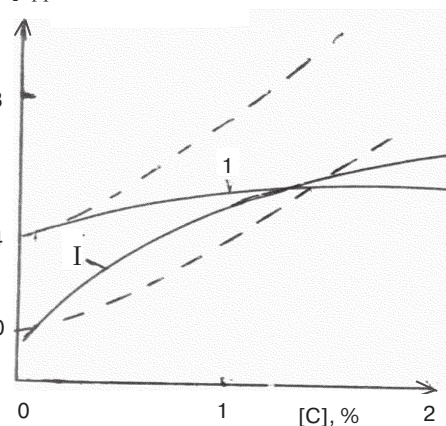


Рис. 1. Сопоставление равновесного и фактических содержаний водорода в металле

Получение и обработка расплавов

В соответствии с составом продуктов горения в МП P_{H_2O} увеличивается в такой последовательности используемых топлив: доменный газ, коксодоменная смесь, генераторный газ, группа природных газов разных месторождений, мазут, распыленный воздухом, коксовый газ, мазут, распыленный паром. В свое время переход с отопления коксодоменной смесью на природный газ увеличил содержание водорода в стали в 1,5 раза [1], тогда как P_{H_2O} выросло в 1,3-1,4 раза. Так как при уменьшении концентрации углерода падает и равновесная с ним концентрация водорода, то использование технологии с науглероживанием металла в ковше представляется целесообразным. В свое время Ю. Н. Борисов, будучи директором ДМК, использовал технологию с глубоким (менее 0,1 % C) передувом конвертерного металла для производства рельсовой стали.

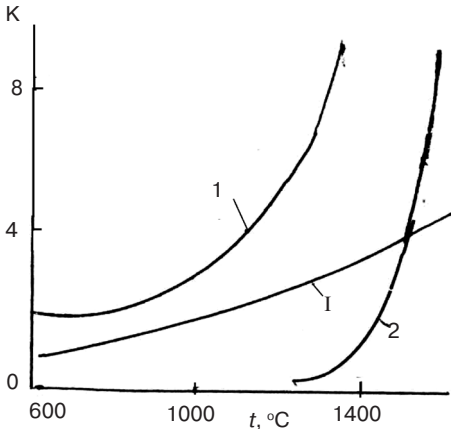


Рис. 2. Сопоставление равновесного и фактических составов газовой фазы в конвертере

В конвертерах источником водорода может быть влага дутья, и поступление водорода в металл обычно описывается реакцией $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$. На рис. 2 константа равновесия обратной реакции $K \equiv P_{CO} P_{H_2O} / P_{CO_2} P_{H_2}$ (линия I) сопоставлена с фактическими данными о составе газовой фазы в томасовском конвертере с парокислородным дутьем [5] (линия 1) и в конвертере донного кислородного дутья по технологии ОВМ [6] (линия 2), причем в первом случае зависимость K дана для температуры газа, а во втором – металла. Пересчитанная на температуру ванны t_b [5] линия 1а (рис. 3) при $t_b < 1400$ °C практически совпадает с равновесной линией I, а при $t_b > 1400$ °C – с линией 2 для ОВМ процесса, но обе значительно отклоняются от равновесия.

В монографии [7] представлены уникальные данные о динамике водорода в ходе бессемеровского, а в [8] – кислородно-конвертерного процесса верхнего дутья.

Предполагая, что парциальное давление паров воды в дутье $P_{H_2O} = 0,01$ и содержание водорода определяется окисленностью металла,

$$[H] = (K P_{H_2O} / a_C)^{1/2}, \quad (9)$$

а, если содержанием в нем углерода,

$$[H] = (K P_{H_2O} a_C / P_{CO})^{1/2}. \quad (10)$$

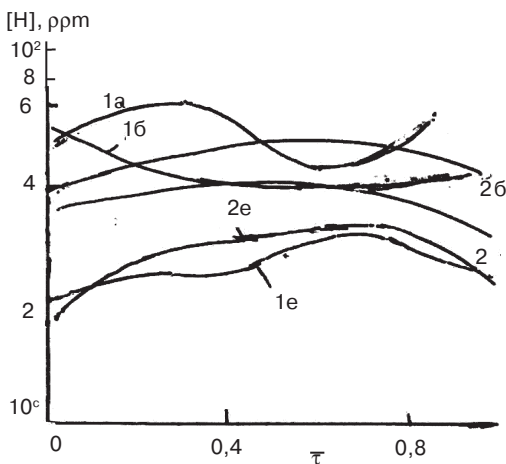


Рис. 3. Динамика равновесного и фактических содержаний водорода в конвертерной ванне

На рис. 3 сопоставлены фактические по работам [7, 8] (линии 1а - 2а) и рассчитанные по выражениям (9) (линии 1б - 2б) и (10) (линии 1в - 2в) данные об измерении содержаний водорода в бессемерованном и КК верхнего дутья процессах, при использовании в качестве времени отношения $\bar{\tau} \equiv \tau / \tau_{\text{прод}}$, где $\tau_{\text{прод}}$ – продолжительность продувки. Очевидно, что расчет по (9) дает результаты, которые ближе к фактическим, чем (10), а имеющиеся

отклонения вызваны упрощением модели, в частности предположением, что источником водорода является только влага дутья.

На 28 т КК верхнего дутья из полости конвертера на 800 мм ниже горловины отбирались пробы отходящих газов, которые анализировались на CO , CO_2 , O_2 и H_2 . Содержание водорода составляло 0-12 % и зависело от продолжительности продувки после окончания первой или второй добавки неметаллической шихты Δt . В первую добавку входили (%) 5 – извести, 2 – известняка и 1,7 – руды, а во вторую, соответственно 1,7 и 1 этих материалов.

На рис. 4 показано влияние добавок на содержание водорода в отходящих газах, которое указывает на значимость неметаллической шихты как источника водорода. С увеличением массы добавки содержание водорода в отходящих газах растет, а с течением времени после добавки – уменьшается. Однако между 2 и 4-й минутами после первой добавки (линия 1) отмечается аномальный рост концентрации водорода, связанный с увеличением скорости выгорания углерода, вызванного действием железной руды в результате ее прогрева и роста реакционной способности, что способствует разделению массы добавки на отдельные фрагменты, ускорению прогрева их кусков и испарению содержащейся в них влаги.

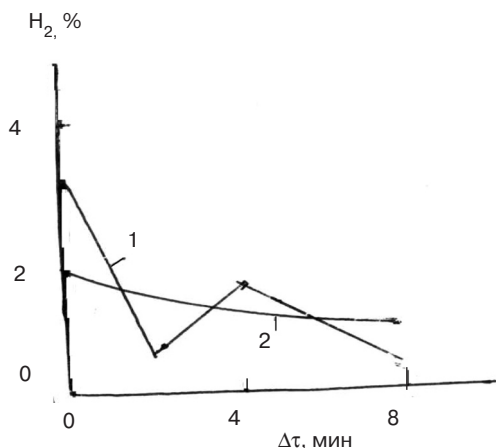


Рис. 4. Поступление водорода из неметаллической шихты

Уменьшение массы извести во второй добавке в 3 раза (линия 2) вызывает уменьшение содержания водорода в газах в 2 раза сразу после добавки. Очевидно, в связи с ростом основности шлака во второй половине продувки гидратная влага частично растворяется в последнем с последующим переходом в металл по реакции $(\text{H}) \rightarrow [\text{H}]$. Усвоение добавок, согласно рис. 4, продолжается до 8 мин, причем вторая добавка усваивается медленней из-за снижения скорости окисления углерода к концу продувки, когда содержащаяся в материалах влага в большей степени переходит в газовую фазу из-за насыщения шлака водородом. Сопоставление фактического содержания водорода в конвертерном шлаке, обнаруженное в [8], с влиянием парциального давления паров воды на растворимость водорода в шлаках системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ [9] показывает, что при обычном содержании влаги в продувочном кислороде в шлаке может находиться около 5-7 ppm водорода, что на порядок меньше фактической величины [8].

Таким образом влага шихтовых материалов переходит как в газовую фазу, так и в шлак в зависимости от его способности поглощать водород, который определяется, в первую очередь, его основностью, что, по крайней мере, ограничивает возможность последующего перехода водорода из шлака в металл. В то же время влага дутья воздействует, прежде всего, на содержание водорода в металле, с чем и связаны технологии и оборудование, обеспечивающие осушение дутья.

В зоне взаимодействия кислородосодержащего дутья с металлом усвоение кислорода происходит на поверхности диспергированных капель в режиме, когда внешний перенос кислорода на несколько порядков величины превосходит внутренний перенос окисляющихся элементов, что обеспечивает тотальное окисление металла. Растворимость водорода в оксидах железа составляет 10^{-4} ppm

[9], что на пять порядков величины меньше, чем кислорода. Так как коэффициент внутреннего переноса i -го элемента в металле $\beta_i \sim D_i^{1/2}$, где D_i – коэффициент молекулярной диффузии, который для водорода на порядок величины больше, чем для кислорода, то удельная интенсивность растворения в капле металла кислорода остается на несколько порядков больше величины, чем водорода, что препятствует растворению в металле последнего по реакции $H_2O \rightarrow 2H + O$.

Это находит подтверждение в целом ряде технологических ситуаций. Так, при парокислородной продувке в конвертере P_{H_2O} по сравнению с воздушным дутьем больше на два порядка величины, но содержание водорода в выплавленной стали, если и увеличивается, то не на порядок величины, как должно быть согласно закону квадратного корня, а не более чем в 2 раза. Продувка в ЭДП неосушенным кислородом практически не увеличивала содержание водорода в выплавленной стали. Продувка мартеновской ванны для уменьшения пылеобразования и конвертерной верхней дутья для охлаждения кислородно-водяной смесью в соотношении, обеспечивающем $P_{H_2O} = 0,20-0,55$, не повышала или незначительно увеличивала содержание водорода в металле, что объясняется механизмом усвоения дутья металлом, а также не противоречит закону квадратного корня и не умоляет заслуги А. Сивертса, открывшего его.

Выводы

Проанализированы процессы формирования содержания водорода в стали на стадии ее выплавки.



Список литературы

1. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. – М.: Metallurgia, 1967. – 1792 с.
2. Охотский В. Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.
3. Adelberg M. // AIAA J. – 1967. – V. 5, № 8. – P. 1408-1415.
4. Шнееров Я. А., Морозов А. Н. Технология мартеновской плавки. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 219 с.
5. Kosmider H. // St. Eis. – 1953. – № 8. – S. 598-611.
6. Nilles P. E., Dauby P. H. // Iron & Steel Eng. – 1976. – № 3. – P. 42-47.
7. Бантисманский В. И. Механизм и кинетика процессов в конвертерной ванне. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 283 с.
8. Лузгин В. П., Явойский В. И. Газы в стали и качество металла. – М.: Metallurgia, 1983. – 232 с.
9. Атлас шлаков: Справочник. – М.: Metallurgia, 1985. – 208 с.

Поступила 06.06.2011