

УДК 669.18

*В.И. Дмитриенко, И.Д. Рожихина,
О.И. Нохрина, Р.С. Айзатулов, М.А. Платонов*

Сибирский государственный индустриальный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Современное производство качественных и высококачественных сталей невозможно без эффективных микролегирующих и модифицирующих материалов. Одними из наиболее известных являются материалы, содержащие щелочноземельные элементы. Однако получение барий-, кальций- и стронцийсодержащих лигатур является энерго-, трудо- и материалоемким производством в черной металлургии. При этом операции выплавки, разлива, грануляции, дробления, упаковки лигатур не только требуют больших затрат труда, но и сопровождаются потерями металла. Производство лигатур является экологически вредным и взрывоопасным. В связи с этим весьма перспективной является задача создания технологий, которые позволяли бы проводить модифицирование стали барием и стронцием, присутствующих в природных материалах, минуя стадии производства лигатур. В природных материалах барий и стронций находятся главным образом в виде соединений BaSO_4 , SrSO_4 , BaCO_3 , SrCO_3 .

Карбонаты бария и стронция при относительно невысоких температурах переходят в оксиды. Поэтому для процессов обработки стали представляет интерес изучение поведения именно оксидных соединений бария и стронция.

Обычно модифицирование проводится на конечной стадии производства: либо на выпуске из печи в ковш, либо при внепечной обработке стали в ковше, либо непосредственно при разливе. На разных этапах внепечной обработки в качестве восстановителей могут рассматриваться углерод, кремний, алюминий.

Целью настоящей работы является исследование процессов восстановления бария и стронция из оксидов с использованием в качестве восстановителей углерода, кремния и алюминия применительно к условиям внепечной обработки стали. Для определения условий восстановления бария и стронция использовались методы термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах, которые состоят из совокупности элементов $\text{Ba} - \text{Sr} - \text{C} - \text{O} - \text{Si} - \text{Al}$, представленной набором веществ $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{C} - \text{Si} - \text{Al}$. Исходный состав системы варьировался заданием количества восстановителей углерода, кремния и алюминия от нуля до 1 кг. Для условий внепечной обработки стали характерны температуры, близкие к 1873 К, однако при оценке

влияния температуры на процесс восстановления расчеты также провели для температур 1973 и 2073 К, превышающих обычный уровень.

При реализации термодинамического моделирования использовали программный комплекс «Терра», позволяющий на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий.

Все вещества, которые могут образовываться в результате численного моделирования, при заданном элементном составе смеси по значению концентрации в конечном состоянии делили на значимые и незначимые с порогом значимости 10^{-4} моль/кг смеси. В качестве значимых оказалась конденсированная фаза, состоящая из атомов Ba , C , Al , Si , Sr и молекул BaO , SrO , SiO_2 , BaSiO_3 , SrSiO_3 , BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 .

Восстановление углеродом

Результаты расчетов равновесных составов в системах $\text{Ba} - \text{O} - \text{C}$ и $\text{Sr} - \text{O} - \text{C}$ в пределах изменения количества восстановителя – углерода – от нуля до 1 кг и исходном содержании $\text{BaO} = 1$ кг представлены на рис. 1. Анализ полученных расчетных данных показывает, что углерод при температурах, характерных для ковшовой обработки стали, практически не восстанавливает барий и стронций из их оксидов. Заметное восстановление бария и стронция начинается при температурах более 2000 К, что реализуется в специальных электротермических процессах.

Восстановление кремнием

При использовании кремния восстановление бария протекает пропорционально увеличению количества восстановителя до значений 0,06 кг (рис. 2, а). При этом восстанавливается около 60 % бария. При дальнейшем увеличении присадок кремния степень восстановления бария не изменяется. При взаимодействии оксида BaO с кремнием, кроме бария, образуется и соединение BaSiO_3 , содержание которого, так же как и бария, повышается при увеличении расхода кремния до 0,06 кг, а далее остается без изменения, т.е. при восстановлении оксида бария кремнием 1/3 его количества переходит в

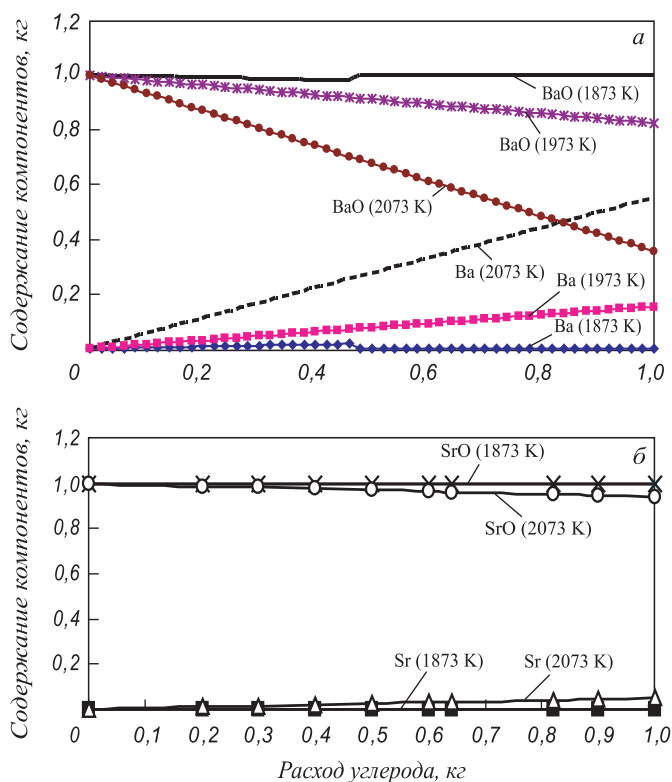


Рис. 1. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе Ba – O – C (а) и стронция в системе Sr – O – C (б) от расхода углерода при температурах 1873 – 2073 К

соединение BaSiO_3 . Температура практически не оказывает влияния на процесс восстановления кремнием, особенно вблизи стехиометрического соотношения содержания оксида и восстановителя.

Иные закономерности наблюдаются при восстановлении оксида стронция (рис. 2, б). Количество восстановленного стронция медленно возрастает с повышением расхода кремния во всем заданном диапазоне расхода восстановителя, причем стронций восстанавливается в меньшей степени, чем барий. Даже при соотношении содержания оксида стронция и кремния 1 : 1 количество восстановленного стронция не превышает 15 %. Параллельно со стронцием идет образование соединения SrSiO_3 . Температура практически не оказывает влияния на процесс восстановления стронция кремнием.

В условиях внепечной обработки использование кремнийсодержащих ферросплавов для раскисления шлака должно приводить и к некоторому восстановлению бария и практически не может восстанавливать стронций, тем более что расход кремния на восстановление ограничен уровнем его марочного содержания.

Восстановление алюминием

При использовании в качестве восстановителя алюминия наблюдается более высокая степень восстановления бария и стронция в сравнении с тем, когда

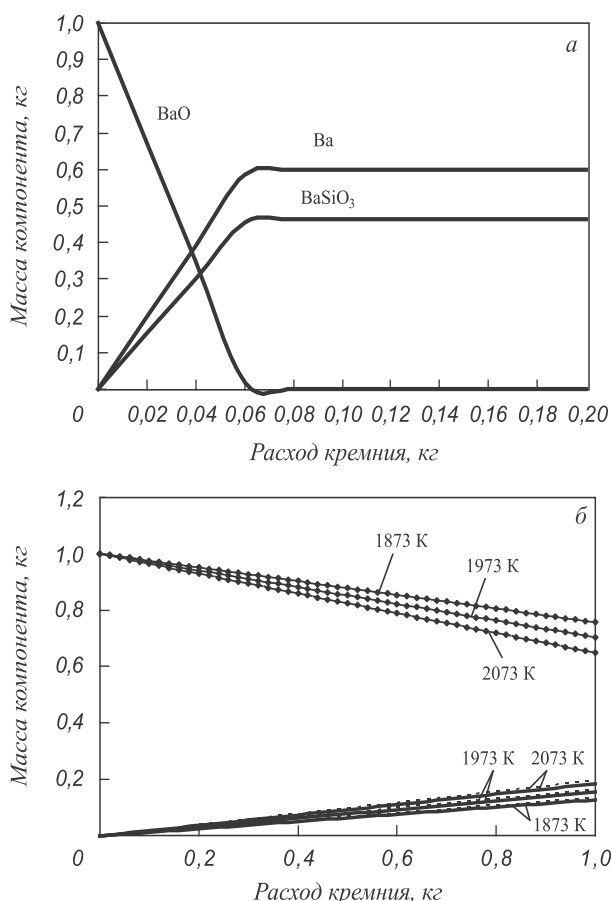


Рис. 2. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе Ba – O – Si (а) и стронция в системе SrO – Si (б) от расхода кремния при температурах 1873 – 2073 К:
— ♦ — — SrO; — — — Sr; — — — SrSiO_3

восстановителем является кремний (рис. 3). Количество восстановленного бария линейно возрастает, а количество оксида BaO линейно снижается до нуля в интервале присадок алюминия от нуля до 0,08 кг. Степень восстановления бария составляет около 70 %. Одновременно с ростом количества восстановленного бария растет и содержание BaAl_2O_4 (до 0,42 кг). Сходная закономерность наблюдается при восстановлении стронция (рис. 3, б), однако степень восстановления стронция составляет только 40 – 50 %.

Температура оказывает слабое влияние на процесс восстановления бария и стронция алюминием.

Для оценки варианта совместного восстановления кремнием и алюминием (рис. 4) провели расчет для случая восстановления 1 кг оксида бария 0,2 кг кремния с последующими добавками алюминия. Данные расчета представлены на рис. 4. Добавка алюминия приводит к разрушению силикатов бария и образованию соединения BaAl_2O_4 и увеличению содержания свободного бария в системе, т.е. при совместном использовании кремния и алюминия основным восстановителем является алюминий.

Выводы. Обработка металла барий- и стронцийсодержащими материалами будет эффективной, если ее

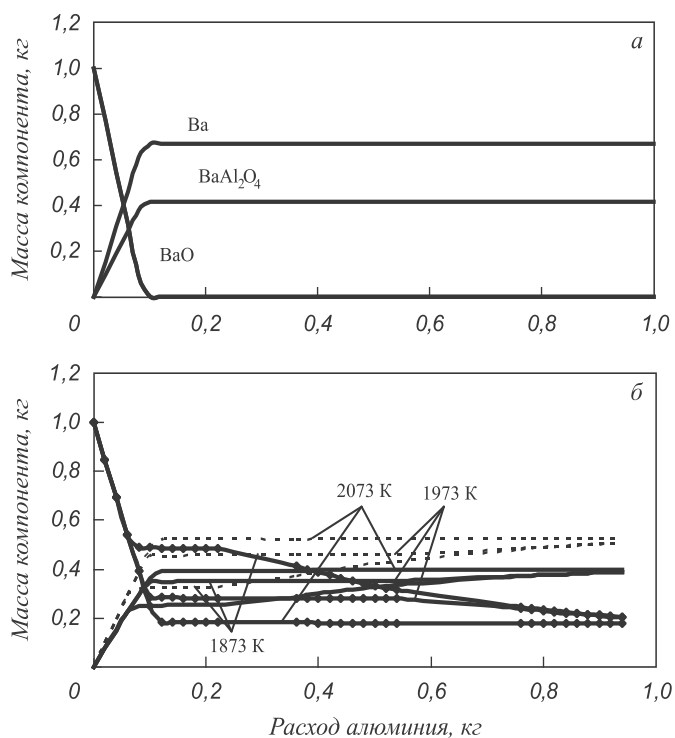


Рис. 3. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе BaO – Al (а) и стронция в системе SrO – Al (б) от расхода алюминия при температурах 1873 – 2073 К:

— ♦ — — SrO; - - - - Sr; — — — — SrAl₂O₄

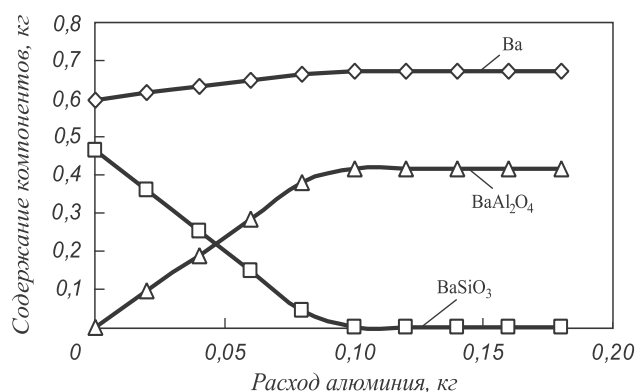


Рис. 4. Зависимость параметров процесса восстановления бария в системе Ba – O – Si – Al от расхода алюминия при температуре 1873 К

проводить на заключительном этапе процесса производства при окончательном раскислении металла алюминием. Раскислять алюминием следует и металл, и шлак; интенсифицировать обработку возможно за счет перемешивания продувкой инертным газом. При отсутствии внепечной обработки эту операцию следует совмещать с выпуском металла из печи.

© 2012 г. В.И. Дмитриенко, И.Д. Рожихина,
О.И. Нохрина, Р.С. Айзатулов, М.А. Платонов
Поступила 6 октября 2011 г.

УДК 669.046.691.51

Б.П. Юрьев, Н.А. Спириин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(филиал в г. Первоуральске)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТНЯКА И ИЗВЕСТИ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА

Известь нашла широкое применение при производстве строительных материалов, в черной металлургии, химической и пищевой промышленности, основным ее потребителем является черная металлургия. Использование высококачественной извести ускоряет процессы дефосфорации и десульфурации металла в металлургических агрегатах (доменных и мартеновских печах, кислородных конвертерах и т.д.). При добавлении ее в шихту агломерационной машины повышается производительность печи и снижается удельный расход топлива. Значительный рост потребления извести предприятиями черной металлургии объясняется развитием эффективного кислородно-конвертерного производства стали и интенсификацией спекания и обжига железорудных концентратов, она широко используется при производстве офлюсованных железорудных окатышей.

Известь получают путем обжига известняка в шахтных и вращающихся печах. Наиболее реальным способом увеличения производства и качества выпускаемой на заводах извести является дальнейшая интенсификация всех физико-химических процессов (тепло- и массообменных, химических, связанных с декарбонизацией известняка, горением твердого топлива в слое и пр.), сопровождающих термическую обработку известняка.

Оптимизация конструктивных и режимных параметров работы печей для производства извести невозможна без знания теплофизических свойств материала. Так, скорость диссоциации известняка зависит от температуры обжига, коэффициента теплоотдачи от газов к материалу, теплопроводности и микроструктуры материала. При этом на отдельных стадиях обжига требуются значительно различающиеся между собой потоки тепло-