

The results of thermo-dynamic methods of calculation of MgO dissolution in steel-smelting slags of high basic capacity, forthcoming by composition to the applied ones in practice of the metallurgical production BMZ, are presented. The equation for calculation of extreme dissolution of MgO in slag on the basis of thermodynamic characteristics of compound is received.

В. Ф. СОБОЛЕВ, БНТУ, С. В. ТЕРЛЕЦКИЙ, РУП «БМЗ», А. А. ЧИЧКО, БНТУ

УДК 519:669.27

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ MgO В ШЛАКАХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одна из основных причин износа футеровки сталеплавильной ванны — медленно протекающий процесс растворения в шлаке ее компонентов, основным из которых является оксид магния (MgO). Известно, что скорость растворения MgO в значительной степени определяет срок службы огнеупоров сталеплавильных агрегатов. В то же время она зависит от целой группы кинетических (вязкость шлака, гидродинамическая картина потоков в сталеплавильных агрегатах) и термодинамических (предел растворимости) факторов, связанных уравнением [1]:

$$v = kS(C_{\text{нас.}} - C), \quad (1)$$

где k — коэффициент массопереноса, м/с; S — площадь контакта расплава и огнеупора, м²; $C_{\text{нас.}}$ — предел растворимости MgO в шлаке данного состава и температуры, кг/м³; C — текущая концентрация MgO, кг/м³.

Из формулы (1) следует, что скорость растворения футеровки должна снижаться как при уменьшении коэффициента массопереноса, так и при приближении концентрации MgO в шлаке к насыщенной. Однако первый способ повышения устойчивости футеровки неприемлем с точки зрения эффективности сталеплавильной технологии, так как для успешного протекания ряда рафинирующих процессов необходимы низкая вязкость шлака и высокая интенсивность перемешивания. Поэтому единственно приемлемым способом снижения агрессивного воздействия шлака на футеровку остается уменьшение разности $C_{\text{нас.}} - C$ путем ввода необходимого количества доломита. Для этого в свою очередь нужно знать величину $C_{\text{нас.}}$ для используемого шлака, так как избыточное количество MgO приведет к повышению вязкости шлака вследствие присутствия нерастворяющихся частиц.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют описания простых способов оценки предельной растворимости MgO в зависимости от химического состава шлака. В [2] приводится эмпирическое уравнение, однако оно предназначено для оценки растворимости MgO в

конвертерных шлаках и не отражает влияния на растворимость температуры.

Цель данной работы — выбор наиболее адекватных способов расчета растворимости MgO в сталеплавильных шлаках (высокой основности, приближающихся по составу к используемым в практике РУП «БМЗ»).

Методика расчета растворимости

Известно, что при достижении предела растворимости твердая и растворенная формы оксида будут находиться в равновесии друг с другом, следовательно, их активности должны быть равными и постоянными:

$$a(\text{MgO}_{\text{раств.}}) = a(\text{MgO}_{\text{тв.}}) = \text{const.}$$

Таким образом, можно для образцов шлака известного состава, насыщенных по отношению к MgO, рассчитать значения активностей MgO. Теоретически эти величины при расчете по различным приближенным теориям должны быть постоянными.

В качестве основы для расчетных методов были выбраны методы теории растворимости Темкина [3], методы теории растворов Кожеурова в полном и упрощенном вариантах [4], методы теории регулярных растворов Даркена [5]. Источником экспериментальных данных являлись составы насыщенных по отношению к MgO шлаков, взятые из [3, 4].

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов активностей приведены в таблице.

Частотный анализ данных таблицы показал, что наименьшим разбросом характеризуются значения активностей, вычисленные с помощью теории Кожеурова. Для дальнейшего использования был выбран ее упрощенный вариант, так как средние значения вычисленных с его помощью активностей MgO лучше согласуются со средними значениями $a(\text{MgO})$ для других теорий.

Для более удобного использования на ее основе было выведено уравнение, позволяющее рассчитывать предельную растворимость MgO в

Расчетные значения $a(\text{MgO})$ в насыщенных шлаках, вычисленные на основе теорий Даркена 1, Темкина 2, Кожеурова в упрощенном 3 и полном 4 вариантах

Но- мер об- разца	$T, ^\circ\text{C}$	Основ- ность	Массовый состав шлака, %					Расчетные значения $a(\text{MgO})$ в вариантах			
			SiO_2	CaO	FeO	MgO	Fe_2O_3	1	2	3	4
1	1881	0,43	29,22	11,75	36,62	19,2	3,1	0,212	0,094	0,086	0,012
2	1870	0,59	26,02	14,34	41	15,22	3,45	0,178	0,114	0,074	0,015
3	1871	0,68	20,4	12,95	51,02	10,51	4,46	0,171	0,115	0,060	0,018
4	1877	0,80	21,66	16,26	48,42	8,56	4,51	0,117	0,085	0,046	0,014
5	1881	0,93	29,04	25,32	26,85	15,18	2,88	0,102	0,081	0,081	0,017
6	1877	1,00	25,4	23,6	35,6	11,33	3,45	0,092	0,090	0,062	0,017
7	1874	1,09	13,94	14,19	57,87	6,9	6,83	0,142	0,094	0,054	0,027
8	1875	1,19	23,78	26,49	35,02	10,32	4,19	0,076	0,092	0,062	0,020
9	1869	1,21	33,08	37,39	14,5	12,99	0,84	0,045	0,031	0,070	0,015
10	1874	1,37	22,92	29,33	33,0	9,44	4,0	0,060	0,090	0,061	0,023
11	1869	1,38	22,96	29,63	32,4	9,19	4,5	0,057	0,085	0,060	0,022
12	1875	1,41	31,73	41,73	14,77	9,84	1,49	0,027	0,034	0,056	0,016
13	1866	1,43	31,54	42,05	15,02	8,81	1,76	0,023	0,027	0,050	0,014
14	1867	1,55	24,3	35,07	27,87	7,92	4,03	0,035	0,068	0,051	0,020
15	1871	1,69	26,55	41,86	20,38	7,52	2,97	0,022	0,056	0,049	0,020
16	1883	1,71	18,1	28,85	39,21	7,57	5,85	0,056	0,089	0,058	0,031
17	1898	2,37	13,58	29,98	41,7	5,95	7,79	0,045	0,080	0,056	0,043
18	1878	4,70	3,52	15,44	65,960	4,37	10,42	0,120	0,071	0,061	0,072
19	1874	5,07	7,38	34,9	41,61	4,38	10,84	0,026	0,065	0,054	0,074
20	1875	8,32	2,02	15,69	69,07	3,68	9,85	0,107	0,061	0,056	0,075
21	1880	9,29	2,82	24,46	57,23	4,27	10,42	0,060	0,069	0,063	0,097
22	1869	19,35	1,44	26,01	56,3	3,61	12,33	0,046	0,058	0,056	0,102
23	1870	20,20	0,94	17,72	67,48	4,32	9,74	0,107	0,072	0,069	0,106
Среднее значение $a(\text{MgO})$								0,084	0,075	0,061	0,038

зависимости от содержания других компонентов шлака:

$$m(\text{MgO}) = 40M_\Sigma \cdot 10^{-3,15(X_{\text{FeO}} + X_{\text{MnO}} + X_{\text{SiO}_2})X_{\text{SiO}_2}}, \quad (2)$$

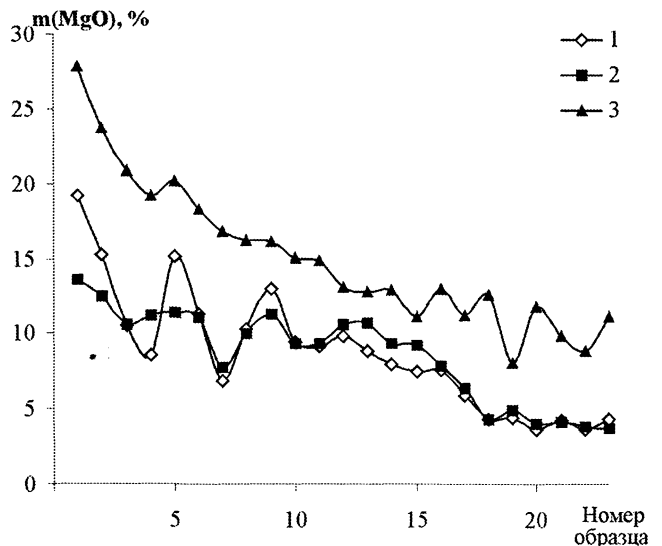
где $m(\text{MgO})$ – предельное массовое содержание MgO в шлаке, %; X_i – мольная эквивалентная доля i -го вещества в расплаве:

$$X_i = \frac{m_i / M_i}{M_\Sigma}, \quad (3)$$

где m_i – содержание i -го компонента в 100 г шлака, г; M_i – молярная масса i -го компонента, г/моль; M_Σ – величина, характеризующая число моль компонентов шлака в 100 г расплава:

$$M_\Sigma = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}. \quad (4)$$

Результаты расчета растворимости по уравнению (2), а также эмпирической зависимости, приведенной в [2] вместе с экспериментальными данными [4] по растворимости MgO, приведены на рисунке.



Растворимость MgO в шлаках различного состава (см. таблицу): 1 – экспериментально определенная [4]; 2 – рассчитанная по уравнению (2); 3 – рассчитанная по эмпирической зависимости из [2]

Как видно из рисунка, рассчитанные по уравнению (2) значения растворимости хорошо

согласуются с экспериментальными, наилучшие результаты наблюдаются при более высокой основности шлаков.

Выводы

1. На основе термодинамического метода показано предпочтительное использование теории Кожеурова для вычисления активностей MgO в шлаковых расплавах сталеплавильного производства.

2. Предложено уравнение для вычисления предельной растворимости MgO в шлаке на основе термодинамических характеристик состава.

Литература

1. Явойский В.И. Научные основы современных процессов производства стали. М.: Metallurgy, 1987.
2. Самсонов М.В., Нойхов Г., Люшату Б.И. др. Опыт оптимизации шлакового режима в конвертере // Сталь. 2002. №9. С. 24–27.
3. Самарин А.М., Шварцман Л.А. Ионная природа расплавов и растворимость в них окислов и сульфидов // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 189–195.
4. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: ГНТИЛ, 1955.
5. Darken L.S. Thermodynamics of binary metallic solutions // Transactions of AIME. 1967. Vol. 239. P. 59–64, 80–90.