

УДК 669.243.43

Харлашин П.С.¹, Бендич А.В.²

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ МЫШЬЯКА, СЕРЫ И ФОСФОРА ИЗ ЧУГУНА ПРИ ЕГО ВАКУУМИРОВАНИИ

По разным направлениям выполнены экспериментальные работы по выявлению возможности испарения мышьяка, серы и фосфора из чугуна при его вакуумировании. Проведенные исследования дают возможность устранить противоречия по вопросам влияния длительности вакуумирования, давления, диффузии в пограничном слое жидкий чугун – вакуум, увеличения поверхностного раздела этих фаз, высоты падения струи жидкого металла в вакуум на достижение значительного снижения вредных примесей в металле, что создаёт высокопроизводительные процессы качественной металлургии.

Ключевые слова: вакуумирование, испарение, диффузия, мышьяк, сера, фосфор.

Харлашин П.С., Бендич А.В. Деякі кінетичні особливості випаровування миш'яку, сірки та фосфору з чавуну при його вакуумуванні. За різними напрямками виконано експериментальні роботи по виявленню можливості випаровування миш'яку, сірки та фосфору з чавуну при його вакуумуванні. Проведені дослідження дають можливість усунути суперечності з питань впливу тривалості вакуумування, тиску, дифузії в прикордонному шарі рідкий чавун – вакуум, збільшення поверхневого розділу цих фаз, висоти падіння струменя рідкого металу в вакуум на досягнення значного зниження шкідливих домішок у металі, що створює високопродуктивні процеси якісної металургії.

Ключові слова: вакуумування, випаровування, дифузія, миш'як, сірка, фосфор.

P.S. Kharlashin, A.V. Bendich. Some kinetic features of the evaporation of arsenic, sulfur and phosphorus from the iron when it is evacuated. In different areas performed experimental work to identify the possible evaporation of arsenic, sulfur and phosphorus from the iron when it is evacuated. Our studies provide an opportunity to resolve the contradictions on the impact of the duration of vacuum, pressure, diffusion in the boundary layer of liquid iron - vacuum, increasing the surface section of these phases, the height of the fall of the jet of molten metal into a vacuum to achieve a significant reduction of harmful impurities in the metal, which creates high-quality processes metallurgy.

Keywords: vacuum, evaporation, diffusion, arsenic, sulfur, phosphorus, melt, iron.

Постановка проблемы. Создание новых высокопроизводительных процессов качественной металлургии требует всемерного развития металлургической науки. Немаловажное значение имеет вакуумная обработка жидкого чугуна как эффективное средство облагораживания этого металла, что влияет на повышение качества получаемой из него стали и снижение себестоимости его передела.

Анализ последних исследований и публикаций. Основной причиной недостаточно широкого использования мышьяковистых руд для производства стали высокого качества до настоящего времени является наличие в них мышьяка. При технологии выплавки стали почти весь мышьяк переходит в сталь. В связи с этим в течение нескольких десятков лет изучаются вопросы о влиянии мышьяка на свойства сталей; допустимое его содержание в них; о возможности и целесообразности его испарения из металлических расплавов. Этим вопросам посвящено большое число работ учёных – М.Я.Меджибожского, К.Н.Соколова, С.П.Ошкадерова, Г.Д.Молонова, П.С.Харлашина, М.А.Гершгоры, В.Д.Конкина, Г.А.Клемешова и др.

Цель статьи – при непрерывном увеличении объёма металла, подвергаемого вакуумной обработке с целью улучшения его качества, изучить кинетику процесса удаления металлургии-

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² магистр, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

ческих примесей (мышьяка, серы и фосфора) из чугуна в вакууме.

Изложение основного материала. Для решения поставленной проблемы на специальной установке были проведены экспериментальные исследования, которые дали возможность выявить некоторые кинетические особенности испарения As, S и P из чугуна при его вакуумировании. Исследования по выявлению зависимости степени их извлечения проводились по разным направлениям.

1. Влияние скорости испарения.

При осуществлении вакуумирования металла особенно большое значение приобретают вопросы, связанные со скоростью удаления из него мышьяка. Специально разработанное устройство и методика определения скорости испарения с поверхности расплавов Fe–As позволили осуществить контроль над изменением состава металла и конденсата при экспериментальном исследовании кинетики испарения мышьяка в вакууме из расплавов с различным содержанием мышьяка.

Результаты измерений приведены в таблице:

Таблица

Испарение компонентов расплавов Fe–As при температуре 1600°С и остаточном давлении $6,7 \times 10^{-3}$ Па (масса исходного сплава $1,5 \times 10^2$ кг, время выдержки в вакууме $6,0 \times 10^2$ с)

Массовая доля в сплаве As, %	Масса испарившегося компонента сплава $m \cdot 10^3$, кг		Молярная доля мышьяка (среднее значение за время опыта)	
	As	Fe	расплав	пар
30,5	1,2975	0,1334	0,2135	0,8785
25,0	1,0690	0,1507	0,1755	0,8410
15,0	0,6676	0,1799	0,1010	0,7340
10,0	0,5686	0,2565	0,0631	0,6230
4,0	0,1656	0,1864	0,0262	0,3910
3,0	0,0832	0,1171	0,0205	0,3460
1,0	0,0225	0,0922	0,0069	0,1540
0,5	0,0078	0,0648	0,0035	0,0822
0,3	0,0025	0,0335	0,0022	0,0526

Степень испарения мышьяка из железомышьяковистых расплавов может определяться величиной его относительной летучести (α).

Используя формулу Лэнгмюра для скорости молекулярного испарения компонентов расплава, эту зависимость можно выразить уравнением:

$$\alpha_i = \frac{\rho_i}{\rho_{осн.}} \left(\frac{M_{осн.}}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где ρ_i и $\rho_{осн.}$ – парциальные давления i -й примеси и растворителя (т.е. основного компонента) соответственно при заданной температуре; M_i и $M_{осн.}$ – молекулярные массы.

Согласно результатам исследования было установлено, что если $\alpha_i > 1$, то при вакуумировании сплава содержание в нём мышьяка будет понижаться вследствие большой скорости его испарения. При $\alpha_i < 1$ концентрация мышьяка возрастает за счёт большего улетучивания основного металла.

Относительная летучесть мышьяка была рассчитана по методике определения коэффициента разделения для двойной смеси из выражения:

$$\alpha_i = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)}, \quad (2)$$

где y_i и x_i – молярные доли примеси соответственно в паровой и конденсированной фазах.

Численное значение α_{As} при температуре 1600°С и давлении $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па оказалось в пределах от 24 до 27, что свидетельствует о возможности удаления значительных количеств

мышьяка в условиях глубокого вакуумирования также из железоуглеродистых сплавов, поскольку углерод повышает активность мышьяка. По среднеарифметическому опытному значению $\alpha_{As} = 25$ определено предельное содержание мышьяка в чугуна, которое составило приближенно 0,005 %.

С увеличением продолжительности вакуумирования скорость испарения мышьяка снижается, что связано с уменьшением активности мышьяка.

2. Влияние длительности вакуумирования и давления.

Выплавили слитки массой ~0,5 кг одинакового химического состава из предельного фосфористого чугуна. Каждый слиток в корундовом тигле помещали в нагревательное устройство установки и подвергали вакуумированию, изменяя длительность выдержки от $6,0 \cdot 10^2$ до $3,6 \cdot 10^3$ с (с интервалом $6,0 \cdot 10^2$ с) при температуре $1380 \pm 30^\circ \text{C}$, близкой к температуре чугуна на выпуске его из доменной печи. Вакуумирование образцов производили при трёх различных режимах давления: I – $6,7 \cdot 10^{-2} \dots 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па; II – $1,3 \dots 19,9$ Па; III – $1,3 \cdot 10^2 \dots 2,7 \cdot 10^2$ Па (рис.1).

После завершения эксперимента образцы извлекали из тигля и подвергали химическому анализу на содержание мышьяка, серы и фосфора.

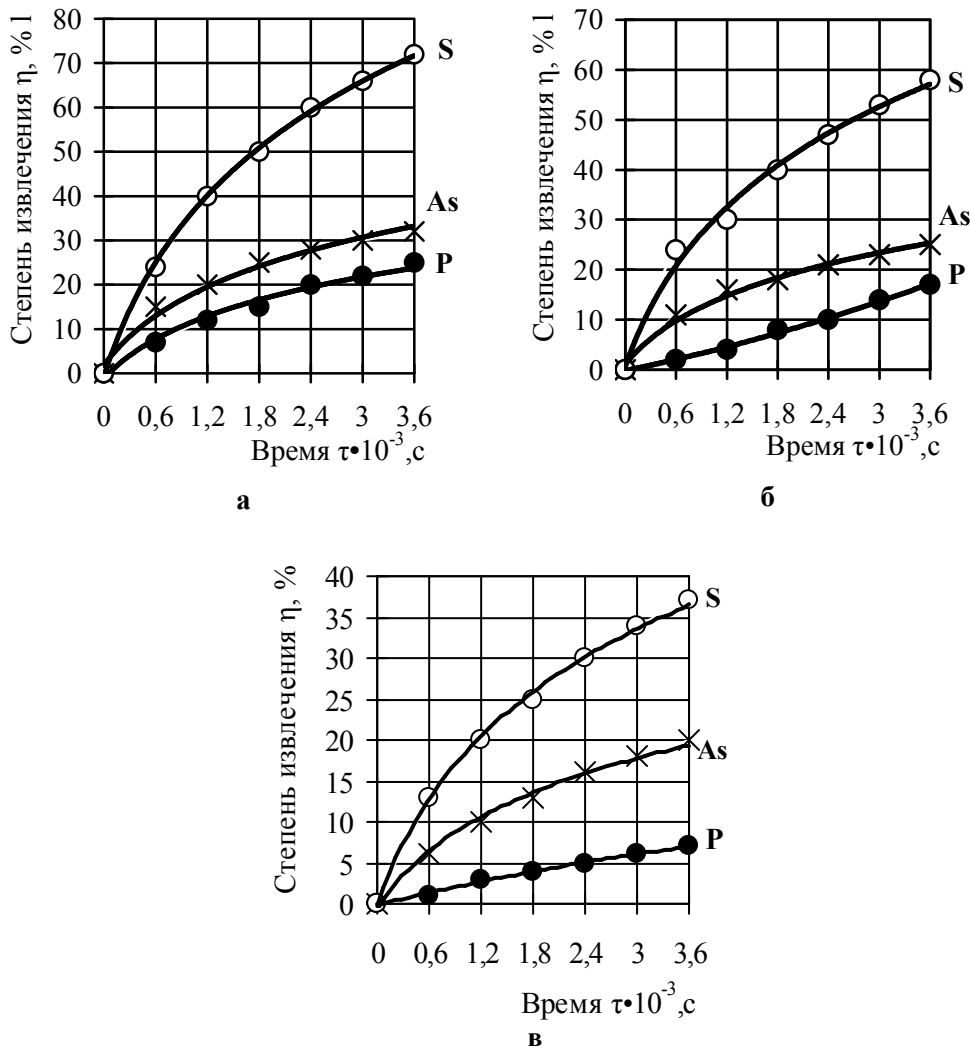


Рис. 1 – Изменение степени извлечения примесей (As, S и P) чугуна при различных режимах вакуумирования: а – $0,067 \dots 0,013$ Па; б – $1,3 \dots 19,9$ Па; в – $130 \dots 270$ Па

Согласно полученным данным наиболее интенсивное испарение всех трёх примесей чу-

гуна происходит при первом режиме вакуумирования (давление $6,7 \cdot 10^{-2} \dots 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па). В этом случае за первые $1,2 \cdot 10^3$ с процесса степень извлечения мышьяка достигает $\sim 20\%$, а серы – $\sim 40\%$.

3. Влияние диффузии чугуна в пограничном слое жидкий чугун – вакуум.

Согласно экспериментальным данным было установлено, что удаление мышьяка из чугуна при его вакуумировании лимитируется диффузией его в пограничном слое жидкий чугун – вакуум. Это подтверждается малой энергией активации процесса удаления мышьяка из чугуна, значение которой может быть определено по экспериментальным данным из выражения:

$$E = \frac{2,303R \lg \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3)$$

где K_1 и K_2 – константы скорости процесса при температурах T_1 и T_2 ; R – универсальная газовая постоянная, составляющая $8,314$ Дж/(моль · К).

Энергия активации невелика (менее 150 кДж/моль). Следовательно, процесс испарения мышьяка в опытных условиях лимитируется диффузионной стадией.

Скорость диффузии мышьяка в пограничном слое чугуна – вакуум описывается уравнением:

$$\frac{d[\%As]}{d\tau} = \beta_{As} \frac{S}{V} \{ [\%As] - [\%As]_{нов.} \}, \quad (4)$$

где $[\%As]$ – массовая доля мышьяка в объёме металла, %; τ – длительность испарения мышьяка, с; $\beta_{As} = D_{As} / \delta$ – коэффициент массопереноса мышьяка в пограничном слое чугуна – вакуум, м/с; D_{As} – коэффициент диффузии мышьяка в чугуне, m^2/s ; δ – толщина пограничного слоя, м; $[\%As]_{нов.}$ – массовая доля мышьяка на границе поверхности раздела чугуна – вакуум, % (в расчётах принято $[\%As]_{нов.} = 0$).

4. Увеличение поверхности раздела фаз расплав – вакуумная среда.

Экспериментально было доказано, что как скорость удаления вредных примесей, так и степень их извлечения из чугуна при его вакуумировании (использовали давление $(1,3 \dots 2,7) \cdot 10^2$ Па) могут быть доведены до экономически целесообразного уровня за счёт соответствующего увеличения поверхности раздела фаз расплав – вакуумная среда при достаточной длительности их взаимодействия.

5. Влияние высоты падения струи жидкого металла при сливе его в ковш.

Наблюдения показали, что падение струи в вакууме сопровождается её дроблением и образованием капельной зоны, охватывающей центральную плотную зону и состоящей из капель диаметром $(0,3 \dots 1,5) \cdot 10^{-3}$ м, что приводит к росту межфазной поверхности тем более значительно, чем с большей высоты стекает струя и чем, следовательно, продолжительнее воздействие на неё вакуума. Так, при давлении $(1,3 \dots 1,7) \cdot 10^2$ Па с увеличением высоты падения струи жидкого металла от $2,8$ до $6,5$ м удельная величина её межфазной поверхности изменяется почти в 5 раз, увеличиваясь с 56 до 271 м²/т стали.

Используя исследовательские данные по удалению As и S из чугуна при его вакуумировании, в промышленных условиях получают эффективный результат.

Прежде всего, при выпуске чугуна из доменной печи в установку для вакуумирования должна быть увеличенная высота падения струи жидкого чугуна; быстрое создание рабочего давления ($\sim 1,3 \cdot 10^2$ Па) в вакуумной системе перед поступлением в неё чугуна; продолжительность вакуумирования струи в течение всего времени выпуска чугуна из доменной печи должна составлять в среднем $(1,8 \dots 2,1) \cdot 10^3$ с.

Были также проведены исследования на промышленной установке, которая включала в

себе все выше перечисленные особенности.

В указанных условиях достигли значительного снижения содержания As и S без нарушения технологического потока на линии «домна – сталеплавильный цех», а P удалялся незначительно.

В экспериментах, проведенных на такой установке в опытно-промышленном варианте, степень извлечения As и S составило соответственно 25 – 30 и 55 – 60 %.

Выводы

1. Выполненные расчёты и представленные экспериментальные данные графически указывают на возможность удаления значительных количеств мышьяка, серы и фосфора в условиях глубокого вакуумирования из железоуглеродистых сплавов.

2. Исследования позволяют оценить ряд важных моментов при осуществлении вакуумирования чугуна в промышленных масштабах и довести степень извлечения вредных примесей до экономически целесообразного уровня.

Список использованных источников:

1. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали. / П.С. Харлашин, М.А. Шумилов, Е.И. Якушечкин. – К.: Вища шк., 1991. – 344 с.
2. Харлашин П.С. Мышьяк и его роль в металлургических процессах (монография). / П.С. Харлашин. – К.: Вища шк., 1993. – 304 с.
3. Гершгоры М.А. Извлечение вредных примесей вакуумированием металла. // М.А. Гершгоры, В.Д. Конкин, Г.А. Клемешов. – Доменное производство. – 1959. – С. 130-140.
4. Харлашин П.С. Кинетика испарения мышьяка при вакуумировании ферромышьяковистых расплавов. / П.С. Харлашин, Ю.И. Кирюшкин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1987. - №4. – С. 31-35.

Рецензент: В.А.Маслов,
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.03.2011