

DOI: 10.34185/1991-7848.itmm.2023.01.058

**ЕКСПЕРТНА ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ СИСТЕМИ
«МЕТАЛ-ШЛАК» У ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНИХ УМОВАХ**

Тогобицька Д.М., Белькова А.І., Ходотова Н.Є.

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України

Завдання адекватного опису закономірностей розподілу елементів у системі «метал-шлак», розробка критеріїв оцінки її термодинамічного стану та відхилення від рівноваги є предметом постійних теоретичних та прикладних досліджень вчених з метою вдосконалення технології виробництва чавуну та сталі. Для вирішення цього завдання використовуються різні критерії: енергія зв'язку, коефіцієнти активності та параметри взаємодії компонентів розплавів та ін. При цьому більшість досліджень присвячена опису процесів взаємодії в системі «метал-шлак» у рівноважних умовах.

Загальновідомо, що в реальних металургійних агрегатах рівновага практично не досягається, а термодинамічні розрахунки пов'язані з технічними труднощами їх реалізації через недостатню забезпеченість термодинамічних констант. Металургійні розплави є складними багатокомпонентними системами з активним перебігом фізико-хімічних процесів міжатомної взаємодії.

Ці обставини зумовили розробку альтернативного підходу до оцінки термодинамічного стану системи «метал-шлак» з позицій кооперативного іонообмінного процесу та узгодженого формування хімічного складу металевого та шлакового розплаву при прагненні цієї системи до рівноваги.

В Інституті чорної металургії опис процесів взаємодії у системі «метал-шлак» здійснюється з використанням методики фізико-хімічного моделювання складу та властивостей металургійних розплавів, що реалізує концепцію спрямованого хімічного зв'язку за допомогою параметрів міжатомної взаємодії, що описують хімічний та структурний стан системи [1]. Основними параметрами електронної структури металевих розплавів є хімічний еквівалент складу Z^y , середньостатистична відстань між атомами d та ефективні заряди компонентів Z_i . Модельними параметрами шлакового розплаву є: показник стехіометрії ρ , що визначається відношенням числа катіонів до числа аніонів, хімічний еквівалент складу Δe , середньостатистичне між'ядерне відстань d , показник індивідуальності катіонної підрешітки розплаву $\text{tg}\alpha$, а також середньозважені заряди катіонів та аніонів Z_j .

Для конкретизації уявлень про кооперативний характер іонообмінного

процесу в системі «метал-шлак» проаналізовано фактичні дані про склади реагуючих розплавів при виплавці сталі в різних агрегатах. Проби металу і шлаку відбирали по ходу продування (3-5 проб) відповідно на 25 плавках в 50 конвертерах і 43 плавках в 130 конвертерах. У таблиці наведено приклади складів металу та відповідних йому шлаків та розраховані за ними модельні параметри Z^Y , Δe та ρ . Графічна інтерпретація зміни цих параметрів у процесі плавки свідчить про те, що з формуванням рідкого шлаку і вигорянням вуглецю та інших домішок хімічний еквівалент шлаку зростає, а металу монотонно знижується (рис. 1). Узгодженість зміни хімічних еквівалентів складу металу та шлаку відображають рівняння типу (R – коефіцієнт кореляції зв'язку):

$$Z^Y = 2,01 - 0,17\Delta e - 1,65\rho \quad - 300\text{-т конвертер } R=0,95 \quad (1)$$

$$Z^Y = 2,2 - 0,07\Delta e - 1,49\rho \quad - 130\text{-т конвертер } R=0,96 \quad (2)$$

Наявні для окремих конкретних плавок відхилення від цих залежностей зумовлені присадками додатків, що флюсують (вапно, боксит, руда, плавиковий шпат), що призводить до деякого неузгодженості співвідношень між Z^Y , Δe та ρ . Пов'язано це в значній мірі із системним впливом показника стехіометрії ρ на реакційну здатність шлаків, додатковий облік якого підвищує точність опису узгодженої зміни хімічних еквівалентів складів металу та шлаку.

Таблиця

Зміна складу та характеристик структури шлакового та металевого розплаву по ходу продування в 50 конвертерах

Масова частка, %							Параметри моделі		Масова частка, %				Z^Y, e
SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	$-\Delta e$	ρ	C	Mn	S	P	
32,6	33,9	6,6	7,1	1,5	17,1	0,316	3,70	0,749	3,98	0,40	0,066	0,052	1,372
32,2	44,9	4,8	5,0	1,5	11,6	0,408	3,13	0,755	3,32	0,39	0,060	0,034	1,345
25,8	44,6	9,2	7,4	3,1	8,3	0,792	3,03	0,786	1,57	0,37	0,060	0,022	1,261
31,5	43,4	8,5	3,4	1,6	10,1	0,410	3,06	0,759	3,14	0,52	0,050	0,036	1,334
25,0	46,4	9,6	5,4	2,4	8,7	0,690	2,92	0,792	1,16	0,52	0,040	0,027	1,226

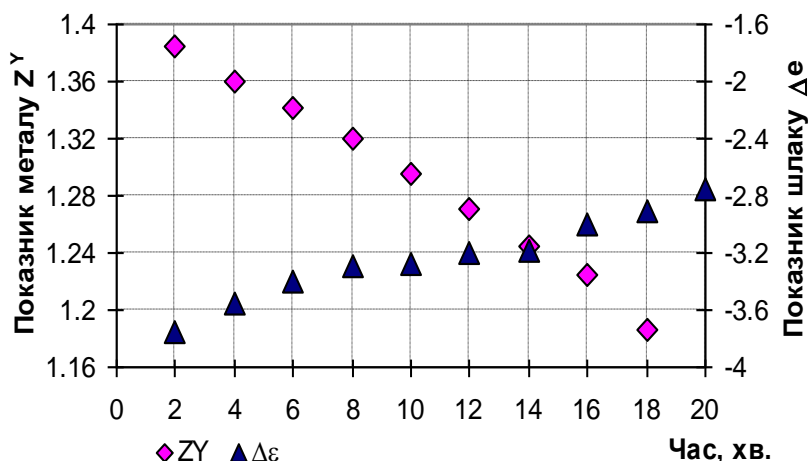


Рисунок 1 - Кінетика зміни параметрів Z^Y (\diamond) и $\Delta\epsilon$ (Δ) по ходу конвертерного процесу

Аналогічні дослідження виконані для складів металу та шлаку у відновлювальних умовах, остаточне формування яких відбувається в результаті іонообмінної взаємодії компонент чавуну та кінцевого шлаку в горні доменної печі.

Зокрема, проаналізовано фактичні дані про склади розплавів, що реагують, при виплавці чавуну на двох доменних печах об'ємом 3200 м³ [2]. Нерівномірність складу продуктів плавки за діаметром та висотою горна формується під час накопичення рідких продуктів плавки. Проби продуктів плавки відбирали кожні 10 хвилин, починаючи від появи чавуну на перевалі, а шлаку – на обвідному жолобі. За усередненими результатами 18 відборів складів чавуну та відповідних йому шлаків умова узгодження складів чавуну та шлаку визначається співвідношенням:

$$Z^Y = 0,66 + 0,11\Delta\epsilon + 1,44\rho \quad R=0,78 \quad (3)$$

Проаналізовано також показники випуску чавуну на доменній печі обсягом 1386 м³ [3]. Протягом п'яти випусків чавуну у кожному випуску через рівні проміжки часу було відібрано по сім проб чавуну та шлаку, за хімічним складом яких розраховано модельні параметри та отримано умову узгодження складів продуктів плавки:

$$Z^Y = 0,47 + 0,72\Delta\epsilon + 1,07\rho \quad R=0,79 \quad (4)$$

Умова погодження для виробничих даних 25 підприємств світу [4] визначається рівнянням:

$$Z^Y = 1,26 + 0,02\Delta\epsilon + 0,17\rho \quad R=0,8 \quad (5)$$

Встановлені залежності (1)-(5) між хімічним еквівалентом складу метал та

параметрами шлакового розплаву у вигляді $Z^Y = f(\Delta e, \rho)$ можна характеризувати як умову узгодженого формування складів продуктів плавки при виробництві чавуну та сталі. Причому рівняння (3)-(4) відносяться до процесу, коли узгодження розплавів встановлено на даних кількох проб одного і того ж випуску, що відбираються через певні часові інтервали і відображають нерівномірність складу продуктів плавки в процесі його формування до моменту остаточного випуску. Рівняння (5) відображає умову узгодження між продуктами доменної плавки випусків, виплавлених у різних сировинних та технологічних умовах 25 заводів світу. Розузгодження системи «метал-шлак», а саме відсутність встановленого зв'язку між параметрами чавуну та шлаку, свідчить про порушення теплового режиму плавки, невідповідність дуттьового режиму паливно-сировинним умовам, про зниження узгодженості всіх процесів у доменній печі, що визначають тепловий баланс плавки.

Аналіз встановлених закономірностей підтверджує обґрунтованість уявлень про кооперативний характер іонообмінних процесів у системі «метал-шлак» та визначає взаємозв'язок складів оксидного та металевого розплавів у відновлювальних та окислювальних умовах плавки. Виявлені закономірності та співвідношення, що характеризують узгоджене формування розплавів, можуть бути реалізовані в системах АСУТП для оцінки термодинамічного стану системи «метал-шлак» у процесі прагнення до рівноваги при вирішенні завдань керування шлаковим режимом виробництва чавуну та сталі необхідного складу.

Література

1. Тогобицкая Д. Н. Моделирование процессов взаимодействия расплавов в восстановительных условиях доменной плавки / Д. Н. Тогобицкая, А. И. Белькова, А. Ю. Гринько // Математичне моделювання. - Дніпродзержинськ. - 2011. - №2(25). - С. 54-59.
2. Шепетовский Э. А. Технологическая целесообразность увеличения глубины горна и значение критерия насыщенности чугуна углеродом / Э. А. Шепетовский // Сталь. – 1998. – № 11. – Стр. 13–15.
3. Новохатский А. М. Влияние гидродинамических условий работы горна на химический состав чугуна / А. М. Новохатский // Металл и литье Украины. – 2008. – № 7–8. – Стр. 24–26.
4. фон Энде Г. К вопросу десульфурации чугуна / Г. фон Энде, Г. Винцер // Черные металлы. – 1966. – № 13. – С. 19-26.

**EXPERT ASSESSMENT OF THE THERMODYNAMIC STATE
OF THE "METAL-SLAG" SYSTEM IN REDUCING AND OXIDIZING CONDITIONS**

Togobitskaya Daria, Bielkova Alla, Khodotova Nadiya

Abstract. A new approach has been developed to assess the thermodynamic state of the "metal-slag" system in the production of cast iron and steel using the parameters of interatomic interaction. As a result of computational and analytical studies of the indicators of the melting products of the blast-furnace and steelmaking processes, the regularities of the coordinated change in the chemical compositions of the metal and slag melts were revealed. A close relationship has been established between the integral indicators of metal (Z^Y) and slag (ρ , Δe), characterizing the chemical and structural state of their melts. As a criterion for evaluating the thermodynamic matching of melts of the "metal-slag" system when it tends to equilibrium, an analytical expression is proposed in the form $Z^Y = f(\Delta e, \rho)$, which can be implemented in automated process control systems to solve the problems of controlling the thermal and slag modes of iron production and steel of the required composition.

Key words: cast iron, steel, slag, distribution of elements between metal and slag melts, thermodynamic state of the "metal-slag" system, parameters of interatomic interaction.

Reference

1. Togobitskaya D.N. Modelirovaniye protsessov vzaimodeystviya rasplavov v vosstanovitel'nykh usloviyakh domennoy plavki / D. N. Togobitskaya, A. I. Bel'kova, A. YU. Grin'ko // Matematichne modelyuvannya. - Dniproderzhins'k. - 2011. - №2(25). - S. 54-59.
2. Shepetovskiy E.A. Tekhnologicheskaya tselesoobraznost' uvelicheniya glubiny gorna i znachenije kriteriya nasyshchennosti chuguna uglerodom / E. A. Shepetovskiy // Stal'. - 1998. - № 11. - Str. 13-15.
3. Novokhatskiy A.M. Vliyaniye gidrodinamicheskikh usloviy raboty gorna na khimicheskiy sostav chuguna / A.M. Novokhatskiy // Metall i lit'ye Ukrainy. - 2008. - № 7-8. - Str. 24-26.
4. fon Ende G. K voprosu desul'furatsii chuguna / G. fon Ende, G. Vintser // Chernyye metally. - 1966. - № 13. - S. 19-26.