

УДК 669.046.582.2

А.В. Харченко, доцент, к.т.н.
А.Г. Кириченко, доцент, к.т.н.
Ю.А. Белоконь, доцент, к.т.н.
Е.Ю. Сковородко, магистрант

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВТОРИЧНОГО ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛА

Запорожская государственная инженерная академия

Виконано аналіз факторів, що впливають на заряд шлаку в системі «метал-шлак», яку розглядають як електролітичний конденсатор. Систему рівнянь термодинамічної рівноваги системи «метал-шлак» модифіковано стосовно до вторинного електротермічного легування та рафінування металу (ВЕЛР). У результаті вирішення системи кінетичних диференціальних рівнянь одержано траєкторії руху системи до рівноваги під час ВЕЛР у вигляді індивідуальних кривих для вмісту окремих хімічних елементів.

Ключові слова: сталь, легування, рафінування, кінетика, термодинамічна рівновага, електронейтральність

Выполнен анализ факторов, влияющих на заряд шлака в системе «металл-шлак», рассматриваемой в качестве электролитического конденсатора. Система уравнений термодинамического равновесия системы «металл-шлак» модифицирована применительно к вторичному электротермическому легированию и рафинированию металла (ВЭЛР). В результате решения системы кинетических дифференциальных уравнений получены траектории движения системы к равновесию в процессе ВЭЛР в виде индивидуальных кривых для содержания отдельных химических элементов.

Ключевые слова: сталь, легирование, рафинирование, кинетика, термодинамическое равновесие, электронейтральность

The analysis of factors, affecting the charge of slag in the system «metal-slag», considered as an electrolytic condenser has been carried out. System of equations of thermodynamics equilibrium of the system «metal-slag» modified as it applies to secondary electrothermal alloying and refining of a metal (SEAR). As a result of solution of the system of kinetic differential equations the trajectories of motion of the system to the equilibrium in the process of SEAR have been obtained as individual curves for content of separate chemical elements.

Keywords: steel, alloying, refining, kinetics, thermodynamics equilibrium, electroneutrality

Введение. Процесс вторичного электротермического легирования и рафинирования металла (ВЭЛР), впервые предложенный в работе [1], получил надежное экспериментальное подтверждение [2] и в настоящее время находится на стадии развертывания практических приложений. Вместе с тем ряд теоретических вопросов, касающихся термодинамики и кинетики процесса ВЭЛР, требуют дополнительных исследований. В частности, представление межфазной границы системы «металл-шлак» в виде электролитического конденсатора ранее не выполняли. Такое представление позволяет рассчитать ряд величин, необходимых для адекватного управления и проектирования процесса ВЭЛР для широкого класса низко- и высоколегированных сталей с особо низким содержанием кислорода и серы. Кроме того, отсутствует четкое понимание

последовательности восстановления элементов и кинетической траектории движения системы «металл-шлак» к равновесию.

Постановка задачи. В работе ставится задача модифицировать уравнения термодинамического равновесия применительно к ВЭЛР; решить систему кинетических дифференциальных уравнений, описывающих траекторию движения к равновесию системы «металл-шлак» при ВЭЛР стали 14ХГС; а также выполнить анализ факторов, влияющих на заряд шлака в системе «металл-шлак», рассматриваемой в качестве конденсатора.

Основная часть исследований. В качестве объекта исследования выбрали раскисленную жидкую сталь 14ХГС при температуре 1620 °С, покрытую слоем раскисленного шлака. Массу металла принимали равной 151,8 т, массу шлака – 1,2 т. Если приложить напряжение к шлаку (один электрод) и металлу (другой электрод), то система «металл-

шлак» начинает работать как электролитический конденсатор, заряд которого Q равен

$$Q = C \cdot U, \quad (1)$$

где C – емкость конденсатора; U – разность потенциалов, то есть напряжение между обкладками.

Таким образом, смещение оси абсцисс на графике электронейтральности (рис. 1) будет пропорциональным приложенному напряжению и емкости конденсатора. В хорошем конденсаторе утечки тока почти не происходит, но в случае ВЭЛР такая утечка существует и именно она отвечает за электролизное восстановление, то есть по Фарадею.

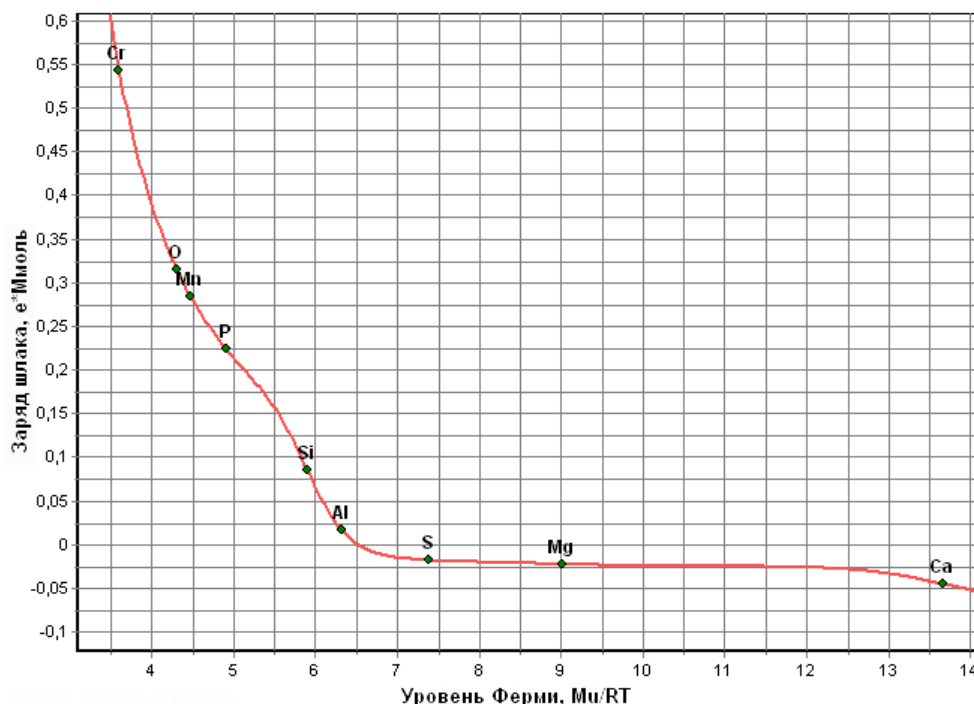


Рисунок 1 – Фрагмент кривой электронейтральности при приложенном заряде к шлаку 0,05 ед. Фарадея при ВЭЛР стали 14ХГС

Емкость конденсатора, в свою очередь, определяется выражением:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S / d, \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды между обкладками; ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; S – площадь контакта металла и шлака; d – толщина межфазного слоя между металлом и шлаком.

Из всех перечисленных величин, кроме электрической постоянной, в формуле (2) надежно можно измерить параметр S . То есть, кроме напряжения, смещение оси абсцисс кривой электронейтральности также будет пропорционально площади контакта металла и шлака. Экспериментально можно определить лишь отношение ε/d при температуре опытной плавки, однако этого будет достаточно для расчета эффективного заряда на межфазной границе металла и шлака. Для оценки электролизной составляющей ВЭЛР необходимо также измерить вольтамперную характеристику системы «металл-шлак», которая может быть существенно нелинейной при малых токах и напряжениях [2].

Система уравнений, описывающих термодинамическое равновесие в системе «металл-шлак» в условиях ВЭЛР, отличается от традиционной, описанной в работе [3], тем, что уравнение электронейтральности в правой части содержит заряд шлака Q , выраженный в единицах постоянной Фарадея (F):

$$\sum_{i=1}^k n_{(i)} \cdot v_i = Q, \quad (3)$$

где $n_{(i)}$, v_i – соответственно число молей и валентность i -го элемента в шлаке; k – число химических элементов, составляющих систему «металл-шлак».

Преобразование искомым величин числа молей элементов в металле и шлаке к фазовым переменным Y и μ позволяет привести исходную систему $k+1$ нелинейных уравнений к двум уравнениям относительно неизвестных Y и μ :

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i v_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot v_i)} - Q = 0; \\ F_2 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot v_i)} - \frac{N}{1 + \exp(Y)} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $Y = \ln(N_m / N_s)$ – натуральный логарифм обратной величины мольной кратности шлака; N – сумма молей всех элементов в системе; n_i – число молей i -го элемента в системе; μ – окислительно-восстановительный потенциал системы (уровень Ферми); A_i – логарифмы консолидированных (или эффективных) констант равновесия «металл-шлак» по i -му элементу.

Для описания кинетики процесса ВЭЛР использовали автономную динамическую систему $2k$ дифференциальных уравнений [4] относительно чисел молей в металле и шлаке, из которых независимыми служат либо k уравнений относительно чисел молей в металле, либо k уравнений относительно чисел молей в шлаке:

$$\begin{cases} \frac{dn_{(i)}}{d\tau} = \theta_{[i]} \cdot \Delta\mu_{[i]} \\ \frac{dn_{[i]}}{d\tau} = -\theta_{(i)} \cdot \Delta\mu_{(i)} \end{cases}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (5)$$

где $n_{[i]}$ – числа молей i -го элемента в шлаковой и металлической фазах, соответственно; $\Delta\mu_{[i]}$ – движущие силы (разности химических потенциалов i -

го элемента) на межфазной границе «металл-шлак»; $\theta_{[i]}$ – кинетические коэффициенты, пропорциональные температуре и площади межфазной поверхности «металл-шлак»; в первом приближении эти коэффициенты можно считать одинаковыми для всех элементов на данной межфазной границе; τ – временная координата.

Система уравнений (5) является жесткой, так как величины искоемых функций $n_{(i)}(\tau)$ и $n_{[i]}(\tau)$ могут отличаться на несколько порядков. Для ее численного решения использовали алгоритм Розенброка [5] в составе отдельного модуля программы «Excalibur» [6]. Результаты решения данной системы приведены на рис. 2 и 3.

Кинетика восстановления элементов с положительной валентностью и перехода их в металл характеризуется монотонностью за исключением кальция (рис. 2). Элементы восстанавливаются практически одновременно при движении к равновесию, при этом алюминий восстанавливается последним. Содержание кальция описывается сложной кривой с перегибами и локальным минимумом. Кроме того, в полном соответствии с опытными данными [2], наблюдается десульфурация металла

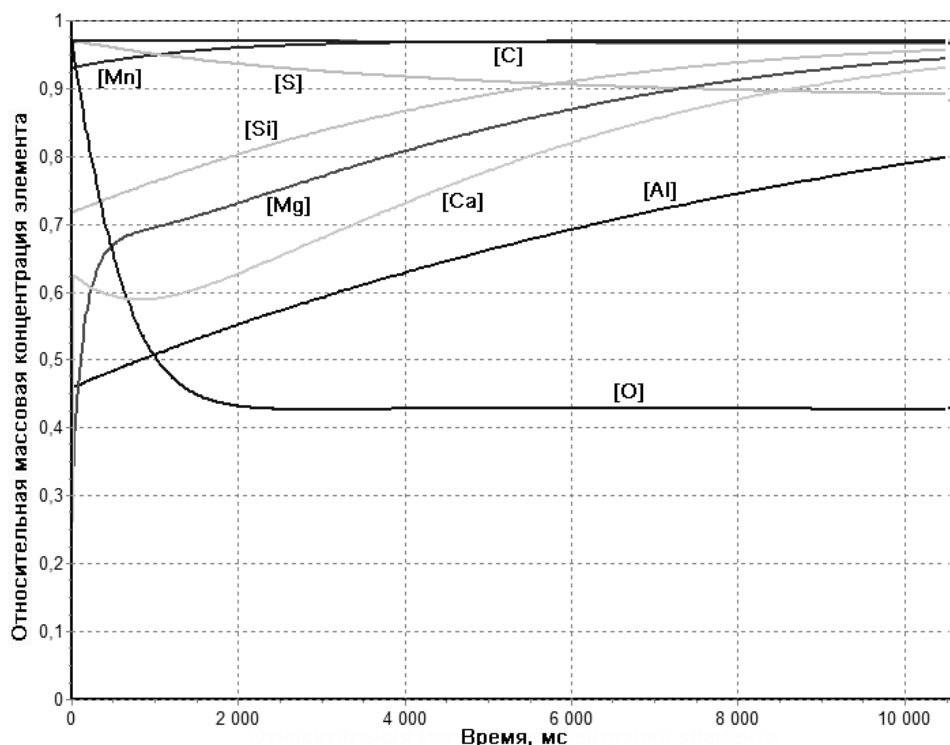


Рисунок 2 – Траектории движения к равновесию концентраций элементов в металле в процессе ВЭЛР стали 14ХГС

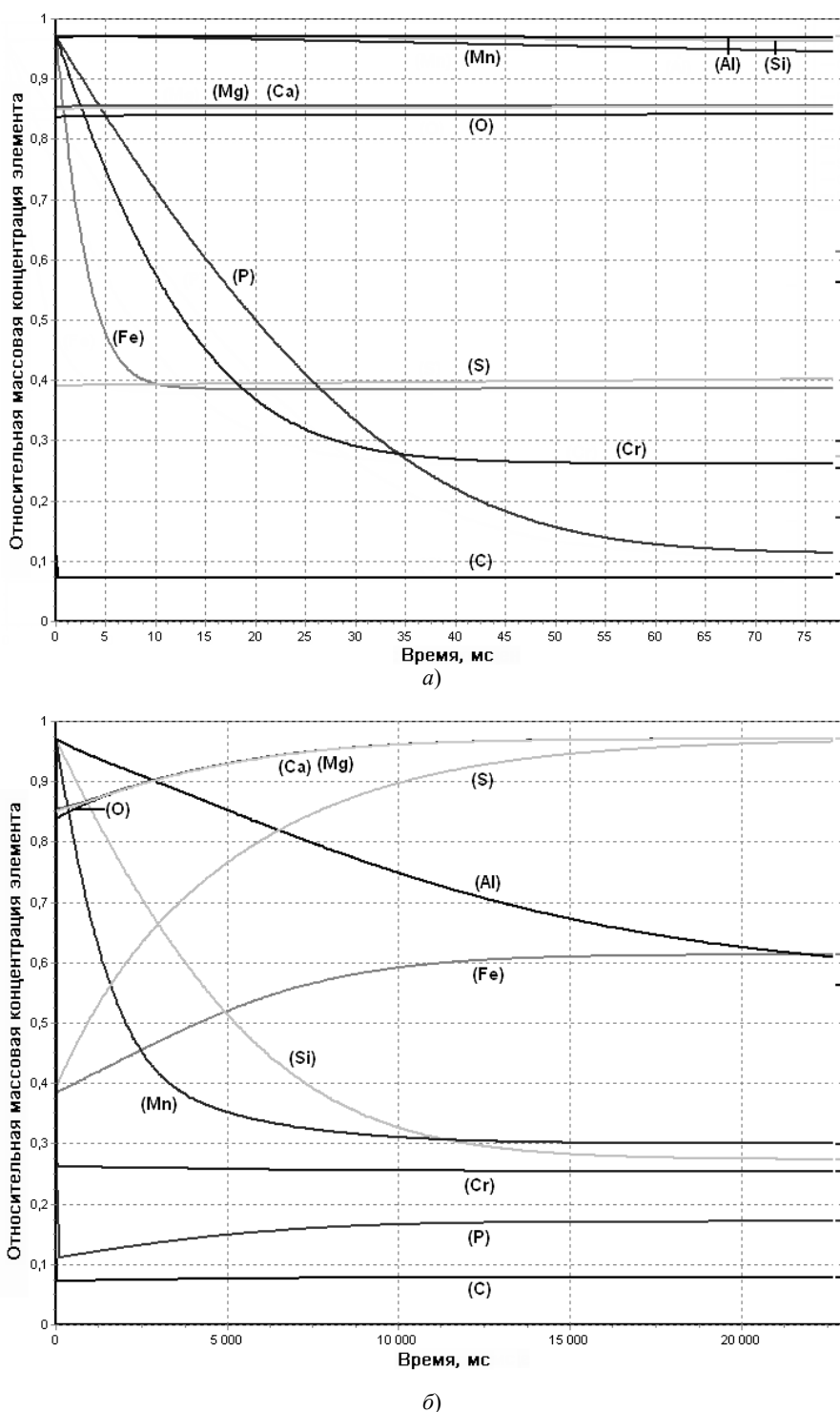


Рисунок 3 – Траектории движения к равновесию концентраций элементов в шлаке в процессе ВЭЛР стали 14ХГС при выдержке 80 мс (а) и 23 с (б)

и монотонное снижение в нем содержания серы. Содержание кислорода в металле снижается до равновесного значения 0,007% без заметных особенностей.

В шлаке в целом наблюдается противоположная картина, иллюстрируемая рис. 3. Все элементы с положительной валентностью имеют четкую тенденцию к снижению их содержания. Снижение содержания железа и фосфора имеет особенность –

проходит через минимум. Одновременно с этим наблюдается рост содержания кислорода и серы. Шлак в состоянии равновесия становится электрически заряженным, что поддерживается внешним источником постоянного тока.

В экспериментальных плавках за счет электролизной составляющей масса восстановленных элементов (кремния и алюминия) превышает таковую, рассчитанную только по равновесию в системе

«металл-шлак». Это повышает эффективность процесса ВЭЛР, хотя и требует дополнительных затрат электроэнергии.

В табл. 1 приведены начальные и конечные концентрации элементов в металле (сталь 14ХГС) и шлаке, соответствующие графикам, представленным на рис. 2 и 3. Как видно из приведенных данных, в металле наиболее заметным является увеличение содержания кремния на 0,19 % с одновременным снижением его содержания в шлаке на 12,66 %. Наблюдается также более чем двукратный

рост содержания алюминия и магния в металле соответственно до уровня 0,009 % и $2 \cdot 10^{-4}$ %. Снижение содержания кислорода в металле до 0,007 % гарантирует его очистку от оксидных неметаллических включений. Содержание серы в металле снижается незначительно – на 0,003 %, однако в шлаке наблюдается ее более чем двукратный рост с 0,15 до 0,39 %. Как следует из рис. 1, для существенного снижения ее содержания в металле требуется дополнительно увеличить положительный заряд шлака на 0,04 ед. F.

Таблица 1 – Начальные и конечные концентрации элементов металле и шлаке в процессе ВЭЛР стали 14ХГС

М / Ш	Содержание химических элементов в металле и шлаке, масс %										
	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ca</i>
М _{нач}	97,7	0,14	0,56	0,92	0,004	0,029	0,027	$1 \cdot 10^{-4}$	0,64	0,016	сл.
М _{кон}	97,4	0,14	0,75	0,96	0,009	0,026	0,027	$2 \cdot 10^{-4}$	0,64	0,007	сл.
Ш _{нач}	0,93	сл.	18,0	4,07	0,69	0,15	0,004	2,24	0,03	38,3	35,6
Ш _{кон}	0,61	сл.	5,34	1,32	0,42	0,39	$7 \cdot 10^{-4}$	2,67	0,008	46,6	42,7

Важной особенностью процесса ВЭЛР при положительном заряде шлака является существенное снижение его массы (на 31 % для стали 14ХГС), что необходимо учитывать при проектировании промышленных установок ВЭЛР.

Выводы. Получены системы уравнений, описывающие равновесную термодинамику процесса ВЭЛР и кинетические траектории движения системы «металл-шлак» к равновесию. Полученные чис-

ленные решения дают детальную картину изменения концентраций химических элементов в металле и шлаке, что позволяет проектировать эффективный технологический процесс ВЭЛР. Выполнен анализ факторов, влияющих на заряд шлака в системе «металл-шлак», рассматриваемой в качестве электролитического конденсатора, что позволяет рассчитать величины, необходимые для ВЭЛР сталей с особо низким содержанием кислорода и серы.

Библиографический список

1. Харченко, А. В. Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь-ковш / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Н. В. Горайнова // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії, 2012. – Вип. 1(26). – С. 17-21.
2. Харченко, А. В. Экспериментальные исследования технологии вторичного электро-термического легирования и рафинирования / А. В. Харченко, Д. А. Лаптев, Д. А. Лупол и др. // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії, 2014. – Вип. 1(31). – С. 30-35.
3. Харченко, А. В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // Металлургическая и горно-рудная промышленность. – 2002. – № 10 (215). – С. 131-137.
4. Харченко, А. В. О кинетике межфазного массопереноса в металлургических агрегатах / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Металл и литье Украины. – 2002. – № 12. – С. 41-42.
5. Rosenbrock, H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations / H. H. Rosenbrock // Comput. J. – 1963. – Vol. 5, No 4. – P. 329-330.
6. Харченко, А. В. Программа «EXCALIBUR» - возможности и перспективы использования в металлургическом производстве / А. В. Харченко, Р. В. Синяков // Сборник научных трудов ДонНТУ. Серия: Металлургія, 2005. – Вип. 102. – С. 82-91.

Стаття надійшла до редакції 22.09.2015 р.
Рецензент, проф. С.О. Гаврилко