

УДК 669.187:541.123

А.В. Харченко ⁽¹⁾, доцент, канд. техн. наук
 Р.В. Синяков ⁽²⁾, начальник отдела, канд. техн. наук

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОЙ ШЛАКОВОЙ ФАЗЫ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ Технологическая компания «Мин Цинь», г. Пекин, КНР

Розроблено термодинамічну модель багатоконпонентного рідкого шлаку з урахуванням валентності його компонентів. Отримано статистичну суму та відповідні вирази для коефіцієнтів активності хімічних елементів у шлаку. Оцінено парні енергетичні параметри моделі щодо масиву рівноважних даних Уінклера-Чіпмана. Виконано порівняння різних моделей шлаку за ступенем точності відтворення експериментальних даних.

Ключові слова: термодинамічна модель, рідкий шлак, валентність, коефіцієнт активності, рівновага, парні енергетичні параметри, сталь

Разработана термодинамическая модель многокомпонентного жидкого шлака с учетом валентности его компонентов. Получена статистическая сумма и соответствующие выражения для коэффициентов активности химических элементов в шлаке. Оценены парные энергетические параметры модели по массиву равновесных данных Уинклера-Чипмана. Проведено сравнение различных моделей шлака по степени точности воспроизведения экспериментальных данных.

Ключевые слова: термодинамическая модель, жидкий шлак, валентность, коэффициент активности, равновесие, парные энергетические параметры, сталь

Thermodynamic model of a multi-component liquid slag has been developed with an account of valences of its components. Partition function and corresponding expressions for activity coefficients of chemical elements in the slag have been derived. Paired energy parameters of the model have been estimated on the array of equilibrium data of Winkler-Chipman. A comparison of various slag models has been conducted on the degree of accuracy of reproduction of experimental data.

Keywords: thermodynamic model, liquid slag, valence, activity factor, equilibrium, paired energy parameters, steel

Введение. Точность термодинамических моделей жидких фаз: металла и шлака, – играет определяющую роль в эффективном управлении сталеплавильными процессами. Если для жидкой металлической фазы уже разработаны и применяются на практике адекватные модели, например [1], то предложенные к настоящему времени термодинамические модели шлака весьма далеки от совершенства. Модель совершенного ионного раствора М.И. Темкина [2], параметрическая модель регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова [3] и другие могут быть применены лишь в узком диапазоне концентраций и не пригодны для использования в автоматизированных системах управления сталеплавильными процессами в качестве универсального интеллектуального ядра. Такая ситуация объясняется исключительной сложностью многокомпонентных диаграмм состояния шлаковых оксидных систем, даже в высокотемпературной области жидкого расплава. Кроме того, известные к настоящему времени модели раствора в шлаке в широком интервале концентра-

ций не удовлетворяют закону Рауля и уравнению Гиббса-Дюгема.

Постановка задачи. В работе ставится задача составить конфигурационную статистическую сумму многокомпонентного раствора в жидком шлаке с учетом валентности элементов и получить из нее термодинамические функции смешения; на основе анализа массива экспериментальных равновесных данных о системе «металл - шлак» оптимизировать парные энергетические параметры модели; сопоставить модели растворов по степени точности воспроизведения экспериментальных данных.

Основная часть исследований. За основу вывода термодинамических функций фазы принята термодинамическая вероятность макросостояния системы N разнородных частиц (конфигурационная статистическая сумма), полученная в работе А.Г. Пономаренко [4] на основании распределения Гиббса:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0/RT) \cdot \prod_{i=1}^k \frac{\left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij}/RT) \right)^{n_i}}{n_i!}, \quad (1)$$

где ε_0 – минимальная энергия, которая принимается за точку отсчета всех парных энергий взаимодействия ε_{ij} ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n_i – число частиц (молей) i -го элемента; ε_{ij} – энергетические параметры взаимодействия i -го элемента с j -тым; k – число химических элементов.

Однако последующий анализ термодинамических функций, полученных из статистической суммы (1), показал, что для выполнения предельного закона Рауля необходимо в выражение для термодинамической вероятности подсистемы i -тых частиц добавить нормирующий множитель $\exp(-n_i)$

$$Q = \exp(-\varepsilon_0/RT) \prod_{i=1}^k \frac{\exp(-n_i) \cdot \left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij}/RT) \right)^{n_i}}{n_i!}. \quad (2)$$

Добавление нормирующего множителя согласуется с выводом, приведенным в книге Г.А. Лоренца [5] для систем с переменным числом частиц. Применяя формулу Стирлинга в виде $n! = n^n \cdot \exp(-n)$, приходим далее выражение (2) к более простому выражению

$$Q = \exp(-\varepsilon_0/RT) \cdot \prod_{i=1}^k \left(\frac{1}{n_i} \cdot \sum_{j=1}^k n_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij}/RT) \right)^{n_i}, \quad (3)$$

в котором статистическая сумма i -го энергетического состояния отнесена к одному грамм-атому частиц соответствующего сорта.

Статистические суммы (2) или (3) можно привести также к другому эквивалентному виду $Q = Q^I \cdot Q^E$, в котором идеальная часть

$$Q^I = \exp(-\varepsilon_0/RT) \cdot \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!} \quad (4)$$

и неидеальная (избыточная) часть Q^E разделены, что обеспечивает принцип соответствия, то есть переход к идеальному раствору при отсутствии взаимодействия между разноразными частицами ($\varepsilon_{ij} = 0$):

$$Q = Q^I \cdot Q^E = \exp(-\varepsilon_0/RT) \cdot \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!} \cdot \prod_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k x_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij}/RT) \right)^{n_i} \quad (5)$$

Для жидкой шлаковой фазы, состоящей из положительно и отрицательно заряженных ионов с определенной валентностью, следует принять, что для каждого сорта атомов степень вырожденности энергетического уровня составляет величину $n_i \cdot v_i$, где v_i – соответствующая валентность. Поэтому избыточная статистическая су-

мма частиц шлаковой фазы принимает следующий вид:

$$Q^E = \prod_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k x_j \cdot \exp(-\varepsilon_{ij}/RT) \right)^{n_i \cdot v_i}. \quad (5)$$

Существование в шлаке ионов разного знака с сильным электрохимическим взаимодействием снижает число возможных степеней свободы ансамбля частиц, составляющих шлак. В выражении (6) это проявляется в знакопеременном показателе степени в соответствии с валентностью соответствующих ионов. Например, для простейшего шлака из чистого оксида MeO при $\varepsilon_{ij} = 0$ избыточная статистическая сумма равна 1.

С использованием известных соотношений между избыточной статистической суммой и термодинамическими функциями получено выражение для коэффициента активности i -го компонента в шлаке:

$$\ln \gamma_{(i)} = v_i \cdot \ln \Psi_{(i)} + \sum_{j=1}^k x_{(j)} \cdot v_j \cdot (1 - \Psi_{(j)} \cdot \beta_{(ji)}), \quad (6)$$

где x_i – мольная доля i -го элемента;

$$\Psi_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^k x_j \cdot \beta_{ij}}; \quad \beta_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{R \cdot T}\right).$$

К полученному выражению (7) следует также добавить электрохимическое слагаемое (электронный вклад) $\mu_e \cdot v_i$, необходимое для выполнения уравнения Гиббса-Дюгема в электронейтральной фазе [1]. Тогда коэффициент активности i -го компонента можно записать как

$$\ln \gamma_{(i)} = v_i \cdot \ln \Psi_{(i)} + \sum_{j=1}^k x_{(j)} \cdot v_j \cdot (1 - \Psi_{(j)} \cdot \beta_{(ji)}) + \mu_e \cdot v_i. \quad (7)$$

Если коэффициент активности (8) применяется для компонентов строго электронейтральной фазы, в которой $\sum_{j=1}^k x_{(j)} \cdot v_j = 0$, то соответствующее выражение можно упростить:

$$\ln \gamma_{(i)} = v_i \cdot \ln \Psi_{(i)} - \sum_{j=1}^k x_{(j)} \cdot v_j \cdot \Psi_{(j)} \cdot \beta_{(ji)} + \mu_e \cdot v_i \quad (8)$$

В общем случае, например, в процессах ВЭЛР [6], для коэффициента активности элемента в шлаке следует использовать выражение (8).

Исходя из предположения, что эффективное число частиц в жидком шлаке равно количеству валентных связей атомов соответствующего сорта, общую и избыточную статистические суммы (5) и (6) можно попытаться модифицировать,

повсеместно заменяя n_i на $n_i V_i$. Однако по результатам обработки массива экспериментальных данных эта гипотеза не находит своего подтверждения. В действительности такая замена необходима только в показателях степени вырожденности энергетических уровней, каждый из которых соответствует определенному сорту поливалентных атомов, как это сделано в избыточной статистической сумме (6).

В работах, посвященных исследованию термодинамических свойств шлака, общепринятым стандартом является минимизация количества используемых параметров модели. Это объясняется не только стремлением получить красивый результат с точки зрения математики, но и установленным эмпирическим фактом, что универсальность модели обратно пропорциональна ее сложности.

В рассматриваемом случае модели «МКЭ $\epsilon\nu$ » не представляется возможным произвести свертку парных энергетических параметров с целью уменьшения их общего числа без существенной деградации точности модели. Это объясняется тем, что энергия взаимодействия ионов в шлаковом расплаве зависит от многих факторов, которые, накладываясь друг на друга, хеджируют отдельные эффекты. С точки зрения прикладной науки наиболее эффективным является использование массива экспериментальных данных для определения эффективных значений ϵ_{ij} подобно тому, как это делается при использовании параметров взаимодействия Вагнера для металлического расплава [1].

Сравнение адекватности моделей. Для сравнения моделей жидкой шлаковой фазы выбраны идеальный раствор, модель «МКЭ κ » с параметризацией по k_i [7] и модель «МКЭ $\epsilon\nu$ » с параметризацией по ϵ_{ij} . Для металла использовали модель «МКЭ ϵ » [1]. Сравнение адекватности моделей осуществляли с помощью специально созданной для этого компьютерной программы «Winkler», главная форма которой приведена на рис. 1. Анализировали корреляции по числу молей и концентрациям элементов в металле и шлаке.

Было проанализировано 98 плавов Уинклера-Чипмана [8] по базовой методике, подробно изложенной в работе [7]. В результате обработки массива данных для модели шлака «МКЭ $\epsilon\nu$ » были получены значения парных энергетических параметров, представленные в табл. 1.

Сравнение моделей раствора в жидком шлаке по данным корреляционных графиков на рис. 2 и 3 позволяет сделать однозначный вывод о преимуществе модели «МКЭ $\epsilon\nu$ » перед другими моделями. Фактически анализ выполняли также для модели «МКЭ ϵ », аналогичной модели МКЭ в металле [1], то есть без валентностей в статистической сумме. Однако ее точность уступает точности модели «МКЭ $\epsilon\nu$ » при таком же количестве параметров ϵ_{ij} , равном $0,5(k-1)^2$. Анализ экспериментальных данных показал также, что фактическая валентность фосфора в жидком шлаке составляет величину 4,6.

Из данных рис. 3 следует также сделать важный вывод о том, что термодинамическая модель шлакового расплава определяет не только точность вычисления состава собственно самого шлака, но и металла. Если для металлического раствора применить не модель «МКЭ ϵ », а метод разложения Вагнера или модель разбавленного раствора, то изменения коэффициентов корреляции расчетных и экспериментальных данных будут на порядок меньше, чем при варьировании термодинамических моделей шлака.

Другие термодинамические функции модели шлака «МКЭ $\epsilon\nu$ », такие как энтальпия, энтропия и теплоемкость смешения (интегральные и парциальные) могут быть получены аналитически дифференцированием энергии Гиббса по температуре, как это сделано в работах [1,9]. Однако с точки зрения прикладных приложений и требуемой точности расчетов вычисление полученных громоздких выражений не имеет никаких преимуществ перед численным дифференцированием.

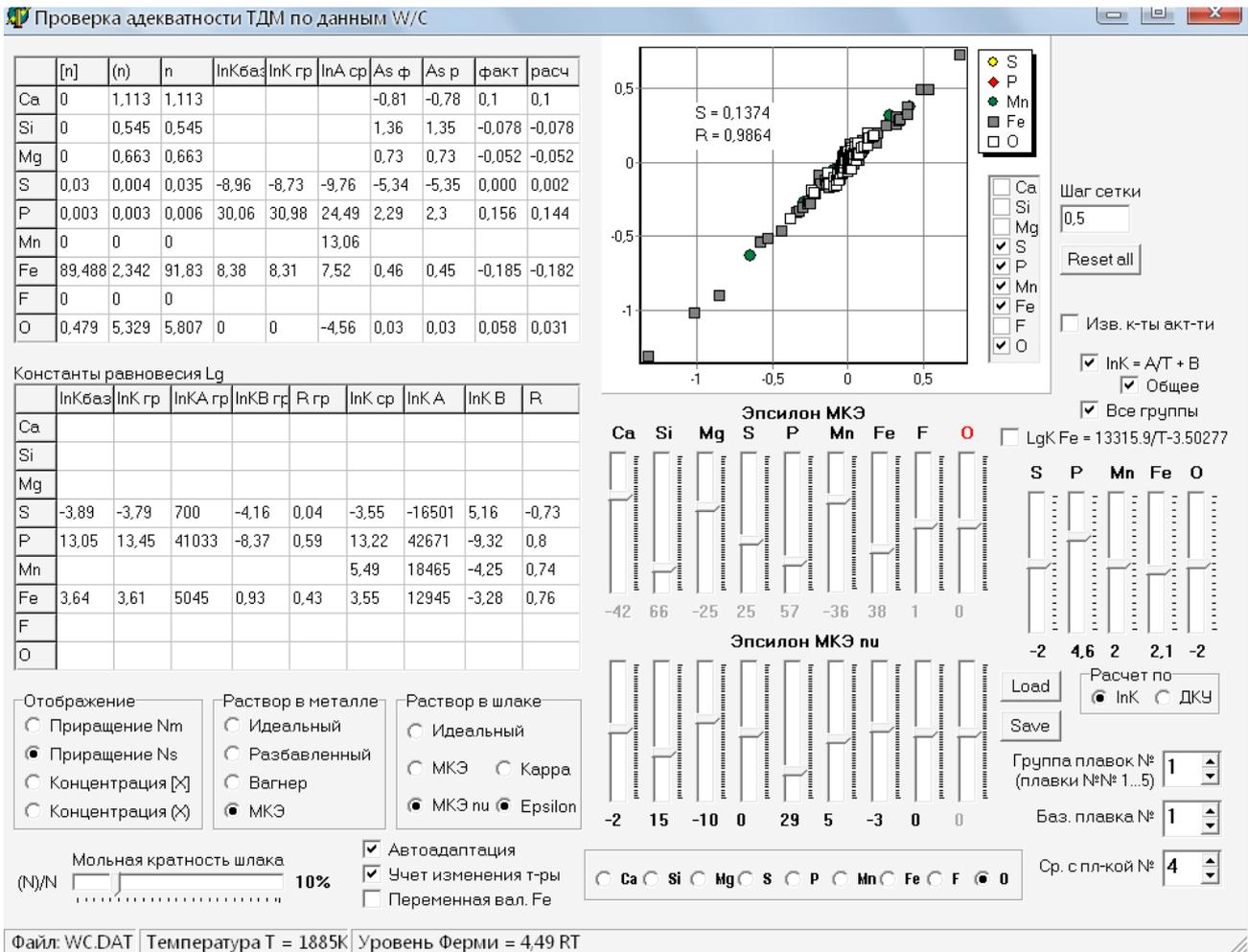


Рисунок 1 – Главная форма компьютерной программы «Winkler» для анализа массива плавков

Таблица 1 – Парные энергетические параметры ϵ_{ij} модели шлака «МКЭ $\epsilon\nu$ », кДж/моль

Параметр	Параметр									
	Ca	Si	Mg	S	P	Mn	Fe	F	O	
Ca	0									
Si	-10	0								
Mg	12	-6	0							
S	-41	-2	-16	0						
P	-17	13	29	0	0					
Mn	22	-5	0	-37	0	0				
Fe	0	30	30	-40	40	-7	0			
F	0	0	-20	0	-6	06	6	0		
O	-2	15	-10	0	29	5	-3	0	0	

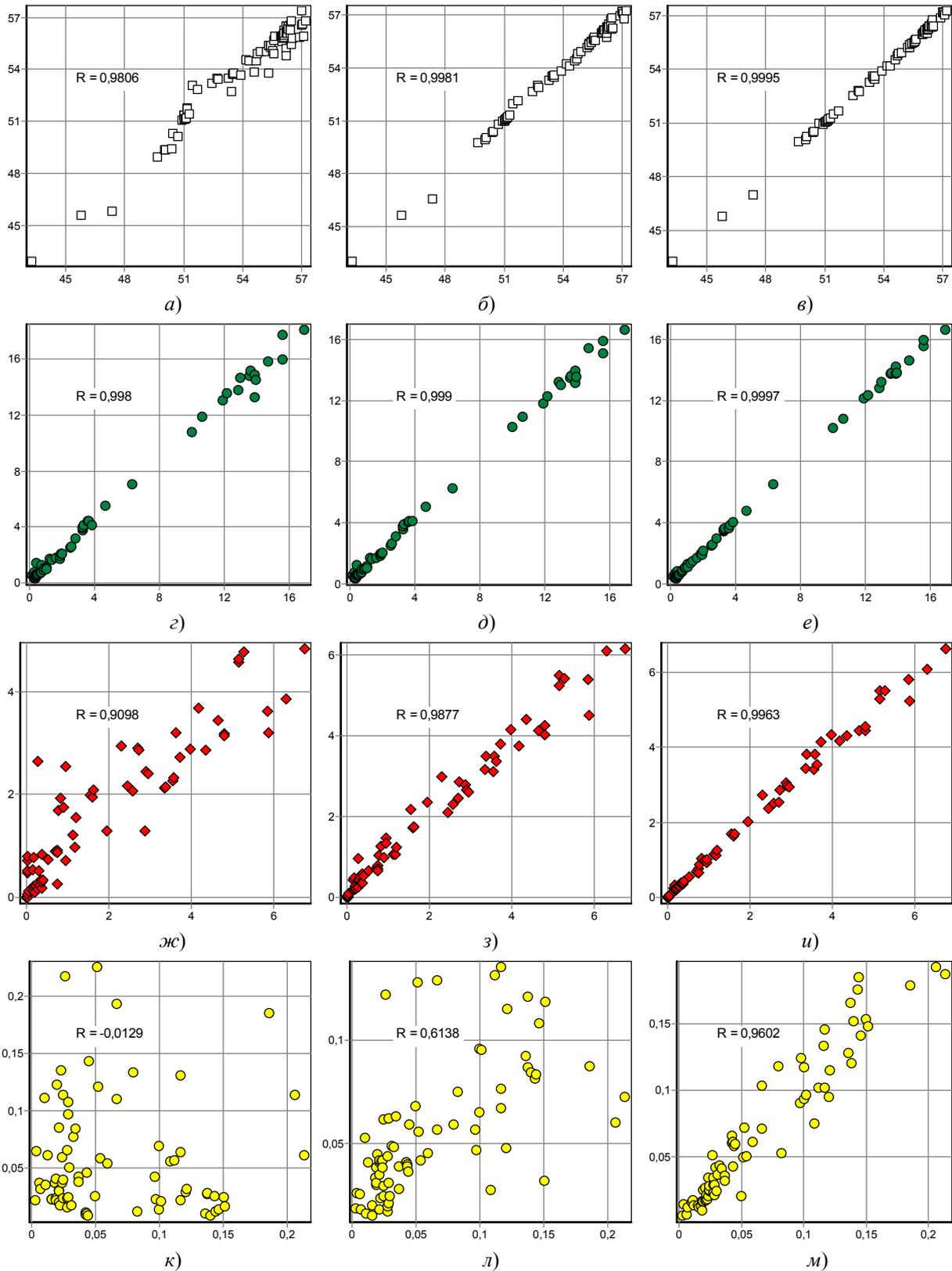


Рисунок 2 – Соответствие экспериментальных (абсцисса) и расчетных (ордината) мольных концентраций (%) кислорода (а-в), марганца (г-е), фосфора (ж-и) и серы (к-м) в шлаке для моделей шлака: идеального раствора (слева), «МКЭ κ» (в центре) и «МКЭ εν» (справа)

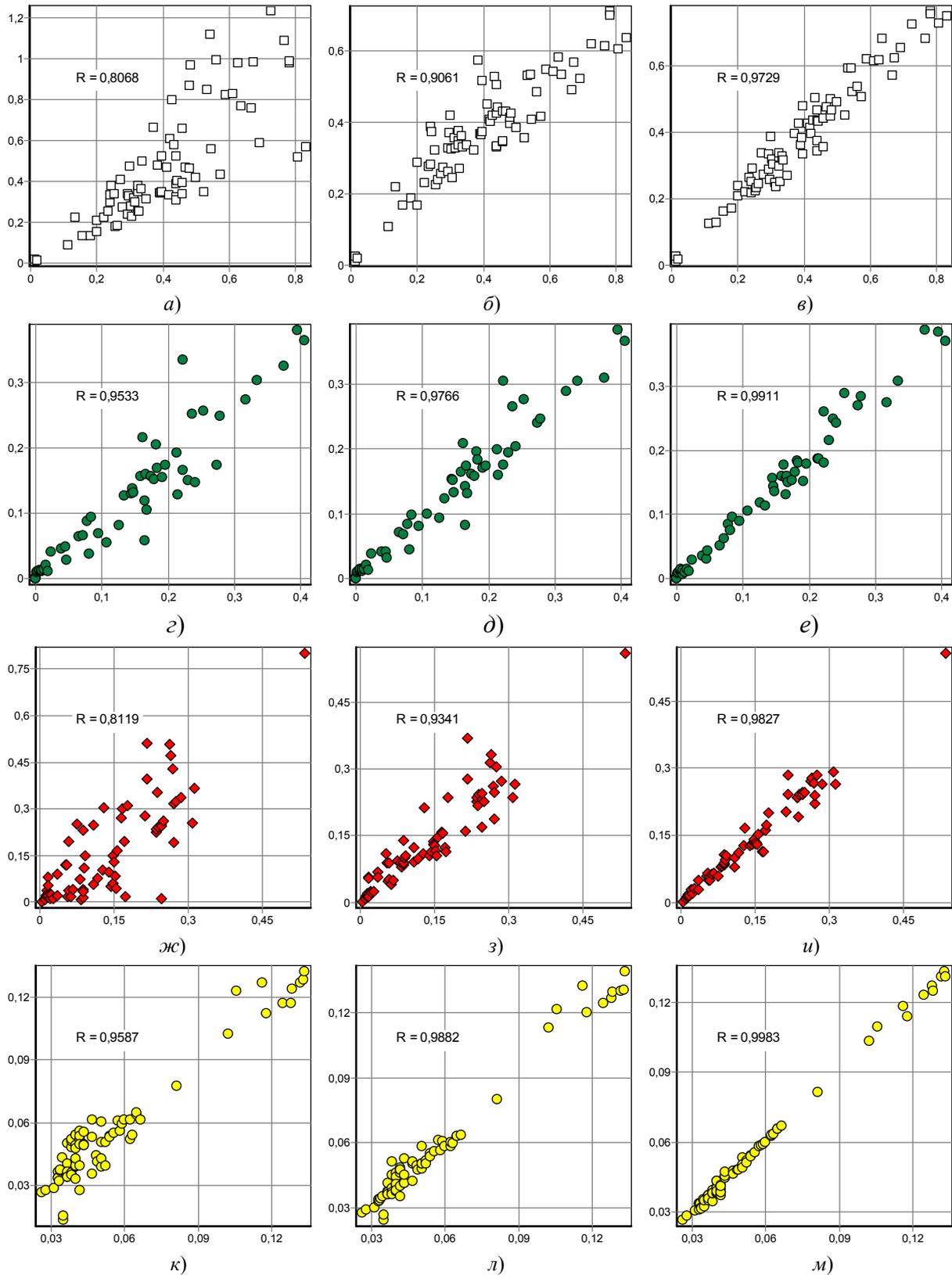


Рисунок 3 – Соответствие экспериментальных (*абсцисса*) и расчетных (*ордината*) мольных концентраций (%) кислорода (а-в), марганца (г-е), фосфора (ж-и) и серы (к-м) в металле для моделей шлака: идеального раствора (слева), «МКЭ κ» (в центре) и «МКЭ εν» (справа)

Выводы. Предложенная термодинамическая модель жидкой шлаковой фазы «МКЭ εν» имеет преимущества по сравнению с другими моделями. Данная модель является универсальной, работает в

широком діапазоні концентрацій і може бути применена в якості інтелектуального ядра в автоматизованих системах управління сталеплавильними процесами, включаючи електросталеплавильне, конверторне виробництво і внепечную обробку в установках «ковш - печь».

Бібліографічний список

1. **Харченко, А. В.** Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, Е. Л. Корзун // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2004. – № 8 (225). – С. 135-139. – Библиогр.: с. 139.
2. **Темкин, М. И.** Смеси расплавленных солей как ионные растворы [Текст] / М. И. Темкин // *Журнал физической химии*. – 1946. – Т. 20, № 1. – С. 105-110. – Библиогр.: с. 110.
3. **Кожеуров, В. А.** Термодинамика металлургических шлаков [Текст] / В. А. Кожеуров. – Свердловск, Свердловское отд. : *Металлургия*, 1955. – 164 с. – Библиогр.: с. 160. – 2500 экз.
4. **Пономаренко, А. Г.** Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т. 48, № 7. – С. 1668-1671. – Библиогр.: с. 1671.
5. **Лоренц, Г. А.** Статистические теории в термодинамике [Текст] / Г. А. Лоренц // *Ижевск. – Научно-исследовательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»*. – 2001. – 192 с. – Библиогр.: с. 189-192.
6. **Харченко, А. В.** Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь-ковш [Текст] / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Н. В. Горяйнова // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 1 (26). – С. 17-21. – Библиогр.: с. 21.
7. **Харченко, А. В.** Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // *Сб. научных трудов ДонНТУ. Серия «Металлургия»*. – Вып. 66. – 2003. – С. 17-24. – Библиогр.: с. 24.
8. **Winkler, T. V.** An Equilibrium Study of the Distribution of Phosphorus between Liquid Iron and Basic Slags / T. V. Winkler, J. Chipman // *Transactions AIME*. – 1946. – Vol. 167. – Pp. 111-120. – Bibliog.: p. 120.
9. **Харченко, А. В.** Теплоемкость и другие термодинамические функции смешения многокомпонентной конденсированной фазы [Текст] / А. В. Харченко // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 2 (27). – С. 20-28. – Библиогр.: с. 28.

Стаття надійшла до редакції 22.11.2016 р.
Рецензент, проф. С.О. Гаврилко

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>