

УДК 669.187:541.123

ХАРЧЕНКО Александр Викторович<sup>(1)</sup>, доцент, кандидат технических наук  
 СИНЯКОВ Руслан Валерьевич<sup>(2)</sup>, начальник отдела, кандидат технических наук  
 ЛИЧКОНЕНКО Наталья Владимировна<sup>(1)</sup>, старший преподаватель

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА В ЧЕРНОЙ МЕТАЛУРГИИ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия

<sup>(2)</sup> Технологическая компания «Мин Цинь», г. Пекин, КНР

В работе выполнен анализ использования метода химических потенциалов Гиббса в современной черной металлургии. Показано, что данный метод и все его практические приложения основаны на строгом фундаменте химической термодинамики. Приведена концептуальная схема применения метода Гиббса в черной металлургии.

Ключевые слова: химический потенциал, термодинамика, метод Гиббса, энергия Гиббса, обратная задача

*Введение.* В 1960-1970-х г.г. прошлого века в работах профессора А. Г. Пономаренко [1] было положено начало практическому применению метода химических потенциалов Гиббса в расчетах сталеплавильных процессов. Ключевым достоинством данного метода был радикальный отказ от использования химических соединений (оксидов, сульфидов и т.д.) в качестве компонентов жидкого шлака в физико-химических расчетах. Вместо этого было предложено использовать элементы Периодической системы Д. И. Менделеева, что избавило от необходимости записывать десятки и сотни возможных химических реакций с участием металлической и шлаковой фаз. В то же время этот подход получил весомое экспериментальное подтверждение, когда методами рентгеноструктурного анализа не удалось выявить каких-либо стехиометрических соединений в жидком шлаке [2].

Следует отметить, что подавляющее большинство книг и учебников по теории металлургических процессов и металлургии стали, изданных в XX веке, оперировали понятиями стехиометрических соединений в жидком шлаке в качестве компонентов. Поэтому отказ от традиционных взглядов и переход к новой парадигме химических элементов как компонентов любой фазы воспринимается как ломка стереотипов, несмотря на то, что метод химических потенциалов Гиббса базируется на строгом фундаменте химической термодинамики.

Метод Гиббса основан на принципе равенства химических потенциалов элементов во всех контактирующих фазах, составляющих систему. Этот принцип является необходимым условием глобального минимума энергии Гиббса в состо-

янии равновесия системы при постоянных температуре и давлении, что следует из второго начала термодинамики [3]. Кроме того, согласно определению энтальпии, изменение этой величины в изобарном процессе  $\Delta H$  равно количеству поглощенной теплоты  $\Delta Q$  (за вычетом тепловых потерь). Последнее положение используется при составлении энтальпийного теплового баланса, который является неотъемлемой частью термодинамических расчетов в металлургии.

*Основная часть исследования.* На рис. 1 изображена концептуальная схема применения метода химических потенциалов Гиббса в современной черной металлургии.

Для практического использования метода Гиббса уравнение состояния многокомпонентной системы «металл-шлак-газ» общего вида

$$F(\mathbf{m}, \bar{\mathbf{m}}_{\Pi}, \bar{\mathbf{m}}_0, \bar{\mathbf{m}}_{\text{Г}}, p, T) = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{m}$ ,  $\bar{\mathbf{m}}_{\Pi}$ ,  $\bar{\mathbf{m}}_0$ ,  $\bar{\mathbf{m}}_{\text{Г}}$  – векторы масс элементов соответственно в системе, металле, шлаке и газе;  $p$ ,  $T$  – давление и абсолютная температура в системе, необходимо сформулировать в терминах химических потенциалов в виде системы  $2k + 2$  уравнений:

$$\begin{cases} \Delta\mu_{(i)} = 0, & i = 1..k; \\ \Delta\mu_{\text{Г}(i)} = 0, & i = 1..k; \\ \sum_{i=1}^k x_{(i)} \nu_i = 0; \\ \Delta H = \Delta Q, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\Delta\mu_{(i)}$ ,  $\Delta\mu_{\text{Г}(i)}$  – разности химических потенциалов элементов на межфазной границе соответственно «металл-шлак» и «металл-газ»;  $x_{(i)}$  – мольные доли элементов в шлаке;  $\nu_i$  – валентности элементов в шлаке;  $\Delta H$  – изменение энтальпии

системы «металл-шлак-газ»;  $\Delta Q$  – количество поглощенной или утерянной системой теплоты с

соответствующим знаком;  $k$  – количество химических элементов.



Рисунок 1 – Концептуальная схема применения метода химических потенциалов Гиббса в черной металлургии

Кроме разностей химических потенциалов система уравнений (2) содержит также уравнение электронейтральности для шлаковой фазы и энтальпийное уравнение теплового баланса для системы в целом.

Решение системы нелинейных уравнений (2) представляет трансцендентно сложную вычислительную задачу без какой-либо гарантии получить результат. Например, для учета 15 химических элементов в обычной задаче, характерной для сталеплавильных процессов, необходимо решать систему 32 нелинейных уравнений относительно неизвестных величин, к которым относятся конечная температура системы и массы каждого элемента в каких-либо двух фазах.

Попытки получить решение системы (2) без последнего уравнения неоднократно предпринимались, например, в программе «Оракул» в 1990-х годах [4]. Методом дихотомии удавалось найти приближенное решение для нескольких основных элементов при постоянной температуре за приемлемое время. Однако использовать эту методику для широкого класса задач, в том числе для решения обратной задачи оптимизации материалов, не представлялось возможным, в частности потому, что общее время поиска оптимального решения не соответствовало потре-

бностям автоматизации сталеплавильного производства.

Следующим важным шагом в развитии практических приложений метода химических потенциалов Гиббса было кардинальное упрощение системы уравнений (2), условно называемое сверткой, до трех нелинейных уравнений, количество которых уже не зависело от числа химических элементов [5]. К этим трем уравнениям позднее было добавлено уравнение энтальпийного теплового баланса [6]. Время, необходимое для решения системы четырех уравнений методом Ньютона с помощью современных компьютеров, составляет сотые доли секунды.

Одновременно с этим упрощением и благодаря ему появилась возможность аналитически выразить дифференциальные коэффициенты усвоения, имеющие ключевое значение в решении обратной задачи термодинамического анализа сталеплавильных процессов, то есть задачи оптимизации масс материалов, необходимых для гарантированного получения заданного состава и температуры готовой стали или полупродукта [5].

Дифференциальные коэффициенты усвоения (ДКУ) представляются элементами квадратной матрицы и в общем случае рассчитываются

методом неявного дифференцирования уравнения состояния (1):

$$U_{ij} = \frac{\partial m_{[i]}}{\partial m_j} = - \left[ \frac{\partial F_i}{\partial m_{[j]}} \right]^{-1} \cdot \left[ \frac{\partial F_i}{\partial m_j} \right], \quad (3)$$

Физический смысл величин ДКУ достаточно прост: «на сколько изменится масса элемента  $i$  в металле  $m_{[j]}$  при добавлении единицы массы элемента  $j$  в систему  $m_j$ ». При этом появляется возможность учесть все перекрестные эффекты влияния одних элементов на содержание других. Эффективное вычисление ДКУ позволяет использовать алгоритм симплекс-метода линейного программирования (ЛП) для нахождения оптимального решения обратной задачи.

Свертка системы уравнений (2) позволила значительно упростить вычисление матрицы ДКУ и дополнить их величинами температуры системы и прихода тепловой энергии энергоносителей, электроэнергии и тепловых потерь. Таким образом, стало возможным решение обратной задачи термодинамического анализа сталеплавильных процессов в полном объеме. В настоящее время решение обратной задачи успешно применяется в системе контроля сталеплавильного производства ПК «Мастер» [7] и учебно-исследовательском программном комплексе «*Excalibur*» [8].

В системе уравнений (2) химические потенциалы компонентов в какой-либо фазе выражаются через активности химических элементов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i, \quad (4)$$

где  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал чистого  $i$ -го компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $a_i$  – активности химических элементов в многокомпонентном растворе.

Поэтому адекватные термодинамические модели многокомпонентных конденсированных фаз – жидких металла и шлака – являются необходимой составной частью практических приложений метода химических потенциалов Гиббса.

К настоящему времени наиболее адекватной моделью жидкой металлической фазы представляется модель, полученная из конфигурационной статистической суммы микросостояний фазы с учетом межчастичных энергий взаимодействия [9]. Преимуществом этой модели является возможность использования большого массива экспериментальных данных по парным параметрам взаимодействия Вагнера и коэффициентам активности в бесконечно разбавленных растворах. Кроме того, в рамках данной модели полу-

чены взаимосогласованные формулы для интегральных и парциальных величин энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и теплоемкости смешения. Для некоторых двойных металлических систем модель с единственным энергетическим параметром демонстрирует точность соответствия экспериментальным данным до четырех знаков после запятой в определении активности во всем интервале концентраций.

Для многокомпонентной жидкой шлаковой фазы предложена аналогичная термодинамическая модель, дополнительно учитывающая валентности элементов, которые в общем случае могут быть переменными величинами в зависимости от температуры системы [10].

Сравнительно недавно, на основе метода химических потенциалов Гиббса, получены термодинамические соотношения, описывающие зарождение и рост неметаллических включений (НВ) в стали [11]. Показано, что в выражение для химического потенциала компонента НВ необходимо ввести слагаемое (Томсона-Гиббса), зависящее от радиуса кривизны поверхности НВ и удельной поверхностной энергии. В этой же работе приведены способы определения критического размера неметаллических включений. На основе моделирования определены закономерности изменения размеров, массы и химического состава неметаллических включений в жидкой стали при ее охлаждении. Применительно к низколегированной кремнемарганцовистой стали показана возможность образования гетерогенных включений с тугоплавким ядром, насыщенных оксидами щелочноземельных металлов, и легкоплавкой гомогенной оболочкой. Предложен механизм послойного роста неметаллического включения с градиентным изменением химического состава от центра до поверхности неметаллической фазы.

Возможность десульфурации жидкой стали и чугуна путем воздействия на шлак электрическим током была известна давно, однако детали механизма рафинирования не были ясны до недавних пор. Считалось, что сера поглощается шлаком и в дальнейшем окисляется на аноде с образованием  $SO_2$  [12]. С помощью метода химических потенциалов Гиббса теоретически и экспериментально удалось показать, что наряду с рафинированием расплава от серы происходит движение анионов алюминия, кремния, марганца и пр. в обратном направлении из шлака в металл с одновременным их восстановлением. Иными словами, имеет место вторичное электротермическое легирование и рафинирование металла (ВЭЛР) [13,14]. Этот процесс имеет две

составляющие – электролизную и равновесную. При малых токах преобладает равновесная составляющая, а при больших – электролизная. С точки зрения экономической эффективности предпочтительным является проведение процесса ВЭЛР при относительно малых токах, когда имеет место смещение равновесия в системе «металл-шлак-газ» в сторону восстановления элементов с положительной валентностью. В этом случае процесс ВЭЛР может полностью обеспечить одновременное рафинирование стали от серы и ее легирование элементами из шлака. Поскольку такое легирование является диффузионным, сталь практически не загрязняется экзогенными неметаллическими включениями. При изменении полярности напряжения с помощью ВЭЛР возможно проведение окислительного рафинирования металла. Показана также возможность получения высокого содержания кальция в стали (до 0,33 %) из оксидов шлака при повышенном давлении газовой фазы [15].

Металлургические расчеты с применением метода Гиббса не ограничиваются равновесным состоянием. Зачастую важно знать траектории процесса перехода термодинамической системы из начального в конечное состояние, поскольку равновесное состояние не всегда достигается за разумное время. Из-за взаимодействия потоков такие траектории могут иметь сложный вид с локальными экстремумами. Метод Гиббса позволяет получить систему автономных дифференциальных кинетических уравнений относительно мольных долей элементов в металле и шлаке, правая часть которых равна движущей силе, действующей на атомы на межфазных границах [16]. Последняя, в свою очередь, пропорциональна суммарной вероятности перехода межфазной границы атомом данного сорта, которая выражается экспонентой  $\exp[(\Delta\mu_{ij})/(R \cdot T)]$ , где  $\Delta\mu_{ij}$  – разность химических потенциалов между шлаком и металлом, фигурирующая в уравнениях состояния (2). В работе [17] получе-

ны траектории движения системы «металл-шлак-газ» к равновесию применительно к ВЭЛР низколегированной стали.

Для успешного применения метода химических потенциалов Гиббса на практике в сталеплавильном производстве необходимо не только интегрировать все его элементы (рис. 1) в единый программный комплекс, но и снабдить такой комплекс способностью проектировать процесс плавки любой степени сложности. Результатом проектирования в системе «*Designing-Melt*» является расчетный график будущей плавки с детальной проработкой режимов работы всех исполнительных механизмов (устройств). Например, применительно к кислородно-конвертерному процессу, рассчитывается положение фурмы по ходу плавки, интенсивность ввода кислорода, интенсивность ввода инертного газа донного дутья, тип, масса и время ввода материалов. При этом оценивается динамика изменения составов и масс металла и шлака, а также средней температуры системы по ходу плавки [18,19].

**Выводы.** Метод химических потенциалов Гиббса, основанный на строгом фундаменте химической термодинамики, находит все возрастающее применение в черной металлургии. С помощью этого наукоемкого и перспективного метода разрабатываются и внедряются новые технологии плавки и внепечной обработки стали. В частности, стала возможной успешная реализация обратной задачи термодинамического анализа сталеплавильных процессов, то есть задачи оптимизации масс материалов и количества энергоносителей, необходимых для гарантированного получения заданного состава и температуры готовой стали или полупродукта. В настоящее время метод Гиббса является не только надежным инструментом металлурга-исследователя, но посредством применения в программных комплексах становится инструментом металлурга-практика.

### Библиографический список

1. **Пономаренко, А. Г.** Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48, № 7. – С. 668-674; № 8, С. 950-958.
2. **Kruh, R. F.** Diffraction studies of the structure of liquids [Текст] / R. F. Kruh // Chem. Rev. – 1962. – Vol. 62. – Pp. 319-342.
3. **Люпис, К.** Химическая термодинамика материалов [Текст] / К. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с. – ISBN 5-229-00001-5.
4. **Храпко, С. А.** Термодинамическая модель системы металл-шлак-газ и интегрированная система «Оракул»: использование для прогнозных расчетов и управления в составе АСУТП и разработки сталеплавильных процессов / С. А. Храпко, Е. Н. Иноземцева, А. В. Харченко // В кн. «Тезисы докладов конф. «Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии». – Новокузнецк, 1991. – С. 222-223.

5. **Харченко, А. В.** Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2002. – № 10. – С. 131-137.
6. **Харченко, А. В.** Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса [Текст] / А. В. Харченко // *Металл и литье Украины*. – 2005. – № 6. – С. 13-17.
7. **Харченко, А. В.** Оптимизация процесса раскисления стали с применением аппаратно-программного комплекса «Мастер» [Текст] / А. В. Харченко // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2015. – Вип. 1 (33). – С. 19-22.
8. **Харченко, А. В.** Программа «EXCALIBUR» – возможности и перспективы использования в металлургическом производстве [Текст] / А. В. Харченко, Р. В. Синяков // *Сборник научных трудов Донецкого национального технического университета*. – Серия «Металлургия». – 2005. – Вып. 102. – С. 82-91.
9. **Харченко, А. В.** Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, Е. Л. Корзун // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2004. – № 8. – С. 135-139.
10. **Харченко, А. В.** Термодинамическая модель многокомпонентной жидкой шлаковой фазы [Текст] / А. В. Харченко, Р. В. Синяков // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2016. – Вип. 2(36). – С. 16-22.
11. **Харченко, А. В.** Термодинамика неметаллических включений в стали [Текст] / А. В. Харченко, Р. В. Синяков // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2017. – № 3. – С. 15-21.
12. **Есин, О. А.** Удаление серы из шлака электролизом [Текст] / О. А. Есин, С. И. Попель, С. К. Чучмарев // *Известия Вузов. Черная металлургия*. – 1960. – № 3. – С. 5-9.
13. **Харченко, А. В.** Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь-ковш [Текст] / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Ю. В. Мосейко // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2012. – Вип. 1 (26). – С. 17-21.
14. **Харченко, А. В.** Экспериментальные исследования технологии вторичного электро-термического легирования и рафинирования [Текст] / А. В. Харченко, Д. А. Лаптев, С. В. Башлий // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2014. – Вип. 1 (31). – С. 30-35.
15. **Харченко, А. В.** Вторичное электротермическое легирование и рафинирование металла с участием газовой фазы [Текст] / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2016. – Вип. 1(35). – С. 9-13.
16. **Харченко, А. В.** О кинетике межфазного массопереноса в металлургических агрегатах [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // *Металл и литье Украины*. – 2002. – № 12. – С. 41-42.
17. **Харченко, А. В.** Термодинамика и кинетика процесса вторичного электротермического легирования и рафинирования металла [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Кириченко, Ю. А. Белоконь // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2015. – Вип. 1 (33). – С. 9-13.
18. **Синяков, Р. В.** Разработка технологии выплавки и внепечной обработки стали с использованием программного комплекса «DesigningMelt» [Текст] / Р. В. Синяков // *Современная электрометаллургия*. – 2011. – № 2. – С. 34-37.
19. **Синяков, Р. В.** Исследование поведения фосфора в кислородном конвертере с использованием программного комплекса «DesigningMelt» [Текст] / Р. В. Синяков, А. В. Харченко // *Металл и литье Украины*. – 2016. – №11-12 (282-283). – С. 13-22.

**ХАРЧЕНКО Олександр Вікторович**, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: odds@i.ua

**СІНЯКОВ Руслан Валерійович**, кандидат технічних наук, начальник відділу, технологічна компанія «Мін Цинь» (Пекин, КНР). E-mail: gvsg@ukr.net

**ЛІЧКОНЕНКО Наталія Володимирівна**, старший викладач кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: nvlickon75@ukr.net

## ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ХІМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ГІББСА У ЧОРНІЙ МЕТАЛУРГІЇ

В роботі виконано аналіз використання методу хімічних потенціалів Гіббса у сучасній чорній металургії. Показано, що даний метод і все його практичне використання засновані на строгому фундаменті хімічної термодинаміки. Наведено концептуальну схему застосування методу Гіббса у чорній металургії.

Ключові слова: хімічний потенціал, термодинаміка, метод Гіббса, енергія Гіббса, зворотна задача

**KNARCHENKO Olexander**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhsk State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: odds@i.ua

**SINYAKOV Ruslan**, Candidate of Technical Sciences, Head of Department, Ming Xing Technology Company (Beijing, PRC). E-mail: [rvsr@ukr.net](mailto:rvsr@ukr.net)

**LICHKONENKO Natalia**, Senior Teacher of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: [nvlickon75@ukr.net](mailto:nvlickon75@ukr.net)

## **APPLICATION OF THE METHOD OF CHEMICAL GIBBS POTENTIALS IN FERROUS METALLURGY**

The paper analyzes the use of the method of Gibbs chemical potentials in modern ferrous metallurgy. It is shown that this method and all its practical applications are based on a rigorous foundation of chemical thermodynamics. A conceptual scheme for the application of the Gibbs method in ferrous metallurgy has been given.

Keywords: chemical potential, thermodynamics, Gibbs method, Gibbs energy, inverse problem

Стаття надійшла до редакції 21.10.2017 р.  
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

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