

УДК 669.187:541.123

Харченко Александр Викторович ⁽¹⁾, доцент, кандидат технических наук
 Синяков Руслан Валерьевич ⁽²⁾, начальник отдела, кандидат технических наук
 Личконенко Наталья Владимировна ⁽¹⁾, старший преподаватель

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ ЖИДКОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ВАННЫ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

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

В работе исследованы параметры высокотемпературной реакционной зоны (ВРЗ) жидкой сталеплавильной ванны: температура, кратность шлака и газа, химический состав металлической и газовой фаз. Показано, что путем увеличения интенсивности продувки невозможно достичь произвольного увеличения температуры ВРЗ, а, следовательно, температуры сталеплавильной ванны. Исследовано влияние начального содержания углерода в металле и общего содержания кислорода на параметры ВРЗ. Построены фрагменты диаграммы фазового равновесия в системах «железо-кислород» и «железо-кислород-углерод» в высокотемпературной области.

Ключевые слова: высокотемпературная реакционная зона, сталеплавильная ванна, продувка кислородом, кислородный конвертер, энергия Гиббса, химический потенциал, фазовая диаграмма

Введение. Исследования высокотемпературных реакционных зон (ВРЗ) в сталеплавильных процессах с продувкой кислородом имеют ряд теоретических и практических аспектов, определяющих их исключительную важность в контексте создания новых эффективных технологий и систем проектирования конвертерной плавки. Во-первых, концепция реакционных зон (РЗ) на основе принципа квазилокального равновесия существует достаточно давно как средство описания неравновесных процессов, неизбежно возникающих при вводе материалов в жидкую ванну [1]. Данная концепция является альтернативой решения системы динамических дифференциальных уравнений относительно чисел молей химических элементов в металле, шлаке и газовой фазе [2]. Во-вторых, рассмотрение любой реакционной зоны, в том числе ВРЗ, всегда связано с необходимостью априорной оценки их границ и объемов [3]. В большинстве случаев такие оценки не имеют достаточного обоснования из-за непрерывного изменения любых параметров жидкой сталеплавильной ванны по своему сечению. Поэтому зачастую возникает необходимость дробить реакционную зону на более мелкие структурные составляющие, в пределах которых постулируется постоянство тех или иных отдельных параметров. В-третьих, известные диаграммы состояния «железо-кислород» и «железо-кислород-примесный элемент» не содержат информации о фазовых равновесиях при температурах свыше 1900 °С. В частности, для таких температур отсутствуют данные о давлении и составе газовой фазы. В-четвертых, любой

расчет ВРЗ предполагает частичное (как правило) или полное смешивание между собой двух и более систем «металл-шлак-газ» с различными температурами. Особую роль при этом играет точный расчет материального и энтальпийного теплового балансов с учетом химического взаимодействия компонентов.

Важным критерием правильности любых расчетов с участием реакционных зон является равенство конечных результатов приведения в полное равновесие всех реакционных зон с базовой системой «металл-шлак-газ» при произвольном выборе технологических траекторий. В частности, при полном отсутствии реакционных зон итоговый результат расчетов должен быть таким же. Это объясняется тем, что термодинамическое равновесие в системе описывается интегральными переменными состояния (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия), не зависящими от траектории процесса. Разумеется, речь идет о закрытой термодинамической системе, когда в равновесие приводятся все без исключения ее части. В реальных процессах отличие от полного равновесия может быть обусловлено частичным уходом вещества из системы через газовую фазу и малой скоростью тепло- и массообмена на межфазных границах и в объеме самих фаз. Независимо от того, насколько реальная система далека от равновесного состояния, результат приведения ее в равновесие с учетом потерь в газовую фазу должен быть одинаковым для любых технологических траекторий.

Постановка задачи. В работе ставится задача выполнить термодинамический анализ физико-химических процессов в высокотемператур-

ной реакционной зоне жидкой сталеплавильной ванны при ее продувке кислородом. В состав модельной системы входят основные элементы: железо, кислород и углерод. Влияние неизбежных примесей кремния, марганца, серы и фосфора, характерных для реальных сталеплавильных процессов, предполагается сделать темой отдельного исследования.

Методика исследования. Универсальным инструментом исследования ВРЗ является метод химических потенциалов Гиббса [4], реализованный в исследовательском программном комплексе «Excalibur» [5]. В этой программе используются термодинамические модели многокомпонентных конденсированных фаз для жидких металла [6] и шлака [7]. С ее помощью моделируется высокотемпературная реакционная зона вокруг струи кислорода в жидкой сталеплавильной ванне. Предполагается, что общее содержание кислорода в ВРЗ – величина, пропорциональная интенсивности продувки кислородом жидкой сталеплавильной ванны. При интенсивности продувки $4...5 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ потери железа в газовую фазу составляют $1,0...1,5 \%$ [8], что соответствует общему содержанию кислорода в ВРЗ на уровне $15...16 \%$. В реальных условиях сталеплавильного производства соответствие интенсивности продувки потерям железа и общему содержанию кислорода в ВРЗ является предметом адаптивного расчета с учетом всех факторов на основании данных балансовых плавок.

При моделировании среднюю начальную температуру металла принимали равной 1500°C , когда система «металл-шлак» в процессе продувки уже вполне сформировалась. Начальное содержание углерода в металле ВРЗ варьировали в пределах от 0 до 4 %, общее содержание кислорода в системе – от 0 до 18 %. В расчетах первоначальная масса металла ВРЗ составляла 100 т. Процессы, происходящие в ВРЗ, являются автотермическими, то есть без внешних источников теплоты и подвода энергоносителей.

Очевидно, что при нижней продувке следует учитывать дополнительное ферростатическое давление металла в пределах $100...200 \text{ кПа}$ в зависимости от глубины жидкого металла в данный период плавки и конфигурации сталеплавильного агрегата.

Основная часть исследования. На рис. 1 приведены результаты сравнительных расчетов температуры ВРЗ в зависимости от содержания в ней кислорода и начального содержания углерода в жидком металле.

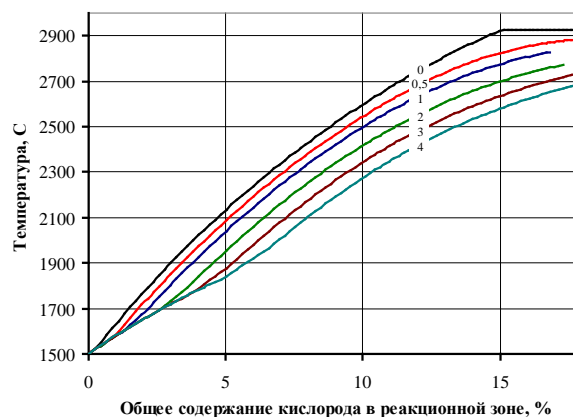


Рисунок 1 – Влияние содержания кислорода и начального содержания углерода в жидком металле (цифры у кривых в %) на температуру ВРЗ

Данный рисунок является хорошей иллюстрацией того, что путем увеличения интенсивности продувки невозможно достичь произвольного увеличения температуры ВРЗ, а, следовательно, температуры сталеплавильной ванны. Как видно на графике, верхним пределом температуры любой ВРЗ является черная кривая для системы $Fe-O$ без углерода. При общем содержании кислорода в системе $15...20 \%$ и температуре 2928°C в реакционной зоне устанавливается высокотемпературное невариантное равновесие, при котором дальнейшее увеличение содержания кислорода в ВРЗ не приводит к изменению температуры и химического состава всех фаз. Фактически горизонтальный участок безуглеродной (черной) кривой на рис. 1 является ранее неизвестным фрагментом фазовой диаграммы «железо-кислород». При увеличении содержания кислорода в ВРЗ свыше 15% начинается выделение газовой фазы, состоящей (в порядке убывания парциального давления) из молекул Fe , FeO , O , O_2 , FeO_2 , O_3 . Одновременно с этим происходит уменьшение массы металлической фазы и дальнейшее увеличение массы шлака, состоящего из оксида железа. На горизонтальном участке увеличение начальной температуры металла свыше 1500°C влияет так же, как и увеличение содержания кислорода в ВРЗ, то есть приводит к перераспределению масс фаз при постоянстве их химического состава и температуры.

При общем содержании кислорода 20% происходит полное (тотальное) окисление металла, а в системе остаются шлак и газовая фаза. Дальнейший рост общего содержания кислорода в ВРЗ приводит к незначительному росту температуры свыше 2928°C . При внешнем подводе теплоты возможно неограниченное повышение

температуры выше указанного предела при любом содержании кислорода.

Для ВРЗ, содержащих углерод, температура возрастает пропорционально общему содержанию кислорода до момента выгорания углерода из металла до следовых концентраций, что очевидно при сопоставлении с графиком на рис. 6.

На рис. 2 представлено соответствующее температуре изменение содержания кислорода в металле в зависимости от общего содержания кислорода в ВРЗ. Пределом растворимости кислорода в металле при температуре 2928 °С является величина 9,67 %. При таком содержании кислорода на графике кривой без углерода наблюдается такая же горизонтальная площадка, как и для температуры системы в состоянии нонвариантного равновесия. Все кривые для ВРЗ с углеродом лежат ниже безуглеродной кривой из-за более низкой температуры.

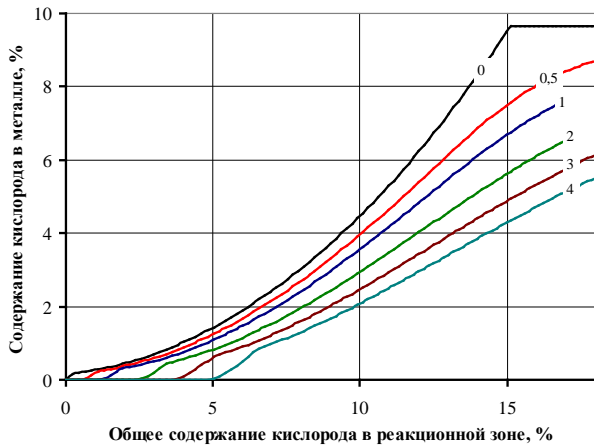


Рисунок 2 – Влияние общего содержания кислорода в ВРЗ и начального содержания углерода в жидком металле (цифры у кривых в %) на содержание кислорода в металле реакционной зоны

Если представить данные тех же графиков (рис. 1 и 2) в координатах «X – содержание кислорода в металле» и «Y – температура», то станет очевидным, что уже при содержании кислорода в металле 1 % практически весь углерод уходит в газовую фазу и все кривые сливаются в одну кривую – кривую растворимости кислорода в железе до предельной точки, соответствующей температуре системы 2928 °С. Эта зависимость представлена на рис. 3. В области температур до 1800 °С точки кривой соответствуют экспериментальным данным Фонтаны-Чипмана [9].

На рис. 4 представлена зависимость кратности шлака и газовой фазы относительно массы металла в зависимости от общего содержания кислорода в ВРЗ. Данные рис. 4а свидетельствуют о том, что образование оксидного шлака с

повышением содержания углерода в металле ВРЗ происходит при более высоком общем содержании кислорода. При этом углеродсодержащие ВРЗ характеризуются заметным отклонением кривых растворимости кислорода от этой величины для ВРЗ без углерода, как видно на рис. 3б. На этом графике точки соприкосновения кривых для ВРЗ с углеродом с безуглеродной кривой соответствуют началу образования оксидного шлака при практически полном окислении углерода и уходу его в газовую фазу.

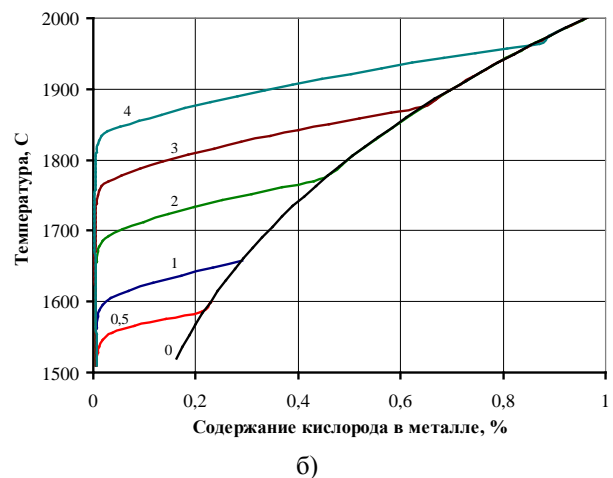
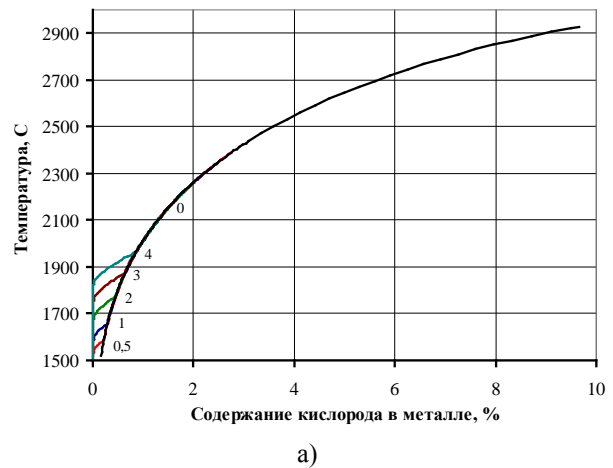
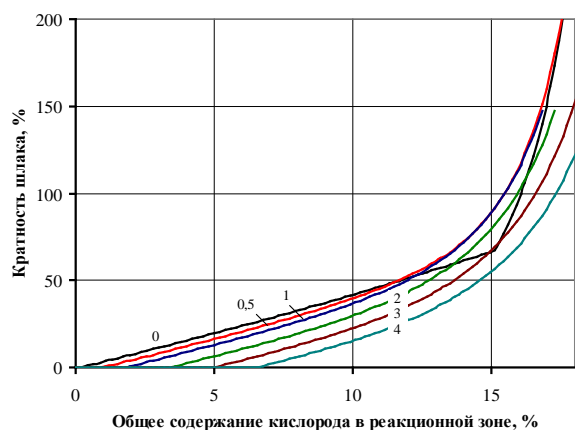


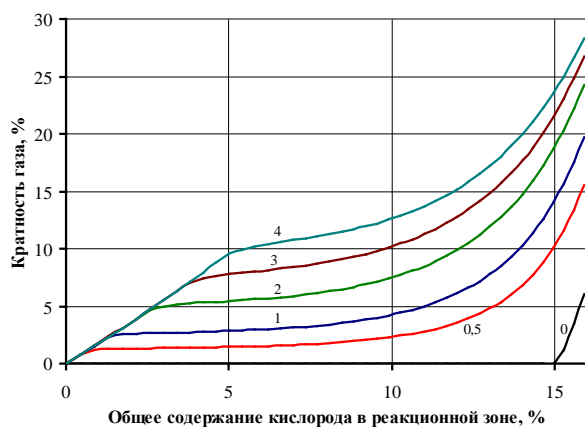
Рисунок 3 – Растворимость кислорода в железе в зависимости от температуры и начального содержания углерода в металле (цифры у кривых в %) в масштабе 10% (а) и 1% (б)

Из рис. 4б видно, что в безуглеродной ВРЗ газ начинает выделяться при общем содержании кислорода более 15 %, тогда как для ВРЗ с углеродом образование газовой фазы характерно при любом отличном от нуля содержании кислорода в реакционной зоне. Однако при малом содержании кислорода и соответственно относительно низкой температуре газовая фаза состоит в основном из CO и CO_2 . Рост содержания железа в газовой фазе наблюдается лишь при содержа-

нии кислорода в ВРЗ свыше 5 %, как это видно на рис. 5а.



а)



б)

Рисунок 4 – Влияние общего содержания кислорода и начального содержания углерода в металле (цифры у кривых в %) на кратность шлаковой (а) и газовой (б) фаз ВРЗ относительно металла

Как видно на рис. 4б, для ВРЗ, содержащих углерод, кратность газовой фазы возрастает пропорционально общему содержанию кислорода до момента выгорания углерода из металла до следовых концентраций – подобно тому, как растет температура системы (рис. 1).

На рис. 5а и 5б показано влияние общего содержания кислорода ВРЗ на содержание железа и углерода в газовой фазе. Очевидно, что в углеродсодержащих ВРЗ после выгорания углерода из металла при общем содержании кислорода более 5 % начинается интенсивный уход железа в газовую фазу. При этом наблюдается синхронное снижение содержания углерода и повышение содержания железа в газе. Кроме того, сопоставляя рис. 5б и 6, можно сделать вывод, что при содержании углерода в металле более 0,1 % содержание этого элемента в газе остается на высоком уровне (42,8 %), что соответствует преимущественному содержанию в газовой фазе оксида углерода CO (99,8 %) и небольшо-

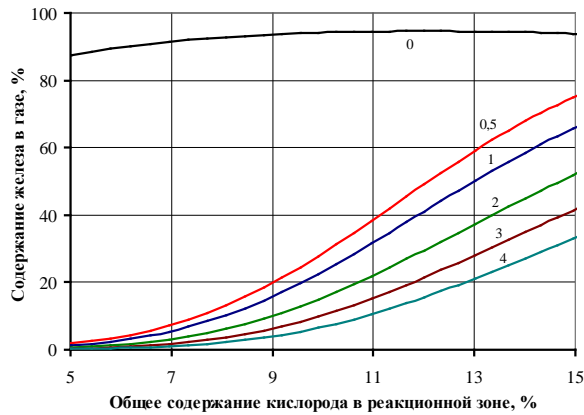
льшему количеству CO_2 (0,2 %). При снижении содержания углерода в металле ниже 0,1 % газовая фаза постепенно насыщается атомарным железом и соединениями железа FeO и FeO_2 . При температуре 2928 °С в системе $Fe-O$ общее содержание железа в газовой фазе ВРЗ составляет 93,75 %, из которых 82,7 % приходится на атомарное железо, короткое, реагируя с кислородом воздуха или дутья, образует оксид Fe_2O_3 , покидающий сталеплавильную ванну в виде бурого дыма.

При экстремально высоком общем содержании кислорода в ВРЗ свыше 28 % большая часть газовой фазы состоит из молекул кислорода. При общем содержании кислорода 36 % на молекулярный кислород O_2 в газовой фазе приходится 81 % от общего парциального давления; на атомарный кислород – 8,4 %, атомарное железо – 5,6%, FeO – 4,5 % и FeO_2 – менее 0,5 %.

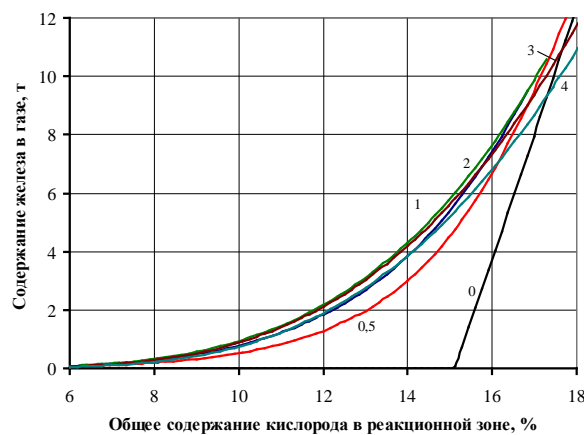
На основании данных, представленных на рис. 4б и 5, можно сделать вывод о том, что углерод, содержащийся в металле ВРЗ, является катализатором ухода железа в газовую фазу и соответственно потерь железа в процессе плавки стали. Особенно хорошо это иллюстрируется рис. 5б, на котором содержание железа в газовой фазе представлено в абсолютных единицах. На этом графике видно, что масса железа в газе экспоненциально растет с увеличением общего содержания кислорода в ВРЗ, содержащих углерод. Однако различие в ходе кривых с различным содержанием углерода сравнительно невелико. Лишь при высоком общем содержании кислорода (свыше 17 %) безуглеродная (черная) кривая сравнивается с кривыми с углеродом. В широком интервале общего содержания кислорода, а, следовательно, интенсивности продувки, присутствие углерода в любой концентрации не менее 0,5 % приводит к интенсивному уходу железа в газовую фазу. Гораздо меньше этот эффект проявляется при продувке снизу, когда ферростатическое давление уменьшает образование газовой фазы.

На рис. 6 представлена зависимость содержания углерода в металле реакционной зоны от общего содержания кислорода в ВРЗ. Очевидно, что степень выгорания углерода в ВРЗ линейно зависит от содержания кислорода в ВРЗ, а, следовательно, интенсивности продувки. Лишь вблизи малых значений $[C]$ наблюдается экспоненциальное приближение к нулевой горизонтали. Анализ всех полученных в работе данных позволил построить ранее неизвестный фрагмент диаграммы фазового равновесия в системе

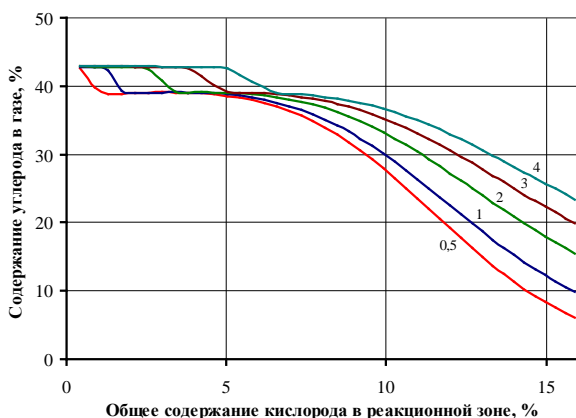
«железо-кислород» в высокотемпературной области, представленный на рис. 7а. На диаграмме выделено пять областей: «металл», «газ», «металл+газ», «металл+шлак» и «шлак+газ». Пунктирная линия, разделяющая области газа и сосуществования шлака и газа, является предполагаемой.



а)



б)



в)

Рисунок 5 – Влияние общего содержания кислорода и начального содержания углерода в металле (цифры у кривых в %) на содержание железа (а, б) и углерода (в) в газовой фазе ВРЗ

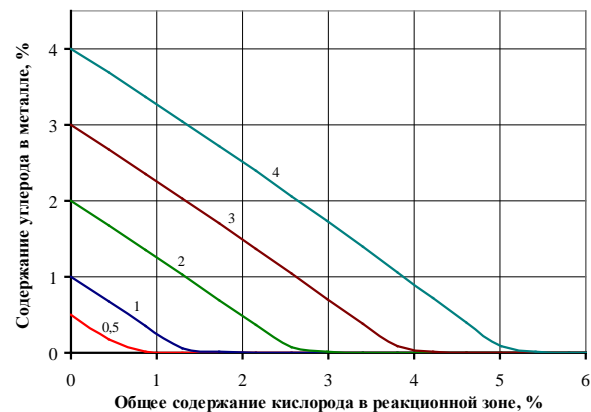
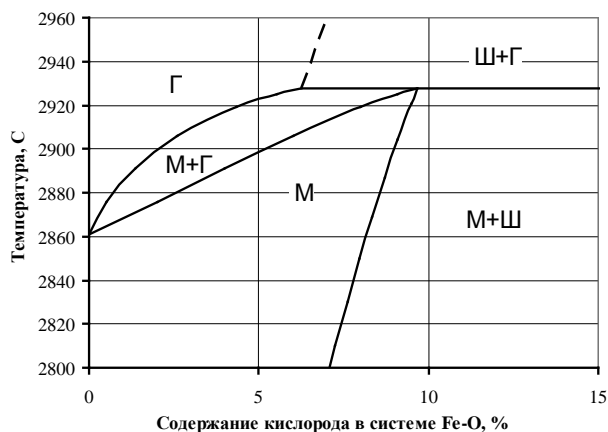


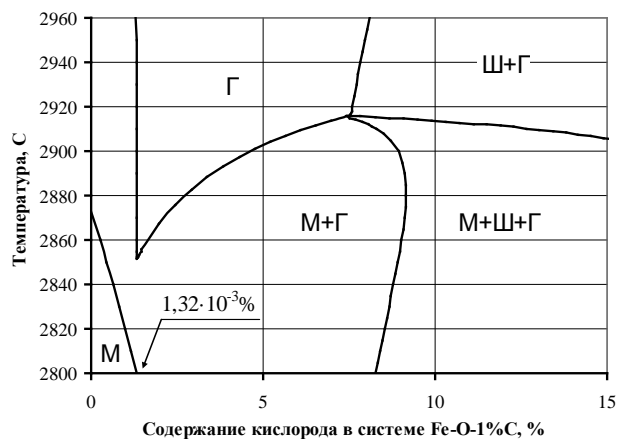
Рисунок 6 – Влияние общего содержания кислорода на содержание углерода в металле реакционной зоны

На диаграмме видно, что с увеличением содержания кислорода в железе повышается температурный интервал сосуществования металлической и газовой фаз до предельного значения 2928 °С. Сосуществование одновременно трех фаз – металлической, шлаковой и газовой – возможно на горизонтальной перитектической линии при температуре 2928 °С в широком интервале концентраций кислорода в системе. Эта линия называется также изотермой трехфазного невариантного равновесия. В пределах этой линии состав фаз остается постоянным, изменяются только их относительные количества. Кривая, разделяющая области металла и сосуществования металла и шлака, является высокотемпературным фрагментом кривой растворимости кислорода в жидком железе, приведенной на рис. 3. Максимальное содержание кислорода в металле на этой линии составляет 9,67 % при температуре 2928 °С.

Влияние углерода на равновесную диаграмму *Fe-O* значительно. Углерод, даже при небольших концентрациях, радикально меняет вид диаграммы, как видно на рис. 7б. Это объясняется тем, что при высоких температурах практически весь углерод окисляется с образованием газообразных оксидов. Поэтому на диаграмме не остается областей без газовой фазы за исключением очень узкой области при $t < 2873$ °С. Особый интерес представляет четверная точка с координатами 7,47 % *O* и 2916 °С. В этой точке газовая фаза составляет 100 %, но, в зависимости от направления изменения температуры и содержания кислорода, к газовой фазе может добавляться металл, шлак или металл со шлаком.



а)



б)

Рисунок 7 – Фрагмент диаграммы фазового равновесия в системе «железо-кислород» (а)

и «железо-кислород-1 % С» (б) в высокотемпературной области при давлении 1 атм

Выводы. Исследовано влияние общего содержания кислорода на параметры ВРЗ: температуру, кратность шлака и газа, химический состав металлической и газовой фаз. Установлено, что путем увеличения интенсивности продувки невозможно достичь произвольного увеличения температуры ВРЗ, а, следовательно, температуры сталеплавильной ванны. Исследовано влия-

ние начального содержания углерода в металле на параметры ВРЗ. Показано, что углерод, содержащийся в металле ВРЗ, является катализатором ухода железа в газовую фазу и соответственно потерь железа в процессе плавки стали. Построены фрагменты диаграммы фазового равновесия в системах «железо-кислород» и «железо-кислород-1 % С» в высокотемпературной области.

Библиографический список

1. **Синяков, Р. В.** Моделирование раскисления стали монолитным углеродом [Текст] / Р. В. Синяков, Е. Л. Корзун // *Металургія : наукові праці ДонНТУ*. – 2011. – Вып. 13(194). – С. 33-39.
2. **Харченко, А. В.** О кинетике межфазного массопереноса в металлургических агрегатах [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // *Металл и литее Украины*. – 2002. – № 12. – С. 41-42.
3. **Баттизманский, В. И.** Физико-химические основы кислородно-конвертерного процесса [Текст] / В. И. Баттизманский, В. Б. Охотский. – Киев-Донецк : Вища школа, 1981. – 184 с.
4. **Харченко, А. В.** Применение метода химических потенциалов Гиббса в черной металлургии / А. В. Харченко, Р. В. Синяков, Н. В. Личконенко // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗГІА, 2017. – Вып. 2(38). – С. 20-25.
5. **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 «Металлургія». – 2005. – Вып. 102. – С. 82-91.
6. **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.
7. **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. – Вып. 2(36). – С. 16-22.
8. **Бигеев, А. М.** Металлургия стали. Теория и технология плавки стали [Текст] / А. М. Бигеев, В. А. Бигеев. – Магнитогорск : МГТУ, 2000. – 544 с.
9. **Fontana, M. G.** Equilibrium in the reaction of Hydrogen with Ferrous Oxide in liquid Iron at 1600 degrees Cent. [Текст] / M. G. Fontana, J. Chipman // *Trans. Amer. Soc. Metals*. – 1936. – Vol. 24. – Pp. 313-333.

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

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

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

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІЙ РЕАКЦІЙНІЙ ЗОНІ РІДКОЇ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЇ ВАННИ

В роботі досліджені параметри високотемпературної реакційної зони (ВРЗ) рідкої сталеплавильної ванни: температура, кратність шлаку і газу, хімічний склад металевої та газової фаз. Показано, що шляхом збільшення інтенсивності продувки неможливо досягти довільного збільшення температури ВРЗ, а, отже, температури сталеплавильної ванни. Досліджено вплив початкового вмісту вуглецю U металі та загального вмісту кисню на параметри ВРЗ. Побудовано фрагменти діаграм фазової рівноваги в системах «залізо-кисень» та «залізо-кисень-вуглець» у високотемпературній області.

Ключові слова: високотемпературна реакційна зона, сталеплавильна ванна, продування киснем, кисневий конвертер, енергія Гіббса, хімічний потенціал, фазова діаграма

Kharchenko Alexander, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, 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

Lichkonenko Natalia, Senior Teacher of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: nvlickon75@ukr.net

PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THE HIGH-TEMPERATURE REACTION ZONE OF THE LIQUID STEELMAKING BATH

Parameters of a high-temperature reaction zone (HRZ) of the liquid steelmaking bath have been investigated: temperature, slag and gas multiplicity, chemical composition of the metal and gas phases. It has been shown that by increasing the oxygen blow intensity it is impossible to achieve an arbitrary increase in the temperature of the VRF, and, consequently, the temperature of the steelmaking bath. The effect of the initial carbon content in the metal and the total oxygen content on the parameters of the VRF have been studied. Fragments of the phase equilibrium diagrams in the «iron-oxygen» and «iron-oxygen-carbon» systems in the high-temperature region have been constructed.

Key words: high-temperature reaction zone, steel-smelting bath, oxygen purge, oxygen converter, Gibbs energy, chemical potential, phase diagram

Стаття надійшла до редакції 14.03.2018 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська

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