

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

УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ ЖИДКОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ВАННЫ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

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

В работе исследованы особенности поведения железа и примесей углерода, кислорода, кремния, марганца, алюминия, серы, фосфора, кальция и магния в газовой фазе высокотемпературной реакционной зоны (ВРЗ) жидкой сталеплавильной ванны при её продувке кислородом. Показано, что по мере увеличения интенсивности продувки и температуры ванны концентрация ряда примесей в газовой фазе ВРЗ проходит через максимум, после которого начинается интенсивное удаление данной примеси из сталеплавильной ванны.

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

Введение. В работе [1] было детально исследовано поведение трех элементов – железа, кислорода и углерода – в высокотемпературной реакционной зоне (ВРЗ) сталеплавильной ванны при ее продувке кислородом. Данный процесс характерен для кислородно-конвертерного способа производства рафинированного полупродукта жидкой стали. Ввиду чрезвычайной сложности организовать точное измерение состава газовой фазы ВРЗ при температурах свыше 2000 °С термодинамическое моделирование представляется единственным способом получить количественные характеристики процессов удаления примесей в процессе окислительного рафинирования стали, необходимые для эффективного проектирования и управления плавкой стали.

Существует предположение, основанное на анализе изменения энергии Гиббса в стандартном состоянии, что при продувке сталеплавильной ванны кислородом любые имеющиеся в жидком расплаве примеси, кроме кислорода, удаляются синхронно (образное выражение: «едут в одном трамвае») [2]. Однако производственная практика свидетельствует, что этот принцип выполняется только в предельном случае при тотальном окислении. В общем случае необходимо учитывать особенности поведения каждого химического элемента не только в конденсированных фазах ВРЗ, но и в газовой фазе, состав которой при высоких температурах существенно изменяется.

В отличие от конденсированных фаз, вычисление термодинамических функций газовой фазы произвольного состава возможно с высокой точностью, в частности, благодаря обшир-

ному массиву данных в справочном издании Глушкова [3] и базам данных «Астра» [4]. Высокая точность сложных термодинамических расчетов с участием газовой фазы оказывается достаточной для построения диаграмм фазового равновесия в высокотемпературной области в системах $Fe-O$ и $Fe-O-C$ [1].

Удаление примесей именно из газовой фазы представляется особенно важным процессом, в котором происходит безвозвратный уход химических элементов из пространства сталеплавильного агрегата. Применительно к уходу железа говорят о его потерях, снижающих технико-экономические показатели плавки. Стремление максимально удалить примеси в процессе продувки металла кислородом всегда связано с вероятностью неприемлемых потерь железа. Таким образом, существует необходимость детально исследовать процесс удаления примесей при продувке жидкого железоуглеродистого расплава кислородом для эффективного контроля данного процесса на технологическом уровне.

Постановка задачи. В работе ставится задача выполнить термодинамический анализ физико-химических процессов в высокотемпературной реакционной зоне жидкой сталеплавильной ванны при ее продувке кислородом с учетом влияния всех компонентов системы «металл-шлак-газ». В состав модельной системы входят основные элементы: железо, кислород и углерод, а также примеси кремния, марганца, алюминия, серы, фосфора и щелочноземельных элементов, характерные для реальных сталеплавильных процессов.

Методика исследования. При моделировании среднюю начальную температуру металла принимали равной 1500 °С. В табл. 1 приведен

исходный состав металла и шлака ВРЗ, основанный на наблюдаемых среднестатистических величинах. Исходную кратность шлака ВРЗ принимали равной 0,01, что означает, что исходный состав ВРЗ формируется преимущественно из металла и частично из шлака.

Таблица 1 – Химический состав исходного металла и шлака

	Fe/ FeO	C	Si/ SiO ₂	Mn/ MnO	S	Al/ Al ₂ O ₃	Ca/ CaO	Mg/ MgO
Металл	> 99	0,2	0,1	0,1	0,1	< 0,01	< 0,001	< 0,001
Шлак	15	сл.	30	5	0,1	2,0	40	7,8

К исходному металлу (100 т) и шлаку (1 т) добавляют газообразный кислород в количестве от 0 до 25 т, что соответствует общему содержанию кислорода в реакционной зоне (с учетом оксидов) от 0,36 % до 20,1 %. Последнюю величину для выбранных исходных данных можно связать с интенсивностью продувки жидкой металлической ванны кислородом простым эмпирическим соотношением $O_{ВРЗ} = (2,5-3,5) \cdot i$, где интенсивность продувки i имеет размерность м³/(т·мин) [1], то есть общее содержание кислорода в реакционной зоне пропорционально интенсивности продувки (если пренебречь малыми величинами $O_{ВРЗ}$, которые не характерны для основных режимов продувки).

Инструментом исследования ВРЗ является метод химических потенциалов Гиббса [5], реализованный в исследовательском программном комплексе «*Excalibur*» [6], в котором используются термодинамические модели многокомпонентных конденсированных фаз для жидких металла [7-9] и шлака [10].

Основная часть исследования. На рис. 1 показано изменение состава газовой фазы ВРЗ в относительных единицах в зависимости от общего содержания кислорода. Главной особенностью этого процесса является постепенное повышение содержания железа в газе ВРЗ до 88%. Этим же обусловлено снижение относительного содержания всех остальных элементов при высоком общем содержании кислорода. Для большинства примесей (*Si, Ca, Mg, P, S, Mn*) характерны максимумы на кривых $O_{ВРЗ}$ - содержание элемента в газе. Как видно на рис. 1б, из числа этих примесей максимальной концентрации в газовой фазе достигает кремний (12,8 %). Максимальная концентрация фосфора составляет около 2 %.

Примеси щелочноземельных элементов имеют ничтожно малую растворимость в жидком металле в процессе окислительного рафинирования и соответственно малую концентра-

цию в газовой фазе при обычных температурах сталеплавильной ванны. Однако при высоких температурах ВРЗ (свыше 2000 °С) их концентрация в этих фазах существенно повышается за счет перераспределения кальция и магния из оксидного шлака, в который эти элементы попадают из неметаллической части шихты и футеровки агрегата. Концентрация кальция в газе ВРЗ достигает 9.0 %, а магния 2,5 %.

Изменение температуры ВРЗ в зависимости от $O_{ВРЗ}$ показано на рис. 1г. При максимальном значении $O_{ВРЗ} = 20$ % [$i = 6,7$ м³/(т·мин)] локальная температура ВРЗ достигает 2900 °С. Монотонность температурной зависимости в принципе позволяет все графики строить в координатах «температура - содержание элемента в газе». Тогда каждому максимуму содержания элемента в газе будет соответствовать характерная температура.

В целом концентрации примесей в газовой фазе ВРЗ при определенных значениях $O_{ВРЗ}$ (или температуры) могут многократно превышать концентрации этих элементов в исходном металле сталеплавильной ванны, что создает предпосылки для эффективного их удаления в процессе окислительного рафинирования. Однако концентрации элементов в газовой фазе ВРЗ, приведенные на рис. 1, не дают полной количественной информации о перераспределении примесей между фазами. Поэтому важно иметь представление также об абсолютных значениях масс элементов в каждой из фаз.

На рис. 2 показано изменение состава газовой фазы ВРЗ в абсолютных единицах (килограммах) в зависимости от общего содержания кислорода. Как видно, содержание всех без исключения химических элементов, в том числе примесей, монотонно возрастает с увеличением общего содержания кислорода, несмотря на характерные максимумы содержаний в относительных единицах (рис. 1б-в). Поведение железа характеризуется резким ростом его содержания при увеличении $O_{ВРЗ}$ свыше 12 %, что соответствует температуре ВРЗ выше 2600 °С и интенсивности продувки более 4 м³/(т·мин). Для большинства примесей (кроме марганца и серы) характерны участки насыщения, то есть выход на горизонталь, при различных значениях $O_{ВРЗ}$, причем координаты максимального прироста массы примесей в газе совпадают с координатами максимумов их относительного содержания на рис. 1б-в. Можно предположить, что марганец и сера ведут себя подобным образом, но при более высоких температурах (более 2900 °С), которые невозможно достичь в автотермичес-

ком процессе продувки железоуглеродистого расплава кислородом.

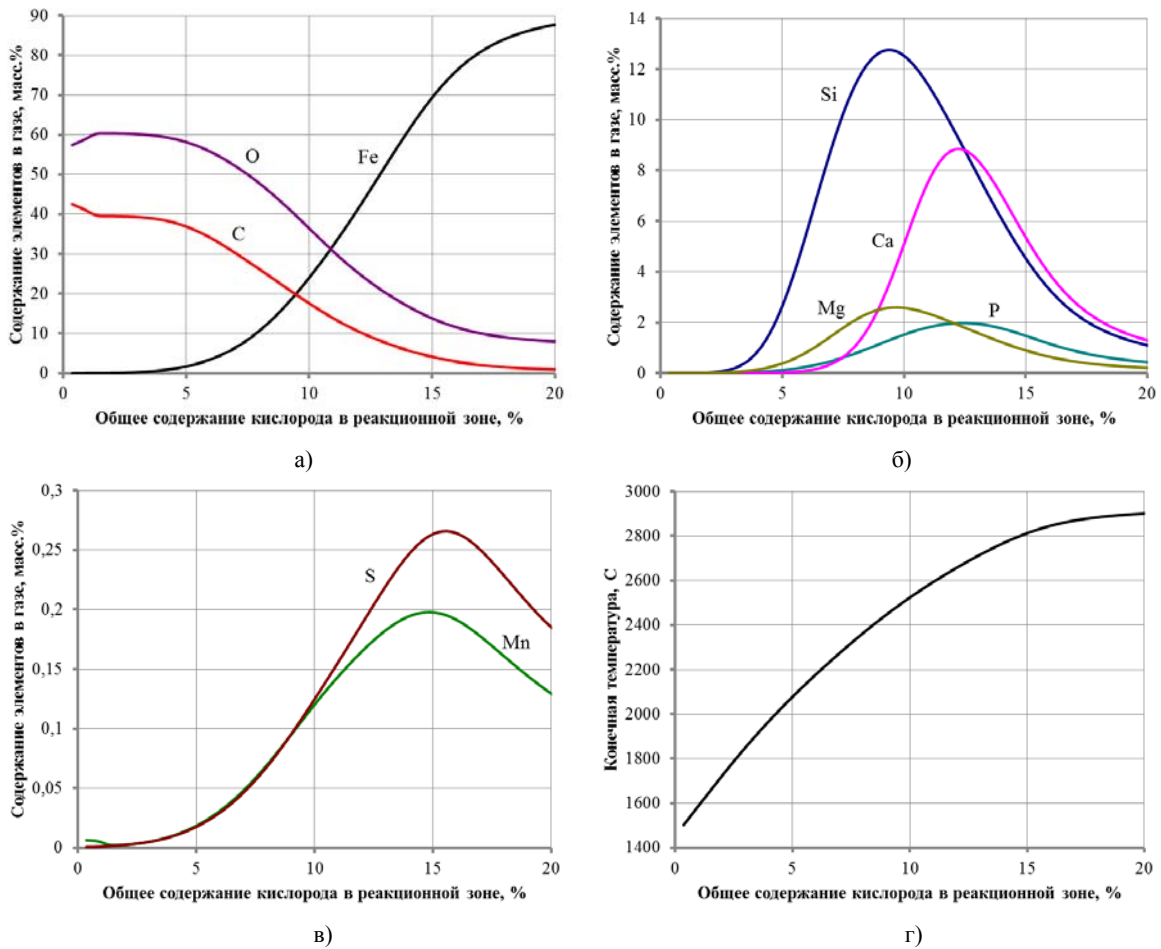


Рисунок 1 – Зависимость состава газовой фазы (масс.%) (а-в) и температуры (г) ВРЗ от общего содержания кислорода

Насыщение газовой фазы углеродом происходит при общем содержании кислорода в ВРЗ равном 5 %, что соответствует интенсивности продувки $1,7 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$ и температуре $2080 \text{ }^\circ\text{C}$.

Это означает, что углерод из расплава можно удалить, продувая его струей кислорода малой интенсивности, что используется, в частности, в электросталеплавильном производстве.

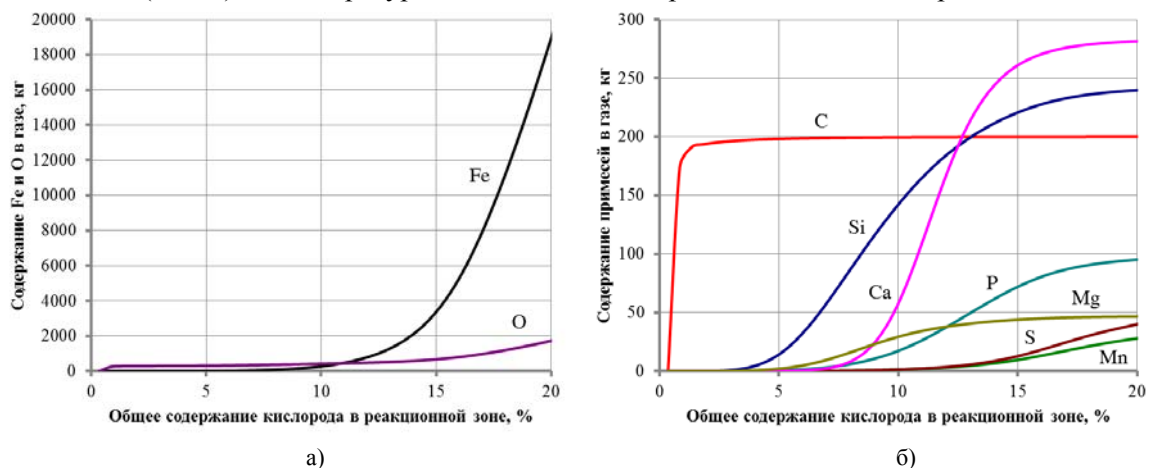


Рисунок 2 – Зависимость состава (кг) газовой фазы ВРЗ от общего содержания кислорода

Следует отметить, что состав газовой фазы ВРЗ в абсолютных единицах (килограммах), представленный на рис. 2, не вполне объясняет

насыщение и выход кривых на горизонталь при больших значениях $O_{\text{ВРЗ}}$. В частности, нет ясности относительно возможности изменения хода

кривых за пределами исследуемого диапазона, то есть при $O_{\text{ВРЗ}} > 20\%$. Для выяснения данного вопроса на рис. 3 показана зависимость фазовой доли элементов в газовой фазе и фазового состава ВРЗ от общего содержания кислорода. Фазовая доля элемента определяется как процентное отношение массы элемента в газе к массе этого элемента во всей системе «металл - шлак - газ».

Ход кривых на рис. 3а объясняет особенности поведения ряда химических элементов на рис. 2б тем, что, независимо от начального их содержания в металле, они практически полностью переходят в газовую фазу. Так, в интервале $O_{\text{ВРЗ}} = 5-15\%$ происходит почти полный синхронный переход группы элементов (*Si, Ca, Mg, P*) из металла и шлака в газ. Другая группа элементов (*Mn, S, Fe, Al*) начинает переход в газовую фазу, начиная с $O_{\text{ВРЗ}} = 10\%$. Но даже при максимальном исследованном общем содержании кислорода в ВРЗ (20%) в группе наблюдается лишь частичный переход элементов. Тот факт, что железо, которое присутствует в этой группе, доминирует по относительному и абсо-

лютному содержанию в газовой фазе при больших значениях $O_{\text{ВРЗ}}$, объясняется общим высоким содержанием этого элемента в ВРЗ. Углерод, который полностью уходит в газовую фазу ВРЗ при $O_{\text{ВРЗ}} \leq 5\%$, ведет себя обособленно и не входит ни в одну из групп.

Как видно на рис. 3б, существенное увеличение массы газовой фазы происходит при общем содержании кислорода в ВРЗ более 10%, что соответствует температуре выше 2500 °С и интенсивности продувки более 3,3 м³/(т·мин). При максимальном $O_{\text{ВРЗ}} = 20\%$ масса газовой фазы ВРЗ, в которой большую часть составляет железо, превышает 20 т. Одновременно с этим происходит практически полное окисление металла. Основным продуктом ВРЗ является высокоокисленный шлак, в котором доля оксидов железа составляет более 90% при $O_{\text{ВРЗ}} > 4\%$ и более 99% при $O_{\text{ВРЗ}} > 12\%$. В реальном сталеплавильном процессе содержание *FeO* в шлаке редко превышает 50%, что позволяет сделать вывод, что шлак ВРЗ ассимилируется сталеплавильной ванной, так что часть оксидов железа остается в шлаке, а часть – восстанавливается.

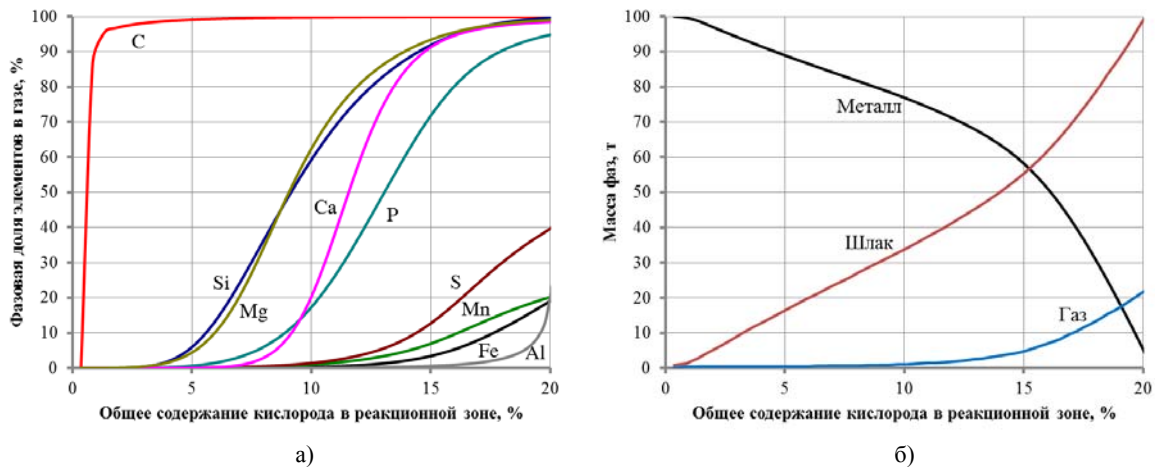


Рисунок 3 – Зависимость фазовой доли элементов в газовой фазе (а) и фазового состава ВРЗ (б) от общего содержания кислорода

На рис. 4 приведен молекулярный состав газовой фазы ВРЗ в виде парциальных давлений отдельных компонентов. Как видно, присутствие кислорода в газовой фазе в широком интервале обусловлено в основном наличием оксидов углерода *CO* и *CO₂*, которые доминируют при температурах до 2000 °С. Однако при увеличении общего содержания кислорода в ВРЗ свыше 5%, и соответственно температуры выше 2000 °С, возрастает роль других газообразных соединений, таких как *SiO* и *FeO*. При $O_{\text{ВРЗ}} > 10\%$ наблюдаются четкая тенденция увеличения парци-

ального давления кислорода в свободном состоянии (O и O_2) и значительный рост содержания атомарного железа и оксида *FeO*.

Уход кремния в газовую фазу обусловлен в основном формированием газообразного оксида *SiO*, максимальная концентрация которого достигается при $O_{\text{ВРЗ}} = 9\%$. Кальций и магний большей частью уходят в газовую фазу в атомарном состоянии. Максимальная их концентрация достигается соответственно при $O_{\text{ВРЗ}} = 12,4\%$ и 10%. Фосфор в газовой фазе присутствует в виде монооксида *PO*.

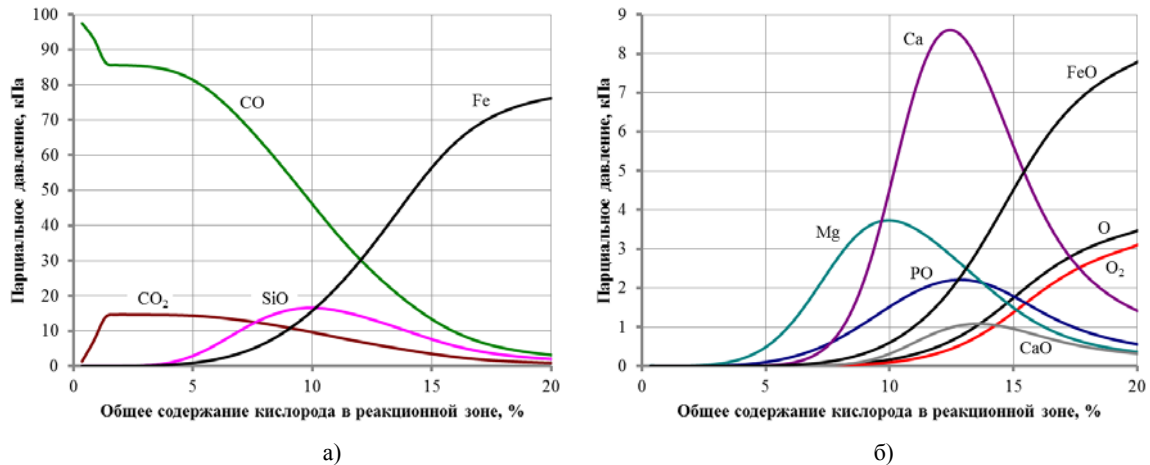


Рисунок 4 – Парциальное давление молекулярных и атомарных газов в газовой фазе ВРЗ:
а – CO, CO₂, Fe, SiO; б – Ca, FeO, Mg, O, O₂, PO, CaO

Существуют еще два десятка газообразных соединений, парциальные давления которых варьируются в пределах от 0,01 до 1 кПа (*Mn*, *SiO₂*, *MgO*, *PO₂*, *SO*, *SO₂* и др.) и сотни соединений с исчезающе малой концентрацией, которые не были приведены на графиках. В сумме эти соединения могут давать заметный вклад по отдельным элементам.

Выводы.

1. Общая тенденция поведения примесей в ВРЗ проявляется в том, что разные примеси имеют максимум концентрации в газовой фазе при определенной температуре, зависящей от интенсивности продувки. Максимумы концентрации примесей объясняются тем, что в газовой фазе постепенно нарастает концентрация железа до предельного значения (почти 90%). Эти максимумы указывают на начало интенсивного удаления той или иной примеси. В абсолютных единицах при увеличении температуры уход данной примеси в газовую фазу не уменьшается и в общем случае максимумы не наблюдаются.

2. По температуре и степени удаления в газовую фазу исследованные примеси могут быть разделены на три группы: а) углерод, который полностью удаляется при относительно малом общем содержании кислорода в ВРЗ и температуре до 2000 °С; б) кремний, кальций, магний и фосфор, которые практически полностью удаляются в газовую фазу в интервале температур 2100-2800 °С; в) марганец, сера, железо и алюминий, которые частично удаляются при температурах выше 2600 °С.

3. При увеличении общего содержания кислорода в ВРЗ свыше 15 % рост температуры резко замедляется, достигая предела 2900 °С при $O_{ВРЗ} = 20$ %. При этом в газовую фазу наряду с примесями интенсивно уходит железо. Кроме того, образуется значительное количество шлака, состоящего в основном из оксидов железа. Поэтому продувка сталеплавильной ванны кислородом с интенсивностью свыше 5 м³/(т·мин) нецелесообразна, так как не приводит к повышению производительности агрегата. Кроме того, из-за значительных потерь железа при этом снижаются технико-экономические показатели плавки.

Библиографический список

1. Харченко, А. В. Физико-химические процессы в высокотемпературной реакционной зоне жидкой сталеплавильной ванны [Текст] / А. В. Харченко, Р. В. Синяков, Н. В. Личконенко // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії* – Запоріжжя : ЗВВ ЗДІА, 2018. – Вип. 1(39). – С. 41-47.
2. Пономаренко, А. Г. Термодинамическая модель плавки и проблема модели сталеплавильного процесса [Текст] / А. Г. Пономаренко // *Сталь*. – 1991. – № 1. – С. 19-23.
3. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** Справочное издание в 4-х томах под ред. В. П. Глушко [Текст] / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – М.: Наука, 1978. – 3663 с.
4. Трусков, Б. Г. Астра-4/рс, версия 1.07 [Электронный ресурс] / Б. Г. Трусков. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 1991.
5. 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 ЗДІА, 2017. – Вип. 2(38). – С. 20-25.

6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **Харченко, А. В.** Исследование термодинамических функций металлического расплава методом молекулярной динамики [Текст] / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко // Металургія : наукові праці запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 3(28). – С. 5-9.
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 ЗДІА, 2016. – Вип. 2(36). – С. 16-22.

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

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

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

ВИДАЛЕННЯ ДОМІШОК З ГАЗОВОЇ ФАЗИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ РІДКОЇ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЇ ВАННИ

В роботі досліджені особливості поведінки заліза і домішок вуглецю, кисню, кремнію, марганцю, алюмінію, сірки, фосфору, кальцію і магнію в газовій фазі високотемпературної реакційної зони (ВРЗ) рідкої сталеплавильної ванни при її продуванні киснем. Показано, що в міру збільшення інтенсивності продувки і температури ванни концентрація ряду домішок в газовій фазі ВРЗ проходить через максимум, після якого починається інтенсивне видалення даної домішки зі сталеплавильної ванни.

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

Kharchenko Alexander, candidate of technical sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhska State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhya). E-mail: odds@i.ua

Sinyakov Ruslan, candidate of technical sciences, Head of Department, Ming Xing Technology Company (PRC, Beijing). E-mail: rvsr@ukr.net

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

REMOVAL OF IMPURITIES FROM THE GAS PHASE OF HIGH-TEMPERATURE REACTION ZONE OF THE LIQUID STEEL-MELTING BATH

The behaviour of iron and impurities of carbon, oxygen, silicon, manganese, aluminium, sulfur, phosphorus, calcium and magnesium in the gas phase of the high-temperature reaction zone (HRZ) of a liquid steelmaking bath during its purging with an oxygen has been studied. It is shown that as the purge intensity and bath temperature increase, the concentration of a number of impurities in the gas phase of the HRZ passes through a maximum, after which the intensive removal of this impurity from the steelmaking bath begins.

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

Стаття надійшла до редакції 26.02.2019 р.
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

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