

Система термодинамических соотношений для описания процессов взаимодействия расплавов в горне доменной печи на основе параметров межатомного взаимодействия

А. И. БЕЛЬКОВА, А. С. СКАЧКО, Л. А. САФИНА-ВАЛУЕВА, А. Ю. ГРИНЬКО

Украина, Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины

Предложена система термодинамических соотношений в виде критериев и моделей для оценки результатов взаимодействия расплавов в горне доменной печи на основе параметров межатомного взаимодействия с целью направленного формирования состава и свойств конечных продуктов плавки.

Запропоновано систему термодинамічних співвідношень у вигляді критеріїв і моделей для оцінки результатів взаємодії розплавів у горні доменної печі на основі параметрів міжатомної взаємодії з метою спрямованого формування складу та властивостей кінцевих продуктів плавки.

The system of thermodynamic parities in the form of criteria and models for an estimation of results of interaction melts in a forge of a blast furnace on the basis of parametres of internuclear interaction for the purpose of the directed formation of structure and properties of end-products of fusion is offered.

Состояние вопроса. Взаимодействие образующихся в ходе доменной плавки расплавов характеризуется протеканием многочисленных реакций, которое во многом определяется составом и свойствами чугуна и шлака, а также зависит от теплового состояния горна. Завершенность процессов взаимодействия принято оценивать с помощью коэффициентов межфазного распределения элементов, в частности серы и кремния, конкретные величины которых оценивают с помощью различного рода зависимостей и соотношений. Поскольку эти зависимости характеризуют определенные условия работы доменной печи, использовать их при управлении шлаковым режимом доменной плавки в иных условиях без определенных доработок не представляется возможным.

Целью данного исследования является установление системы термодинамических соотношений для описания процессов взаимодействия расплавов в горне доменной печи, что позволит эффективнее прогнозировать и оптимизировать процессы распределения в системе «металл-шлак» для получения чугуна заданного состава.

Изложение основных материалов исследования. В современных условиях содержание кремния в чугуне наряду с содержанием серы является одним из основных показателей качества чугуна. Достоверно установлено, что содержание кремния в выплавленном чугуне определяется не восстановлением его из SiO_2 перед фурмами, а вторичным окислением кремния, восстановленного над фурменной зоной монооксидом железа шлакового расплава. Переход же серы из металла в шлак осуществляется под зоной горения в восстановительной среде, исключая образование повышенного количества FeO в шлаковой ванне. Вместе с тем, содержание серы и кремния в жидкостной системе доменной печи взаимозависимы, а оптимальные их количества взаимообусловлены установленными термодинамическими зависимостями. Т.о. термодинамический анализ системе "металл-шлак" должен базироваться на анализе всей системы как таковой, а не отдельных химических реакций между произвольно выбранными её компонентами.

Традиционные подходы к моделированию термодинамических и физико-химических свойств много-

компонентных металлургических расплавов известны своей громоздкостью, плохой обеспеченностью коэффициентов уравнений термодинамическими константами, всевозможными техническими трудностями реализации.

В Институте черной металлургии разработаны научные основы создания информационно-аналитических систем для анализа процессов взаимодействия компонент и термодинамического состояния системы «чугун-шлак» и выработке на их основе управляющих рекомендаций для получения чугуна требуемого качества. В частности, моделирование процессов взаимодействия в системе «чугун-шлак» осуществляется с использованием методики физико-химического моделирования структуры и свойств расплавов с позиций кооперативного ионообменного процесса, учитывающего роль и влияние параметров межатомного взаимодействия [1].

Для оценки реакционной способности компонентов металлических и шлаковых систем и разрешения вопросов межфазного распределения элементов в многокомпонентной системе важное значение имеет определение численного значения активности компонентов в системе. Наличие этой информации позволяет, в частности, определять направление процессов на границе фаз «металл-шлак» и степень приближения реальной системы к равновесию – что является очень важным критерием для решения оптимизационных задач выплавки кондиционного чугуна.

В этой связи разработана методика оценки термодинамического состояния системы «металл-шлак», которая базируется на прогнозировании активностей элементов многокомпонентных металлических и шлаковых систем с использованием параметров системы, характеризующих как общее состояние системы, так и индивидуальное состояние компонента с учетом его окружения [2]. Так, в результате систематизации опубликованных экспериментальных данных об активностях компонентов железоуглеродистых и шлаковых расплавов (данные об активностях углерода, серы, кремния и их соединений И.С. Куликова, Г. Винцера, А. Клитцинга, В.М. Соколова и др.) с учетом компонентности расплава создана база данных "Activity" и предложены

модели для расчета коэффициентов активности компонентов в чугуна $f_{[X]}$ и в шлаковом расплаве $f_{(X)}$:

$$\lg f_{[X]} = 1.21 \cdot (\rho_{[X]} + Z^Y \cdot Z_{O[X]}^Y) - 5.64 \quad (1)$$

$$\lg f_{(X)} = 3,1 \cdot (\rho_{(X)} + Z^Y \cdot Z_{O(X)}^Y) - 18,16, \quad (2)$$

где Z^Y - химический эквивалент, суммирующий данные об эффективных зарядах всех компонентов металлического или шлакового расплава; $\rho_{[X]}$, $\rho_{(X)}$ - средняя зарядовая плотность элемента соответственно в металлическом или шлаковом расплаве; $Z_{O[X]}^Y$, $Z_{O(X)}^Y$ - зарядовое состояние элемента X в расплаве чистого компонента.

Активность компонента в металлическом и шлаковом расплаве вычисляется по известным формулам: $a_{[X]} = f_{[X]} \cdot X$, $a_{(X)} = f_{(X)} \cdot X$, где X - содержание компонента в расплаве.

Выполненные исследования показали возможность использования этой информации для описания распределения серы и кремния между чугуном и шлаком, а также оценки термодинамического состояния системы «металл-шлак» и степени приближения реальной системы к равновесию, что является очень важным достижением при решении оптимизационных задач выплавки кондиционного чугуна в реальных условиях.

На основе разработанной методики разработаны прогнозные модели для расчета коэффициентов распределения элементов и равновесного коэффициента распределения серы между чугуном и шлаком, а также серопоглотительной способности шлака. В частности, в результате анализа фактических выпусков доменной печи №9 ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» получены зависимости коэффициента распределения серы и кремния между чугуном и шлаком от активности этих элементов в чугуне:

$$L_S = f(a_{[S]}, a_{(S)}) \quad (3)$$

$$L_{Si} = f(a_{[Si]}, a_{(SiO_2)}) \quad (4)$$

С использованием методики расчета активностей компонентов для оценки термодинамического состояния системы «чугун-шлак» разработан физико-химический критерий в виде отношения активностей кремния в чугуне и кремнезема в шлаке $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$ [3]. Оптимальные пределы этого критерия, обеспечивающие требуемый уровень содержания кремния и серы в чугуне, устанавливаются для конкретных условий работы печи. Так, для условий работы ДП №9 ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» изменение указанного соотношения в пределах от 60 до 100 соответствует выпускам чугуна с содержанием серы и кремния: $0.6 \leq [Si] \leq 0.9; [S] \leq 0.03$ (рис. 1). Такие выпуски обозначены как «хорошие» (кружочки на рис.), а выпуски, не удовлетворяющие вышеназванным условиям - «плохие» (треугольники на рис). При этом коэффициенты распределения кремния и серы, соответствующие требованию качества, изменяются в следующих пределах: $45 \leq L_{Si} \leq 65$ (рис. 2), $L_S > 40$.

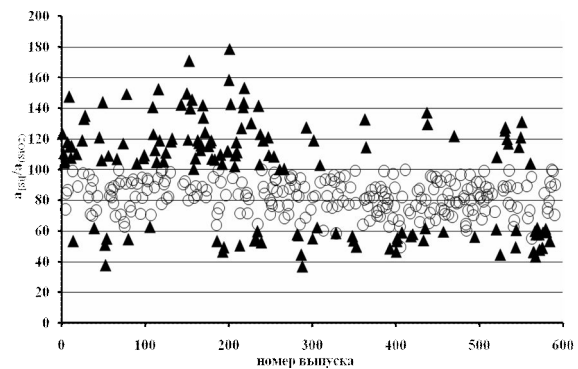


Рис. 1. Значения $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$ для выборки данных текущих выпусков (о - «хорошие выпуски с содержанием кремния и серы: $0.6 \leq [Si] \leq 0.9; [S] \leq 0.03$)

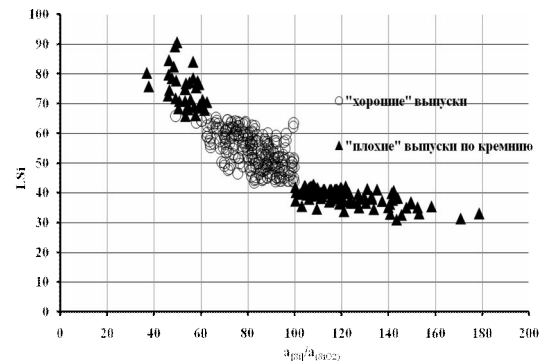


Рис. 2. Использование отношения $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$ в качестве критерия качества чугуна по содержанию кремния в чугуне

Привлечение к исследованиям данных по равновесному распределению серы между чугуном и шлаком, полученных нами ранее, подтверждает правильность выбранного подхода. Так, очевидна зависимость величины L_S^0 от предложенного критерия $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$ (рис. 3). При этом величина L_S^0 вычислялась по модели:

$$\lg L_S^0 = 0.05 + 0.16 \cdot f_{[S]} + 0.47 \cdot (\%S_{\text{нас}}) \quad (5)$$

где $f_{[S]}$ - коэффициент активности серы в чугуне, вычисляемый по (1), $(\%S_{\text{нас}})$ - предельная растворимость серы в шлаке, вычисляемая по модели (6):

$$\lg(\%S_{\text{нас}}) = -0.79 \cdot (\rho_{(S)} + Z^Y \cdot Z_{O(S)}^Y) + 4.33 \quad (6)$$

Для подтверждения корректности использования отношения $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$ в качестве критерия качества чугуна на рисунке 4 проиллюстрирована зависимость серопоглотительной способности серы C_S , вычисленной по модели (7), от данного критерия.

$$\lg C_S = 0.41 \cdot (\%S_{\text{нас}}) - 0.82 \quad (7)$$

где $(\%S_{\text{нас}})$ - предельная растворимость серы в шлаке, вычисляемая по модели (6).

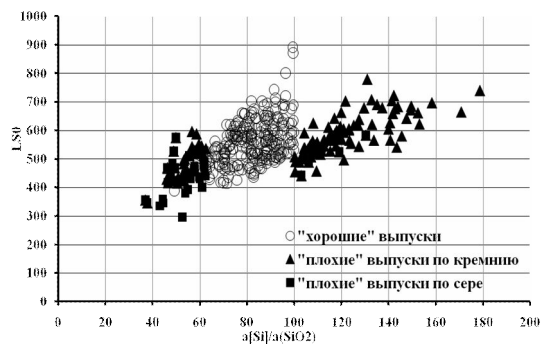


Рис. 3. Зависимость коэффициента равновесного распределения серы между чугуном и шлаком от критерия $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$

Из рис. 4 следует, что при выполнении условия $62 \leq \frac{a_{[Si]}}{a_{(SiO_2)}} \leq 98$ серопоглотительная способность шлака будет такой, при которой обеспечивается выплавка кондиционного по сере и кремнию чугуна.

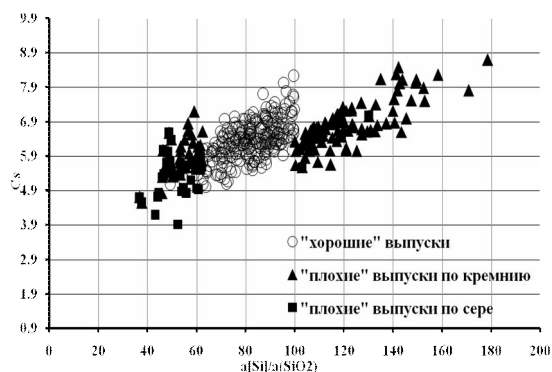


Рис. 4. Зависимость серопоглотительной способности от критерия $a_{[Si]}/a_{(SiO_2)}$

Таким образом, для получения чугуна, удовлетворяющего требованиям качества $0.6 \leq [Si] \leq 0.9$, $[S] \leq 0.03$, $1.1 \leq (CaO)/(SiO_2) \leq 1.3$, следует вести доменный процесс так, чтобы $60 \leq \frac{a_{[Si]}}{a_{(SiO_2)}} \leq 100$. При этом

обеспечивается уровень значений коэффициентов распределения серы и кремния между чугуном и шлаком, соответствующий кондиционному по сере и кремнию чугуна, а также уровень значений равновесного коэффициента распределения серы и серопоглотительной способности шлака, определяющий максимальную десульфурисующую способность шлака.

Как уже отмечено выше, входными данными для расчета указанных свойств по моделям (3)-(7) являются интегральные показатели состава металлического и шлакового расплавов, рассчитанные с использованием данных химического анализа чугуна и шлака.

С целью повышения эффективности процесса выплавки высококачественного чугуна и выработки управляющих решений желательно оценить состав продуктов доменной плавки и термодинамическое состоя-

ние системы «металл-шлак» в горне до загрузки шихты в печь.

Традиционно состав выплавляемого чугуна оценивают с помощью расчетов на заданную основность шлака при постоянных коэффициентах распределения элементов шихты между продуктами плавки. Такой подход не обеспечивает учет изменения свойств шихты при значительных колебаниях химического состава сырья, а также влияния параметров дутья, что приводит к нарушениям теплового и шлакового режимов. Т. о., прогнозирование состава конечных продуктов доменной плавки должно осуществляться с учетом сырьевых условий и технологического режима, а также в зависимости от взаимодействия расплавов на конечных стадиях процесса.

В автоматизированной системе «Шихта» [4], предназначенной для контроля качества чугуна и оптимизации шлакового режима по рассчитанным свойствам шлака, прогнозирование состава продуктов плавки осуществляется на основе методики расчета коэффициентов распределения элементов между чугуном и шлаком с использованием интегральных показателей шихты и температурно-дутьевого режима по уравнениям:

$L_S = A_1 \cdot (P/K)^{\beta_1} \cdot K_{Ш}^{\beta_2} \cdot K_T^{\beta_3}$, где P/K – рудная нагрузка, $K_{Ш}$ – комплексный показатель шихты, K_T – комплексный показатель технологического режима плавки, $A_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ – коэффициенты уравнений, определяемые в конкретных условиях печи [5].

Поскольку конечный состав чугуна и шлака формируется в процессе взаимодействия расплавов в нижних зонах доменной печи, то при оценке прогнозного расчета следует учитывать термодинамические закономерности, протекающие на границе раздела фаз системы «чугун-шлак».

Для проверки адекватности коэффициентов распределения серы и кремния между продуктами плавки, прогнозируемых в зависимости от показателей шихты и дутьевого режима используется условие согласования химических составов расплавов в горне доменной печи, реализованное в виде соответствующей зависимости $Z_{II}^Y/Z_{III}^Y = f(\rho/\Delta e)$ [6], где ρ – показатель стехиометрии шлакового расплава, параметры Δe и Z^Y – химический эквивалент состава соответственно шлака и чугуна. При этом при использовании параметров Δe и ρ оксидный расплав трактуется как полностью упорядоченная система. При использовании модели разупорядоченной структуры металлической системы химический эквивалент состава шлака описывается параметром $Z_{Ш}^Y$, что позволяет оценить степень упорядоченности и разупорядоченности структуры шлаковых систем, до определенной степени перегретых после расплавления.

Условие согласования расплавов получено в результате расчетно-аналитических исследований представительных массивов показателей продуктов плавки для условий работы различных доменных печей Украины и России. Установленные зависимости свидетельствуют о существенной связи между характеристиками чугуна и шлака (табл. 1), которые в интегральном виде учитывают влияние каждого компонента комплексной системы «металл-шлак» на процессы взаимодействия между ними, и характеризуют условия согласования формирующихся в горне доменной печи расплавов.

Таблица 1. Условие согласования расплавов в системе «чугун-шлак» в горне доменной печи

Доменная печь	Уравнение	№ уравнения
ДП №9 ПАО «АселорМиттал Кривой Рог»	$\frac{Z_{\text{ч}}^Y}{Z_{\text{ш}}^Y} = 1,02 - 0,31 \frac{\rho}{\Delta\epsilon}$	(8)
ДП №2 ОАО «Запорожсталь»	$\frac{Z_{\text{ч}}^Y}{Z_{\text{ш}}^Y} = 1,02 - 0,31 \frac{\rho}{\Delta\epsilon}$	(9)
ДП №5 ОАО «Северсталь»	$\frac{Z_{\text{ч}}^Y}{Z_{\text{ш}}^Y} = 1,01 - 0,45 \frac{\rho}{\Delta\epsilon}$	(10)
ДП №1 ОАО «ЗСМК»	$\frac{Z_{\text{ч}}^Y}{Z_{\text{ш}}^Y} = 0,98 - 0,7 \frac{\rho}{\Delta\epsilon}$	(11)

Поскольку в производственных условиях кроме химических характеристик системы «металл-шлак» на процессы распределения активно влияют температурные условия плавки, в частности, тепловое состояние горна, в условии согласования необходимо учитывать температурно-тепловой потенциал нижней части печи, зависящий от технологического режима доменной плавки. Так, соответствующая зависимость для условий ДП №9 выглядит следующим образом:

$$\frac{Z_{\text{ч}}^Y}{Z_{\text{ш}}^Y} = 0,68 - 0,516 \frac{\rho}{\Delta\epsilon} + 0,00016 \tilde{T}_{\text{фз}}, R=0,84 \quad (12)$$

где $\tilde{T}_{\text{фз}}$ - температурный критерий состояния фурменной зоны печи, рассчитываемый как среднее значение температуры чугуна ($T_{\text{ч}}$) и теоретической температуры горения (T_t): $\tilde{T}_{\text{фз}} = (T_{\text{ч}} + T_t)/2$.

Корректность полученного условия согласования расплавов подтверждена в результате проведенной процедуры определения оптимальных интервалов изменения физико-химических критериев чугуна и шлака, которые были выработаны ранее с позиции обеспечения технологических свойств шлака для получения чугуна заданного состава.

В частности, на этапе формирования загружаемой шихты в системе «Шлак» по загружаемой подаче с учетом показателей дутьевого режима рассчитывается состав чугуна и свойства шлака, на основе чего формируется видеокادر (рис. 5), отображающий основные технологические свойства конечного шлака и контролируемые параметры стабилизации шлакового режима.

Практическое использование разработанных зависимостей $Z_{\text{ч}}^Y/Z_{\text{ш}}^Y = f(\rho, \Delta\epsilon)$ заключается в проверке прогнозных значений коэффициентов распределения кремния, серы, марганца и железа в зависимости от интегральных показателей состава шихты и технологии, на условие согласования расплавов следующим образом. По рассчитанным (прогнозным) составам чугуна и шлака определяются их интегральные характеристики $Z_{\text{ч}}^Y$ (для чугуна) и $\rho, \Delta\epsilon, Z_{\text{ш}}^Y$ (для шлака), а также определяется $Z_{\text{сог}}^Y$ по уравнению, характеризующему условие согласования расплавов $Z_{\text{ч}}^Y/Z_{\text{ш}}^Y = f(\rho, \Delta\epsilon)$. В частности, для условий работы ДП №9 ПАО «АселорМиттал Кривой Рог» может быть использовано уравнение (8) или (12). Затем прогнозное значение $Z_{\text{прог}}^Y$ сравнива-

ется с расчетным $Z_{\text{сог}}^Y \pm \Delta Z_{\text{сог}}^Y$, т. е. значение $Z_{\text{прог}}^Y$ должно находиться в допустимом интервале (рис. 6), где $\Delta Z_{\text{сог}}^Y$ - среднеквадратичное отклонение $Z_{\text{сог}}^Y$ по уравнению: $Z_{\text{ч}}^Y/Z_{\text{ш}}^Y = f(\rho/\Delta\epsilon)$.



Рис. 5. Оценка технологической ситуации на основе контроля комплекса свойств конечного шлака в системе «Шлак»

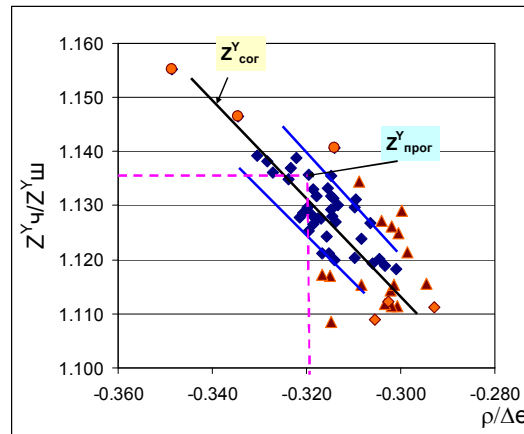


Рис. 6. Проверка прогнозных составов чугуна и шлака на условие согласования между ними

В случае невыполнения условия: $Z_{\text{прог}}^Y \in [Z_{\text{сог}}^Y - \Delta Z_{\text{сог}}^Y, Z_{\text{сог}}^Y + \Delta Z_{\text{сог}}^Y]$ в системе будет выдано сообщение, о том, что прогнозные модели коэффициентов распределения элементов требует уточнения, поскольку прогнозны составы чугуна и шлака не согласованы. При этом, для конкретизации модели, требующей уточнение (L_s или L_{si}), проверяются дополнительные зависимости типа $L_s = f(Z^Y, \Delta\epsilon, \rho)$.

Рассогласование свидетельствует также о нарушении теплового режима плавки, который может возникнуть из-за изменения дутьевого режима и его несоответствия топливно-сырьевым условиям, о снижении согласованности всех процессов в доменной печи, определяющих тепловой баланс плавки.

Для выплавки чугуна с содержанием серы и кремния в пределах: $0.6 \leq [Si] \leq 0.9$ и $0.02 \leq [S] \leq 0.03$ в условиях работы ДП №9 ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» были определены диапазоны изменения указанных характеристик процессов взаимодействия в системе «чугун-шлак», представленные в таблице 2. С этой целью были использованы следующие зависимости:

- условие согласования химических составов чугуна и шлака:

$$Z^Y = 1,403 + 0,109 \cdot \Delta e + 0,345 \cdot \rho \quad (13)$$

- определение содержания серы и кремния в чугуне и их коэффициентов распределения:

$$[S] = 1,3311 - 0,1974 \cdot Z^Y - 0,032 \cdot \Delta e - 1,54 \cdot \rho \quad (14)$$

$$[Si] = -11,91 + 11,94 \cdot Z^Y + 3,79 \cdot \Delta e + 6,51 \cdot \rho \quad (15)$$

$$L_S = -3481 + 535 \cdot Z^Y + 40,2 \cdot \Delta e + 4034,5 \cdot \rho \quad (16)$$

$$L_{Si} = 1987 - 1329 \cdot Z^Y - 39 \cdot \Delta e - 222 \cdot \rho \quad (17)$$

Таблица 2. Оптимальные диапазоны изменения показателей системы «чугун-шлак», обеспечивающие выплавку чугуна заданного состава: $0.6 \leq [Si] \leq 0.9$ и $0.02 \leq [S] \leq 0.03$ в условиях работы ДП №9 ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Показатель		Диапазон изменения показателя
Химический эквивалент состава чугуна	Z^Y	1,396 – 1,408
Химический эквивалент состава шлака	Δe	(-2,324) – (-2,224)
Показатель стехиометрии структуры шлака	ρ	0,713 – 0,72
Коэффициент распределения серы	L_S	50 – 80
Коэффициент распределения кремния	L_{Si}	45 – 70

Установленные с учетом условия согласования оптимальные диапазоны изменения показателей чугуна и шлака («интервалы качества») и коэффициентов распределения L_S и L_{Si} реализованы в системе контроля и управления шлаковым режимом доменной плавки (рис.5).

В автоматическом режиме в системе «Шлак» в случае выхода рассчитанных показателей Δe и ρ за пределы «интервалов качества» на графиках C_S , вязкости и энтальпии имеется возможность корректировки состава шихты с использованием математических методов оптимизации с заданными ограничениями на ресурсы управления и показатели стабилизации шлакового режима Δe и ρ . Наложение дополнительного критерия оптимизации в виде условия согласования химических составов чугуна и шлака позволяет расчетным методом обосновать оптимальный состав загружаемой подачи с учетом закономерностей взаимодействия расплавов в горне доменной печи.

Выводы

На основе методики определения активностей элементов металлического и шлакового расплавов предложены модели для описания распределения серы и кремния между чугуном и шлаком в горне доменной печи, а также критерий оценки термодинамического состояния системы «чугун-шлак» в виде соотношения активностей кремния в чугуне и кремнезема в шлаке.

Для проверки адекватности прогнозных моделей коэффициентов распределения серы и кремния между продуктами плавки, прогнозируемых в зависимости от показателей шихты и дутьевого режима, используется условие согласования химических составов расплавов в горне доменной печи, реализованное в виде соответствующей зависимости $Z^Y = f(\rho, \Delta e, \tilde{T}_{фз})$, где $\tilde{T}_{фз}$ - температурный критерий состояния фурменной зоны печи.

Разработанные модели и критерии реализованы алгоритмически и программно в системе управления шлаковым режимом доменной плавки и используются как система соотношений для оценки процессов взаимодействия расплавов в горне доменной печи с целью повышения эффективности управляющих решений при выплавке чугуна требуемого состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тогобицкая Д. Н. Система "металл-шлак" как объект моделирования / Д. Н. Тогобицкая, Э. В. Приходько // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. — Киев : Наукова Думка. — 1998. — С. 98—104.
2. Гринько А. Ю. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов при выплавке чугуна / Гринько А. Ю., Тогобицкая Д. Н. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*: Сб. науч. тр. — Днепропетровск. — 2005. — Вып. 11. — С. 185—193.
3. Гринько А. Ю. Разработка критерия оценки термодинамического состояния системы «чугун-шлак» / А. Ю. Гринько, Д. Н. Тогобицкая, А. И. Белькова // *Системні технології. Міжрегіональний міжвузівський збірник наукових праць*. — Дніпропетровськ. — 2010. — Вип. 3(68). — С. 79—83.
4. Белькова А. И. Компьютерная система поддержки принятия решений в задачах выбора оптимального состава доменной шихты в современных сырьевых условиях / А. И. Белькова, Л. Т. Бойко, Л. А. Сафина-Валуева, Ю. М. Лихачев // *Математичне моделювання*. — Дніпродзержинськ : — 2014. — №1(30). — С. 48—51.
5. Тогобицкая Д. Н. Физико-химические критерии и модели для оценки влияния шихтовых и технологических условий на распределение элементов шихты между чугуном и шлаком / Д. Н. Тогобицкая, А. И. Белькова, Д. А. Степаненко, А. С. Скачко // *Наукові вісті. Сучасні проблеми металургії*. — Дніпропетровськ : НметАУ. — 2014. — №16. — С. 14—20.
6. Тогобицкая Д. Н. Моделирование процессов взаимодействия расплавов в восстановительных условиях доменной плавки / Д. Н. Тогобицкая, А. И. Белькова, А. Ю. Гринько // *Математичне моделювання*. — Дніпродзержинськ. — 2011. — №2(25). — С. 54—59.