

УДК 669.046.582.2

А.В. Харченко, доцент, к.т.н.

Н.В. Личконенко, ст. преподаватель

Ю.В. Мосейко, доцент, к.п.н.

Н.В. Горяйнова, магистрант

ВТОРИЧНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ И РАФИНИРОВАНИЕ СТАЛИ В УСТАНОВКАХ ПЕЧЬ-КОВШ

Запорожская государственная инженерная академия

Наведено теоретичні та практичні принципи вторинного електротермічного легування та рафінування (ВЕЛР) сталі в установках піч-ківш. Показано ключову роль кривої електронейтральності під час теоретичного обґрунтування процесу та розробки його технологічної схеми. Зазначено основні переваги ВЕЛР.

Приведены теоретические и практические принципы вторичного электротермического легирования и рафинирования (ВЭЛР) стали в установках печь-ковш. Показана ключевая роль кривой электронейтральности в теоретическом обосновании процесса и разработке его технологической схемы. Перечислены основные преимущества ВЭЛР.

Введение. Вопрос о возможности использования установок печь-ковш для вторичного легирования и рафинирования стали неоднократно возникал при анализе распределения серы $(S)/[S]$ между металлом и шлаком в процессе электрошлакового переплава постоянным током. Так, в работе [1] было показано, что коэффициент распределения серы изменялся более чем в два раза при изменении полярности напряжения, приложенного к электродам. Однако отсутствие адекватных физико-химических моделей многокомпонентных систем «металл-шлак-газ» не позволяло эффективно управлять данным процессом и оставляло лишь эмпирические возможности для разработки отдельных технологических приемов, не выходящих за рамки данного металлургического агрегата, данной технологии выплавки, заданной марки стали и заданного состава шлака.

Анализ достижений. В работе А.Г. Пономаренко [2] впервые была введена «электрохимическая» поправка, или «электронный вклад» в логарифм активности шлака в виде слагаемого $\mu \cdot \nu_i$ (ν_i – валентность элемента i в шлаке). В этой и ряде последующих работ обсуждался физический смысл величины μ . Предлагалось, например, называть ее «уровнем Ферми электронов в шлаке» [2] и «окислительно-восстановительным потенциалом системы «металл-шлак» [3]. В работе [4] утверждалось, что μ является неопределенным множителем Лагранжа при решении задачи минимизации энергии Гиббса системы «металл-шлак» при дополнительном условии электронейтральности шлаковой фазы. В работе [5] было показано, что электронейтральность является, вообще говоря, необходимым условием соблюдения уравнения Гиббса-Дюгема при добавлении «электронного вклада» в выражение для активности любой фазы. Так или иначе, «электрохимическая» поправка $\mu \cdot \nu_i$ позволила существенно улучшить предсказательные возможности физико-химических моделей системы «металл-шлак» и приблизить их к уровню требований, предъявляемых к интеллектуальному ядру АСУТП промышленных металлургических агрегатов.

Системы управления, построенные на изложенных принципах, внедряли на ряде металлургических предприятий: Молдавском [6] и Белорусском металлургических заводах [7], ОАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь» [8] и других. Вместе с тем, отсутствие теплоэнергетической составляющей в используемых физико-химических моделях не позволяло с достаточной точностью моделировать и прогнозировать сталеплавильные процессы. Внедрение в модель системы «металл-шлак-газ» энтальпийного теплового баланса с неотъемлемым расчетом конечной температуры [9] и новой термодинамической модели конденсированных растворов [5] практически завершило теоретическую разработку «каркаса» физико-химической модели, пригодной не только для построения полностью автоматизированных систем управления существующими металлургическими процессами, но и открыло практические возможности для разработки теоретических основ и технологии принципиально новых процессов, таких как вторичное электротермическое легирование и рафинирование (ВЭЛР) в процессе обработки металла на установке «печь-ковш».

Постановка задачи. В работе ставится задача разработки базовых теоретических принципов и технологической схемы вторичного электротермического легирования и рафинирования стали в печи-ковше на основе термодинамической модели системы «металл-шлак-газ».

Основная часть исследования. Ключевым элементом теории ВЭЛР является понятие о кривой электронейтральности (КЭ), типичный вид которой приведен на рис. 1.

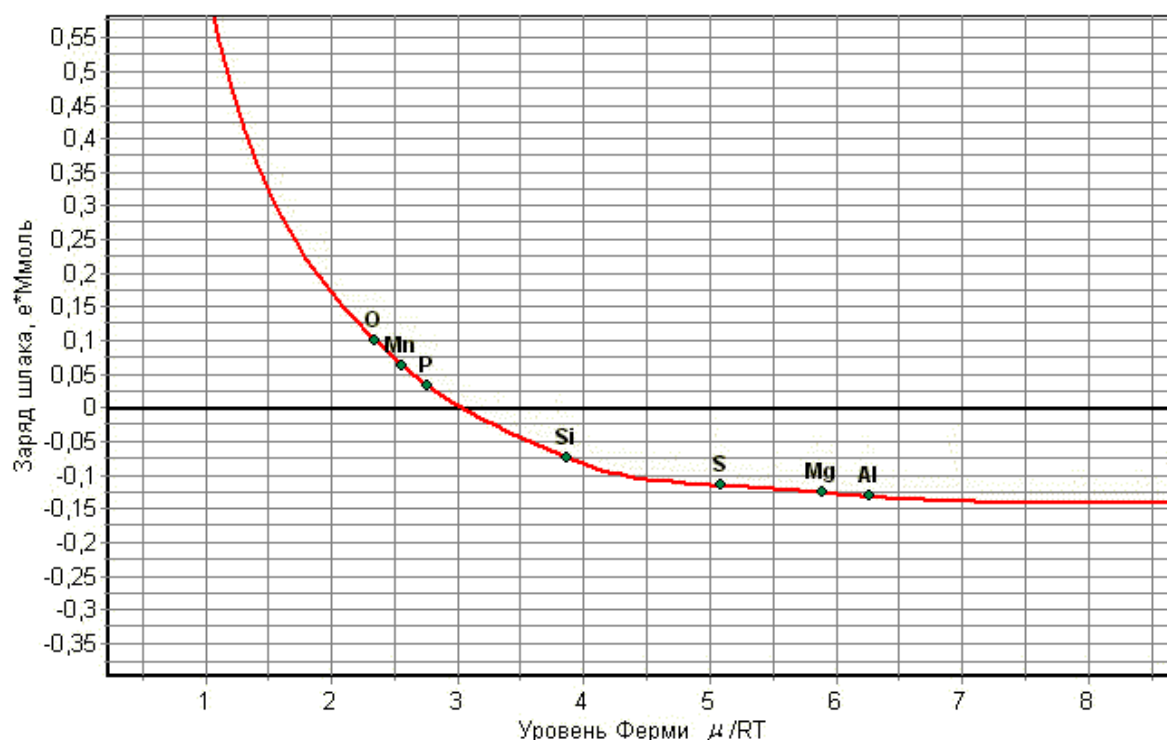


Рисунок 1 – Фрагмент кривой электронейтральности

В координатах «Заряд шлага, $e^*Ммоль$ » – «Уровень Ферми электронов в шлаке, ед. RT » КЭ строят как функцию $F_1(\mu)$ из уравнений, описывающих состояние системы «металл-шлак-газ» [10]:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot v_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot v_i) \cdot [1 + \exp(B_i - Z)]} = 0 \\ F_2 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot v_i) \cdot [1 + \exp(B_i - Z)]} - \frac{N}{1 + \exp(Y) \cdot [1 + \exp(-Z)]} = 0, \quad (1) \\ F_3 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + [1 + \exp(A_i - Y - \mu \cdot v_i)] \cdot \exp(Z - B_i)} - \frac{N}{1 + \exp(Z) \cdot [1 + \exp(-Y)]} = 0 \end{array} \right. \quad (3)$$

где $A_i = \ln(K_i \cdot \gamma_i / \omega_i)$ – логарифм консолидированной константы равновесия «металл-шлак»; $B_i = \ln(K_i \cdot \gamma_i / \lambda_i)$ – логарифм консолидированной константы равновесия «металл-газ»; n_i – числа молей i -го элемента в системе; $Y = \ln(N_m / N_s)$ – логарифм величины, обратной мольной кратности шлака; $Z = \ln(N_m / N_g)$ – логарифм величины, обратной мольной кратности газа.

Результатом решения приведенной нелинейной системы является набор величин μ , Y , Z , по которым определяют равновесные содержания (числа молей) элементов в шлаке, газе и металле [10]. КЭ отражает текущее равновесное состояние элементов в системе. Она пересекает ось абсцисс в точке равновесного значения μ , которая соответствует электрически нейтральному шлаку.

На кривой (рис. 1) нанесены точки, соответствующие отдельным элементам. В обозначениях системы уравнений (1)-(3) координаты этих точек вычисляют следующим образом:

– координата X :

$$X_E = \frac{A_i - Y - \ln[1 + \exp(B_i - Z)]}{v_i}; \quad (4)$$

– координата Y :

$$Y_E = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot v_i}{1 + \exp(-A_i + Y + X_E \cdot v_i) \cdot [1 + \exp(B_i - Z)]}. \quad (5)$$

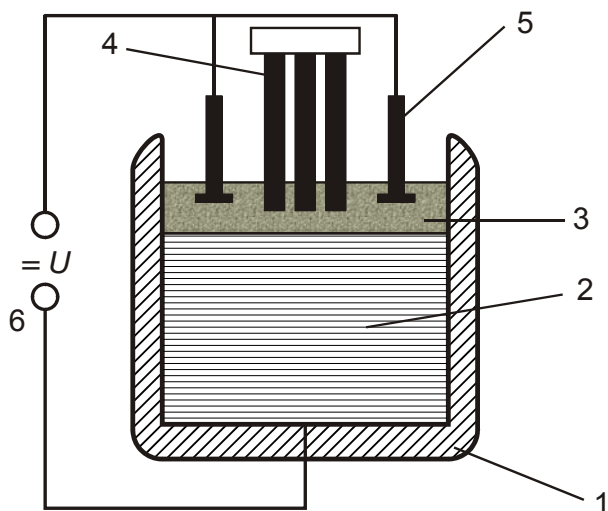
Положение точек отдельных элементов относительно оси абсцисс отражает способность шлака в данных условиях поглощать или отдавать элемент. Если точка элемента с положительной валентностью находится ниже этой оси, то элемент стремится перейти в шлак. В противном случае этот элемент стремится перейти в металл или газ. Элементы с отрицательной валентностью переходят в шлак в случае, если соответствующая точка находится выше оси абсцисс.

Взаимное положение точек элементов на КЭ отражает очередность окисления или восстановления элементов при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы μ . График на рис. 1 свидетельствует о том, что фосфор, марганец и сера стремятся в металл, тогда как кремний, магний и алюминий должны оставаться в шлаке. При увеличении степени раскисления сначала происходит восстановление кремния, затем сера начинает поглощаться шлаком, и, наконец, восстанавливаются магний и алюминий. При увеличении степени окисления сначала окисляется фосфор, а затем марганец.

Таким образом, КЭ позволяет оценивать способность элементов к окислению и восстановлению в данных условиях равновесия. Знание качественных и количественных характеристик КЭ, а также умение управлять ими с помощью

внешнего электрического поля, позволяет организовать принципиально новый процесс ВЭЛР на практике.

Схема простейшей установки ВЭЛР приведена на рис. 2. На графитированные электроды специальной формы 5 подается постоянное напряжение от источника 6. Происходит смещение вверх или вниз элементов на КЭ в зависимости от полярности напряжения, приложенного к электродам 5. Предполагается, что металл в установке «печь-ковш» постоянно перемешивается путем продувки инертным газом.



1 - кожух установки печь-ковш; 2 - расплав металла; 3 - жидкий шлак;
4 - электроды подогрева; 5 - электроды ВЭЛР;
6 - источник постоянного напряжения.

Рисунок 2 – Принципиальная схема ВЭЛР

Если придать шлаку положительный заряд (электрод 5 – анод), то равновесие в системе сместится в сторону увеличения величины μ , как если бы нулевая ось абс-цисс на рис. 1 сместилась вниз. Практически это будет эквивалентно увеличению степени раскисленности системы, что приведет к восстановлению элементов с положительной валентностью из шлака. Одновременно будет происходить десульфурация, то есть удаление серы из металла и поглощение ее шлаком, поскольку сера имеет отрицательную валентность. Если же электрод 5 является катодом, создаются условия для дефосфорации металлического расплава.

Ординаты элементов на КЭ позволяют оценить величину напряжения, необходимого для создания восстановительных или окислительных условий по известной геометрической конфигурации шлакового слоя и электропроводности шлака. Поскольку электрическое сопротивление шлака имеет конечную величину, для проведения процесса ВЭЛР необходимы определенные энергетические затраты, которые в результате теплового эффекта отчасти компенсируют затраты электроэнергии, подаваемой на электроды подогрева 4.

Предварительные расчеты показывают, что для восстановления одного моля кремния из шлака методом ВЭЛР требуется на порядок меньшее количество электроэнергии, чем ее потребовалось бы для производства такого же количества кремния в виде ферросилиция, доставки ферросплава на завод, введения его в расплав, расплавления и подогрева до температуры расплава даже с учетом сопровождающей процесс экзотермической реакции. Подобный эффект достигается также при восстановлении марганца и алюминия.

Использование метода ВЭЛР для обработки стали в модернизированных уста-новках печь-ковш позволяет получить следующие преимущества:

- экономию дорогостоящих ферросплавов, синтетических шлаков и порошко-образных модификаторов;
- возможность утилизации рядовых конвертерных, мартеновских и доменных шлаков;
- возможность проведения десульфурации и дефосфорации без введения реа-гентов, повышающих содержание неметаллических включений;
- возможность введения в расплав высокоактивных легирующих добавок с максимальной степенью усвоения;
- уменьшенное газовыделение и пылеобразование по сравнению с существую-щими методами легирования и раскисления стали.

Выводы. ВЭЛР является новым процессом внепечной обработки стали. Его воз-можности и особенности технологической реализации находятся в стадии изучения и разработки. Однако перечисленные преимущества ВЭЛР позволяют предположить, что данный процесс, наряду с другими методами внепечной обработки стали, найдет широкое применение в металлургическом производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дакуорт, У. Э.* Электрошлаковый переплав [Текст] / У. Э. Дакуорт, Дж. Хойл. – М. : Металлургия, 1973. – 192 с. – Библиогр. : с. 187-190.
2. *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.
3. *Харченко, А. В.* Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Научные труды ДонНТУ. – Сер. «Металлургия». – 2003. – Вып. 66. – С. 17-24.
4. *Храпко С. А.* Термодинамика и кинетика взаимодействия фаз при внепечной обработке [Текст] / С. А. Храпко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – № 10. – С. 121-123.
5. *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.
6. Создание системы автоматического ведения плавки в ДСП как первый шаг развертывания интеллектуальных систем управления в сталеплавильном производстве [Текст] / А. В. Старосоцкий, А. К. Бабичев, И. В. Деревянченко и др. // Труды Шестого конгресса сталеплавильщиков. – М.: Черметинформация, 2001. – С. 300-308.
7. Промышленное освоение системы управления внепечной обработкой стали (печь-ковш – вакууматор) ГИББС® на БМЗ [Текст] / Р. В. Синяков, М. П. Гуляев, Р. Н. Мартынов и др. // Металл и литье Украины. – 2005. – № 3-4. – С. 98-100.
8. Оптимизация параметров раскисления кипящей и полуспокойной стали с помощью аппаратно-программного комплекса «Мастер» [Текст] / А. В. Харченко, Д. В. Гогенко, А. В. Борщев и др. // Труды Девятого конгресса сталеплавильщиков. – М. : Черметинформация, 2007. – С. 367-371.
9. *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.
10. *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.

Стаття надійшла до редакції 24.10.2011 р.
Рецензент, проф. С.О. Гаврилко