УДК 669.187:541.123 DOI:10.26661/2071-3789-2019-1-41-03

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 обширному 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 необхо димость 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.

© Харченко А.В., Синяков Р.В., Личконенко Н.В., 2019

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_2O_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)·*i*, где интенсивность продувки *i* имеет размерность $м^3$/(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 характерной 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 концентрацию 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 $м^3$/(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 $м^3$/(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 автотермическом процессе продувки железоуглеродистого расплава кислородом.

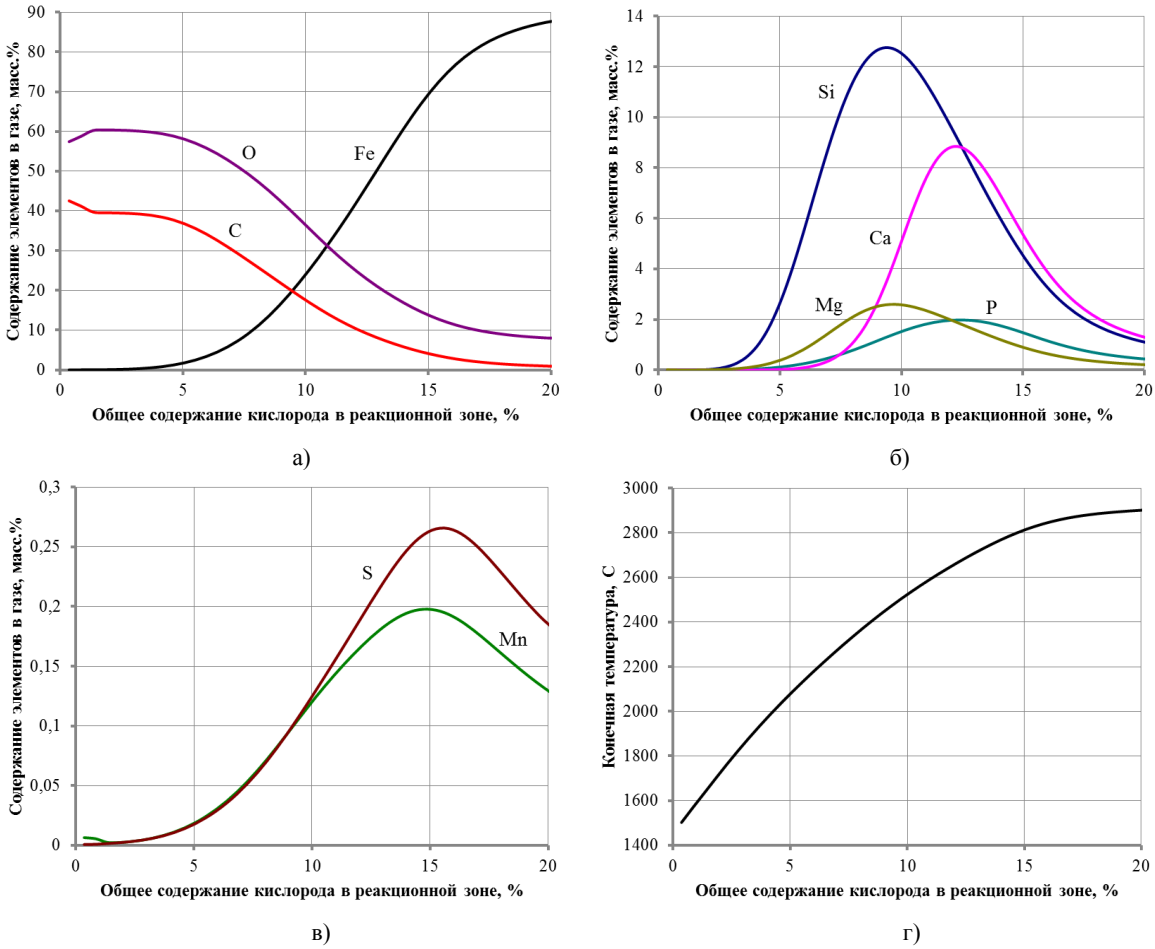


Рисунок 1 – Зависимость состава газовой фазы (масс.%) (а-в) и температуры (г) ВРЗ от общего содержания кислорода

Насыщение газовой фазы углеродом происходит при общем содержании кислорода в ВРЗ равном 5 %, что соответствует интенсивности продувки 1,7 м^3/(т·мин) и температуре 2080 °С. Это означает, что углерод из расплава можно удалить, продувая его струей кислорода малой интенсивности, что используется, в частности, в электросталеплавильном производстве.

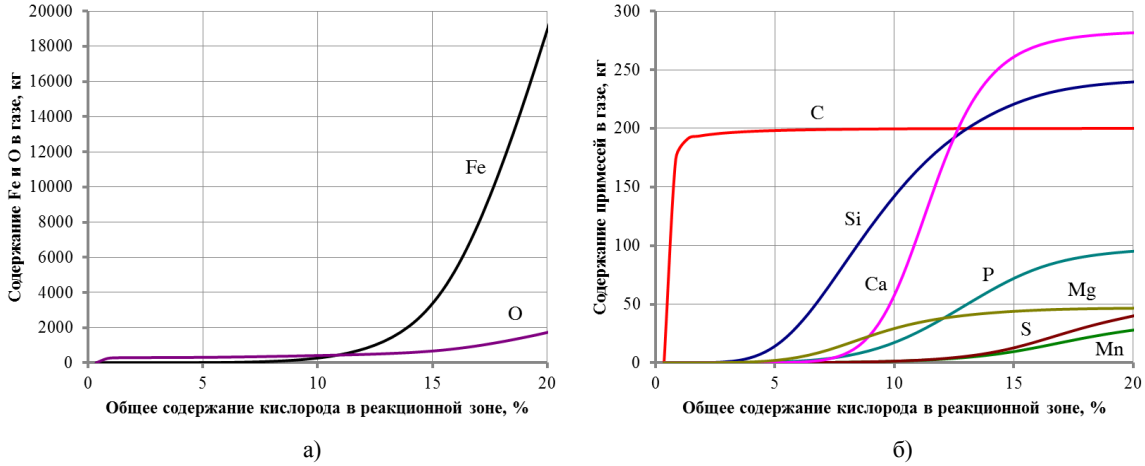
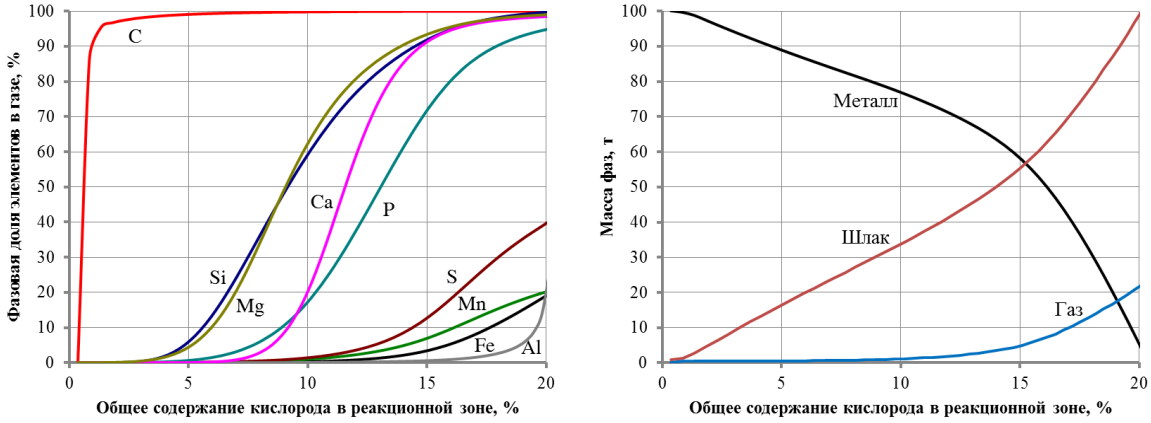


Рисунок 2 – Зависимость состава (кг) газовой фазы ВРЗ от общего содержания кислорода

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 $O_{ВРЗ}$. В частности, нет ясности относительно возможности изменения хода кривых за пределами исследуемого диапазона, то есть при $O_{ВРЗ}$ > 20 %. Для прояснения 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 $O_{ВРЗ}$ = 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 $O_{ВРЗ}$ = 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 абсолютному содержанию в газовой фазе при больших значениях $O_{ВРЗ}$, объясняется общим высоким содержанием этого элемента в ВРЗ. Углерод, который полностью уходит в газовую фазу ВРЗ при $O_{ВРЗ} \leq 5$ %, 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 м^3/(т·мин). При максимальном $O_{ВРЗ}$ = 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 $O_{ВРЗ}$ > 4 % и более 99 % при $O_{ВРЗ}$ > 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.



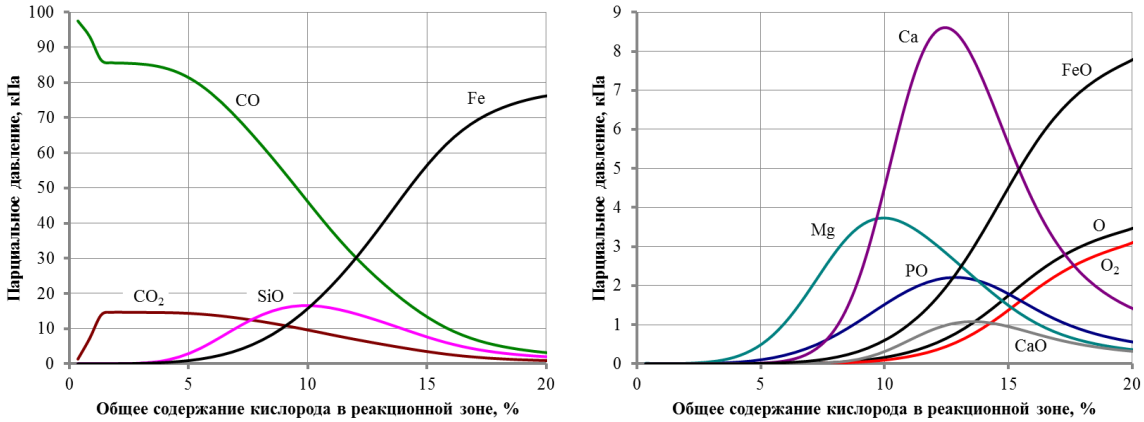
а) б)

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 CO_2, 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 $O_{ВРЗ}$ > 10 % наблюдаются четкая тенденция увеличения парциального 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 $O_{ВРЗ}$ = 9 %. Кальций и магний большей частью уходят в газовую фазу в атомарном состоянии. Максимальная их концентрация достигается соответственно при $O_{ВРЗ}$ =

12,4 % и 10 %. Фосфор в газовой фазе присутствует в виде монооксида *PO*.



а) б)

Рисунок 4 – Парциальное давление молекулярных и атомарных газов в газовой фазе ВРЗ: а – *CO*, CO_2, *Fe*, *SiO*; б – *Ca*, *FeO*, *Mg*, *O*, O_2, *PO*, *CaO*

Существуют еще два десятка газообразных соединений, парциальные давления которых варьируются в пределах от 0,01 до 1 кПа (*Mn*, SiO_2, *MgO*, PO_2, *SO*, SO_2 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 $м^3$/(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 высокотемператоруной 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. **Трусов, Б. Г.** Астра-4/рс, версия 1.07 [Электронный ресурс] / Б. Г. Трусов. – 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
Сіняков 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

Removal of impurities from the gas phase of a liquid steelmaking bath is an important process in which the chemical elements irrevocably leave the room of the steelmaking unit. For the sake of efficient control of the heat technological parameters, there is a need to study this process in detail when blowing a liquid iron-carbon melt with an oxygen. The paper studies the behavior of iron and impurities of carbon, oxygen, silicon, manganese, aluminum, sulfur, phosphorus, calcium and magnesium in the gas phase of the high-temperature reaction zone (HRZ) of a liquid steel bath when it is purged with oxygen, taking into account the influence of all components of the thermodynamic system “metal-slag-gas". It has been shown that as the blowing intensity and bath temperature increase, the concentration of a number of impurities in the gas phase of the secondary flow passes through a maximum at a certain temperature, which depends on the blowing intensity, after which intensive removal of this impurity from the steelmaking bath begins. In absolute units, with an increase in temperature, the passage of this impurity into the gas phase does not decrease, and in the general case, maxima are not observed. According to the temperature and the degree of removal into the gas phase, the studied impurities can be divided into three groups: a) carbon, which is completely removed at a relatively low total oxygen content in the HRZ and temperatures up to 2000°C; b) silicon,

calcium, magnesium and phosphorus, which are almost completely removed into the gas phase in the temperature range 2100...2800°C; c) manganese, sulfur, iron and aluminum, which are partially removed at temperatures above 2600°C. With an increase in the total oxygen content in the SEC over 15%, the temperature increase sharply slows down, reaching the limit of 2900°C with a total oxygen content of 20%. In this case, iron intensively enters the gas phase along with impurities. In addition, a significant amount of slag is formed, consisting mainly of iron oxides. Therefore, purging the steelmaking bath with oxygen with an intensity of more than 5 m^3 / (t • min) is impractical, since it does not significantly increase the productivity of the steelmaking unit.
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