

решается путем комплексного сочетания современных средств прикладной статистики и физико-химического моделирования. В качестве теоретической основы снижения параметричности модели используется теория направленной химической связи [3], в соответствии с которой состояние двух взаимодействующих атомов i и j до вступления в реакцию описывается поляризованными радиусами (Ru_i^0 и Ru_j^0), а также параметрами, которые характеризуют изменение электронной плотности при ионизации атомов ($tg\alpha_i$ и $tg\alpha_j$), атомными массами элементов (m_i и m_j). Коэффициенты Ru_i^0 , Ru_j^0 , $tg\alpha_i$, $tg\alpha_j$ определены экспериментально для каждого элемента.

Взаимодействие атомов i и j описывает следующая система нелинейных уравнений, которые в неявной форме обобщают основные физико-химические свойства атомов и ионов:

$$\begin{cases} Ru_i + Ru_j = a, \\ \lg Ru_i = \lg Ru_i^0 - Z_{ij} \cdot tg\alpha_i, \\ \lg Ru_j = \lg Ru_j^0 - Z_{ji} \cdot tg\alpha_j. \end{cases} \quad (1)$$

где a – межъядерное расстояние (длина связи i - j), Ru_i , Ru_j – эффективные радиусы ионов i и j , Δe_{ij} – количество электронов, которые принимают участие в образовании связи i – j , Z_{ij} и Z_{ji} – эффективные заряды ионов i и j , которые определяются из выражений (2 - 3):

$$Z_{ij} = \frac{\lg Ru_i^0 \cdot tg\alpha_i / Ru_j^0 \cdot tg\alpha_j + \frac{\Delta e_{ij}}{2}}{(tg\alpha_i + tg\alpha_j)}; \quad (2)$$

$$Z_{ji} = - \frac{\lg Ru_j^0 \cdot tg\alpha_j / Ru_i^0 \cdot tg\alpha_i + \frac{\Delta e_{ij}}{2}}{(tg\alpha_j + tg\alpha_i)} \quad (3)$$

Потенцируя второе и третье уравнение системы (1) и подставляя полученные выражения для Ru_i и Ru_j в первое уравнение системы для каждой пары взаимодействующих атомов получаем нелинейное уравнение вида (4):

$$a - f(\Delta e_{ij}) = 0 \quad (4)$$

При этом зарядовое и структурное состояние металлического расплава характеризуется интегральными параметрами ZY и d , которые рассчитываются как результат попарного взаимодействия всех его m компонент путем решения следующей системы нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} a - f(\Delta e'_{ij}) = 0, & i = 1, 2, \dots, m-1, \\ d - f(\Delta e''_{ij}) = 0, & j = i+1, \dots, m \\ 4ZY(a, \Delta e') + ZY(d, \Delta e'') = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где $\Delta e'_{ij}$ – количество электронов, которые принимают участие в образовании связи i - j на расстоянии a (по диагонали ОЦК или ГЦК решеток), $\Delta e''_{ij}$ – на расстоянии $d = 0,866a$ (по грани), $\Delta e' = (\Delta e'_{12}, \Delta e'_{13}, \dots, \Delta e'_{ij}, \dots, \Delta e'_{im-1,m})$, $\Delta e'' = (\Delta e''_{12}, \Delta e''_{13}, \dots, \Delta e''_{ij}, \dots, \Delta e''_{im-1,m})$. Количество уравнений в системе равно $m^2 - m + 1$.

В результате решения указанной нелинейной системы уравнений определяются a , $\Delta e'_{ij}$, $\Delta e''_{ij}$, $i = 1, \dots, m$

$-1, j = i+1, \dots, m$, где m – количество компонент в расплаве (элементов в таблице Менделеева). Параметр ZY определяется путем усреднения эффективных зарядов всех типов связей i – j с длиной связи d :

$$ZY = \sum_{k=1}^m \frac{\lg Ru_k^0 - \lg(d/\sqrt{2})}{tg\alpha_k} \cdot n_k^2 + 2 \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m n_k n_l \Delta e''_{kl} \quad (6)$$

где n_k – мольная доля k -го компонента. Параметр ZX определяется аналогично по длине связи a .

Использование интегральных параметров ZY и d в качестве “свертки” химического состава многокомпонентного расплава позволяет увеличить информационную мощность моделей и снизить их параметричность.

Использование метода физико-химического моделирования структуры расплавов позволяет конкретизировать одну из наиболее плодотворных идей учения о физико-химическом равновесии – идею о кооперативном характере ионообменных процессов при взаимодействии расплавленных фаз. В общем случае речь идет о перераспределении компонентов между шлаком и металлом. Вне зависимости от того, какой элемент рассматривается, результат его распределения определяется совокупным физико-химическим состоянием взаимодействующих фаз.

Исследование зависимостей, определяющих характер распределения элементов между шлаком и металлом в ходе окислительной плавки в конвертерной ванне при наложении на нее низковольтных потенциалов различной полярности был проанализирован на примере экспериментального массива данных полученных в 60-х конвертерах. Сущность способа заключается в том, что в процессе окислительного рафинирования на сталеплавильную ванну воздействовали электрической энергией малой мощности с различными режимами электрических воздействий.

Изучено три варианта:

- 1 - плавки без наложения электрических воздействий;
- 2 - плавки с отрицательной полярностью электрического потенциала;
- 3 - плавки с положительной полярностью электрического потенциала.

Анализ зависимостей влияния выполнен с использованием физико-химической модели рассчитывающей интегральные химические эквиваленты металлического d и шлакового Δe расплавов, которые позволяют рассматривать многокомпонентные жидкости как химически единые системы, изменение свойств и реакционной способности которых находится в зависимости от состава определяемые соответствующими изменениями в их химическом, структурном и зарядовом состоянии [3].

Различный уровень значений интегрального параметра металла d и интегрального параметра шлака Δe существенно влияет на условия перераспределения элементов между шлаком и металлом. Полученная в ходе анализа зависимости коэффициента распределения серы L_s между реагирующими фазами от интегрального параметра металла d для различных вариантов ведения конвертерной плавки, показана на рис. 1. Характер изменения изучаемых величин свидетельствует о том, что на процесс удаления серы из металла имеет заметное влияние не только зарядовое состояние примеси ее структурное окружение, учитываемое модельными параметрами, но и само электриче-

ское воздействие, осуществляемое при той или иной полярности подводимого тока. Так процесс десульфурации металла при окислительном рафинировании без электрического воздействия, вероятно, проходит более хаотично и неконтролируемо. Об этом свидетельствует так же широкий диапазон разброса точек относительно линии тренда, соответствующее данному варианту ведения плавки. Такому процессу трудно достичь равновесия. Ведение процесса с наложением положительного потенциала способствует снижению коэффициента распределения серы, о чем свидетельствует более низкое, чем на плавках без воздействия расположение линии тренда, соответствующей плавкам с положительным потенциалом. Следовательно, при этой полярности тока ухудшается десульфурация металла за счет наводимого шлакового расплава, а значит ухудшается процесс рафинирования в целом.

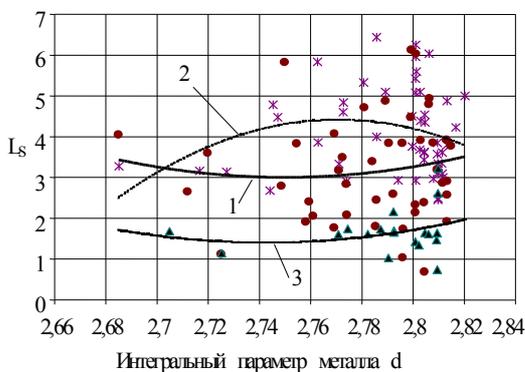


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения серы между шлаком и металлом L_S от интегрального параметра металла d : 1 – плавки без электрических воздействий; 2 – плавки с наложением отрицательного потенциала; 3 – плавки с наложением положительного потенциала

Наложение отрицательной полярности приводит, наоборот, к повышению значений коэффициента распределения серы с наблюдаемым пиком – экстремумом при значении интегрального химического параметра d равном примерно 2,75, что говорит о повышении десульфурации металла, и соответственном улучшении и стабилизации процесса рафинирования металла по сере.

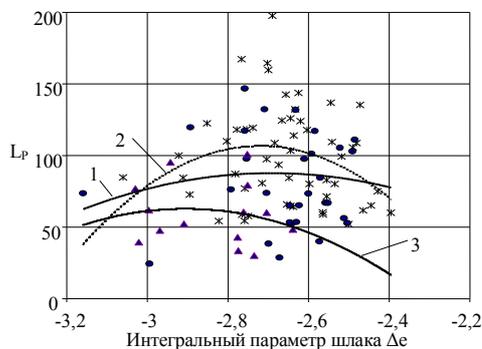


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения фосфора между шлаком и металлом L_P от интегрального параметра шлака De

На рис. 2 показана зависимость коэффициента распределения фосфора между металлом и шлаком L_P в вариантах проведения конвертерного процесса.

Аналогично сере, перераспределение фосфора между реагирующими фазам при ведении конвертерного передела без наложения электрической энергии, вероятно, слабо контролируемо, поскольку параллельно протекает в разных разобщенных объемах ванны, а значит процесс дефосфорации металла хаотичен. При ведении рафинировочного процесса с наложением положительного потенциала наблюдается снижение значений коэффициента распределения фосфора и, следовательно, ухудшение процесса дефосфорации металла. Организация процесса выплавки металла с подводом отрицательного потенциала к фурме характеризуется повышением коэффициента распределения фосфора с явно наблюдаемым пиком при значении интегрального параметра шлака De близко к величине -2,75 характеризуется улучшением процесса удаления фосфора из металла и, вероятно, приближения процесса рафинирования металла к равновесному состоянию.

Следовательно можно сделать вывод, что для улучшения процессов десульфурации и дефосфорации металла в промышленных условиях через шлаковую фазу предпочтительно использовать электрический потенциал отрицательной полярности.

Таким образом, использование методики расчета зарядового состояния элементов в металлическом и шлаковом расплавах, базирующейся на физико-химической модели их структуры, а также рассмотренное взаимодействие фаз как единой системы позволила:

- перейти от конкретного набора компонентов, определяющих химический состав металла и шлака к соответствующим интегральным показателям, характеризующим систему в целом;
- рассчитать коэффициенты перезарядки ионов серы и фосфора между шлаком и металлам;
- оценить эффективность различных вариантов разрабатываемой новой технологии выплавки металла по критерию приближения системы металл – шлак к равновесию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семькин С.И., Поляков В.Ф., Семькина Е.В. //Результаты и пути повышения эффективности использования электрической энергии малой мощности при конвертерной плавке// *Металлургическая и горнорудная промышленность, кафедра металлургии стали, НметАУ. -№7.- 2002. С. 13-15*
2. Технология конвертерной плавки с электрическим воздействием на ванну//Семькин С.И., Поляков В.Ф., Семькина Е.В., Зражевский А.Д., Пишида В.И., Кравец С.Н., Бродский С.С., Учитель Л.М.// *Литье и металлургия № 4 2002. С. 175-177 Материалы международной научно-технической конференции БелОЛиМ*
3. Приходько Э.В.//*Металлохимия многокомпонентных систем//М.: Металлургия, 1995, 320 с.*

