

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В работе продемонстрирована способность термодинамической модели коллективизированных электронов (МКЭ) адекватно воспроизводить массив экспериментальных данных о распределении элементов в многокомпонентной системе «металл-шлак». По ряду элементов получены надежные константы равновесия и энергетические параметры. Установлена зависимость между предельной растворимостью элементов бинарной системы, их валентностями и консолидированными константами равновесия. Показаны преимущества МКЭ перед статистическими моделями, использующими разложение Вагнера и квазихимическое приближение для моделирования взаимодействия элементов в системе. Приведены примеры фактического и потенциального применения МКЭ в качестве интеллектуального ядра автоматических систем управления металлургическими процессами.

Модель коллективизированных электронов (МКЭ), основанная на методе химических потенциалов Гиббса с учетом электронного вклада, была предложена и развита около 30 лет назад профессором А.Г.Пономаренко для описания равновесного состояния в системе «металл-шлак» [1]. Первое упоминание о необходимости учета электронного вклада в химпотенциал элементов в расплаве железа содержалось в работах К.Вагнера [2] и Дж.Чипмана [3], однако ключевое значение этого слагаемого в то время было недооценено и соответствующая теория не получила должного развития.

МКЭ с успехом применялась на практике для описания металлургических процессов на протяжении последних 15 лет как советчик сталевара «Оракул» [4]. Однако по-настоящему металлурги смогли оценить эту модель только сравнительно недавно, когда появление мощных вычислительных средств наряду с эффективным решением обратной задачи на основе дифференциальных коэффициентов усвоения и симплекс-метода [5] позволило использовать ее в новом качестве управляющего интеллектуального звена автоматических систем управления, работающих в реальном масштабе времени. В настоящее время системы управления дуговыми сталеплавильными печами, основанные на МКЭ, работают на Белорусском и Молдавском металлургических заводах. Кроме того, системы управления ДСП и установок «ковш-печь» проектируются для целого ряда других предприятий.

Несмотря на общность подхода, предложенного в рамках МКЭ, другие модели, основанные на статистических закономерностях, законе действующих масс (ЗДМ), продолжают существовать, опираясь на удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных параметров в некоторых достаточно узких диапазонах их изменения. Во многих случаях при этом ссылаются на отдельные фрагменты массива равновесных данных Т.Уинклера и Дж. Чипмана [6]. Этот массив содержит 98 плавок на основе железа, проведенных в интервале температур 1803...2011 К; основные его характеристики приведены в табл. 1.

Табл. 1. Пределы изменения содержания элементов и соединений (масс.%) в металле и шлаке экспериментальных плавок [6]

Пределы	[O]	[Mn]	[P]	[S]	(FeO)	(Fe ₂ O ₃)	(MnO)	(P ₂ O ₅)	(S)	(CaO)	(MgO)	(SiO ₂)	(CaF ₂)
верхний	0,24	0,52	0,298	0,077	76,94	8,67	39,24	19,24	0,268	47,98	30,38	40,34	17,59
нижний	0,0034	0,002	0,002	0,015	0,68	0,1	0,79	0,019	0,005	0,08	1,5	0,56	3,99

В настоящей работе демонстрируется способность МКЭ адекватно воспроизводить экспериментальные данные массива [6] в полном объеме. При этом реализована возможность сравнить различные модели растворов металла и шлака по степени их адекватности и получить соответствующие значения констант равновесия.

Согласно МКЭ, равновесие в термодинамической системе обеспечивается равенством химических потенциалов компонентов во всех фазах. В системе «металл-шлак» равновесие может быть описано системой $k+1$ уравнений [1] (эквивалентной системе из двух уравнений [5]):

$$\begin{cases} \ln x_{(i)}\psi_i + \mu_e \nu_i - \ln x_{[i]}\gamma_i = \ln K_{[i]} \\ \sum_i x_{(i)}\nu_i = 0 \end{cases}, i=1\dots k, \quad (1)$$

где $x_{(i)}$ — мольная доля i -го элемента в шлаке; ψ_i — атомный коэффициент активности i -го элемента в шлаке; μ_e — химический потенциал (уровень Ферми) электронов, или окислительно-восстановительный потенциал системы, выраженный в единицах RT ; ν_i — валентность i -го элемента в шлаке; $x_{[i]}$ — мольная доля i -го элемента в металле; γ_i — коэффициент активности i -го элемента в металле; $K_{[i]}$ — константа равновесия «металл-шлак» i -го элемента; k — число химических элементов, составляющих систему.

Член $\mu_e \nu_i$ — электронный вклад — является частью химического потенциала компонента i в шлаке. Коэффициенты активности ψ_i и γ_i вычисляются в зависимости от принятых моделей растворов в металле и шлаке как функции состава соответствующих фаз. Для модели шлака, принятой в МКЭ, атомный коэффициент активности имеет вид:

$$\frac{1}{\psi_i} = \sum_{j=1}^k x_{(j)} \exp\left(-\frac{(\sqrt{\kappa_i} - \sqrt{\kappa_j})^2}{RT}\right), \quad (2)$$

где κ_i — атомный энергетический параметр i -го компонента.

Напомним, что в МКЭ, в отличие от других термодинамических моделей, компонентами любой фазы являются химические элементы. Кроме того, МКЭ допускает переменные валентности элементов в шлаке, что в действительности наблюдается во многих случаях [7]. В данной работе валентность железа в шлаке принималась равной 2,1 в соответствии с реальным соотношением между оксидами FeO и Fe_2O_3 в массиве данных [6].

С точки зрения математической формулировки равновесия (1) приписывание электронного вклада $\mu_e \nu_i$ к химпотенциалу элемента в шлаке, либо к химпотенциалу элемента в металле является эквивалентным, что дает повод для различных спекуляций. В частности, попытка получить член $\mu_e \nu_i$ с помощью метода множителей Лагранжа приводит к потере его физического смысла, что, в свою очередь, приводит к принципиально неверному выводу о возможности равновесия в системе в условиях неравенства химических потенциалов элементов в контактирующих фазах.

Логарифм константы равновесия «металл-шлак» любого элемента j в уравнениях (1) допускает сдвиг на произвольную величину $\Delta \ln K_{[j]}$. Если при этом логарифмы остальных констант i изменятся на $-\Delta \ln K_{[j]}\nu_i/\nu_j$ ($i \neq j$), то равновесное состояние системы останется неизменным. Этот факт позволяет выбрать любой элемент в качестве точки отсчета, приписав логарифму его константы равновесия нулевое значение. Обычно таковым выбирают кислород, который присутствует во всех имеющих практическое значение системах «металл-шлак».

Задавшись моделями растворов в металле и шлаке (т.е. правилами вычисления коэффициентов активности), используя равновесные экспериментальные данные о со-

держании кислорода в металле и шлаке, вычислим химический потенциал электронов по формуле, полученной из (1):

$$\mu_e = (\ln x_{[O]}\gamma_O - \ln x_{(O)}\psi_O) / \nu_O. \quad (3)$$

Далее, используя равновесные данные по остальным элементам, не составляет труда вычислить соответствующие константы равновесия непосредственно из (1), если известен состав и металла, и шлака. Таким образом, удалось получить надежные константы равновесия «металл-шлак» для железа, марганца, фосфора и серы (табл. 2). При этом использовался метод наименьших квадратов для получения температурной зависимости.

Табл. 2. Константы равновесия «металл-шлак»

Модель раствора		lg K _[Fe]	lg K _[Mn]	lg K _[P]	lg K _[S]
в металле	в шлаке				
Разбавленный	Идеальный	$1,43 - \frac{451}{T}$	$-0,45 + \frac{7741}{T}$	$-12,28 + \frac{35590}{T}$	$9,60 - \frac{22476}{T}$
Разбавленный	Темкин	$2,00 - \frac{371}{T}$	$0,08 + \frac{7870}{T}$	$-10,97 + \frac{34982}{T}$	$9,60 - \frac{22476}{T}$
Разбавленный	МКЭ	$-0,96 + \frac{6104}{T}$	$-2,52 + \frac{13437}{T}$	$-3,79 + \frac{22608}{T}$	$3,98 - \frac{8812}{T}$
Вагнер	Идеальный	$1,69 - \frac{895}{T}$	$-0,07 + \frac{7092}{T}$	$-11,45 + \frac{34191}{T}$	$9,79 - \frac{22830}{T}$
Вагнер	Темкин	$2,27 - \frac{814}{T}$	$0,47 + \frac{7221}{T}$	$-10,14 + \frac{33583}{T}$	$9,79 - \frac{22830}{T}$
Вагнер	МКЭ	$-0,69 + \frac{5660}{T}$	$-2,14 + \frac{12788}{T}$	$-2,95 + \frac{21209}{T}$	$4,17 - \frac{9166}{T}$

Полученные константы использовались для воспроизведения данных массива 98 плавок [6] путем решения равновесной задачи (1). Стандартное отклонение расчетных мольных концентраций элементов в металле и шлаке от соответствующих экспериментальных значений приведено в табл. 3. Достаточное большое количество точек массива позволило одновременно оптимизировать энергетические параметры МКЭ для ряда элементов (табл. 4). Как видно из приведенных данных, параметры k_i выстраиваются в ряд, хорошо коррелирующий с электроотрицательностями элементов по Полингу.

Табл. 3. Стандартная ошибка расчетных мольных концентраций, ×100

Модель раствора		(Fe)	[O]	(O)	[Mn]	(Mn)	[P]	(P)	[S]	(S)	(Ca)	(Mg)	(Si)	(F)
В металле	В шлаке													
Разбавленный	Идеальный	24,4	2,47	7,54	0,47	8,86	1,18	11,1	0,09	0,81	3,46	2,93	1,83	3,10
Разбавленный	Темкин	24,2	2,45	7,48	0,47	8,80	1,17	11,0	0,09	0,81	3,43	2,91	1,82	3,07
Разбавленный	МКЭ	6,32	0,92	2,41	0,32	3,04	0,45	3,95	0,05	0,46	2,34	1,31	0,91	3,24
Разбавленный	МКЭ без адапт.	18,4	3,41	3,33	0,33	6,20	0,55	4,47	0,05	0,48	8,21	4,27	3,18	11,7
Вагнер	Идеальный	41,0	5,71	7,55	0,68	13,9	1,17	11,0	0,09	0,83	3,59	21,4	3,22	3,04
Вагнер	Темкин	44,4	6,73	7,49	0,76	21,3	1,16	10,9	0,09	0,84	3,56	21,5	3,29	3,01
Вагнер	МКЭ	6,28	0,93	2,38	0,32	3,01	0,45	3,91	0,05	0,46	2,35	1,32	0,91	3,22

В качестве иллюстрации адекватности МКЭ на рис. 1 и 2 показано соответствие экспериментальных и расчетных мольных концентраций железа, кислорода, марганца, фосфора и серы в металле и шлаке для пары моделей «разбавленный металл – шлак МКЭ».

Очевидно, что пара моделей «разбавленный металл – шлак МКЭ» является наиболее предпочтительной с точки зрения как точности расчетов, так и количества используемых параметров. При этом важно отметить, что, вопреки устоявшимся представлениям о коэффициентах активности как о неких поправках к мольной доле компонента, величина ψ_i в модели шлака МКЭ не является таковой. Здесь она играет активную роль в формировании консолидированной константы равновесия $C_i = K_{ij}\gamma_i/\psi_i$, одновременно неся дополнительную информацию об изменении энтропии раствора при смешивании компонентов. Как видно из данных табл. 3, игнорирование этого факта и отсутствие адаптации констант именно для МКЭ в шлаке может привести к ложному выводу о неэффективности этой модели раствора.

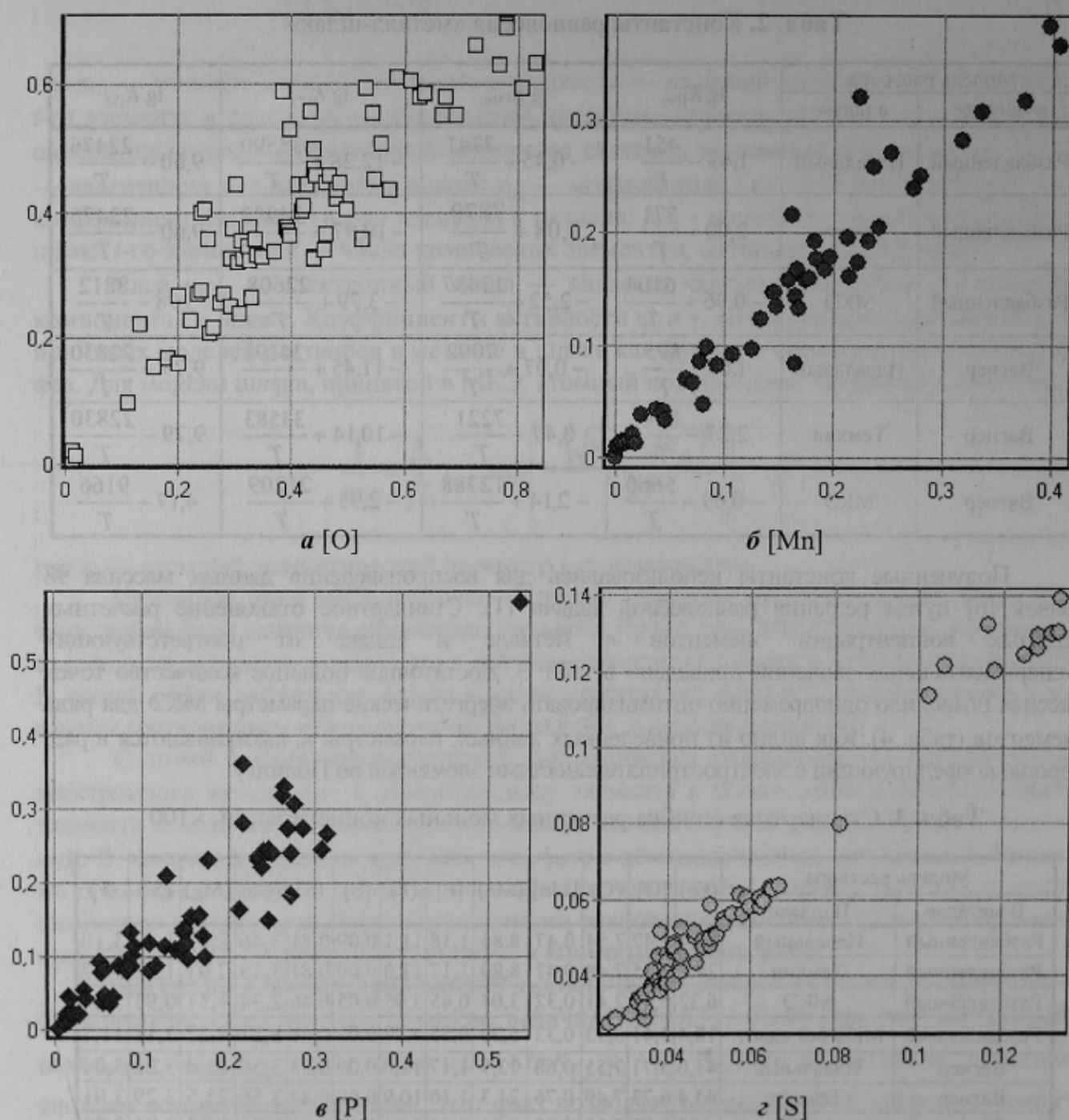


Рис. 1. Соответствие экспериментальных (X) и расчетных (Y) мольных концентраций (%) кислорода (a), марганца (b), фосфора (v) и серы (z) в металле для пары моделей «разбавленный металл – шлак МКЭ»

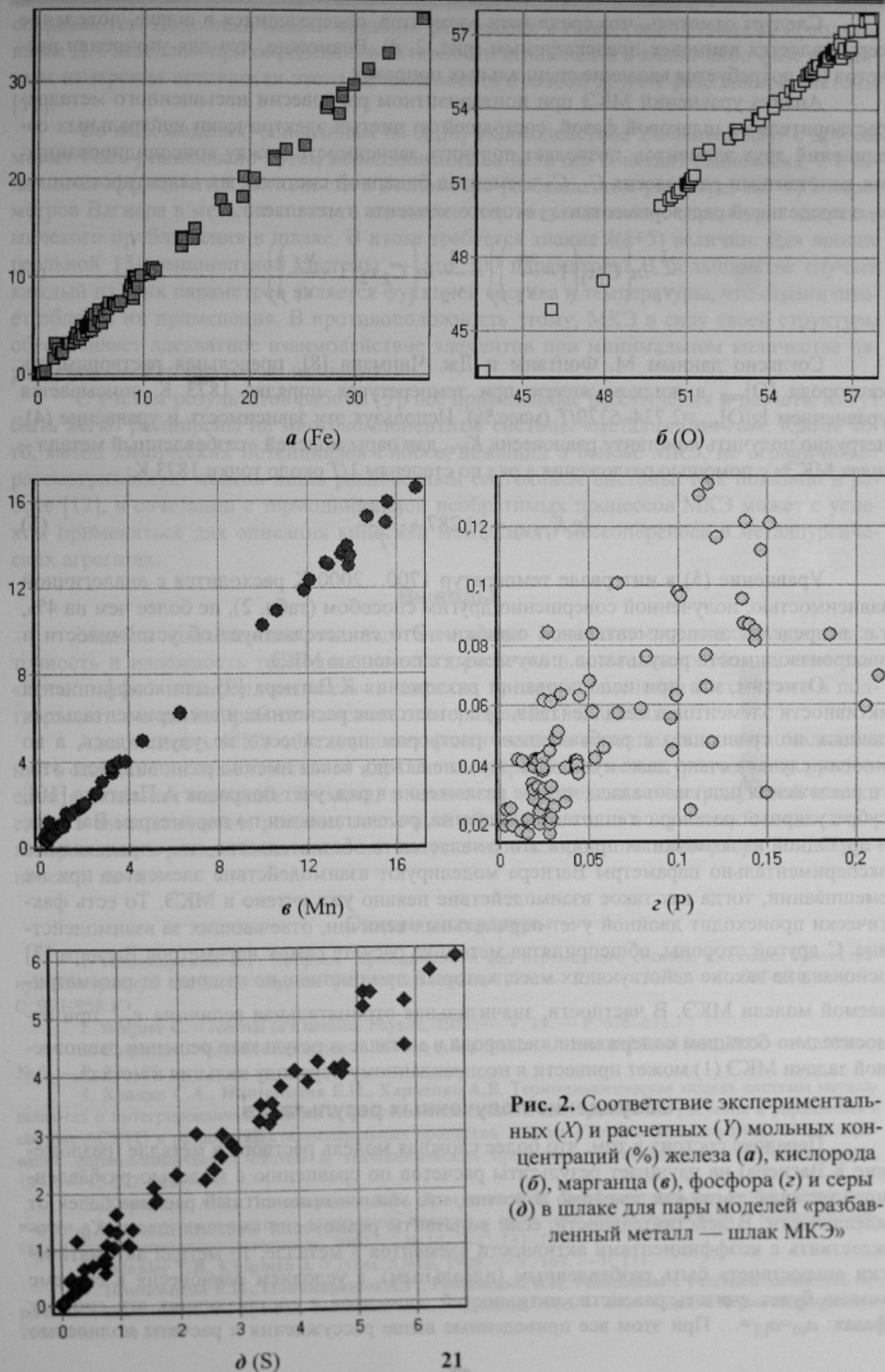


Рис. 2. Соответствие экспериментальных (X) и расчетных (Y) мольных концентраций (%) железа (а), кислорода (б), марганца (в), фосфора (з) и серы (д) в шлаке для пары моделей «разбавленный металл — шлак МКЭ»

Следует отметить, что среди всех элементов, содержащихся в шлаке, поведение серы является наименее предсказуемым (рис. 2, д). Возможно, что для уточнения расчетов (S) потребуется введение специальных поправок.

Анализ уравнений МКЭ при невариантном равновесии насыщенного металла-растворителя со шлаковой фазой, состоящей из чистых электрически нейтральных соединений двух элементов, позволяет получить зависимость между консолидированными константами равновесия C_1 , C_2 элементов бинарной системы, их валентностями ν_1 , ν_2 и предельной растворимостью x_2 второго элемента в металле:

$$\frac{1}{\nu_1} \ln \left(C_1 x_1 \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) \right) = \frac{1}{\nu_2} \ln \left(C_2 x_2 \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \right). \quad (4)$$

Согласно данным М. Фонтаны и Дж. Чипмана [8], предельная растворимость кислорода $[O]_{max}$ в жидком железе при температурах порядка 1873 К описывается уравнением $\lg [O]_{max} = 2,734 - 6320/T$ (масс.%). Используя эту зависимость и уравнение (4), нетрудно получить константу равновесия $K_{[Fe]}$ для пары моделей «разбавленный металл – шлак МКЭ» с помощью разложения в ряд по степеням $1/T$ около точки 1873 К:

$$\lg K_{[Fe]} = -1,287 + \frac{6548}{T}. \quad (5)$$

Уравнение (5) в интервале температур 1700...2000 К расходится с аналогичной зависимостью, полученной совершенно другим способом (табл. 2), не более чем на 4%, т.е. в пределах экспериментальной ошибки. Это свидетельствует об устойчивости и воспроизводимости результатов, получаемых с помощью МКЭ.

Отметим, что при использовании разложения К.Вагнера [9] для коэффициента активности элементов в металле (табл. 3) соответствие расчетных и экспериментальных данных по сравнению с разбавленным раствором практически не улучшилось, а во многих случаях стало даже хуже. При этом не важно, какая именно разновидность этого разложения использовалась: чистое разложение в ряд, учет поправок А.Пелтона [10], субрегулярный раствор с теплотами смещения, рассчитанными по параметрам Вагнера, и пр. Одной из возможных причин этого является то обстоятельство, что определяемые экспериментально параметры Вагнера моделируют взаимодействие элементов при их смешивании, тогда как такое взаимодействие неявно уже учтено в МКЭ. То есть фактически происходит двойной учет парциальных величин, отвечающих за взаимодействие. С другой стороны, общепринятая методика расчета самих параметров Вагнера [3] основана на законе действующих масс, который принципиально отличен от рассматриваемой модели МКЭ. В частности, значительная отрицательная величина ϵ_O^{Ca} при относительно большом содержании кислорода в металле в результате решения равновесной задачи МКЭ (1) может привести к неоправданному переходу кальция в металл.

Обсуждение полученных результатов

Парадокс состоит в том, что более сложная модель раствора в металле (разложение К.Вагнера) не улучшает результаты расчетов по сравнению с моделью разбавленного металла, тогда как заведомо известно, что многокомпонентный расплав далек от идеальности. В действительности, если константы равновесия «металл-шлак» $K_{[i]}$ отождествить с коэффициентами активности элементов в металле, то металл автоматически «перестанет» быть разбавленным (идеальным), а условием равновесия в системе можно будет считать равенство активностей элементов в составляющих эту систему фазах: $a_{(i)} = a_{[i]} = \dots$ При этом все приведенные выше рассуждения и расчеты полностью

сохраняются. Подобный общий принцип равновесия в гетерогенной системе использовался Д. Гаскеллом при определении активности компонента в какой-либо фазе по данным измерения активности этого же компонента в любой другой фазе данной системы [11].

Во всех моделях, основанных на ЗДМ, взаимодействие элементов друг с другом может быть реализовано путем использования $2k$ величин констант равновесия, $2k$ величин коэффициентов активности в бесконечно разбавленном растворе, $k(k+1)/2$ параметров Вагнера в металле и такого же количества энергетических параметров квазихимического приближения в шлаке. В итоге требуется знание $k(k+5)$ величин. Для вполне реальной 15-компонентной системы — это 300 параметров! В большинстве случаев каждый из этих параметров является функцией состава и температуры, что ограничивает область их применения. В противоположность этому, МКЭ в силу своей структуры обеспечивает адекватное взаимодействие элементов при минимальном количестве параметров модели (всего $3k$ величин).

С учетом результатов работы [5], все приведенные рассуждения и расчеты могут быть легко расширены на многокомпонентные системы «металл-шлак-газ». Кроме того, метод химических потенциалов Гиббса, лежащий в основе МКЭ, не ограничивает рассматриваемую модель лишь равновесным состоянием системы. Как показано в работе [12], в сочетании с термодинамикой необратимых процессов МКЭ может с успехом применяться для описания кинетики межфазного массопереноса в металлургических агрегатах.

Выводы

Модель коллективизированных электронов позволяет значительно повысить точность и надежность термодинамических расчетов в многокомпонентных системах «металл-шлак» и «металл-шлак-газ» в широких пределах изменения состава, что и подтверждается в данной работе на основе экспериментальных данных.

Адекватность МКЭ обуславливает фактическое и потенциальное ее использование в качестве интеллектуального ядра систем управления металлургическими процессами в реальном масштабе времени, в частности, для ведения электродуговой плавки стали в автоматическом режиме, внепечной обработки стали в агрегатах «ковш-печь», легирования и раскисления стали на выпуске из кислородного конвертера или мартеновской печи.

Список литературы

1. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // Журнал физической химии, 1974. — Т.48. — № 7. — С. 668-674; № 8. — С. 950-958.
2. Wagner C. // Journal of Chemical Physics, 1951. — V. 19. — P. 626-631.
3. Chipman J. Atomic Interaction in Molten Alloy Steels // J. Iron and Steel Inst, 1955. — V. 180. — № 6. — P. 97-106.
4. Храпко С.А., Иноземцева Е.Н., Харченко А.В. Термодинамическая модель системы металл-шлак-газ и интегрированная система «Оракул»: использование для прогнозных расчетов и управления в составе АСУТП и разработки сталеплавильных процессов. // В кн. «Тезисы докладов конф. «Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии». — Новокузнецк, 1991. — С. 222-223.
5. Харченко А.В., Пономаренко А.Г., Довгонюк С.В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2002. — № 10. — С. 131-137.
6. Winkler T.B., Chipman J. // Trans. AIME, 1946. — V. 167. — P. 111.
7. Иноземцева Е.Н., Пономаренко А.Г., Романенко В.И. Равновесия с участием элементов переменной валентности. I // Донецк. политехн. ин-т. — Донецк, 1986. — 7 с. — Деп. в Черметинформации 26.01.87. — № 3790.

8. Fontana M.G., Chipman J. // Trans. Amer. Soc. Metals, 1936. — V. 24. — P. 313–333.
9. Wagner C. Thermodynamics of Alloys // Cambridge, Mass. — Addison-Wesley Press, Inc, 1952. — P. 51.
10. Pelton A.D., Bale C.W. // Metallurgical Transactions A, 1986. — V. 17A. — №7. — P. 1211–1215.
11. Gaskell D.R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd Ed. // New York. — McGraw-Hill, 1981.
12. Харченко А.В., Пономаренко А.Г. О кинетике межфазного массопереноса в металлургических агрегатах // Металл и литье Украины, 2002. — № 12. — С. 41–42.

© Харченко А.В., Пономаренко А.Г., 2003

ХРАПКО С.А. (ДОННТУ)

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФАЗ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ

Рассмотрены основные положения математического моделирования взаимодействия фаз в металлургических агрегатах. Разработанная модель учитывает физико-химические, кинетические, тепломассообменные и гидродинамические особенности процессов, протекающих в сталеплавильной ванне, и предназначена для создания автоматизированных систем управления технологическими процессами выплавки и обработки стали.

Наличие автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП) становится нормой в современном сталеплавильном производстве. В то же время, круг задач, решаемых этими системами, часто ограничен автоматизацией элементарных технологических операций, информационным сопровождением процессов и статистической обработкой данных. Построение систем управления без решения этих задач, конечно, немыслимо, но возможности современной науки, аппаратных и программных средств позволяют создавать более эффективные системы.

Потребности современного производства и возможности металлургической науки определяют актуальность решения задачи оперативного (часто звучит — «в режиме реального времени») моделирования процессов выплавки и обработки стали и сталеплавильного производства в целом системами управления.

Одна из самых важных и сложных задач в сталеварении — расчет химического состава и температуры металла. Именно адекватный прогноз позволяет эффективно решать задачи непосредственного управления, а также весь круг сопутствующих задач, предназначенных для повышения эффективности работы металлургического агрегата, цеха и предприятия в целом. Построение такой системы управления вряд ли возможно без использования результатов теоретических исследований в области физической химии.

Термодинамика и кинетика взаимодействия металла и шлака в сталеплавильных агрегатах изучались многими исследователями [1]. Значительное количество работ посвящено анализу перехода химических элементов через межфазную границу и собственно, кинетике элементарного акта химической реакции. В настоящее время большинство исследователей пришли к выводу, что процессы взаимодействия в пограничном слое и на межфазной границе не являются лимитирующей стадией окисления примесей в промышленных агрегатах [2]. Считается, что основное «торможение» перехода системы из начального состояния в равновесное (при отсутствии внешних воздействий) связано с доставкой компонентов из циркуляционного объема на границу раздела металл-шлак.