

Уважаемые читатели!

Продолжается подписка на ежемесячный научно-технический,
производственный и учебно-методический журнал

"Электromеталлургия"

на II полугодие 2009 г.

Журнал распространяется только по подписке

Подписная цена журнала — **22 800** руб., в том числе НДС.

Стоимость одного номера журнала — **3800** руб., в том числе НДС.

Вы можете оформить подписку с любого номера журнала
до 25-го числа предподписного месяца:

- ⇒ по каталогу ОАО "Агентство Роспечать", подписной индекс **47648**;
- ⇒ по объединенному каталогу, подписной индекс **29079**;
- ⇒ на нашем сайте www.nait.ru открыта электронная подписка на полнотекстовую версию журнала.
- ⇒ по безналичному расчету: ИНН 7728161750, ООО "Наука и технологии", р/с 40702810500180001470 в ОАО "МИНБ", Москва, к/с 30101810300000000600, БИК 044525600.

В платежном поручении (или почтовом переводе) в графе "Назначение платежа" укажите: «Подписка на журнал "Электromеталлургия" на II п/г 2009 г.». Укажите адрес, ИНН, название организации (или ФИО получателя), телефон.

Только при подписке по безналичному расчету подписная цена журнала включает и стоимость пересылки.

Редакция журнала предоставляет Вам возможность опубликовать свои материалы о новых научных и технических разработках и достижениях, а также об опыте организации производства.

Плата за публикацию рукописей с аспирантов не взимается.

АВТОРАМ ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ВЫПЛАЧИВАЕТСЯ ГОНОРАР

По всем вопросам формирования редакционного портфеля обращаться по адресу:

107076, Москва, Стромынский пер., 4.

Тел./факс: (499) 268-36-12/269-52-97

E-mail: sokol@nait.ru

<http://www.nait.ru>

По вопросам подписки, распространения и размещения рекламных материалов обращаться по адресу: 105425, Москва, Сиреневый б-р., д. 14, корп. 1.

Тел. (499) 223-0910, (499) 164-0935

E-mail: market@nait.ru

ЭлектроМеталлургия

Ежемесячный научно-технический, производственный и учебно-методический журнал

Издается с мая 1998 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций
на соискание ученой степени кандидата и доктора технических наук

9/2009

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством «Pleiades Publishing Ltd.» в виде приложений к журналу «Russian Metallurgy (Metally)», распространение которого осуществляет издательство «Springer».

Автор(ы) статьи передает(ют) исключительное право издательству ООО «Наука и технологии» на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Гонорар выплачивается только за русскоязычное издание.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Белитченко А.К., Воробьев Н.И., Гонтарук Е.И.,
Дейнеко А.Д., Дуб А.В., Карабасов Ю.С.,
Карноухов В.Н., Островский Я.И., Павлов В.В.,
Попов В.Н., Снитко Ю.П., Тимофеев В.Н.,
Угаров А.А., Усачев А.Б., Шаманов Г.А.,
Шахпазов Е.Х., Шевцов А.З.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор журнала
д-р техн. наук **Уточкин Ю.И.**

Заместитель главного редактора
д-р техн. наук **Семин А.Е.**

Члены редакционной коллегии

Богданов С.В., Григорович К.В., Григорян В.А.,
Дуб В.С., Дурынин В.А., Егоров А.В.,
Жарницкий М.Д., Жучков В.И., Зинуров И.Ю.,
Ковалевский М.А., Кувалдин А.Б., Кудря А.В.,
Либерман А.Л., Лопухов Г.А., Макаров А.Н.,
Некрасов В.М., Парецкий В.М., Рошин В.Е.,
Смирнов Н.А. (отв. секретарь),
Сойфер В.М., Чердниченко В.С., Шевелев Л.Н.

Зарубежные члены редколлегии

Гасик М.И. (Украина),
Гёлер К. (Германия),
Добровски Л. (Чехия),
Медовар Л.Б. (Украина),
Островский О.И. (Австралия),
Пройдак Ю.С. (Украина),
Савицки А. (Польша),
Смирнов А.Н. (Украина),
Фу Дзе (Китай)

При использовании материалов журнала
в любой форме ссылка на журнал
обязательна.

За достоверность информации
и рекламы ответственность
несут авторы и рекламодатели.

Адрес редакции:

107076, Москва, Стромынский пер., 4

Телефон/факс: (499) 268-36-12/269-52-97

E-mail: sokol@nait.ru

http://www.nait.ru

© ООО "Наука и технологии", 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Производство черных и цветных металлов

Гудим Ю. А., Зинуров И. Ю., Шумаков А. М. К вопросу о рациональной
технологии выплавки стали в дуговых печах постоянного тока 2

Кузнецова О. Г., Брюквин В. А., Ермуратский П. В., Парецкий В. М.
Применение переменного тока в технологии переработки кобальтсодержащих
сплавов на никелевой основе 9

Ворона Е. А., Чуманов И. В. О возможности получения расходуемых электродов
для электрошлакового переплава с использованием металлизированных
окатышей. Часть I 15

Металлургическое оборудование

Чердниченко В. С., Кузьмин М. Г., Аньшаков А. С. Плазменные установки
для плавки и восстановления металлов 20

Теория металлургических процессов

Алпатов А. В., Падерин С. Н. Термодинамические модели жидких
многокомпонентных металлических растворов 28

Спецэлектрометаллургия

Чуманов В. И., Чуманов И. В. Повышение эффективности электрошлакового
процесса и улучшение качества металла вращением расходуемого
электрода. Часть II 36

Экологические аспекты металлургического производства

Райле В. Т. Актуальные проблемы предварительного подогрева металлолома
в электросталеплавиальном производстве 42

К 70-летию Владимира Семеновича Чердниченко 47

К 80-летию Юрия Андреевича Нефедова 48

К вопросу о рациональной технологии выплавки стали в дуговых печах постоянного тока

Ю. А. Гудим, И. Ю. Зинуров, А. М. Шумаков

НТ ЗАО "Аконт"

В статье приводится сопоставление в части технологии трехфазных дуговых печей и печей постоянного тока. Высказана другая точка зрения по этому вопросу. Отмечается, что заявленные в ряде публикаций преимущества печей постоянного тока не всегда подтверждаются на практике, приведены примеры.

Ключевые слова: трехфазные дуговые печи, печи постоянного тока, техническое производство.

Как утверждается в работе [1], вполне вероятно, что в ближайшем будущем продолжится "соревнование" дуговых печей постоянного и переменного тока. Мы — авторы настоящей статьи — свое мнение по этому вопросу высказали ранее [2]. Вернуться снова к данной теме нас побудили публикуемые в отечественных научно-технических изданиях сообщения о преимуществах ДСППТ нового поколения по сравнению с ДСП, возможности и необходимости использования в ДСППТ принципиально новой технологии плавки, не базирующейся на общеизвестных и проверенных на практике положениях физики, физической химии, теории и технологии производства стали [3—7 и др.]. Особенно настораживают рекомендации по созданию высокопроизводительных комплексов ДСППТ — МНЛЗ, работающих на принципиально отличающейся от общепринятой технологии и обеспечивающих высокое качество металла и синхронизацию работы ДСППТ и МНЛЗ без внепечной обработки в агрегатах ковш-печь [4—7].

В настоящей статье приведен анализ наиболее спорных, по нашему мнению, положений "новой" технологии.

Целесообразность подготовки шихты к плавке и влияние конструктивных особенностей ДСППТ на процесс плавления шихты

В указанных публикациях [3—7], докладах на научно-технических конференциях утверждается, что цехи, в которых работают ДСППТ, не нуждаются в отделениях подготовки шихты, так как электромагнитные силы, возникающие в ванне ДСППТ, вызывают интенсивное перемешивание жидкого металла, позволяющее быстро расплавить любой лом, включая крупный и негабаритный. Однако, авторы этих публикаций ничего внятного не сообщают ни о мощности перемешивания, ни о направлении движения металла в таком случае, особенно в период плавления.

Наличие электромагнитных сил, вызывающих движение металла в ванне ДСППТ, подтверждено результатами ряда исследований [8, 9], но и эти исследования не содержат конкретных данных о мощности перемешивания металлического расплава. В то же время в зарубежных публикациях по результатам промышленных исследований процесса плавки в ДСППТ не отмечено существенного влияния электромагнитных сил на процесс плавления шихты и физико-химические процессы по ходу плавки стали.

Если бы в ДСППТ мощность электромагнитного перемешивания даже была достаточно велика, то это никак не повлияло бы на время проплавления колодца в ломе в начале плавления, практически не повлияло бы и на длительность наплавления жидкой ванны, лишь немного уменьшило бы время, затрачи-

ваемое на доплавление шихты, расположенной на откосах у стен печи. Загрузка всей извести, необходимой для формирования шлака на всю плавку вместе с ломом в период завалки, еще больше затруднит расплавление шихты. Поэтому говорить о существенном сокращении длительности плавления в ДСППТ и возможности эффективной работы такой печи на неподготовленном ломе не имеет смысла. Опыт мировой электрометаллургии стали свидетельствует о существенном улучшении показателей электроплавки при работе на подготовленном ломе, независимо от того, на каком (переменном или постоянном) токе работает электропечь.

*Целесообразность и способы окисления
углерода шихтовых материалов.
Количество газов, выделяющихся
из рабочего пространства ДСППТ*

Утверждается, что в ДСППТ **вообще нет необходимости** окислять углерод шихты, а если такая необходимость возникает, то для этого целесообразно применять железорудные материалы (руда, окатыши), проводя рудное кипение. Это позволит якобы резко уменьшить количество образующихся печных газов и обойтись без газоочистных устройств для ДСППТ любой емкости [7].

На самом деле это опасное заблуждение. Среднее содержание углерода в ломе 0,35 %. При выплавке конструкционной стали большей части марок содержание углерода в расплаве в конце окислительного периода плавки необходимо снижать до 0,15—0,18 %, чтобы обеспечить возможность использования более дешевых углеродистых ферросплавов для легирования и раскисления стали. Кроме того, рядовой несортированный лом обычно содержит до 2 % органического мусора, который вместе с ломом попадает в печь и там должен чем-то окисляться. При расходе электродов 1,2—1,4 кг/т это количество графита также окисляется, причем главным образом в рабочем пространстве печи. Если поверить утверждениям о том, что в рабочее пространство ДСППТ практически не подсасывается воздух и атмосфера в печи восстановительная, то

примерно 18—19 кг органики на тонну стали (15 кг мусор + 2 кг углерод лома + 1,5 кг углерод электродов) приходится окислять, используя оксиды железа руды или окатышей. Несложный расчет показывает, что при этом образуется CO 21 м³/т металла. При средней температуре рабочего пространства 1500 °С объем горячего монооксида углерода составит не менее 136 м³/т стали. Для 100-т печи это уже составит 13600 м³/ч CO при производительности 100 т/ч, или 6800 м³/ч CO при производительности 50 т/ч. Так как содержание CO в печной атмосфере составляет примерно 30 %, то из ДСППТ емкостью 100 т выделяется не менее 30000—45000 м³/ч горячего печного газа с высоким содержанием CO . Это существенно отличается от заявленных 200—300 м³/ч на три печи емкостью по 100 т [7]. Если учесть необходимость дожигания CO или разбавления CO в отходящих печных газах, то мощность газоочистки должна быть еще больше.

Расчетное количество Fe_2O_3 , необходимое для окисления углерода лома, электродной массы и органики мусора, попавшего в печь вместе с ломом, составит 50 кг/т металла при полном отсутствии подсоса воздуха в ДСППТ, что маловероятно. Реально в связи с подсосом воздуха Fe_2O_3 из руды потребуется 33—42 кг/т. В перерасчете на хорошую руду (60 % Fe_2O_3) ее необходимо 55—70 кг/т. Бедной руды потребуется гораздо больше. Так как в печи с основной футеровкой основность шлака (CaO/SiO_2) должна быть не менее 2 (это нужно и для дефосфорации металла), в печь надо будет добавить извести не менее 25—30 кг/т. С учетом оксидов, образовавшихся при окислении марганца и кремния лома, суммарное количество шлака в ДСППТ, работающей без применения газообразного кислорода, составит не менее 7—8 % массы металла. Эта цифра почти не отличается от данных по количеству окислительного шлака в старых маломощных и не очень хорошо герметизированных ДСП переменного тока. Так что разговоры о возможности работы ДСППТ

с небольшим количеством "хорошего" шлака беспочвенны.

И совсем уже некомпетентным кажется предложение использовать для обезуглероживания чугуна и получения стали рудное кипение в дуговых миксерах постоянного тока [7]. История металлургии знала так называемый рудный мартеновский процесс, появившийся и почти сразу же исчезнувший в конце 19-го века из-за очень больших затрат энергии на плавку и большого количества шлака по ходу процесса. Применительно к предлагаемому процессу в дуговом миксере количество шлака может составить **50—60 %** к массе металла, а расход богатой руды (60 % Fe_2O_3) — не менее 330—335 кг/т металла. Энергетически такой процесс будет крайне невыгодным, так как потребуются энергия на плавление и нагрев руды и извести, а также на нагрев металла с 1250 °С до температуры порядка 1600 °С. Кроме того, потери металла со шлаком в виде корочков, не успевших осесть в металлический расплав, скрапа и оксидов железа могут быть на уровне ожидаемого пригара металла. Неясно также, куда девать такое огромное количество шлака, в 3,5—4 раза превышающее количество шлака, получаемого в конвертере. Кстати, электромагнитное перемешивание в таком миксере практически не повлияет на ход процесса, так как мощность перемешивания металлического расплава пузырьками СО, выделяющегося в процессе окисления углерода чугуна, значительно выше, чем мощность электромагнитного перемешивания.

Особенности дефосфорации металла в ДСППТ

Процесс дефосфорации металла в ДСППТ не должен ничем отличаться от процесса дефосфорации в ДСП. Следует лишь обратить внимание на общеизвестные положения о том, что для хорошей дефосфорации расплава в сталеплавильной печи необходимо иметь достаточное количество жидкоподвижного перемешиваемого шлака с основностью не менее 2, содержанием оксидов железа не менее 10 % и предварительно окислить содержащиеся в металле элементы, препятствующие

окислению фосфора, — углерод, марганец, кремний, хром. Так как дефосфорация металла обычно совмещается с окислением углерода, перемешивание ванны металла и шлака пузырьками монооксида углерода обеспечивает достаточно большую поверхность контакта металл—шлак и высокую скорость дефосфорации металла, электромагнитное перемешивание металла не может существенно улучшить протекание процесса дефосфорации. Пропагандируемая возможность работы ДСППТ с небольшим количеством "хорошего" шлака не обеспечит нужной **степени** дефосфорации металла.

Дегазация металла и поведение газов в металле по ходу плавки стали в ДСППТ

Утверждается [4, 7], что "новая" технология плавки стали обеспечивает "глубокое удаление газов" из металла. Механизм и практика дегазации больших масс металла достаточно хорошо изучены [10 и др.]. Из всех известных способов дегазации металла в дуговых печах как переменного, так и постоянного тока удаление газов, растворенных в стали, реально может осуществляться только пузырьками монооксида углерода, образующимися при окислении углерода расплава. Пропагандируемая идея ведения плавки стали в ДСППТ с **незначительным** окислением углерода или вообще без окисления углерода шихты при ее реализации на практике не обеспечит возможности осуществления заметной дегазации металла. Электромагнитное перемешивание расплава, из которого не выделяются и не всплывают пузырьки СО, не может осуществить дегазацию металла. Следует помнить, что в любой дуговой печи в течение всей плавки существует поток газов из печной атмосферы в металлический расплав. Эффективность дегазации металла в течение плавки определяется разностью между количеством удаленного из металла газа и количеством поступившего в металл газа из печной атмосферы и добавочных материалов (шлакообразующих, легирующих, раскислителей). Поэтому классическая технология плавки в ДСП, которую, усовершенствовав, хотят использовать в ДСППТ, предусматривает обязательное окисление

большого количества углерода (0,3—0,4 %) с достаточно большой скоростью. Так как "новая" технология плавки стали в ДСППТ предусматривает еще и отказ от какой-либо внепечной обработки металла, получение качественного металла с низким содержанием газов при ее использовании невозможно. Это может не иметь слишком большого значения в литейном производстве при использовании влажных "земляных" форм, когда содержание водорода в готовой отливке определяется, прежде всего, влажностью формы. Но при массовом производстве стали для проката, разливаемой на МНЛЗ, высокое содержание газов в металле крайне нежелательно.

Поведение неметаллических включений в стали при выплавке в ДСППТ

Сообщается о "глубоком удалении неметаллических включений из расплава" в ДСППТ под воздействием электромагнитного перемешивания [7]. Многостадийный процесс удаления неметаллических включений из металла достаточно хорошо изучен [10, 11]. Электромагнитное перемешивание ускоряет протекание лишь одной стадии такого процесса — доставки включений из металлической ванны на границу раздела металл — фаза, поглощающая и ассимилирующая включения (в данном случае — печной шлак). Кроме того, при слишком интенсивном перемешивании возможно и протекание обратного процесса — увлечения включений вглубь металлической ванны. А самым главным является вопрос: какие включения по ходу плавки удаляются с помощью электромагнитного перемешивания? Если это включения, присутствовавшие в леме, то они действительно могут почти полностью удалиться из расплава. Но в этом нет никакого преимущества ДСППТ. Известно, что и в печах переменного тока в окислительный период плавки при интенсивном кипении ванны в результате окисления углерода включения, содержащиеся в шихте, также практически полностью удаляются из расплава.

На качество готового металла решающее влияние оказывают эндогенные продукты раскисления стали и экзогенные включения

шлака, попадающие в сталь во время выпуска металла вместе со шлаком. Так как раскисление металла проводится в ДСППТ или в печи перед выпуском плавки, или в ковше во время или по окончании выпуска, электромагнитное перемешивание в печи не может оказать сколько-нибудь заметного влияния на количество, размер и природу таких включений. Поэтому так называемая "новая", а на самом деле старая "классическая" технология не имеет никаких преимуществ перед современной технологией плавки с внепечным рафинированием металла в вопросе получения качественного металла с низкой загрязненностью неметаллическими включениями, но зато существенно уступает в производительности.

О десульфурации металла при выплавке стали в ДСППТ. Какой процесс необходим: одно- или двухшлаковый?

Предлагаемая "новая" технология плавки для ДСППТ, в том числе и для печей большой емкости, предусматривает проведение десульфурации металла в печи и отказ от любой внепечной обработки металла, включая обработку печным шлаком во время выпуска. Для успешной десульфурации металла необходимо выполнение хотя бы трех условий: наличие раскисленного металла, наличие основного хорошо раскисленного ($\text{FeO} \leq 1,0 \%$) перемешиваемого жидкоподвижного шлака, достаточно большая поверхность контакта металла и шлака. Поэтому для "новой" технологии главным является вопрос: "Процесс плавки должен быть одношлаковым или двухшлаковым?". Если применять одношлаковый процесс, то шлак окислительного периода с высоким содержанием оксидов железа ($\geq 10 \%$, необходимого для окисления углерода и дефосфорации металла) надо будет раскислить, чтобы обеспечить возможность достаточной десульфурации металла. Но при этом неизбежен процесс рефосфорации металла и, соответственно, увеличение содержания фосфора в стали. Раскислить окислительный шлак довольно трудно, особенно в печи большой емкости, электромагнитное перемешивание ванны этому не поможет. Длительность плавки в таком случае

существенно увеличится, печной шлак будет вязким из-за высокого содержания оксидов магния, необходимая степень десульфурации металла вряд ли будет достигнута [12, 13]. Если же применять двухшлаковый процесс, то потребуется шлак окислительного периода плавки из печи скачивать и наводить новый для проведения восстановительного периода. До настоящего времени операцию скачивания шлака из печи не удалось механизировать и ее осуществляют вручную через открытое рабочее окно. В печи большой емкости это очень трудоемкий и длительный процесс. Кроме того, эта операция приводит к значительным потерям металла вместе со скачиваемым шлаком и большим подсосам воздуха в печь. Целесообразность десульфурации металла в печи, в том числе и в ДСППТ, вызывает большие сомнения. Гораздо проще вести плавку по общепринятой современной технологии, а десульфурацию осуществлять в ковше.

Легирующее металла и усвоение легирующих

Сообщается об очень высоком усвоении легирующих при плавке стали в ДСППТ по "новой" технологии под воздействием электромагнитного перемешивания и восстановительной атмосферы [4, 7].

Как известно, усвоение легирующих элементов зависит прежде всего от следующих факторов: окисленности металла, состава и окисленности шлака, характера выпуска плавки (слив металла со шлаком или без него). Нами было показано, что наличие восстановительной атмосферы при плавке по рекламируемой "новой" технологии в ДСППТ, особенно большой емкости, маловероятно. Электромагнитное перемешивание металла несколько ускоряет плавление и растворение легирующих в стали, но не влияет на окисленность шлака и металла. Поэтому при одношлаковом процессе плавки усвоение легирующих будет прежде всего зависеть от состава и окисленности печного шлака, а также от типа выпуска плавки [12, 13]. Следует отметить, что предлагаемая конструкция ДСППТ реально может обеспечить только слив металла по желобу вместе со шлаком. В таком случае вряд ли можно обеспечить высокое усвоение леги-

рующих. Если же будет применяться двухшлаковый процесс, то усвоение легирующих, присаживаемых в печь, будет выше, но не превысит показателей, характерных для старых печей большой металлургии, работавших двухшлаковым процессом по классической технологии. Усвоение легирующих, вводимых в металл в агрегате ковш-печь, будет однозначно выше, чем в ДСППТ.

Расход энергии на плавку в ДСППТ

Декларируется крайне низкий удельный расход электроэнергии на расплавление шихты в ДСППТ — 410 кВт·ч/т без использования каких-либо альтернативных источников энергии во время плавки [7]. Эта цифра нереальна. Результаты многочисленных балансовых плавов в различных сталеплавильных агрегатах [14—16] показывают практически одни и те же значения теплосодержания сливаемой стали 380—385 кВт·ч/т и шлака (приходящегося на 1 т стали) 38—55 кВт·ч, что составляет в сумме 418—440 кВт·ч/т стали. Это уже больше представленных 410 кВт·ч/т. Но ведь есть еще потери энергии: электрические потери; тепловые потери с охлаждающей водой порядка 50 кВт·ч/т стали, потери с отходящими газами и прочие. Мы показали, что количество отходящих из ДСППТ газов достаточно велико, и потери с отходящими газами будут достаточно большими. В связи с малой стойкостью кирпичной футеровки ДСППТ большой емкости должна иметь водоохлаждаемые панели стен и свода, а также водяное охлаждение подового электрода, что определяет высокие потери энергии с охлаждающей водой.

Поэтому рекламируемая величина расхода энергии очень далека от реальной. Подтверждением этого могут быть данные о работе ДСППТ на заводе "Электросталь" [5].

Потери металла,

экономика процесса производства стали, экологические проблемы и Киотский протокол

Действительно, при выплавке стали без применения кислорода потери железа в процессе плавки меньше, чем на плавках с применением кислорода большого объема. Но это характерно для печей как постоянного,

так и переменного тока. При плавке без использования кислорода в ДСП малой удельной мощности потери металла составляли 5—6 %. Примерно на таком же уровне должны быть потери металла в ДСППТ без использования кислорода. Потери металла в таком случае определяются качеством лома, испарением железа в зоне дуг, химическим составом лома и потерями железа со шлаком, в котором металл находится в виде мелких скрапин и корольков и не зависит практически от типа дуговой печи. Большие потери железа в сверхмощных печах при интенсивном применении газообразного кислорода в какой-то степени компенсируются заметным увеличением производительности ДСП и соответствующим снижением расходов по переделу.

Низкую производительность ДСППТ, работающих без использования кислорода, предлагается компенсировать увеличением количества печей. Например, вместо одной сверхмощной ДСП емкостью 100 т и одного агрегата ковш-печь использовать три ДСППТ средней мощности и такой же емкости. Нами показана необходимость строительства для такого цеха отделения подготовки лома и достаточно мощной газоочистки.

Понятно, что строительство цеха с несколькими ДСППТ большой емкости в таком случае потребует больших капитальных вложений, чем сооружение цеха с одной сверхмощной ДСП и АКП, несмотря на необходимость дополнительных затрат на кислородную станцию. Вполне естественно, что в цехе с несколькими ДСППТ эксплуатационные затраты также будут выше, а число работающих больше, чем в цехе с одной ДСП и одним АКП, соответственно, выше будет и себестоимость выплавленной стали.

Было бы большим заблуждением считать, что ДСППТ, работающие по предлагаемой "новой" технологии без использования топливокислородных горелок и окисления кислородом значительного количества углерода для ускорения расплавления шихты, в конечном итоге выделяют меньше парникового газа CO_2 , чем ДСП, работающие по общепринятой технологии с использованием альтернативных

источников энергии, и дают возможность получать льготы по Киотскому протоколу. Лучшие тепловые электростанции, снабжающие электросталеплавильные цехи энергией, имеют суммарный тепловой КПД порядка 35 %. КПД топливокислородных горелок сверхмощных ДСП равен 50 %; степень усвоения тепла от окисления углерода в ванне ДСП также около 50 % с учетом дожигания части СО в рабочем пространстве печи. При одинаковом удельном расходе энергии, с учетом сказанного, ДСППТ, использующая только электроэнергию, вызывает большее загрязнение атмосферы парниковым газом, чем ДСП, использующая топливокислородные горелки.

По имеющимся данным, при работе 20-т печи постоянного тока в ОАО "Тяжпрессмаш" (г. Рязань) за 2008 г. количество непопаданий в заданный химический состав составило: сталь — 26 % плавок, чугун — 59 %, что свидетельствует о неэффективности работы ДСППТ по качеству.

Из-за неудовлетворительного перемешивания ванны в ДСППТ-12 так и не освоена выплавка высокопрочного чугуна в ОАО "Горьковский автомобильный завод". Такой чугун по-прежнему производят в индукционной печи.

Представленная как высшее достижение разработчиков 6-т печь постоянного тока Курганского машиностроительного завода, работе которой были посвящены более десятка публикаций [3, 18, 19 и др.], в 2008 г. реконструирована и переведена на переменный ток. По разным причинам выведены из эксплуатации ДСППТ в Ахмедабаде (Индия), в Набережных Челнах в ОАО "Камаз", в Тольятти в ОАО "Волгоцеммаш" и др.

Эти факты свидетельствуют часто о неоправданно завышенной оценке технологических преимуществ ДСППТ "нового поколения" перед печами переменного тока.

Заключение

Основные положения "новой" технологии плавки стали в ДСППТ нового поколения лишь вводят в заблуждение недостаточно подготовленных специалистов, а в действительности она мало чем отличается от старой

"классической" технологии плавки, использовавшейся в середине 20-го века в маломощных в то время ДСП переменного тока, а ее использование в малых и средних печах для выплавки качественной стали не дает каких-либо заметных выгод (технологических или экономических) по сравнению с применяющейся современной технологией плавки. Следует также учитывать, что капитальные затраты, как указывалось в работе [2], при строительстве ДСППТ на 35 % больше, чем для печей переменного тока.

Рекламируемая "новая" технология не может обеспечить производство металла с достаточно низким содержанием серы, необходимым для получения качественных непрерывнолитых заготовок стали. В то же время опыт работы отечественных МНЛЗ свидетельствует о четкой зависимости степени развития ряда дефектов заготовок от содержания серы [17].

Использование предлагаемой технологии в ДСППТ большой емкости, так же как и создание комплексов нескольких ДСППТ — МНЛЗ, работающих по такой технологии, не рационально, экономически невыгодно и сложно в реализации.

В случае применения ДСППТ большой емкости эффективней использовать традиционную современную технологию плавки, применять альтернативные источники тепла, а металл рафинировать вне печи преимущественно в агрегатах ковш-печь. Результаты работы зарубежных ДСППТ подтверждают это.

Список литературы

1. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали. М.: "Мир", 2003. 526 с.
2. Зинуров И. Ю., Гудим Ю. А., Галян В. С., Шумаков А. М. Дуговые печи постоянного тока в современном электросталеплавильном производстве // Электromеталлургия. 2005. № 10. С. 3—12.
3. Афанаскин А. В., Андреев И. Д., Малиновский В. С. и др. Результаты первого этапа освоения дугового сталеплавильного агрегата постоянного тока нового поколения на ОАО "Курганмашзавод" // Литейное производство. 2000. № 11.
4. Малиновский В. С. Техничко-экономические результаты промышленного освоения дуговых печей постоянного тока нового поколения // Металлургия машиностроения. 2004. № 6. С. 9—23.
5. Попов В. Н., Кривенков Н. А. Дуговая печь постоянного тока нового поколения на ОАО "Металлургический завод Электросталь". // Литейное производство. 2005. № 7. С. 20—21.
6. Володин А. М., Сорокин В. А., Богдановский А. С. и др. Выплавка стали в дуговой печи после перевода питания с переменного тока на постоянный // Литейное производство. 2005. № 7. С. 21—22.
7. Малиновский В. С., Власова И. Б. Инновационные технологии и оборудование дуговых печей и миксеров постоянного тока нового поколения // Сталь. 2009. № 3. С. 82—83.
8. Бояревич В. В., Фрейберг Я. Ж., Шилова Е. И., Щербин Э. В. Электровихревые течения. Рига: Зинатне, 1985. 315 с.
9. Ячиков И. М., Колокольцев В. М., Портнова И. В. Электромагнитные силы в ванне дуговой печи постоянного тока // ОАО "Черметинформация" Бюлл. "Черная металлургия". 2007. № 8. С. 25—58.
10. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Металлургия. 1984. 412 с.
11. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. 271 с.
12. Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А. Выплавка легированной стали в дуговых печах. М.: Металлургия. 1987. 136 с.
13. Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А., Зинуров И. Ю. Устройство и работа сверхмощных дуговых сталеплавильных печей. М.: Металлургия, 1990. 174 с.
14. Маки Т. Перспектива электросталеплавильного производства в Японии // Новости черной металлургии за рубежом. 2001. № 2. С. 57—58.
15. Деревянченко И. В., Лозин Г. А., Шумахер Э. Г. Совершенствование условий энергообеспечения современного электросталеплавильного процесса // Сталь. № 1. С. 45—50.
16. Гудим Ю. А., Зинуров И. Ю., Киселев А. Д. и др. Рациональные способы интенсификации плавки в современных дуговых сталеплавильных печах // Электromеталлургия. 2005. № 9. С. 2—6.
17. Ботников С. А., Мурзин И. С., Подкорытов А. Л. Влияние химического состава стали и технологических параметров непрерывной разливки на образование и развитие дефектов формы и макроструктуры заготовки // Сталь. 2006. № 5. С. 35.
18. Малиновский В. С., Ярных Л. В., Афонаскин А. В. Новое поколение дуговых печей постоянного тока для металлургического и литейного производств. Труды VII Конгресса сталеплавильщиков, 15—17 октября 2002 г., Магнитогорск.
19. Малиновский В. С., Ярных Л. В. Дуговые печи постоянного тока нового поколения для металлургии машиностроения // Металлургия машиностроения. 2002. № 1.

Применение переменного тока в технологии переработки кобальтсодержащих сплавов на никелевой основе

О. Г. Кузнецова, В. А. Брюквин, П. В. Ермуратский,
В. М. Парецкий

Институт металлургии и материаловедение им. А. А. Байкова РАН,
ФГУП "Институт "Гинцветмет"

Исследованы варианты электрохимической переработки сложноталлергованных сплавов на никелевой основе, % (масс.): Ni 57,0—70,0, Co 5,0—10,5, Cr 8,0—20,0, Mo 1,2—5,0, W 5,0—11,0, Ti 2,0—2,9, Nb 0,8—1,2, Al 5,1—6,0) под действием переменного электрического тока промышленной частоты в сернокислых электролитах:

растворение сплавов Ni—Co [10,0—15,0 % (масс.)], полученных в результате первичного пирометаллургического рафинирования;

прямое растворение.

Сопоставлены скорости электрохимического растворения сложноталлергованных сплавов на никелевой основе под действием постоянного и переменного тока промышленной частоты (50 Гц), их выходы по току и удельные расходы электроэнергии в зависимости от плотности тока, температуры и концентрации серной кислоты в электролите. Определены оптимальные условия растворения сплавов, проведены укрупненные лабораторные исследования и предложена принципиальная технологическая схема переработки под действием переменного тока.

Ключевые слова: сплавы на никелевой основе, электрохимическое растворение, плотность тока, выход годного по току, расход электроэнергии.

Рост потребления цветных металлов сопровождается истощением их сырьевой базы и необходимостью вовлечения в переработку вторичного сырья. Общемировая доля рециклирования никеля оценивается на уровне 20 % [1]. Основными источниками вторичных никеля и кобальта являются лом коррозионностойкой стали, различные ме-

таллсодержащие скрапы, пыль и т. п. Отходы с низким содержанием цветных металлов перерабатывают на заводах черной металлургии; богатое сырье требует отдельной переработки с максимальным извлечением всех ценных компонентов.

В России металлизированное вторичное сырье на никелевой основе поступает, в основном, на заводы, перерабатывающие сульфидное минеральное сырье, и совместно с основным продуктом проходит через пирометаллургические стадии, теряя ценные компоненты. В мировой практике автономной переработки вторичного сырья цветных металлов существенное место занимают гидрометаллургические методы, включающие растворение металлов, очистку растворов и получение товарной продукции преимущественно в виде соответствующих солей. Одним из наиболее целесообразных направлений гидрометаллургической переработки никелевого вторичного сырья является электрохимический подход, в особенности растворение под действием переменного тока как наиболее производительное и простое в аппаратном оформлении (отсутствие дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока).

Электрохимическое растворение индивидуальных никеля и кобальта многократно ускоряется при переходе от постоянного к переменному электрическому току [2, 3]. Также переменный ток успешно используется для растворения никельсодержащих отходов с вы-

1. Химический состав никелевых сплавов, % (масс.)

Марка сплава	Ni	Co	Cr	W	Mo	Ti	Al	Nb	C
ЭИ 693	Осн.	5,0÷8,0	17,0÷20,0	5,0÷7,0	3,0÷5,0	—	—	—	0,1
ЖС 6У	Осн.	9,0÷10,5	8,0÷9,5	9,5÷11,0	1,2÷1,4	2,0÷2,9	5,1÷6,0	0,8÷1,2	0,1÷0,2

соким содержанием кобальта, в частности отходов на основе сплавов "ковар". Состав отходов, %: 17 Co, 29 Ni, 54 Fe [4].

С позиций комплексного использования сырья большой интерес представляют сложнолегированные отходы, поступающие на предприятия, главным образом, в виде стружки и обрезки. Металлизированное никелькобальтсодержащее вторичное сырье, содержащее легирующие добавки, может быть переработано или с использованием окислительной плавки для перевода в шлак Cr, W, Mo, Nb и др. элементов и дальнейшим электрохимическим растворением Ni—Co сплава с содержанием кобальта 10,0—15,0 % (масс.) (в соответствии с составами типичных сплавов на никелевой основе [5]), или прямым электрохимическим растворением.

Объектами исследования настоящей работы были сплавы Ni—Co [10,0—15,0 % (масс.)], а также многокомпонентные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, состав которых приведен в табл. 1. Наряду с никелем, сплавы содержат до 10 % Co, до 20 % Cr, а также молибден, вольфрам, ниобий, титан и алюминий.

Было исследовано анодное поведение сплавов под действием постоянного тока. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала $5 \cdot 10^{-3}$ В/с (универсальный потенциостат JPC Pro 7.9, электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный электрод — графит). Полученные данные представлены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Характер анодной поляризационной кривой сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] (рис. 1) близок к кривой индивидуального никеля и свидетельствует о глубокой пассивации электрода в сернокислом растворе [5]. Следовательно, для сплавов Ni—Co, так же как и для их отдельных компонентов, целесообразно в

качестве эффективного депассиватора применять переменный электрический ток.

На рис. 2, 3 приведены зависимости скорости растворения сплава Ni—Co (10,0 масс. %) и его выхода по току от плотности перемен-

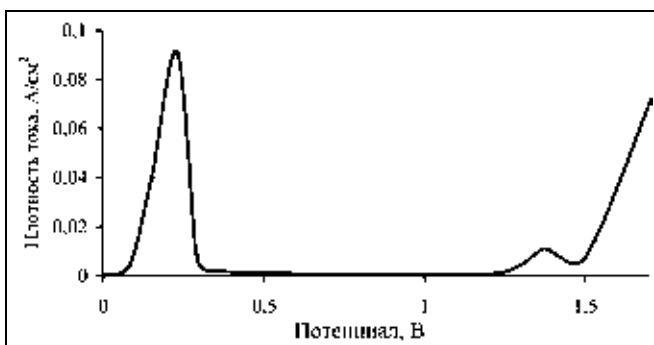


Рис. 1. Анодная поляризация сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] в серной кислоте 100 г/л при температуре 20 °С

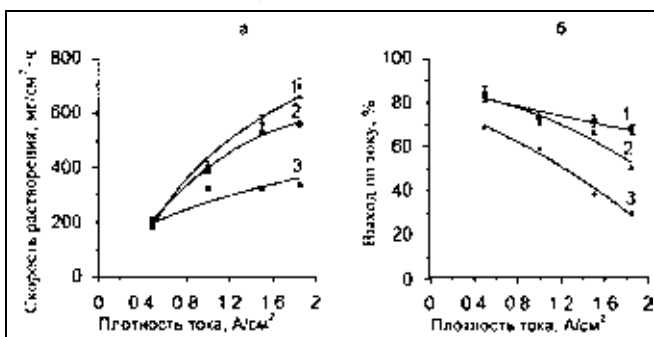


Рис. 2. Зависимость общей скорости растворения (а) сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] и его выхода по току (б) от плотности тока при температуре 20 °С и различной концентрации серной кислоты, г/л: 1 — 200, 2 — 100, 3 — 20

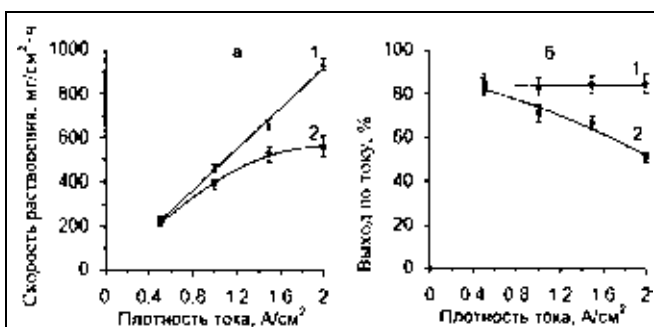


Рис. 3. Зависимость общей скорости растворения (а) сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] и его выхода по току (б) от плотности тока в растворе серной кислоты 100 г/л при температуре, °С: 1 — 60, 2 — 20

ного тока, концентрации серной кислоты и температуры. Влияние концентрации серной кислоты на скорость растворения сплава Ni—Co мало отличается от такового для индивидуальных компонентов [5]. При концентрации серной кислоты в электролите 20 г/л (рис. 2, а) нецелесообразно увеличивать плотность тока выше $\sim 1,00 \text{ А/см}^2$, в то время как при ее повышении до 200 г/л скорость растворения сплава возрастает с увеличением плотности тока до $2,00 \text{ А/см}^2$.

Исследования показали, что чем выше плотность тока, тем большее положительное влияние на процесс растворения сплава оказывает увеличение температуры. При 60°C скорость растворения линейно возрастает с увеличением плотности тока, а выход по току поддерживается на уровне 85—90 %.

Важно отметить, что при растворении индивидуального никеля наблюдалась аналогичная закономерность, в то время как кобальт проявлял слабую зависимость от изменения температуры процесса [5].

Кривые заряжения сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] для температуры 20 и 60°C представлены на рис. 4. Показано, что при увеличении температуры от 20 до 60°C уменьшается анодная поляризация электрода, это приводит к исключению протекания побочных процессов в анодный полупериод переменного тока. Подобное изменение вида кривых заряжения с ростом температуры свойственно индивидуальному никелю, в то время как растворение кобальта в исследованном интервале плотностей тока и температур не сопровождается побочными процессами, связанными с оксидной пассивацией электрода и выделением кислорода.

Когда кривая заряжения имеет вид, близкий к прямоугольнику (рис. 4, б), то участку *АВ* соответствует растворение никеля и кобальта из сплава, *ВГ* — выделение водорода. На участках *БВ* и *ГА* во всех случаях основная доля электрического заряда расходуется на создание двойного электрического слоя. Для случая, когда кривая заряжения претерпевает искажения в области анодных потенциалов и имеет вид, представленный на рис. 4, а, то участку *АП* соответствует процесс раство-

нения никеля и кобальта, участку *ПБ* — пассивации и выделения кислорода (если достигается потенциал выделения кислорода).

Полученные данные показывают, что наибольшие скорость растворения и выход по току сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] достигаются при плотности тока $2,00 \text{ А/см}^2$, концентрации серной кислоты — 200 г/л и температуре — 60°C . При этом компоненты сплава растворяются пропорционально их содержанию в сплаве.

Увеличение содержания кобальта в сплаве Ni—Co с 10,0 до 15,0 % повышает скорость его растворения на $\sim 30\%$ и выход по току на $\sim 5\%$, что согласуется с результатами работ [4, 5], свидетельствующими о более высокой скорости растворения кобальта под действием переменного тока по сравнению с никелем. Сплав Ni—Co [15,0 % (масс.)] ведет себя под действием переменного тока аналогично

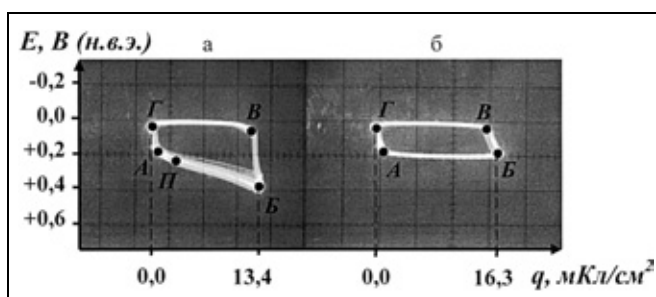


Рис. 4. Кривые заряжения при растворении сплава Ni—Co [10,0 % (масс.)] под действием переменного тока промышленной частоты плотностью $1,50 \text{ А/см}^2$ при концентрации серной кислоты 100 г/л в зависимости от температуры: а — 20°C ; б — 60°C (положение точки *П* приведено ориентировочно)

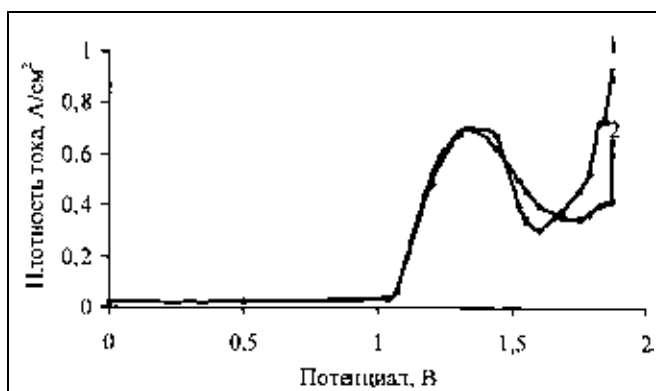


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые никелевых сплавов в растворе серной кислоты 100 г/л при температуре 20°C : 1 — ЭИ 693; 2 — ЖС 6У

сплаву Ni—Co [10,0 % (масс.)]. Условия максимальной скорости растворения и выхода по току для обоих сплавов совпадают.

Таким образом, данные исследования показывают, что применение переменного тока позволяет с высокой скоростью [1800—2200 мг/(см²·ч)] растворять сплавы никель — кобальт [10,0 и 15,0 % (масс.) соответственно], так же, как их индивидуальные компоненты. При этом выход по току составляет 80—90 %, удельный расход электроэнергии — 5,0—5,5 кВт·ч/кг (удельный расход электроэнергии при растворении сплавов под действием переменного тока определяли с учетом угла сдвига фаз между током и напряжением [6]).

На рис. 5 приведены анодные поляризационные кривые сплавов ЭИ 693 и ЖС 6У. Оба сплава пассивны при низких потенциалах, транспассивная область начинается при ~1,1 В. Увеличение тока в этой области соответствует растворению сплава с образованием CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_2^{2+} и переходом Ni^{2+} и Co^{2+} в раствор [7—9]. В области потенциалов 1,4—1,6 В оба сплава проявляют вторичную пассивацию. При $E \sim 1,6$ —1,7 В начинается выделение газа (кислорода). Склонность исследуемых материалов к пассивации также позволяет предположить положительное влияние на процесс их растворения переменного электрического тока, известного своим депассивирующим действием.

Был проведен сравнительный анализ процессов растворения сплавов

ЭИ 693 и ЖС 6У под действием постоянного и переменного тока промышленной частоты.

Исследовали скорость растворения сплавов, их выход по току и удельный расход электроэнергии в зависимости от плотности тока, температуры и концентрации серной кислоты в электролите при постоянном количестве пропущенного электричества 0,25 А·ч.

Интервалы изменения факторов процесса были следующими:

Плотность тока, А/см ²	0,5—2,0
Температура, °С	20—60
Концентрация серной кислоты, г/л	20—200

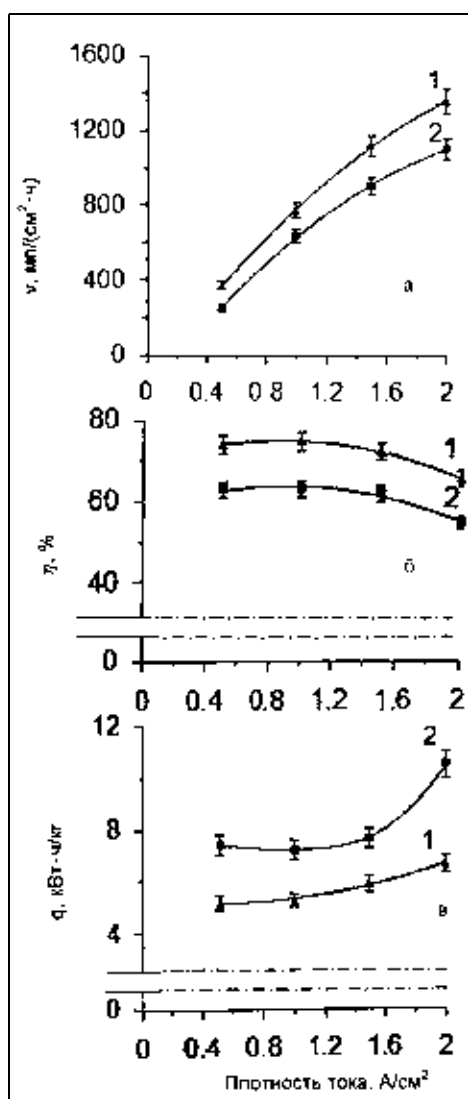


Рис. 6. Зависимость скорости v растворения сплава ЖС 6У (а), выхода по току η (б) и удельного расхода электроэнергии q (в) от плотности постоянного тока в растворе серной кислоты 100 г/л при температуре, °С: 1 — 60, 2 — 20

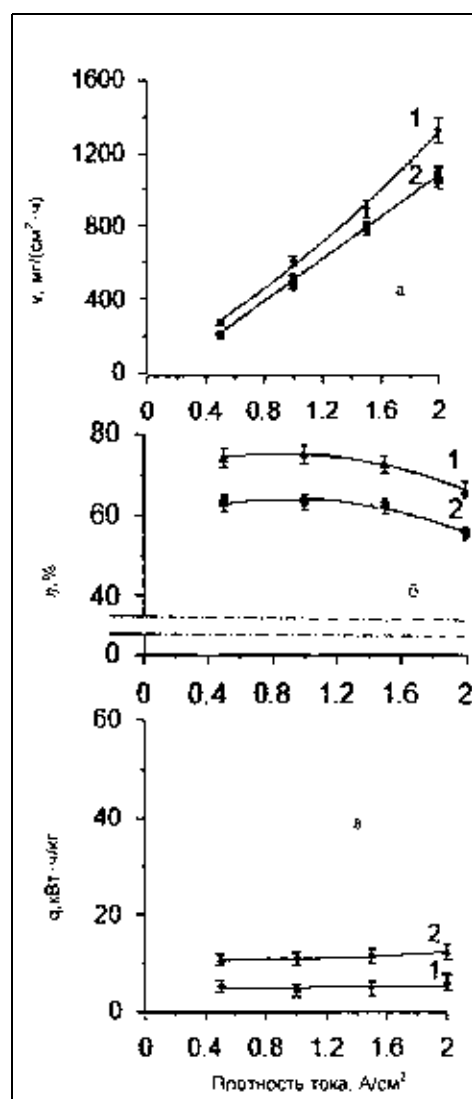


Рис. 7. Зависимость скорости v растворения сплава ЖС 6У (а), выхода по току η (б) и удельного расхода электроэнергии q (в) от плотности переменного тока при температуре 20 °С и различной концентрации серной кислоты, г/л: 1 — 200, 2 — 100

2. Оптимальные условия и параметры растворения сплавов ЭИ 693 и ЖС 6У под действием постоянного (А) и переменного (Б) тока

Фактор и показатель процесса	А	Б
Плотность тока, А/см ²	1,5	2,0
Концентрация серной кислоты, г/л	100	200
Температура, °С	60	60
Скорость растворения, мг/(см ² · ч)	1000÷1120	1350÷1400
Выход по току, %	68÷71	64÷68
Удельный расход электроэнергии, кВт · ч/кг	6,0÷6,5	6,0÷6,5

3. Результаты растворения сплава ЭИ 693

Элемент	Ni	Co	Cr	Mo	W
Исходное содержание, % (масс.)	60,0	8,0	20,0	5,0	7,0
Состав раствора, г/л	58,9	7,8	19,5	4,7	<0,001
Степень извлечения в раствор, %	99	95	98	93	—

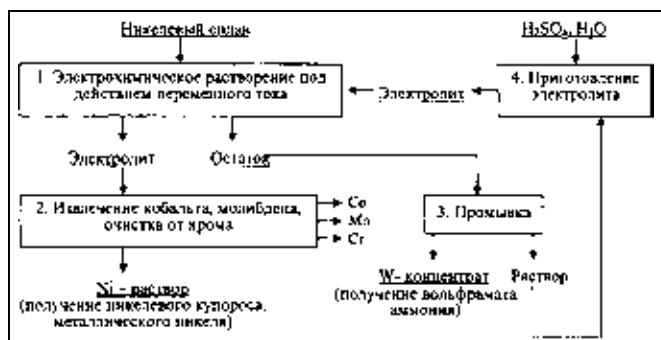


Рис. 8. Технологическая схема переработки никелевых сплавов

Было установлено сходство электрохимического поведения сплавов ЭИ 693 и ЖС 6У.

При растворении сплавов под действием постоянного тока факторами, оказывающими наибольшее влияние на процесс, являются плотность тока и температура электролита. Влияние указанных факторов на скорость растворения, выход по току и удельный расход электроэнергии сплава ЖС 6У представ-

лено на рис. 6. При повышении плотности тока и температуры электролита скорость растворения сплава растет (рис. 6, а), выход по току падает с ростом плотности тока и уменьшением температуры (рис. 6, б), что, в свою очередь, приводит к увеличению удельного расхода электроэнергии (рис. 6, в).

При растворении сплавов под действием переменного тока промышленной частоты факторами, оказывающими наибольшее влияние на процесс, являются плотность тока и концентрация серной кислоты.

При увеличении плотности тока и концентрации серной кислоты в электролите скорость растворения сплавов возрастает (рис. 7, а); выход по току увеличивается с повышением концентрации серной кислоты (рис. 7, а); удельный расход электроэнергии, соответственно, существенно падает (рис. 7, б).

Оптимизация полученных результатов по условиям максимальных скорости растворения, выходу по току и минимальному удельному расходу электроэнергии позволяет рекомендовать условия электрохимического растворения сплавов под действием постоянного и переменного тока (табл. 2).

Использование переменного тока позволяет увеличить скорость растворения сплавов на 20÷30 % до величины 1400 мг/см² · ч по сравнению с использованием постоянного тока при близких величинах выхода по току и удельного расхода электроэнергии.

При указанных оптимальных условиях были проведены укрупненные лабораторные испытания по растворению сплавов ЖС 6У и ЭИ 693 под действием переменного тока. Результаты исследований представлены в табл. 3 и 4.

Показано (табл. 3 и 4), что в результате растворения сплавов никель, кобальт и хром практически полностью переходят в раствор. Вольфрам, титан, алюминий и ниобий концентрируются в твердой фазе, молибден рас-

4. Результаты растворения сплава ЖС 6У

Элемент	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	Nb
Исходное содержание, % (масс.)	58,6	10,5	9,5	1,4	11,0	2,9	6,0	0,1
Состав раствора, г/л	48,4	8,7	7,9	0,6	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Степень извлечения в раствор, %	99	90	95	54	—	—	—	—

пределяется между раствором и твердым остатком.

Технологическая схема переработки сплавов представлена на рис. 8. Сплавы поступают на электрохимическое растворение под действием переменного тока. Никелевый электролит направляют на извлечение кобальта, молибдена и очистку от примесей (ионообменными, сорбционными или осадительными методами [10–12]) и получение товарного никелевого купороса. Твердый остаток — вольфрамовый концентрат с содержанием вольфрама 50–60 % — поступает на дальнейшую переработку известными методами [13, 14].

Заключение

Установлены физико-химические закономерности поведения сплавов Ni—Co с содержанием никеля и кобальта, соответствующим многокомпонентному вторичному сырью, под воздействием переменного тока промышленной частоты и определены основные технологические параметры их переработки.

Впервые изучено электрохимическое растворение сложнолегированных сплавов на никелевой основе под воздействием переменного тока промышленной частоты.

Исследованы зависимости скорости растворения никелевых сплавов, их выхода по току и удельного расхода электроэнергии под воздействием постоянного и переменного тока промышленной частоты от плотности тока, температуры и состава электролита. Определены оптимальные параметры проведения электрохимических процессов и установлено преимущество переменного тока, выражающееся в 20÷30 %-м увеличении скорости процесса по отношению к постоянному току.

Проведены укрупненные лабораторные испытания процессов растворения сплавов под воздействием переменного тока и показано, что в оптимальных условиях обеспечивается степень извлечения никеля, кобальта, хрома в раствор 90–99 %; вольфрама, титана, ниобия, алю-

миния в твердую фазу 95–99 %; молибден распределяется между раствором и твердой фазой.

Предложена технологическая схема переработки сложнолегированных сплавов на никелевой основе с использованием электрохимического растворения под воздействием переменного тока.

Список литературы

1. Тарасов А. В., Бессер А. Д. Повышение производства цветных металлов из вторичного сырья на основе новых технических решений // Неделя металлов в Москве: Сб. трудов конф. и сем. 14–18 ноября 2005 г. Москва, 2005. С. 378–384.
2. Пат. 2273683 РФ. Способ восполнения дефицита никеля в процессе электролитического рафинирования никеля / С. Ф. Белов, В. А. Брюквин, А. М. Левин, О. Г. Кузнецова. — Оpubл. 10.04.2006. Бюл. № 10.
3. Белов С. Ф., Брюквин В. А., Левин А. М., Кузнецова О. Г. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах // Цветные металлы. — 2005. — № 1. — С. 39–41.
4. Кузнецова О. Г., Белов С. Ф., Ермуратский П. В., Брюквин В. А., Левин А. М., Фролов Н. Ю. Сравнительный анализ электрохимических методов переработки никель-кобальтсодержащего вторичного сырья под действием переменного и постоянного тока // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 53–56.
5. Кузнецова О. Г. Физико-химическое обоснование и разработка процессов растворения металлизированных никель-кобальтсодержащих материалов в сернокислых электролитах под действием переменного электрического тока: Реф. дис. канд. техн. наук. М., 2007.
6. Справочное пособие по основам электротехники и электроники / П. В. Ермуратский, А. А. Косякин, Г. П. Лычина и др. М.: Энергоатомиздат, 1995. 352 с.
7. Справочник по электрохимии. / Под ред. А. М. Сухотина Л.: Химия, 1981. 488 с.
8. Mikino E., Motoi N. Effect of cobalt on high rate dissolution behavior of nickel superalloy in NaNO_3 and NaCl solutions // Presic. Eng. 1983. 5. N 2. P. 65–72.
9. Палант А. А. Комплексная переработка рудных концентратов тугоплавких металлов на основе экстракционных процессов. Реф. дис. докт. техн. наук. М., 1989.
10. Redden L. P., Creaves J. N. The technical and economic aspect of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy utilizing a double-membrane electrolytic cell // Hydrometallurgy. 1992. 29. P. 547–565.
11. Блохин А. А., Михайленко М. А., Никитин Н. В. Ионообменный метод очистки растворов солей кобальта от никеля // Цветные металлы. 2005. № 4. С. 43–46.
12. Резник И. Д., Соболев С. И., Худяков В. М. Кобальт. Т. 2. М. Машиностроение, 1995.
13. Коровин С. С., Букин В. И., Резник А. М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 3. М.: МИСИС, 2003. 440 с.
14. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов.: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1991. 432 с.

УДК 669.1.004.86

О возможности получения расходуемых электродов для электрошлакового переплава с использованием металлизированных окатышей. Часть I*

Е. А. Ворона, И. В. Чуманов

Филиал ГОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет,
г. Златоуст

Высокая себестоимость металла, получаемого путем электрошлакового переплава, обуславливается значительными затратами при получении расходуемых электродов. С учетом экономической эффективности производства перспективным является дальнейшее развитие способов получения расходуемых электродов методом литья в специальные изложницы. Одним из путей снижения себестоимости электрошлакового металла является формирование расходуемых электродов с использованием металлизированных окатышей. В настоящей работе рассмотрены вопросы, связанные с использованием металлизированных окатышей при электрошлаковом переплаве.

Ключевые слова: железо, металлизированные окатыши, электрошлаковый переплав, лигатура, теплофизические процессы.

В настоящее время накоплен значительный опыт по прямому получению железа и его использованию в сталеплавильном производстве, минуя доменный процесс. Повышенный интерес к продуктам прямого восстановления объясняется, прежде всего, гарантированной чистотой их по содержанию примесей цветных металлов, а также серы и фосфора, что позволяет в значительной степени сократить длительность рафинирующего

периода плавки и повысить механические характеристики стали. Этим и объясняется то обстоятельство, что более 75 % восстановленного железа переплавляют в электропечах. Так, например, непрерывная загрузка в печь более транспортабельных по сравнению со скрапом металлизированных окатышей (МО) позволяет существенно увеличить производительность электропечей. Это достигается из-за отсутствия потерь времени на завалку и повышения коэффициента использования мощности трансформатора за счет высокого стабильного потребления электроэнергии [1]. В то же время реализуемые в настоящее время способы не позволяют использовать полностью преимущества чистой первородной шихты. Наличие окислов железа в шлаке, контакт металла с футеровкой печи в процессе выплавки и с атмосферой воздуха при выпуске и разливе, ввод раскислителей приводят к неизбежному загрязнению стали неметаллическими включениями и газами. Повышение чистоты металла путем применения синтетических шлаков и вакуумирования существенно повышает себестоимость стали.

В связи с этим особый интерес представляют исследования по разработке принципиально новых процессов получения стали различных марок путем одностадийного превращения продуктов прямого восстановления железа, а именно металлизированных окатышей, в гомогенные слитки. Перспективным в

* Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)".

этом плане представляется использование электрошлакового переплава (ЭШП), который традиционно применялся как рафинировочный процесс для переплава компактных расходных электродов, полученных различными методами (прокатка, ковка слитков и др.), как правило, из металла обычной электродуговой плавки. В настоящее время на металлургических предприятиях нашли применение четыре основных способа производства расходных электродов для ЭШП: прокатка на крупносортовых станах, отливка на МНЛЗ, литье в специальные изложницы и ковка на молотах.

Указанные способы существенно различаются техническими возможностями и уровнем экономических показателей. Причем для стали труднодеформируемых марок наименьшие затраты обеспечивает отливка электродов в специальных изложницах. Это связано с более низкими расходами по переделу, чем при отливке на МНЛЗ. Так как сформированные в специальных изложницах расходные электроды не подлежат торцовке и приварке хвостовика для увеличения сплавляемой части, последний устанавливается в изложницу и служит своего рода "затравкой".

Как показывает практика, электроды больших сечений, диаметром 500 мм и более, достаточно сложно изготавливать методом прокатки. Поэтому основным способом изготовления расходных электродов большого сечения может быть отливка их на МНЛЗ, а электродов из стали труднодеформируемых марок из-за возникновения в них термических напряжений, приводящих к растрескиванию, — отливка в специализированные изложницы [2].

С учетом экономической эффективности перспективным является дальнейшее развитие способов получения расходных электродов методом литья в специальные изложницы. Использование при этом металлизированных окатышей (с их преимуществами первородного сырья) еще в большей степени позволит снизить себестоимость конечной металлопродукции. Использование МНЛЗ для формирования комбинированного электрода окатыш — лигатура затруднительно, так как из-за меньшего удельного веса металлизированные окатыши будут плавать в поверхностном слое ванны. Достаточно высокая ско-

рость кристаллизации не позволит сформировать механически прочную заготовку, а значительные усилия при вытягивании приведут к ее разрыву.

Несмотря на большое количество работ, связанных с повышением эффективности электрошлакового процесса, себестоимость электрошлакового металла остается достаточно высокой, что объясняется, в первую очередь, существенными затратами на изготовление расходных электродов, которые составляют в зависимости от способа изготовления и степени легирования 65—80 % общей себестоимости. В свою очередь, затраты на производство расходных электродов определяются способом их изготовления. Одним из путей снижения себестоимости электрошлакового металла является формирование комбинированных расходных электродов с использованием значительной доли металлизированных окатышей. Это исключает из технологической схемы производства металла ЭШП такие трудоемкие операции по изготовлению электродов, как ковка и прокатка. Кроме того, использование электродов со значительной долей МО даст возможность получать металл после ЭШП с низким содержанием фосфора и примесей цветных металлов. Последнее обстоятельство является крайне актуальным, так как электрошлаковый процесс по своей сути не может обеспечить рафинирование от данных элементов.

Имеется зарубежный и отечественный опыт непосредственного переплава металлизированных окатышей в водоохлаждаемом кристаллизаторе, исключая стадии изготовления расходных электродов [3, 4]. Однако в этом случае снижается производительность электрошлаковой установки, так как часть окатышей, попавших в шлаковую фазу, удалены от теплового центра и для их расплавления и усреднения в жидкой металлической ванне требуется дополнительное время. Кроме того, наличие дополнительных дозаторов, а их необходимо установить не менее двух для достаточно равномерного распределения подаваемого материала на шлаковой ванне, затрудняет обслуживание электрошлаковой установки.

В работе [5] нами предложены различные технологические схемы получения расходных электродов с использованием МО и подобранной лигатуры для последующего электрошлакового переплава:

Пропитка окатышей в металлической оболочке погружением в жидкую лигатуру. Металлизированные окатыши первоначально подаются в стальную оболочку, выполненную в виде металлической сетки с диаметром ячейки, меньшим диаметра МО. Сформированный таким образом расходный электрод подогревают и погружают в жидкий расплав (рис. 1, а) [6]. Полученный по указанной технологической схеме расходный электрод имеет достаточно равномерное распределение металлизированных окатышей по сечению и плотную их упаковку.

Недостатком данного способа является сложность прогнозирования химического состава слитка уже после ЭШП, а также невозможность получения расходных электродов диаметром более чем 200 мм ввиду их недостаточной механической прочности.

Пропитка окатышей методом сифонной подачи лигатуры. Подогретые металлизированные окатыши предварительно подаются в специальную изложницу и пропитываются жидким расплавом (лигатурой), подаваемым снизу под давлением. В качестве изложницы используются сифонные трубки, изготовленные с применением отработанного флюса процесса ЭШП окатышей, набранные по типу центровой в металлическом кожухе (рис. 1, б) [7]. Предварительная засыпка подогретых МО в изложницу и подача снизу жидкого расплава под давлением позволяют добиться более равномерного распределения окатышей в объеме металлической матрицы. Использование расплава в качестве жидкой металлической со-

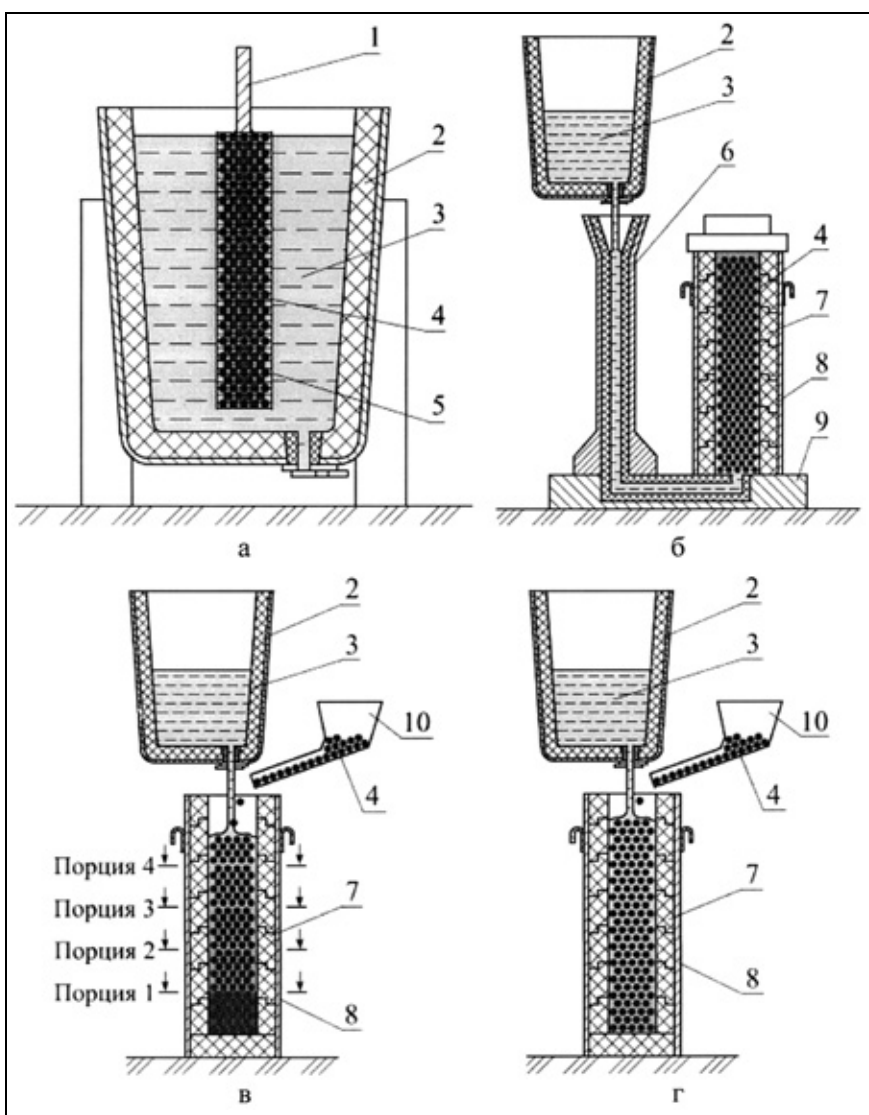


Рис. 1. Способы получения расходных электродов для ЭШП с использованием металлизированных окатышей и жидкой лигатуры:

1 — инвентарная головка; 2 — промежуточный ковш; 3 — жидкая лигатура; 4 — металлизированные окатыши; 5 — формообразующая сетка; 6 — литниковая система; 7 — керамическая изложница; 8 — металлический кожух; 9 — поддон; 10 — дозирующее устройство

ставляющей позволяет обеспечить заданный химический состав получаемого расходного электрода; расплав при этом является основным связующим веществом. Подача жидкого расплава под давлением обеспечивает заполнение изложницы металлом на заданную высоту.

Недостатком данного способа является то, что предварительный подогрев металлизированных окатышей ($\approx 800^\circ\text{C}$) приводит к их вторичному окислению, что весьма негативно сказывается при последующем электрошлаковом переплаве в связи с необходимостью

глубокого раскисления по ходу ЭШП большого количества шлака. Подача расплава снизу в изложницу под давлением приводит к выдавливанию верхних слоев МО и требует наличия сверху специальных приспособлений. Следует отметить, что достаточно высокий расход лигатуры весьма значим при производстве средне- и высоколегированной стали.

Порционная подача окатышей и лигатуры в специализированную изложницу. Предварительно подогретые металлизированные окатыши подаются в изложницу одновременно с расплавом порциями (рис. 1, в) [8]. Использование в процессе заливки расходного электрода порционной подачи МО вместе с расплавом позволяет обеспечить более равномерное распределение окатышей в объеме расходного электрода и снизить температуру их предварительного подогрева.

К недостаткам данного способа можно отнести то, что подача составляющих порциями приводит к значительному увеличению времени, затрачиваемого на получение расходного электрода, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях.

Одновременная подача окатышей и лигатуры в специальную изложницу. Предварительно подогретые металлизированные окатыши подаются в изложницу одновременно с лигатурой в определенном соотношении и с определенной скоростью (рис. 1, г) [9].

При получении расходных электродов по предлагаемому способу необходимо с достаточной точностью определить соотношение масс металлизированных окатышей и жидкой лигатуры, а также скорости одновременной их подачи для обеспечения равномерного распределения компонентов по сечению и химической однородности слитка.

На основании проведенного анализа [5] различных способов получения расходных электродов можно сделать вывод, что наиболее предпочтительным является способ одновременной подачи окатышей и лигатуры в специальную изложницу.

Для реализации данной технологии необходимо соблюдать достаточно жесткие требования к температурному режиму. Для чего была разработана математическая модель теплофизических процессов, протекающих как в рамках элементарной ячейки металлизирован-

ный окатыш — расплав, так и при формировании расходного электрода с учетом фактора масштабности [10, 11].

При подготовке смеси, состоящей из металлизированных окатышей и жидкой лигатуры, необходимо рассчитать температуру составных частей, время смешения и скорости их совместной подачи. С одной стороны, в процессе получения расходного электрода необходимо предотвратить образование скоплений окатышей, а с другой — длительное смешение и высокая температура предварительного подогрева окатышей приведут к подплавлению их поверхностного слоя, что увеличит расход энергии и тем самым снизит эффективность предлагаемой технологии.

Начальная температура предварительного подогрева металлизированных окатышей всегда меньше температуры кристаллизации жидкого металла, и поэтому на их поверхности образуется корка твердого расплава с одновременным прогревом пористого скелета последних. При дальнейшем "прогревании" окатышей начинается процесс расплавления корки, по окончании которого температура скелета окатыша и температура расплава выравниваются, начинается период интенсивного плавления. Если температура плавления скелета окатыша выше температуры расплава, то начинается диффузия жидкого расплава в пористое тело окатыша, и процесс растворения скелета протекает в диффузионном режиме. Если температура плавления скелета окатыша ниже температуры жидкого металла, то плавление скелета начнется еще в образовавшейся корке в первом и втором периодах. Временем образования смеси металлизированные окатыши — жидкий расплав можно принять продолжительность первого и второго периодов, когда исчезнет корка и образуется прямой контакт скелета окатыша и расплава. При этом снизится давление воздуха в окатыше, так как его содержание уменьшится в процессе получения расходных электродов. Прочность тела сформированного электрода при этом будет выше.

При разработке математической модели исходили из следующих предпосылок:

теплофизические параметры окатыша: теплопроводность, теплоемкость, плотность на протяжении всего процесса остаются постоянными;

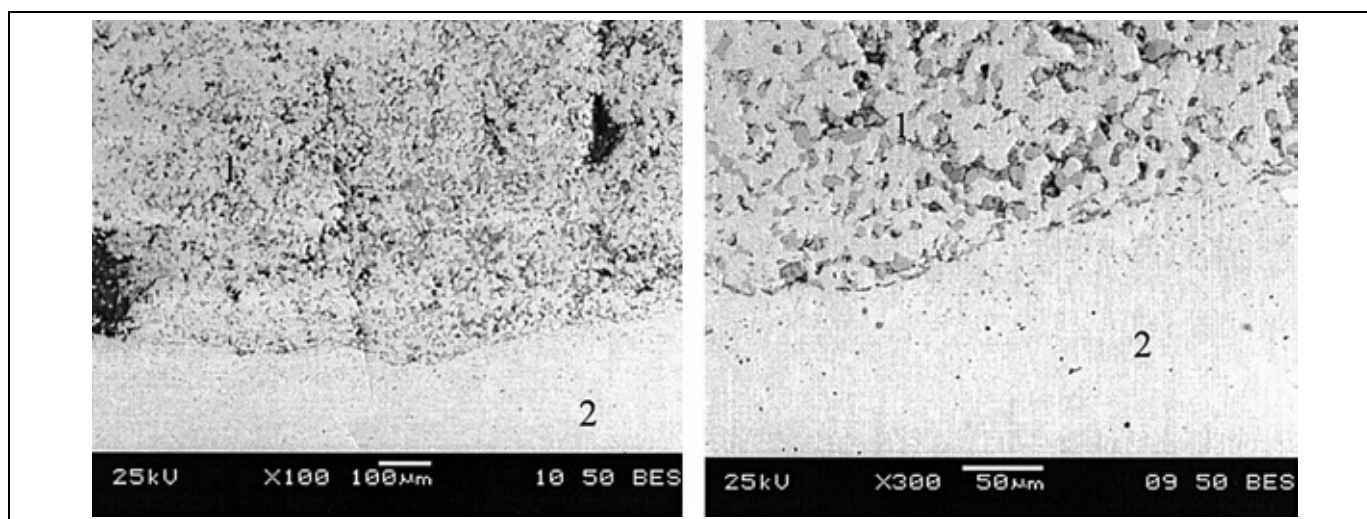


Рис. 2. Микроструктура пограничного слоя окатыш — лигатура: 1 — металлизированный окатыш; 2 — лигатура

геометрической формой окатышей является сфера;

диффузией расплава в поры скелета в начале погружения окатыша в жидкий металл следует пренебречь;

поток тепла, обусловленный теплопроводностью скелета окатыша и твердой корки, определяет теплообмен между этими средами в расплаве;

каждый окатыш в расплаве окружает сферическое тело, заполненное жидким металлом, т. е. образуется многослойная ячейка правильной сферической формы.

С помощью математической модели тепловых процессов ячейки металлизо-

ванный окатыш — расплав определили следующие технологические параметры формирования расходуемого электрода для электрошлакового переплава:

температура расплава 1640—1660 °С;

температура предварительного подогрева окатышей 200—500 °С;

соотношение масс окатышей и расплава от 1,5:1,0 до 2,5:1,0;

скорость совместной подачи окатышей и жидкого металла соответственно 3—5 и 1—2 кг/с.

В подтверждение адекватности математической модели были проведены эксперименты по заливке окатыша лигатурой как без предвари-

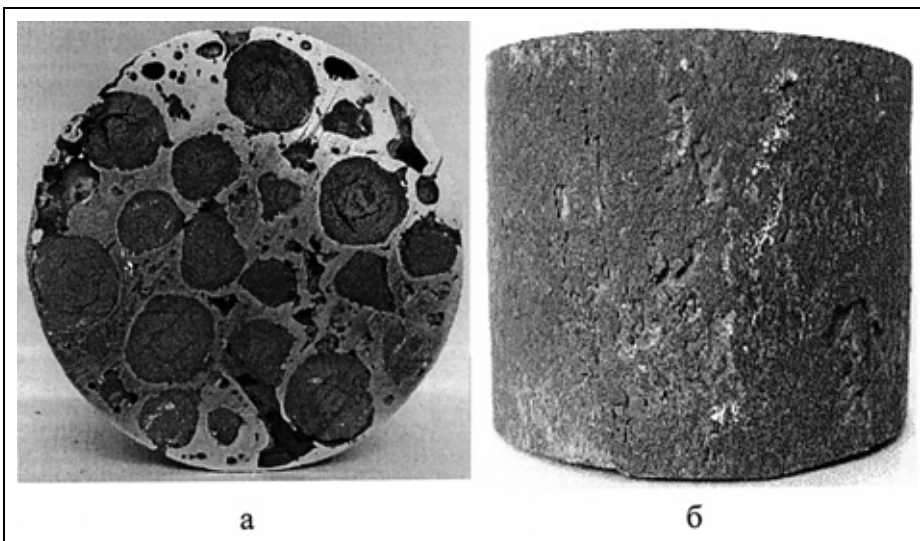


Рис. 3. Поперечное сечение (а) и боковая поверхность (б) расходуемого электрода, полученного с использованием металлизированных окатышей и лигатуры

тельного подогрева, так и с подогревом от 200 до 800 °С с интервалом в 200 °С. В ходе исследования был определен химический состав металлической и оксидной составляющих окатыша, лигатуры, металла пограничной зоны и неметаллических включений. Опыты показали, что механическая прочность электрода обеспечивается при предварительном подогреве окатышей до 200—400 °С, что соответствует данным, полученным в рамках математической модели [10].

По полученной микроструктуре пограничного слоя окатыш — лигатура (рис. 2) ($t_{ок} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) можно судить о степени взаимодействия металлизированного окатыша и жидкой лигатуры, что, в свою очередь, определяет механическую прочность расходуемого электрода.

На следующем этапе исследований была решена задача получения расходуемого электрода, что было реализовано в ЭСПЦ № 3 ОАО "Златоустовский металлургический завод". При изготовлении электрода предварительно подогретые до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ металлизированные окатыши диам. 12—14 мм подавали одновременно с жидким металлом при температуре $1600\text{—}1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ в специально подготовленную изложницу. Подачу металлизированных окатышей и жидкого металла осуществляли с соотношением масс 3:1. В качестве изложницы использовали керамические трубки, набранные по типу центровой в металлическом кожухе, для пропитки металлизированных окатышей была выбрана сталь 40X. Результаты исследования полученного электрода (рис. 3) показали удовлетворительные пропитку и качество поверхности наряду с достаточной ме-

ханической прочностью для дальнейшего электрошлакового переплава.

Список литературы

1. Дорофеев Г. А., Медовар Б. И., Лаппа С. П. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 63—65.
2. Иванов И. Н., Воробьева Л. Ф., Бергауз Г. В. // Проблемы спецэлектрометаллургии. 1976. № 4. С. 69—71.
3. Электрошлаковая технология за рубежом / Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Богаченко А. Г., Литвинчук В. М. Киев: Наукова думка, 1982. 320 с.
4. Шалимов Ал. Г., Готин В. Н., Тулин Н. А. Интенсификация процессов специальной электрометаллургии. М.: Металлургия, 1988. 334 с.
5. Чуманов И. В., Ворона Е. А. // Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". 2008. № 24. С. 24—27.
6. Пат. № 2297462 Российская Федерация. Способ получения расходуемых электродов / Чуманов В. И., Потапов В. И., Чуманов И. В., Вотинов В. В. / Оpubл. 20.04.2007. Бюл. № 11.
7. Пат. № 2260065 Российская Федерация. Способ получения расходуемых электродов / Чуманов В. И., Чуманов И. В., Вотинов В. В., Пятагин Д. А. / Оpubл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
8. Пат. № 2314355 Российская Федерация. Способ получения расходуемых электродов / Чуманов И. В., Пятагин Д. А., Ворона Е. А., Чуманов В. И. / Оpubл. 10.01.2008. Бюл. № 1.
9. Пат. № 2233895 Российская Федерация. Способ получения расходуемых электродов / Чуманов В. И., Чуманов И. В., Пятагин Д. А., Вотинов В. В. / Оpubл. 10.08.2004. Бюл. № 22.
10. Чуманов В. И., Потапов В. И., Чуманов И. В., Вотинов В. В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2005. № 11. С. 14—17.
11. Чуманов В. И., Потапов В. И., Чуманов И. В., Ворона Е. А. // Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". 2005. № 10. С. 48—50.

УДК 621.365.91:533.9

Плазменные установки для плавки и восстановления металлов

В. С. Чередниченко, М. Г. Кузьмин, А. С. Анышаков
ОАО "Сибэлектротерм", Институт теплофизики СО РАН

Рассматривается эффективность использования плазменных технологий для плавки и восстановления металлов. Приведены схемы и описание конструкций плазменных промышленных электропечей и результаты выплавки специальных сталей и сплавов.

Ключевые слова: плазменные электропечи; циклонно-плазменный агрегат.

Технический прогресс в современной металлургии связан с совершенствованием электротехнологий, с расширяющимся

применением плазменной техники как фактора улучшения качества продукции и повышения производительности труда.

Современные знания в области кинетики химических процессов с использованием низкотемпературной плазмы позволили установить граничные условия реализации промышленного производства стали и сплавов, нитридов, боридов и карбидов металлов. Константы равновесия карботермических процессов восстановления показывают, что с

помощью плазмы путем восстановления углеродом можно получить металлы практически из всех их окислов.

Процессы с использованием низкотемпературной плазмы весьма перспективны для восстановления, при котором [1]:

- равновесие смещено в сторону более высоких значений температуры;

- скорости реакций резко возрастают с повышением температуры;

- высокий эффект достигается преимущественно в равновесных условиях;

- можно использовать доступные, дешевые материалы.

Высокие скорости протекания химических реакций при высоких значениях температуры и участие реагирующих газообразных компонентов в состоянии плазмы, а также возможности ведения металлургических процессов с использованием исходного сырья в виде пыли — все это создает предпосылки для реализации основных процессов производства металлов: восстановления, диссоциации, десульфурации, десиликации, дефосфорации или окисления сопутствующих элементов для перевода их в шлак.

Во вновь реализованной области гораздо более высокой температуры вполне реально, например, быстрое превращение любой необработанной руды или даже наиболее тугоплавких полезных ископаемых в пар, состоящий, в частности, из ионизированных атомов, без какого бы то не было химического взаимодействия. При этом возникает новая задача: путем замораживания (конденсации) из плазменного состояния получить один или несколько элементов отдельно в состоянии чистых металлов.

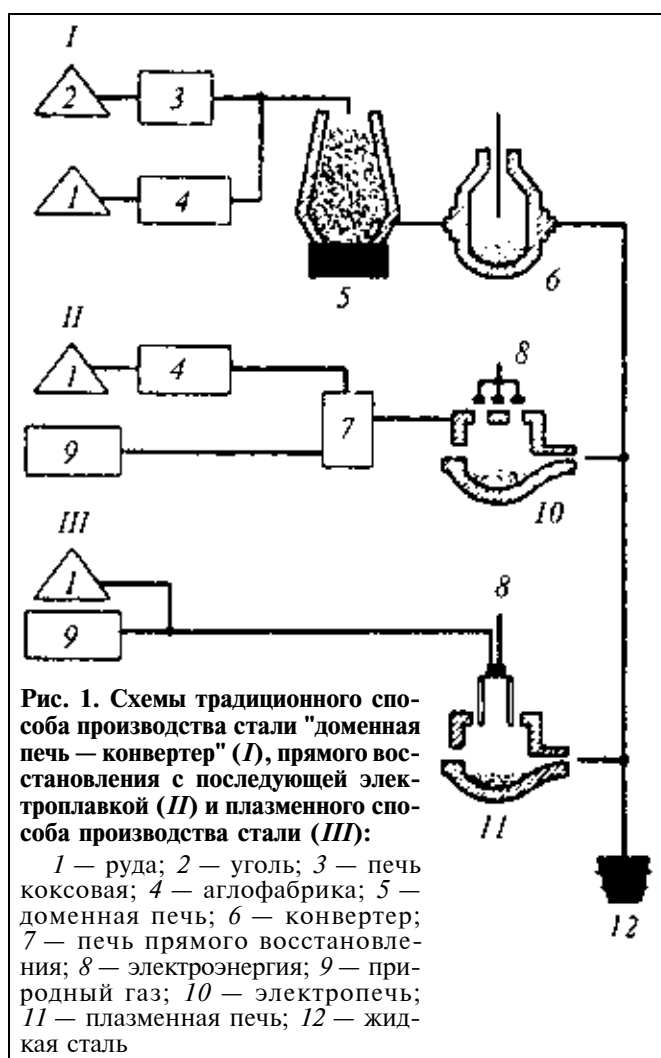
Эта проблема возникает в том случае, когда в процессе реакций последовательно во времени образуется ряд промежуточных продуктов и некоторые из них необходимо сохранить. Кроме того, существуют реакции, при которых получаемое вещество является конечным продуктом. Замораживание в этом случае сводится к охлаждению (закалке) продукта реакции с такой скоростью, которая предотвратит его разложение в диапазоне промежуточных значений температуры. Такая задача до на-

стоящего времени является теоретической и реализовать ее при удовлетворительном выходе годного продукта пока что не удалось. Однако в этом направлении получены обнадеживающие результаты. Усовершенствованы новые методы "замораживания" химических соединений, существующих при высокой температуре. Так, применение сопел Лаваля позволяет добиться непрерывного охлаждения со скоростью до 10^8 К/с. Такие процессы используются при фракционной конденсации паров чистых металлов.

Несмотря на возрастающий интерес к высокой температуре, позволяющей использовать новые технологии в перерабатывающих отраслях промышленности, все еще мало известно о том, что же, собственно, происходит и чего можно добиться в области использования низкотемпературной плазмы. В фундаментальных исследованиях химического синтеза установлено, что при температуре выше 5000 К протекают совершенно иные реакции, чем при более низких значениях температуры.

При плазменном нагреве снимаются ограничения по верхнему пределу температуры, допускаемой в металлургическом агрегате. При переводе веществ в газообразное состояние снимаются ограничения, налагаемые агрегатным состоянием. Вследствие этого продолжительность химических реакций может исчисляться микросекундами. Высокие параметры плазменных процессов позволяют обеспечивать значительный объем производства при минимальных размерах реакционного пространства, что ведет к сокращению производственной площади и уменьшению габаритов оборудования. Кроме того, организация непрерывных малоинерционных автоматизированных процессов на основе использования низкотемпературной плазмы способствует снижению трудозатрат [2].

Эффективность применения плазменной техники для процессов восстановления окислов железа наглядно иллюстрируется сопоставлением традиционного доменного процесса, прямого восстановления железа и плазменного способа производства стали. Как видно из схемы (рис. 1), электротермический



плазменный процесс по сравнению с традиционным способом получения стали имеет существенные преимущества перед другими процессами прямого восстановления металлов.

Необходимо отметить, что металлургия наряду с современной теплоэнергетикой считается наибольшим загрязнителем атмосферы (около 35 % от суммы загрязнений). В черной металлургии самый большой экологический ущерб наносят агломерационные и коксохимические производства.

Опыт эксплуатации промышленных плазменных агрегатов фирмы "СКФ-Стил" (Швеция) убеждает в экологическом преимуществе плазменных процессов. Примером служат шахтные плазменные печи, которые представляют собой "закрытые системы" и обеспечивают минимальное количество образующихся газовых

потоков. В процессе "Плазмасмелт" на шахтной печи мощностью 15 МВт для выплавки чугуна общее количество отходящих газов составляет всего 5 % объема газов, образующихся при производстве кокса, агломерата и чугуна в доменной печи, к тому же отпадает проблема очистки сточных вод. Наконец, плазменное производство обеспечивает утилизацию низкотемпературного тепла для нужд теплоснабжения.

В экологическом плане особое значение имеют плазменно-водородные процессы, которые могут быть реализованы по замкнутому циклу при восстановлении оксидов и переработке сульфидов [3].

Учитывая объемы производства, возможности применения низкотемпературной плазмы для получения цветных и редких металлов, проведения процессов восстановительного синтеза их соединений с углеродом, азотом, бором, кремнием представляются более широкими, чем в черной металлургии. Это обусловлено как меньшими промышленными объемами и обширной номенклатурой видов сырья и продуктов, так и современным уровнем плазменной техники.

Плазменно-дуговые плавильные электропечи. В электрометаллургии для получения специальных сталей и сплавов существуют два основных направления развития плазменных плавильных печей. К первому направлению относятся плавильные печи, работающие по принципу обычных дуговых печей, но вместо сплошных по сечению графитированных электродов применены струйные плазмотроны или плазмотроны с вынесенной дугой. В схемах электропечей с вынесенной дугой катод изготавливают из графитированного электрода с центральным отверстием для подачи плазмообразующего газа, а в подине печи установлен специальный подовый электрод для подвода тока к расплаву. Рабочее пространство таких печей герметизируют, что обеспечивает возможность поддержания стабильного состава контролируемой (инертной) атмосферы. Печи этого типа могут быть снабжены сравнительно простыми устройствами электромагнитного перемешивания металла.

Ко второму типу электропечей относятся переплавные плазменные печи с водоохлаж-

даемыми кристаллизаторами. Конструкция этих печей часто аналогична конструкциям электронно-лучевых печей, с той лишь разницей, что вместо электронно-лучевых пушек применены плазмотроны. Из-за необходимости использования в таких печах плазмообразующих газов плазменные печи снабжают системами очистки газов.

Выплавка металлов в плазменных печах имеет следующие преимущества:

- ограничение загрязнения металла углеродом (даже при изготовлении катода из графитированного материала);

- возможность применения инертной атмосферы, что предупреждает поглощение металлом азота и водорода из воздуха, которое происходит в обычных дуговых электропечах;

- в качестве плазмообразующего газа может быть использована любая газовая смесь, что обеспечивает возможность получения в печи контролируемой атмосферы — окислительной, восстановительной или нейтральной (инертной);

- условия рафинирования (дегазации) жидкого металла в плазменных печах с нейтральной атмосферой с учетом положения термодинамики приближаются к условиям, создаваемым при переплаве в вакуумных электропечах, так как парциальное давление кислорода, водорода и азота в плазменных печах, работающих на инертных газах, очень низкое;

- с помощью плазмотрона можно достичь высокой и легко регулируемой температуры, что и определяет развитие технологических процессов испарения и дегазации металла. При этом переплав в плазменных печах в отличие от вакуумных индукционных, дуговых или электронно-лучевых печей обеспечивает меньшее испарение легколетучих компонентов из расплава, так как в рабочем пространстве над жидкой ванной поддерживается атмосферное давление нейтрального газа.

Отечественная металлургия имеет большой опыт создания и эксплуатации плазменных печей постоянного тока с керамическим тиглем. Первая полупромышленная плазменная печь емкостью 0,3 т была введена в эксплуатацию в 1967 г., в 1970 г. — промышленная печь емкостью 5 т, затем — емкостью 12 и 30 т

(1975 г.). За время эксплуатации этих печей освоено производство стали и сплавов более 150 марок. К основным классам стали, выплавка которой освоена в плазменных печах, относятся быстрорежущая, особонизкоуглеродистая коррозионно-стойкая и кислото-стойкая, мартенситостареющая коррозионно-стойкая сталь с пониженным содержанием азота, азотосодержащая, жароупорные сплавы на никелевой основе и жаропрочная сталь.

Выплавка стали указанных классов производится путем сплавления исходных материалов шихты и отходов собственного производства.

Плазменные печи по техническим решениям и технологическим возможностям очень близки к дуговым электропечах постоянного тока, но имеют существенные преимущества при использовании графитированного катода с центральным отверстием для подачи плазмообразующего газа и порошковых материалов. Такие плазмотроны достигают мощности в несколько тысяч киловатт и позволяют нагревать газовый теплоноситель до среднемассовых значений температуры 5000—6000 К. Температура плазмы столба дуги в струйном плазмотроне достигает $(2-25) \cdot 10^4$ К, в то время как в свободно горящей дуге она не превышает $8 \cdot 10^3$ К. Средняя удельная объемная мощность плазмы дуги струйного плазмотрона составляет $10^6 \dots 10^7$ кВт/м³, а в открытой дуге этот параметр не превышает 10^5 кВт/м³. Такая температура и объемные мощности создают предпосылки для сокращения длительности протекания химических реакций, дегазации и разложения исходного сырья.

Из многочисленных отечественных разработок плазменных электропечей, выполненных в 70—80-е годы прошлого столетия (ИЭС им. Е. О. Патона; ВНИИЭТО; НИИМ и др.), приведены характеристики электропечей, изготовленных Новосибирским заводом электротермического оборудования (ныне ОАО "Сибэлектротерм").

Промышленная плазменная печь ОКБ-1556 для выплавки высококачественной стали и сплавов емкостью 30 т была спроектирована в 1975 г. совместно со специалистами ВНИИЭТО и ГДР. После изготовления ком-

1. Технические характеристики электропечи ОКБ-1556

Параметр	Значение параметра
Номинальная емкость (жидкая сталь), т	30
Установленная мощность источников питания, кВт · А	24 300
Номинальное выпрямленное напряжение, В	660
Номинальный ток плазмотронов, А	9000
Число боковых наклонных плазмотронов	4
Диаметр катодов, мм	30
Рабочий ход плазмотронов, мм	1100
Диаметр кожуха на уровне откосов, мм	5800
Диаметр ванны на уровне откосов, мм	4400
Глубина ванны от уровня порога, мм	440
Габаритные размеры, мм	12 000 × 11 700 × × 13 100

плекс оборудования был установлен на комбинате высококачественной стали в г. Фрайталь (ГДР) для проведения совместных экспериментальных работ по получению новых материалов. В середине 70-х годов эта электропечь была самой мощной в мире и позволила получить плазменные металлургические слитки массой до 30 т (табл. 1).

Основной конструктивной особенностью электропечи была установка в боковых стенках четырех плазмотронов с механизмами их перемещения и наклона. Шихту загружали с помощью корзины после подъема и отворота свода печи в сторону от ванны на угол 70 град. Футеровку выполняли магнезитовым и магнезитохромитовым кирпичом. Электропечь наклонялась на угол 42 град. в сторону слива металла и на угол 12 град. в сторону скачивания шлака.

Плазменная электропечь ПСП-12/13.2-И1 предназначена для выплавки углеродистой, конструкционной, легированной качественной стали в литейных цехах металлургических и машиностроительных заводов.

По параметрам (рис. 2) электропечь рассчитана на плавку стали скрап-процессом с применением твердой шихты, жидкого чугуна или полупродукта. Конструктивно печь аналогична сталеплавильным печам переменного или постоянного тока. Стены, под и свод в зависимости от технологического назначения могли футеровать различными огнеупорными материалами: магнезитовыми и хромомagneзитовыми (для основного процесса) или ди-насовыми (для кислого процесса).

В центре свода установлен один плазмотрон, работающий на постоянном токе. Питание электропечи осуществляется от двух источников питания, соединенных параллельно. В зависимости от требований к содержанию углерода в выплавляемой стали электропечь может работать с плазмотронами с графитовым или вольфрамовым электродом (като-

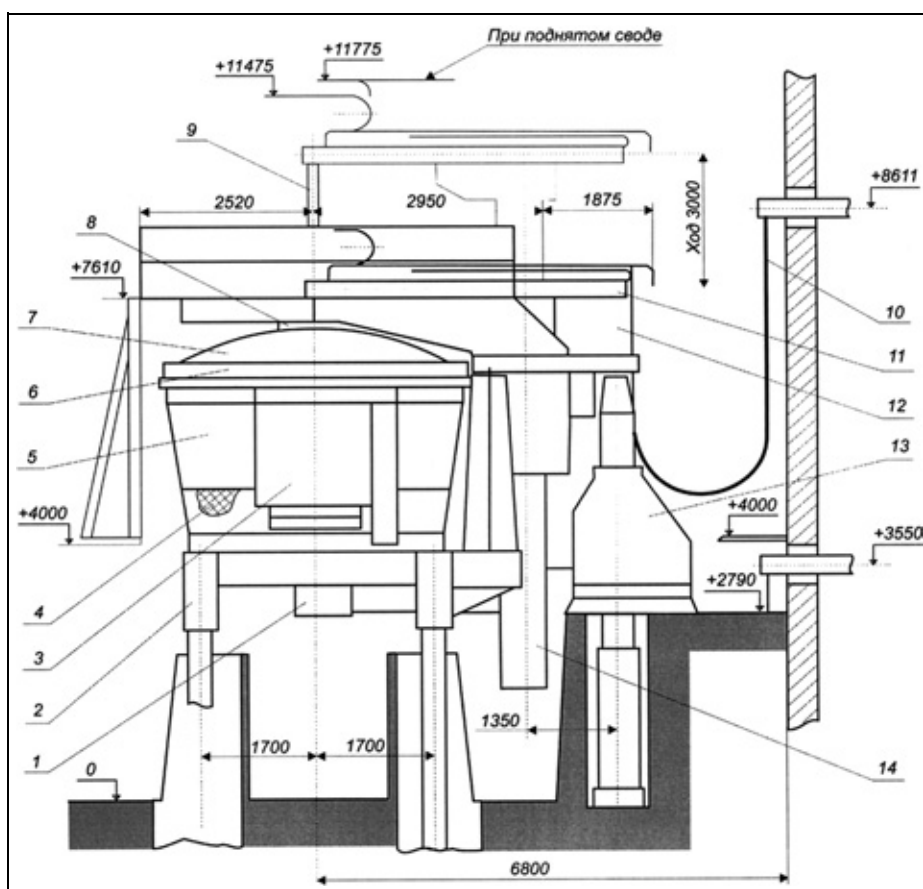


Рис. 2. Плазменная электропечь ПСП-12/13.2-И1:

1 — подовый электрод; 2 — гидроцилиндр наклона печи; 3 — рабочее окно; 4 — футеровка; 5 — кожух печи; 6 — сводовое кольцо; 7 — свод; 8 — портал; 9 — плазмотрон; 10, 11 — токоподвод; 12, 13 — механизм подъема и поворота свода; 14 — гидроцилиндр

2. Техническая характеристика электропечи ПСП-12/13.2-И1

Параметр	Значение параметра
Установленная мощность, кВт	13 200
Емкость печи, кг	12 000
Напряжение постоянного тока, В	660
Сила рабочего тока плазмотрона, А:	
с графитовым катодом	14 000
с вольфрамовым катодом	9000
Плазмообразующий газ	Аргон
Удельный расход электроэнергии на расплавление твердой заковки, кВт·ч/т	600
Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч, при работе:	
с плазмотроном с графитовым катодом	8
с плазмотроном с вольфрамовым катодом	15

дом). Анодом служит специальный подовый электрод, установленный в подине ванны электропечи.

Герметизация плавильного пространства достигается применением специальных песочных затворов на рабочем окне, между сводом и корпусом электропечи и в уплотнении плазмотрона.

Техническая характеристика печи приведена в табл. 2.

В период эксплуатации отечественных плазменных электропечей установлены следующие особенности и преимущества использования этого оборудования при выплавке стали различных марок [4].

Жаропрочная сталь. Освоено производство жаропрочных сплавов и стали 10 марок для авиационной техники. Анализ полученных результатов по выплавке этих материалов позволил сделать следующие заключения:

при плазменной плавке по сравнению с получением металла в дуговых сталеплавильных печах происходит снижение интенсивности окислительных процессов; для достижения равных конечных содержаний кислорода ($\leq 0,002\%$) в дуговой печи расходуется в три раза больше алюминиевого порошка, чем в плазменной печи;

по всем контролируемым параметрам сплавы, полученные по технологии дуплекс-процесса "плазменная плавка — вакуумный дуговой переплав", имеют существенные преимущества по установленным техническим требованиям;

по сравнению с металлом, полученным по технологии дуплекс-процесса "дуговой переплав — вакуумный дуговой переплав", сплавы дуплекс-процесса "плазменный переплав — вакуумный дуговой переплав" имеют равный или более высокий уровень рабочих характеристик (пластических и др.), более стабильный химический состав по содержанию основных составляющих, меньший уровень загрязненности нитридами, содержание азота меньше на 20—40 %, кислорода — в 1,5 раза, серы — в 2 раза;

использование графитированного катода вместо вольфрамового при плазменной плавке приводит к повышению содержания углерода не более чем на 0,01 %. Результирующее содержание углерода значительно ниже, чем при выплавке металла в открытой дуговой сталеплавильной печи.

Низкоуглеродистая хромоникелевая и хромоникельмарганцевая сталь. Плавки проводили в плазменных печах с графитированным и вольфрамовым электродами. Это позволило сравнить использование таких электропечей как технологических агрегатов.

Основные диагностические оценки получены применительно к стали ЭП678 (03X11H10M2T), ЭП810 (03X12H10MTP), ДИ-52 (03X11H82Ф). Сталь указанных марок относится к классу мартенситностареющих, уровень свойств которой находится в прямой зависимости от точного соблюдения задаваемого соотношения феррито- и аустенитообразующих компонентов (хрома и никеля), а также контролируемого содержания титана и углерода (не более 0,03 %).

Основные результаты исследований позволили сделать следующие выводы:

науглероживание в процессе плавки в печи с графитовым катодом достигает примерно 0,01 % по сравнению с плавкой с вольфрамовым катодом — 0,0035 %; при этом установлено, что значительное количество углерода

вносится с отходами. В случае использования плазмотрона с вольфрамовым катодом допустимо вводить в шихту плавки до 70 % отходов, а при графитовом катоде — не более 20 %;

скорость насыщения металла азотом в печи с графитовым катодом примерно на 20—30 % ниже, чем в печи с вольфрамовым катодом при одинаковом содержании азота в атмосфере печи;

материалы катодов не влияют на стабильность химического состава;

расход графитовых катодов составляет 0,6 кг/т;

конечное содержание кислорода и загрязненность оксидными неметаллическими включениями в металле, выплавляемом в плазменных печах обоих типов, одинаково и в 1,5 раза ниже, чем при плавке в дуговой сталеплавильной печи.

Низкоазотистые хромо-никелевые сталь и сплавы для энергетических установок. Конечное содержание азота в выплавляемой стали определяется содержанием азота в шихте, поступлением азота из атмосферы печи в период расплавления, рафинирования и на выпуске. При этом на выпуске поступает азота больше, чем на двух предыдущих этапах. Существенное значение имеет исходное содержание азота в шихте.

Общий контроль поступления азота при проведении плавки в 5-т плазменной печи с учетом содержания азота в феррохроме и при ограничении допустимой доли использования отходов позволил осуществить выплавку стали 4С-79 (05Х14Н-

15М34), 4С-80 (07Х12МФБР), сплава 4С-57 (ХН55МВЦ) и стали для энергетических установок. При этом обеспечено содержание азота менее 0,03 % при допуске +0,01 %, а в стали ЭП 847 (15 % Ni, 15 % Cr), стабилизируемой ниобием, менее 0,025 %.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что плазменные плавильные электропечи с графитовым или вольфрамовым ка-

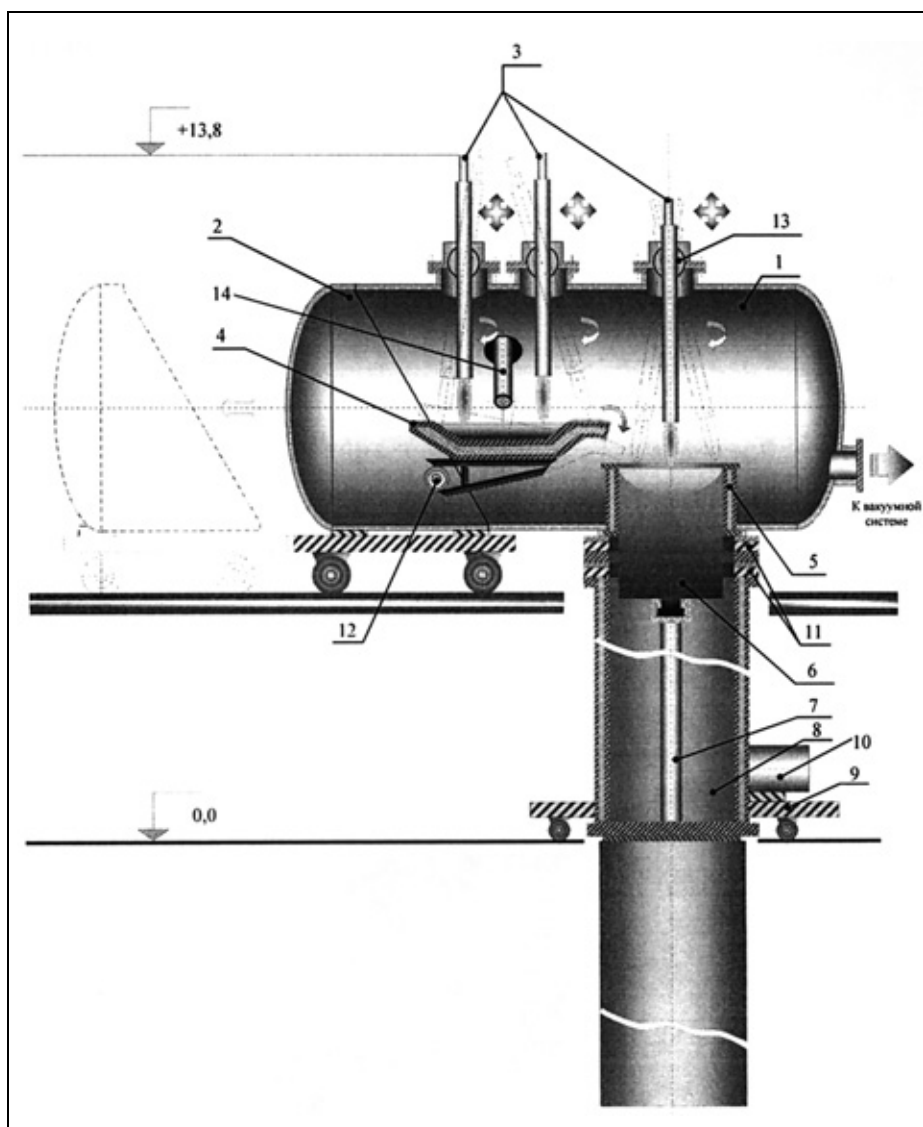


Рис. 3. Конструктивная схема плазменной электропечи для получения слитков титана (плазмотроны мощностью 1200 кВт, рабочий газ — гелий):

1 — неподвижная камера печи; 2 — подвижная камера печи; 3 — плазмотроны; 4 — промежуточная емкость; 5 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 6 — наплавляемый слиток; 7 — механизм вытяжки и перемещения слитка; 8 — камера охлаждения слитка; 9 — тележка; 10 — привод для перемещения холодильника со слитком на позицию для охлаждения; 11 — промежуточные затворы; 12 — механизм поворота промежуточной емкости; 13 — узел вращения плазмотрона; 14 — патрубок для подачи сыпучих материалов



Рис. 4. Плазматрон обратной полярности, мощность 1200 кВт, рабочий газ — гелий (ОАО "Сибэлектротерм", ИТФ и ИТПМ СО РАН)

тодами дают возможность выплавлять практически весь основной сортамент сложно- и высоколегированных стали и сплавов, обеспечивая при этом значительное повышение чистоты металлов по примесям, стабильности и воспроизводимости состава от плавки к плавке по сравнению с дуговыми сталеплавильными печами. При этом значительно повышается усвоение легирующих, уменьшается угар по сравнению с выплавкой в других агрегатах. Обязательные условия обеспечения высокого качества металла — герметичность рабочего пространства плазменной печи и защита от атмосферного влияния на выпуске. Плазменные плавиль-

ные печи с керамическим тиглем могут рассматриваться как технологически более совершенный аналог современных дуговых печей постоянного или переменного тока.

Следует отметить существенные результаты исследования при использовании нового плазматрона обратной полярности мощностью 1200 кВт (рабочий газ — гелий), разработанного ОАО "Сибэлектротерм", ИТФ и ИТПМ СО РАН при создании электропечи для получения слитков титана из первичного сырья различного происхождения (скрап, губка и др.). На рис. 3 приведена схема трех- или пятиплазматронной печи, в которой загружаемый материал плавится в медной ванне, имеющей приподнятый сливной носок для передачи жидкого металла в медный кристаллизатор, обогреваемый отдельным вращающимся плазматроном. Исходный скрап, загрязненный включениями высокой и низкой плотности, восстанавливается в высококачественные слитки.

Пять плазматронов (рис. 4) мощностью 1200 кВт работают на электропечи с холодным подом в корпорации "ВСМП-АВИСМА" [1]. Срок службы плазматронов до замены анода — 300 ч.

Список литературы

1. **Чередниченко В. С.** Плазменные электротехнологические установки: учебник для вузов / В. С. Чередниченко, А. С. Анышаков, М. Г. Кузьмин / Под ред. В. С. Чередниченко. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. 602 с (Серия "Учебники НГТУ").
2. **Цветков Ю. В., Панфилов С. А.** Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980. 359 с.
3. **Плазменная металлургия** / Ю. В. Цветков, А. В. Николаев, С. А. Панфилов и др. Новосибирск: Наука, 1992. 265 с.
4. **Технологические особенности плавки стали в дуговой печи постоянного тока** / Г. Н. Окороков, Ал. Г. Шалимов, А. И. Донец и др. // Материалы семинара "Урал — Элсталь 90", Ижевск, 24—28 мая 1993 г. С. 26—71.

Термодинамические модели жидких многокомпонентных металлических растворов

А. В. Алпатов, С. Н. Падерин

Рассмотрены термодинамические модели жидких металлических растворов: регулярного, псевдорегулярного, субрегулярного и псевдо-субрегулярного. Показано, что переход от избыточной энергии Гиббса раствора к избыточным химическим потенциалам компонентов в модели субрегулярного раствора приводит к более сложным зависимостям коэффициентов активности от состава раствора, чем в моделях регулярного и псевдорегулярного растворов. Приведены уравнения избыточных химических потенциалов компонентов для бинарных, трех- и многокомпонентных растворов по рассматриваемым моделям.

Выполнены расчеты и оценки энергий смешения компонентов в бинарных растворах с использованием литературных данных экспериментальных исследований разных авторов за последние полвека. По величинам энергетических параметров оценены параметры взаимодействия нулевого и первого порядков применительно к разбавленным растворам.

Ключевые слова: жидкие металлические растворы, термодинамические модели, энергия смешения, избыточные химические потенциалы компонентов, активность, параметры взаимодействия.

Металлические растворы практически всегда имеют отклонения от идеального поведения. Они описываются разными термодинамическими моделями. Наиболее простой из них является модель регулярного раствора.

Модель регулярного раствора. В этой термодинамической модели предполагается, что энтальпия смешения не равна нулю ($\Delta H_{12} = x_1 x_2 Q_{12}$), а избыточная энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}^{\text{изб}} = 0$. Для раствора, состоящего из k компонентов, избыточная мольная энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}$) имеет вид

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (1)$$

где Q_{ij} , Дж/моль, — энергии смешения в бинарных подсистемах $i-j$; x_i — мольная доля компонента i .

Чтобы рассчитать коэффициенты активности (γ_i) компонентов раствора, необходимо установить аналитическую зависимость избыточного химического потенциала ($\mu_i^{\text{изб}}$) от состава и температуры. Для этого нужно продифференцировать избыточную энергию Гиббса раствора ($\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}$), состоящего из $n_1 + n_2 + \dots + n_k$ молей, по количеству молей компонента i .

$$\mu_i^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} \cdot (n_1 + n_2 + \dots + n_k)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (2)$$

В бинарном растворе 1—2 избыточные химические потенциалы равны

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 Q_{12}, \\ \mu_2^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 Q_{12}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Для трехкомпонентного раствора энтальпия смешения имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} &= \Delta H_{\text{см}} = \\ &= x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23}, \end{aligned} \quad (4)$$

где Q_{13} и Q_{23} — энергии смешения в бинарных подсистемах 1—3 и 2—3.

По уравнению (2) избыточные химические потенциалы равны

$$\begin{aligned}\mu_1^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} - \Delta H_{\text{см}}, \\ \mu_2^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_2 = x_1 Q_{12} + x_3 Q_{23} - \Delta H_{\text{см}}, \\ \mu_3^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_3 = x_1 Q_{13} + x_2 Q_{23} - \Delta H_{\text{см}}, \\ \Delta H_{\text{см}} &= x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23}.\end{aligned}\quad (5)$$

В случае раствора, содержащего k компонентов, уравнения модели регулярного раствора примут вид

$$\begin{aligned}\mu_n^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_n = \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} x_i Q_{in} + \sum_{j=n+1}^k x_j Q_{nj} - \Delta H_{\text{см}}, \\ \Delta H_{\text{см}} &= \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}.\end{aligned}\quad (6)$$

Таким образом, для расчета коэффициентов активности и активности компонентов необходимо знать значение одного параметра Q_{ij} для каждой бинарной подсистемы $i-j$. Большая часть реальных бинарных систем не может быть описана моделью регулярного раствора с приемлемой точностью.

Модель псевдoreгулярного раствора. В этой модели энергии смешения линейно зависят от температуры, и это приводит к возникновению избыточной энтропии смешения ($\Delta S_{\text{см}}^{\text{изб}} \neq 0$). Избыточная мольная энергия Гиббса раствора примет вид

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = x_1 x_2 Q_{12} = x_1 x_2 (a_{12}^{(0)} + a_{12}^{(1)} \cdot T), \quad (7)$$

где $a_{12}^{(0)}$ и $a_{12}^{(1)}$ — энергетические параметры модели.

При постоянной температуре $Q_{12} = \text{const}$. Поэтому уравнения регулярного раствора применимы и для псевдoreгулярного.

Модель субрегулярного раствора. Энергетический параметр Q_{ij} может линейно зависеть от состава [1]. Возникает несимметричная зависимость термодинамических свойств от состава, которая описывается моделью субрегулярного раствора. По этой модели избыточная мольная энергия Гиббса бинарного раствора имеет вид

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q_{12} = x_1 x_2 (a x_1 + b x_2), \quad (8)$$

где a и b — энергетические параметры модели.

Дифференцирование $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}$ по уравнению (2) приводит к аналитической зависимости избыточного химического потенциала от состава бинарного раствора

$$\mu_1^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 [2(a - b)x_1 + b], \quad (9)$$

$$\mu_2^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 [2(b - a)x_2 + a]. \quad (10)$$

В трехкомпонентном субрегулярном растворе энтальпия смешения определяется уравнением (4), где $Q_{12} = a x_1 + b x_2$; $Q_{13} = c x_1 + d x_3$ и $Q_{23} = e x_2 + f x_3$. Однако возникает вопрос о подстановке x_i в выражения для Q_{ij} : бинарные $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ или трехкомпонентные $x_1 = n_1/(n_1 + n_2 + n_3)$. Энергия смешения описывает отклонение от идеального поведения бинарных систем, имеет размерность Дж/моль и поэтому должна относиться к моль бинарного раствора. Поэтому будет правильно использовать в расчетах Q_{ij} мольные доли компонентов, относящиеся к соответствующим бинарным подсистемам

$$\begin{aligned}Q_{12} &= a \frac{n_1}{n_1 + n_2} + b \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \\ &= a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)}.\end{aligned}\quad (11)$$

Выражение (11) показывает, что добавление третьего компонента не влияет на взаимодействие двух других между собой, с учетом чего уравнение (4) будет иметь вид

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} &= x_1 x_2 (a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)}) + \\ &+ x_1 x_3 (c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)}) + \\ &+ x_2 x_3 (e y_2^{(2-3)} + f y_3^{(2-3)}),\end{aligned}\quad (12)$$

где $y_i^{(i-j)} = \frac{n_i}{n_i + n_j} = \frac{x_i}{x_i + x_j}$ — мольная доля компонента i в соответствующей бинарной подсистеме $i-j$

После дифференцирования по уравнению (2), с учетом $Q_{ij} = f(n_i, n_j)$, для первого компонента избыточный химический потенциал примет вид

$$\mu_1^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_1 = x_2 (a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (a - b)) + x_3 (c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (c - d)) - \Delta H_{\text{см}}, \quad (13)$$

$$\text{где } \Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 (a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (a - b)) + x_1 x_3 (c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (c - d)) + x_2 x_3 (e y_2^{(2-3)} + f y_3^{(2-3)} + y_2^{(2-3)} y_3^{(2-3)} (e - f))$$

или

$$\mu_1^{\text{изб}} = RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12}^* + x_3 Q_{13}^* - \Delta H_{\text{см}}, \quad (14)$$

$$\text{где } Q_{12}^* = a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (a - b),$$

$$Q_{13}^* = c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (c - d).$$

Уравнение (13) избыточного химического потенциала компонента 1 в трехкомпонентном субрегулярном растворе приведено к виду уравнений (5) в регулярном растворе. Однако величины энергий Q_{12}^* , Q_{13}^* зависят от состава раствора.

Уравнения избыточных химических потенциалов всех трех компонентов примут вид:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12}^* + x_3 Q_{13}^* - \Delta H_{\text{см}}, \\ \mu_2^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_2 = x_1 Q_{21}^* + x_3 Q_{23}^* - \Delta H_{\text{см}}, \\ \mu_3^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_3 = x_1 Q_{31}^* + x_2 Q_{32}^* - \Delta H_{\text{см}}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\text{где } Q_{12}^* \neq Q_{21}^* \quad Q_{13}^* \neq Q_{31}^* \quad Q_{23}^* \neq Q_{32}^*,$$

$$Q_{12}^* = a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (a - b),$$

$$Q_{21}^* = a y_1^{(1-2)} + b y_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (b - a),$$

$$Q_{13}^* = c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (c - d),$$

$$Q_{31}^* = c y_1^{(1-3)} + d y_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (d - c),$$

$$Q_{23}^* = e y_2^{(2-3)} + f y_3^{(2-3)} + y_2^{(2-3)} y_3^{(2-3)} (e - f),$$

$$Q_{32}^* = e y_2^{(2-3)} + f y_3^{(2-3)} + y_2^{(2-3)} y_3^{(2-3)} (f - e).$$

Следует отметить, что Q_{ij}^* не является энергией смешения в бинарной подсистеме $i-j$, но переходит в энергию смешения Q_{ij} в случае регулярного раствора, где $a = b$, $c = d$ и $e = f$.

Для системы, состоящей из компонентов k , выражение для избыточного химического потенциала компонента n примет вид

$$\begin{aligned} \mu_n^{\text{изб}} &= RT \ln \gamma_n = \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} x_i Q_{ni}^* + \sum_{j=n+1}^k x_j Q_{nj}^* - \Delta H_{\text{см}} \\ \Delta H_{\text{см}} &= \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{где } Q_{ij} = a_{ij} y_i^{(i-j)} + b_{ij} y_j^{(i-j)},$$

$$Q_{ij}^* = a_{ij} y_i^{(i-j)} + b_{ij} y_j^{(i-j)} + y_i^{(i-j)} y_j^{(i-j)} (a_{ij} - b_{ij}),$$

$$y_i^{(i-j)} = \frac{x_i}{x_i + x_j}.$$

Модель псевдо-субрегулярного раствора. Параметры модели субрегулярного раствора могут линейно зависеть от температуры:

$a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)} \cdot T$ и $b_{ij} = b_{ij}^{(0)} + b_{ij}^{(1)} \cdot T$. Это приводит к модели псевдо-субрегулярного раствора. При постоянной температуре уравнения субрегулярного раствора справедливы и для псевдо-субрегулярного. В модели псевдо-субрегулярного раствора бинарная система 1–2 описывается с помощью четырех параметров ($a_{12}^{(0)}$, $a_{12}^{(1)}$, $b_{12}^{(0)}$, $b_{12}^{(1)}$).

Разбавленные растворы. Для этих растворов получил широкое распространение способ разложения избыточного химического потенциала растворенных компонентов в ряд Тейлора [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{\text{изб}}}{RT} &= \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^{(j)} \cdot x_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^{(j)} \times \\ &\times x_j^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \rho_i^{(j,k)} \cdot x_j \cdot x_k + o(x^3), \end{aligned} \quad (17)$$

где γ_i^∞ , $\varepsilon_i^{(j)}$, $\rho_i^{(j)}$, $\rho_i^{(j,k)}$ — коэффициенты степенного ряда, которые принято называть параметрами взаимодействия нулевого, первого и второго порядков; $o(x^3)$ — остаток степенного ряда.

В расчетах обычно ограничиваются параметрами взаимодействия нулевого и первого порядков и поэтому применение параметров взаимодействия без большой погрешности возможно лишь в узком концентрационном интервале вблизи точки чистого растворителя.

При практически одинаковом количестве подгоночных параметров модель псевдо-субрегулярного раствора применима на всем интервале концентраций, а параметры взаимодействия — только для разбавленных растворов.

Модель псевдо-субрегулярного раствора до настоящего времени не нашла широкого применения из-за недостаточного количества численных значений энергий смешения в бинарных системах. В работе сделана попытка определить и систематизировать численные значения параметров модели по экспериментальным данным, опубликованным за последние полвека [3—33].

Термодинамические параметры регулярных моделей для металлической системы Fe—Cr—Ni—Si—Mn—C—O—S. Эта система состоит из 28 бинарных подсистем, каждая из которых должна описываться некоторым количеством энергетических параметров. Число этих параметров зависит от модели, описывающей конкретную бинарную подсистему (табл. 1).

Конкретную модель для каждой бинарной системы выбирали методом статистической обработки опубликованных экспериментальных данных. В табл. 2—4 приведены результаты расчетов энергий смешения в псевдо-субрегулярных, субрегулярных и регулярных бинарных растворах соответственно. В этих таблицах показаны случайные ошибки расчетов и количество экспериментальных точек в использованных литературных источниках.

В литературе [3—33] отсутствует информация о двойных системах Cr—Mn, Ni—Mn и о тройных Fe—C—O и Fe—S—O. Для Cr—Mn и Ni—Mn, по данным работы [34], приняли:

1. Термодинамические модели бинарных систем

Модель	Параметры модели	Выражение для энергии смешения
Регулярный раствор	Q_{ij}	$Q_{ij} = \text{const}$
Псевдoreгулярный раствор	$a_{ij}^{(0)}$, $a_{ij}^{(1)}$	$Q_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)} \cdot T$
Субрегулярный раствор	a_{ij} , b_{ij}	$Q_{ij} = a_{ij} \cdot x_i + b_{ij} \cdot x_j$
Псевдо-субрегулярный раствор	$a_{ij}^{(0)}$, $a_{ij}^{(1)}$, $b_{ij}^{(0)}$, $b_{ij}^{(1)}$	$Q_{ij} = (a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)} \cdot T)x_i + (b_{ij}^{(0)} + b_{ij}^{(1)} \cdot T)x_j$

2. Параметры модели псевдо-субрегулярного раствора

Система	$a_{ij}^{(0)}$, кДж/моль	$a_{ij}^{(1)}$, кДж/моль	$b_{ij}^{(0)}$, кДж/моль	$b_{ij}^{(1)}$, кДж/моль	Источник
Cr—Ni	-1131 ± 84	$0,607 \pm 0,059$	$169,5 \pm 35$	$-0,0976 \pm 0,0241$	[3]
Fe—S	-159 ± 18	$0,072 \pm 0,009$	-580 ± 103	$0,258 \pm 0,056$	[4—6]

3. Параметры модели субрегулярного раствора

Система	a_{ij} , кДж/моль	b_{ij} , кДж/моль	Источник
Fe—Ni	$-(7,5 \pm 1,5)$	$-(16 \pm 1)$	[7]
Fe—Si	$-(112 \pm 7)$	$-(61 \pm 14)$	[8—11]
Ni—Si	$-(162 \pm 14)$	$-(107 \pm 27)$	[12]
Si—Mn	$-(63 \pm 32)$	$-(134 \pm 55)$	[13]
Fe—C	$-(5 \pm 1)$	$+(103 \pm 5)$	[14—15]
Mn—C	$-(35 \pm 3)$	$+(71 \pm 9)$	[16—17]

4. Параметры модели регулярного раствора

Система	Q_{ij} , кДж/моль	Источник
Fe—Cr	$+(2,2 \pm 8,5)$	[3, 18]
Cr—Si	$-(88 \pm 26)$	[19]
Fe—Mn	$+(5 \pm 2)$	[20]
Cr—C	$-(32 \pm 8)$	[18, 21]
Ni—C	$+(35 \pm 7)$	[16, 22—23]
Si—C	$+(81 \pm 28)$	[8—11, 14]
Fe—O	$-(71 \pm 3)$	[24—27]
Cr—O	$-(238 \pm 55)$	[26—28]
Ni—O	$-(17,5 \pm 3,5)$	[24—25, 29]
Si—O	$-(285 \pm 73)$	[27, 30]
Mn—O	$-(84 \pm 46)$	[26, 31]
Cr—S	$-(81 \pm 33)$	[5—6]
Ni—S	$-(40 \pm 10)$	[4—5, 32]
Si—S	$+(42,5 \pm 22)$	[5, 32]
Mn—S	$-(186 \pm 44)$	[5]
C—S	$+(75 \pm 49)$	[5, 15, 22, 32—33]

$Q_{Cr-Mn} = -12500 + 10,5 \cdot T$ Дж/моль и $Q_{Ni-Mn} = (-77000 + 10,9 \cdot T) \cdot x_{Ni} + (-64500 + 10,9 \cdot T) \cdot x_{Mn}$ Дж/моль. В растворах Fe—C—O и Fe—S—O для бинарных подсистем C—O и S—O энергию смешения оценили по параметрам взаимодействия первого порядка, опубликованным в работе [35].

Связь между параметрами взаимодействия и энергией смешения. В бинарной системе 1—2 уравнение (10) избыточного химического потенциала второго (растворенного) компонента можно представить степенным рядом

$$\mu_2^{изб} = RT \ln \gamma_2 = a + (2b - 4a)x_2 + (5a - 4b)x_2^2 + (2b - 2a)x_2^3 \quad (18)$$

и сравнить его с формализмом Вагнера (17) для бинарной системы

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \varepsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2 + \sigma_2^2 x_2^3. \quad (19)$$

Тогда параметры самовзаимодействия нулевого, первого, второго и третьего порядков можно выразить через энергетические параметры a и b субрегулярного раствора

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{a}{RT}; \quad \varepsilon_2^2 = \frac{2b - 4a}{RT};$$

$$\rho_2^2 = \frac{5a - 4b}{RT}; \quad \sigma_2^2 = \frac{2b - 2a}{RT}. \quad (20)$$

Используя уравнение (15) для трехкомпонентной системы Me—X—Y, можно записать выражение для коэффициента активности любого из двух растворенных компонентов этой системы, например X

$$RT \ln \gamma_X = x_{Me} Q_{X-Me}^* + x_Y Q_{X-Y}^* - x_{Me} x_X Q_{Me-X} - x_{Me} x_Y Q_{Me-Y} - x_X x_Y Q_{X-Y} \quad (21)$$

Если в уравнении (21) провести замену $x_{Me} = 1 - x_X - x_Y$ и ограничиться только чле-

5. Параметры модели псевдо-субрегулярного раствора для системы Fe—Cr—Ni—Si—Mn—C—O—S, рассчитанные с использованием экспериментальных данных [3—33]

Энергия смешения Q_{ij} , кДж/моль							
	Cr	Ni	Si	Mn	C	O	S
Fe	+2,2	$-7,5 \cdot x_{Fe} - 16 \cdot x_{Ni}$	$-112 \cdot x_{Fe}$ $-61 \cdot x_{Si}$	+5	$-5 \cdot x_{Fe}$ $+103 \cdot x_C$	-71	$(-159 + 0,072 \cdot T) \cdot x_{Fe}$ $+(-580 + 0,258 \cdot T) \cdot x_S$
	Cr	$(-1131 + 0,607 \cdot T) \cdot x_{Cr}$ $+(169,5 - 0,0976 \cdot T) \cdot x_{Ni}$	-88	$-12,5 - 0,0105 \cdot T^{**}$	-32	-238	-81
		Ni	$-162 \cdot x_{Ni}$ $-107 \cdot x_{Si}$	$(-77 + 0,0109 \cdot T) \cdot x_{Ni}$ $+(-64,5 + 0,0109 \cdot T) \cdot x_{Mn}^{**}$	+35	-17,5	-40
			Si	$-63 \cdot x_{Si} - 134 \cdot x_{Mn}$	+81	-285	+42,5
				Mn	$-35 \cdot x_{Mn}$ $+71 \cdot x_C$	-84	-186
					C	-391*	+75
						O	-361*

* Оценка с использованием параметров взаимодействия ε_O^S и ε_O^C

** По данным Л. Кауфмана [34]

нами нулевого и первого порядков по отношению к x_X и x_Y , то:

$$RT \ln \gamma_X = Q_{X-Me}^* + x_X(-Q_{X-Me}^* - Q_{Me-X}) + x_Y(Q_{X-Y}^* - Q_{X-Me}^* - Q_{Me-Y}). \quad (22)$$

Сравнение уравнения (22) с формализмом Вагнера для трехкомпонентной системы $Me-X-Y$

$$\ln \gamma_X = \ln \gamma_X^\infty + \varepsilon_X^X x_X + \varepsilon_X^Y x_Y \quad (23)$$

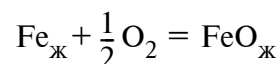
позволяет оценить параметр ε_X^Y через энергетические параметры

$$\varepsilon_X^Y = \frac{1}{RT} (Q_{X-Y}^* - Q_{X-Me}^* - Q_{Me-Y}). \quad (24)$$

В табл. 5 приведены рассчитанные значения параметров модели псевдо-субрегулярного раствора в реальной восьмикомпонентной металлической системе $Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S$, необходимые для расчета активности каждого компонента этой системы. Стандартное состояние для Fe , Cr , Ni , Si и Mn — чистый жидкий компонент, для C — чистый твердый углерод, для O и S — чистый газообразный компонент ($a_O = p_{O_2}^{1/2}$; $a_S = p_{S_2}^{1/2}$).

Сравнение энергий смешения, рассчитанных по данным работ [3—33] и по термодинамическим данным растворов кислорода в жидких металлах.

Система $Fe-O$. Рассмотрим реакцию окисления железа



$$\Delta G_1^0 = -239286 + 49,54 \cdot T \text{ Дж/моль [36]}. \quad (25)$$

Если за стандартное состояние растворенного в железе кислорода принять чистый газообразный компонент ($a_O = p_{O_2}^{1/2} = 1$), то максимальная активность с учетом реакции (25) будет равна

$$a_{O(max)} = p_{O_2}^{1/2} = \exp\left(\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right). \quad (26)$$

Максимальное содержание кислорода в железе описывается уравнением [37]

$$\lg[O] = -\frac{6320}{T} + 2,734. \quad (27)$$

При 1873 К оно равно 0,229 %, отсюда $x_O^{max} = 0,00794$ и согласно уравнению (26) $a_O^{max} = 8,209 \cdot 10^{-5}$, тогда $\gamma_O = 0,0103$. Таким

6. Результаты расчета по данным работы [36] при 1873 К

Система	$[O]_{max}, \%$	x_O^{max}	$a_O^{max} \cdot 10^7$	$Q_{Me-O}, \text{кДж/моль}$ [расчет по уравнениям (26)–(28)]	$Q_{Me-O}, \text{кДж/моль}$ (значения из табл. 5)
Fe–O	0,229	0,00794	820,9	–72,3	–71
Cr–O	0,350*	0,01130	7,758	–152,7	–238
Ni–O	0,828	0,02970	79 400	–21,8	–17,5
Si–O	0,475	0,00831	0,0564	–224,9	–285
Mn–O	0,0462	0,00158	2,47	–136,9	–84

* Экстраполяция на температуру 1873 К.

7. Значения энергии смешения по сравнению с энергиями смешения Л. Кауфмана [34, 38] для бинарных систем

Система	$Q_{ij}, \text{Дж/моль [34, 38]}$	$Q_{ij}, \text{кДж/моль при 1873 К}$ и $x_i = x_j$ [34, 38]	$Q_{ij}, \text{кДж/моль при 1873 К}$ и $x_i = x_j$ из таблицы 5
Fe–Cr	20 794–10,46 · T	+1,2	+2,2
Fe–Ni	(–8368 + 2,72 · T) x_{Fe} + (–32 217 + 9,2 · T) x_{Ni}	–9,1	–11,8
Cr–Ni	–8368	–8,4	–3,7
Fe–Mn	(–19 874 + 16,987 · T) x_{Fe} + (–21 589 + 16,987 · T) x_{Mn}	+11,1	+5
Fe–Si	(–173 636 + 38,49 · T) x_{Fe} + (–108 366 + 17,57 · T) x_{Si}	–88,5	–86,5
Ni–Si	(–259 994 + 62,01 · T) x_{Ni} + (–133 888 + 22,01 · T) x_{Si}	–118,3	–134,5

8. Результаты сравнения параметров взаимодействия

Система	Вид параметра	Значение из работы [35]	Значение, рассчитанное по энергиям смешения из таблицы 5
Fe—Cr	γ_{Cr}^{∞}	1,00	1,15
Fe—Cr	ϵ_{Cr}^{Cr}	0,00475	−0,283
Fe—Ni	γ_{Ni}^{∞}	0,66	0,62
Fe—Ni	ϵ_{Ni}^{Ni}	0,12	−0,128
Fe—Si	γ_{Si}^{∞}	0,0013	0,00075
Fe—Si	ϵ_{Si}^{Si}	12,4	14,8
Fe—Mn	γ_{Mn}^{∞}	1,44	1,38
Fe—Mn	ϵ_{Mn}^{Mn}	0	−0,642
Fe—C	γ_C^{∞}	0,538	0,72
Fe—C	ϵ_C^C	12,8	14,5
Fe—O	γ_O^{∞}	—	0,0105
Fe—O	ϵ_O^O	−10,5	9,12
Fe—S	γ_S^{∞}	—	0,212
Fe—S	ϵ_S^S	−5,6	−6,27
Fe—Cr—Si	ϵ_{Si}^{Cr}	0,0344	1,4
Fe—Ni—Si	ϵ_{Si}^{Ni}	1,2	−0,08
Fe—Mn—Si	ϵ_{Si}^{Mn}	−3,3	1,69
Fe—Cr—C	ϵ_C^{Cr}	−4,9	−1,87
Fe—Ni—C	ϵ_C^{Ni}	2,4	3,05
Fe—Si—C	ϵ_C^{Si}	9,8	13,2
Fe—Mn—C	ϵ_C^{Mn}	−1,9	2,86
Fe—Cr—O	ϵ_O^{Cr}	−11,7	−10,8
Fe—Ni—O	ϵ_O^{Ni}	1,4	3,9
Fe—Si—O	ϵ_O^{Si}	−7,1	−6,6
Fe—Mn—O	ϵ_O^{Mn}	−4,7	−1,16
Fe—Cr—S	ϵ_S^{Cr}	−2,2	−3,8
Fe—Ni—S	ϵ_S^{Ni}	0	−0,54
Fe—Si—S	ϵ_S^{Si}	9,2	11,5
Fe—Mn—S	ϵ_S^{Mn}	−5,9	10,7
Fe—C—S	ϵ_S^C	6,3	6,68

образом, можно найти энергию смешения в этой системе по уравнению

$$Q_{Fe-O} = \frac{RT \ln \gamma_O}{(1 - x_O)^2}. \quad (28)$$

Результаты расчета в этой и других системах Me—O при 1873 К приведены в табл. 6.

Показано, что рассчитанные энергии смешения (значения из табл. 5) удовлетворительно согласуются с термодинамическими данными для оксидных систем.

Сравнение с энергиями смешения, рассчитанными авторами других работ. В работах Л. Кауфмана (L. Kaufman) [34, 38] приведены согласованные с диаграммами состояния энергии смешения для бинарных металлических систем, содержащих Fe, Cr, Ni, Mn и Si. Большая часть из приведенных энергий смешения зависит от температуры и состава, поэтому сравнение удобно проводить при $T = 1873$ К и $x_1 = x_2 = 1/2$. В табл. 7 представлены результаты сравнения энергий смешения, приведенных Л. Кауфманом, и энергий смешения, рассчитанных по экспериментальным данным.

Показано, что рассчитанные энергии смешения (значения из табл. 5) удовлетворительно согласуются со значениями, приведенными Л. Кауфманом [34, 38].

Сравнение параметров взаимодействия. В монографии [35] представлены массовые параметры взаимодействия большого числа компонентов, растворенных в жидком железе. Если их пересчитать в мольные, то можно сравнить с параметрами, рассчитанными по уравнениям (20) и (24) с использованием энергий смешения из табл. 5. Результаты сравнения представлены в табл. 8.

Показано, что рассчитанные с использованием энергий смешения из табл. 5 параметры самовзаимодействия нулевого порядка (γ_i^{∞}) в большей части случаев удовлетворительно согласуются с литературными данными [35]. Параметры самовзаимодействия первого порядка (ϵ_i^j), за исключением параметров в системе Fe—O, также удовлетворительно согласуются с данными работы [35]. Параметры

взаимодействия первого порядка (ε_i^j) удовлетворительно согласуются с данными той же работы, за исключением системы Fe—Cr—Si, в которой значения ε_{Cr}^{Si} не совпадают по величине, и систем Fe—Ni—Si, Fe—Mn—Si, Fe—Mn—C, Fe—Mn—S, в которых значения ε_i^j не совпадают по величине и по знаку. Это связано прежде всего с тем, что приведенные в работе [35] параметры взаимодействия не зависят от состава раствора, а параметры, рассчитанные с использованием данных табл. 5, относятся к конкретным трехкомпонентным системам и в случае субрегулярного раствора зависят от его состава.

Заключение

Рассмотрены термодинамические модели металлических растворов. Исходя из модельных представлений зависимости избыточной мольной энергии Гиббса от состава и температуры, получены уравнения для избыточных химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов в многокомпонентном растворе по псевдо-субрегулярной модели. Для реальной восьмикомпонентной металлической системы Fe—Cr—Ni—Si—Mn—C—O—S с использованием опубликованных в литературе за последние полвека экспериментальных данных рассчитаны энергии смешения по моделям регулярных и псевдо-субрегулярных растворов. Проведено сравнение рассчитанных значений параметров с литературными данными. Приведенные в статье величины и функциональные зависимости энергий смешения от температуры и состава раствора можно рекомендовать для термодинамических расчетов многокомпонентных металлических растворов.

Список литературы

1. Падерин С. Н., Филиппов В. В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. М.: МИСиС, 2002. 334 с.
2. Sigworth G. K., Elliot J. F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // *Metal Science*. 1974. V. 8. P. 298—310.
3. Gilby S. W., St. Pierre G. R. Equilibrium vapor composition and activities of components for Fe—Cr—Ni alloys at 1600 °C // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1969. V. 245. P. 1749—1758.
4. Cordier J. A., Chipman J. Activity of sulphur in liquid Fe—Ni alloys // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1955. V. 202. P. 905—907.
5. Sharo Ban-Ya, Chipman J. Sulfur in liquid iron alloys // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1968. V. 242. P. 940—946; 1969. V. 245. P. 133—143.
6. Dondelinger J. G., Kay A. R., McLean A. The effect of chromium on the activity coefficient of sulfur in liquid Fe—Cr—S alloys // *Metallurgical Transactions*. 1971. V. 2. P. 3203—3208.
7. Maruyama N., Shiro Ban-Ya. Measurement of activities in liquid Fe—Ni, Fe—Co and Ni—Co alloys by a transportation method // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1978. V. 42. P. 992—999.
8. Chipman J., Fulton J. C., Gokcen J. R., Caskey G. R. Activity of silicon in liquid Fe—Si and Fe—C—Si alloys // *Acta Metallurgica*. 1954. V. 2. P. 439—450.
9. Smith G., Taylor J. Activity of silicon in liquid iron solution // *Journal of the Iron and Steel Institute, London*. 1964. V. 202. P. 577—580.
10. Turkdogan E. T., Grieveson P., Beisler J. F. Kinetic and equilibrium considerations for silicon reaction between silicate melts and graphite-saturated iron. Part I: Reaction equilibria // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1963. V. 227. P. 1258—1265.
11. Chipman J., Baschwitz R. The activity of silicon in liquid Fe—Si—C alloys // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1963. V. 227. P. 473—478.
12. Schwerdtfeger K., Engell H.-J. Activity measurements in nickel-silicon melts in the temperature range 1480 °C to 1610 °C // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1965. V. 233. P. 1327—1332.
13. Tanaka A. The determination of the activities in Mn—C, Mn—Si, Mn—Si—C_(sat) and Mn—Fe—Si—C_(sat) solution by vapor pressure measurement // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1977. V. 41. P. 601—607.
14. Chipman J., Alfred R. M., Gott L. W., Richard B. S., Duncan M. W., Thomson C. N., Donald L. G., Fulton J. C. The solubility of carbon in molten iron and in iron-silicon and iron-manganese alloys // *Transaction of the A. S. M.* 1952. V. 44. P. 1215—1230.
15. Kitchener J. A., Bockris O. M., Spratt D. A. Solutions in liquid iron // *Transaction of Faraday Society*. 1952. V. 48. P. 608—617.
16. Turkdogan E. T., Hancock R. A., Herlitz S. I., Dentan J. Thermodynamics of carbon dissolved in iron alloys // *Journal of the Iron and Steel Institute, London*. 1956. V. 183. P. 69—72.
17. Eui-Jun Kim, Byung-Don You, Jong-Jin Pa. Thermodynamic of carbon in liquid manganese and ferromanganese alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003. V. 34B. P. 51—59.
18. Reese R. B., Rapp R. A., St. Pierre G. R. The chemical activities of iron and chromium in binary Fe—Cr alloys // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1968. V. 242. P. 1719—1726.
19. Bowlers P. J., Ramstad H. F., Richardson F. D. Activities of silicon in metals and alloys // *Journal of the Iron and Steel Institute, London*. 1964. V. 202. P. 113—121.
20. Судавцова В. С., Баталин Г. И., Бандур В. А. Термодинамические свойства сплавов системы Fe—Mn в жидком состоянии // *Украинский химический журнал*, 1979. Т. 45. № 8. С. 718—721.
21. Ватолин Н. А., Есин О. А. Влияние различных элементов на растворимость углерода в жидком железе // *Журнал общей химии*. 1955. Т. 26. С. 1543—1548.
22. Mori T., Ogasawara T., Hasegawa H., Hatakeyama T., Yamada T. Effect of nickel, phosphorus, sulphur and tin on the solubility of graphite in liquid iron // *Tetsu-to-hagane*. 1960. V. 46. P. 1147—1152.
23. Цемехман Л. Ш., Бурyleв Б. П., Цымбулов Л. Б. Определение термодинамических свойств расплавов бинарной системы никель—железо из измерения растворимости углерода в системе никель—железо—углерод // *Труды X Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" Т. 2 Экспериментальные исследования металлических расплавов*. 2004. С. 109—111.
24. Wriedt H. A., Chipman J. Oxygen in liquid iron-nickel alloys // *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*. 1956. V. 206. P. 1195—1199.

25. Tankins E. S., Gokcen N. A., Belton G. R. The activity and solubility of oxygen in liquid iron, nickel and cobalt // Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 1964. V. 230. P. 820—827.
26. Pargeter J. K. The effect of additions of manganese, vanadium and chromium on the activity of oxygen in molten iron // Canadian Metallurgical Quarterly. 1967. V. 6. N 1. P. 21—37.
27. Fruehan R. J., Martonik L. J., Turkdogan E. T. Development of a galvanic cell for the determination of oxygen in liquid steel // Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 1969. V. 245. P. 1501—1509.
28. Turkdogan E. T. Chromium-oxygen equilibrium // Journal of the Iron and Steel Institute, London. 1954. V. 178. P. 278—283.
29. Kemori N., Katayama I., Kozuka Z. Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel // Journal Chemical Thermodynamics. 1981. V. 13. P. 313—325.
30. Шевцов В. Е., Бровков В. А., Лехтмец В. Л. Термодинамика растворов кислорода в Fe—Si расплавах // Известия вузов. Черная металлургия. 1977. № 11. С. 42—45.
31. Fischer W. A., Janke D. The activity of oxygen in pure iron melts and melts containing manganese, titanium or boron // Archiv fur das Eisenhüttenwesen. 1971. V. 42. P. 691—694.
32. Ishii F., Fuwa T. Activity of sulphur in liquid iron alloys // Tetsu-to-hagane, v. 67, 1981. V. 6. P. 746—754.
33. Wang C., Hiram J., Nagasaka T., Shiro Ban-Ya. Phase equilibria of liquid Fe—S—C ternary system // ISIJ International. 1991. V. 31. N 11. P. 1292—1299.
34. Larry Kaufman. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems // CALPHAD. 1978. V. 2. N 2. P. 117—146.
35. Steelmaking data source book, revised edition by the Japan Society for the Promotion of Science the 19th Committee on Steelmaking: Gordon and Breach Science Publishers, 1988. P. 292.
36. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
37. Taylor L., Chipman J. // Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 1943. V. 154. P. 228.
38. Kaufman L., Nesor H. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt // Z. Metallkunde. 1973. V. 64, N 4. P. 249—257.

УДК 669.187.56

Повышение эффективности электрошлакового процесса и улучшение качества металла вращением расходуемого электрода. Часть II*

В. И. Чуманов, И. В. Чуманов

Южно-Уральский государственный университет, филиал г. Златоуст

Вновь создаваемые промышленные процессы и технологические режимы предусматривают усиление комплекса тепловых, механических, химических и других воздействий на металлургический и шлаковый расплав. Новые решения этих вопросов могут быть получены при реализации электрошлакового процесса с вращением расходуемого электрода вокруг собственной оси.

Комплексно изучено воздействия центробежных сил при электрошлаковом переплаве расходуемых электродов из стали 12Х13, 11Х18М, 3Х15 и 13Х11Н2МФ на процессы плавления, транспортировки, кристаллизации металла, удаления неметаллических включений и выявлены параметры, позволяющие повысить технико-экономические показатели переплава и качество получаемого металла.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав, электрод, скорость вращения, торец, капля, металл, шлак, кристаллизация, ванна, макроструктура, неметаллические включения.

С целью исследования влияния вращения расходуемого электрода на электрошлаковый переплав были сконструированы

и изготовлены устройства для полупромышленной установки А-550 и промышленной печи ОКБ-905, позволяющие осуществлять вращение переплавляемого электрода в процессе переплава [1]. При проектировании была решена задача подведения тока значительной

*Работа проведена по научной программе Федерального агентства по образованию "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)".

величины к вращающемуся расходуемому электроду и обеспечения надежного крепления его в установке вращения, а также разработаны элементы автоматизации выбора и задания необходимой скорости вращения электрода по ходу плавки [2].

Изучение влияния вращения расходуемого электрода на электрошлаковый процесс и качество получаемого металла проводили путем переплава электродов стали марок 12Х13, 12Х2Н4А, 12Х18Н10Т, 40Х и др. в кристаллизатор диам. 150 мм под флюсами АНФ-6, АН-291 при различной скорости вращения. Исследовали влияние скорости вращения на производительность процесса, макроструктуру литого металла, микроструктуру, удаление неметаллических включений и распределение химических элементов в слитке.

Вращение расходуемого электрода без увеличения подводимой мощности на шлаковую ванну приводит к значительному увеличению скорости переплава (рис. 1).

Наличие экстремумов на кривых обусловлено, с одной стороны, более интенсивным подводом тепла к оплавляемой поверхности, т. е. созданием сильного вертикального потока шлака к электроду, который увеличивает количество тепла, подводимого к его торцу, и принудительным отрывом капель металла под воздействием центробежных сил, с другой — отходом жидкого шлака к стенкам кристаллизатора при больших значениях скорости вращения, оголением боковой поверхности электрода и, следовательно, уменьшением тепловой эффективности процесса, а также образованием вогнутости на торце электрода, затрудняющей сход капель металла.

Специальные эксперименты, проведенные методом замораживания, для определения размера капель, отрывающихся от торца вращающегося расходуемого электрода, и места их отрыва показали, что масса капель составляет 3—4 г (в 1,5—2 раза меньше, чем при обычном способе переплава). Капли электродного металла при значении скорости вращения, соответствующей максимальной скорости плавления, образуются по периферии торца электрода (рис. 2). По данным экспериментов по фиксации ванны жидкого металла

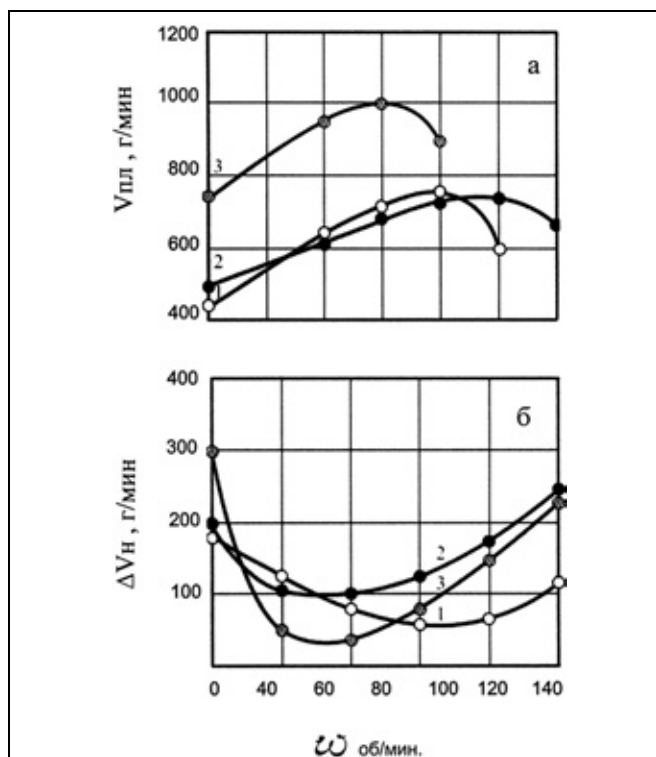


Рис. 1. Влияние скорости вращения электрода на скорость его плавления (а) и разность наплавления верха и низа слитка (б):

1 — ЭП под флюсом АНФ-6, $I = 1,8$ кА $U = 32$ В;
2 — ЭШП под флюсом АНФ-6, $I = 2,3$ кА $U = 32$ В;
3 — ЭШП под флюсом АН-291, $I = 1,4$ кА $U = 41$ В

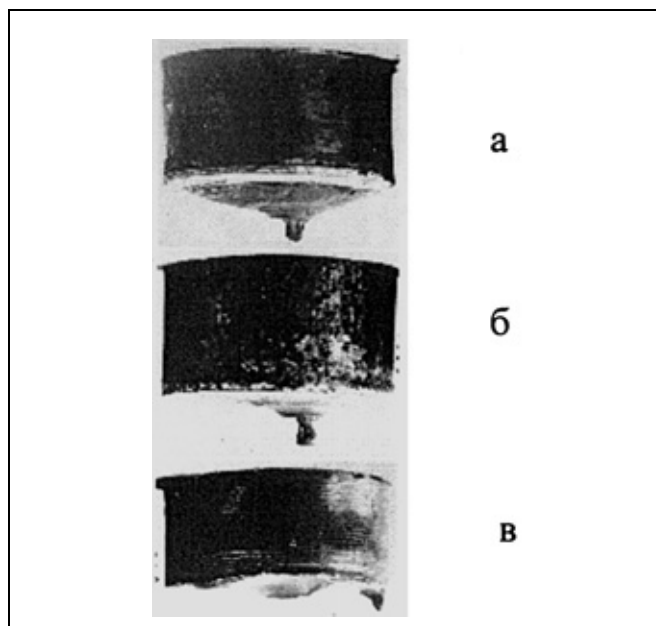


Рис. 2. Виды торца и каплеобразование при ЭШП при вращении электрода с различной скоростью:

а — $w = 0$ об/мин (принятая схема переплава); б — $w = 60$ об/мин; в — $w = 100$ об/мин

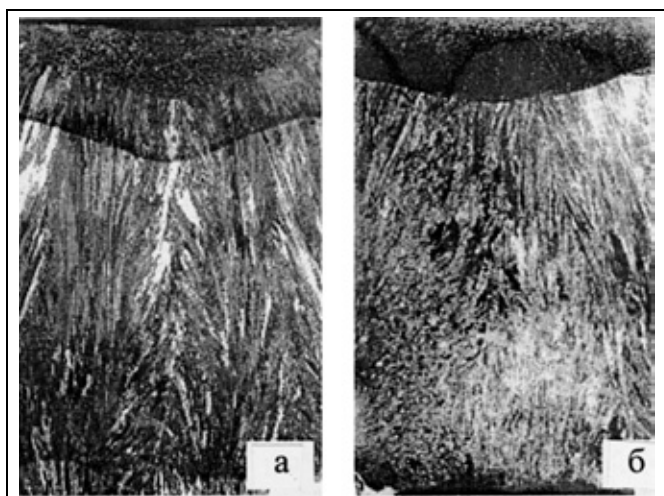


Рис. 3. Форма ванны жидкого металла при переплаве стали 20X13 методом ЭШП методом ЭШП без вращения (а) и с вращением (80 об/мин) электрода (б)

сернистым железом, при переплаве вращающегося электрода глубина металлической ванны меньше, чем для электрода, имеющего только вертикальное перемещение, т. е. без вращения. Так, при переплаве по принятой технологии глубина ванны составила 30—35 мм, а в случае переплава с вращением электрода — 15—17 мм (рис. 3).

Так как кристаллы при затвердевании растут перпендикулярно поверхности раздела жидкой металлической ванны с затвердевшим слитком, изменение формы ванны влияет на

конфигурацию фронта кристаллизации. Если в слитках, полученных при переплаве не вращающегося электрода, наблюдается зона транскристаллов протяженностью до 100 мм с углом наклона 70—85 град. и осевая зона более мелких кристаллов с углом наклона 45—60 град., то макроструктура слитков, выплавляемых с вращением расходуемого электрода, характеризуется одной зоной транскристаллов по всему телу слитка, растущих параллельно его оси или под углом 85 град. (рис. 4). Объясняется, очевидно, это тем, что продвижение фронта кристаллизации сводится к наращиванию главных осей дендритов. Об этом, в частности, свидетельствует их сильно вытянутая форма и слабое развитие осей второго и последующих порядков.

Электрошлаковый переплав вращающегося электрода приводит к некоторому увеличению угара легирующих элементов, но обеспечивает получение плотных слитков с большой равномерностью по химическому составу и без макродефектов при значительном увеличении скорости переплава.

Качество металла во многом определяется и его микростроением. Установлено, что с увеличением скорости вращения электрода величина микронапряжений на периферии слитка уменьшается, а в центре несколько возрастает. В результате уровень микронапряжений по сечению

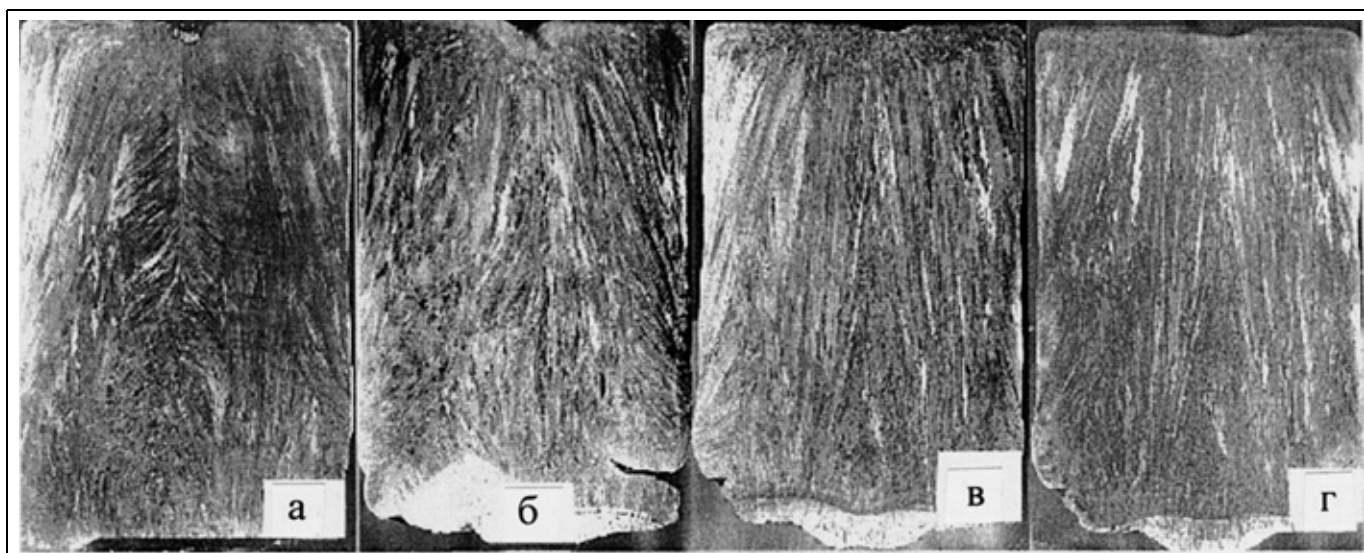


Рис. 4. Макроструктура слитков стали 20X13, выплавленной методом ЭШП на полупромышленной установке А-550 без вращения электрода (а) и с вращением электрода с различной скоростью, об/мин:

б — 60; в — 100; г — 120

Технологические параметры электрошлакового переплава на печи ОКБ-905

Марка стали	Скорость вращения, об/мин	Длительность плавки, мин	Расход электроэнергии, кВт · ч/т	Рабочий ток, кА	Скорость наплавления слитка, кг/мин	Масса слитка, кг
11X18M	0	195	2000	10,5	4,7	920
11X18M	35	150	1500	10,5	6,5	980
ЭИ961	0	220	1680	9,0	4,8	1050
ЭИ961	30	190	1320	9,0	5,2	990
ЭИ961	0	130	1230	10,0	5,7	740
ЭИ961	40	120	970	10,0	6,5	780
ЭИ961 [*]	40	110	975	10,0	6,7	740
ШХ15	0	175	1800	10,0	5,0	880
ШХ15	40	125	1200	10,0	7,2	900

^{*} Плавка с массой флюса 48 кг.

слитка выравнивается. Превращение фронта кристаллизации в плоскость уменьшает градиент температуры по сечению и, по-видимому, приводит к выравниванию микронапряжений. Такая же динамика имеет место и с изменением микротвердости металла [3].

Положительные результаты, полученные на установке А-550, позволили следующий этап исследования провести на промышленной печи ОКБ-905. Переплаву подвергли сталь трех марок: 11X18M, ШХ15 и 13X11H2MФ (ЭИ961). Такой марочный состав обусловлен следующими обстоятельствами: первые две марки контролируются на содержание неметаллических включений, поэтому можно установить влияние вращения расходуемого электрода на их содержание в получаемом слитке.

При макроанализе стали ЭИ961 четко выявляется литая кристаллическая структура слитка, что позволяет определить глубину ванны и, следовательно, направление роста дендритов. Электрошлаковый переplав проводили в кристаллизатор диам. 390 мм под флюсом АНФ-6 в количестве 55 кг. Технологические параметры переplава представлены в таблице.

Контроль качества металла проводили в объеме требований технических условий и стандартов. Дополнительно в пробах, отобранных от заготовки кв. 90...100 мм штанг, соответствующих середине и верху электрошлаковых слитков, определили химический состав, макроструктуру, загрязненность неметаллическими включениями, содержание газов и механические свойства. Для выявления влияния вращения расходуемого электрода на

литую структуру из слитков стали 11X18M и ЭИ961 вырезали продольные макротемплеты.

Вращение расходуемого электрода существенно повлияло на технологические и экономические показатели процесса. В ряде случаев скорость наплавления слитка при переplаве стали ШХ15 по опытной технологии увеличилась на 40 %, расход электроэнергии снизился на 25 %, для стали ЭИ961 — на 30 и 30 %, а для стали 11X18M — на 38 и 30 % соответственно.

Как отмечалось ранее, вращение расходуемого электрода позволяет вести электрошлаковый переplав при меньшем количестве флюса. Это становится возможным при отсутствии конуса оплавления у вращающегося расходуемого электрода. При этом можно выдерживать необходимый межэлектродный промежуток при меньшей высоте шлаковой ванны. Уменьшение высоты шлаковой ванны ведет к еще большему увеличению производительности процесса при прочих равных условиях, что подтверждается данными проведенных плавов (плавка с расходом флюса 48 кг, таблица).

Влияние вращения расходуемого электрода на качество макроструктуры полученных слитков хорошо выявляется на продольных макротемплетах (рис. 5). Макроструктура всех слитков стали 11X18M и ЭИ961 плотная, без макродефектов.

Анализ механических свойств стали ЭИ961 в заготовке кв. 115 мм по высоте электрошлаковых слитков, выплавленных с вращением и без вращения расходуемых электродов, удов-

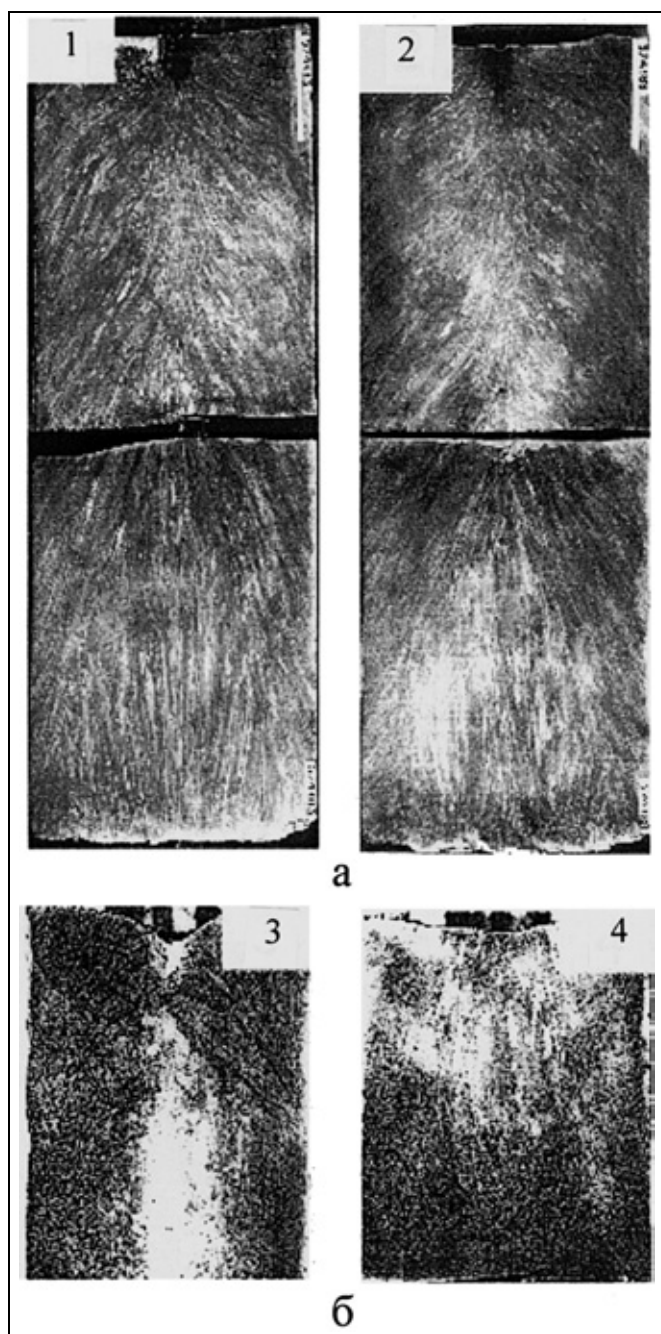


Рис. 5. Макроструктура слитков стали ЭИ961 (а) и 11Х18М (б), выплавленной методом ЭШП на промышленной печи ОКБ-950:

1 — $w = 0$ об/мин (принятая схема переплава); 2 — $w = 40$ об/мин; 3 — $w = 0$ об/мин; 4 — $w = 35$ об/мин

летворяет требованиям ТУ14-1-1089—74. Отмечается высокая изотропия механических свойств на плавках с вращением расходуемого электрода как на продольных, так и поперечных образцах. Заметных изменений химического состава металла и содержания газов по-

сле ЭШП по действующей и опытной технологии переплава стали 11Х18М, ШХ15, ЭИ961 не наблюдали.

Важным при анализе качества металлопродукции являются количество, размер, распределение и вид неметаллических включений. Наиболее полно определить такие характеристики можно, используя стереологические методы, позволяющие по следам на плоскости шлифа восстановить пространственную структуру исследуемой фазы, а именно методом Шайля—Шварца—Салтыкова.

Построенные частотные диаграммы для распределения неметаллических включений по размерам показывают, что в металле, выплавленном без вращения электрода, основное количество неметаллических включений представлено первой размерной группой

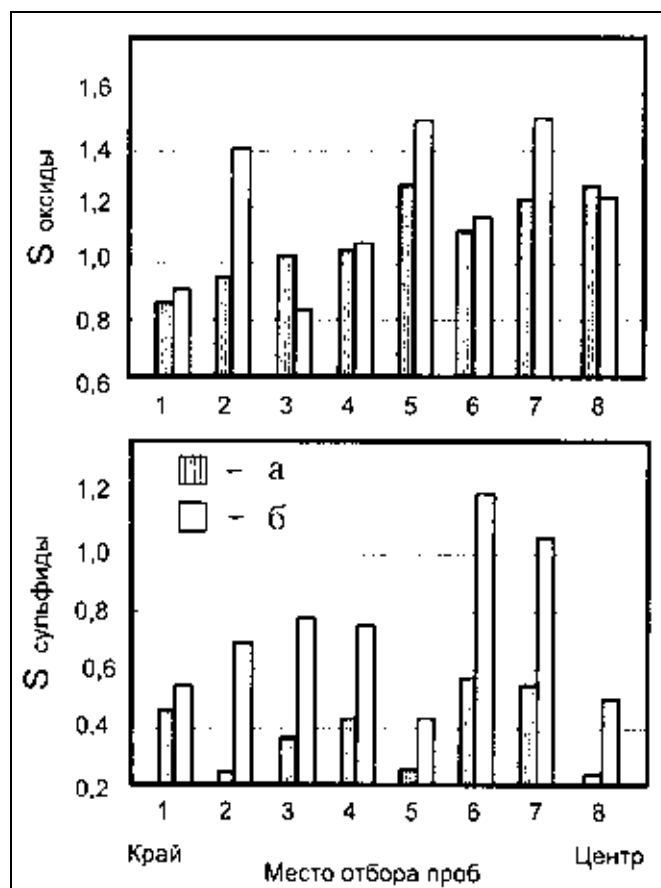


Рис. 6. Распределение оксидных и сульфидных включений в стали 11Х18М по сечению слитка, полученного с вращением (а) и без вращения (б) электрода:

S оксиды — площадь вкл. на 1 мм^2 шлифа $\cdot 10^3 \text{ мм}^2$

S сульфиды — площадь вкл. на 1 мм^2 шлифа $\cdot 10^4 \text{ мм}^2$

(до $1,8 \cdot 10^{-3}$ мм). При вращении электрода этот максимум смещается к включениям второй группы ($1,8 \cdot 10^{-3}$ мм — $3,6 \cdot 10^{-3}$ мм), т. е. происходит более интенсивное удаление мелких неметаллических включений, что крайне проблематично при принятой схеме переплава. Алогичная тенденция наблюдается и при использовании вращения расходуемого электрода при электрошлаковом переплаве на постоянном источнике тока [4].

Оптимальная скорость вращения, при которой происходит наибольшее удаление неметаллических включений, составила 80 об/мин, что соответствует максимальной скорости переплава (рис. 1) и удовлетворительно согласуется с оптимальной скоростью вращения, определенной по аналитическим выражениям. Дальнейшее увеличение скорости вращения электрода до 100 об/мин и 120 об/мин привело не к снижению, а к повышению концентрации неметаллических включений. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что торец электрода при скорости вращения более 100 об/мин при данных технологических параметрах перестает быть плоским и появляется тенденция к образованию обратной конусности. Толщина пленки металла и размер капель увеличиваются, и это приводит к снижению степени рафинирования металла.

Оценка неметаллических включений в стали 11Х18М показала, что в опытном металле особенно ярко выявляется снижение количества сульфидных включений, а также наблюдается более равномерное их распределение по сечению слитка (рис. 6).

Рассмотренные особенности электрошлакового переплава с вращением расходуемого электрода или электродов, разработка теоретических положений позволяют определить новые эффективные направления его использования:

- автоматизация процессов плавания;
- переплав электродов на постоянном токе;
- получение отливок переменного сечения и полых заготовок;
- использование многокомпонентных флюсов;
- управление карбидной неоднородностью.

Список литературы

1. Чуманов В. И. Разработка технологии ЭШП с вращением расходуемого электрода с целью повышения производительности процесса и улучшения качества металла: Реф. дис. канд. техн. наук. Новокузнецк, 1984. 146 с.
2. Пат. № 2090636 РФ. Устройство регулирования скорости плавания расходуемого электрода при электрошлаковом переплаве / В. И. Чуманов, В. Е. Рошин, И. В. Чуманов и др. 1997. Бюл. № 26.
3. Чуманов И. В. Повышение тепловой эффективности электрошлакового переплава и качества металла путем воздействия на процессы плавания, транспортировки и кристаллизации вращением расходуемого электрода: Реф. дис. док. техн. наук. Челябинск, ЮУрГУ, 2002. 345 с.
4. Пятыйгин Д. А., Чуманов И. В. Удаление неметаллических включений при ЭШП на постоянном токе // Изв. вузов. Черная металлургия. 2006. № 7. С. 25—26.

Читайте в ближайшем номере

Э. Ю. Колпишон, А. Н. Мальгинов, А. Н. Ромашкин, В. А. Дурынин, С. Ю. Афанасьев, Е. В. Шитов, Л. Т. Афанасьева, Ю. М. Батов. Неметаллические включения в хромистой стали для энергетического машиностроения

И. В. Чуманов, В. И. Чуманов. Нетрадиционное получение композиционных слоистых заготовок для режущего инструмента методом ЭШП

И. Ю. Зинуров, С. Е. Малков, С. Г. Овчинников, В. З. Фельдман, А. М. Шумаков. Технологические устройства для внепечной обработки стали в агрегате ковш-печь

Актуальные проблемы предварительного подогрева металлолома в электросталеплавильном производстве

В. Т. Райле

Сименс-ФАИ, Вильштетт-Легельсхурст, Германия

Предварительный подогрев металлолома связан с технологией работы ДСП и обработки отходящих газов.

На примере шахтного подогревателя ставится задача определения актуальных проблем процесса предварительного подогрева лома и пути возможного их решения.

Ключевые слова: производств стали, металлолом, шахтный подогреватель, энергоресурсы, экология.

Актуальные проблемы предварительного подогрева металлолома прежде всего связаны с требованиями современных экологических норм, которые предъявляются на данном этапе к электросталеплавильному производству. Для выяснения других проблем предварительного подогрева металлолома следует рассмотреть всю технологическую цепь современного электросталеплавильного производства от агрегата плавки до конечных агрегатов очистки отходящих газов.

Требования к электросталеплавильным агрегатам по нормам выделения вредных веществ. Принятые в 80-х годах прошлого и в 2000-х годах нашего столетия во всех странах экологические нормы и требования по ограничению выделения вредных веществ в окружающую среду поставили новые жесткие требования, связанные с организацией проведения подогрева металлолома. Нормы выделения вредных веществ сталеплавильного производства в настоящее время приравнены к нормам установок сжигания мусора и отходов. Следует отметить, что отрасль сжигания мусора и отходов имеет гораздо больший опыт в работе по ограничению выделения вредных веществ в окружающую среду, чем сталеплавильное производство. Данные задачи в этой отрасли

были поставлены общественностью и государственными административными органами гораздо раньше, чем в сталеплавильном производстве, где процессы выделения вредных веществ (и соблюдения экологических норм), которые происходят во время сложных электросталеплавильных процессов, являются побочными. Таким образом, сталеплавильное производство при рассмотрении таких аспектов, как рентабельное производство стали и соблюдение экологических норм, является сочетанием одновременно протекающих и различных по своей природе процессов. Технологические и технические предпосылки установок сжигания мусора и отходов в отношении соблюдения выделения вредных веществ в окружающую среду гораздо стабильнее, чем в электрометаллургическом производстве. В таблице представлены предельные значения выделения вредных веществ отходящих газов, которые соответствуют европейским нормам, и наилучшие достигнутые результаты (BAT — Best Available Techniques Reference Documents) в агломерационном и сталеплавильном производствах. Показано, что фактическое содержание диоксинов и фуранов в отходящих газах превышает установленные нормы.

Процессы, происходящие в столбе металлолома шахтного подогревателя. Проходя через столб шихты, газы в электросталеплавильных агрегатах наряду с падением температуры также изменяют химический состав, что является результатом неполного сгорания органических примесей в металлоломе в условиях недостатка кислорода [2, 3]. Исследования со стороны металлургических предприятий показали, что вредные вещества такие, как диоксины и фураны, также выделяются при пе-

Нормы выделения вредных веществ согласно требованиям "ТА-воздух", принятые в 1986 и 2002 годах, и ВАТ в сталеплавильном производстве [1]

Вещество	"ТА-воздух 1986" мг/(ст.м ³)	"ТА-воздух 2002"	
		мг/ (ст.м ³)	г/ч
Пыль, общее значение	20	5	—
Оксиды серы (SO ₂ и SO ₃)	500	350	1800
Оксиды азота (NO _x)	500	350	1800
Оксид углерода (CO)	Минимизация	Минимизация	—
Летучие углеводороды (VOC)	20	20	100
Диоксиды и фураны (PCDD/F)	Минимизация	[нг I-TEQ/ м ³] 0,1	[нг I-TEQ/ м ³] 0,25
ВАТ (наилучшие достигнутые результаты) (PCDD/F): агломерационные установки		0,4	
Сталеплавильное производство		0,1—0,5	

реплавке оборотного металлолома, который не содержит органических примесей [4]. Синтез вредных веществ происходит при наличии органических составляющих, которые попадают в ванну печи вместе с легирующими элементами. Во время предварительного подогрева металлолома, в котором содержатся органические и неорганические примеси, происходят следующие процессы (рис. 1):

полное термическое сгорание органических веществ в высокотемпературной зоне подогрева металлолома;

образование ароматических углеводородов при неполном сгорании органических веществ (в литературе используется сокращенное название VOC);

образование диоксинов и фуранов

при частичном сгорании и тлении органических веществ (в литературе используются сокращения PCDD и PCDF);

образование CO, CO₂, NO_x, SO₂ и других побочных газов в низко- и высокотемпературных зонах металлолома при наличии элементов, которые образуют данные соединения.

В одной тонне обычного бытового металлолома содержится от 5 до 25 кг пластмасс, масел, полихлорвиниловых материалов и других органических соединений [5]. После предварительного извлечения цветных металлов в автомобильном металлоломе содержится от 10 до 20 % примесей органического характера [6]. При температуре выше 850 °С происходит полное сгорание углеводородных соединений в нижней высокотемпературной зоне металлической шихты. При сгорании происходит расщепление богатых энергией углеводородных соединений до более низкого энергетического состояния оксидов углерода и оксидов водорода. Часть "химических" энергий выделяется в виде тепла. При полном сгорании конечным продуктом являются диоксид углерода и вода. Для ведения процесса плавки и предотвращения образования вредных веществ в металлической шихте данное состояние является оптимальным.

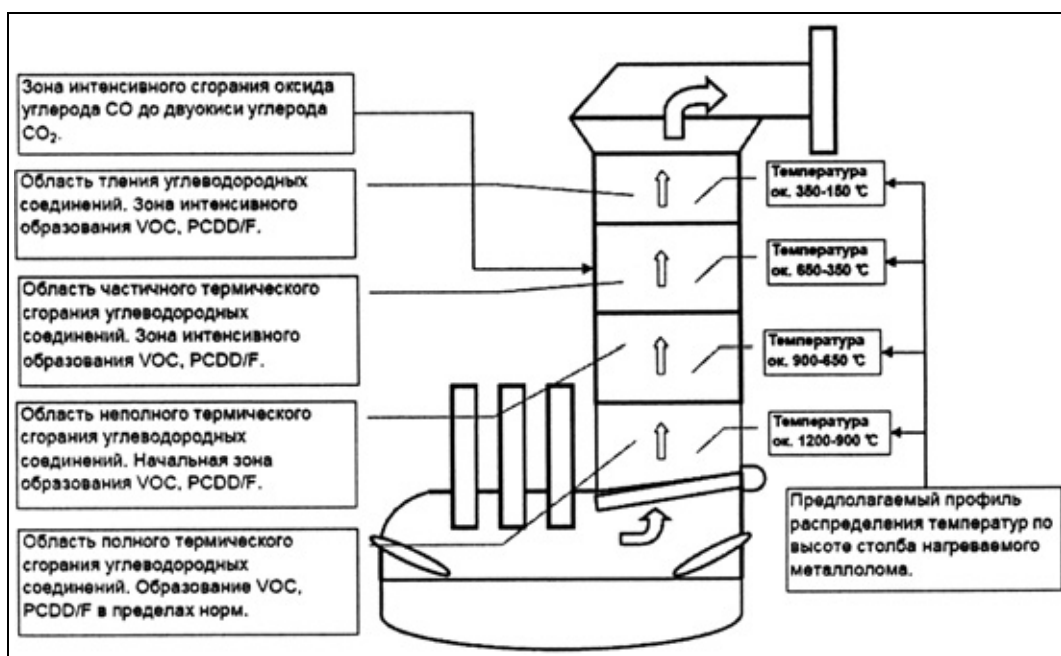


Рис. 1. Предполагаемые области температуры и зоны выделения вредных веществ по высоте столба нагреваемого металлолома в шахтном подогревателе

В условиях недостатка кислорода происходит неполное сгорание углеводородов и их промежуточных продуктов, в результате чего происходит их выброс. При недостатке кислорода через рекомбинацию (моляризацию) происходит образование длинных цепей ароматических углеводородов (VOC), предшественников диоксинов/фуранов, а также сажи. При образовании и выделении летучих углеводородов соотношение кислорода к горючим веществам (углеводородам) является определяющим. При температуре ниже 750 °С во время предварительного подогрева металлолома происходит образование практически всех "представителей" ароматических углеводородов по всей высоте столба шихты. Основными представителями групп ароматических углеводородов, которые образуются во время подогрева металлолома, являются [7]: бензолы, пиридин, триацин, метиловые бензолы, полициклические летучие углеводороды (сокращенно ПАХ), хлорированные углеводороды.

Образование диоксинов и фуранов происходит в результате неполного сгорания органических веществ при наличии атомов хлора и недостатке кислорода, особенно при подогреве металлолома, в котором имеются различные краски, пластмассы, изолированные кабели и т. д. При подогреве металлолома образуются диоксины/фураны [8]:

при неполном сгорании углеводородов при температуре 200—800 °С (наиболее интенсивно при 300—600 °С) при наличии соединений хлора и брома. На рис. 1 показаны зоны образования диоксинов/фуранов в столбе подогреваемого металлолома;

при неполном сжигании отходящих газов наблюдается процесс обратного восстановления диоксинов/фуранов, так называемый процесс "новосинтеза".

Относительно образования CO, CO₂, NO_x, SO₂ и других побочных газов в различных температурных зонах подогреваемого металлолома можно отметить следующее. Согласно закону равновесного состояния образование CO и CO₂ в столбе металлолома происходит при прохождении диоксида углерода через

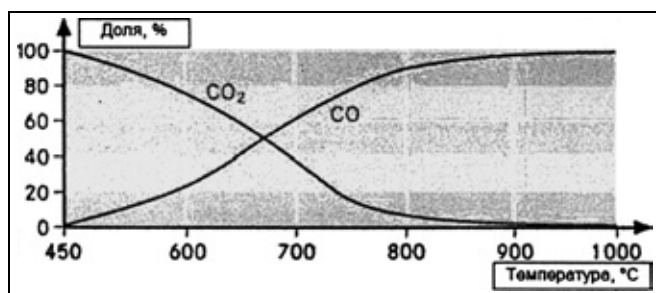
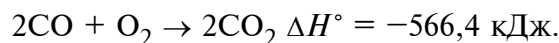


Рис. 2. Содержание CO и CO₂ в равновесном состоянии при нормальном давлении

среду раскаленного углерода; оно зависит от температуры (рис. 2) и давления [9]:



Равновесие CO и CO₂ устанавливается при температуре около 700 °С. При низкой температуре (450 °С) преобладает CO₂, при высокой (1000 °С) — CO. Так же, как и у водяного пара, в газовой среде при высокой температуре происходит диссоциация диоксида углерода CO₂. Экзотермическая реакция окисления CO до CO₂ происходит в обоих направлениях



Оксиды термического азота NO_x (NO и NO₂) образуются только в высокотемпературной зоне подогрева металлолома, где температура > 1200 °С. Такая температура возникает кратковременно в нижней части подогреваемого скрапа.

Образование диоксида серы SO₂ происходит в результате сгорания серосодержащих материалов в металлоломе при температуре около 1000 °С



При подогреве металлолома образуются также другие химические соединения, например HCl, H₂, CH₄ и т. д., содержание которых значительно зависит от содержания примесей (засоренности) в металлоломе. Систематический охват и их классификация пока не представляется возможным.

Современная технология физической обработки отходящих газов шахтной печи. Начиная с середины 90-х годов прошлого столетия после введения в практику технологии шахт-

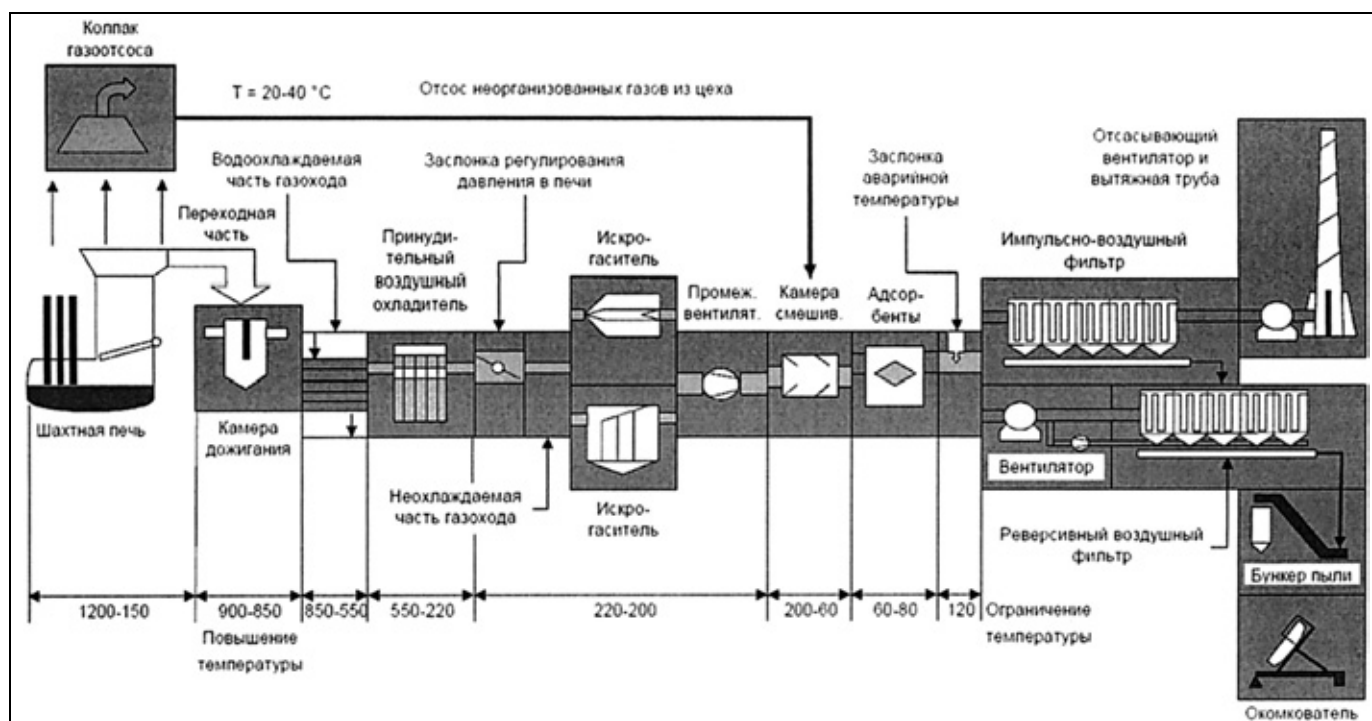


Рис. 3. Современная технологическая схема компоновки модулей системы газоочистки шахтной печи

ных печей были проведены широкомасштабные работы по соблюдению и выдерживанию норм выделения вредных веществ (таблица). Соответствующие измерения и анализы проводили на обычных ДСП и шахтных печах ряда европейских заводов. В результате был разработан технологический процесс, позволяющий выдерживать нормы по выделению вредных веществ в окружающую среду. На рис. 3 показана схема оптимального технологического процесса обработки отходящих газов шахтной печи, где все функции газоочистки представлены на примере отдельных модулей [1].

При правильном расчете и оптимальном ведении процесса данная технологическая линия неоднократно подтверждалась на ряде металлургических предприятий. Однако и при данной компоновке системы газоочистки достижение норм выделения вредных веществ представляет очень сложную технологическую задачу. Простой набор и установка дорогостоящего оборудования (см. рис. 3) далеко не всегда решает задачу соблюдения норм выделения вредных веществ в окружающую среду. Дан-

ные проблемы вызваны рядом особенностей электрометаллургических процессов.

На современных электрометаллургических агрегатах поток отсасываемых газов сильно изменяется по ходу плавки как по составу, так и по объему, особенно на высокопроизводительных агрегатах с применением газокислородных горелок и продувки ванны кислородом. Для снижения возможности выброса неорганизованных газов и для оптимального энергетического режима работы шахтных печей разрежение под сводом печи должно быть в пределах 7—15 Па. В результате этого поток отходящих газов за период плавки изменяется от 40 до 600 м³/(т·ч), т. е. отличается на целый порядок [10]. Данное изменение потока во время переходных фаз резко ухудшает смешивание потоков газов системы газоочистки, работу камеры дожига, эффективность поглощения диоксинов/фуранов установкой вдувания адсорбирующих элементов и затрудняет управление всей системой газоочистки.

Еще более важным фактором всего технологического процесса подогрева металлолома является температурный режим на выходе шахтного подогревателя. Температура в шахт-

ном подогревателе меняется в пределах от 1200 до 150 °С. Такое изменение температуры ставит всю систему газоочистки в экстремальные положения. Технологическая линия очистки отходящих газов (см. рис. 3) работает оптимально при 850 °С на выходе из шахтного подогревателя. Данная температура является расчетной для всех модулей системы газоочистки. При отклонении от данной температуры в сторону понижения (камера дожигания не способна резко повысить температуру до 850 °С) водоохлаждаемая часть газохода уменьшает температуру газов ниже 550 °С до их входа в принудительный воздушный охладитель. Это изменение температуры приводит к повышенному процессу "новосинтеза", восстановления диоксинов/фуранов. При температуре более 850 °С, когда в шахтном подогревателе отсутствует шихта, модули газоочистки не справляются с пиками температуры. Температура на входе фильтра возрастает, в результате чего ухудшается адсорбция диоксинов/фуранов и возникает опасность прогара фильтровальных рукавов [1].

Находящаяся в отходящих газах металлическая пыль является катализатором при образовании диоксинов/фуранов во время процесса "новосинтеза". Основным элементом в этой пыли являются Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} [1].

Предварительный подогрев металлолома в шахтной печи способствует повышению производительности агрегатов и упрощает логистику подогреваемого металлолома. Однако необходимость жесткого соблюдения экологических требований часто сводит к нулю прямой энергетический баланс многих электросталеплавильных установок или заставляет вообще отказаться от предварительного подогрева металлолома.

Заключение

Представленная технологическая линия очистки газов, отходящих из шахтной печи, устраняет негативные последствия процесса предварительного подогрева лома. Во избежание образования вредных веществ, таких как

летучие углеводороды (VOC), диоксины, фураны и др., следует стабилизировать следующие процессы в шахтных электросталеплавильных агрегатах:

температурный режим на выходе из шахтного подогревателя не должен допускать отклонения, которые имеются в настоящее время; температура на выходе не должна быть ниже 450 °С и не должна превышать 900 °С;

объем потока отсасываемых газов следует по возможности стабилизировать в течение плавки и конструктивно более равномерно распределить по всему сечению столба подогреваемого металлолома;

в составе шихты металлолома следует избегать наличия катализаторов, которые способствуют процессу образования диоксинов и фуранов.

Список литературы

1. **Friedacher A.** Untersuchungen zur Reduktion der Dioxin/Furan Emissionen in Abgasen von Elektrolichtbogenöfen. Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. Dissertation. Montanuniversität Leoben, 11. Februar 2004. S. 29, 166, 154—160, 12, 127—128.
2. **Friedacher A., Kepplinger W.** Abgasreinigung für EAF. MUL — Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes. Österreich, Montanuniversität Leoben, 2000. S. 1—6.
3. **Lehner J., Friedacher A., Gould L., Fingerhut W.** Low-Cost Solution for the Removal of Dioxin from EAF Offgas. Leoben University of Mining and Metallurgy Leoben/Austria. Nota Technical. S. 67—70.
4. **Weiss D.** Minderung der Dioxin- und Furanemissionen bei der Elektrostahlerzeugung. VDI Berichte, Nr. 1298, 1996. S. 287—300.
5. **Fischer H., Ruiu M., Romelot P.** EAF external post combustion: a new concept to destroy organics and remove recyclable dust, Proc. of 6th European electric steelmaking conference, Düsseldorf, 13.15.06. 1999. P. 104.
6. **Heinen K.-H.** Elektrostahl-Erzeugung — Einsatzstoff Stahlschrott, KVA-Verfahren und EVA-Konzept. 4., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Stahl und Eisen, Düsseldorf, 1997. S. 57, 808.
7. **Hoinkis J., Lindner E.** Chemie für Ingenieure — Aromatische Kohlenwasserstoffe. WILEY-VCH. Zwölfte Auflage, 2001. S. 295—303.
8. **Ballschmiter K., Bacher R.** Dioxine; Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxins und Dibenzofurane". ISBN: 3-527-287GH-X. VCH-Weinheim, 1996. S. 3—4, 7, 15, 81, 92—113, 129—133, 277—278.
9. **Hoinkis J., Lindner E.** Chemie für Ingenieure. 5.5 — Homogene und heterogene Gasgleichgewichte. WILEY-VCH. Zwölfte Auflage, 2001. ISBN 3-527-30279-4. S. 157—167, 265—268.
10. **Киселев А. Д., Тулуевский Ю. Н., Зинуров И. Ю.** Повышение эффективности газоудаления дуговых сталеплавильных печей. М.: Металлургия, 1992. С. 11—20.

К 70-летию Владимира Семеновича Чередниченко

9 сентября 2009 г. исполнилось 70 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора В. С. Чередниченко, основателя Сибирской научной школы электротехнологов и автора новых направлений в развитии современной электротехнологической техники.

В 1963 г., после окончания Московского энергетического института, В. С. Чередниченко начал работать в Новосибирском СКБ электротермического оборудования, а в 1970 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию по новому направлению развития электротехнологии — получение чистых и сверхчистых цветных металлов с использованием принципов паровых металлургии. Проведенные фундаментальные исследования позволили ему еще в 70-е годы создать новое электротермическое промышленное оборудование (дистилляционные электропечи), которое до настоящего времени по эффективности не имеет аналогов в мировой практике и широко используется в России, Германии, Боливии, Мексике, Австралии и Казахстане.

Начиная с 1974 г. В. С. Чередниченко более 30 лет возглавлял научную и учебную работу созданной им кафедры Автоматизированных электротехнологических установок Новосибирского электротехнического института (НЭТИ), ныне Новосибирского государственного технологического университета (НГТУ), и отраслевой научно-исследовательской лаборатории электротермической техники. С 2004 г. — главный конструктор Сибирского завода электротермического оборудования (ОАО "Сибэлектротерм").

Проф. В. С. Чередниченко ведет подготовку научных кадров по техническим и физико-математическим



наукам, и его научная школа получила всероссийское и международное признание. Ему принадлежит авторство в создании теории и практики отечественных вакуумных плазменных электропечей, в том числе выполнен цикл работ по исследованию взаимодействия неравновесной плазмы с твердыми телами, что позволило создать обобщенную теорию таких процессов. Полученные научные результаты сформировали принципиально новые взгляды на электротехнологии высокотемпературного ионно-электронного нагрева порошковых материалов и позволили на практике осуществить скоростные технологии нового поколения.

На основе этих исследований было создано оборудование для переплавных технологических процессов, восстановления тугоплавких и высокореакционных металлов (урана, тантала и др.), нагрева порошковых материалов в неравновесной

плазме для рафинирования, сфероидизации, плакирования и получения чешуйчатых порошков, создания интенсивных потоков неравновесной плазмы и паровых потоков веществ для получения конденсационных материалов, слоистых изделий и нанесения покрытий.

В последние годы профессор В. С. Чередниченко активно занимается созданием ресурсосберегающих плазменных технологий и оборудования для получения ферросплавов, переплава отходов и губки титана, а также использования возобновляемого энергетического сырья — твердых бытовых и промышленных отходов. Первые опытно-промышленные установки таких типов уже созданы и эксплуатируются в России и за рубежом.

В. С. Чередниченко является автором свыше 250 научных публикаций, в том числе 6 учебников и учебных пособий, 8 монографий, свыше 100 авторских свидетельств и патентов, а также инициатором и главным редактором издаваемой в настоящее время серии монографий "Современные электротехнологии" (вышли из печати 11 томов), охватывающих основные направления развития электротермической техники.

В. С. Чередниченко — действительный член Академии электротехнических наук Российской Федерации, Международной энергетической Академии, Академии электротехнических наук Чувашии, член редколлегии журнала "Электрометаллургия". Он удостоен звания почетного работника высшего образования, заслуженного профессора НГТУ и награжден медалями "За заслуги в электро-технике" и "За достижения по охране окружающей среды".

Редакционная коллегия журнала, коллеги и ученики сердечно поздравляют Владимира Семеновича с юбилеем и желают ему здоровья, счастья, благополучия, семейных радостей и новых творческих успехов!

К 80-летию Юрия Андреевича Нефедова

30 июля профессору Национальной металлургической академии Украины Юрию Андреевичу Нефедову исполнилось 80 лет. В 1944 г. пятнадцатилетним юношей он ушел на фронт. Его ратный подвиг отмечен медалями "За отвагу" и "За победу в Великой Отечественной войне", а затем орденом "Отечественной войны" I степени. После демобилизации из армии в 1950 г. вся его жизнь была связана с Днепропетровским металлургическим институтом (ныне Национальная металлургическая академия Украины).

С 1950 по 1952 гг., работая лаборантом военной кафедры, он за два года окончил три класса вечерней средней школы и поступил в ДМетИ, специальность "Электрометаллургия стали и ферросплавов". После окончания института с 1957 г. работал на Златоустовском металлургическом заводе мастером сталеплавильного цеха. В 1958 г. был приглашен на работу в институт в качестве младшего научного сотрудника кафедры электрометаллургии, стал за-



тем старшим инженером, старшим научным сотрудником, с 1966 г. заведующим Проблемной лабораторией новых металлургических процессов, одним из создателей которой он является.

В 1985 г. Ю. А. Нефедова назначают проректором института по научной работе, в качестве которого он трудился до 2001 г.

Кандидатскую диссертацию он защитил в 1966 г., докторскую — в 1984 г. С 1986 г. — профессор по специальности "Металлургия черных металлов", с 1991 — академик АИН Украины. В 1996 г. за разра-

ботку и промышленное внедрение отечественной технологии производства коррозионно-стойкой стали методом газокислородного рафинирования отмечен Государственной премией Украины в области науки и техники.

Метод ГКР все более находит мировое признание. В Китае уже работают 6 конвертеров емкостью 60 т и продолжаются новые проектные работы.

Ю. А. Нефедовым опубликовано около 200 научных трудов, он является автором около 70 изобретений и 2 монографий, подготовил 7 кандидатов технических наук.

В настоящее время Юрий Андреевич Нефедов является профессором-консультантом кафедры металлургии цветных металлов и научным руководителем Проблемной лаборатории новых металлургических процессов, проводит работу с аспирантами.

Юрий Андреевич — Заслуженный работник высшей школы Украины, награжден орденом "Знак почета".

Друзья и коллеги по работе сердечно поздравляют Юрия Андреевича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, успехов в любимом деле.

ООО "Наука и технологии"

Журнал реферируется и индексируется в "Russian Scientific News" (RUSSCI)

Учредитель журнала ООО "Наука и технологии".

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати.

Свидетельство о регистрации № 017022 от 9 января 1998 г.

Редактор Дрожилова Н. Б.

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО "Авансед Солюшнз".

Сдано в набор 03.07.2009. Подписано в печать 12.08.2009. Формат 60 × 88 1/8.

Печать цифровая. Усл.-печ. л. 5,88. Уч.-изд. л. 6,27. Тираж 130 экз.

Отпечатано в ООО "Сид".

Напутствие автору

Автор (ы) статьи передает (ют) **исключительное право** издательству ООО «Наука и технологии» на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Гонорар выплачивается только за русскоязычное издание.

1. К публикации в журнале «Электрометаллургия» принимаются статьи, отвечающие профилю журнала. Статья должна быть подписана **всеми авторами**. Все страницы должны быть пронумерованы.

К статье необходимо приложить оформленные: соглашение о передаче авторских прав и акт экспертизы.

2. Изложение материала должно быть ясным, логически выстроенным в следующей последовательности:

- индекс УДК;
- название статьи; инициалы и фамилии авторов; место работы, должность, ученое звание и ученая степень каждого из авторов (полное название организации, город, страна, *e-mail*, телефон);
- краткая аннотация (не более 5—7 строк);
- ключевые слова;
- вводная часть с обоснованием необходимости и изложением цели работы (не более 1 страницы);
- основной текст (методика эксперимента + экспериментальные результаты и их обсуждение);
- выводы, в которых по мере возможности должно быть указано практическое применение результатов;
- список литературы.

Материалы пунктов б, в, г необходимо представить и на английском языке.

3. Рукопись статьи предоставляется в двух экземплярах, напечатанных на лазерном принтере на одной стороне стандартного листа формата А4.

4. Набирать текст необходимо в **MS Word**, используя стандартные шрифты **Times New Roman** (размер 14) и **Symbol**, через **полтора** интервала. Поля со всех сторон 25 мм.

5. Для набора формул следует использовать встроенный редактор формул **Math Equation** или встраиваемый формульный процессор **Math Type**. Формулы в тексте должны быть напечатаны без дополнительных интервалов между строками текста. Нумеруются только те формулы, на которые есть ссылки в тексте.

6. Все используемые буквенные обозначения и аббревиатуры должны быть расшифрованы. Размерность величин должна соответствовать системе СИ.

7. **Один** из экземпляров рукописи размечается. Буквы латинского алфавита в формулах и в тексте размечаются простым карандашом: прописные буквы нужно подчеркнуть двумя чертами снизу; строчные — двумя чертами сверху. Показатели степени, надстрочные знаки и верхние индексы следует описать дугой снизу; нижние — дугой сверху. Математические символы типа $\lim$, $\cos$, $\max$, общепринятые обозначения вида Re , Fe и т. д., число 0, а также русские буквы в индексах необходимо подчеркнуть квадратной скобкой снизу ($\lfloor$). Греческие буквы обводятся красным карандашом. Аргументы функций необходимо брать в скобки или отделять от обозначения функций пробелом.

8. Элементы списка литературы должны содержать фамилии и инициалы авторов, полное название работы. Для книг указывается место издания, издательство, год издания и количество страниц. Для статей — название журнала или сборника, год выпуска, том, номер, номера первой и последней страниц.

9. Подписи к рисункам выполняются на отдельной странице, также включенной в общую нумерацию текста статьи.

10. Графический материал **только в черно-белом изображении** должен быть четким и не требовать перерисовки.

11. Каждый рисунок распечатывается на отдельной странице, внизу которой указываются его порядковый номер, автор и название статьи.

12. Таблицы должны иметь названия, их следует прилагать после статьи каждую на отдельной странице.

13. К статье следует приложить диск с файлами: текста статьи, таблиц, подписей к рисункам и самих рисунков (изображение выполняется в форматах **jpeg** или **tiff** с разрешением не менее **300 dpi**), аннотации статьи на русском языке, аннотации с названием статьи и фамилиями авторов на английском языке, сведений об авторах.

14. В сведениях об авторах следует сообщить: ФИО (полностью); дату рождения (число, месяц, год); домашний адрес с указанием почтового индекса и страны; паспортные данные (серия, номер, кем и когда выдан); ИНН; номер страхового свидетельства Государственного пенсионного страхования; домашний и служебный телефоны (с кодом города); *e-mail*. При отсутствии сведений гонорар не выплачивается.

Плата за публикацию статей с авторов, в том числе с аспирантов, не взимается

Статью направлять в адрес редакции: 105425, г. Москва, Стромынский пер, 4. Журнал «Электрометаллургия».

Уважаемые авторы!

Статья может быть опубликована только при условии, если автор (ы) статьи передает (ют) издательству ООО «Наука и технологии» **исключительное право** на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Для этого просим заполнить приведенную ниже форму и выслать в редакцию журнала вместе со статьей.

Автор(ы) _____

статьи _____

(в дальнейшем Материалы) передает(ют) на 5 лет издательству ООО «Наука и технологии» (в дальнейшем Издательство) — учредителю журнала «Электрометаллургия» (в дальнейшем Журнал), все исключительные права на Материалы, включая права на перевод, воспроизведение, распространение в любой форме по всему миру на русском и английском языках, а также право на выдачу разрешения третьим сторонам использовать материалы в любой форме.

Автор(ы) сохраняет(ют) все права собственника (за исключением прав, переданных издателю).

Автор(ы) гарантирует(ют), что Материалы являются оригинальной работой, представлены на рассмотрение только этому Журналу и ранее не публиковались. Если Материалы были написаны совместно с соавторами, Автор гарантирует, что проинформировал их относительно условий публикации статьи и получил письменное разрешение подписывать от их имени.

Автор: _____

(Фамилия, Имя, Отчество, паспортные данные)

Адрес: _____

Телефон: _____

e-mail: _____

(Подпись автора)

(Дата)