

УДК 669.001.57:669.787

Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко

К ВОПРОСУ О ТОЧНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЧЁРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Аннотация. На основании статистического анализа экспериментальных данных по изучению равновесия в системе Fe-H₂-H₂O установлено, что поведение кислорода в жидком растворе железа подчиняется закону Генри, коэффициент активности кислорода в железе не зависит от концентрации кислорода.

Ключевые слова: кислород, раствор, железо, коэффициент активности кислорода, закон Генри.

Постановка задачи

Для успешного внедрения автоматизации в управление металлургическими процессами при выплавке стали необходимо создать модель (алгоритм расчета), позволяющую предсказывать концентрации отслеживаемых компонентов во всех трех фазах металлургического агрегата и их температуру [1-4]. При этом прогноз должен обладать достаточной инженерной точностью. Как правило, в определении концентраций речь идет о сотых долях процента, а при определении температуры – о погрешности не хуже ± 10 градусов. Одной из основных трудностей построения такого алгоритма является сложность расчетов концентрации компонентов в металле: для части компонентов признается адекватным использование законов предельно разбавленных растворов (например, марганец, кремний и др.), для другой части компонентов металла постулируется неидеальное поведение (углерод, кислород и др.).

Анализ публикаций

В литературе можно встретить утверждение, что кислород в жидком железе образует неидеальный раствор [5-8], и приводится зависимость коэффициента активности кислорода в жидком железе от содержания кислорода в растворе:

$$\lg f_{[O]} = e_o^O \cdot [\%O], \quad (1)$$

© Корзун Е.Л., Пономаренко А.Г., 2010

где $[\%O]$ - концентрация кислорода в растворе железа, % масс.; e_o^o - коэффициент влияния или массовый параметр взаимодействия первого порядка, и уменьшается с увеличением концентрации. Такой вывод был сделан на основании экспериментальных исследований Чипмана с сотрудниками [9, 10]. По данным [9-11] при температуре 1873К:

$$\lg f_{[O]} = -0,2 \cdot [\%O] \quad (2)$$

Большинство экспериментов по изучению поведения кислорода в растворе жидкого железа проводилось в системе железо – водяной пар – водород. Контролировалось соотношение водорода и водяного пара в газовой фазе, давление газовой смеси и содержание кислорода в образце металла, полученного после длительной выдержки в заданной атмосфере. Считается [12], что в равновесие в системе описывается химической реакцией



Константа равновесия реакции (3):

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{f_{[O]} \cdot [\%O]} \quad (4)$$

Перенесем коэффициент активности кислорода в железе в левую часть уравнения (4) и получим слева произведение, которое обозначим как

$$K' = K \cdot f_{[O]} \quad (5)$$

Контролируемые в процессе эксперимента параметры можно представить в виде функции $K' = f\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}, [\%O]\right)$. Если линейная

аппроксимация экспериментальных точек в указанных координатах будет параллельна оси X, то коэффициент активности кислорода будет равен единице и раствор кислорода в железе можно отнести к типу разбавленных. В противном случае, если будет зафиксирован какой-либо угол наклона линейной регрессии экспериментальных точек, то коэффициент активности кислорода не равен единице и раствор кислорода относится к типу реальных. Одним из первых отклонение от идеальности поведения кислорода в растворах железа пытался объяснить Дж. Чипман [9]. В работах [10-13] это утверждение получило своё дальнейшее развитие, за исключением результатов работы [14]. При исследовании равновесных состояний в

системе Fe-CO-CO₂ также были зафиксированы отклонения поведения кислорода от закона Генри [13]. Эксперименты, проведенные позднее на более совершенной технике [15-18], ясности в вопрос о поведении кислорода в расплаве железа не добавили в виду противоречивости полученных результатов, и первичный вывод о не идеальности растворов кислорода в железе остался без изменения.

Целью данной публикации является уточнение вопроса поведения кислорода в растворах железа.

Анализ экспериментальных данных

Результаты работ [10-13, 15-18] представили в виде точек в координатах по оси X – концентрация кислорода в металле [%O], % масс., по оси Y – десятичный логарифм величины модифицированной константы равновесия $\lg K'$. Провели линейный регрессионный анализ групп точек относящихся к отдельно взятой работе и температуре исследования, а также регрессионный анализ точек для одной температуры, осуществленной разными исследователями (обобщённые данные). В качестве регрессионной функции выбрана линейная, так как наличие угол наклона линии функции $\lg K' = f([\%O])$ даёт ответ о значении коэффициента активности отличном от нуля и его зависимости от концентрации кислорода в виде произведения параметра взаимодействия первого порядка на концентрацию кислорода

$$\lg K' = a + b \cdot x = a + e_o^o \cdot [\%O] \quad (6)$$

В процессе регрессионного анализа для каждой выборки из N точек определяли число степеней свободы рассматриваемой выборки S , коэффициент корреляции R , коэффициент детерминации R^2 , стандартные ошибки определения коэффициентов корреляционного уравнения Δa , Δb соответственно, критерии Стьюдента каждого коэффициента регрессии t_a , t_b , критическое значение двустороннего критерия Стьюдента t_t (табличное значение), критерий Фишера F и критическое значение критерия Фишера F_t . Уровень значимости α для всех выборок был принят равным 0,05. Значимость коэффициентов регрессионного уравнения определяли путём сравнения модуля соответствующего критерия Стьюдента с критическим значением двустороннего критерия Стьюдента, определяемого по справочной таблице [19], при соблюдения условия

$$|t_a|, |t_b| > t_t \quad (7)$$

Коэффициенты регрессионного уравнения признаются значимыми. Значимость уравнения регрессии в целом определяли с помощью F-статистики. Если рассчитанный для полученного уравнения регрессии в исследуемой выборке критерий Фишера больше критического значения

$$F > F_t, \quad (8)$$

то уравнение регрессии является значимым на принятом уровне значимости α .

Результаты регрессионного анализа выборок экспериментальных данных представлены в табл. 1.

По итогам анализа можно сделать следующие заключения:

1. Большинство регрессионных линий в выбранных координатах не являются статистически значимыми – из 21 выборки только для 9 выборок уравнение регрессии статистически значимо, в остальных выборках в уравнениях линейной регрессии значимым является только коэффициент «а»;

2. При повышении температуры эксперимента снижается значимость регрессионного уравнения;

3. Более ранние выборки [9-11] отличаются значимостью и высокими коэффициентами детерминации; более поздние эксперименты (после 1960 года) не подтверждают зависимости, найденные в период с 1933 по 1958 годы;

4. При объединении выборок результатов экспериментов различных авторов при одной температуре из 6 регрессионных уравнений только два получаются значимыми (при 1823-1824К и 1893-1894К) остальные – незначимые.

Таким образом, при анализе всего массива экспериментальных данных невозможно однозначно утверждать, что растворы кислорода в железе не подчиняются закону Генри.

При анализе растворимости кислорода в железе необходимо иметь в виду, что обычно используемая константа равновесия (4) представляет собой отношение двух констант, одна из которых описывает газовое равновесие, а вторая – межфазное распределение кислорода (константа Генри). Температурные зависимости этих констант следуют, вообще говоря, разным законам. Это необходимо учитывать при необходимости более точного анализа вопроса о растворимости кислорода в железе.

Таблица 1 – Результаты статистического анализа зависимости $\lg K' = f([\%O])$ для системы Fe-N₂-H₂O

Источн ик данных	N	R ²	Линейная регрессия вида $y=a+b \cdot x$				C	Уровень значимости $\alpha=0,05$			Вывод о значимости уравнения регрессии
			a	Δa	b	Δb		t-тест коэффициента a	t-тест коэффициента b	F-тест уравнения регрессии	
T=1823-1824K											
[12]	18	0,189	0,673	0,0066	-0,2057	0,0924	16	$t_t=2,1199$ $ t_a =101,04$	$ t_b =2,2256$	$F_t(1,16)=4,49$ $F(1,16)=4,953$	значимо
[11]	6	0,941	0,6672	0,0066	-0,5013	0,0557	4	$t_t=2,7764$ $ t_a =100,49$	$ t_b =9,0057$	$F_t(1,4)=7,71$ $F(1,4)=81,103$	значимо
[13]	9	0,005	0,623	0,006	-0,0887	0,0871	7	$t_t=2,3646$ $ t_a =103,98$	$ t_b =1,018$	$F_t(1,7)=5,59$ $F(1,7)=1,0364$	незначимо
[15]	9	0,72	0,6317	0,0034	-0,1613	0,0347	7	$t_t=2,3646$ $ t_a =183,3456$	$ t_b =4,6435$	$F_t(1,7)=5,59$ $F(1,7)=21,562$	значимо
[17]	14	0,008	0,651	0,0104	-0,0862	0,2783	12	$t_t=2,1788$ $ t_a =62,728$	$ t_b =0,3096$	$F_t(1,12)=4,75$ $F(1,12)=0,0959$	незначимо
[11-13, 15, 17]	56	0,243	0,6575	0,0053	-0,2976	0,0689	54	$t_t=2,0003$ $ t_a =124,41$	$ t_b =4,319$	$F_t(1,54)=4,03$ $F(1,54)=18,65$	значимо
T=1847K											
[11]	9	0,531	0,5891	0,0146	-0,3681	0,1161	7	$t_t=2,7764$ $ t_a =40,236$	$ t_b =3,17$	$F_t(1,7)=5,59$ $F(1,7)=10,054$	значимо
T=1858K											
[11]	20	0,046	0,5638	0,0298	0,6454	0,6898	18	$t_t=2,109$ $ t_a =18,931$	$ t_b =0,9357$	$F_t(1,18)=4,41$ $F(1,18)=0,876$	незначимо
[17]	10	0,008	0,576	0,0089	-0,094	0,3626	8	$t_t=2,306$ $ t_a =64,723$	$ t_b =0,2591$	$F_t(1,8)=5,32$ $F(1,8)=0,067$	незначимо
[11, 17]	30	0,035	0,5631	0,0166	0,6232	0,4359	28	$t_t=2,0484$ $ t_a =33,998$	$ t_b =1,4297$	$F_t(1,28)=4,2$ $F(1,28)=2,044$	незначимо
T=1870K											
[11]	10	0,555	0,5095	0,0091	-0,2201	0,0629	8	$t_t=2,306$ $ t_a =55,903$	$ t_b =3,4968$	$F_t(1,8)=5,32$ $F(1,8)=12,228$	значимо

Продолжение таблицы 1.

Источник данных	N	R ²	Линейная регрессия вида $y=a+b \cdot x$				C	Уровень значимости $\alpha=0,05$			Вывод о значимости уравнения регрессии
			a	Δa	b	Δb		t-тест коэффициента a	t-тест коэффициента b	F-тест уравнения регрессии	
T=1873K											
[12]	28	0,604	0,5689	0,0039	-0,2578	0,0397	26	$t_t=2,0555$ $ t_a =144,788$	$ t_b =6,4882$	$F_t(1,26)=6,22$ $F(1,26)=42,096$	значимо
[13]	7	0,052	0,5014	0,0065	0,0428	0,0813	5	$t_t=2,5706$ $ t_a =77,281$	$ t_b =0,5266$	$F_t(1,5)=6,61$ $F(1,5)=0,277$	незначимо
[15]	10	0,074	0,5328	0,0075	-0,0765	0,0584	8	$t_t=2,306$ $ t_a =70,8448$	$ t_b =1,31$	$F_t(1,8)=5,32$ $F(1,8)=1,7163$	незначимо
[17]	20	0,05	0,5116	0,0113	0,4063	0,2873	18	$t_t=2,1009$ $ t_a =45,4709$	$ t_b =1,4143$	$F_t(1,18)=4,41$ $F(1,18)=2,0002$	незначимо
[12, 13, 15, 17]	65	0,002	0,5331	0,0055	-0,0229	0,0615	63	$t_t=2,0003$ $ t_a =97,479$	$ t_b =0,372$	$F_t(1,63)=4,00$ $F(1,63)=0,1384$	незначимо
T=1893-1894K											
[9]	17	0,35	0,6584	0,0068	-0,2041	0,0658	15	$t_t=2,1315$ $ t_a =96,498$	$ t_b =3,104$	$F_t(1,15)=4,54$ $F(1,15)=9,633$	значимо
[11]	8	0,952	0,484	0,0041	-0,3573	0,0301	6	$t_t=2,4469$ $ t_a =116,88$	$ t_b =11,8561$	$F_t(1,6)=5,99$ $F(1,6)=140,57$	значимо
[9, 11]	25	0,175	0,6362	0,0297	-0,6341	0,2568	23	$t_t=2,0687$ $ t_a =21,426$	$ t_b =2,469$	$F_t(1,23)=4,28$ $F(1,23)=6,096$	значимо
T=1923-1924K											
[13]	4	0,77	0,4356	0,0075	-0,427	0,1286	2	$t_t=4,3027$ $ t_a =58,449$	$ t_b =3,3211$	$F_t(1,2)=18,5$ $F(1,2)=11,0295$	незначимо
[15]	9	0,09	0,4158	0,0169	0,0969	0,1162	7	$t_t=2,3646$ $ t_a =24,5512$	$ t_b =0,8337$	$F_t(1,7)=5,59$ $F(1,7)=0,6951$	незначимо
[17]	11	0,003	0,4290	0,0084	-0,0194	0,1237	9	$t_t=2,2622$ $ t_a =51,318$	$ t_b =0,157$	$F_t(1,9)=5,12$ $F(1,9)=0,0245$	незначимо
[13, 15, 17]	24	0,038	0,4207	0,0063	0,0574	0,0615	22	$t_t=2,0739$ $ t_a =66,361$	$ t_b =0,933$	$F_t(1,22)=4,3$ $F(1,8)=0,8702$	незначимо

Продолжение таблицы 1.

Источн ик данных	N	R ²	Линейная регрессия вида $y=a+b \cdot x$			C	Уровень значимости $\alpha=0,05$			Вывод о значимости уравнения регрессии	
			a	Δa	b		Δb	t-тест коэффициента a	t-тест коэффициента b		F-тест уравнения регрессии
T=1973K											
[10]	9	0,111	0,2938	0,017	0,2308	0,1631	7	$t_t=2,2622$ $ t_a =17,292$	$ t_b =1,4146$	$F_t(1,7)=5,59$ $F(1,7)=2,001$	незначимо
[13]	4	0,378	0,3377	0,0036	-0,0940	0,0559	2	$t_t=4,3027$ $ t_a =94,8066$	$ t_b =1,6804$	$F_t(1,2)=18,5$ $F(1,2)=2,8236$	незначимо
[17]	8	0,003	0,3364	0,0398	0,4985	3,8509	6	$t_t=2,4469$ $ t_a =8,449$	$ t_b =0,1294$	$F_t(1,6)=5,99$ $F(1,6)=0,0168$	незначимо
[10, 13, 17]	21	0,031	0,3380	0,0155	-0,1637	0,2094	19	$t_t=2,093$ $ t_a =21,846$	$ t_b =0,782$	$F_t(1,19)=4,38$ $F(1,19)=0,6111$	незначимо

Применение этого подхода к анализу экспериментальных данных [9-17], основанного на анализе реакции растворения атомарного кислорода в жидком железе:



доказывает, что поведение кислорода в растворе железа подчиняется закону Генри. Основные моменты предлагаемого метода анализа:

- независимыми компонентами взаимодействующих фаз (в нашем случае это газ и металл) считаются химические элементы;

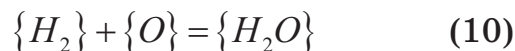
- равновесное состояние в системе описывается реакциями типа (9) для всех компонентов системы;

- состав газовой фазы рассчитывается на основании результатов экспериментальных данных (давление, температура и состав некоторых компонентов, в нашем случае H_2 и H_2O) с помощью справочных данных по константам равновесия реакций образования компонентов газа [21];

- состав фаз выражается в мольных долях.

Предлагаемая схема расчёта:

- по известной константе [21] равновесия реакции



и экспериментальным данным отношения парциальных давлений водяного пара и воды [9-17] определяем парциальное давление атомарного кислорода;

– исследуем зависимость содержания кислорода в металле x_o от парциального давления атомарного кислорода P_o .

Высокие значения коэффициента линейной корреляции функции $x_o=f(P_o)$ (0,995÷0,999) [20] для всех выборок экспериментальных данных позволяет утверждать, что коэффициент активности кислорода, растворённого в железе, равен единице. Это свидетельствует о выполнении закона Генри для кислорода.

Выводы

На основании анализа экспериментальных данных по изучению равновесия в системе Fe-H₂-H₂O можно сделать вывод, что поведение кислорода в жидком растворе железа подчиняется закону Генри и описывается уравнением

$$\ln k_{[O]} = -10,77 + \frac{44\,535}{T}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Синяков Р.В. Промышленное освоение системы управления внепечной обработкой стали (печь-ковш – вакууматор) ГИББС® на БМЗ / Р.В.Синяков, М.П.Гуляев, Р.Н.Мартынов и др. // Металл и литье Украины – 2005 - №3-4 - С.98-100.
2. Богушевский В.С. Компьютерная модель расчета шихтовки и продувки конвертерной плавки / В.С. Богушевский, Г.Г.Грабовский, В.М. Михайлов и др. // Сталь – 2006 – №1 – С.18–21.
3. Джексон К. Совершенствование кислородно-конвертерного производства за счёт внедрения современных систем оптимизации технологического процесса / К. Джексон, А. Гербер, Х. Маркес и др. // Чёрные металлы – 2008 – №3 – С.24-30.
4. Ферро Д. Динамический контроль процесса плавки в электродуговой печи / Д. Ферро, П. Жулиано, П. Галбиати и др. // Чёрные металлы – 2008 – №5 – С.17-26.
5. Эллиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна – М.: Металлургия, 1969. – 252с.
6. Поляков А.Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны. – М.: Наука, 1975. – 208с.
7. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин – М.: Металлургия, 1987 – 272с.
8. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222с.
9. Chipman J. Equilibrium in the oxidation of liquid iron by steam and the free energy of ferrous oxide in liquid steel. // Journal of the American Chemical Society (1933), v.55, No.8, p.3131-3139.

10. Chipman J. Effect of Temperature upon Interaction of Gases with Liquid Steel/ J.Chipman, A.M. Samarin // Transactions of AIME, Iron and Steel Division, (1937), vol. 125, pp. 331-351.
11. Аверин В.В. Активность кислорода в жидком железе / В.В.Аверин, А.Ю.Поляков, А.М.Самарин // Известия АН СССР. Отделение технических наук - №3, 1955 – С.90-107.
12. Floridis T.P. Activity of oxygen in liquid iron alloys / T.P. Floridis, J.Chipman // Transactions of the Metallurgical Society of AIME (1958), vol. 212, pp. 549-553.
13. Gokcen A. Equilibria in Reactions of Hydrogen, and Carbon Monoxide with Dissolved Oxygen in Liquid Iron; Equilibrium in Reduction of Ferro Oxide with Hydrogen, and Solubility of Oxygen in Liquid Iron // Transactions AIME. Journal of Metals – 1956, vol.206, November – p.1558-1567.
14. Fontana M.G. Equilibrium in the Reaction of Hydrogen with Ferrous-Oxide in Liquid Iron at 1600°C/ M.G. Fontana, J. Chipman // Transactions of the American Society for Metals (1937), vol. 25, pp. 435-465.
15. Sakao H. Equilibrium between Dissolved Oxygen in Liquid Iron and H₂-H₂O Gas Mixtures/ H. Sakao, K. Sano // Transactions of the Japan Institute of Metals – vol.1, No 1, 1960 – p.38-42.
16. Фува Т. Равновесие углерод-кислород в жидком железе / Т.Фува, Дж.Чипман // Проблемы современной металлургии - №3, 1961 – С.3-11.
17. Omori Y. Activity of Oxygen in Liquid Iron / Y.Omori, K.Suzuki, F.Aratani, K.Sanbongi // Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University – v.23(2), 1968 – p.115-127.
18. El-Kaddah N.H. Equilibria in Reactions of CO and CO₂ with Dissolved Oxygen and Carbon in Liquid Iron / N.H. El-Kaddah, D.G.C. Robertson // Metallurgical Transactions B – v.8B, 1977, No12 – p.569-579.
19. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816с.
20. Корзун Е.Л. О термодинамическом описании жидких растворов кислорода в железе. / Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко // Наукові праці Донецького національного університету. Серія «Металургія» – Випуск 11(159). – Донецьк, 2009. – С.107-123.
21. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1965. вып. 1, 145 с; 1966, вып. II, 95 с; 1968, вып. III, 221 с; 1970, вып. IV, ч. I; 509 с; 1971, вып. V, 530 с; 1972, вып. VI, ч. I, 369 с; 1974, вып. VII, ч. I, 343 с.