

МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.068.35.4

DOI <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2024-1-5>

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ ЧАСТИНОК ГЛИНОЗЕМУ У РАФІНУВАЛЬНОМУ ШЛАКУ ПРОМІЖНОГО КОВША

Єфімова Вероніка Гаріївна,

кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: 0000-0003-2372-8398

Смірнов Олексій Миколайович,

доктор технічних наук, професор, завідувачий відділом
Фізико-технологічний інститут металів і сплавів
Національної академії наук України
ORCID ID: 0000-0001-5247-3908

Смірнов Юрій Олексійович,

кандидат економічних наук, доцент, старший науковий співробітник
Фізико-технологічний інститут металів і сплавів
Національної академії наук України
ORCID ID: 0009-0009-0479-5828

У роботі показано, що впровадження металургії проміжного ковша мало один з найзначніших розвитків сталеплавильного виробництва за останні десятиріччя. Зазначено, що метою вторинного виплавляння сталі є виробництво продукту високої якості та економічно обґрунтовано. Висвітлено, що однією з основних функцій проміжного ковша є мінімізація кількості і розмірів неметалевих включень у сталевих виробках шляхом переходу їх з металеві фази у шлак.

Метою дослідження було встановлення кінетичних параметрів процесу розчинення неметалевих включень у шлаку проміжного ковша, а саме лімітуючої стадії процесу та величини енергії активації.

Проведено дослідження процесу розчинення твердих частинок Al_2O_3 , вага яких становила 0,25 г, чистота – 99,9%, а діаметр – $500 \pm 0,05$ мкм, у шлаку змінного складу $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$.

Досліджено поведінку розчинення твердих частинок Al_2O_3 за допомогою апарату, який був оснащений відеокамерою та оптичним мікроскопом за температури 1550, 1575 та 1600°C, а час експерименту становив 120, 240 і 360 секунд для кожної умови.

Аналітичними дослідженнями показано, що процес розчинення твердих частинок Al_2O_3 можна описати як кінетику гетерогенних процесів, так і кінетику гомогенних хімічних реакцій.

У дослідженні показано, що контроль швидкості розчинення твердих частинок Al_2O_3 може бути описаний законами масопереносу на межі поділу двох рідких фаз: розплав сталі – шлак. Встановлено математичну залежність процесу розчинення твердих частинок Al_2O_3 , за допомогою якої було розраховано швидкість розчинення.

Енергію активації було визначено аналітичним шляхом з використанням рівняння Арреніуса. В результаті проведених досліджень визначено швидкість розчинення твердих частинок Al_2O_3 та встановлено, що вона зростає зі зростанням вмісту Fe_xO у шлаку проміжного ковша та температури.

Встановлено, що розчинення твердих частинок Al_2O_3 відбувається на межі поділу фаз, що підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії. Визначено енергію активації процесу та показано, що процес розчинення твердих частинок Al_2O_3 у шлаках різного складу відбувається у кінетичній області.

Показано, що збільшення вмісту Fe_xO у шлаку проміжного ковша призводить до зростання енергії активації та більшої залежності процесу розчинення твердих частинок Al_2O_3 від температури.

Ключові слова: проміжний ківш, шлак, неметалеві включення, кінетична область, дифузійна область, енергія активації.

Yefimova Veronika, Smirnov Oleksiy, Smirnov Yurii. Determination of the kinetic parameters of the dissolution process of aluminum particles in the refining slag of the intermediate bucket

The work shows that the introduction of intermediate ladle metallurgy was one of the most significant developments in steelmaking over the past decades. It is noted that the purpose of secondary steel smelting is the production of a high-quality and economically justified product. It is highlighted that one of the main functions of the intermediate ladle is the minimization of the number and size of non-metallic inclusions in steel products by their transition from the metal phase to slag.

The purpose of the study was to establish the kinetic parameters of the process of dissolution of non-metallic inclusions in the slag of the intermediate ladle, namely, the limiting stage of the process and the value of the activation energy.

The process of dissolution of Al_2O_3 solid particles, the weight of which was 0.25 g, the purity of 99.9% and the diameter of $500 \pm 0.05 \mu m$, in the slag of variable composition $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$ was studied.

The dissolution behavior of Al_2O_3 solid particles was investigated using an apparatus that was equipped with a video camera and an optical microscope at temperatures of 1550, 1575, and 1600 °C, and the experimental time was 120, 240, and 360 seconds for each condition.

Analytical studies have shown that the process of dissolving Al_2O_3 solid particles can be described both by the kinetics of heterogeneous processes and by the kinetics of homogeneous chemical reactions.

The study shows that the control of the rate of dissolution of Al_2O_3 solid particles can be described by the laws of mass transfer at the boundary of the separation of two liquid phases, steel melt – slag.

The mathematical dependence of the process of dissolution of Al_2O_3 solid particles was established, with the help of which the rate of dissolution was calculated. The activation energy was determined analytically using the Arrhenius equation.

As a result of the research, the rate of dissolution of Al_2O_3 solid particles was determined and it was established that it increases with the increase in the content of Fe_xO in the slag of the intermediate ladle and the temperature. It was established that the dissolution of Al_2O_3 solid particles occurs at the boundary of phase separation, which is confirmed by scanning electron microscopy data.

The activation energy of the process was determined and it was shown that the process of dissolution of Al_2O_3 solid particles in slags of different composition occurs in the kinetic region. It is shown that an increase in the content of Fe_xO in the slag of the intermediate ladle leads to an increase in the activation energy and a greater dependence of the process of dissolution of Al_2O_3 solid particles on temperature.

Key words: intermediate ladle, slag, non-metallic inclusions, kinetic region, diffusion region, activation energy.

Вступ. Відповідно до світових стандартів до 2030 року у сталеливарній промисловості зростає зацікавленість у застосуванні електро-дугових печей, які викидають менше вуглекислого газу, ніж доменні печі [1]. Під час використання електродугових печей скорочується час окислювального рафінування [2], що приводить до зростання вмісту кисню у сталі та спричиняє такі проблеми, як корозія. Отже, процес розкислення є необхідною операцією, що знижує вміст кисню у розплаві сталі. Відомо, що процес розкислення переважно здійснюється з використанням алюмінію. Продуктом розкислення є включення Al_2O_3 , що призводять до дефекту сталевої продукції. Отже, видалення включень Al_2O_3 у шлакову фазу є актуальною задачею.

Відомо, що видалення частинок глинозему відбувається двома способами. Перший – це обробка розплаву Ca, в результаті чого включення Al_2O_3 переводяться з твердої фази у рідку $CaO-Al_2O_3$ [3]. Однак за застосування цього методу є недолік взаємодії з вогнетривами футерівки, що викликає корозію вогнетривів [4]. Другий спосіб полягає у спливанні та поглинанні частинок Al_2O_3 шлаковою фазою [5]. Отже, в останні 30 років більшість досліджень щодо видалення неметалевої фази з розплаву

сталі належать до вивчення процесів розчинення включень у рафінувальному шлаку.

Так, у дослідженнях [6] вивчалася поведінка розчинення частинок Al_2O_3 у шлаку $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ зі зміною температури. Ці дослідження показали, що кінетика процесу розчинення частинок Al_2O_3 відбувається за рахунок дифузійних процесів, тоді як розчинення частинок MgO підкоряється кінетичним закономірностям.

Дослідження [7] були присвячені розчиненню частинок Al_2O_3 у шлаку $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ змінного складу за різної температури. Ці дослідження показали, що стадія, яка лімітує загальний процес, є дифузійною, і вона збільшується за зростання співвідношення у складі шлаку CaO/Al_2O_3 та Al_2O_3/SiO_2 .

Дослідження [8] вивчали поведінку розчинення частинок Al_2O_3 та MgO у шлаку $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ зі змінною основністю. Ці дослідження показали, що частинки Al_2O_3 та $MgO \cdot Al_2O_3$ повільно розчиняються в шлаку з низькою основністю, а швидкість розчинення зростає зі зниженням в'язкості шлаку.

У науковій роботі [9] визначалася поведінка розчинення частинок Al_2O_3 у шлаку $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$ зі змінним вмістом Fe_xO . Дані досліджень показали, що зростання вмісту Fe_xO

становить від 0 до 20 мас.%, швидкість розчинення частинок Al_2O_3 збільшується за рахунок зниження в'язкості. Однак, коли вміст Fe_xO збільшився до 30 мас.%, швидкість розчинення не змінюється за рахунок утворення нової фази на межі поділу фаз: частинка Al_2O_3 – розплав металу.

Дані роботи [10] вивчали поведінку розчинення частинок Al_2O_3 у шлаку $CaO-Al_2O_3-Fe_xO-MgO-SiO_2$ зі змінним складом Fe_xO . Результати роботи свідчать про те, що зростання температури та вмісту Fe_xO призводить до зростання розчинності частинок Al_2O_3 . Дані цієї роботи показали, що процес розчинення неметалевої фази контролюється кінетичною областю, оскільки енергія активації процесу становить 193,6 кДж/моль.

Дані роботи [11] досліджували кінетичні параметри процесу розчинення частинок Al_2O_3 в шлаку $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ зі змінним складом Al_2O_3 . В роботі встановлено, що зростання вмісту Al_2O_3 призводить до зростання швидкості розчинення, а енергія активації лежить в межах від 320 до 490 кДж/моль, залежно від вмісту Al_2O_3 в шлаку.

Однак, оскільки в шлаках електродугових печей як сировина використовується брутт Fe , вміст Fe_xO буде зростати. Отже, шлак, що використовується в електродугових печах, включає велику кількість Fe_xO .

Проте відомо мало досліджень щодо поведінки розчинення неметалевих включень в шлаках, що містять Fe_xO . Крім того, температура електродугового шлаку лежить в межах від 1550°C до 1700°C.

Отже, дослідження кінетичних параметрів процесу розчинення частинок Al_2O_3 у шлаку, що містить Fe_xO , за змінної температури є актуальним.

Матеріали та методи. У наших дослідженнях було використано тверді частинки Al_2O_3 , середня вага частинок становила 0,25 г, чистота – 99,9%, а діаметр – $500 \pm 0,05$ мкм.

У табл. 1 наведено хімічний склад і основність шлаку, який ми використовували у дослідженнях. Основність було зафіксовано на рівні 1, а вміст Fe_xO змінювався від 10 до

20 мас.%. Кількість шлаку, який використовувався у нашому експерименті, становила 4 мг. Шлак було отримано шляхом змішування порошку CaO , отриманого прожарюванням $CaCO_3$ за 1200°C з Al_2O_3 і порошком Fe_xO та подальшим плавленням їх у високочастотній індукційній печі.

У цьому дослідженні за поведінкою розчинення твердих частинок Al_2O_3 спостерігали за допомогою апарату, який був оснащений відеокамерою та оптичним мікроскопом.

Температури експерименту становили 1550, 1575 та 1600°C, а час експерименту становив 120, 240 і 360 секунд для кожної умови. Експерименти проводились щонайменше три рази для кожної умови відтворюваності.

Розчинення твердих частинок Al_2O_3 у рідкому шлаку можна описати за допомогою гомогенної хімічної реакції на межі поділу фаз $Al_2O_{3(m)} \rightarrow Al_2O_{3(l)}$ та масообмінних процесів, що відбуваються у рідкій фазі $Al_2O_{3(l)} \rightarrow Al_2O_{3(p)}$.

Звідси випливає, що розчинення твердих частинок Al_2O_3 у рідкому шлаку можна описати законами кінетики гомогенних хімічних реакцій чи за допомогою законів масопереносу у рідкому середовищі, якщо на межі поділу фаз «розплав сталі – шлакова фаза» не утворюється ніяких проміжних хімічних сполук.

Відомо, що розчинення неметалевої фази у рідкому шлаку не супроводжується утворенням нових та проміжних хімічних сполук. Отже, контроль швидкості розчинення твердих частинок Al_2O_3 у наших дослідженнях може бути описаний законами масопереносу на межі поділу двох рідких фаз: розплав сталі – шлак.

Отже, швидкість розчинення твердих частинок Al_2O_3 можна характеризувати масообмінним потоком та описати рівнянням масопереносу таким чином:

$$J = -k(C_{cm} - C_w), \quad (1)$$

де J – масообмінний потік, моль/м³; k – коефіцієнт масопередачі у шлаку, см/с; C_{cr} та C_w – концентрація включень у розплаві сталі та шлаковій фазі; $(C_{cr} - C_w)$ є рушійною силою розчинення.

Таблиця 1

Хімічний склад шлаку, мас.%

№ шлаку	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _x O	Основність
1	47,5	47,5	5	0	1
2	42,6	47,4	5	5	1
3	43,3	41,7	5	10	1
4	45,8	34,2	5	15	1

Якщо розчинені частинки Al_2O_3 мають сферичну форму, то рівняння (1) для швидкості розчинення частинок глинозему можна записати так:

$$\frac{dr}{dt} = -k(C_{cm} - C_w) \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (2)$$

де r – радіус твердих частинок Al_2O_3 , см; t – час, с; M – молярна маса твердих частинок Al_2O_3 , г/моль; ρ – густина твердих частинок Al_2O_3 , г/см³.

Швидкість розчинення частинок глинозему нами було розраховано з використанням рівняння (2) за експериментальними даними (рис. 1) із застосуванням програмного пакета FactSage. Фізичні властивості та коефіцієнти масопередачі для кожної температури наведено у табл. 2.

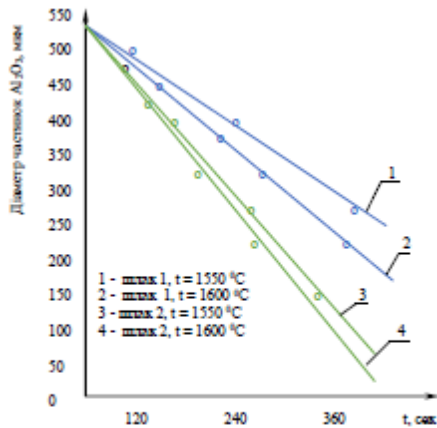


Рис. 1. Швидкість розчинення частинок Al_2O_3 в залежності від вмісту Fe_xO та температури

Дані табл. 2 свідчать про те, що коефіцієнт масопередачі зростає з підвищенням температура плавлення.

Енергію активації розчинення твердих частинок Al_2O_3 можна визначити аналітичним шляхом. У нашому дослідженні швидкість розчинення частинок Al_2O_3 вимірювалась за декілька температур i , відповідно, розраховувався

коефіцієнт масопередачі. З використанням рівняння Арреніуса ми побудували графік залежності логарифми коефіцієнта масопередачі від оберненої температури. Це дало нам змогу графічно визначити енергію активації процесу розчинення графічним шляхом:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (3)$$

де k_0 – передекспоненціальна стала; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К; E_A – енергія активації, Дж/моль.

Логарифмування рівняння (3) дасть нам змогу знайти енергію активації як кутовий коефіцієнт рівняння прямої у координатах логарифм коефіцієнта масопередачі від оберненої температури:

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0. \quad (4)$$

Визначені у такий спосіб значення енергії активації наведені на рис. 2.

Отже, як свідчать дані рис. 2, розчинність твердих частинок Al_2O_3 більшою мірою залежить від температури для шлаку складу 2.

Висновки. У дослідженні поведінку розчинення Al_2O_3 вивчали шляхом зміни складу шлаку за температури 1550–1600 °C. З проведених досліджень впливають такі висновки.

1. Швидкість розчинення частинок Al_2O_3 зростає зі зростанням вмісту Fe_xO та температури.

2. Розчинення частинок Al_2O_3 відбувається на межі поділу фаз, що підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії.

3. Визначено енергію активації процесу розчинення частинок Al_2O_3 у шлаках різного складу. Дослідження свідчать про те, що зростання у складі шлаку вмісту Fe_xO призводить до збільшення енергії активації процесу, а також більшої залежності від температури.

Наступним етапом наших досліджень буде вивчення розчинення твердих частинок MgO у шлаках різного хімічного складу.

Таблиця 2

Фізичні властивості та коефіцієнт масопередачі залежно від температури

№ шлаку	t, °C	Рушійна сила розчинення, моль/м ³	Густина шлаку, ρ, кг/м ³	Швидкість розчинення, $\frac{dr}{dt}$, см/с	Коефіцієнт масопередачі, κ, см/с
Шлак 1	1550	10,79	2654	$5,64 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
Шлак 2	1600	11,56	2648	$9,81 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$
Шлак 3	1550	11,15	2853	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-7}$
Шлак 4	1600	11,83	2835	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^{-7}$

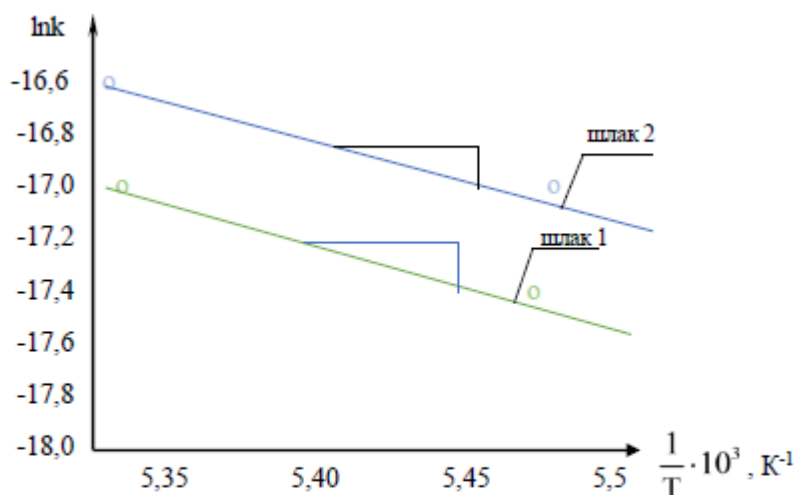


Рис. 2. Графічне визначення енергії активації, з використанням рівняння Арреніуса.
Шлак 1 – $E_A = 160$ кДж/моль. Шлак 2 – $E_A = 190$ кДж/моль

ЛІТЕРАТУРА:

1. Fan Z., Friedmann S.J. Low-carbon production of iron and steel. *Technology options, economic assessment, and policy*. 2021. № 6. P. 829–862.
2. Holappa L., Kekkonen M., Louhenkilpi S., Hagemann R., Schröder C., Scheller P. Active tundish slag. *Steel Research International*. 2013. Vol. 84. P. 638–648.
3. Chen G., He S., Wang Q. Dissolution behavior of Al₂O₃ into tundish slag for high-al steel. 2020. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 9. P. 11311–11318.
4. Shi G.-Y., Zhang T.-A., Dou Z.-H., Niu, L.-P. Dissolution behavior of Al₂O₃ inclusions in CaO-Al₂O₃ based slag representing aluminothermic reduction slag. 2020. *Crystals*. Vol. 10. P. 1–12.
5. Lee S., Chung Y. The effect of C content in MgO–C on dissolution behavior in CaO–SiO₂–Al₂O₃ slag. 2022. *Ceramics International*. Vol. 48. P. 26984–26991.
6. Kim Y., Kashiwaya Y., Chung Y. Effect of varying Al₂O₃ contents of CaO–Al₂O₃–SiO₂ slags on lumped MgO dissolution. 2020. *Ceramics International*. Vol. 46. P. 6205–6211.
7. Ren C., Zhang L., Zhang J., Wu S., Zhu P., Ren Y. In Situ Observation of the Dissolution of Al₂O₃ Particles in CaO–Al₂O₃–SiO₂ Slags. 2021. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 52. P. 3288–3301.
8. Holappa L., Kekkonen M., Louhenkilpi S., Hagemann R., Schröder C., Scheller P. Active tundish slag. 2013. *Steel Research International*. Vol. 84. P. 638–648.
9. Um H., Yeo S., Kang Y., Chung Y. The effect of Fe_xO content on dissolution behavior of an alumina inclusion in CaO–Al₂O₃–SiO₂–Fe_xO slag by a single hot thermocouple technique. 2022. *Ceramics International*. Vol. 48. P. 35301–35309.
10. Park Y.-J., Cho Y.-M., Cha W.-Y., Kang Y.-B. Dissolution kinetics of alumina in molten CaO–Al₂O₃–Fe_tO–MgO–SiO₂ oxide representing the RH slag in steelmaking process. 2020. *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 103. P. 2210–2224.
11. Yeo S., Um H., Chung Y. The Effect of Alumina Activity on Dissolution Behavior of Alumina Particles in CaO–Al₂O₃–SiO₂ Slags. 2021. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 52. P. 3938–3945.

REFERENCES:

1. Fan Z., Friedmann S.J. (2021). Low-carbon production of iron and steel. *Technology options, economic assessment, and policy*. № 6. P. 829–862.
2. Holappa L., Kekkonen M., Louhenkilpi S., Hagemann R., Schröder C., Scheller P. (2013). Active tundish slag. *Steel Research International*. Vol. 84. P. 638–648.
3. Chen G., He S., Wang Q. (2020). Dissolution behavior of Al₂O₃ into tundish slag for high-al steel. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 9. P. 11311–11318.
4. Shi G.-Y., Zhang T.-A., Dou Z.-H., Niu, L.-P. (2020). Dissolution behavior of Al₂O₃ inclusions in CaO–Al₂O₃ based slag representing aluminothermic reduction slag. *Crystals*. Vol. 10. P. 1–12.

5. Lee S., Chung Y. (2022). The effect of C content in MgO–C on dissolution behavior in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag. *Ceramics International*. Vol. 48. P. 26984–26991.
6. Kim Y., Kashiwaya Y., Chung Y. (2020). Effect of varying Al₂O₃ contents of CaO-Al₂O₃-SiO₂ slags on lumped MgO dissolution. *Ceramics International*. Vol. 46. P. 6205–6211.
7. Ren C., Zhang L., Zhang J., Wu S., Zhu P., Ren Y. (2021). In Situ Observation of the Dissolution of Al₂O₃ Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 52. P. 3288–3301.
8. Holappa L., Kekkonen M., Louhenkilpi S., Hagemann R., Schröder C., Scheller P. (2013). Active tundish slag. *Steel Research International*. Vol. 84. P. 638–648.
9. Um H., Yeo S., Kang Y., Chung Y. (2022). The effect of Fe_xO content on dissolution behavior of an alumina inclusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe_xO slag by a single hot thermocouple technique. *Ceramics International*. Vol. 48. P. 35301–35309.
10. Park Y.-J., Cho Y.-M., Cha W.-Y., Kang Y.-B. (2020). Dissolution kinetics of alumina in molten CaO-Al₂O₃-FeO-MgO-SiO₂ oxide representing the RH slag in steelmaking process. *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 103. P. 2210–2224.
11. Yeo S., Um H., Chung Y. (2021). The Effect of Alumina Activity on Dissolution Behavior of Alumina Particles in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slags. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 52. P. 3938–3945.