

На правах рукописи



Румянцев Борис Алексеевич

**«Исследование процессов взаимодействия хромо-никелевых
расплавов с окислительной плазмой с целью разработки
технологических приемов производства низкоуглеродистых
коррозионностойких сталей в печах постоянного тока»**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2017

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Металлургия стали, новые производственные технологии и защита металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

член-кор. РАН, д.т.н., профессор,
заведующий лабораторией «Диагностика
материалов»
ФГБУН «Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова» РАН

Григорович Константин Всеволодович

Официальные оппоненты:

д.т.н., Генеральный директор
ООО «Научно-производственная фирма
«Комтерм»

Нехамин Сергей Маркович

к.т.н., научный сотрудник лаборатории
«Металлографические исследования»
ФГУП «Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов» ГНЦ РФ

Мовенко Дмитрий Александрович

Ведущая организация:

**АО ГНЦ РФ «НПО «Центральный
научно-исследовательский институт
технологии машиностроения»**

Защита состоится **22 июня 2017 г.** в **10:00** часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 на базе Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по e-mail: misistlp@mail.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.132.02,
кандидат технических наук, доцент



А.В. Колтыгин

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Мировое производство коррозионностойких сталей непрерывно увеличивается и в настоящий момент достигло 43 млн. тонн в год. В связи с растущим уровнем потребления нержавеющей стали в России актуальным становится совершенствование действующих и разработка новых конкурентоспособных ресурсосберегающих технологий.

При производстве высокохромистых расплавов большой проблемой является процесс обезуглероживания металла, так как при проведении окислительной продувки наиболее легко окисляющимися элементами являются углерод и хром. Для создания термодинамически благоприятных условий преимущественного селективного удаления углерода из расплавов используются дуплекс (реже триплекс) процессы с выплавкой полупродукта в дуговой сталеплавильной печи с последующим проведением окислительной продувки в агрегатах АКР или ВКР.

Капитальные затраты на организацию производства этих марок стали могут быть оправданы только при весьма высоких объемах производства этого металла. При ограниченных объемах производства или специальных, эксклюзивных, заказах этого металла производство целесообразно проводить в агрегатах относительно малой емкости. К таким можно отнести и дуговые печи вместимостью 5-25 т., используемые на предприятиях спецэлектрометаллургии и в литейных цехах.

Исследования и опыт производства показали, что традиционные схемы выплавки низкоуглеродистых коррозионностойких марок стали монопроцессом в дуговых печах отличаются существенными недостатками, связанными с потерями основного легирующего компонента – хрома. Перспективным способом снижения потерь хрома является реализация процесса селективного обезуглероживания расплава кислородом в зоне высокотемпературного плазменного пятна. При таком подходе наиболее перспективными агрегатами являются дуговые печи постоянного тока, так как в них реализуются элементы плазменной металлургии в комплексе с интенсивным электромагнитным перемешиванием ванны металла. В связи с этим, исследование теоретических и технологических особенностей процесса селективного окисления углерода в высокохромистых расплавах в дуговых печах постоянного тока весьма актуально.

Целью настоящей работы является исследование процессов взаимодействия хромо-содержащих расплавов с окислительной плазмой и разработка на этой основе технологии рафинирования коррозионностойкой стали в дуговых печах постоянного тока. Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) Разработать математическую модель процесса обезуглероживания коррозионностойких сталей аргон-кислородной плазмой.
- 2) Провести серию лабораторных экспериментов, моделирующих процессы, происходящие в зоне плазменного пятна. Установить кинетические закономерности процесса рафинирования и проверить адекватность работы математической модели.
- 3) Провести серию полупромышленных экспериментов в дуговой печи постоянного тока с вводом окислительного газа через полый графитовый электрод для подтверждения возможности проведения процессов рафинирования и проведения адаптации разработанной модели к условиям реальной плавки.
- 4) Разработать на основе математической модели ряда технологических приемов рафинирования коррозионностойкой стали в промышленных дуговых печах постоянного тока.

Научная новизна.

В работе получены новые результаты:

- 1) Получены новые экспериментальные данные по взаимодействию хромистых расплавов с аргон-кислородной плазмой с различным содержанием кислорода в зоне контакта плазменного факела с расплавом, а именно: определены порядки реакции процесса обезуглероживания, константы скорости и коэффициенты массопереноса реакции обезуглероживания. Для расплавов системы Fe-18Cr-10Ni установлено, что переход порядка реакции обезуглероживания от нулевого к первому происходит в интервале концентраций углерода 0,06-0,1 масс.% вне зависимости от содержания кислорода в плазмообразующем газе, при этом константа скорости обезуглероживания становится равной $0,04 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент массопереноса $\beta = 0,8 - 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$.
- 2) Экспериментально, по данным об упругости пара компонентов расплава получены новые данные по интенсивности испарения металла в зоне плазменного пятна и проведена оценка среднемассовой температуры поверхности расплава.
- 3) Получены значения произведений растворимости $[C] \cdot [O]$ в расплаве в зависимости от парциального давления кислорода в плазмообразующем газе.
- 4) Разработана физико-химическая модель, описывающая взаимодействие высокохромистых расплавов на основе железа с окислительной плазмой. Учитывается взаимодействие расплава с атомарным и молекулярным кислородом плазмообразующего газа. Достоверность работы модели подтверждена результатами лабораторных и полупромышленных экспериментов.

Практическая значимость работы.

1. Теоретически и в условиях лабораторной установки экспериментально обоснованы оптимальные режимы селективного окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в зоне плазменного пятна и определены технологические параметры. Показаны возможные пределы достижения низких содержаний углерода в процессе плазменного рафинирования высокохромистых расплавов при угаре хрома не выше 1,5%.
2. В условиях опытно-промышленной дуговой печи постоянного тока ДППТ-06 разработан и опробован вариант ресурсосберегающей технологии, включающей окислительное рафинирование высокохромистых расплавов с вводом аргон-кислородной смеси через полый графитовый электрод со стальной коаксиальной вставкой. Разработана конструкция полого электрода.
3. Экспериментально показана возможность достижения концентраций углерода в расплаве Fe-18Cr-10Ni менее 0,05 масс.%, при этом температура металла составляет 1650-1700 °C, а угар хрома – 1,5 масс.%. Определены оптимальные режимы продувки расплава аргон-кислородной смесью.
4. С применением математического моделирования обоснованы режимы окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в промышленной дуговой печи постоянного тока вместимостью 5 тонн на АО «Металлургический завод Электросталь». Показано, что применение окислительной продувки металла аргон-кислородной смесью, вводимой через полый электрод непосредственно в дугу, позволит снизить угар хрома с 3 до 1,5 масс.%, в среднем на плавку, уменьшить перегрев металла с 2000 до 1700 °C в конце окислительного периода, уменьшить эрозию футеровки печи. Определены оптимальные режимы дутья и расходы газовой смеси, соотношения аргон-кислород на различных этапах

обезуглероживания при сохранении производительности агрегата на прежнем уровне. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты будут использованы при разработке технических решений и совершенствования промышленной технологии выплавки коррозионностойкой стали в дуговых печах постоянного тока АО «Металлургический завод Электросталь», что подтверждено Справкой о использовании результатов работы.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ: 2 статьи опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Достоверность работы: подтверждается массивом экспериментальных литературных и собственных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы. Состав сплава определяли методом АЭС-TP с помощью атомно-эмиссионного спектрометра тлеющего разряда LECO модель GDS850A. Содержание кислорода и азота определяли, используя анализатор фирмы LECO, модель TC-600. Анализ углерода и серы был проведен на анализаторе фирмы LECO модели CS-600. Содержание оксидов углерода в отходящих газах лабораторной установки определяли с помощью инфракрасного анализатора фирмы «Leybold Heraeus» модели «Binos». Температуру металла определяли с помощью термопары ВР 5/20. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>)

Апробация результатов работы.

Выступление на X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013, 485 с.

Выступление на научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2015, с. 460-463

Выступление на конференции Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVI Международной конференции: в 2 ч. / под. Ред. Рощина В.Е.– Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015.– Ч. 2. с. 96-101

Выступление на V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г., Волгоград; в 3 т.- т. 2 с. 302-304

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 122 наименований. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность выбранной темы исследования и сформулированы цели диссертационной работы.

В первой главе. Выполнен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы.

Приведены общие сведения о коррозионностойких сталях, их химическом составе, механических свойствах. Описаны элементы, оказывающие вредное воздействие на свойства стали.

Рассмотрены разные технологии производства коррозионностойкой стали. Технология получения коррозионно-стойкой стали монопроцессом с проведением окислительной продувки в дуговой печи считается устаревшей и имеет ряд недостатков, таких как: высокий угар хрома и, как следствие, применение большого количества дорогостоящего низкоуглеродистого феррохрома, высокий расход электроэнергии и повышенный расход футеровки. По этим причинам данную схему практически повсеместно вытеснили современные технологии выплавки, такие как АКР и ВКР.

Отмечено, что для многих отечественных заводов остро стоит проблема модернизации производства и перехода на современные технологии, как то, отсутствие инвестиций или длительный срок окупаемости нового агрегата из-за небольших объемов производства. Для таких предприятий приоритетным путем развития может являться переход на технологию плазменной выплавки в дуговых печах постоянного тока, поскольку такая печь представляет собой гибкий по объему выплавляемого металла агрегат, а обработка небольших объемов металла наиболее эффективна вследствие большого соотношения поверхность-объем. Более того, переход на плазменно - дуговой переплав требует минимальной модификации дуговой печи постоянного тока.

Описаны физико-химические аспекты обработки коррозионностойких сталей кислородосодержащей плазмой. При обработке металла создаются термодинамически благоприятные условия для селективного окисления углерода, а именно, высокая температура в зоне контакта поверхности расплава и плазменной дуги, а также, непрерывный отвод газообразных продуктов реакции из зоны дуги, что способствует снижению парциального давления оксидов углерода над расплавом. Кроме того, существуют предпосылки проведения окислительной десульфурации, которая позволяет снижать себестоимость продукции за счет экономии шлакообразующих материалов.

Описана схема модификации дуговой печи постоянного тока с использованием полого электрода.

Описаны основные принципы математического моделирования сталеплавильных процессов, их применимость и тенденции развития.

На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы следующие задачи исследования:

1) Разработать математическую модель, описывающую процессы, происходящие при обработке коррозионностойких сталей кислородосодержащей плазмой. Провести проверку адекватности разработанной модели в лабораторных и полупромышленных условиях.

2) Проанализировать процессы обезуглероживания и десульфурации металла, происходящих в зоне контакта расплава с плазменной дугой, установить кинетические параметры этих процессов, выявить порядки реакций и их концентрационные интервалы.

3) Провести серию экспериментов в полупромышленной печи, выявить возможность и оптимальные параметры плазменно – дугового переплава коррозионностойких сталей в печах постоянного тока.

Во второй главе приведены методика и результаты лабораторных исследований по обработке расплавов различного состава низкотемпературной плазмой.

Методика лабораторных исследований.

Лабораторная установка включала плазменную печь постоянного тока, систему подготовки газа и аналитический блок (рисунок 1). В печи использовался плазмотрон из стабилизированного иттрием вольфрама, дуга зависящая, напряжение холостого хода до 140 В и рабочий ток до 300А

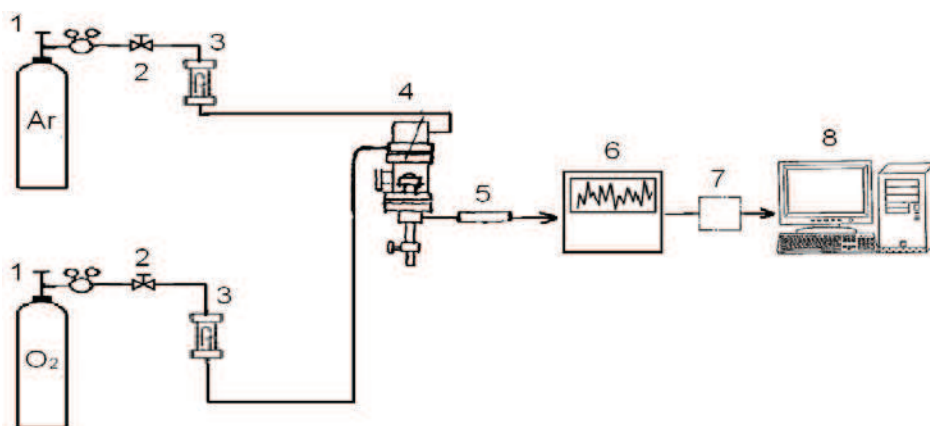


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

1-баллон с газом, 2-
вентиль тонкой
регуливовки, 3-ротаметры,
4-плазменно-дуговая
печь,5-фильтр грубой
очистки, 6-газоанализатор,
7-цифровой самописец
регистратор, 8-ПК

Исследование проводили методом плавления пробы металла массой 3-15 г в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе при непрерывной регистрации в течение плавки содержания оксидов углерода в отходящих газах. Методика моделирует процессы, протекающие в печи в зоне плазменного факела, так как поверхность капли исследуемого металла соизмерима с активным пятном дуги.

Исследования проводили на образцах сплавов железа, сплавов Fe-Cr и состава нержавеющей стали X18H10. Сплавы с заданным содержанием исследуемых компонентов выплавляли в лабораторной индукционной печи в застойной атмосфере гелия с кристаллизацией слитка при постепенном снятии нагрева.

Непрерывный контроль процесса обезуглероживания проводили с помощью двухканального инфракрасного газоанализатора содержания СО и СО₂, сигнал с которого выведен на компьютер через цифровой самописец-регистратор фирмы «Vellman».

Результаты лабораторных экспериментов

Для корректного описания процесса взаимодействия расплава с плазмой необходимо знать температуру металла. Следовательно, первоочередной задачей стояло проведение серии методических экспериментов для оценки эффективной кажущейся температуры поверхности расплава. В данном исследовании, температуру расплава в активной зоне дуги определяли косвенным методом, по интенсивности испарения металла за время плавки. Для

проведения оценки влияния величины капли на среднемассовую температуру поверхности расплава были использованы пробы различной массы и состава.

Исходный состав анализируемых сплавов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав металла исследованных образцов

Металл	Исходное содержание компонентов, масс%					
	C	S	O	N	Cr	Ni
Fe	0.160	0.001	0.0208	0.0112	-	-
Fe-Cr	0,114	0,0012	0,0072	0,0147	18,05	-
Fe-Ni	0,127	0,0014	0,0104	н.о	-	10,23
Fe-Cr-Ni	0,100	0,0017	н.о.	н.о	17,80	10,34

Эксперименты проводили на пробах различной массы, поэтому для сопоставления результатов величины потерь массы Δm , г. были отнесены к площади поверхности испарения F , см². По результатам потерь массы проб за время плавки была рассчитана плотность потока испаряющегося вещества J .

Принимали, что поверхность капли в наших экспериментах достаточно достоверно моделирует зону воздействия плазменного факела с расплавом. Площадь поверхности капли рассчитывали по формуле для шарового сегмента:

Для выявления зависимости интенсивности испарения от мощности дуги была проведена серия экспериментов, в ходе которых при массе пробы 9-10 г. расплавление и выдержку в аргоновой плазме проводили в интервале мощности плазменной дуги от 1,6 до 2,4 кВт. Результаты проведенных экспериментов в виде рассчитанных значений интенсивности испарения хромо-никелевого сплава Fe-Cr-Ni (табл.1) в зависимости от мощности дуги представлены на рисунке 2.

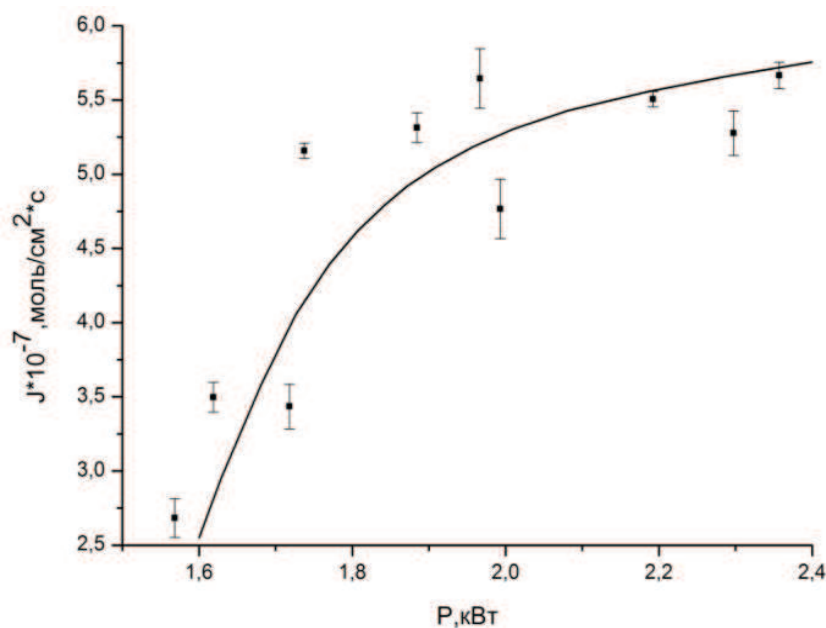


Рисунок 2. Зависимость интенсивности испарения расплава Fe-Cr-Ni от мощности дуги плазменного факела в экспериментах.

Несмотря на наблюдаемый разброс данных, обнаруживается отчетливая тенденция увеличения интенсивности испарения металла с увеличением мощности плазменной дуги. В интервале мощностей 1,8-2,4 кВт значения интенсивностей испарения с поверхности расплава в пределах экспериментальной погрешности не зависели от мощности дуги.

Рассчитанные значения интенсивности испарения J были сопоставлены с расчетами по уравнению Лэнгмюра и с, полученными в работах¹², зависимостями плотности потока испаряющегося вещества от температуры, (рисунок 3).

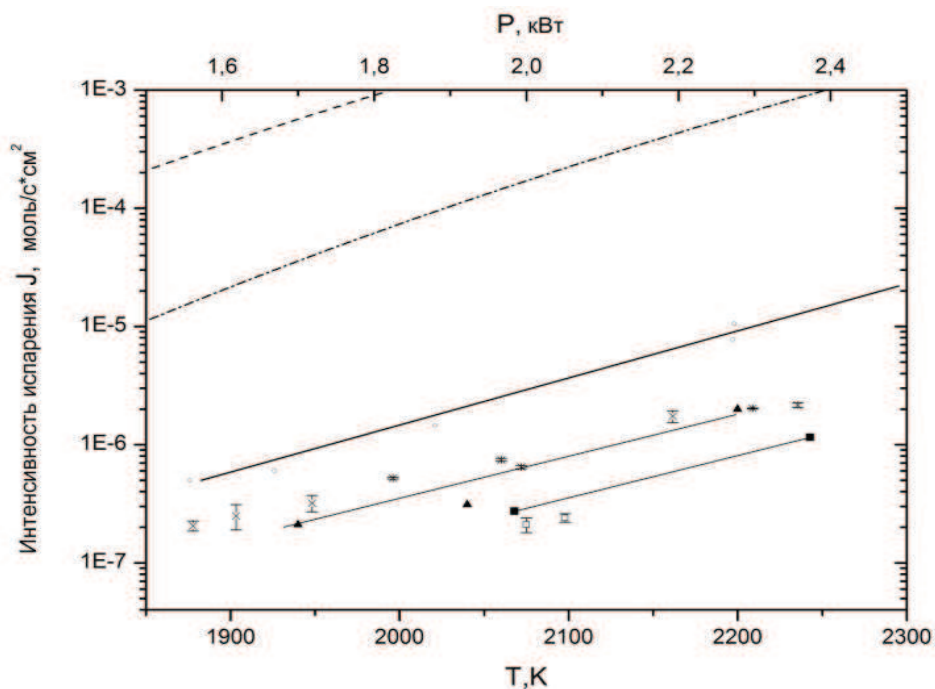


Рисунок 3. Интенсивность испарения сплава X18H10 в зависимости от температуры;

○ – $P=0,013$ МПа Fe-Cr-Ni¹;

▲ - $P=0,1$ МПа, Fe-Cr-Ni¹,

■ - $P=0,1$ МПа Fe²;

*-результаты экспериментов по испарению сплава Fe-Cr-Ni в данной работе;

□-результаты экспериментов по испарению Fe в данной работе;

--- расчет по формуле Лангмюра(испарение железа);

---- расчет по формуле Лангмюра (испарение железа, хрома и никеля)

Сравнение показало, качественное и количественное совпадение результатов интенсивностей испарения, полученных в данной работе и в работе¹ при условии ○ – $P=0,1$ МПа, и плавки во взвешенном состоянии для пробы массой 2г. Следовательно, можно сделать вывод, что в наших экспериментах видимая температура поверхности расплава составляла от 1950 до 2100 К в зависимости от мощности плазменной дуги, которую

¹ W.A. Fischer, D. Yanke, K. Stahlschmidt. – «The evaporation of iron and its alloying elements copper and manganese under reduced pressure using the levitation melting technique» Archiv f.d. Eisenhüttenwesen. 1974. B. 45. №11.s/ 757-764

² Svyazhin A.G., Romanovich D.A., and Krishna Rao P. Dust Formation During Steel Production And Fe-C Melt Evaporation // Metallurgist, Vol. 1, No. 60, May 2016. pp. 47-53.

изменяли в интервале от 1,6 до 2,4 кВт. При этом следует отметить, что описание процесса испарения по уравнению Лэнгмюра дает завышенные результаты при использовании коэффициента Лэнгмюра равного единице, и его использование нецелесообразно для данных условий.

Было экспериментально установлено (рисунок 4), что при постоянной мощности дуги интенсивность испарения проб массой более 5 г практически не зависит от массы проб, т.е., при массе пробы в интервале от 5 г. до 9 г., условия тепло- и массопереноса на межфазной границе можно считать стабильными, а, следовательно, и температуру поверхности расплава постоянной.

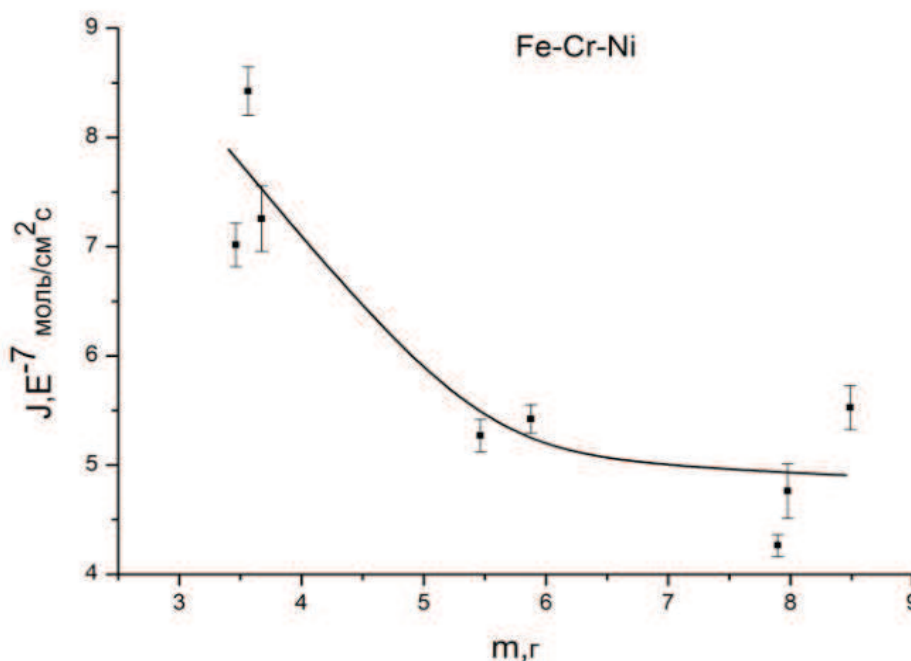


Рисунок 4. Зависимость интенсивности испарения металла от величины проб при мощности дуги 2,0 кВт

Кроме того, не смотря на заметное различие абсолютных значений интенсивности испарения проб массой около 3г и свыше 5г, результаты экспериментов показали, что среднемассовая температура поверхности различается незначительно: при $J \sim 8 \cdot 10^{-7}$ моль·см⁻²·с⁻¹ для капли массой 3,5г она составляла 2080 К, при $J \sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль см⁻² с⁻¹ для капли массой более 5г - $T=2040$ К.

По результатам проведенных методических испытаний был сделан вывод, что для обеспечения стабильного температурного режима капли металла в лабораторных условиях мощность дуги должна находиться в промежутке – 2,0-2,4 кВт, масса переплавляемого металла – 8-10 г. При этом температура расплава составляет около 2050К.

Следует также отметить, что из-за невозможности объективной оценки интенсивности испарения металла при обработке аргон-кислородной плазмой, в дальнейшем было сделано допущение, что добавление кислорода в плазмообразующий газ не оказывает влияние на температурный режим плавки.

В третьей главе представлена разработанная математическая модель, описывающая взаимодействие поверхности расплава с плазменным факелом, проведена проверка адекватности работы модели в лабораторных условиях, установлены кинетические закономерности процесса обезуглероживания.

Взаимодействие плазменной дуги с расплавленным металлом происходит в реакционной зоне на поверхности расплава.

Для расчета процессов, происходящих в столбе дуги постоянного тока использовали программу «Терра»³. Расчеты показали, что доля диссоциировавшего до атомарного состояния кислорода, при температуре столба дуги вблизи поверхности расплава равной 3000К, составляет не более 15 об.%. Следовательно, окислителем для компонентов реакционной зоны будет являться как молекулярный, так и атомарный кислород.

В разработанной модели размер реакционной зоны задавался. В лабораторной печи реакционной зоной являлась вся поверхность капли металла, так как плазменная дуга накрывает всю поверхность образца. В таких условиях отношение поверхность\объем было равным 0.45. В полупромышленных условиях площадь реакционной зоны оценивалась визуально. Также неизвестной остается скорость движения расплава в ванне и, соответственно, изменение состава металла в реакционной зоне. Для решения этой задачи, был введен настроечный коэффициент, определяющий скорость обновления реакционной зоны.

Помимо выше описанных, в работе были сделаны следующие допущения:

- расчеты велись по теории совершенных растворов
- принято полное усвоение кислорода, попавшего в реакционную зону.

Методика расчета скоростей взаимодействия в реакционной зоне описывается следующим образом.

Для выяснения того, какие соединения будут присутствовать в металле при данных условиях, были проведены расчеты в программе «Терра». Было показано, что в виде продуктов окисления над поверхностью расплава присутствует монооксид углерода практически в неизменной концентрации, незначительное количество диоксида углерода, а также низшие оксиды железа, хрома, никеля в очень малых концентрациях, увеличивающейся по мере возрастания парциального давления кислорода в плазмообразующем газе. Сера обнаруживается, главным образом, в атомарном виде и в небольшом количестве в виде оксидов SO и SO₂. В конденсированном находится минимальное количество оксидов хрома Cr₂O₃ и железа FeO.

Модель учитывает взаимодействие элементов ванны с двумя видами окислителя.

Скорость окисления элемента молекулярным кислородом может быть рассчитана по формуле:

$$V_{O_2}^{Me} = -\frac{1}{k_{Me-O_2}^{MeO}} S \cdot L_K \cdot \frac{1}{\delta} RT^{rz} \ln \frac{K_{Me-O_2}^{факт.}}{K_{Me-O_2}^{равн.}}, \quad (1)$$

где $k_{Me-O_2}^{MeO}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К;

$K_{Me-O_2}^{факт.}$ - фактическая константа химической реакции;

$K_{Me-O_2}^{равн.}$ - константа равновесия химической реакции.

³ Трусов Б.Г. 111 международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии // Программная система Терра для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических процессах. Иваново. 2002. стр. 217-220.

Фактическая константа химической реакции, определяется по формуле:

$$K_{Me-O_2}^{факт.} = \frac{(Me_xO_y)}{[Me_{rz}]^x \cdot P_{O_2}^y}, \quad (2)$$

где (Me_xO_y) -концентрация оксида элемента в шлаке в реакционной зоне, %;

$[Me_{rz}]$ - концентрация элемента в реакционной зоне, %;

P_{O_2} - парциальное давление кислорода.

Константа равновесия химической реакции определяется по формуле:

$$K_{Me-O_2}^{равн.} = e^{\frac{-\Delta G^{Me-O_2}}{T^{rz} \cdot R}}, \quad (3)$$

где ΔG^{Me-O_2} - изменение энергии Гиббса реакции окисления элемента кислородом, кДж/кмоль;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К.

Скорость окисления элемента атомарным кислородом может быть рассчитана по формуле:

$$V_O^{Me} = -\frac{1}{k_{MeO}^{Me-O}} S \cdot L_K \cdot \frac{1}{\delta} R T^{rz} \ln \frac{K_{Me-O}^{факт.}}{K_{Me-O}^{равн.}}, \quad (4)$$

где k_{MeO}^{Me-O} - стехиометрический коэффициент реакции;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К;

$K_{Me-O}^{факт.}$ - фактическая константа химической реакции;

$K_{Me-O}^{равн.}$ - константа равновесия химической реакции.

Фактическая константа химической реакции определяется по формуле:

$$K_{Me-O}^{факт.} = \frac{(Me_xO_y)}{[Me_{rz}]^x \cdot P_O^y}, \quad (5)$$

где (Me_xO_y) -концентрация оксида элемента в шлаке в реакционной зоне, %;

$[Me_{rz}]$ - концентрация элемента в реакционной зоне, %;

P_O - парциальное давление кислорода.

Константа равновесия химической реакции определяется по формуле:

$$K_{Me-O}^{равн.} = e^{\frac{-\Delta G^{Me-O}}{T^{rz} \cdot R}}, \quad (6)$$

где ΔG^{Me-O} - изменение энергии Гиббса реакции окисления элемента кислородом, кДж/кмоль;

T^{rz} - температура реакционной зоны, К.

Фактическая константа химической реакции окисления углерода за счет молекулярного кислорода рассчитывалась по формуле:

$$K_{C-O_2}^{факт.} = \frac{P_{CO}}{[C_{rz}] \cdot \sqrt{P_{O_2}}}, \quad (7)$$

где P_{CO} - парциальное давление монооксида углерода;

$[C_{rz}]$ - концентрация углерода в реакционной зоне, %;

P_{O_2} - парциальное давление кислорода;

Количество окисленного молекулярным кислородом элемента за интервал может быть рассчитано по формуле:

$$V_{O_2}^i = \frac{n_{O_2} \cdot \frac{K_{i-O_2}^{факт.}}{K_{i-O_2}^{равн.}} \cdot M_i \cdot k_{i_x O_y}^{i-O_2}}{\sum_j \frac{K_{j-O_2}^{факт.}}{K_{j-O_2}^{равн.}} \cdot 1000} \quad (8)$$

где j - элементы, находящиеся в реакционной зоне ([C], [Cr], [Fe], [Ni], [Si], [Mn]);

n_{O_2} - количество молекулярного кислорода, поступившего в реакционную зону за интервал, кмоль/интервал;

M_i - молярная масса элемента, кг/кмоль;

$k_{i_x O_y}^{i-O_2}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

$K_{Me-O_2}^{факт.}$ - фактическая константа соответствующей химической реакции;

$K_{Me-O_2}^{равн.}$ - константа равновесия соответствующей химической реакции

Количество окисленного атомарным кислородом элемента за интервал может быть рассчитано по формуле:

$$V_O^i = \frac{n_O \cdot \frac{K_{i-O}^{факт.}}{K_{i-O}^{равн.}} \cdot M_i \cdot k_{i_x O_y}^{i-O}}{\sum_j \frac{K_{j-O}^{факт.}}{K_{j-O}^{равн.}} \cdot 1000} \quad (9)$$

где j - элементы, находящиеся в реакционной зоне ([C], [Cr], [Fe], [Ni], [Si], [Mn]);

n_O - количество атомарного кислорода, поступившего в реакционную зону за интервал, кмоль/интервал;

$k_{Me_xO_y}^{Me_O}$ - стехиометрический коэффициент реакции;

M_{Me} - атомная масса элемента;

$K_{Me_O}^{факт.}$ - фактическая константа соответствующей химической реакции;

$K_{Me_O}^{равн.}$ - константа равновесия соответствующей химической реакции

Зная какое количество каждого из компонентов окислилось, можно рассчитать изменение состава металла за один интервал в зависимости от температуры и интенсивности продувки. Так как реакция идет в реакционной зоне на поверхности металла, то необходимо знать ее массу.

Массу реакционной зоны рассчитывают с помощью настроечного коэффициента модели по формуле:

$$m_i^{rz} = \delta \cdot m_i \quad (10)$$

где m_i^{rz} - масса компонента в реакционной зоне, кг;

m_i -общая масса компонента, кг;

δ -настроечный коэффициент, определяющий долю металла, находящегося в реакционной зоне.

Изменение количества компонента в реакционной зоне определяют по формуле:

$$m_{rz}^i = m_{rz}^i - v_O^i - v_{O_2}^i \quad (11)$$

где m_{rz}^i - масса компонента в реакционной зоне, кг;

v_O^i - количество окисленного атомарным кислородом элемента за интервал;

$v_{O_2}^i$ - количество окисленного молекулярным кислородом элемента за интервал;

Пересчитав новый состав металла, модель заканчивает итерацию и переходит к следующей.

В соответствии с выше сказанным, была получена модель, которая позволяет рассчитывать скорости окисления компонентов жидкого легированного расплава при взаимодействии с окислительной плазмой.

Для проверки адекватности работы модели было проведено несколько серий экспериментов по обработке расплава аргон-кислородной плазмой с целью анализа процесса рафинирования расплава в зоне контакта поверхности металла и плазменной дуги.

Эксперименты проводили на сплавах Fe-Cr и Fe-Cr-Ni (см. таблицу 1), содержание кислорода в плазмообразующем газе было 0,7, 1,4% и 0,7, 1,4 и 3,0% соответственно. Результаты экспериментов и их сравнение с расчетами по модели на примере сплава Fe-Cr-Ni и представлены на рисунке 5.

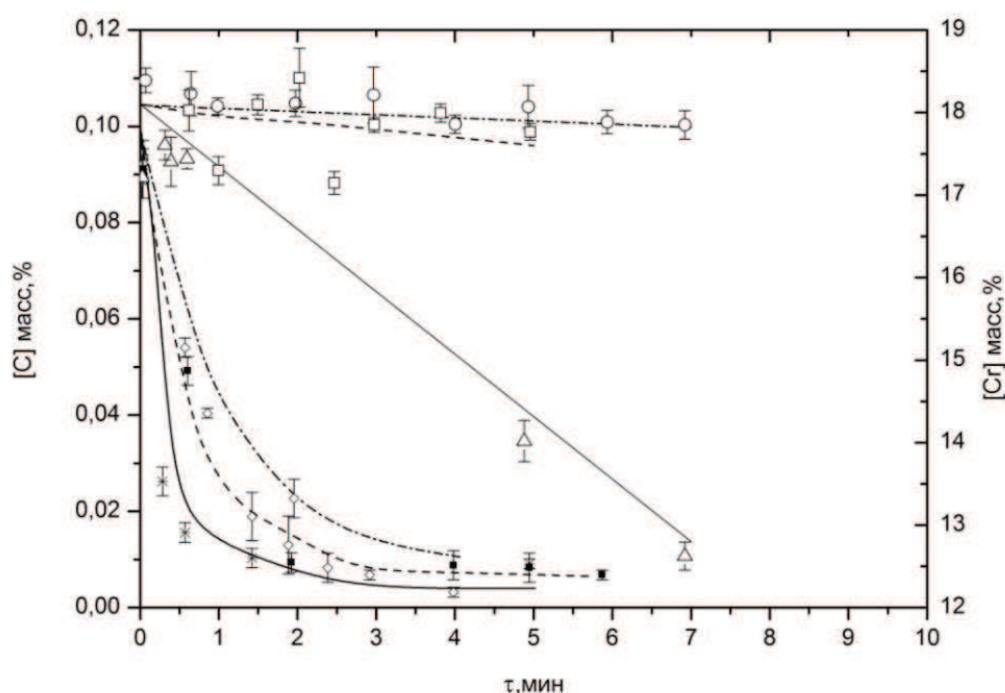


Рисунок 5 Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe-Cr-Ni при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе;
линии – расчетное по разработанной модели изменение содержания углерода и хрома в металле

· · · · · {O₂} = 0,7%; - - - - {O₂} = 1,4%; — {O₂} = 3,0%.

Точки – экспериментальные значения содержания углерода в расплаве: ◇ - {O₂} = 0,7%;
■ - {O₂} = 1,4%, * - {O₂} = 3,0%. Экспериментальные значения хрома в расплаве ○ - {O₂} = 0,7%;
□ - {O₂} = 1,4%; Δ - {O₂} = 3,0%.

Полученные результаты свидетельствуют о хорошем схождении результатов расчетов по модели с экспериментальными данными. Как видно из графика, в результате обработки окислительной плазмой хромосодержащих сплавов железа с парциальным давлением кислорода от 0,7 до 3,0 % в течение 6-8 минут концентрация углерода в расплаве снизилась до 0,005-0,001 масс%, т.е. удалось обезуглеродить металл не менее чем на 96%. При этом наблюдалось, что при парциальном давлении кислорода в плазмообразующем газе не более 1.4% потери хрома за плавку продолжительностью около 8 минут не превысили 1%(абс). При парциальном давлении кислорода в газе 3,0% отмечалось выгорание хрома в течение плавки: через 12 минут потери хрома в сплаве Fe-Cr составили около 3%, а в сплаве Fe-Cr-Ni - около 5%.

Кинетику обезуглероживания сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni анализировали следующим образом. Кинетические кривые изменения содержания оксидов углерода в отходящих газах, полученные с газоанализатора в графическом виде и в виде массива данных, были проинтегрированы. По результатам интегрирования определяется количество удаленного из расплава углерода. При заданном начальном содержании углерода получаем временную зависимость остаточного содержания углерода в расплаве. Затем проводится численное дифференцирование полученной кинетической кривой и строится зависимость логарифма скорости окисления углерода $V = d[C]/dt$ от логарифма концентрации углерода. В качестве

примера приведена зависимость скорости обезуглероживания от концентрации углерода в расплаве (рисунок 6).

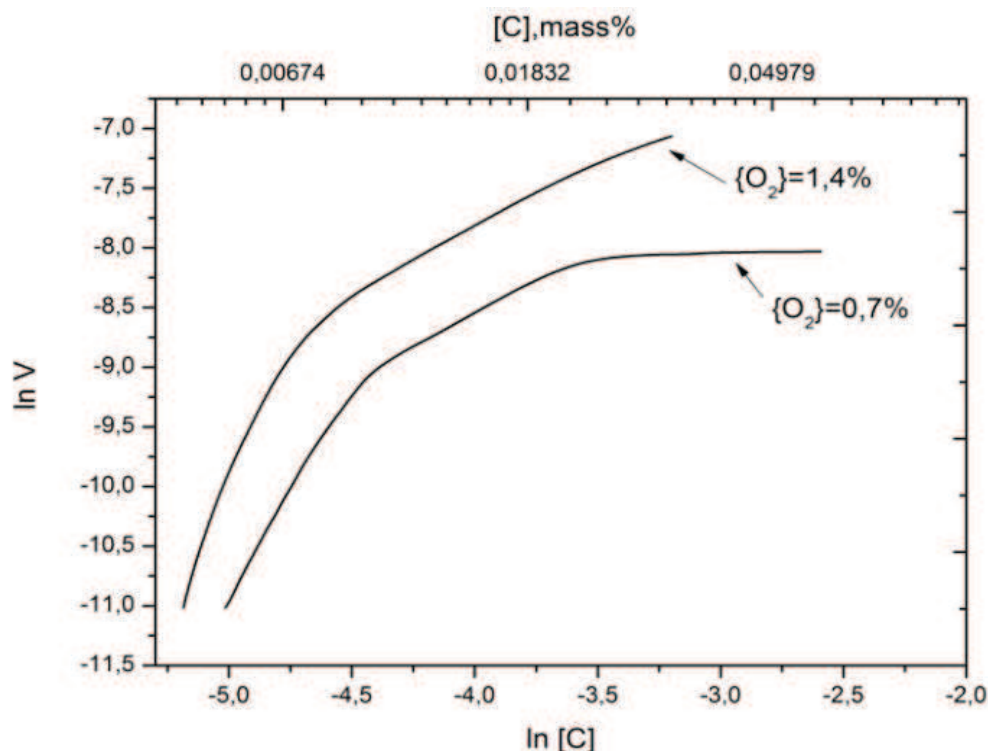


Рисунок 6 – Зависимость скорости обезуглероживания сплава Fe-Cr от концентрации углерода в расплаве.

Для идентификации порядка реакции обезуглероживания зависимость $\ln V - \ln [C]$ в выбранных диапазонах концентраций аппроксимировались линейными функциями, параметры которых внутри заданных концентрационных интервалов рассчитывают методом наименьших квадратов. Угловые коэффициенты линейных зависимостей определяют порядок реакции по углероду на различных стадиях удаления углерода согласно уравнению скорости реакции n – ного порядка.

$$V = k[C]^n, \quad (12)$$

В логарифмической форме имеющему вид линейной функции:

$$\ln V = \ln k + n \ln [C], \quad (12a)$$

При известном n константу скорости k вычисляют из уравнения (12a).

Начальный период плавки металла (образование капли) в окислительной плазме характеризуется быстротечностью, неизотермичностью и нестационарностью процессов, обусловленных формированием плазменно-дугового разряда, и физико-химических, отмеченных пиком выделения монооксида углерода из расплава. Этот начальный этап был исключен из расчета кинетических кривых, поскольку здесь практически невозможно выделить лимитирующие звенья.

Наличие горизонтального участка (рисунок 6) на кривых указывает о независимости скорости обезуглероживания от концентрации углерода в расплаве, т.е. о нулевом порядке

реакции по углероду в концентрационных интервалах от 0,10-0,12 до 0,03-0,05 масс%. В этом случае скорость реакции определяется подводом кислорода к межфазной поверхности согласно уравнению:

$$-d[C]/d\tau = \alpha P_{O_2}, \quad (13)$$

где α – константа скорости диффузии в газовой фазе;

P_{O_2} – парциальное давление кислорода в плазме;

А следовательно, лимитирующим является массоперенос в газовой фазе.

На линейных участках кривых (рисунок 6) в диапазоне концентраций углерода от 0,05-0,10 до 0,01 масс% показатель степени n в уравнении (12) оказался близким к единице (см таблицу 2), т.е. здесь реакция подчиняется первому порядку. Это позволяет предположить, что на этом этапе скорость удаления углерода определяется скоростью его доставки в диффузионном пограничном слое из объема расплава к реакционной поверхности. Тогда кинетическое уравнение (12) преобразуется к виду:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k[C] = \beta \frac{F}{V} [C], \quad (14)$$

Где β – коэффициент массопереноса углерода в объеме металла V ;

F – поверхность взаимодействия.

Эффективные значения коэффициентов массопереноса для исследованных сплавов оценили по вычисленным значениям констант скорости, предполагая условия диффузионного транспорта на всей поверхности одинаковыми и независимыми от протекания поверхностной химической реакции, рассчитанные по формуле:

$$\beta = k \frac{V}{F}, \quad (15)$$

При отношении $V/F \sim 0,45$ см для капли массой 10 г значение коэффициентов массопереноса приведены в табл. 2. По порядку величины коэффициенты массопереноса соответствует характерным для диффузионных процессов в жидком металле коэффициентам диффузии и размерам диффузионных слоев⁴, что подтверждает справедливость предположения о лимитировании процесса обезуглероживания расплава скоростью массопереноса углерода в пограничном слое.

При выдержке расплава по достижении в нем концентрации углерода 0,01-0,02 масс% скорость процесса падает значительно быстрее, чем при следовании уравнению первого порядка. Здесь проявляется влияние сокращения реакционной поверхности вследствие блокирования ее оксидами, в основном, оксидами хрома, так как в течение плавки происходило насыщение металла кислородом с образованием оксидной фазы.

4 Карасев Р.А. Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. Москва: Наука, 1974, стр. 82-87

Следовательно, по достижении концентрации углерода 0,01-0,02 масс% характер лимитирования становится смешанным, сорбционно-кинетическим.

Для обобщения полученных результатов кинетические параметры экспериментов сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса обезуглероживания хром-содержащих расплавов окислительной плазмой.

Сплав	{O ₂ }, %	Диапазон концентраций. масс%	n	k	β, см с ⁻¹
Fe-Cr	0,7	0,10-0,05	0	4 10 ⁻⁴ моль см ⁻³ с ⁻¹	-
		0,05-0,01	1	0,01 с ⁻¹	0,45 10 ⁻²
	1,4	0,05-0,01	1	0,03 с ⁻¹	1,35 10 ⁻²
Fe-Cr-Ni	0,7	0,10-0,03	0	3 10 ⁻⁴ моль см ⁻³ с ⁻¹	-
		0,03-0,01	1	0,01 с ⁻¹	0,45 10 ⁻²
	1,4	0,07-0,02	1	0,04 с ⁻¹	1,8 10 ⁻²
		0,02-0,01	3	103 моль ⁻² см ⁻⁶ с ⁻¹¹	-
	3,0	0,05-0,02	1	0,05 с ⁻¹	2,25 10 ⁻²
		0,02-0,01	3	110 моль ⁻² см ⁻⁶ с ⁻¹	-

Заключительным этапом лабораторных экспериментов было исследование кинетики окислительной десульфурации хромистых расплавов. Эксперименты проводили на сплаве системы Fe-Cr-Ni с различным содержанием серы (0,1, 0,05 и 0,025 % масс)

При обработке окислительной плазмой сплава типа нержавеющей стали X18H10 с содержанием серы около 0,1 масс. % в течение первых 1,5-2 минут плавки наблюдали удаление серы до 0,08%, после чего десульфурация практически прекратилась. Концентрация углерода в расплаве за время плавки снизилась до 0,001 мас. %.

При переплаве сплава типа X18H10 с содержанием серы 0,05% в присутствии кислорода в составе плазмообразующего газа концентрация серы снизилась почти вдвое (до 0,032%) в течение 2 минут. При обработке расплава аргоновой плазмой, не содержащей кислорода, наблюдали весьма слабое удаление серы из расплава.

В случае обработки сплава X18H10 с содержанием серы 0,03 масс.% окислительной плазмой при {O₂} = 0,8 % за 1,5 минуты концентрация серы в расплаве уменьшилась до 0,009%

При переплаве в аргоновой плазме, не содержащей кислорода, десульфурация расплава выражена слабо: за 6 минут плавки концентрация серы в металле уменьшилась всего на 0,005%.

Дальнейший расчет кинетики десульфурации основывался на предположении, что при плавке в нейтральной среде удаление серы из расплава происходит путем испарения и подчиняется уравнению первого порядка:

$$-(d[S]/d\tau) = k_s[S], \quad (16)$$

где k_s – константа скорости испарения серы. Интегрирование этого уравнения в пределах по концентрации серы от исходной $[S]_0$ до текущей $[S]$ и по времени от 0 до t дает выражение для описания зависимости концентрации от времени:

$$-\ln[S]/[S]_0 = k_s \tau, \quad (17)$$

Экспериментальные данные, обработанные в координатах $\ln [S]/[S]_0 - \tau$, представлены на рисунке 7 для сплава Fe-Cr-Ni-S. Графики также демонстрируют влияние окислительного потенциала плазмы на кинетику удаления серы из расплава. Построенные по опытным точкам методом наименьших квадратов кинетические зависимости описываются прямыми линиями, что соответствует предположению о следовании процесса десульфурации в данных условиях уравнению первого порядка.

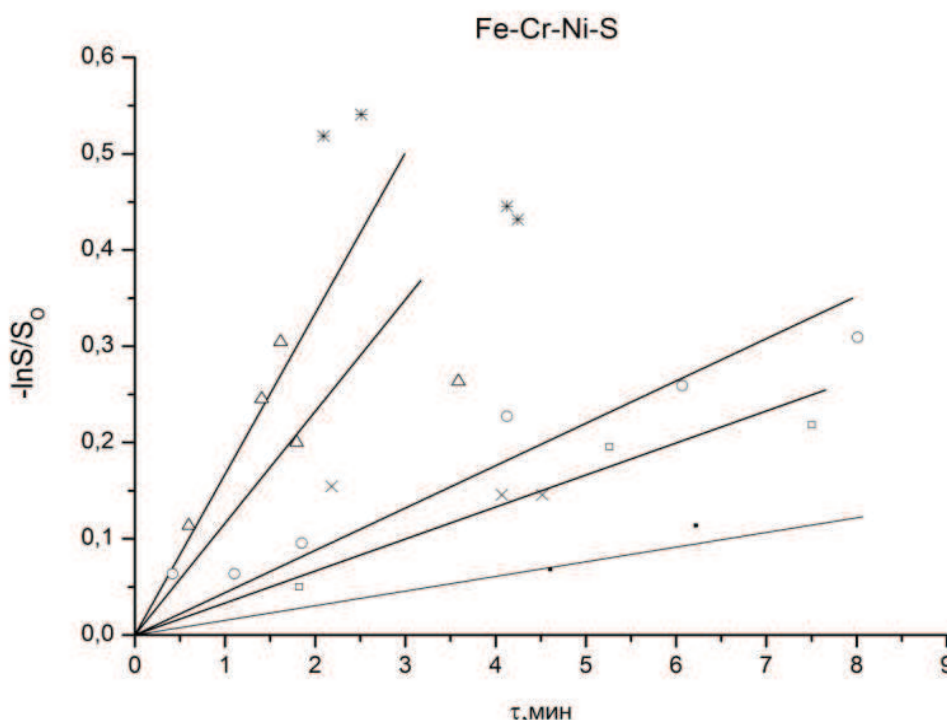


Рисунок 7. Испарение серы из хромо-никелевого сплава железа с различным содержанием серы в нейтральной и кислородосодержащей плазме.

- - $\{O_2\}=0\%$, $[S]=0,025\%$; × - $\{O_2\}=0,8\%$; $[S]=0,025\%$;
 ■ - $\{O_2\}=0\%$, $[S]=0,05\%$; * - $\{O_2\}=1,5\%$; $[S]=0,05\%$;
 Δ - $\{O_2\}=0,8\%$, $[S]=0,1\%$; ○ - $\{O_2\}=1,5\%$; $[S]=0,1\%$,

Как свидетельствуют результаты, при обработке металлического расплава плазменной дугой сера удаляется во всех случаях, даже при переплаве в безокислительной атмосфере инертного газа, но скорость процесса заметно различается в зависимости от состава металла, содержания в нем серы, а также от парциального давления кислорода в атмосфере печи.

Для хромо-никелевого сплава железа влияние окислительного потенциала газовой фазы установлено только при $\{O_2\}=1,5\%$. При $\{O_2\}<0,8\%$ десульфурация расплава Fe-Cr-Ni протекает фактически со скоростью, близкой к скорости удаления серы в нейтральной атмосфере.

В таблице 3 сопоставлены значения констант скорости железа при различных исходных условиях, рассчитанные по углу наклона прямых $\ln[S]/[S]_0 = f(\tau)$.

Таблица 3. Константы скорости удаления серы из железа и хромо-никелевых сплавов железа

Металл	[S] _о , масс%	{O ₂ }, %	k _s , 10 ⁻³ с ⁻¹
Fe-Cr-Ni	0,025	0	0,72
	-“-	0,8	-“-
	0,05	0	0,46
	-“-	1,5	2,62
	0,1	0,8	1,04
	-“-	1,5	0,67

Как и предполагалось, с минимальными скоростями процесс десульфурации протекает в нейтральной атмосфере. Очевидно, в этом случае сера удаляется из расплава исключительно путем испарения.

Представленные результаты исследования закономерностей десульфурации сплавов Fe-Cr-Ni позволяют высказать мнение о том, что при плавке в нейтральной атмосфере и при малом содержании серы в металле лимитирующей стадией процесса является либо испарение серы, либо ее диффузия из объема жидкой ванны на межфазную поверхность. Оба процесса описываются уравнениями 1-го порядка. В окислительной атмосфере сера удаляется, в основном, за счет образования газообразных оксидов типа SO и SO₂. При повышенных значениях концентрации серы в металле и парциального давления кислорода в газовой фазе, процесс десульфурации расплава протекает, по-видимому, в сорбционно-кинетическом режиме, т.е. его скорость определяется химической реакцией образования оксидов серы и их десорбцией с поверхности расплава в газовую фазу. При этих условиях скорость процесса падает, а порядок реакции может приближаться ко второму.

В четвертой главе изложены результаты полупромышленных экспериментов в дуговой печи постоянного тока, сопоставление результатов экспериментов с расчетами по разработанной в данной работе модели.

Плавильный агрегат представляет собой дуговую печь постоянного тока вместимостью до 60 кг с графитовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом. Печь с магнезитовой футеровкой диаметром 460 мм и глубиной ванны 260 мм предназначена, в основном, для переплава легированных отходов. Номинальная мощность агрегата – 180 кВт·А. После расплавления шихты, скачивания шлака, замера температуры расплава и отбора проб через полый графитовый электрод начинали обработку металла плазмой. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с расходом 45-50 л/мин, расход кислорода составлял 6-10 л/мин. Для обеспечения возможности обработки металла плазмой печь требует минимальных изменений, а именно, замены обычного графитированного электрода на полый, а также монтаж системы газоподачи.

Однако при работе агрегата возникает проблема повышенного угара электродов. Это связано с тем, что кислород плазмообразующего газа активно окисляет электрод при контакте. В качестве решения предложено подавать газ через нержавеющую трубу, которая вставляется в электрод, тем самым защищая его от контакта с кислородом.

Исходная шихтовка плавки содержала 22-24% хрома, 1,5% кремния для защиты хрома во время расплавления, 0,5% углерода, 10% никеля. Материалы загружались в печь и начиналось расплавление без использования плазмы.

По расплавлению отбирали пробу, проводили замер температуры. Далее, начиналась обработка металла окислительной плазмой в течении 45 минут с расходами газов Ar- 45 л/мин, O₂ -7 л/мин, с периодическим отбором проб и замерами температуры. Электрические параметры процесса: U = 70 В, I= 700 А. При приближении содержания углерода к 0,1% перешли на режим обработки металла плазмой с меньшим содержанием кислорода, а именно: Ar- 45 л/мин, O₂-6 л /мин. Через 10 минут количество кислорода в плазмообразующем газе было еще уменьшено (Ar- 45л/мин, O₂-4 л/мин).

На завершающем этапе добавили 300 г алюминия в металл и 200 г на шлак и в течение 20 минут вели продувку аргоном с расходом 45 л/мин. По окончании продувки отобрали пробу 7. После отбора пробы металл был выпущен из печи. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты полу-промышленной плавки.

№ пробы	T	Расход Ar, л/мин	Расход O ₂ , л/мин	Время, мин	C	Cr	Si	Mn	Ni
1	1599	45	10	20	0,417	20,9	0,19	0,13	9,7
2	1639	45	10	20	0,215	20,5	0,10	0,06	9,5
3	1664	45	10	15	0,164	20,2	0,08	0,03	8,9
4	1684	45	6	10	0,091	19,4	0,06	0,02	9,6
5	1701	45	4	10	0,078	19,1	0,03	0,02	9,5
6	1718	45	0	20	0,053	18	0,02	0,01	9,7
7					0,052	18,0	0,66	0,03	9,4

Анализ проб, отобранных по ходу плавки, показал, что удалось провести глубокое обезуглероживание расплава (до 0,05 масс%) при относительно небольшом угаре хрома (около 2 %масс). Марганец и кремний, как и ожидалось, окислились до следов. В графическом виде результаты плавки представлены на рисунке 8

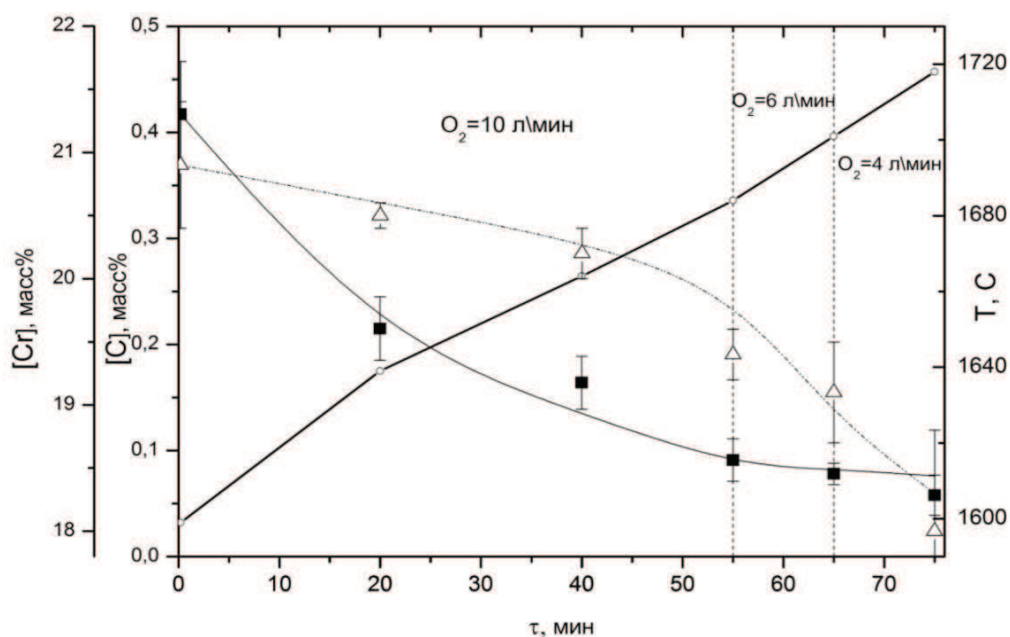


Рисунок 8. Изменение содержания углерода, хрома и температуры в течении полу-промышленной плавки.

■ - [C] %; ° - T °C; Δ - [Cr] %

Результаты опытно-промышленных испытаний свидетельствуют также о достаточной стойкости графитового электрода при работе в окислительной атмосфере. Угар графитового электрода диаметром 75 мм за плавку общей продолжительностью 2,5-3,0 часа составил 6 кг/т по сравнению с 4-5 кг/т износом на рядовых плавках в малых печах в безокислительной атмосфере.

Экспериментальные данные серии опытных плавков были сопоставлены с результатами расчетов по разработанной в данной работе модели. Результаты представлены на рисунках 9 и 10.

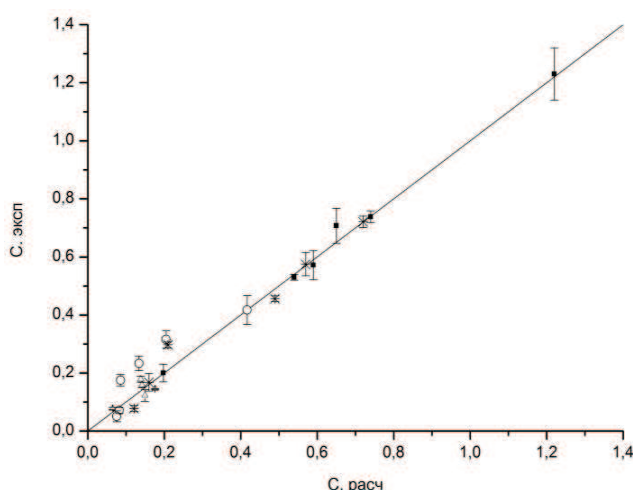


Рисунок 9. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов для углерода
■ – плавка №1; * – плавка №2; Δ – плавка №3;
○ – плавка №4;

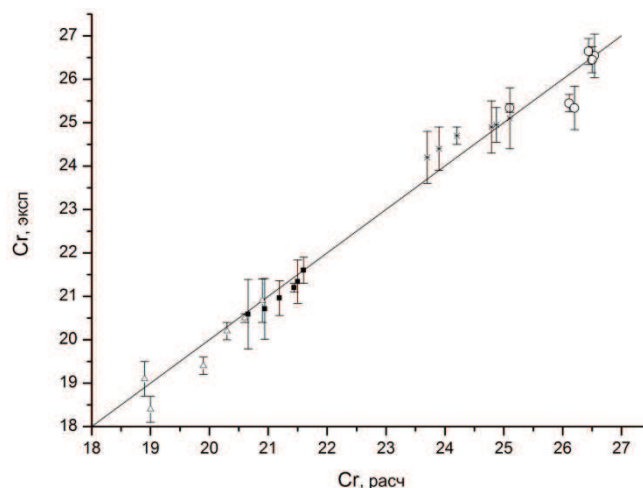


Рисунок 10. Сопоставление результатов расчетов и экспериментов для хрома
■ – плавка №1; * – плавка №2; Δ – плавка №3;
○ – плавка №4;

Как показывают рисунки 9 и 10, модель адекватно описывает процессы, происходящие при плазменном рафинировании коррозионностойкой стали.

Поскольку разработанная модель позволяет адекватно описывать процессы обработки металла окислительной плазмой как в лабораторных так и в полу-промышленных условиях, было проведено моделирование процесса рафинирования металла окислительной плазмой для реальной печи АО «Металлургический завод Электросталь» вместимостью 5 тонн. Результаты моделирования сравнивали с паспортами плавков, проведенных на данной печи. Сравнение показало, что использование кислородсодержащей плазмы позволяет получать концентрации углерода в металле на уровне 0,03 %, при этом потери хрома снижаются в 2 раза, а температура перегрева снижается на 100 °С.

Выводы:

1) В условиях лабораторной плазменной установки определены оптимальные параметры проведения экспериментов. Косвенным методом по измерению интенсивности испарения металла с поверхности расплава показано, что среднемассовая температура поверхности расплава изменяется в интервале 1950-2100 К при мощности дуги 2,0 – 3,5 кВт и массе навески 5-10 г.

2) В лабораторных условиях изучено влияние поверхностно активных элементов – серы и кислорода на кинетику процесса испарения расплава железа и сплава типа Х8Н10 в

зоне плазменного факела. Показано, что сера существенно снижает величину константы скорости испарения расплава, что обусловлено адсорбцией серы на межфазной поверхности. Определены значения коэффициентов массопереноса. Получена зависимость константы скорости испарения от концентрации серы в металле.

3) Показано, что введение кислорода в плазмообразующий газ снижает скорость испарения расплава вследствие блокирования реакционной поверхности. Данный эффект проявляется только при концентрациях серы в металле менее 0,03 масс.% и при содержании кислорода в газовой фазе выше 1,5 %.

4) С использованием программы «Терра» выполнен термодинамический расчет равновесного состава газовой фазы в диапазоне температур 1800-5300 К. Показано, что в плазмообразующем газе происходит диссоциация молекулярного кислорода до атомарного.

5) Была разработана математическая модель, описывающая взаимодействие железо-хром-никелевых расплавов и низкотемпературной плазмы. Проверка адекватности модели показывает, что модель достоверно описывает процессы, происходящие в зоне контакта расплава и плазменной дуги.

6) Экспериментально, в условиях лабораторной установки изучена кинетика селективного обезуглероживания и десульфурации высокохромистых сплавов на основе железа кислородосодержащей плазмой с объемной долей кислорода 0,7-3,0 % при общем давлении в лабораторной плазменной печи 0,1 МПа. Показано, что в результате обработки расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой происходит снижение содержания углерода в расплаве до 0,001-0,005 масс%.

7) Анализ экспериментальных данных показал, что переход порядка реакции обезуглероживания от нулевого к первому при обработке расплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Ni окислительной плазмой, происходит в интервале концентраций углерода 0,06-0,1 масс% вне зависимости от содержания кислорода в плазмообразующем газе.

8) Установлено, что при нулевом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $3-4 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$, а лимитрующим звеном процесса обезуглероживания является подвод кислорода в зону взаимодействия, при первом порядке реакции константа скорости обезуглероживания составляет $0,04 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, а коэффициент массопереноса $\beta = 0,8-1,0 \cdot 10^{-2}$ см/с. Лимитирующим звеном является процесс внутреннего массопереноса - диффузия углерода к поверхности расплава.

9) Исследованы закономерности взаимодействия углерод-кислород в железе и сплавах Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni состава нержавеющей стали при плавке в нейтральной и окислительной атмосфере лабораторной плазменной печи. Показано, что воздействие окислительной плазмы при общем давлении в печи 0,1 МПа эквивалентно обработке металла в вакуумных агрегатах при P_{CO} ниже 0,02 МПа и позволяет достичь величины произведения растворимости $m = 2 \cdot 10^{-5}$. Значения параметра $[\text{Cr}]/[\text{C}]$, характеризующего степень обезуглероживания расплава без потерь хрома, оказались для этих условий выше 3000.

10) Экспериментально показано, что при окислительном обезуглероживании расплава Fe-Cr-Ni сера удаляется из расплава тем полнее, чем ниже ее исходная концентрация в металле и чем выше парциальное давление кислорода в плазме. Десульфурация нержавеющей стали происходит на стадии интенсивного удаления углерода из расплава и прекращается по достижении концентрации углерода, при которой порядок реакции обезуглероживания становится выше первого.

11) Проведена модернизация дуговой печи постоянного тока ДППТ-06, разработана система подачи плазмообразующего газа в пространство печи непосредственно в дугу, включающая в себя конструкцию полого электрода со стальной коаксиальной вставкой.

12) В дуговой печи постоянного тока ДППТ-06 проведена серия полу-промышленных экспериментов и разработан вариант ресурсосберегающей технологии выплавки коррозионностойких сталей. Технология позволяет достигать концентрации углерода в металле 0,05% масс%, при пониженном угаре хрома на уровне 1,5-1,7 масс% и температуре металла не превышающей 1750 °С.

13) Проведена адаптация разработанной математической модели для полу-промышленной печи ДППТ-06 и промышленной печи вместимостью 5 тонн. Проверка адекватности работы модели в данных условиях показала, что модель позволяет адекватно описывать процессы, происходящие в процессе плазменного обезуглероживания расплавов состава Fe-Cr-Ni.

14) С применением математического моделирования обоснованы режимы окислительного рафинирования высокохромистых расплавов в промышленной дуговой печи постоянного тока вместимостью 5 тонн на АО «Металлургический завод Электросталь». Показано, что применение окислительной продувки металла аргон-кислородной смесью, вводимой через полый электрод непосредственно в дугу, позволит снизить угар хрома с 3 до 1,5 масс.% в среднем на плавку, уменьшить перегрев металла с 2000 до 1750-1800 °С в конце окислительного периода, уменьшить эрозию футеровки печи. Определены оптимальные режимы дутья и расходы газовой смеси, соотношения аргон-кислород на различных этапах обезуглероживания при сохранении производительности агрегата на прежнем уровне.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Румянцев Б.А., Комолова О.А., Григорович К.В., Гарбер А.К., Табаков Я.И. Изучение кинетики окисления углерода в хром-содержащих расплавах аргоно-кислородной плазмой // Известия Вузов. Черная металлургия. 2016, №9, с.656-663

2. Румянцев Б.А., Комолова О.А., Григорович К.В., Гарбер А.К. Исследование процессов испарения компонентов реакционной зоны при обработке хромсодержащих расплавов низкотемпературной плазмой // Известия Вузов. Черная металлургия, 2016, №11, с. 821-826

Другие публикации:

3. Румянцев Б.А. «Разработка метода выплавки низкоуглеродистых коррозионностойких сталей в печах постоянного тока» // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013, 485 с.

4. Румянцев Б.А., Григорович К.В. «Разработка метода выплавки коррозионностойких сталей в печах постоянного тока с использованием кислородосодержащей плазмы» // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 2015, с. 460-463

5. Румянцев Б.А., Григорович К.В. «Исследование рафинирования и азотирования коррозионностойких сталей в печах постоянного тока с использованием кислородосодержащей плазмы» // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVI Международной конференции: в 2 ч. / под. Ред. Рощина В.Е.– Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015.– Ч. 2. с. 96-101

6. Румянцев Б.А., Комолова О.А., Григорович К.В. «Физико-химический анализ технологии плазменного рафинирования коррозионностойкой стали» // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г., Волгоград; в 3 т.- т. 2 с. 302-304

7. B. A. Rumyantsev, O. A. Komolova, K. V. Grigorovich, A. K. Garber, Ya. I. Tabakov «Decarburization of High-Chromium Melts by Argon–Oxygen Plasma» // Steel in Translation, Vol. 46, №9, 2016, p. 638-643