

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

друків / магністерський

(рівень вищої освіти)

на тему Оптимізація параметрів режимів -
перування сталі з використанням
технології ВЕАР

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕТ-18-1мг

спеціальності 136 Металургія

(код і назва спеціальності)

освітньої програми Металургія чорних металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

Асупова М.О.

(ініціали та прізвище)

Керівник д.т.н., доц. Харченко О.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.т.н., проф. Терновий М.Ф.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

20 20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Металургії
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти другий / магістерський
Спеціальність 136 Металургія
(код та назва)
Освітня програма Металургічне горниче метало
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Гернобиль Ю.Ф.
« 10 » 01 20 20 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Асаулов Юрій Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Оптимізація параметрів
розжарювально-лежання сталі з використанням
технології ВЕАР

керівник роботи Хавченко О.В. - к.т.н., доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 10 » березня 20 19 року № 15040-с

2 Строк подання студентом роботи 10.01.2020р

3 Вихідні дані до роботи Авторські відомості, науково-
технічна література, технологічні інструкції
та інші інформаційні джерела

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат, Вступ, загальна характеристика, опис процесу
на газі, економічне питання, охорона праці, вимоги, емисія
забруднюючих речовин

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Титульний лист, мета роботи, біографічне дослідження, предмет
дослідження, фрагмент графічної електрометрології - 2, принципова
схема ВЕАР, схема електричного підсилювача, алгоритм
визначення електричного розжарювання - з варіантами матеріалів з іскрогасником,
принцип роботи, вимоги елементів в металі та кераміці - 3, розрахунок
даних вихідної роботи, вимоги

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	к.т.н., доцент	11.09.19р	11.09.19р
Загальне гостине	Карпенко О.В.	11.09.19р	11.09.19р
Розділ 2	к.т.н., доцент	11.09.19р	11.09.19р
Розроблення та	Карпенко О.В.	11.09.19р	11.09.19р
розроблення технології вторинного			
спостереження перування і графічне			
Розділ 3	к.т.н., доцент	11.09.19р	11.09.19р
Оформлення проекту	Карпенко О.В.		
технологічної бази			
7 Дата видачі завдання		11.09.19р	

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Скорочення та укладання проекту. Вступ	11.09.19р 14.09.19р	
2	Виконання загальної частини	15.09.19р 20.09.19р	
3	Проведення експериментів	21.09.19р 26.09.19р	
4	Виконання спеціальної частини	27.09.19р 30.09.19р	
5	Виконання розрахуноків окремих процесів	1.10.19р 31.10.19р	
6	Завдання дисципліни. Передача графика	1.11.19р 23.11.19р	
7	Графічне гостине	23.11.19р 7.12.19р	
8	Зачет магістерської роботи	16.01.2020р.	

Студент А.М. Діва (підпис) Ю. О. Асаурова (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) О.В. Карпенко (підпис) О.В. Карпенко (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер С.В. Василюк (підпис) С.В. Василюк (ініціали та прізвище)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1.....	8
ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	8
1.1. Історична довідка	8
1.2. Метод хімічних потенціалів Гіббса.....	9
1.4. Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії	18
1.4.1. Система рівноважних рівнянь	20
1.4.2. Експериментальна перевірка адекватності моделі	22
1.5. Передумови та основи теорії ВЕЛР сталі	24
1.6. Електрохімічні системи	28
1.6.1. Визначення і загальні властивості електрохімічних систем	28
1.6.2. Загальні умови електрохімічної рівноваги	30
1.6.3. Розчини сильних електролітів	33
1.6.4. Мембранні рівноваги розчинів електролітів.....	43
1.7. Висновки.....	47
РОЗДІЛ 2.....	49
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ СТАЛІ.....	49
2.1. Матеріали та методика дослідження.....	49
2.2. Паспорт плавки сталей 09Г2С, 12ГС, 30ГС.....	56
2.3. Поведінка елементів в металі	62
2.3. Техніко-економічне обґрунтування	81
2.4. Висновки.....	81
РОЗДІЛ 3.....	83
ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	83
3.1. Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії.....	83
3.6. Висновки.....	100
ВИСНОВКИ	101
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	104

ВСТУП

Вторинне електротермічне легування й рафінування сталі є новим процесом, що заснований на останніх здобуттях теорії металургійних процесів, яка в своєму розвитку пройшла достатньо довгий шлях, починаючи від фундаментальних робіт Дж. Гіббса і закінчуючи роботами професора А.Г. Пономаренка та його учнів. В основі цих робіт лежить метод хімічних потенціалів, що розробив Гіббс. Послідовний виклад цього метода, застосований до металургійних систем «метал-шлак» та «метал-шлак-газ», є предметом літературного огляду. Процес вторинного електротермічного легування та рафінування сталі надає переваги техніко-економічній стороні та екологічній безпеці, а також кінцевому складу продукту. Отже процес гідний розгляду і можна припустити, що в подальшому він буде широко використовуватися в металургійному виробництві.

Ціль роботи. Розробити базові теоретичні принципи і технологічну схему вторинного електротермічного легування і рафінування сталі в печі-ковші.

Мета роботи. Експериментально дослідити і обґрунтувати оптимізацію параметрів процесу вторинного електротермічного легування і рафінування сталі.

Об'єкт дослідження. Розплави зразків металу і шлаку, процес вторинного електротермічного легування та рафінування сталі із залученням електричного обладнання.

Предмет досліджень. Вплив часу витримки, сили струму та напруги на швидкість процесів вторинного електротермічного легування і рафінування сталі.

Актуальність теми. Робота присвячена актуальному й важливому науково-технічному завданню – розробити базові теоретичні принципи і технологічну схему вторинного електротермічного легування і рафінування

сталі в печі-ковші на основі термодинамічної моделі системи «метал-шлак-газ».

Задачі, які треба вирішити для досягнення мети:

1. Проаналізувати сучасний стан і напрямки розвитку теорії та практики металургійного виробництва, що стосуються даної теми.
2. Розробити експериментальну установку для проведення дослідів.
3. Дослідити вплив часу витримки, сили струму та напруги на швидкість процесів вторинного електротермічного легування і рафінування сталі.
4. Провести порівняльний хімічний аналіз по вмісту елементів в металевих зразках.
5. Провести аналіз техніко-економічних показників процесу.

Методи дослідження та апаратура. Плавка зразків металу і шлаку в печі Тамана за допомогою лабораторної експериментальної установки. Для хімічного аналізу використовували квантометр «Spectrolab». Для кількісної обробки результатів дослідів застосовували методи математичної статистики та пакет прикладних програм Microsoft Excel.

Практичне значення:

1. Встановлено оптимальні електричні режими процесів вторинного електротермічного легування та рафінування.
2. Запропоновано технологію виплавки сталі з підвищеним вмістом алюмінію та низьким вмістом сірки на основі використання методу вторинного електротермічного легування та рафінування.
3. Впровадження технології надасть можливість:
 - економити феросплави; утилізувати рядові конвертерні, мартенівські і доменні шлаки [21];
 - проводити десульфурацію без введення реагентів, що підвищують вміст неметалевих включень;
 - вводити в розплав високоактивні легуючі добавки з максимальним ступенем засвоєння;

- зменшити газовиділення і пилоутворення в порівнянні з існуючими методами легування і розкислення сталі.

Основні результати та їх новизна:

1. Обґрунтована й експериментально підтверджена доцільність вторинного електротермічного легування та рафінування сталі в установках піч-ківш.

2. Розроблена технологічна схема ВЕЛР.

3. Досліджені електричні параметри процесу та їх вплив на вміст хімічних елементів в металі.

4. Показано, що застосування ВЕЛР для доведення сталі за вмістом алюмінію є економічно виправданим.

Публікації. Основні результати роботи викладені в збірці «Збірник наукових праць магістрантів факультету металургії» (Випуск 1(15), 2019), збірці магістерських робіт і тезах конференції (листопад, 2019).

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

1.1. Історична довідка

Для систематизації теоретичного матеріалу, що відноситься до металургійних розрахунків, принципово важливими виявилися роботи Гіббса [1, 2], що виконані в кінці XIX століття. В цих роботах термодинаміку інтерпретують як узагальнення класичної механіки на теплові явища. Саме це дозволяє представити практично весь комплекс методів кількісного опису явища сталеплавильного процесу, включаючи і кінетичні, у вигляді компактної системи взаємоузгоджених алгоритмів і програм.

Так, термодинамічний аналіз хімічного процесу зазвичай починається з його подання у вигляді деякого рівняння реакції, що відображає матеріальний баланс при утворенні (або розпаді) тих чи інших хімічних сполук. Прийняте рівняння реакції визначає вид записуваного на наступному кроці вираження закону діючих мас, всіх наступних перетворень і кінцевого результату. Проте до теперішнього часу не знайдено прямих експериментальних методів або загальних правил визначення виду хімічних сполук, які слід прийняти при написанні вихідної реакції в конденсованих системах, наприклад, при описі розподілу сірки (або будь-якого іншого елемента) між металом і шлаком. Один і той же процес може бути представлений практично необмеженою безліччю комбінацій різних реакцій, що призводить до неоднозначності результатів термодинамічного аналізу в цілому. Таким чином, вже на першому кроці ми зустрічаємося з процедурою, що принципово не формалізується [1].

Не менші труднощі виникають при математичній формалізації правил і законів хімічної кінетики і термодинаміки незворотних процесів, вихідним пунктом яких у більшості випадків залишається все та ж хімічна реакція.

Метод Гіббса дозволяє описувати хімічні процеси в будь-яких системах без попереднього їх представлення у вигляді стехіометричних реакцій.

Більше того, феноменологічна (класична, формальна, макроскопічна) термодинаміка Гіббса дає саме ту мову, за допомогою якої можна найбільш просто пояснити сутність будь-якої задачі виключно в термінах величин, що безпосередньо вимірюються, таких як температура, тиск, хімічний склад, обсяг, маса та ін., тобто величин, якими керується технолог у своїй роботі. За своєю математичною структурою термодинаміка Гіббса - це класична механіка (статика суцільних середовищ) з тією різницею, що механіка вивчає системи, що здатні обмінюватися лише роботою і речовиною, а термодинамічні системи обмінюються ще й теплом. Для цього в вихідні рівняння механіки Гіббс вводить додаткову змінну, що характеризує здатність системи віддавати або поглинати тепло – ентропію. Таким чином, термодинаміка набуває вдосконалено строго математичну структуру механіки. Термодинаміку Гіббса можна розглядати як узагальнення механіки на реальні системи, рух яких завжди супроводжується тепловими явищами.

1.2. Метод хімічних потенціалів Гіббса

Для формулювання задачі про рівновагу гетерогенних і багатокомпонентних термодинамічних систем Гіббс ввів поняття фази, тобто сукупності гомогенних (однорідних) частин гетерогенної (неоднорідної) системи, однакових за всіма фізичними і хімічними властивостями незалежно від кількості речовини і існування або відсутності поділяючих поверхонь між окремими фазами. Фаза може бути охарактеризована її ентропією або внутрішньою енергією, що залежать лише від властивостей і стану фази. Речовини, з яких складається система, являються її незалежними складовими частинами - компонентами, які можуть зворотньо переходити з однієї фази в іншу. Внутрішня енергія кожної фази може змінюватися не тільки за рахунок зміни її ентропії S і обсягу V , а й за рахунок змінення числа молей її компонентів.

Застосовуючи загальний критерій рівноваги при додатковій умові постійності ентропії, об'єму і маси кожного з компонентів, отримують умову

повної рівноваги гетерогенної системи: рівність у всіх фазах системи температури, тиску та хімічних потенціалів для кожного компонента. Якщо хімічні потенціали не рівні, то речовина прагне перейти у фазу з більш низьким хімічним потенціалом; таким чином, хімічний потенціал відіграє таку ж роль для рівноваги фаз, як і температура для теплової рівноваги термодинамічної системи.

При цьому виявляється, що багато емпіричних законів і правил хімії (зокрема закон діючих мас) закономірно впливають з первинних постулатів термодинаміки у вигляді різних часних випадків, але вже у формі строгих математичних залежностей. Стає очевидно некоректність широко поширеної думки про те, що класична термодинаміка описує лише рівновагу, а розрахунок швидкостей та інших характеристик процесів потребує особливої системи уявлень та понять.

Механіка виходить з положення, що стан (повна сукупність властивостей) системи взаємозалежних тіл при відсутності зовнішніх полів повністю визначена в будь-який момент її руху (існування), якщо відомий вид зв'язку між тілами, що утворюють систему, й задані значення двох параметрів, що характеризують загальну кількість речовини системи та її здатність обмінюватися роботою – в простому випадку масою V – в один з моментів.

Математично цей постулат виражається рівнянням:

$$f(V, m) = 0 \quad (1.1)$$

При переході до більш загального випадку термодинамічних систем вводиться ентропія S як певний параметр, що характеризує здатність системи віддавати або отримувати тепло

$$f(S, V, m) = 0 \quad (1.2)$$

Цей вираз лежить в основі технічної термодинаміки, що має справу з речовиною постійного складу. Термодинаміка Гіббса стає хімічною в результаті заміни загальної маси m масами k компонентів, що утворюють систему:

$$f(S, V, m_1, m_2, \dots, m_k) \quad (1.3)$$

Ентропія, обсяг і маса, що входять в ці вирази, представляють мінімально необхідний набір первинних понять, що не інтерпретуються на рівні феноменологічної (макроскопічної) теорії. Всі інші властивості, що розглядаються в термодинаміці, є їх похідними (як у звичайному, так і математичному сенсі цього слова), утворюючи специфічну мову термодинаміки з його твердою логічною структурою.

Так, внутрішня енергія системи (як і будь-яка інша її властивість) є деякою функцією цих змінних:

$$U = U(S, V, m_1, m_2, \dots, m_k) \quad (1.4)$$

Диференціал внутрішньої енергії як функції декількох змінних має вигляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_{j \neq i}} dm_i \quad (1.4)$$

Похідні цього виразу можуть розглядатися як визначення температури, тиску і хімічних потенціалів компонентів:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, V, m_{j \neq i}} = \mu_i \quad (1.5)$$

Точно так само визначається теплоємність $c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, модуль пружності $K_T = -V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ та інші поняття, що становлять мову термодинаміки. З урахуванням позначень (1.5) вираз (1.4) набуває вигляду:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dm_i \quad (1.6)$$

Цей вираз представляє одну із загальних форм фундаментального рівняння, яке при певному вигляді функції (1.4) дозволяє виконувати практичні розрахунки. Перетворенням рівняння (1.6) можна отримати іншу його форму:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k m_i d\mu_i = 0 \quad (1.7)$$

Вирази (1.6) та (1.7) можна представити у вигляді:

$$\frac{dU}{d\tau} = T \frac{dS}{d\tau} - P \frac{dV}{d\tau} + \sum_{i=1}^k \mu_i \frac{dm_i}{d\tau}, \quad (1.8)$$

$$S \frac{dT}{dx} - V \frac{dP}{dx} + \sum_{i=1}^k m_i \frac{d\mu_i}{dx} = 0, \quad (1.9)$$

де τ – час; x – просторова координата.

Ці вирази пов'язують узагальнені потоки і сили, що дозволяє систематизувати завдання кінетики і термодинаміки незворотних процесів в термінах єдиної макроскопічної мови.

Щоб перейти до вирішення практичних завдань, потрібно визначити конкретний вид функцій (1.4) для фаз, що беруть участь в процесі. Для цього необхідно використати знання про властивості частинок, що утворюють

речовину, хімічного зв'язку, про форми існування компонентів у металі і шлаку, дифузійної рухливості частинок і т.д. і т.п., що призводить до практично необмеженого обсягу інформації, який представляє погано організовану безліч фактів, їх тлумачень, гіпотез, специфічних понять та ін. Знову виникає проблема систематизуючої мови, оскільки поняття класичної термодинаміки (температура, тиск, ентропія тощо) у застосуванні до явищ мікросвіту, що позбавлений сенсу, а також проблема інтерпретації результатів мікроскопічного розгляду властивостей речовини на мові феноменологічної термодинаміки. Цю функцію виконує спеціально створений розділ механіки, названий статистичною механікою.

1.2.1. Хімічний потенціал електронів, електрохімічна поправка

В роботі [2] відзначаються особливості цього методу, враховані при отриманні конкретного виду функції (1.4) для металургійних розплавів. Значні відмінності від відомих залежностей при цьому отриманні для неметалевої (наприклад, шлакової) фази. Особливості цих функцій зводяться до наступного:

1. Компонентами всіх конденсованих фаз вважаються елементи Періодичної системи.
2. При підрахунку статистичної суми одиницями теплового руху вважають атоми хімічних елементів, що утворюють фазу, і електрони.
3. Число компонентів дорівнює числу елементів, що утворюють фазу, - електрони не є незалежними компонентами, фаза в цілому залишається електронейтральною.

У неметалічних (оксидних, сольових) рідких фазах при високих температурах відсутні молекули хімічних сполук визначеного стехіометричного складу, що підтверджується експериментально, зокрема, даними рентгеноструктурного аналізу розплавів [3]. При цьому виконується принцип електронейтральності фази відповідно до атомної валентності,

тобто із середньою кількістю електронів, що віддаються або приймаються атомами певного сорту. Валентність v_i при цьому може бути дробовою і навіть змінною величиною [4], а електрони виступають в якості $k+1$ віртуального компонента фази з хімічним потенціалом μ_e , який необхідно враховувати в парціальних енергіях Гіббса у вигляді члена $v_t \mu_e$. В інтегральних функціях цей член зникає. Облік електронного вкладу в хімічний потенціал елементів вперше був запропонований К. Вагнером [5] і докладно обговорювався в роботах [2, 6] для неметалевих фаз. У роботі [7] було встановлено, що рівняння Гіббса-Дюгема для будь-якої фази з електронним внеском вимагає виконання принципу електронейтральності, або закону «простих кратних відносин» (якщо мова йде про цілочисельні валентності). З іншого боку, при описі металевого розчину заміщення, в якому різносортні атоми є одночасно донорами та акцепторами колективізованих електронів, електронний внесок компенсується навіть у парціальних величинах.

У деяких роботах хімічний потенціал електронів вводиться як невизначений множник Лагранжа у зв'язку з мінімізацією енергії Гіббса гетерогенної системи [8], втрачаючи при цьому фізичний зміст і приналежність до якої-небудь фази.

Введення електронів в якості самостійної одиниці теплового руху дозволило виключити необхідність написання рівнянь реакцій в конденсованих фазах і одноманітно описати електрохімічні, поверхневі явища, а також явища, що вивчаються в теорії напівпровідників. При цьому вираз для хімічного потенціалу компонента конденсованої фази має наступний вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \psi_i + v_i \mu_e, \quad (1.10)$$

де x_i – атомна частка елемента i ; ψ_i – коефіцієнт активності елемента без урахування електронного вкладу; v_i – валентність елемента i ; μ_e – хімічний потенціал електронів в шлаку (рівень Фермі), який зручно

виразити, наприклад, через активність (парціальний тиск) будь-якого елемента системи, зокрема, кисню:

$$\mu_e = \mu^0 - \frac{1}{4} RT \ln P_{O_2} . \quad (1.11)$$

У разі металів член $v_i \mu$ у виразі (1.10) – електронний вклад – мало змінюється зі складом, тому при розрахунках рівноваги з цілком достатньою точністю можна використовувати звичайний вираз:

$$\mu_{[i]} = \mu_{[i]}^0 + RT \ln x_{[i]} \gamma_{[i]} \quad (1.12)$$

Тепер рівноважний коефіцієнт розподілу елемента і між металом і шлаком може бути отриманий з простого рівняння хімічних потенціалів цього елемента в обох фазах:

$$\mu_{(i)} = \mu_{[i]} . \quad (1.13)$$

Підставивши значення для хімічних потенціалів з (1.1.10-1.1.12) у вираз (1.1.13), отримуємо для коефіцієнта розподілу елемента i між металом і шлаком:

$$l_i = \frac{x_{(i)}}{x_{[i]}} = K_i P_{O_2}^{v_i/4} = K'_i [O]^{v_i/2} . \quad (1.14)$$

Аналогічно, розглянувши розподіл сірки між шлаком і газової фазою, приходимо до широко відомого рівняння сорбційної здатності шлаку по відношенню до сірки:

$$C_s = (\% S) P_{S_2}^{-1/2} P_{O_2}^{1/2} . \quad (1.15)$$

Різко спрощується опис рівноваг в разі фаз складного складу, включаючи і виробничі розплави. Так, для розрахунку кількості і складу

продуктів, які утворюються при проплавленні завалки відомого складу, записуються рівняння матеріальних балансів розподілу елементів по фазам, що утворюються (для простоти припустимо, що утворюються тільки дві фази – метал і шлак):

$$m_i = m_{[i]} + m_{(i)}, \quad (1.16)$$

де m_i – маса елемента i , що надійшла з шихтою (задана); $m_{[i]}$, $m_{(i)}$ – маси елемента i , що перейшли в метал і шлак відповідно (потрібно визначити).

Усього є k таких рівнянь за кількістю компонентів, у яких міститься $2k+1$ невідомих – маси елементів в металі, шлаку і рівень Фермі μ_e . Записуються далі k умов рівноваги (1.13) і рівняння електронейтральності шлакової фази:

$$\sum_{i=1}^k x_{(i)} \nu_i = 0 \quad (1.17)$$

Таким чином, отримуємо $2k+1$ рівнянь і $2k+1$ невідомих, крім того, необхідно задати температуру і тиск системи, оскільки вони входять до виразу для хімічних потенціалів. Отримані маси компонентів металу і шлаку дають повну інформацію про склад і кількість цих фаз. Облік багатоконпонентної газової фази призведе до додавання до системи додаткових k рівнянь.

1.3. Модель конденсованої фази (металургійного розплаву)

Обчислення коефіцієнтів активності компонентів в металі γ_i і шлаку ψ_i , що входять у вирази для хімічних потенціалів (1.10) і (1.12), є, з одного боку, складовою частиною методу Гіббса, а з іншого боку – однією з основних задач теорії металургійних процесів. Цьому питанню присвячені тисячі

експериментальних і теоретичних робіт, виконаних у ХХ і початку ХХІ століть. З точки зору точності відповідності розрахункових і експериментальних даних найбільш кращою представляється термодинамічна модель конденсованої фази, що порівняно недавно була запропонована в роботі [7]. Автори виходять із припущення про парну взаємодію в розчині і обчислюють його термодинамічні функції на підставі статистичної суми, отриманої з розподілу Гіббса:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / RT) \frac{N!}{\prod_{i=1}^k n_i!} \prod_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^k x_j \exp(-\varepsilon_{ij} / RT) \right)^{n_i}, \quad (1.18)$$

де ε_0 – мінімальна енергія, яка приймається за точку відліку всіх енергій взаємодії ε_{ij} ; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; n_i – число часток (молей) i -го елемента; ε_{ij} – енергетичні параметри взаємодії i -го елемента з j -тим елементом.

З використанням відомих співвідношень між статистичною сумою і термодинамічними функціями отримують вираз для енергії Гіббса фази. Хімічний потенціал i -го компонента має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \left(\ln(x_i \psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^k x_j \psi_j \beta_{ji} \right), \quad (1.19)$$

де x_i – мольна частка i -го елемента;

μ_i° – хімічний потенціал i -го елемента в стандартному стані.

Рівняння Гіббса-Дюгема не накладає ніяких обмежень на енергетичні параметри ε_{ij} у виразі для статистичної суми (1.18), допускаючи в загальному

разі їх будь-який знак і асиметрію ($\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$), однак для виконання граничного закону Рауля необхідно і достатньо, щоб, $\varepsilon_{ii} = 0$, тобто $\beta_{ii} = \exp(-\varepsilon_{ii} / RT) = 1$. З точки зору мікростану фази це означає не відмінність однойменних атомів за їх енергетичним станом. Якщо ж фаза складається з атомів різних сортів з однаковими енергетичними мікростанами ($\varepsilon_{ij} = 0$), то утворюється ідеальний розчин. В бінарних неідеальних системах з позитивною ентальпією змішання завжди $\varepsilon_{12} > 0$, а з негативною $\varepsilon_{12} < 0$.

Цікаво відзначити також, що заміна експоненти під знаком підсумовування у статистичній сумі (1.18) на перший член розкладу її в ряд Тейлора призводить до загальновідомих виразів для регулярного розчину.

У роботі [7] наведені розрахункові та експериментальні значення термодинамічних функцій змішання системи Fe-Mn, які свідчать про гарну точність моделі багатокомпонентної конденсованої фази.

1.4. Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії

Точне визначення коефіцієнтів активності та інших термодинамічних функцій поряд з вирішенням рівнянь, що визначають рівновагу в системі «метал-шлак» або «метал-шлак-газ» дає шукані величини рівноважних мас елементів у металі, шлаку і газі, якщо зафіксовані тиск і температура системи. При цьому розподіл елементів між фазами істотно залежить від температури у відповідності з цими ж рівняннями. У свою чергу, кінцева температура системи залежить від теплових ефектів хімічних реакцій, які супроводжують перерозподіл елементів між фазами, наприклад, при додаванні в систему окислювачів або розкислювачів. Крім того, ця температура залежить від теплофізичних властивостей елементів (стандартних ентальпій і теплоємностей) і визначається рівнянням теплового балансу. Тому знайти рівноважний склад і кінцеву температуру системи можна лише шляхом спільного розв'язання рівнянь матеріального і теплового балансу.

В роботі [9] запропоновано вирішення цієї задачі шляхом додавання рівняння теплового балансу до системи рівнянь, що визначають рівновагу, що дозволяє перевести температуру T_3 розряду заданих в розряд шуканих величин, поряд з рівноважними масами хімічних елементів у фазах.

Рівняння теплового балансу ґрунтується на I і II початках термодинаміки, згідно з якими, зокрема, при ізобарному процесі зміна ентальпії системи дорівнює кількості теплоти Q , що поглинулася:

$$\Delta H_p = H(T) - H_0 = Q_E - Q_L, \quad (1.20)$$

де $H(T)$ – ентальпія системи в кінцевому стані при температурі T ; H_0 – ентальпія системи в початковому стані; Q_E – прихід тепла від енергоносіїв; Q_L – теплові втрати;

У всіх розрахунках ентальпія обчислюється одним з наступних еквівалентних способів:

1) За рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p; \quad (1.21)$$

2) За рівняння Вант-Гоффа:

$$H = (\partial(G/T) / \partial(1/T))_p. \quad (1.22)$$

Крім того, парціальну мольну ентальпію змішування можна обчислити ще двома відомими способами [10]:

3) За відомою активністю:

$$h_i^M = -RT^2(\partial \ln a_i / \partial T)_p; \quad (1.23)$$

Теплоємності (у тому числі стандартна і змішання) обчислюються за рівнянням:

$$C_p(T) = -T \frac{\partial^2 G(T)}{\partial T^2} = \frac{\partial H(T)}{\partial T} \quad (1.24)$$

Таким чином, ентальпійна теплова модель є невід'ємною і узгодженою частиною будь-якої термодинамічної моделі, що лежить в основі рівноважних розрахунків і заснованої на методі хімічних потенціалів Гіббса.

1.4.1. Система рівноважних рівнянь

Підсумкова система 4-х рівнянь, що описує рівноважний розподіл елементів в багатоконпонентній системі «металл-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу, отримана еквівалентними перетвореннями вище перелічених рівнянь, має такий вигляд [9]:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \nu_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_2 = \frac{N}{1 + \exp(Y)[1 + \exp(-Z)]} - \sum_{i=1}^k \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_3 = \frac{N}{1 + \exp(Z)[1 + \exp(-Y)]} - \sum_{i=1}^k \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_4 = H(T) - H_0 + Q_L - Q_E = 0. \end{cases} \quad (1.27)$$

де N_m, N_s, N_g, N – числа молей в металі, шлаку, газі і в системі в цілому;

$A_i = \frac{n_{(i)}}{n_{[i]}} = \frac{K_{[i]} \gamma_{[i]}}{\gamma_{(i)}} \exp\left(-Y - \frac{\mu_e \nu_i}{RT}\right)$ – коефіцієнт розподілу i -го елемента між

металом і шлаком; $B_i = \frac{n_{\{i\}}}{n_{[i]}} = \frac{K_{[i]} \gamma_{[i]}}{\gamma_{\{i\}}} \exp(-Z)$ – коефіцієнт розподілу i -го

елемента між металом і газом; $Y = \ln(N_m / N_s)$; $Z = \ln(N_m / N_g)$;

$\ln K_{[i]} = (\mu_{[i]}^0 - \mu_{(i)}^0) / RT$; $\ln K_{(i)} = (\mu_{[i]}^0 - \mu_{(i)}^0) / RT$; $\mu_{[i]}^0$, $\mu_{(i)}^0$, $\mu_{\{i\}}^0$ – стандартні хімічні потенціали (мольні енергії Гіббса) i -го елемента в металі, шлаку і газі; $\gamma_{[i]}$, $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{\{i\}}$ – коефіцієнти активності i -го елемента в металі, шлаку і газі; n_i , $n_{[i]}$, $n_{(i)}$, $n_{\{i\}}$ – числа молей i -го елемента в системі, в металі, шлаку і газі.

Перше рівняння в системі (1.27) є перетвореним рівнянням електронейтральності, а останнє – рівнянням теплового балансу.

Слід особливо відзначити, що можливість практичного застосування методу хімічних потенціалів Гіббса для вирішення завдання про рівноважний розподіл елементів в багатокомпонентній системі «металл-шлак-газ» з'явилася тільки після кардинального спрощення системи $3k+2$ нелінійних рівнянь з такою ж кількістю невідомих і приведення її до системи лише чотирьох рівнянь (1.27) з чотирма невідомими Y , Z , $m_e T$, за якими, з урахуванням виразів для коефіцієнтів розподілу A_i і B_i , знаходяться числа молей елементів в металі, шлаку і газі [9]:

$$n_{[i]} = \frac{n_i}{1 + A_i + B_i}; \quad (1.25)$$

$$n_{(i)} = n_{[i]} A_i = \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i}; \quad (1.26)$$

$$n_{\{i\}} = n_{[i]} B_i = \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i}. \quad (1.27)$$

На цьому завершується рішення рівноважної задачі. Розбиваючи плавку на періоди між добавками і повторюючи розрахунок, можна простежити за змінами складу металу і шлаку протягом всієї плавки в рівноважному наближенні.

1.4.2. Експериментальна перевірка адекватності моделі

Адекватність вихідних рівнянь (1.10–1.13), які лежать в основі підсумкової системи рівнянь (1.27), перевірялася в роботі [6]. Для цього використовувалися дані 98 плавок про рівноважний розподіл елементів між металом і шлаком з експериментальних робіт Дж. Чіпмана, зокрема, дані роботи [11]. Межі зміни вмісту елементів в масиві плавок наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Межі зміни вмісту елементів і сполук (мас.%) в металі і шлаку експериментальних плавок [11]

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

В якості ілюстрації на рис. 1.1 показана відповідність експериментальних і розрахункових мольних концентрацій заліза, кисню, марганцю, фосфору, сірки в металі і ряду елементів шлаку для пари моделей «метал МКЕ– шлак МКЕ».

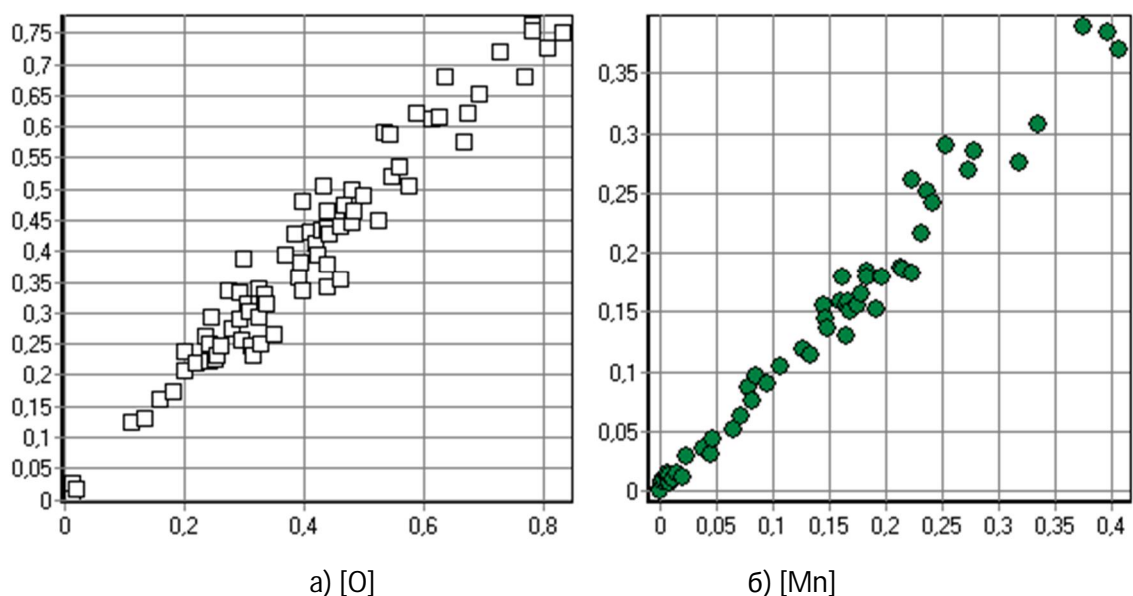


Рисунок 1.1 - Відповідність експериментальних (X) і розрахункових (Y) мольних концентрацій (%)кисню (а), марганцю (б).

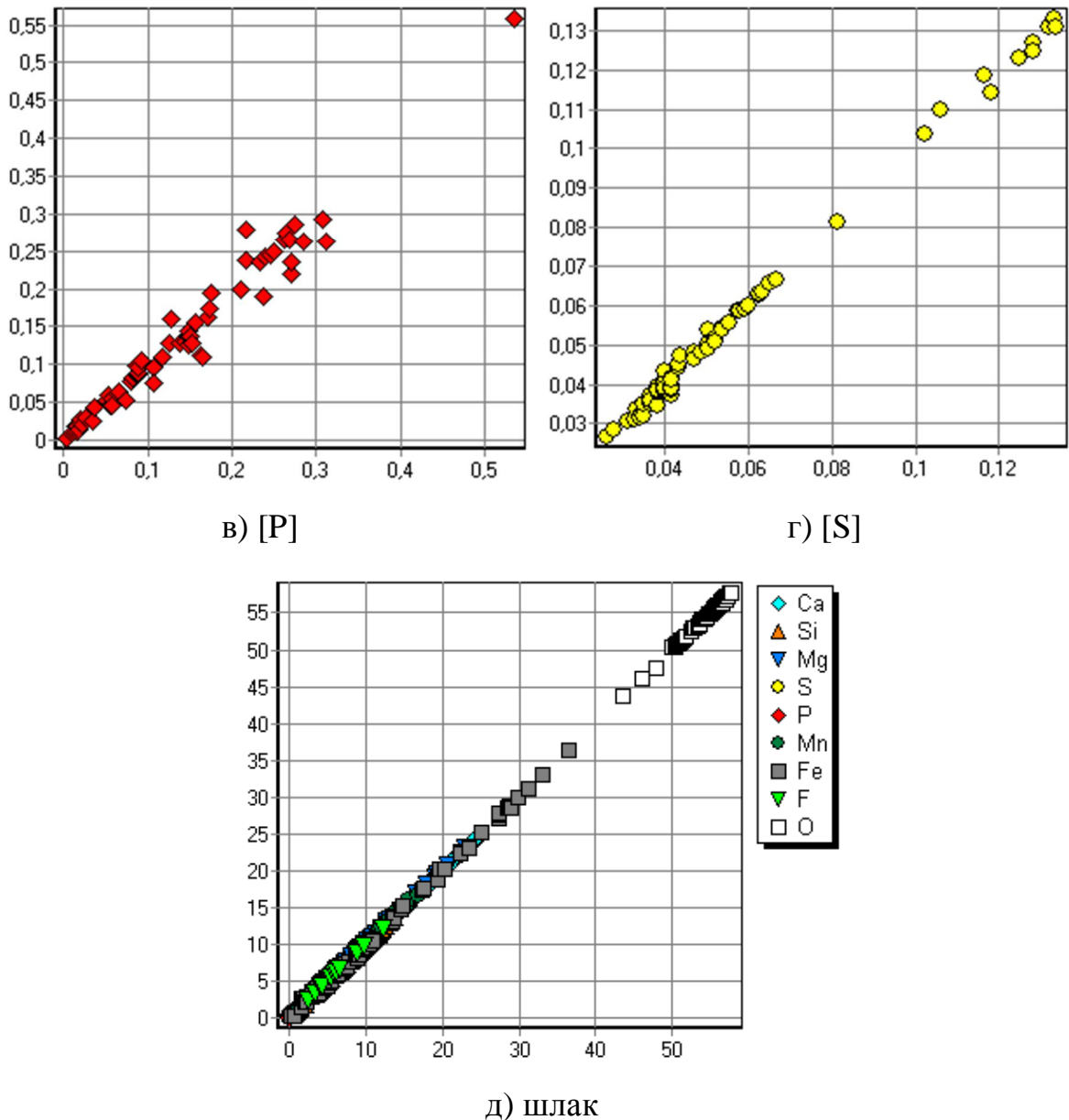


Рисунок 1.1 - Відповідність експериментальних (X) і розрахункових (Y) мольних концентрацій (%) фосфору (в),сірки (г) в металі і ряду елементів в шлаку (д) для пари моделей «метал МКЕ – шлак МКЕ»

В роботі [6] зроблено висновок про адекватність моделі, що використовується, та її потенційної здатності працювати в якості інтелектуального ядра систем управління металургійними процесами в реальному масштабі часу.

Системи управління, що побудовані на викладених принципах, впроваджувалися на ряді металургійних підприємств: Молдавському

металургійному заводі [12], Білоруському металургійному заводі [13], «Запоріжсталі» [14] та інших. Разом з тим, відсутність теплоенергетичної складової у використовуваних фізико-хімічних моделях не дозволяло раніше з достатньою точністю моделювати і прогнозувати сталеплавильні процеси. Впровадження в модель системи «метал-шлак-газ» ентальпійного теплового балансу з невід'ємним розрахунком кінцевої температури [12] і нової термодинамічної моделі конденсованих розчинів [9] практично завершило теоретичну розробку «каркаса» фізико-хімічної моделі, придатної як для побудови повністю автоматизованих систем управління існуючими металургійними процесами, але й відкрило практичні можливості для розробки теоретичних основ і технології принципово нових процесів, таких як вторинне електротермічне легування і рафінування (ВЕЛР) в процесі обробки металу в печі-ковші.

1.5. Передумови та основи теорії ВЕЛР сталі

Питання про можливість використання установок піч-ківш для вторинного легування і рафінування сталі неодноразово виникало при аналізі розподілу сірки між металом і шлаком в процесі електрошлакового переплаву постійними струмом. Так, в роботі [18] було показано, що коефіцієнт розподілу сірки $(S)/[S]$ змінювався більш ніж у два рази при зміні полярності прикладеної до електродів напруги.

Серед різних існуючих способів позапічної обробки сталі (обробка вакуумом, інертними газами, рідкими шлаками, порошкоподібними реагентами і т.д) особливо часто використовують обробку металу твердими шлаковими сумішами (ТШС). У роботах [21] і [22] показано як використання даної технології в агрегаті «піч-ківш» сприятливо впливає на зниження вмісту небажаних домішок та інші параметри. Застосування ТШС (2,0-2,7 кг/т), що складається з вапна 75-80 мас. % і плавикового шпату 20-25 мас. % збільшує ступінь десульфурзації приблизно на 22,1 % в порівнянні з технологіями, які прийняті в даний момент. Утворений шлак дозволяє

видаляти із сталі в середньому 43,8 % вихідного вмісту сірки в напівпродукту А тривалість обробки сталі на такій установці скорочується приблизно на 10 хвилин.

Ключовим елементом теорії ВЕЛР [15] є поняття про криву електронейтральності (КЕ), типовий вигляд якої наведено на рис.1.2.

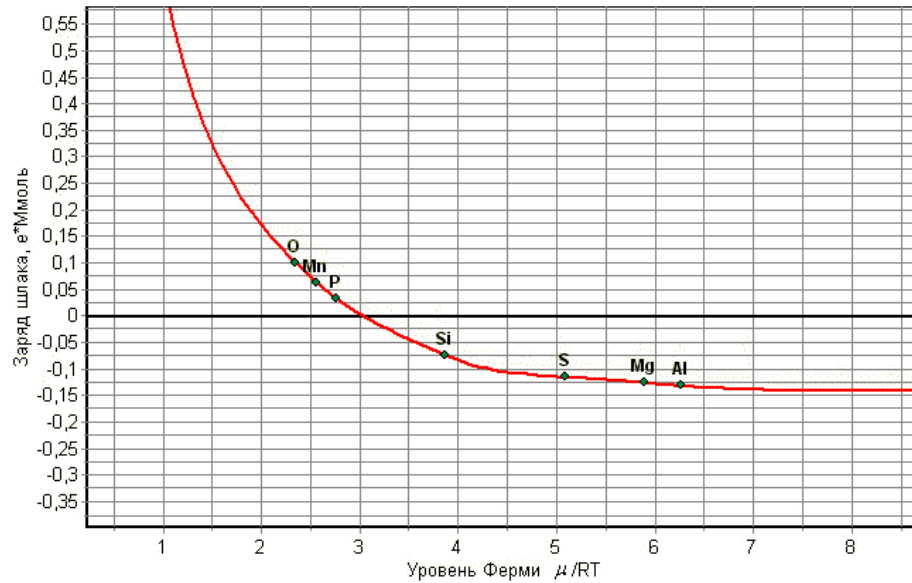


Рисунок 1.2 - Фрагмент кривої електронейтральності

У координатах «Заряд шлаку, e^*M моль» – «Рівень Фермі електронів в шлаці, од. RT » КЕ будується як функція $F_1(\mu_e)$ з рівнянь (1.27), що описують стани системи «метал-шлак-газ»:

$$F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i v_i A_i(\mu_e)}{1 + A_i(\mu_e) + B_i} \quad (1.28)$$

$$\text{Координата X: } X_E = \frac{A_i - Y - \ln[1 + \exp(B_i - Z)]}{v_i} \quad (1.29)$$

$$\text{Координата Y: } Y_E = \sum_{i=1}^k \frac{n_i v_i}{1 + \exp(-A_i + Y + X_E v_i) [1 + \exp(B_i - Z)]} \quad (1.30)$$

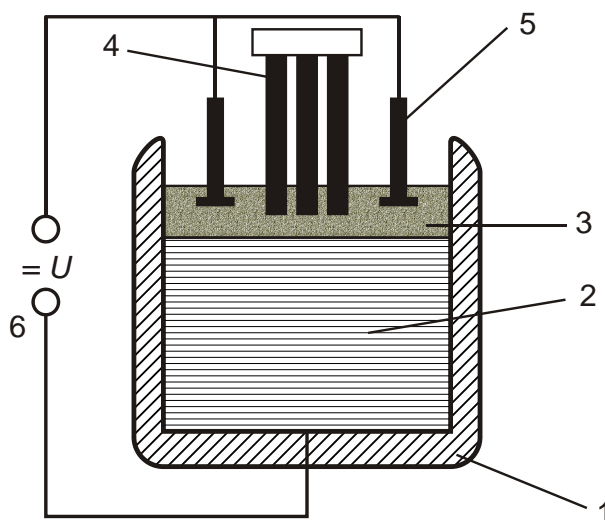
Положення точок окремих елементів щодо осі абсцис відображає здатність шлаку в даних умовах поглинати або віддавати елемент. Якщо точка елемента з позитивною валентністю знаходиться нижче цієї осі, то елемент прагне перейти в шлак. В іншому випадку цей елемент прагне перейти в метал або газ. Елементи з негативною валентністю переходять в шлак у випадку, якщо відповідна точка знаходиться вище осі абсцис.

Взаємне положення точок елементів на КЕ відображає черговість окислення або відновлення елементів при зміні окислювально-відновного потенціалу системи μ_e .

Графік на рисунку 1.2 свідчить про те, що фосфор, марганець і сірка прагнуть в метал, тоді як кремній, магній і алюміній повинні залишатися в шлаку. При збільшенні ступеня розкислення спочатку відновиться кремній, потім сірка почне поглинатися шлаком, і, нарешті, відновляться магній і алюміній. При збільшенні ступеня окислення спочатку окислиться фосфор, а потім марганець.

Таким чином, КЕ дозволяє оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги. Знання якісних і кількісних характеристик КЕ, а також уміння управляти ними за допомогою зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

Схема найпростішої установки ВЕЛР наведена на рисунку 1.3. На графітовані електроди спеціальної форми 5 подається постійна напруга від джерела 6. Елементи на КЕ зміщуються вгору або вниз в залежності від полярності прикладеної до електродів 5 напруги. Передбачається, що метал у печі-ковші постійно перемішується шляхом продувки інертним газом.



1 – кожух установки піч-ковш; 2 – розплав металу; 3 – рідкий шлак;
4 – електроди підігріву; 5 – електроди ВЕЛР; 6 – джерело постійної напруги

Рисунок 1.3 - Принципова схема ВЕЛР

Якщо додати шлаку позитивний заряд (електрод 5 - анод), то рівновага в системі зміститься в бік збільшення величини μ_e , як якщо б нульова ось абсцис на рисунку 1.2 змістилася вниз. Практично це буде еквівалентно збільшенню ступеня розкислення системи, що призведе до відновлення елементів з позитивною валентністю з шлаку. Одночасно буде відбуватися десульфурація, тобто видалення сірки з металу і поглинання її шлаком, оскільки сірка має негативну валентність. Якщо ж електрод 5 є катодом, створюються умови для дефосфорації металевого розплаву.

Ординати елементів на КЕ дозволяють оцінити величину напруги, необхідну для створення відновних або окисних умов по відомій геометричній конфігурації шлакового шару і електропровідності шлаку. Оскільки електричний опір шлаку має кінцеву величину, для проведення процесу ВЕЛР необхідні певні енергетичні витрати, які в результаті теплового ефекту частково компенсують витрати електроенергії, що подається на електроди підігріву 4.

Попередні розрахунки показують, що для відновлення одного моля кремнію зі шлаку методом ВЕЛР потрібно на порядок менша кількість

електроенергії, ніж її потрібно було б для виробництва такої ж кількості кремнію у вигляді феросиліцію, доставки феросплаву на завод, введення його в розплав, розплавлення і підігріву до температури розплаву, навіть з урахуванням екзотермічної реакції, що супроводжує процес. Подібний ефект досягається також при відновленні марганцю і алюмінію.

1.6. Електрохімічні системи

1.6.1. Визначення і загальні властивості електрохімічних систем

Досвід показує, що розчини певних речовин, які були названі електролітами, є порівняно хорошими провідниками електричного струму[20]. Мова йде про речовини, які в хімії називають кислотами, солями і основами, а також оксидними розплавами. Електролітична електропровідність відрізняється від металевої провідності наступними характерними властивостями:

- Проходження струму пов'язано з макроскопічним переносом матерії.
- Проходження струму супроводжується хімічною реакцією.
- Електричне коло, що містить електролітичний провідник, обов'язково є гетерогенною системою, що складається з декількох відкритих фаз.

Такі системи називаються електрохімічними системами, причому заради простоти в це поняття включають також гомогенні розчини електролітів.

Зазначені вище властивості електрохімічних систем вперше були пояснені в 1887 р. Арреніусом при використанні (надалі експериментально цілком підтвердженій) гіпотези про те, що електроліти у розчинах дисоціюють на електрично заряджені іони. Тому електрохімічні системи можна визначити також за допомогою ствердження, що в них при

проходженні струму відбувається перенесення заряду іонами, в той час як в металах і напівпровідниках – електронами.

Роз'яснимо деякі загальні властивості електрохімічних систем, які будуть важливі для подальшого розгляду. Насамперед зазначимо, що за відсутності різностей електричного потенціалу для розчину електроліту зберігається умова електронейтральності. Якщо позначити числа молей іонів через n_i , їх (позитивні або негативні) валентності через z_i , то отримаємо

$$\sum_i z_i n_i = 0 \quad (1.34)$$

Де сума береться по всім видам іонів. Якщо розчин містить тільки один бінарний електроліт, який дисоціюєтьна ν_+ катіонів та ν_- аніонів, то маємо

$$z_+ n_+ + z_- n_- = 0 \quad (1.35)$$

і

$$z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0 \quad (1.36)$$

З наведених співвідношень (які злегкістю можна узагальнити на інші види електролітів) випливає, що розчин окремого електроліту має тільки два незалежних компонента. Тому його склад встановлюється однією концентраційною змінною. Проте доцільно ввести в якості компонентів іони (при необхідності також недисоційована частина електролітів) і нейтральний розчинник і враховувати додатково умови нейтральності.

Якщо є різниця електричних потенціалів (що можливо тільки в гетерогенних системах), то умова електричної нейтральності тепер вже виконується не чітко. Але відхилення для розглянутих різниць потенціалів настільки незначні, що вони розташовані далеко нижче межі аналітичних методів доказу. Ці факти виправдовують наближення, яке складає формальну основу термодинамічного обговорення електрохімічних систем. Якщо

знехтувати зміною складу, що пов'язаний з різницею потенціалів, то змінення внутрішньої енергії при віртуальних зсувах можна розкласти на дві частини, перша з яких залежить від змінення змінних стану, в той час як друга являє собою електростатичну роботу, що здійснюються в результаті перенесення іонів через стрибок потенціалу. На противагу діелектричним системам для електрохімічних систем електростатичну роботу не можна ввести у вигляді робочої координати в сенсі визначення. Причина цього криється у тому, що тут електростатична робота обов'язково є переносом іонів між відкритими фазами, що несумісне з визначенням робочих координат.

Нарешті, для термодинаміки електрохімічних систем має значення факт, на який вперше вказав Гіббс і останнім часом знову відзначив Гуггенгейм. Різниця потенціалів електричних провідників вимірна тільки між середовищами однакового хімічного складу (наприклад, між двома частинами мідного дроту). Навпаки, різниця потенціалів між двома провідними середовищами різного хімічного складу (наприклад, між розчином електроліту і зануреним в нього електродом) не є вимірною величиною. З цим, як буде видно, безпосередньо пов'язаний той факт, щохімічний потенціал окремих видів іонів не можна виміряти.

1.6.2. Загальні умови електрохімічної рівноваги

Щоб вивести загальні умови рівноваги для гетерогенної електрохімічної системи, необхідно провести відповідне узагальнення фундаментального рівняння. Згідно пункту 1.6.1. для варіації внутрішньої енергії можна написати:

$$\delta\tilde{U} = \delta U + \delta U^{(e)}, \quad (1.37)$$

де \tilde{U} - повна внутрішня енергія та $U^{(a)}$ - електрична частина її.

Величина U залежить від змінних стану. Щоб виразити в явному вигляді вираз $\delta U^{(e)}$, використаємо відоме з електростатики співвідношення:

$$U^{(e)} = \frac{1}{8\pi} \int \vec{E}^2 dV \quad (1.38)$$

Необхідною умовою термодинамічної рівноваги є те, що всередині провідника електричне поле дорівнює нулю, тому що в противному випадку протікав би не зворотній процес електропровідності. Інтеграл (1.38) поширюється тому на весь простір поза провідником, яке заради простоти будемо вражати вакуумом. З (1.38) витікає:

$$\delta U^{(e)} = \frac{1}{4\pi} \int \vec{E} \cdot \delta \vec{E} dV = -\frac{1}{4\pi} \int \text{grad} \varphi \cdot \delta \vec{E} dV \quad (1.39)$$

де φ – електричний потенціал. Тоді маємо:

$$\int \text{grad} \varphi \cdot \delta \vec{E} dV = \int \text{div} (\varphi \delta \vec{E}) dV - \int \varphi \cdot \text{div} \delta \vec{E} dV \quad (1.39)$$

Другий інтервал правої частини дорівнює нулю, тому що для вакууму:

$$\text{div} \vec{E} = 0 \quad (1.40)$$

Перший інтеграл можна перетворити за допомогою теореми Гаусса в інтеграл по поверхні провідника і нескінченно віддаленій поверхні. Останній інтеграл дорівнює нулю, так як сила поля на нескінченності досить сильно прагне до нуля. Таким чином, з рівняння (1.38), внаслідок того що φ на поверхні провідника постійно, отримуємо:

$$\delta U^{(e)} = \frac{1}{4\pi} \varphi \int \delta \vec{E} \cdot d\vec{f} \quad (1.41)$$

Інтеграл правої частини дорівнює зміненню заряду провідника, помноженому на 4π . Таким чином, маємо

$$\delta U^{(6)} = \varphi \delta e, \quad (1.42)$$

де e – загальний заряд провідника. Тоді

$$e = \sum_i z_i n_i F \quad (1.43)$$

$$F = 96487 \text{ кулон} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (1.44)$$

Константа Фарадея, тобто заряд одного моля одновалентних іонів(заряд еквівалента), і підсумовування розповсюджується на усі електрично заряджені види часток. Тому

$$\delta U^{(6)} = F \sum_i z_i \delta \cdot n_i \quad (1.45)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (1.46)$$

Величина названа Гуггенгеймом jv електро-хімічним потенціалом компонента i . Для електричнонейтральних компонентів, для яких $z_i=0$, він зводиться до хімічного потенціалу.

Розглянемо тепер закриту систему з фіксованими робочими координатами, що складається з m компонентів і σ фаз. Припустимо, що принаймні одна фаза являється розчином електроліту і що ця фаза знаходиться в безпосередньому контакті принаймні з однією електрично-зарядженою фазою. Зокрема, фази повинні бути повністю відкритими, так щоб ентропія, обсяг і числа молей кожної фази можна було варіювати, однак з тим обмеженням, що не обов'язково кожен компонент повинен бути присутнім в кожній фазі. Далі, виключаємо дисоціацію електролітів (яка,

згідно припущенням, розглядається тільки як гетерогенна реакція), а також хімічні реакції у власному сенсі.

Позначимо фази малими грецькими буквами і одночасно будемо вживати α як поточний індекс. Тоді для розглянутого випадку загальна умова рівноваги буде мати вигляд:

$$\sum_{\alpha} \delta \tilde{U}^{(\alpha)} = 0 \quad (1.47)$$

з додатковими умовами

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot S^{(\alpha)} = 0 \quad (1.48)$$

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot V^{(\alpha)} = 0 \quad (1.49)$$

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot n_i^{(\alpha)} = 0 \quad (1.50)$$

З формул (1.47)–(1.50) отримуємо умови рівноваги в явному вигляді

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\sigma)}, \quad (1.51)$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\sigma)}, \quad (1.52)$$

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_i^{(\beta)} = \dots = \tilde{\mu}_i^{(\sigma)} \quad (1.53)$$

1.6.3. Розчини сильних електролітів

Введемо спочатку деякі визначення, що повсюдно використовуються в сучасній термодинаміці електрохімічних систем. Хімічний потенціал розчинника (який позначаємо індексом 1) дорівнює:

$$\mu_1 = RT \ln x_1 f_1 + \mu_1(T, P), \quad (1.54)$$

причому

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 = 1, \quad (1.55)$$

де f_1 – коефіцієнт активності розчинника в розчині і $\mu_1(T, P)$ – хімічний потенціал чистого розчинника в стандартному стані.

Для розчинених іонів рівняння (1.46) записують у вигляді:

$$\tilde{\mu}_i = RT \ln x_1 f_1 + z_i F \varphi + \mu_i^0(T, P), \quad (1.56)$$

$$\mu_i^0(T, P) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_1) \quad (1.57)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 = 1 \quad (1.58)$$

Розглянемо тепер розчини електролітів «і», що знаходяться в контактi і містять вид іонів i . Тоді в стані рівноваги, згідно (53) і (56),

$$z_i F (\varphi'' - \varphi') = RT \ln \frac{x''_i f'_i}{x'_i f''_i} \quad (1.59)$$

Різниця потенціалів $\varphi'' - \varphi'$, як було згадано у пункті 1.6.1, не можна виміряти. Коефіцієнти активності також не можна виміряти ні поодиночі, ні в комбінації. Тому рівняння (1.59) не являє собою експериментальне співвідношення між величинами, що вимірюються. Однак у принципі f_i можна розрахувати методами статистичної термодинаміки, і можна показати, що різниця потенціалів $\varphi'' - \varphi'$ визначається рівнянням (1.59) як величина, що має фізичний зміст. Правда, практично ситуація дещо інша, оскільки до цих пір точний розрахунок f_i вдається провести тільки для граничного випадку нескінченного розведення. Для розведених розчинів електролітів існують наближені формули, за допомогою яких можна приблизно визначити $\varphi'' - \varphi'$. Для концентрованих розчинів електролітів в даний час потрібно обмежуватися твердженням, що $\varphi'' - \varphi'$, принаймні в принципі, є фізично

визначеною величиною. Аналогічні міркування справедливі в особливо важливому випадку, коли одна фаза є розчином електроліту, а інша металевим провідником. Тоді різниця потенціалів називається потенціалом окремого електрода.

Щоб отримати величини, що підлягають вимірюванню, розглянемо комбінацію різних видів іонів, що задовольняють умові нейтральності

$$\sum \nu_i z_i = 0 \quad (1.60)$$

де ν_i – цілі числа. Відповідна лінійна комбінація електрохімічних потенціалів, згідно (57), буде мати вигляд

$$\sum \nu_i \tilde{\mu}_i = RT \sum \nu_i \ln x_i + RT \sum \nu_i \ln f_i + \sum \nu_i \mu_i^0(T, P) \quad (1.61)$$

Члени, що містять потенціал φ , тут випадають внаслідок (1.60). Комбінації електрохімічних потенціалів, що стоять в лівій частині рівняння (1.61), можна віднести до вимірюваних величин. Звідси випливає, що також комбінаційних коефіцієнтів активності типу

$$\tilde{\nu}_i = \nu_i + z_i F \varphi \quad (1.62)$$

де ν_i задовольняють рівняння (60) можна експериментально визначити і, таким чином, можна термодинамічно визначити однозначно. Націй основі Льюїс і Рендалл вводять середні коефіцієнти активності електроліту, які позначимо через f_{\pm} . Заради простоти обмежимося бінарними електролітами, що дисоціюють на ν_{\pm} катіон sd валентності z_{+} і ν_{-} аніон і в валентності z_{-} . Для цього випадку умова нейтральності (60) запишемо:

$$\nu_{+} z_{+} + \nu_{-} z_{-} = 0 \quad (1.63)$$

Середній коефіцієнт активності визначається тоді по рівнянню

$$f_{\pm}^v \equiv f_{\pm}^{v_+ + v_-} = f_+^{v_+} f_-^{v_-}, \quad (1.64)$$

де f_+ и f_- – коефіцієнти активності катіонів і відповідно аніонів, а

$$v = v_+ + v_- \quad (1.65)$$

Визначення (1.64) є окремим випадком (1.62). Тому середні коефіцієнти активності визначені термодинамічно однозначно. Рівняння (1.64) призводить до визначного слідства, що в розчині кількох електролітів, які мають загальними певні види іонів, середні коефіцієнти активності електролітів залежать один від одного. Якщо, наприклад, є в розчині два одновалентних катіона A^+ і B^+ , а також два одновалентних аніони C^- і D^- то для середніх коефіцієнтів активності з рівняння (64) отримуємо

$$\frac{f_{AC}}{f_{AD}} = \frac{f_{BC}}{f_{BD}} \quad (1.66)$$

У цьому сенсі коефіцієнтам активності іонів можна приписати фізичне значення також і в рамках термодинаміки.

За аналогією з рівнянням (64) визначають середню мольну частку електроліту за рівнянням

$$x_{\pm}^v \equiv x_{\pm}^{v_+ + v_-} = x_+^{v_+} x_-^{v_-} \quad (1.67)$$

При цьому використовують мольну долю електроліту, що визначається рівнянням

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_+ + n_-} \quad (1.68)$$

де n_2 – число молей, що розраховано з хімічної формули електроліту. При цьому слід звернути увагу на те, що $x_1 + x \neq 1$. Але (при повній дисоціації) справедливі прості співвідношення

$$x_+ = v_+ x; x_- = v_- x \quad (1.69)$$

З (1.67) і (1.69) випливає

$$x_{\pm} = v_{\pm} x, \quad (1.70)$$

де

$$v_{\pm}^v = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \quad (1.71)$$

Використовують ще стехіометричну мольну частку електроліту

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1.72)$$

Хоча тут $x_1 + x_2 = 1$, але не справедливі співвідношення (1.69).

З рівняння $\sum v_i \mu_i = 0$ безпосередньо випливає, що в разі гомогенної рівноваги дисоціації хімічний потенціал електроліту μ_2 , що не дисоціював пов'язаний з електрохімічними потенціалами іонів рівнянням

$$\mu_2 = v_+ \tilde{\mu}_+ + v_- \tilde{\mu}_- \quad (1.73)$$

Права частина цього рівняння є лінійною комбінацією типу, що з'являється в рівнянні (1.71). Тому можливо визначити цю лінійну комбінацію також при повній дисоціації формально як хімічний потенціал електроліту. Відповідно

$$\mu^0(T, P) = \nu_+ \mu_+^0(T, P) + \nu_- \mu_-^0(T, P) \quad (1.73a)$$

За допомогою рівнянь (1.64), (1.65), (1.67), (1.73) та (1.73a) для хімічного потенціалу електроліту з (1.61) отримаємо

$$\mu_2 = \nu \cdot RT \ln x_{\pm} f_{\pm} + \mu_2^0(T, P), \quad (1.74)$$

Використовуючи (70) та (71), отримаємо альтернативну форму

$$\mu_2 = \nu \cdot RT \ln x_{\pm} f_{\pm} + \mu_2^{0*}(T, P), \quad (1.75)$$

Причому

$$\mu_2^0(T, P) + \nu \cdot RT \ln \nu_{\pm} + \mu_2^{0*}(T, P) \quad (1.76)$$

Для хімічного потенціалу розчинника замість коефіцієнта активності f_1 часто використовують осмотичний коефіцієнт g , що був введений Б'єрумом. Він визначається рівнянням

$$\mu_1 = g \cdot RT \ln x_1 + \mu_{10}(T, P) \quad (1.77)$$

з нормуванням

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} g = 1 \quad (1.78)$$

Зв'язок між осмотичним коефіцієнтом і коефіцієнтом активності іонів при постійній температурі і постійному тиску надається рівнянням Б'єрума:

$$-(1 - \sum_i x_i) d[(1 - g) \ln(1 - \sum_i x_i)] + \sum_i x_i d \ln f_i = 0, \quad (1.79)$$

Де підсумовування проводиться по всім видам іонів. Рівняння (1.79) впливає з рівняння Гіббса-Дюгема з урахуванням (1.56) і (1.77) та умови нейтральності (1.60).

Для пояснення наведених визначень розглянемо два простих приклади гетерогенних рівноваг. Насамперед розглянемо розподіл бінарного електроліту між двома розчинниками, що не змішуються. Припустимо, що для обох фаз існують однакова температура, однаковий тиск, повна дисоціація і електрична нейтральність. Тоді потрібно враховувати тільки варіації чисел молей іонів і умова рівноваги (1.47) зводиться до наступного виразу:

$$\sum_i (\mu'_i + z_i F \varphi') \delta \cdot n'_i + \sum_i (\mu''_i + z_i F \varphi'') \delta \cdot n''_i = 0 \quad (1.80)$$

з додатковими умовами

$$\delta \cdot n'_i + \delta \cdot n''_i = 0 \quad (\text{всє } i) \quad (1.81)$$

$$\sum_i z_i \delta \cdot n'_i = 0; \sum_i z_i \delta \cdot n''_i = 0 \quad (1.82)$$

З (1.82) витікає, що в рівнянні (1.80) скорочуються члени, що містять електричний потенціал φ . Далі, друге з умов (1.82) не є незалежним. Тому надалі воно не буде враховуватися. Таким чином для бінарного електроліту отримуємо

$$\mu_+ \delta \cdot n'_+ + \mu_- \delta \cdot n'_- + \mu_+ \delta \cdot n''_+ + \mu_- \delta \cdot n''_- = 0 \quad (1.83)$$

з додатковими умовами

$$\delta \cdot n'_+ + \delta \cdot n''_+ = 0; \delta \cdot n'_- + \delta \cdot n''_- = 0 \quad (1.84)$$

$$z_+ \delta \cdot n'_+ + z_- \delta \cdot n''_- = 0$$

Використовуємо знов метод невизначених множників Лагранжа. Помножуємо першу додаткову умову (1.84) на λ_1 , друге на λ_2 , третє на λ_3 і складемо ці рівняння з (1.83), тоді отримаємо

$$(\mu'_+ + \lambda_1 + z_+ \chi_3) \delta \cdot n'_+ + (\mu'_- + \lambda_2 + z_- \chi_3) \delta \cdot n'_- + (\mu''_+ + \lambda_1) \delta \cdot n''_+ + (\mu''_- + \lambda_2) \delta \cdot n''_- = 0 \quad (1.85)$$

Множники $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ підібрані таким чином, щоб вирази в перших трьох скобках дорівнювали нулю. Варіація $\delta n''_-$ є незалежною. Таким чином

$$\mu'_+ + \lambda_1 + z_+ \lambda_3 = 0 \quad (1.86)$$

$$\mu'_- + \lambda_2 + z_- \lambda_3 = 0 \quad (1.87)$$

$$\mu''_+ + \lambda_1 = 0 \quad (1.88)$$

$$\mu''_- + \lambda_2 = 0 \quad (1.89)$$

Якщо помножити рівняння (1.86) і (1.88) на v_+ , рівняння (1.87) і (1.88) на v_- :

$$v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_- + v_+ \lambda_1 + v_- \lambda_2 = 0 \quad (1.90)$$

Використовуючи (1.88) і (1.89) впливає

$$v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_- = v_+ \mu''_+ + v_- \mu''_- \quad (1.91)$$

або, якщо ввести хімічний потенціал електроліту, що визначається за рівнянням (1.73),

$$\mu'_2 = \mu''_2 \quad (1.92)$$

Таким чином, рівновага розподілу визначена рівнянням хімічних потенціалів електроліту. Якщо навіть припустити, що фаза є дуже розведеним розчином, для якого коефіцієнти активності іонів теоретично відомі досить точно, то можна було б визначити експериментально з рівноваги розподілу тільки середній коефіцієнт активності фази то тільки з точністю до співмножника, що залежить від T і P . Правда останнє обмеження для нашої постановки питання немає значення, так як воно ґрунтується лише на відмінності стандартного значення для обох фаз, що з'являється в рівнянні (1.74). Це видно ще більш чітко, якщо, використовуючи (1.64), (1.67) і (1.74), написати рівняння (1.92) у вигляді

$$\frac{(x''_+)^{v_+} (x''_-)^{v_-} - (f''_{\pm})^{v_+ + v_-}}{(x'_+)^{v_+} (x'_-)^{v_-} - (f'_{\pm})^{v_+ + v_-}} = K(T, P), \quad (1.93)$$

де

$$RT \ln K(T, P) = \mu_2^0(T, P) - \mu_2^0(T, P) \quad (1.94)$$

Величину можна визначити екстраполяцією вимірів на нескінченне розведення.

В якості другого прикладу розглянемо рівновагу рідина–паррозчин летючого бінарного електроліта. При цьому припустимо, що електроліт в розчині, який позначимо через «повністю дисоціює і що в паровій фазі, яку позначимо через», електроліт існує тільки у вигляді нейтральних молекул. Припустимо, що в обох фазах однакова температура і однаковий загальний

тиск. Електролітична дисоціація розглядається як гетерогенна реакція. Тоді умова рівноваги (47) має вигляд:

$$(\mu'_+ + z_+ F\phi')\delta \cdot n'_+ + (\mu'_- + z_- F\phi')\delta \cdot n'_- + \mu'_1 \delta \cdot n'_1 + \mu''_2 \delta \cdot n''_2 + \mu''_1 \delta \cdot n''_1 = 0 \quad (1.95)$$

з додатковими умовами

$$\delta \cdot n'_1 + \delta \cdot n''_1 = 0 \quad (1.96)$$

$$\delta \cdot n'_+ + \nu_+ \delta \cdot n''_2 = 0 \quad (1.97)$$

$$\delta \cdot n'_- + \nu_- \delta \cdot n''_2 = 0 \quad (1.98)$$

За допомогою невизначених множників Лагранжа отримуємо

$$\mu'_1 + \lambda_1 = 0 \quad (1.99)$$

$$\mu''_1 + \lambda_1 = 0 \quad (1.100)$$

$$\mu'_+ + z_+ F\phi' + \lambda_2 = 0 \quad (1.101)$$

$$\mu'_- + z_- F\phi' + \lambda_3 = 0 \quad (1.102)$$

$$\mu''_2 + \nu_+ \lambda_2 + \nu_- \lambda_3 = 0 \quad (1.103)$$

З рівнянь (1.99), (1.100) витікає

$$\mu'_1 = \mu''_1 \quad (1.104)$$

Якщо помножити (1.101) на ν_+ , (1.102) на ν_- і скласти обидва рівняння, то внаслідок (1.63) скоротяться члени, що містять електричний потенціал. Використовуючи (1.103), отримуємо

$$\nu_+ \mu'_+ + \nu_- \mu'_- = \mu''_2 \quad (1.105)$$

Так як розчин містить тільки два незалежних компонента, то рівновага повністю визначена рівняннями (1.104) і (1.105). Лінійна комбінація, що

стоїть в лівій частині рівняння (1.105), навіть у разі повної дисоціації повинна бути інтерпретована як хімічний потенціал електроліту.

Якщо парову фазу з достатньою точністю можна розглядати як ідеальний газ, то з (1.104) і (1.54) для парціального тиску розчинника випливає:

$$p_1 = p_{10}x_1f_1, \quad (1.106)$$

де p_{10} – тиск пари чистого розчинника при тій же температурі. Тому коефіцієнт активності розчинника в розчині електроліту можна експериментально визначити, вимірюючи парціальний тиск p_1 . Висновок формули для парціального тиску електроліту (внаслідок проблеми нормування, що при цьому з'являється) є дещо громіздким. Зауважимо лише, що співвідношення між парціальним тиском p_2 і середнім коефіцієнтом активності електроліту в розчині містить множник, що залежить від температури, який (як і в попередньому прикладі) можна визначити екстраполяцією вимірювань на нескінченне розведення.

1.6.4. Мембранні рівноваги розчинів електролітів

Розглянемо тепер рівноваги між двома розчинами електролітів, розділеними між собою твердою напівпроникною мембраною. Обидві фази позначимо знову через «і». Заради простоти припустимо, що фаза «і» містить тільки бінарний електроліт, катіони і аніони якого можуть проходити через мембрану. Крім цього, нехай фаза «і» містить ще поліелектроліти, катіони яких ідентичні катіонам першого електроліту. Для макромолекулярних аніонів мембрана нехай буде непроникною. Тоді із загальної теорії мембранних рівноваг і теорії електрохімічного рівноваги отримаємо умови рівноваги

$$T' = T'', \quad (1.107)$$

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i \text{ (всі } i) \quad (1.108)$$

причому індекс i відноситься тепер до всіх компонентів, які можуть проходити через мембрану. Умова (1.52) тут випадає, тобто для існування рівноваги рівняння тиску для обох фаз не є необхідним.

Неосмотична рівновага. Якщо припустити, що мембрана є непроникною також для розчинника і що тиски рівні, то в цьому випадку умови (1.108) візьмуть вид

$$RT \ln x'_+ f'_+ + z_+ F \varphi' = RT \ln x''_+ f''_+ + z_+ F \varphi'' \quad (1.109)$$

$$RT \ln x'_- f'_- + z_- F \varphi' = RT \ln x''_- f''_- + z_- F \varphi'' \quad (1.110)$$

Члени для стандартного стану в обох фазах рівні і скорочуються. Якщо виключити члени, ої містять електричні потенціали, за допомогою умови нейтральності (1.63), то, використовуючи (1.64), одержимо

$$\frac{(x''_+)^{v_+} (x''_-)^{v_-} - (f''_{\pm})^{v_+ + v_-}}{(x'_+)^{v_+} (x'_-)^{v_-} - (f'_{\pm})^{v_+ + v_-}} = 1 \quad (1.111)$$

Рівняння (1.111) показує, що за даних припущеннях мембранну рівновагу можливо при рівності тисків в обох фазах. Тоді говорять про неосмотичну мембранну рівновагу. Відповідно до рівняння (1.111), воно повністю визначену хімічними потенціалами проникаючих електролітів. Якщо відомий середній коефіцієнт активності для фази то для фази "його можна визначити з мембранної рівноваги по умові (1.58).

Величина $\varphi'' - \varphi'$, що дорівнює

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_{+F}} \ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} = \frac{RT}{z_{-F}} \ln \frac{x'_- f'_-}{x''_- f''_-}, \quad (1.112)$$

називається мембранним потенціалом. Рівняння (1.112) є природно приватним випадком (1.59), і попередні висновки справедливі в основному також для даного випадку. Тому зробимо ще лише два доповнюючі зауваги. Перш за все мембранний потенціал, хоча його безпосередньо не можна виміряти, при відповідних умовах можна, принаймні приблизно, визначити експериментально. З іншого боку, не існує шляху, що допускає (хоча б приблизно) розрахунок коефіцієнтів активності фази, що містить макромолекулярні аніони.

Осмотична рівновага (рівновага Доннана). Розглянемо систему, таку ж як і в попередньому пункті, але тепер припустимо, що в мембрану можуть проникати не тільки іони бінарного електроліту, але також і розчинник. В цьому випадку для рівноваги взагалі є необхідним, щоб обидві фази перебували при різних тисках. Прості приклади таких рівноваг були розглянуті вперше Доннаном. Тому вони зазвичай називаються рівновагою Доннана. Загальна теорія їх була розроблена Доннаном і Гутгенгеймом.

Враховуючи (1.54) можна записати рівняння умови рівноваги:

$$\Pi = -\frac{RT}{v_{10}} \ln \frac{x''_1 f''_1}{x'_1 f'_1} \quad (1.113)$$

де Π - різниця тисків

З рівняння (1.56) маємо:

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_+ \tilde{g}} \left(\ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} + \frac{\bar{v}_+^0 \Pi}{RT} \right) \quad (1.114)$$

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_- \tilde{g}} \left(\ln \frac{x'_- f'_-}{x''_- f''_-} + \frac{\bar{v}_- \Pi}{RT} \right) \quad (1.115)$$

Якщо визначити парціальний мольний об'єм електроліту в стандартному стані по рівнянню

$$\bar{v}_{\pm}^0 = \nu_+ \bar{v}_+^0 + \nu_- \bar{v}_-^0 \quad (1.116)$$

Тоді з (1.114) і (1.115), використовуючи (63) (64), отримаємо

$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{v}_{\pm}^0} \ln \frac{(x_+^{\prime\prime})^{\nu_+} (x_-^{\prime\prime})^{\nu_-} (f_{\pm}^{\prime\prime})^{\nu_+ + \nu_-}}{(x_+^{\prime})^{\nu_+} (x_-^{\prime})^{\nu_-} (f_{\pm}^{\prime})^{\nu_+ + \nu_-}} \quad (1.117)$$

Виключення Π з рівнянь (1.113) и (1.117) остаточно дає

$$\frac{(x_+^{\prime})^{\nu_+} (x_-^{\prime})^{\nu_-} (f_{\pm}^{\prime})^{\nu_+ + \nu_-}}{(x_i f_i)^r} = \frac{(x_+^{\prime\prime})^{\nu_+} (x_-^{\prime\prime})^{\nu_-} (f_{\pm}^{\prime\prime})^{\nu_+ + \nu_-}}{(x_1^{\prime\prime} f_1^{\prime\prime})^r} \quad (1.118)$$

$$r = \frac{\bar{v}_{\pm}^0}{\bar{v}_{10}} \quad (1.119)$$

В даних рівняння всі коефіцієнти активності фази " визначені для тиску $P_0 + \Pi$. Проведемо перерахунок коефіцієнтів активності на нормальний тиск на прикладі розчинника. Згідно (1.54), маємо

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \bar{v}_1 = \bar{v}_{10} + RT \frac{\partial \ln x_1 y_1}{\partial P} \quad (1.120)$$

Різниця тиску Π , обумовлена рівнянням (1.113) або (1.117), називається осмотичним тиском. Відповідно рівновага Доннанана протипагу попередньому випадку, розглянутому раніше, називається осмотичною мембранною рівновагою. Різниця потенціалів, визначена рівнянням (1.114) або (1.115), як і для випадку, розглянутого раніше, називається мембранним

потенціалом. Зауваження, які були зроблені в попередньому пункті про фізичне значення цього поняття, звичайно, справедливі також для осмотичної рівноваги.

1.7. Висновки

1. Найбільш загальні термодинамічні моделі, призначені для опису металургійних процесів, засновані на пошуку екстремуму характеристичної термодинамічної функції системи - енергії Гіббса G (ізобарно-ізотермічного потенціалу).

2. Метод хімічних потенціалів Гіббса дозволяє відмовитися при описі металургійних процесів від розгляду окремих хімічних реакцій між різними компонентами системи, включаючи численні хімічні сполуки. Замість цього в методі Гіббса в якості компоненту системи «метал-шлак-газ» розглядаються елементи періодичної системи Менделєєва, що дозволяє значно спростити як математичне формулювання термодинамічної моделі, так і її практичне використання в якості інтелектуального ядра системи управління плавкою сталі.

3. Використання методу Гіббса з використанням хімічних елементів в якості компонентів системи «метал-шлак-газ» виправдовується ще й тим, що експериментальні дослідження рідких шлакових розплавів, проведені з використанням рентгеноструктурних методів, показали відсутність у складі цієї фази будь-яких стійких сполук при температурах сталеплавильного виробництва.

4. Ключовим елементом теорії ВЕЛР є крива електронейтральності (КЕ). Вона дозволяє оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги. Знання якісних і кількісних характеристик КЕ, а також уміння управляти ними за допомогою зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

5. Аналіз літературних джерел за темою «Дослідження процесів легування і десульфурації сталі з використанням технології ВЕЛР» свідчить про те, що теоретичні питання вирішені, але потребується уточнення технологічних параметрів процесу вторинного електротермічного легування та рафінування сталі. Необхідно провести експериментальні дослідження процесу, а саме оптимізувати електричні режими для відновних процесів.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ СТАЛІ

2.1. Матеріали та методика дослідження

У продовження попередніх досліджень [19], [21] була проведена серія дослідницьких плавок на печі Тамана (рис. 2.1).

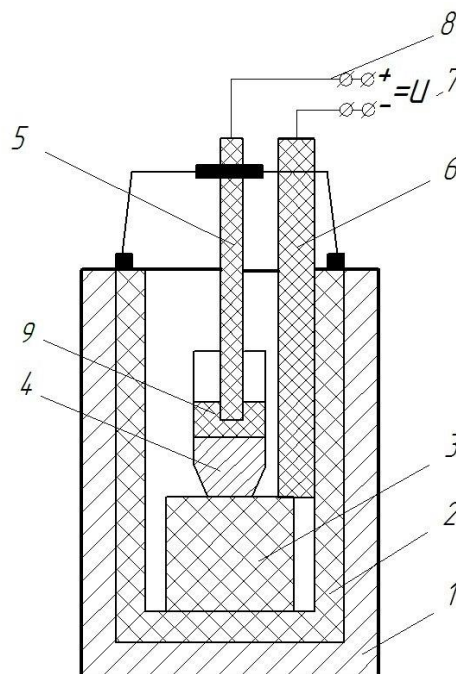


Рисунок 2.1 - Піч Тамана.

Схема експериментальної установки наведена на рис. 2.2.

Для проведення плавок використовували синтетичний флюс наступного складу: CaF_2 – 40%, Al_2O_3 – 35%, CaO – 10%, SiO_2 – 10%, MgO – 5%. Шихту розміщували в графітових тиглях (4) діаметром 40 мм, висотою 60 мм з конічним звуженням в донній частині. Склад шихти: 75 г сталі Ст3, 50 г флюсу. Піч Тамана (1) попередньо прогрівали на потужності 50-60% від номінальної, а потім збільшували до 90% для досягнення заданої

температури $t = 1550^{\circ}\text{C}$ в робочому просторі. Піч витримували 10 хвилин до повного розплавлення шихти і приведення системи до рівноваги. Після цього підключали джерело постійного струму (7): «+» до графітового електрода (5), що занурений в шлаковий розплав, а «-» на струмопровідний графітовий тигель (4) через графітовий електрод (6) і підставку (3) (рис. 2.2). Джерело постійного струму підключали до електрода-анода (5) за допомогою сталевого дроту (8). Для зменшення попадання летючих компонентів шлаку в повітря шахту печі під час проведення дослідних плавок накривали листами азбесту.



1 – піч Тамана; 2 – шахта печі (графіт); 3 – підставка (графіт); 4 – тигель з розплавом (графіт); 5 – електрод-анод (графіт); 6 – електрод-катод (графіт); 7 – джерело постійного струму; 8 – сталевий дріт; 9 – шлаковий розплав.

Рисунок 2.2 - Схема експериментальної установки.

Варіювали напругу, що подається, від 6,5 до 8,5 В та силу струму від 0,05 до 0,08 А. Знімали вольт-амперну характеристику експериментальної установки з розплавленим металом і шлаком (рисунок 2.3).

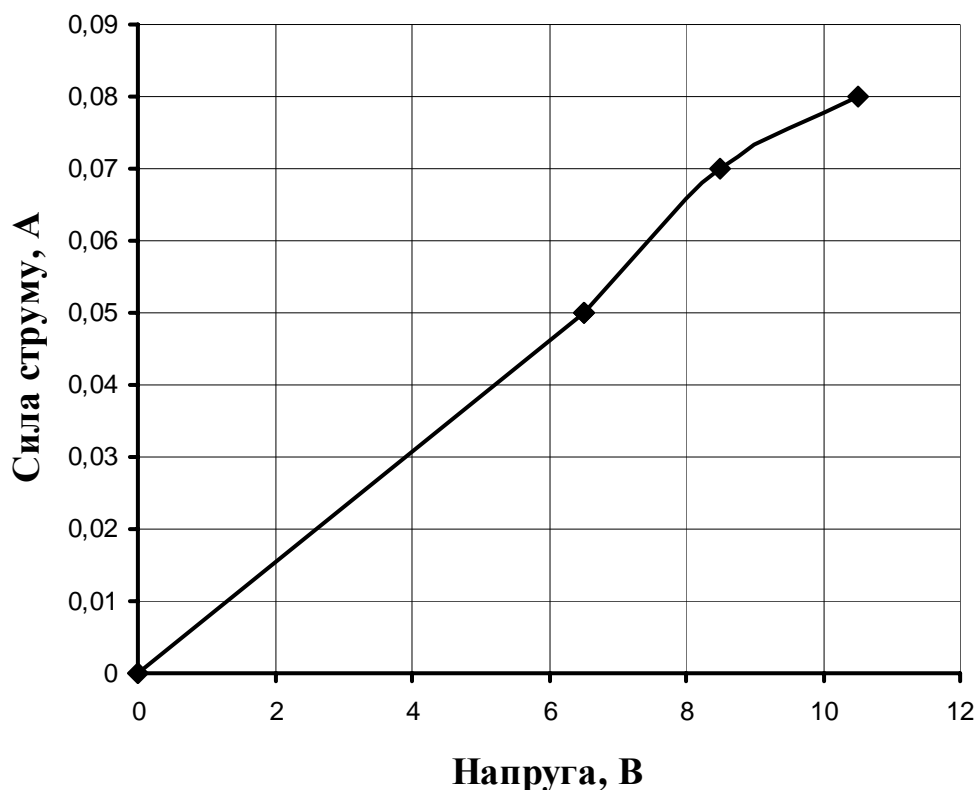


Рисунок 2.3 - Вольт-амперна характеристика експериментальної установки з розплавленим шлаком і металом.

Як видно, залежність сили струму від напруги є нелінійною, але в області малих струмів майже пряма. Мінімальна робоча напруга склала 6,5 В при силі струму 0,05 А.

Розплав витримували під струмом 15 хв. Заряд, що проходив через систему «метал-шлак» склав, таким чином, від 45 до 72 Кл при потужності від 0,325 до 0,84 Вт. Після відключення напруги від електродів піч Тамана вимикали, витягували графітовий електрод, а після охолодження й зразки металу та шлаку. Зразки металу зачищали з донної частини та направляли на хімічний аналіз.

Результати хімічного аналізу, що був виконаний на квантометрі «Spectrolab» наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати хімічного аналізу

Вміст елементів	Од. виміру	№ дослідницької плавки			
		1	2	3	4
C	%	2,15	1,67	1,55	1,3
Mn	%	0,244	0,264	0,327	0,389
P	%	0,007	0,007	0,011	0,020
S	%	0,011	0,004	0,004	0,004
Cu	%	0,022	0,022	0,037	0,120
Ni	%	0,016	0,012	0,016	0,027
Cr	%	0,021	0,020	0,025	0,030
Si	%	0,043	0,191	0,205	0,253
Al	%	0,007	0,015	0,019	0,038
Ti	%	0,003	0,006	0,006	0,009

Електричні параметри та техніко-економічні показники дослідницьких експериментів наведені в таблиці 2.2.

Розрахунок електричних параметрів та техніко-економічних показників:

1. Розрахунок потужності P , $Вт$:

$$P = U \cdot I, \quad (2.1)$$

де U – напруга, $В$;

I – сила струму, $А$.

$$P_2 = 6,5 \cdot 0,05 = 0,325 \text{ Вт}$$

$$P_3 = 8,5 \cdot 0,07 = 0,595 \text{ Вт}$$

$$P_4 = 10,5 \cdot 0,08 = 0,84 \text{ Вт}$$

Таблиця 2.2 – Таблиця електричних параметрів та техніко-економічних показників

Параметри та показники	Од. виміру	№ дослідницької плавки			
		1	2	3	4
Витримка	хв.	15	15	15	15
Сила струму	А	-	0,05	0,07	0,08
Напруга	В	-	6,5	8,5	10,5
Потужність	Вт	-	0,325	0,595	0,84
Опір	Ом	-	130	121	131
Заряд	Кл	-	45	63	72
Витрата Е/е	кВт* г	-	0,00008	0,00015	0,00021
Вартість Е/е	коп.	-	0,0029	0,0054	0,0076
Вихід Al факт	г	-	0,006	0,009	0,0233
Ціна Al (87%)	грн./т	-	4205	5220	2838

2. Розрахунок опору R , Ом:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (2.2)$$

$$R_2 = \frac{6,5}{0,05} = 130 \text{ Ом}$$

$$R_3 = \frac{8,5}{0,07} = 121,43 \text{ Ом}$$

$$R_4 = \frac{10,5}{0,08} = 131,25 \text{ Ом}$$

3. Розрахунок заряду Q , Кл:

$$Q = I \cdot \Delta\tau \cdot 60, \quad (2.3)$$

$$Q = 0,05 \cdot 15 \cdot 60 = 45 \text{ Кл}$$

$$Q = 0,07 \cdot 15 \cdot 60 = 63 \text{ Кл}$$

$$Q = 0,08 \cdot 15 \cdot 60 = 72 \text{ Кл}$$

4. Розрахунок витрат електроенергії W , $\text{кВт}\cdot\text{г}$:

$$W = P \cdot \Delta\tau \cdot \frac{1}{60 \cdot 1000}, \quad (2.4)$$

$$W_2 = 0,325 \cdot 15 \cdot \frac{1}{60 \cdot 1000} = 8,125 \cdot 10^{-5} \text{ кВт}\cdot\text{г}$$

$$W_3 = 0,595 \cdot 15 \cdot \frac{1}{60 \cdot 1000} = 0,000149 \text{ кВт}\cdot\text{г}$$

$$W_4 = 0,84 \cdot 15 \cdot \frac{1}{60 \cdot 1000} = 0,00021 \text{ кВт}\cdot\text{г}$$

5. Розрахунок вартості електроенергії Z , коп. :

$$Z = W \cdot C, \quad (2.5)$$

$$Z_2 = 8,125 \cdot 10^{-5} \cdot 36 = 0,0029 \text{ коп.}$$

$$Z_3 = 0,000149 \cdot 36 = 0,0054 \text{ коп.}$$

$$Z_4 = 0,00021 \cdot 36 = 0,0076 \text{ коп.}$$

6. Розрахунок фактичного виходу алюмінію, $г$:

$$\text{факт. вих. Al} = (Al\% - Al_0\%) \cdot \frac{75}{100} \quad (2.6)$$

$$\text{факт. вих. Al}_2 = (0,015 - 0,007) \cdot \frac{75}{100} = 0,006 \text{ г},$$

що відповідає $0,006/0,348 = 0,0172 \text{ г}$,

де $0,348$ – ефективний вміст алюмінію у феросплаві марки АВ-87:

$$0,87 \cdot 0,8 \cdot 0,5 = 0,348 \text{ г},$$

де 0,87- вміст алюмінію у феросплаві марки АВ-87 (87%);
 0,8 – фізичне засвоєння при розкисленні-легуванні (80%);
 0,5 – фактичне засвоєння при розкисленні-легуванні у спокійних
 сталях.

$$\text{факт. вих. } Al_3 = (0,019 - 0,007) \cdot \frac{75}{100} = 0,009 \text{ г},$$

що відповідає $0,009/0,348 = 0,0259$ г

$$\text{факт. вих. } Al_4 = (0,038 - 0,007) \cdot \frac{75}{100} = 0,233 \text{ г}$$

що відповідає $0,0233/0,348 = 0,067$ г

7. Розрахунок кількості АВ-87, коп.:

$$\text{Вартість } Al_2 = \frac{0,0172 \cdot 13963,9}{1000000} = 0,00024 \text{ грн. або } 0,024 \text{ коп.}$$

$$\text{Вартість } Al_3 = \frac{0,0259 \cdot 13963,9}{1000000} = 0,00036 \text{ грн. або } 0,036 \text{ коп.}$$

$$\text{Вартість } Al_4 = \frac{0,067 \cdot 13963,9}{1000000} = 0,00094 \text{ грн. або } 0,094 \text{ коп.}$$

де 13963,9 – ціна вторинного алюмінію АВ-87 (ВАТ «Запоріжсталь»), грн/т

8. Розрахунок ціни алюмінію (87%), грн./т:

$$\text{Ціна } Al(87\%) = \frac{Z}{\text{факт. вих.}} \cdot 0,87 \cdot 10000$$

$$\text{Ціна } Al(87\%)_2 = \frac{0,0029}{0,006} \cdot 0,87 \cdot 10000 = 4205 \text{ грн/т}$$

$$\text{Ціна } Al(87\%)_3 = \frac{0,0054}{0,009} \cdot 0,87 \cdot 10000 = 5220 \text{ грн/т}$$

$$\text{Ціна } Al(87\%)_4 = \frac{0,0076}{0,0233} \cdot 0,87 \cdot 10000 = 2838 \text{ грн/т}$$

2.2 Паспорт плавки сталей 09Г2С, 12ГС, 30ГС

Таблиця 2.3 - Основні показники плавки сталі 09Г2С

№	Показник	Од.вимір	Мінімум	Максимум	Середнє
1	Тиск	ат			1
2	Температура навк. середовища	С			
3	Температура вихідна	С			1620
4	Температура задана	С	1610		
5	Температура кінцева	С	1615,6	1616,2	1615,9
6	Маса металу вихідна	т	150	150	150
7	Маса металу задана	т			
8	Маса металу кінцева	т			152,9
9	Маса шлаку вихідна	т	1,5	1,5	1,5
10	Маса шлаку задана	т			
11	Маса шлаку кінцева	т			1,552
12	Основність шлаку задана	т			
13	Основність шлаку кінцева	т	1,46	1,47	1,47
14	Маса газу задана	т			
15	Маса газу кінцева	т			0
16	Об'єм газу кінцевий	м3			0
17	Маса матеріалів факт	т			3,3
18	Вартість матеріалів факт	у.е.			3400

Таблиця 2.4 – Основні показники плавки сталі 12ГС

№	Показник	Од.вимір	Мінімум	Максимум	Середнє
1	Тиск	ат			1
2	Температура навк. Середовища	С			
3	Температура вихідна	С			1620
4	Температура задана	С	1610		
5	Температура кінцева	С	1611,4	1612,9	1612,2
6	Маса металу вихідна	т	150	150	150
7	Маса металу задана	т			
8	Маса металу кінцева	т			153,3
9	Маса шлаку вихідна	т	1,5	1,5	1,5
10	Маса шлаку задана	т			
11	Маса шлаку кінцева	т	1,455	1,457	1,456
12	Основність шлаку задана	т			
13	Основність шлаку кінцева	т			1,27
14	Маса газу задана	т			
15	Маса газу кінцева	т			0
16	Об'єм газу кінцевий	м3			0
17	Маса матеріалів факт	т			3,6
18	Вартість матеріалів факт	у.е.			4040

Таблиця 2.5 – Основні показники плавки сталі 30ГС

№	Показник	Од.вимір.	Мінімум	Максимум	Середнє
1	Тиск	ат			1
2	Температура навк. Середовища	С			
3	Температура вихідна	С			1620
4	Температура задана	С	1610	1615	1612,5
5	Температура кінцева	С	1610,8	1611	1611
6	Маса металу вихідна	т	150	150	150
7	Маса металу задана	т			
8	Маса металу кінцева	т			152,8
9	Маса шлаку вихідна	т	1,5	1,5	1,5
10	Маса шлаку задана	т			
11	Маса шлаку кінцева	т	1,32	1,321	1,32
12	Основність шлаку задана	т			
13	Основність шлаку кінцева	т			1,53
14	Маса газу задана	т			
15	Маса газу кінцева	т	0,05588	0,05705	0,05647
16	Об'єм газу кінцевий	м3	47,78	48,78	48,28
17	Маса матеріалів факт	т			2,9
18	Вартість матеріалів факт	у.е.			3050

Таблиця 2.6 – Кінцеві показники процесу метал-шлак-газ сталі 09Г2С

Метал											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					98,3	98,3	98,3	150203	150206	150205
2	C	0,15	0,2	0,4	0,3	0,222	0,224	0,223	338,4	341,5	340
3	Si		0,5	0,8	0,65	0,546	0,552	0,549	834,3	843,1	838,7
4	Mn	0,05	0,8	1,2	1	0,827	0,829	0,828	1262,9	1266,4	1264,7
5	Al					0,0041	0,0042	0,0041	6,31	6,35	6,33
6	S	0,035		0,04		0,036	0,0361	0,0361	55,1	55,1	55,1
7	P	0,015		0,035		0,0229	0,0229	0,0229	35	35	35
8	Mg					0,0001	0,0001	0,0001	0,11	0,111	0,111
9	O					0,0135	0,0136	0,0135	20,6	20,7	20,7
10	Ca					0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001
Шлак											
№	Комп-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий (елем.), кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	FeO	20				0,844	0,853	0,848	11,1	11,3	11,2
2	C					0	0	0	0	0	0
3	SiO ₂	20				17,3	17,3	17,3	227,7	228,1	227,9
4	MnO	10				3,21	3,24	3,22	42,4	42,7	42,6
5	Al ₂ O ₃	1,5				0,643	0,645	0,644	8,49	8,53	8,51
6	S	0,3				0,194	0,196	0,195	2,56	2,58	2,57
7	P ₂ O ₅	0,2				0,0029	0,0029	0,0029	0,0381	0,0389	0,0385
8	MgO	3				2,5	2,51	2,5	33,1	33,1	33,1
9	O								500,4	501	500,7
10	CaO	45				37,4	37,4	37,4	493,9	493,9	493,9
Газ											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					0,0165	0,0166	0,0165	0,0093	0,0094	0,0093
2	C					42,6	42,6	42,6	23,8	24,3	24,1
3	Si					0	0	0	0	0	0
4	Mn					0,105	0,105	0,105	0,0585	0,0598	0,0591
5	Al					0	0	0	0	0	0
6	S					0	0	0	0	0	0
7	P					0,0001	0,0001	0,0001	0	0	0
8	Mg					0,0511	0,0515	0,0513	0,0286	0,0294	0,029
9	O					57,2	57,2	57,2	32	32,6	32,3
10	Ca					0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002

Таблиця 2.7 - Кінцеві показники процесу метал-шлак-газ сталі 09Г2С

Метал											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					98,2	98,3	98,2	150216	150266	150241
2	C	0,05		0,12		0,102	0,108	0,105	156,7	165,7	161,2
3	Si		0,5	0,8	0,65	0,178	0,182	0,18	272,4	278,3	275,3
4	Mn	0,12	1,3	1,7	1,5	1,37	1,4	1,38	2099	2134,6	2116,8
5	Al					0,002	0,0021	0,0021	3,12	3,16	3,14
6	S	0,035				0,0366	0,0366	0,0366	55,9	56	55,9
7	P	0,015				0,0277	0,0277	0,0277	42,3	42,3	42,3
8	Mg					0	0	0	0,0542	0,0545	0,0543
9	O					0,0209	0,0211	0,021	31,9	32,3	32,1
10	Ca					0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001
Шлак											
№	Комп-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий (елем.), кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	FeO	20				2,06	2,1	2,08	32	32,6	32,3
2	C					0	0	0	0	0	0
3	SiO2	20				15,3	15,3	15,3	237,8	238,2	238
4	MnO	10				11,5	11,6	11,5	178,8	179,3	179,1
5	Al2O3	1,5				0,752	0,755	0,754	11,7	11,7	11,7
6	S	0,3				0,123	0,125	0,124	1,91	1,94	1,93
7	P2O5	0,2				0,0174	0,0181	0,0177	0,271	0,28	0,275
8	MgO	3				2,14	2,14	2,14	33,2	33,2	33,2
9	O								561,7	562	561,8
10	CaO	45				31,8	31,8	31,8	493,9	493,9	493,9
Газ											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					0,019	0,0195	0,0193	0	0	0
2	C					42,4	42,4	42,4	0	0	0
3	Si					0	0	0	0	0	0
4	Mn					0,2	0,202	0,201	0	0	0
5	Al					0	0	0	0	0	0
6	S					0	0	0	0	0	0
7	P					0,0001	0,0001	0,0001	0	0	0
8	Mg					0,0266	0,0269	0,0267	0	0	0
9	O					57,3	57,3	57,3	0	0	0
10	Ca					0,0002	0,0002	0,0002	0	0	0

Таблиця 2.8 - Кінцеві показники процесу метал-шлак-газ сталі 12ГС

Метал											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					98,1	98,2	98,2	150432	150544	150488
2	C	0,06	0,09	0,15	0,12	0,13	0,142	0,136	200	218	209
3	Si		0,5	0,8	0,65	0,596	0,605	0,6	913,9	926,7	920,3
4	Mn	0,05	0,8	1,2	1	0,989	1,04	1,02	1516,4	1595,6	1556
5	Al					0,0038	0,0038	0,0038	5,78	5,81	5,8
6	S	0,035		0,04		0,036	0,036	0,036	55,2	55,2	55,2
7	P	0,015		0,035		0,0246	0,0246	0,0246	37,7	37,7	37,7
8	Mg					0,0001	0,0001	0,0001	0,0929	0,093	0,093
9	O					0,014	0,0141	0,014	21,4	21,7	21,5
10	Ca					0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001
Шлак											
№	Комп-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий (елем.), кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	FeO	20				0,859	0,879	0,869	12,5	12,8	12,7
2	C					0	0	0	0	0	0
3	SiO2	20				18,8	18,9	18,9	274,6	274,8	274,7
4	MnO	10				4,57	4,72	4,65	66,5	68,8	67,7
5	Al2O3	1,5				0,619	0,622	0,621	9,03	9,06	9,04
6	S	0,3				0,187	0,19	0,189	2,72	2,77	2,75
7	P2O5	0,2				0,0032	0,0034	0,0033	0,0469	0,0488	0,0479
8	MgO	3				2,27	2,28	2,27	33,1	33,1	33,1
9	O								562,1	562,3	562,2
10	CaO	45				33,9	33,9	33,9	493,9	493,9	493,9
Газ											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					0,0203	0,0213	0,0208	0	0	0
2	C					42,6	42,6	42,6	0	0	0
3	Si					0	0	0	0	0	0
4	Mn					0,161	0,162	0,162	0	0	0
5	Al					0	0	0	0	0	0
6	S					0	0	0	0	0	0
7	P					0,0001	0,0001	0,0001	0	0	0
8	Mg					0,0526	0,0544	0,0535	0	0	0
9	O					57,2	57,2	57,2	0	0	0
10	Ca					0,0003	0,0004	0,0004	0	0	0

Таблиця 2.9 - Кінцеві показники процесу метал-шлак-газ сталі 30ГС

Метал											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					98,3	98,3	98,3	150203	150206	150205
2	C	0,15	0,2	0,4	0,3	0,222	0,224	0,223	338,4	341,5	340
3	Si		0,5	0,8	0,65	0,546	0,552	0,549	834,3	843,1	838,7
4	Mn	0,05	0,8	1,2	1	0,827	0,829	0,828	1262,9	1266,4	1264,7
5	Al					0,0041	0,0042	0,0041	6,31	6,35	6,33
6	S	0,035		0,04		0,036	0,0361	0,0361	55,1	55,1	55,1
7	P	0,015		0,035		0,0229	0,0229	0,0229	35	35	35
8	Mg					0,0001	0,0001	0,0001	0,11	0,111	0,111
9	O					0,0135	0,0136	0,0135	20,6	20,7	20,7
10	Ca					0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001
Шлак											
№	Комп-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий (елем.), кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	FeO	20				0,844	0,853	0,848	11,1	11,3	11,2
2	C					0	0	0	0	0	0
3	SiO ₂	20				17,3	17,3	17,3	227,7	228,1	227,9
4	MnO	10				3,21	3,24	3,22	42,4	42,7	42,6
5	Al ₂ O ₃	1,5				0,643	0,645	0,644	8,49	8,53	8,51
6	S	0,3				0,194	0,196	0,195	2,56	2,58	2,57
7	P ₂ O ₅	0,2				0,0029	0,0029	0,0029	0,0381	0,0389	0,0385
8	MgO	3				2,5	2,51	2,5	33,1	33,1	33,1
9	O								500,4	501	500,7
10	CaO	45				37,4	37,4	37,4	493,9	493,9	493,9
Газ											
№	Ел-ти	Вихід., %	Заданий, %			Кінцевий, %			Кінцевий, кг		
			Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.	Мін	Макс	Серед.
1	Fe					0,0165	0,0166	0,0165	0,0093	0,0094	0,0093
2	C					42,6	42,6	42,6	23,8	24,3	24,1
3	Si					0	0	0	0	0	0
4	Mn					0,105	0,105	0,105	0,0585	0,0598	0,0591
5	Al					0	0	0	0	0	0
6	S					0	0	0	0	0	0
7	P					0,0001	0,0001	0,0001	0	0	0
8	Mg					0,0511	0,0515	0,0513	0,0286	0,0294	0,029
9	O					57,2	57,2	57,2	32	32,6	32,3
10	Ca					0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002

Згідно даних таблиці 2.1 побудовано графік впливу заряду, що пропущений через шлак, на вміст елементів в металі (рисунок 2.4)

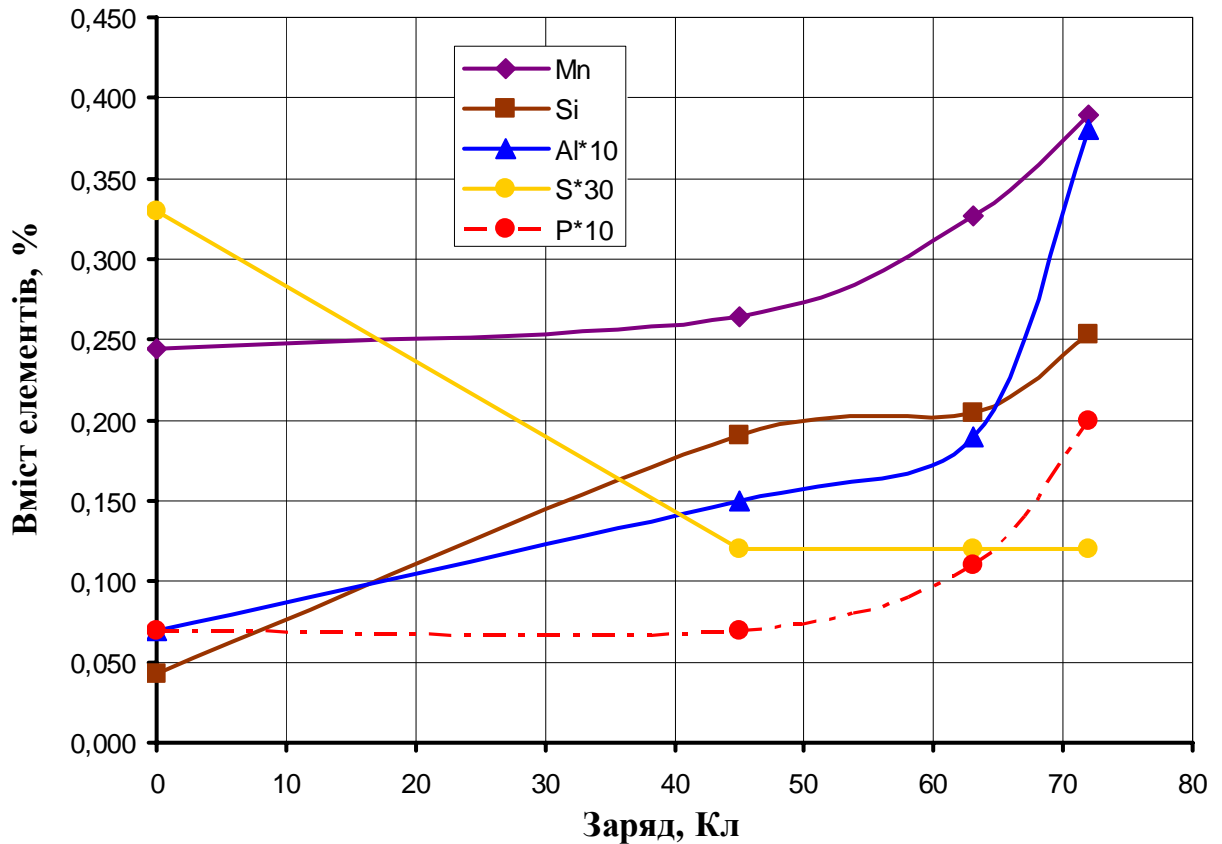


Рисунок 2.4 - Вплив заряду, що пропущений через шлак, на вміст елементів в металі.

2.3 Поведінка елементів в металі

Вуглець. При витримці розплаву протягом 15 хвилин метал насичується вуглецем до рівня ~2 % при взаємодії з пористим графітовим тиглем. При пропусканні струму через шлак вміст вуглецю в металі знижується за рахунок зворотного процесу до 1,3-1,5 %. Це пояснюється позитивною валентністю вуглецю та позитивною полярністю електрода, що занурений в шлак. Для вдосконалення процесу та запобігання науглецювання металу рекомендується використовувати алундові тиглі з молібденовою проволокою (в дослідях застосовується ніхром-платинова проволока).

Кремній. Кількість кремнію в металі значно зростає від 0,043% до 0,253%. Це пов'язано з тим, що на кривій електронейтральності елемент

знаходиться вище алюмінію, магнію та сірки і буде першим відновлений серед вказаних елементів. Як видно з дослідних даних кількість кремнію зросла більше, ніж в чотири рази.

Марганець. При витримці металу без струму (15 хв.) марганець частково окислюється та переходить до шлаку у вигляді MnO. При подачі струму цей же марганець відновлюється. Однак зміни невеликі за рахунок малого вмісту марганцю в шлаці.

Алюміній. Зміни кількості алюмінію в металі виявилися значними. Як видно з рис. 2.5, вміст алюмінію в металі постійно зростає і особливо різко цей процес розпочинається при пропущенні заряду вище 60 Кл. Це свідчить про те, що вихід алюмінію, що відновився, має дві складові: рівноважну відповідно до кривої електронейтральності (до 60 Кл) та електролізу (вище 60 Кл). Збільшення вмісту даного елемента в металі відбувається від 0,007% до 0,038%, що достатньо для утворення дрібнозернистої нітридної/карбонітридної фази. З таблиці 2.1 можна зробити висновок, що кількість алюмінію зросла у 5 разів, що цілком виправдовує застосування технології ВЕЛР для мікролегування сталі алюмінієм.

Сірка має негативну валентність у шлаці, тому при пропусканні струму позитивної полярності через шлак вона прагне перейти з металу в шлак. В результаті вміст сірки в металі в усіх дослідницьких плавках зменшився більш, ніж в 2,5 рази. Таким чином, процес відновлення елементів з позитивною валентністю супроводжується додатковою глибокою десульфурою металу.

Фосфор. Вміст фосфору в усіх дослідницьких плавках, окрім четвертої, майже постійний, але при пропущенні заряду вище 45 Кл він зростає від 0,007% до 0,020%. Це пов'язано з поступовим відновленням фосфору, адже елемент має позитивну валентність і при прикладанні напруги з позитивною полярністю він прагне в метал. Але зміни незначні за рахунок малого вмісту фосфору в синтетичному флюсі, що використовували. Отже, в технології ВЕЛР необхідно забезпечувати низький вміст фосфору в синтетичному

шлаку, так як фосфор активно відновлюється і може, таким чином, переходячи в метал, погіршити його якість.

Отримані результати показують, що застосування вторинного електротермічного легування і рафінування для доведення вмісту алюмінію в сталі є економічно виправданим. Крім того, вторинне електротермічне легування і рафінування також може бути економічно вигідним, якщо враховувати супутню десульфуріацію металу. В попередніх дослідних плавках [21] було доведено, що використання даної технології є доцільним не тільки для сталі, а й для чавуну.

Для введення в експлуатацію електротермічного легування застосовували низьковольтний електричний заряд шлаку. Використовувалося джерело живлення напругою до 12 В і силою струму до 5 А.

У роботі представлені результати моделювання процесу вторинного електротермічного легування та рафінування низьколегованих сталей 12ГС, 09Г2С, 30ГС.

При кожному рівні позитивного заряду шлаку існує оптимальна кількість легуючих матеріалів і електроенергії необхідних для отримання сталі заданого складу. Оптимізацію кількості матеріалів проводили з використанням симплекс методу лінійного програмування. Питомий заряд шлаку варіювали від 0 до +1 F/Вольт з кроком 0,01 F/Вольт.

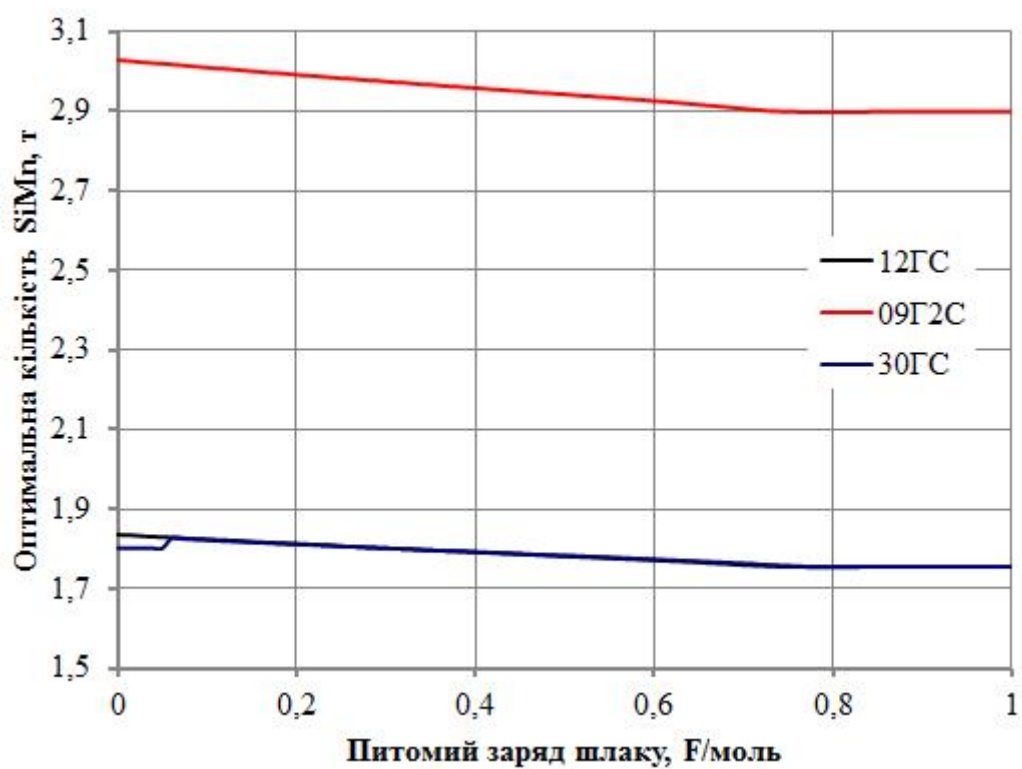
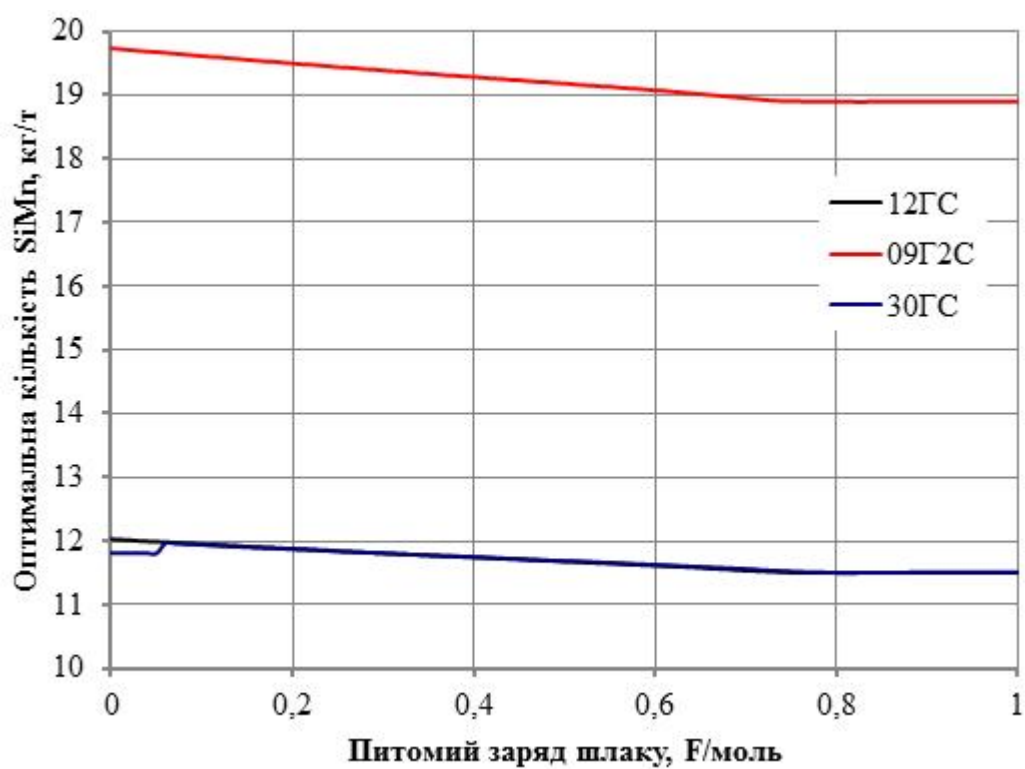


Рисунок 2.5 – Оптимальна кількість SiMn для легування, кг/т, т

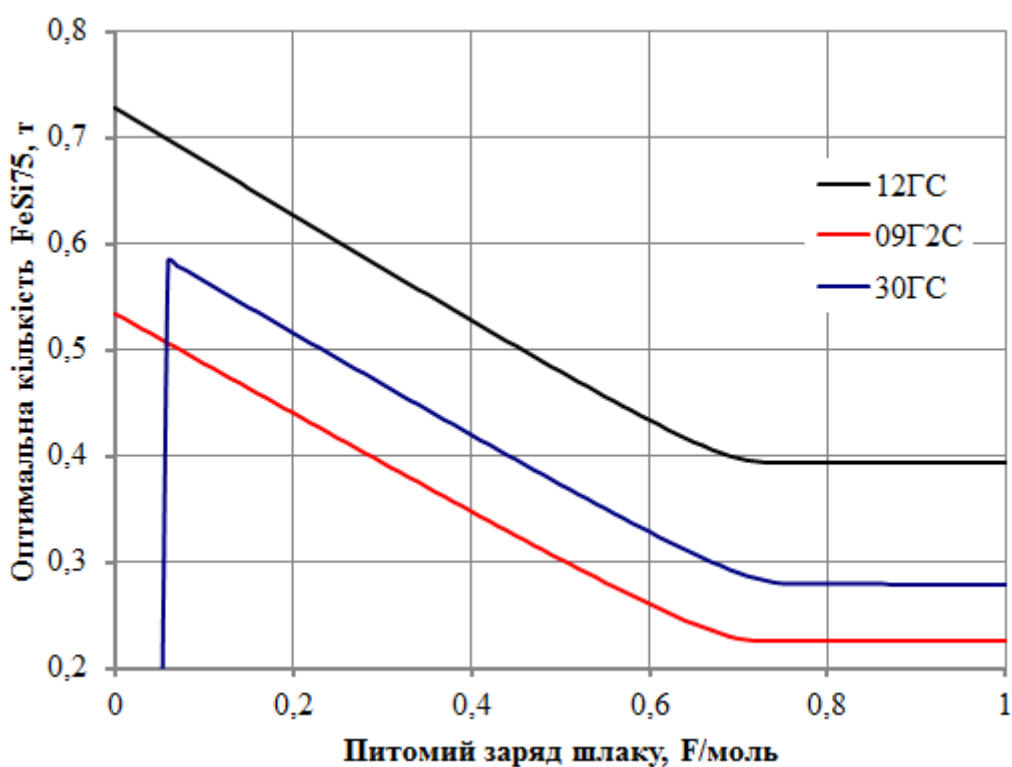
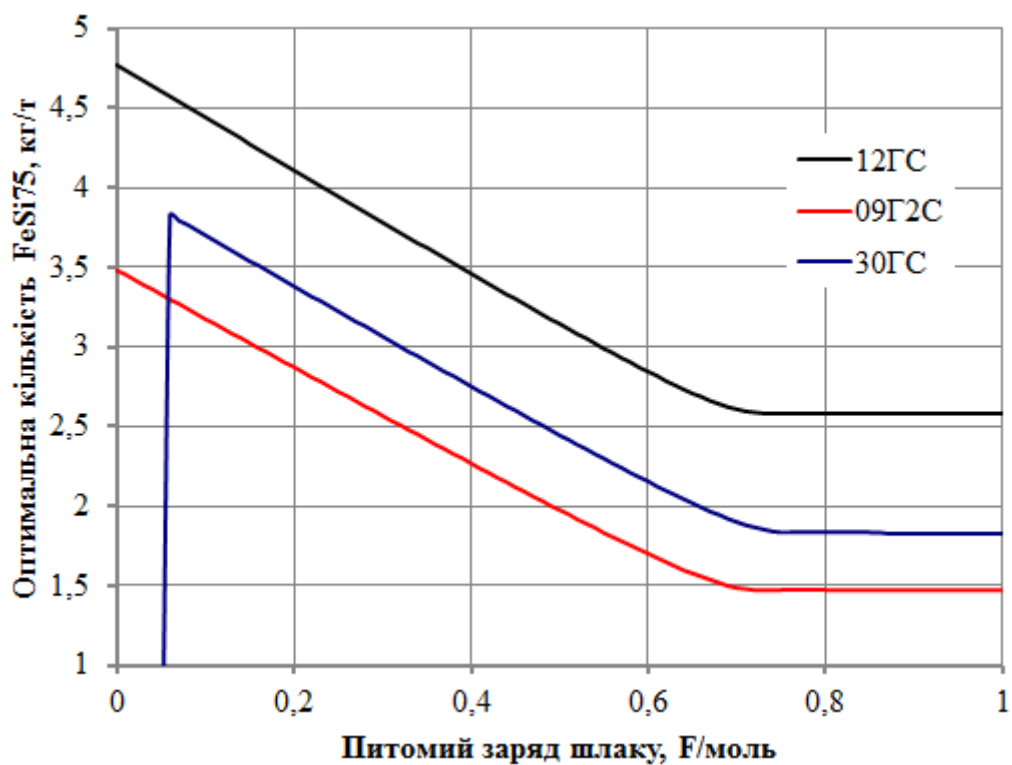
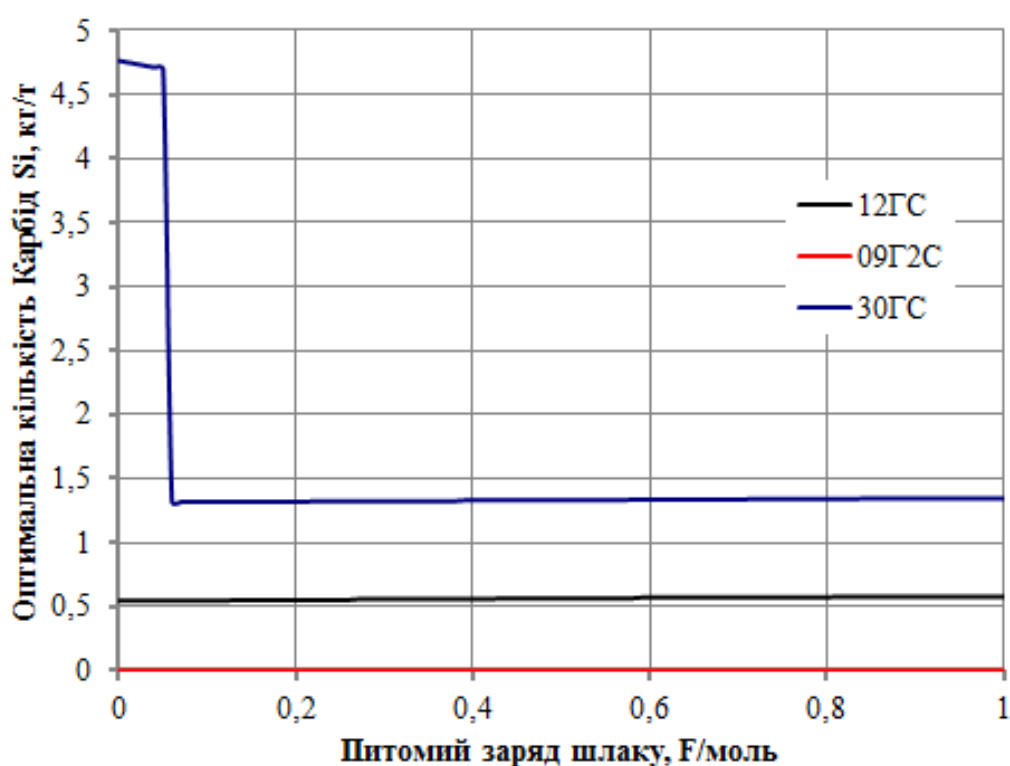


Рисунок 2.6 – Оптимальна кількість FeSi75 для легування, кг/т, г

На рисунках 2.5 і 2.6 показані оптимальні кількості феросплавів FeSiMn і FeSi75 необхідні для гарантованого отримання заданого складу досліджуваних сталей.

Як видно, збільшення питомого заряду призводить до зниження абсолютної і питомої витрати феросплавів. При цьому витрата феросиліцію знижується більш значно, ніж витрата феромарганцю. Це пояснюється тим, що кремній в даних умовах легше відновлюється з шлаку в процесі вторинного електротермічного легування та рафінування низьколегованих сталей. На представлених графіках видно особливість, яка полягає в тому, що при збільшенні питомого заряду понад 0,7 F/Моль не відбувається помітного зниження витрати феросплаву.



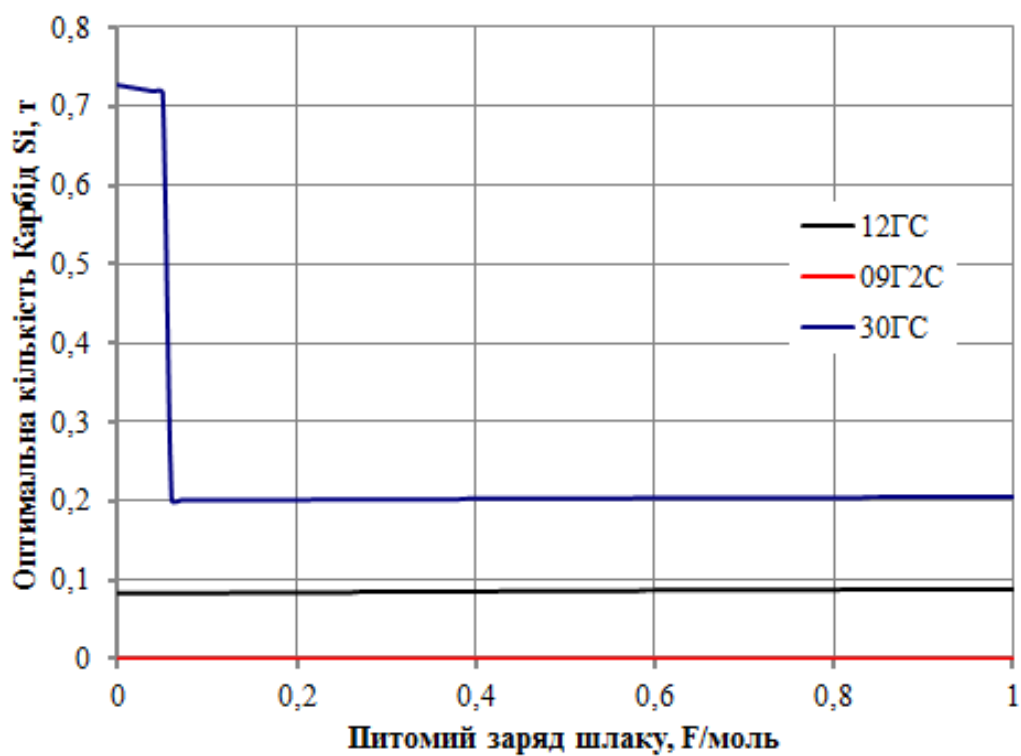
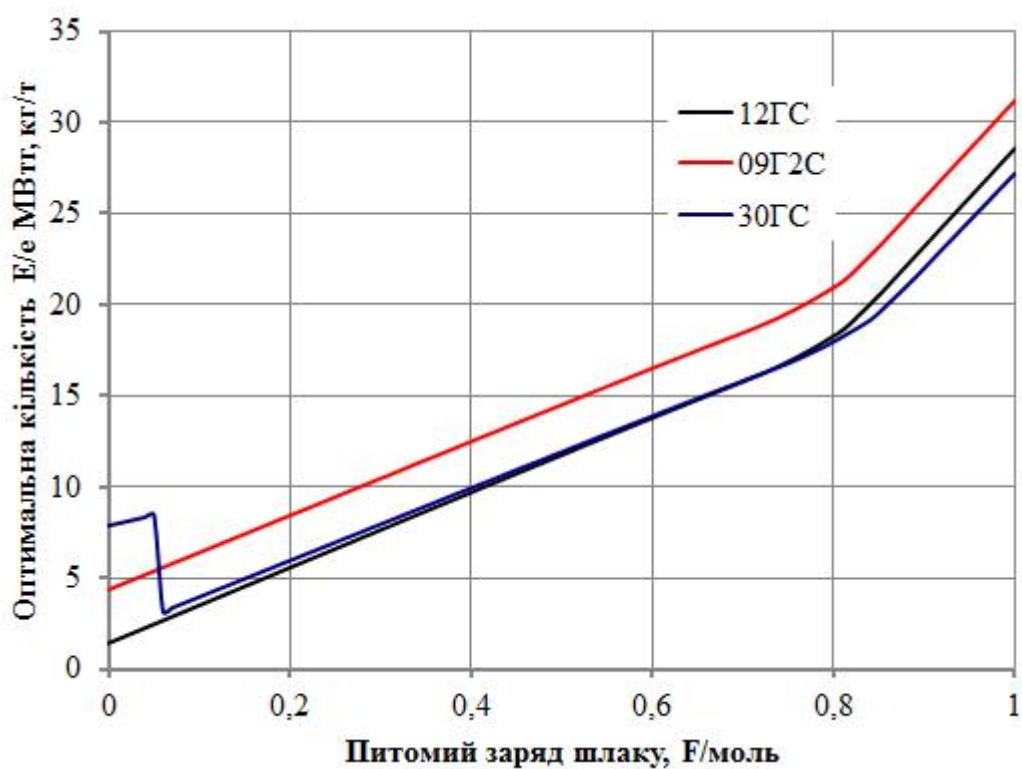


Рисунок 2.7 – Оптимальна кількість карбіду Si для легування, кг/т, т



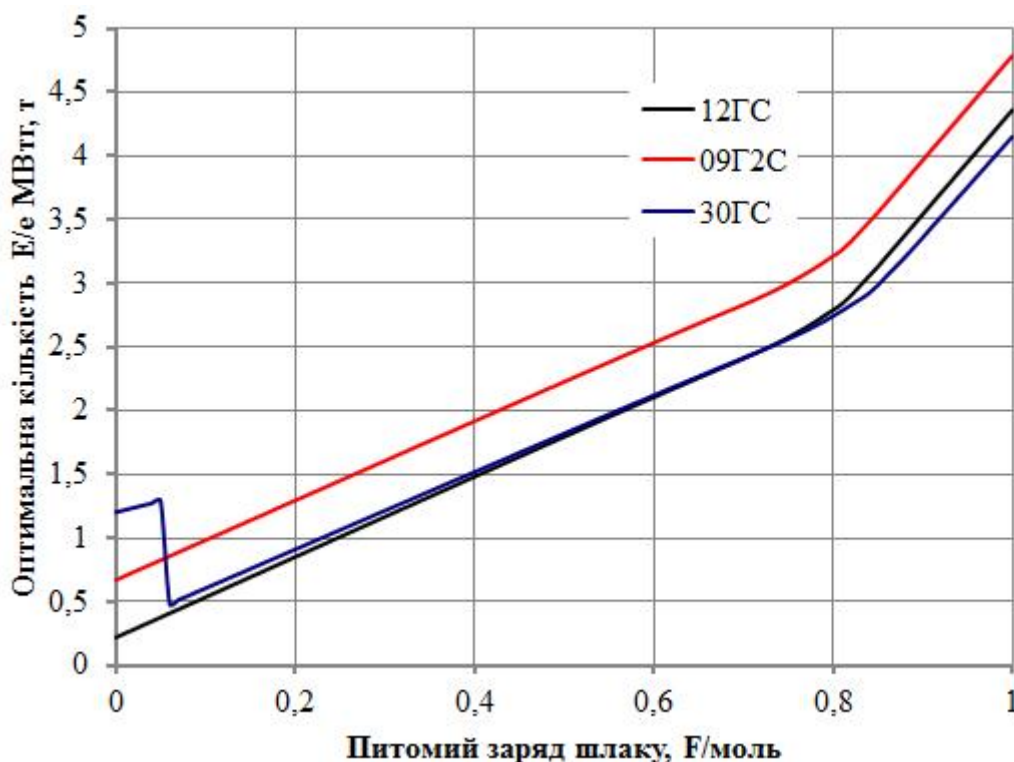


Рисунок 2.8 – Оптимальна кількість електроенергії для легування

На рисунку 2.8 представлені абсолютна і питома витрати електроенергії необхідної для підтримки розплаву в температурному інтервалі 1610 - 1615 °. Процес вторинного електротермічного легування та рафінування сталей з позитивним зарядом іона є ендотермічним процесом, при якому спостерігається помітне зниження температури системи метал-шлак, яку необхідно компенсувати зовнішнім джерелом енергії. При цьому зі збільшенням заряду шлаку понад 0,7 F/Моль витрата електроенергії значно зростає, що призводить до подорожчання процесу.

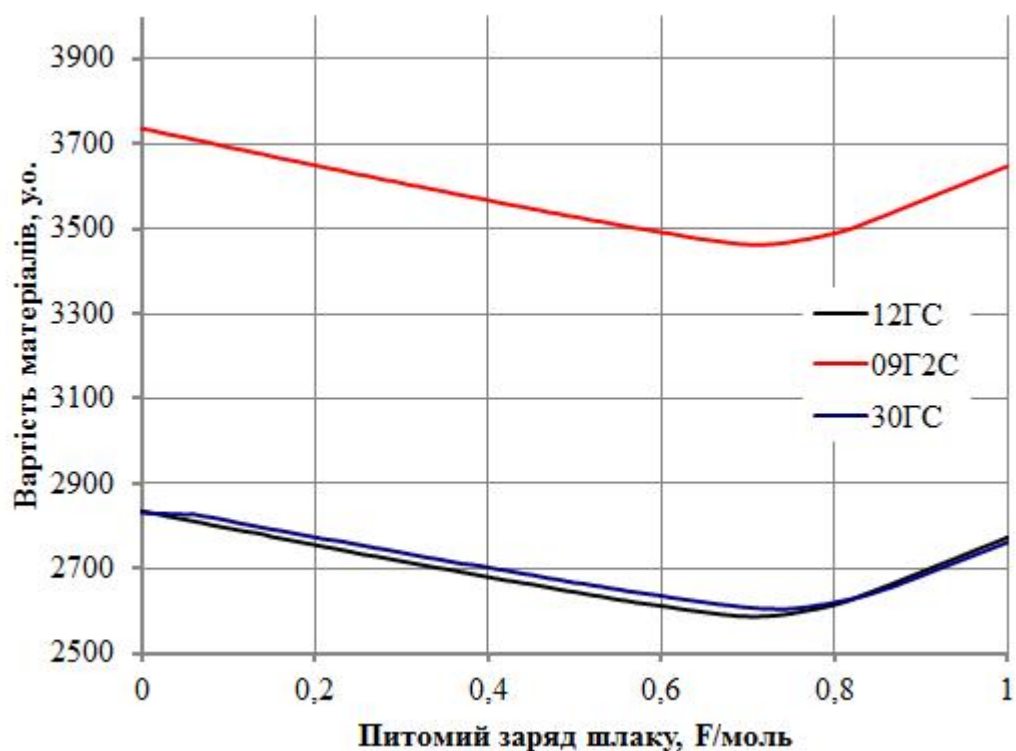
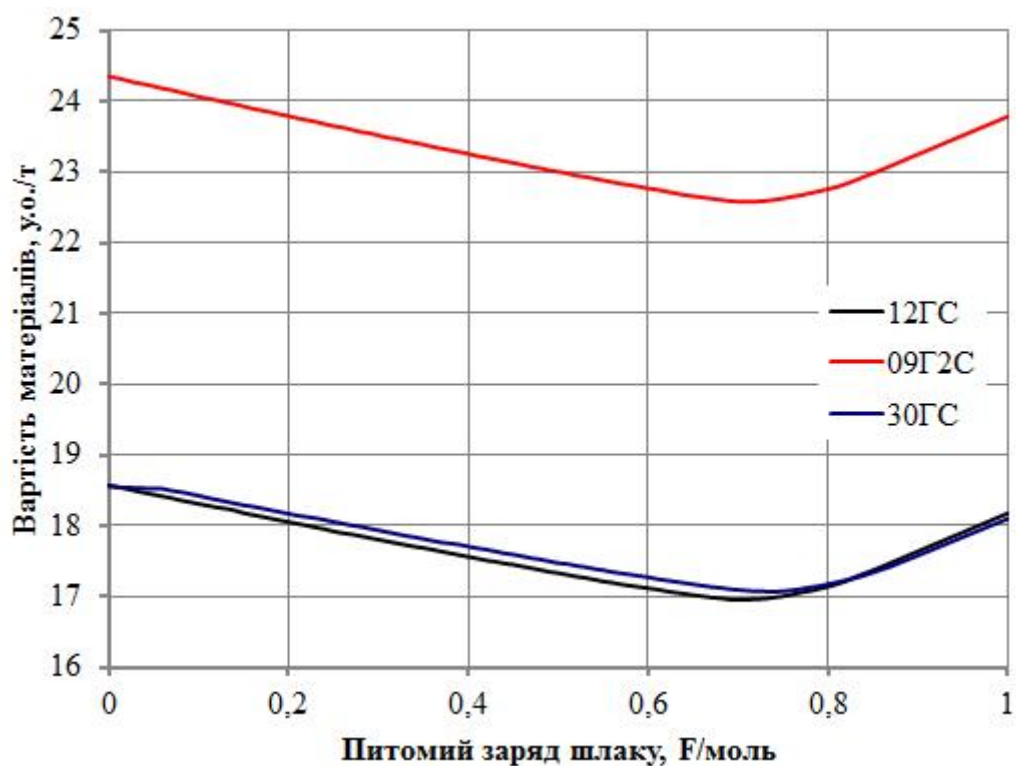


Рисунок 2.9 – Вартість матеріалів і електроенергії, у.о/т, у.о

На рисунку 2.9 показана вартість матеріалів і електроенергії при збільшенні питомого заряду шлаку від 0 до 1 F/Моль. Для всіх марок сталей спостерігається мінімальна вартість при оптимальному питомому заряді

шлаку порядку 0,7 F/Моль. Низхідна гілка кривої вартості обумовлена зниженням витрати феросплавів, а висхідна гілка - різким збільшенням витрат електроенергії.

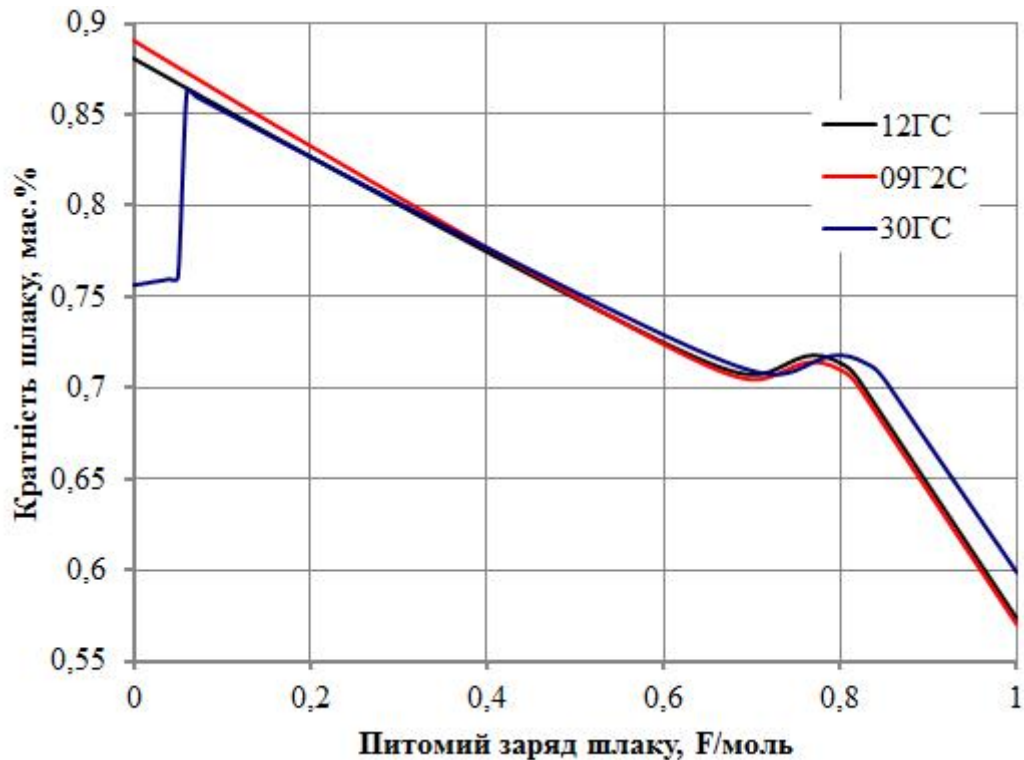


Рисунок 2.10 – Кратність шлаку, мас.%

Характерною особливістю вторинного електротермічного легування та рафінування сталей з позитивним зарядом шлаку є помітне зменшення кількості шлаку, позитивно заряджені іони якого переходять в метал. При цьому при питомому заряді понад 0,7 - 0,8 F/Моль відбувається різке зменшення кратності шлаку, яке призводить до порушення стабільності процесу (можна навести приклад на слайді 5 з пічкою і зменшенням шлаку і оголенням електродів). Тому зменшення кількості шлаку допустимо тільки до певних меж. Для випадку досліджуваних сталей цій межі відповідає питомий заряд шлаку до 0,7 F/Моль.

На наступних рисунках 2.11 – 2.14 наведені графіки зміни вмісту домішок в сталях в процесі вторинного електротермічного легування та рафінування. Поряд з кремнієм і марганцем алюміній як елемент з

позитивною валентністю також переходить з шлаку в метал. Рівень цього елемента підвищується до 0,01%, що вже досить для часткового зв'язування азоту в сталі в нітриди і карбонітриди, тобто мікролегуючого впливу на сталь. Крім того, при підвищенні вмісту алюмінію в сталі знижується її схильність до старіння, тобто зниження пластичності і деформованості при тривалій витримці.

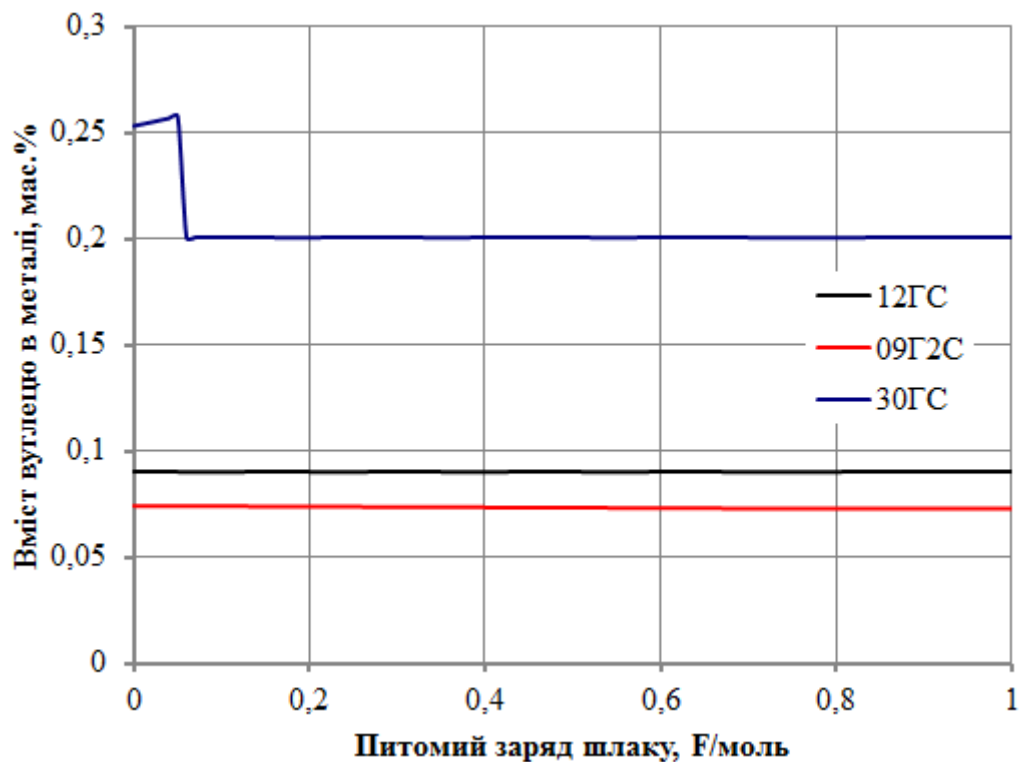


Рисунок 2.11 – Вміст вуглецю в металі, мас. %

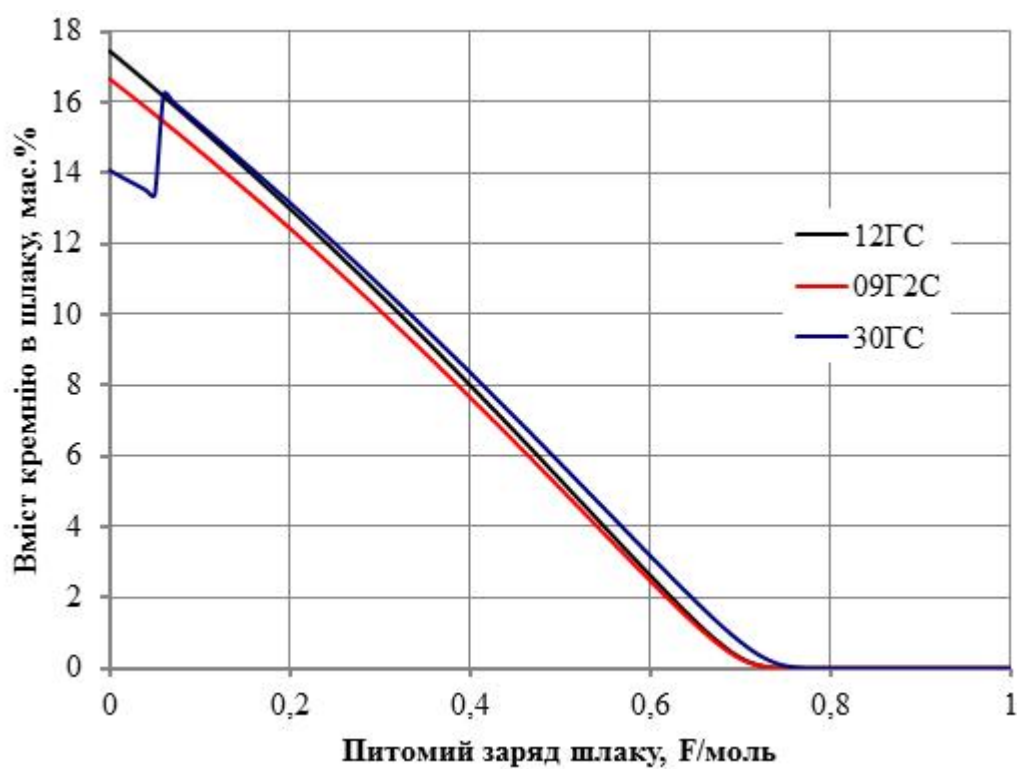
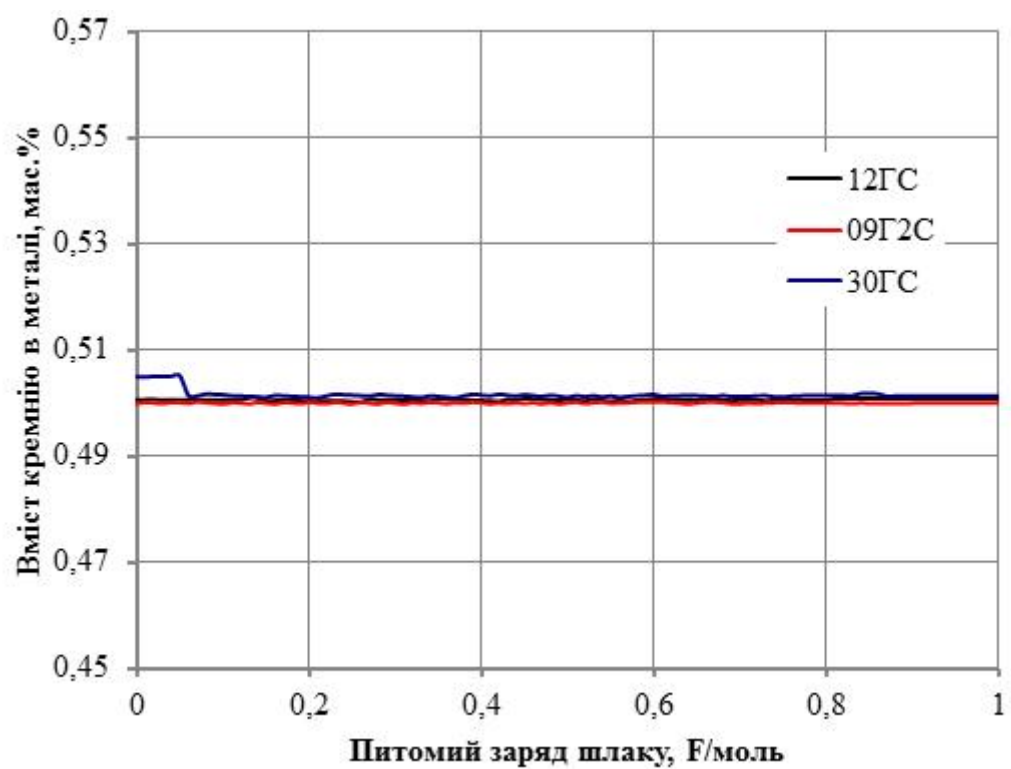


Рисунок 2.12 – Вміст кремнію в металі, мас. %

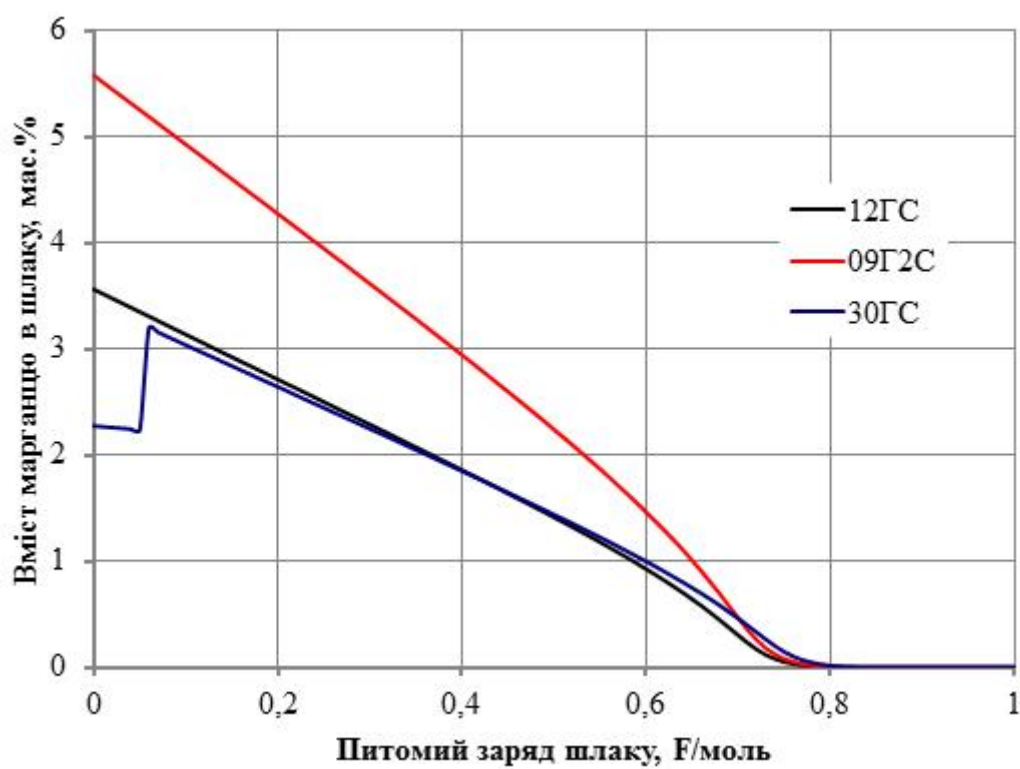
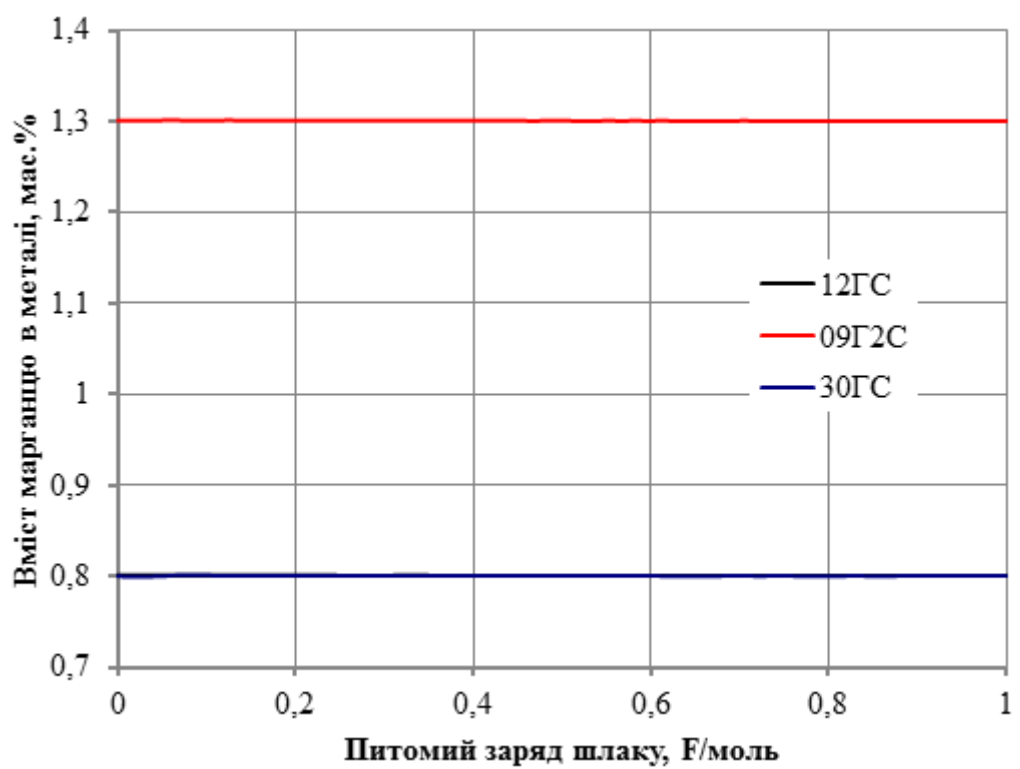


Рисунок 2.13 – Вміст марганцю в металі, мас. %

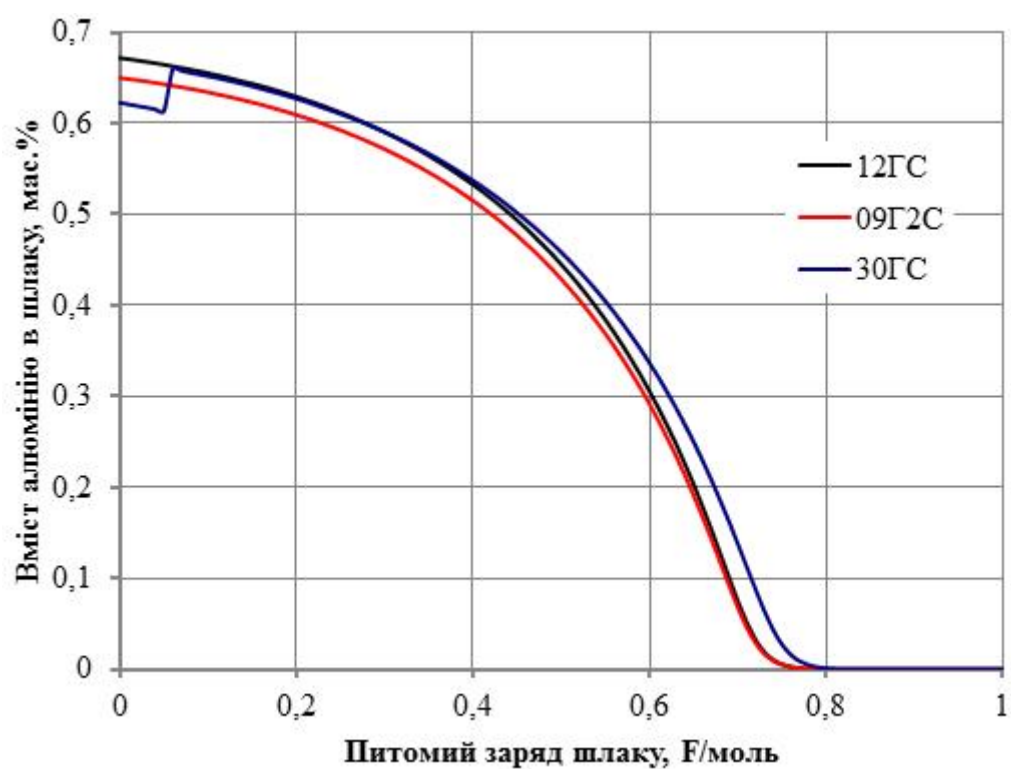
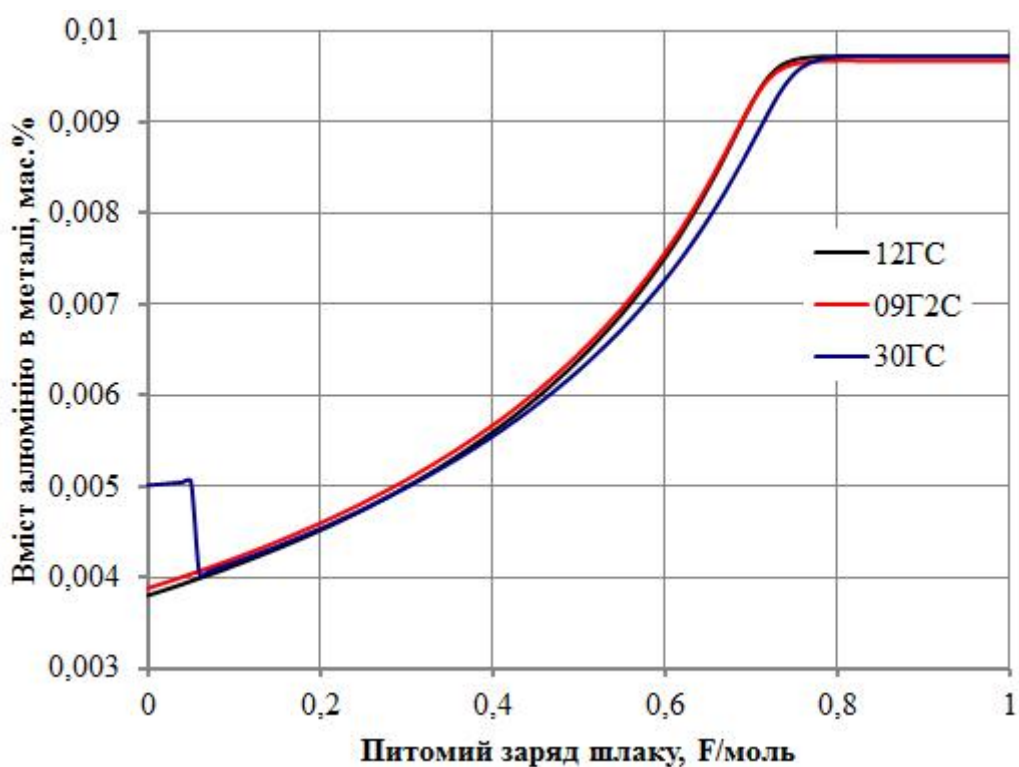


Рисунок 2.14 – Вміст алюмінію в металі, мас. %

На рисунку 2.15 представлено зміну вмісту сірки в металі і шлаку в процесі вторинного електротермічного легування та рафінування. Як видно, помітне зниження вмісту сірки відбувається при питомому заряді 0,7

Фарадей / Моль і вище. Теоретично можливе видалення сірки до наднизьких значень при питомому заряді більше 0,8 Фарадей / Моль. Однак, при такому заряді шлак втрачає термодинамічну стійкість і його кількість зменшується настільки, що процес стає нестабільним.

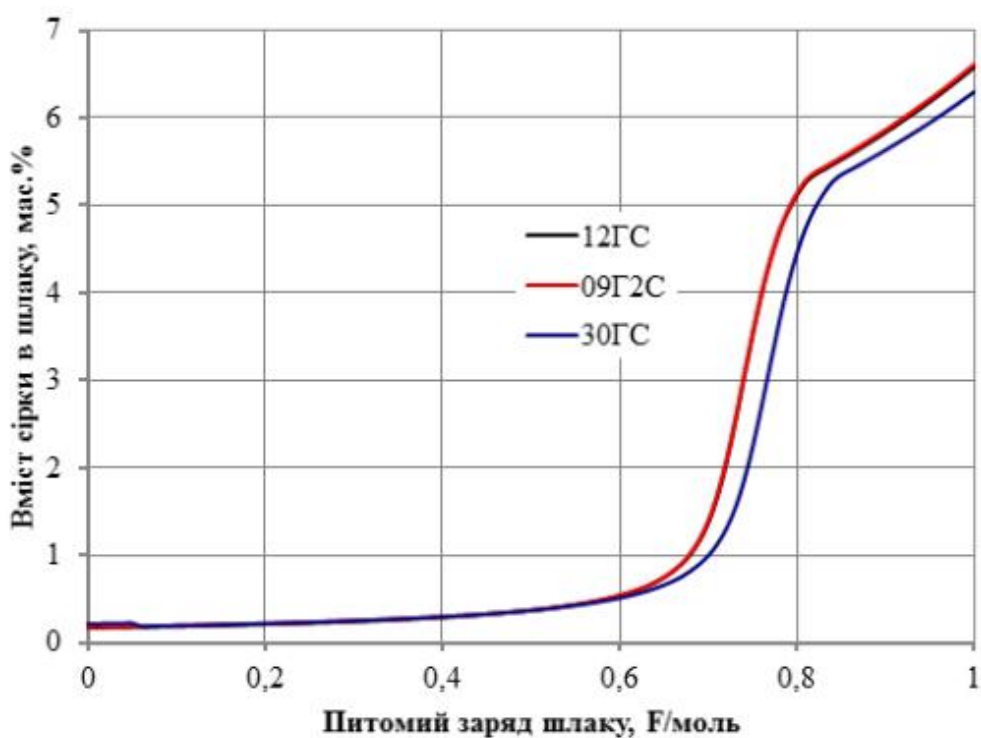
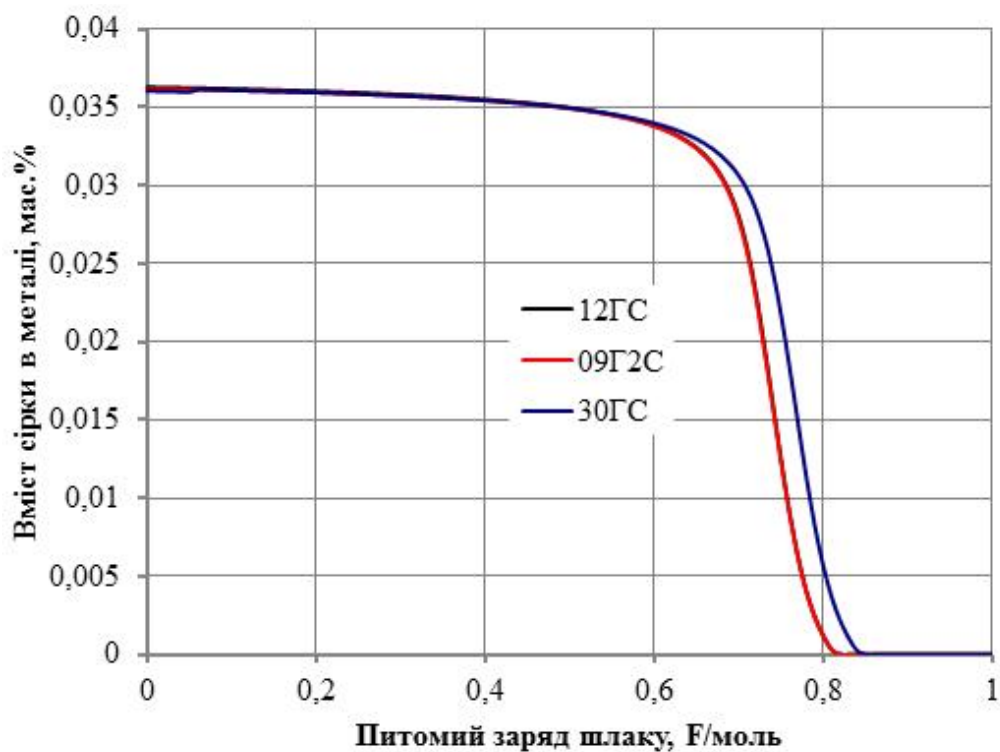


Рисунок 2.15 – Вміст сірки в металі, мас. %

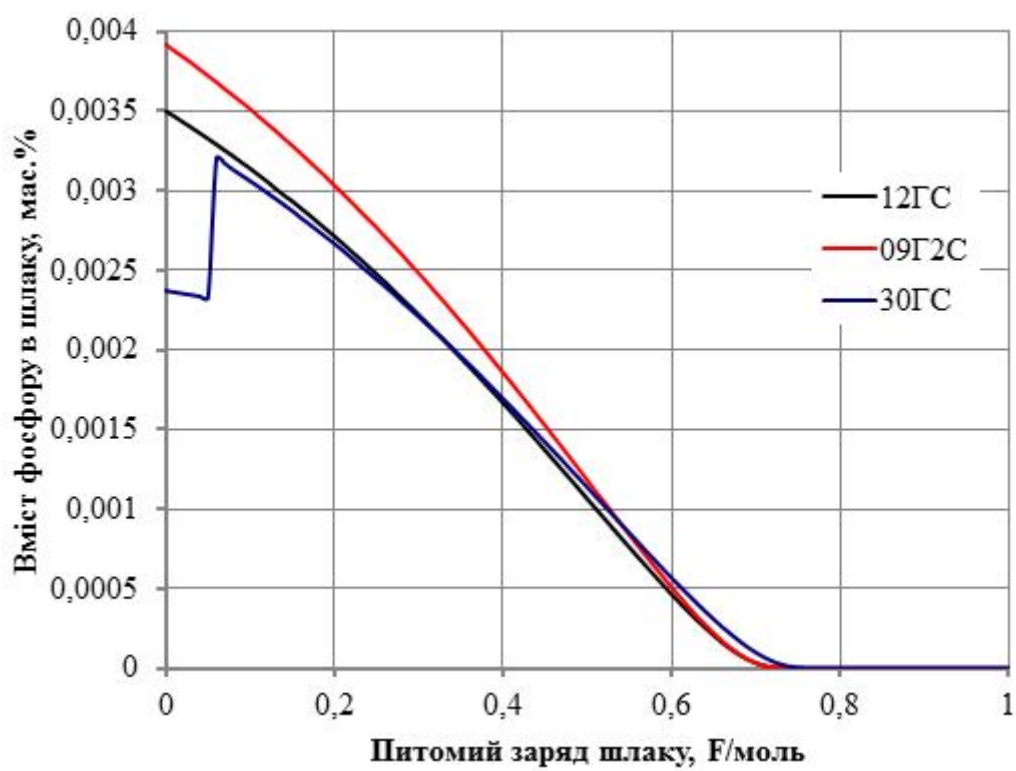
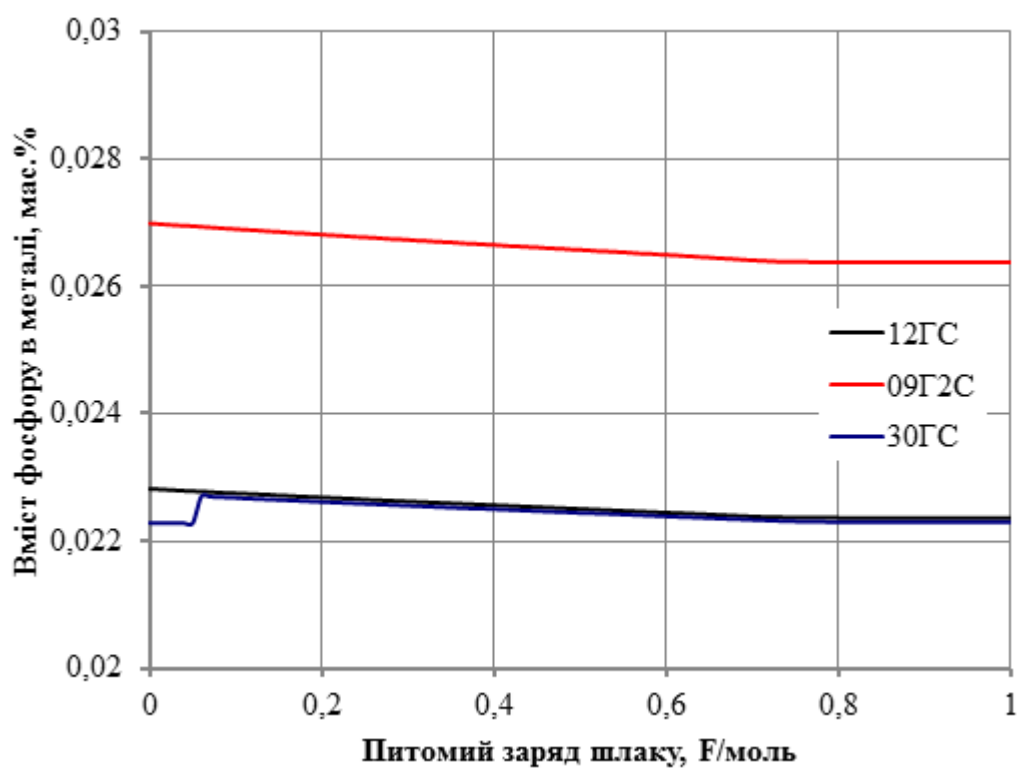


Рисунок 2.16 – Вміст фосфору в металі, мас. %

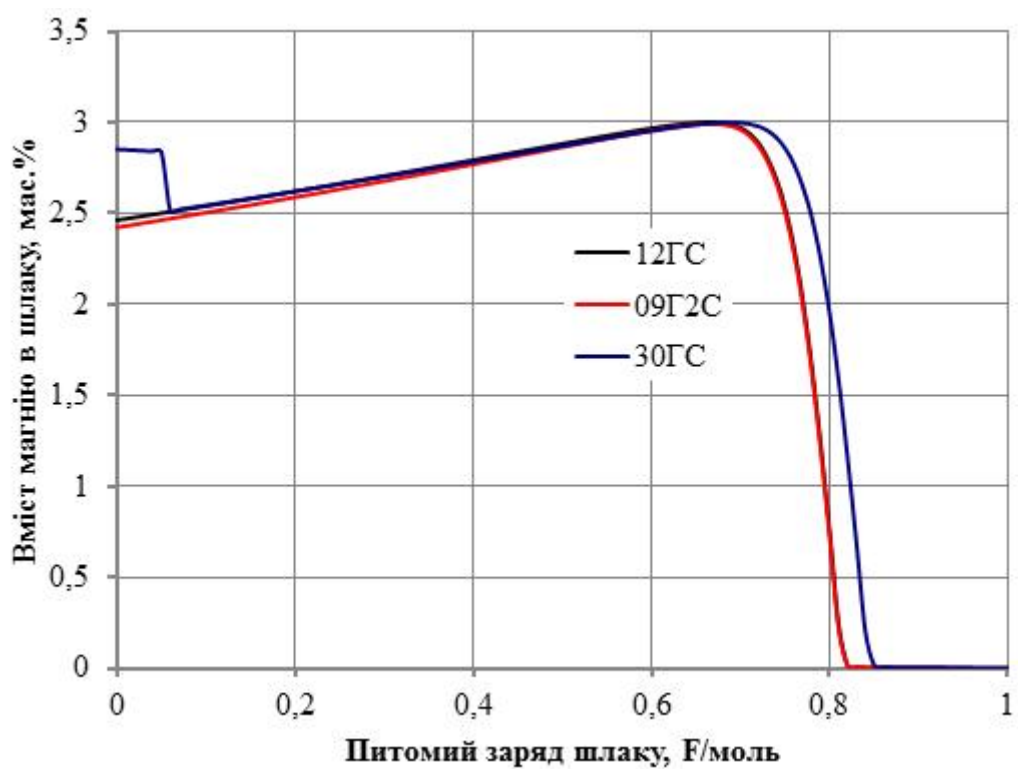
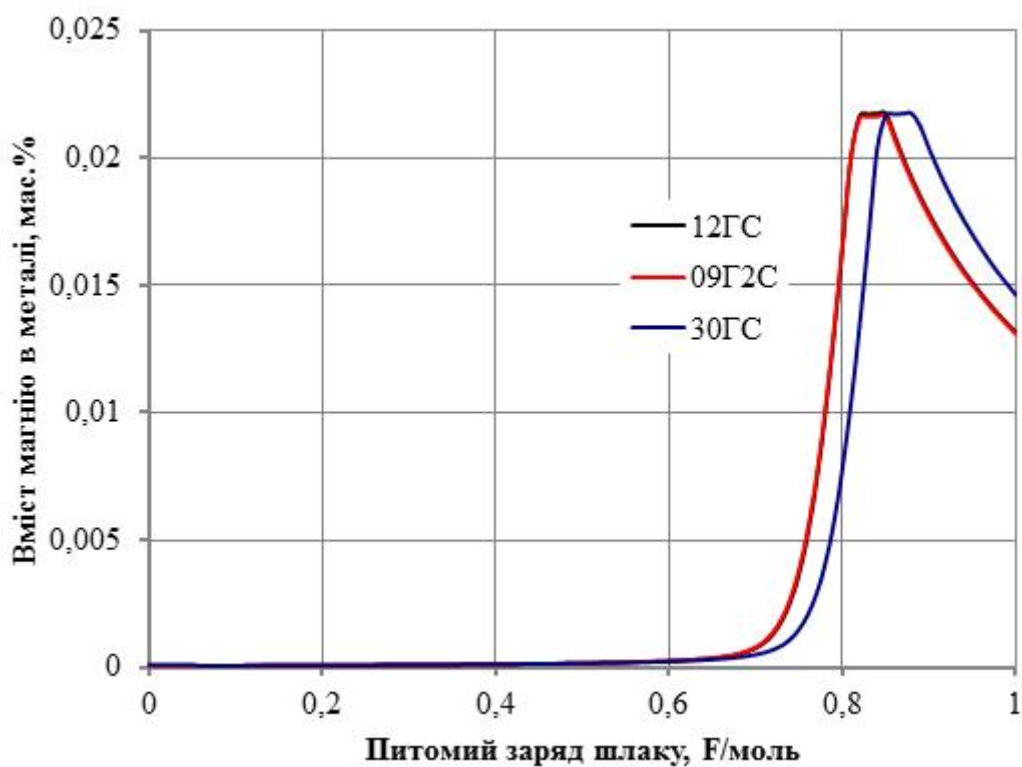


Рисунок 2.17 – Вміст магнію в металі, мас. %

Подібний до сірки характер змін (рисунок 2.18) має зміна вмісту кисню в сталі при збільшенні позитивного заряду шлаку. Однак, на відміну від сірки, зниження рівня кисню відбувається починаючи з малих значень

питомого заряду шлаку, і при 0,8 Фарадей / Моль теоретично наближається до нуля. Також як і у випадку з сіркою досягнення наднизьких значень вмісту кисню технологічно складно здійснити у зв'язку з втратою термодинамічної стійкості шлаку і зниженням його рівня в установці піч-ківш.

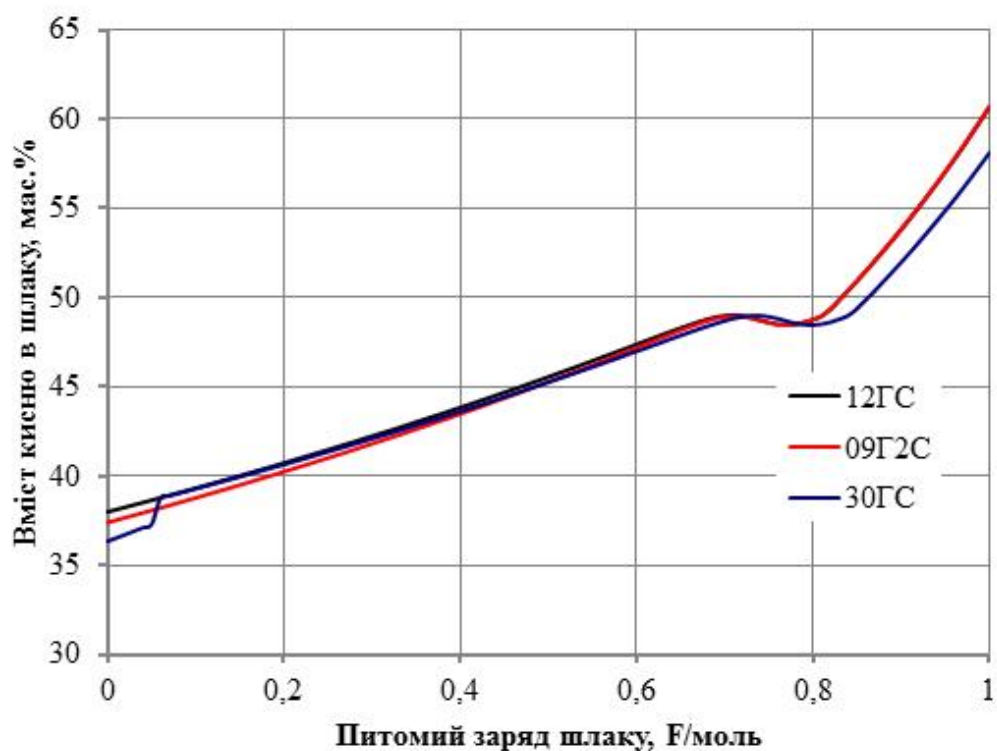
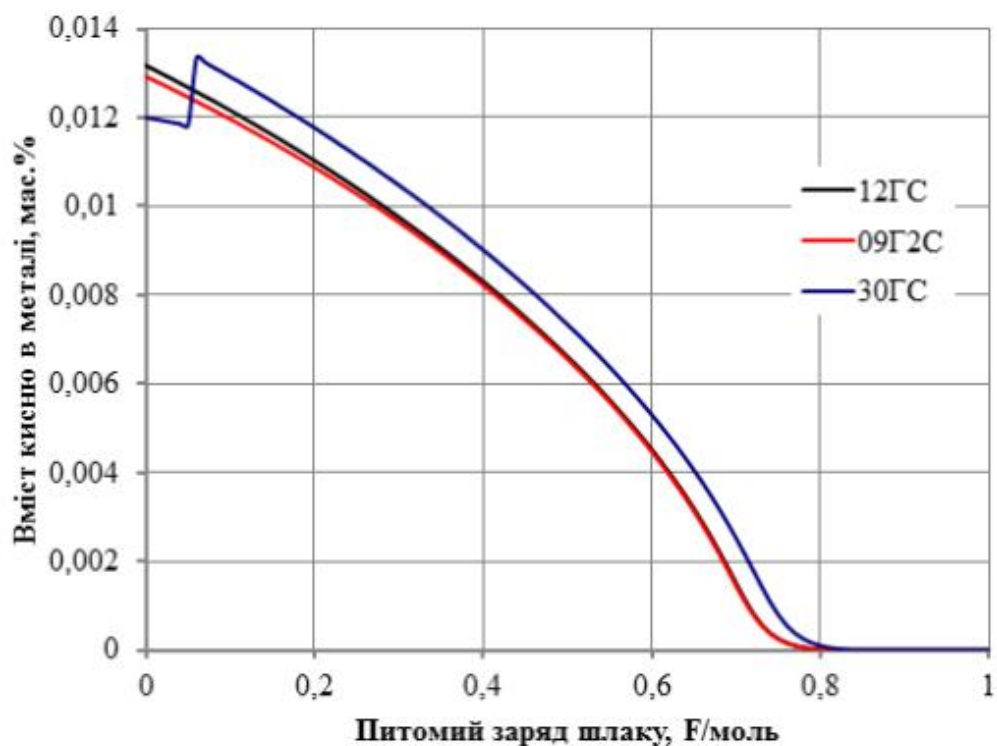


Рисунок 2.18 – Вміст кисню в металі, мас. %

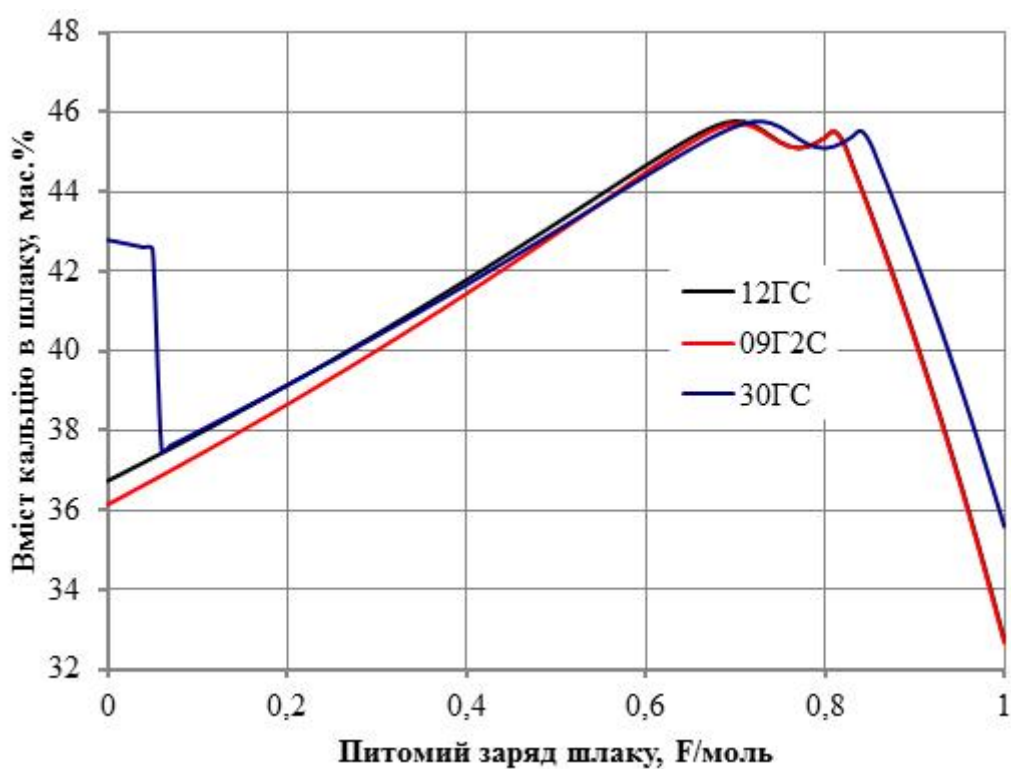
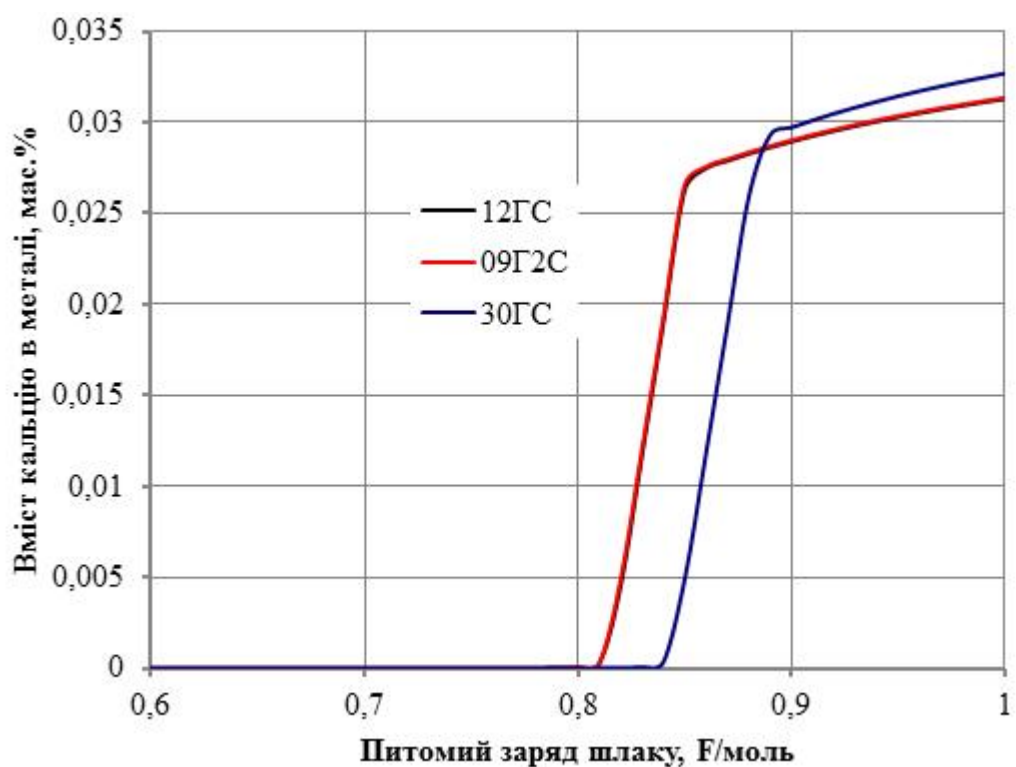


Рисунок 2.19 – Вміст кальцію в металі, мас.%

Розглянуті процеси десульфурзації і розкислення із застосуванням технології вторинного електротермічного легування та рафінування сталі має ряд переваг в порівнянні з іншими способами, головними з яких є економічна

доцільність і відсутність забруднення сталі екзогенними включеннями в процесі обробки.

Разом с тим, при застосуванні технології ВЕЛР у промисловому виробництві виникають певні складності з розташуванням електродів. Так, піч-ківш потребує модернізації донної частини, а саме встановлення донного електроду. Для вдосконалення процесу може бути використана конструкція тигля плазмено-дугової плавки (ПДП) [22].

Відтак, ВЕЛР є новим процесом позапічної обробки сталі. Його можливості та особливості технологічної реалізації знаходяться в стадії вивчення та розробки. Однак переваги ВЕЛР дозволяють припустити, що цей процес, поряд з іншими методами позапічної обробки сталі, знайде широке застосування в металургійному виробництві.

2.3. Техніко-економічне обґрунтування

Отримані результати показують, що застосування вторинного електротермічного легування і рафінування для доведення вмісту алюмінію в сталі є економічно виправданим, адже згідно розрахунків ціна гіпотетичного матеріалу з вмістом 87% Al якнайбільше складає 5220 грн/т, що значно нижче закупівельної ціни АВ-87 - 13963,9 грн/т. Крім того, вторинне електротермічне легування і рафінування також може бути економічно вигідним, якщо враховувати супутню десульфуріацію металу.

2.4. Висновки

1. В даному розділі була проведена серія дослідницьких плавок, розраховані всі необхідні електричні параметри та техніко-економічні показники, досліджена поведінка елементів в металі з використанням технології ВЕЛР та доведена її доцільність.

2. Основними перевагами використання технології ВЕЛР для обробки сталі в установках піч-ківш є:

- Економія дорогих феросплавів, синтетичних шлаків і порошкоподібних модифікаторів;
- Можливість проведення десульфурації і дефосфорації без введення реагентів, що підвищують вміст неметалевих включень;
- Можливість утилізації рядових конвертерних, мартенівських і доменних шлаків.
- Можливість введення в розплав високоактивних легуючих добавок з максимальним ступенем засвоєння.

3. При застосуванні технології ВЕЛР у промисловому виробництві виникають певні складності з розташуванням електродів. Так, піч-ківш потребує модернізації донної частини, а саме встановлення донного електроду. Для вдосконалення процесу може бути використана конструкція тигля плазмено-дугової плавки (ПДП).

4. ВЕЛР є новим процесом позапічної обробки сталі, однак перераховані переваги ВЕЛР дозволяють припустити, що цей процес, поряд з іншими методами позапічної обробки сталі, знайде широке застосування в металургійному виробництві.

РОЗДІЛ 3

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

3.1. Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії

Дослідження отримання металевих зразків проводилися у лабораторії кафедри МЧМ. Для аналізу параметрів процесу вторинного електротермічного легування та рафінування сталі була використана піч Тамана.

Всі види негативних впливів, що формуються при проведенні відповідного дослідження, поділяють на основні групи: фізичні та хімічні. Фізичні фактори – рухомі машини і механізми; пересувні вироби, заготовки, матеріали; підвищені рівні шуму і вібрацій; підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони; підвищена температура поверхонь устаткування, матеріалів; електромагнітні випромінювання, недостатня освітленість, підвищений рівень статичної електрики, підвищене значення напруги в електричному ланцюзі та інші. Хімічні фактори – речовини та сполуки, різні за агрегатним станом і володіючі токсичною, дратівливою, канцерогенною та мутагенною дією на організм людини і впливають на його репродуктивну функцію.

Основними шкідливими чинниками в приміщенні лабораторії при проведенні досліду є загазованість та небезпека враження електричним струмом.

Лабораторія є приміщенням легкої категорії важкості праці (виконуються легкі фізичні роботи), тому повинні дотримуватися такі вимоги:

- оптимальна температура повітря – 22 °С (допустима – 20-24 °С);
- оптимальна відносна вологість – 40-60% (допустима – не більше 75%);
- швидкість руху повітря не більше 0,1 м/с;

- допустимий рівень звукового тиску 80 дБ(а);
- загальне освітлення 50 лк;
- категорія важкості праці – легка;
- категорія напруженості праці - мало напружена.

Загазованість повітря.

Основну небезпеку представляє оксид вуглецю – газ який не має кольору, запаху і дратівливих властивостей. Токсична дія оксиду вуглецю обумовлена тим, що він зв'язується з гемоглобіном крові міцніше, ніж кисень (при цьому утворюється карбоксигемоглобін), блокуючи процеси транспортування кисню і клітинного дихання в організмі. В результаті чого виникає кисневе голодування (гіпоксія, аноксія).

Згідно ГОСТ 12.1.005-88 ГДК для оксиду вуглецю складає 20 мг/м³.

Дія токсичних речовин, у даному випадку окису вуглецю, може виявлятися в гострих і хронічних отруєннях. Симптоми отруєння, як правило, виявляються відразу.

Вираженість симптомів отруєння при вдиханні забрудненого повітря залежить від тривалості впливу (експозиції) і концентрації отрути. Чим вище концентрація отрути в навколишньому повітрі, тим скоріше проявляться і будуть тяжчі наслідки.

Так, для монооксиду вуглецю :

- при $C \cdot t < 350$ - дія непомітна;
- при $C \cdot t = 700$ - дія слабка;
- при $C \cdot t = 1000$ - головні болі і нудота;
- при $C \cdot t = 1700$ - важке отруєння

(тут C - концентрація окису вуглецю, мг/м ; t - тривалість дії, год).

Впливають і умови навколишнього середовища. При високій температурі повітря розширюються шкірні судини, підсилюється потовиділення, частішає подих, підвищується хвилинний об'єм серця; це прискорює проникнення отрут в організм. Висока температура впливає на швидкість випару і летючість речовини, що підсилює небезпеку забруднення

повітря. Вологість повітря підвищує токсичність речовин. Тому небезпека отруєння зростає саме в жаркий час року.

Для забезпечення необхідного, по санітарних нормах якості, повітряного середовища необхідна постійна зміна повітря в приміщенні. Потрібно постійно видаляти "відпрацьоване" (забруднене) повітря і передбачати надходження чистого зовнішнього повітря, тобто здійснювати повітрообмін. Видалення з приміщення забрудненого повітря здійснюється витяжною вентиляцією (витяжкою).

Теплове випромінювання.

Основним джерелом надходження теплоти у виробничому приміщенні є піч Тамана.

Тепловиділення і створювані ними надлишки тепла – найбільш шкідливі показники, що часто зустрічаються.

Як відомо, у перший період, що безпосередньо настає після розігріву печі, частина теплоти витрачається на розігрів її маси, інша частина теплоти надходить у приміщення і може являти собою надлишкову теплоту, що видаляється засобами вентиляції. При зупинці печі виділення теплоти у повітря приміщення буде продовжуватися, поступово загасаючи і припиняючи після охолодження устаткування до температури навколишнього середовища. Отже, тепловиділення від печі Тамана в приміщенні не постійно в часі.

Визначення тепловиділення печі є складною задачею, тому що тепловіддача її не постійна і міняється в залежності від режиму роботи, ступеня зношеності устаткування; крім того, конструктивне оформлення грубого устаткування по-різному.

Поразка електричним струмом

Основні причини нещасливих випадків від впливу електричного струму наступні:

- випадковий дотик чи наближення на небезпечну відстань до струмоведучих частин, що знаходиться під напругою;

- поява напруги на металевих конструктивних частинах електроустаткування - у результаті ушкодження ізоляції й інших причин;
- поява напруги на відключених струмоведучих частинах, на яких працюють люди, унаслідок помилкового включення установки;
- виникнення крокової напруги на поверхні землі в результаті замикання проводу на землю.

На рівень електротравматизму впливають недоліки в конструкції і монтажі устаткування, недоліки в експлуатації, незадовільна організація робочих місць, недостатній інструктаж і т.д.

Проходячи через організм, електричний струм надає термічну, електролітичну, механічну і біологічну дії.

Термічна дія виражається в опіках окремих ділянок тіла, нагріванні кровоносних судин, нервів і інших тканин. Електролітична дія виражається в розкладанні крові й інших органічних рідин, що викликає значні порушення їхньої фізико - хімічних складів. Механічна дія призводить до розриву тканин.

Біологічна дія є особливим специфічним процесом, властивим лише живій матерії. Вона виражається в роздратуванні і порушенні живих тканин організму (що супроводжується мимовільними судорожними скороченнями м'язів), а також у порушенні внутрішніх біоелектричних процесів, що протікають у нормально діючому організмі і найтіснішому образі зв'язаних з його життєвими функціями. У результаті можуть виникнути різні порушення в організмі, у тому числі порушення і навіть повне припинення діяльності органів подиху і кровообігу. Дратівна дія струму на тканині організму може бути прямою, коли струм проходить безпосередньо по цих тканинах, і рефлекторною, тобто через центральну нервову систему, коли шлях струму лежить поза цими тканинами.

Це різноманіття дій електричного струму нерідко приводить до різних електротравмам, що умовно можна звести до двох видів: місцевим електротравмам (електричні опіки, електричні знаки, металізація шкіри, механічні ушкодження) і загальним електротравмам (електричним ударам).

Результат електротравм залежить від ряду факторів - умов зовнішнього середовища і параметрів організму людини. До умов зовнішнього середовища відносяться, насамперед, характер включення тіла людини в електричний ланцюг, сила струму і напруга в ланцюги, тривалість його впливу. Велике значення мають температура і вологість навколишнього середовища, з підвищенням якої вага результату зростає. На результат поразки електричним струмом впливають стомлення і хворобливий стан.

На результат поразки впливає і тривалість впливу струму. При цьому змінюється електричний опір тіла людини, що має на увазі вплив нагріву і пробивання рогового шару шкіри. При короткочасному впливі струму вага поразки залежить від фази роботи серця в момент проходження струму. Так, проходження струму через серце в стадії розслаблення (період між послідовними скороченнями і розширеннями передсердь і шлуночків серця, що триває близько 0,1 с) особливо небезпечно.

3.2. Інженерна розробка захисту від небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища та заходи з поліпшення умов праці

Видалення з приміщення забрудненого повітря здійснюється витяжною вентиляцією (витяжкою). При видаленні шкідливостей безпосередньо з місця їхнього виділення досягається найбільший ефект дії вентиляції, тому що при цьому не відбувається забруднення великих обсягів повітря і можна видалити малими обсягами повітря шкідливості, що виділяються. Такий спосіб вентиляції носить назву місцевої витяжної вентиляції.

Уловлювання шкідливостей у місці їхнього утворення виробляється за допомогою так званих місцевих відсмоктувачів.

Вони попереджають поширення шкідливостей по приміщенню, і, тим самим ефект дії вентиляції досягається при мінімальному повітрообміні і

мінімальних капітальних витратах. Застосування місцевих відсмоктувачів дозволяє вирішувати основну задачу вентиляції - санітарно-гігієнічну.

Конструктивне оформлення місцевих відсмоктувачів визначається характером виділення шкідливостей і особливістю технологічного процесу. При розташуванні місцевого відсмоктувача поза джерелом виділення шкідливості, над ним чи збоку, він конструктивно виконується у виді витяжних зонтів.

Витяжний зонт являє собою металевий ковпак, розташований над джерелом шкідливих виділень. Всмоктувальний перетин ковпака має форму, що геометрично подібна горизонтальній проекції дзеркала шкідливих виділень. Зонт повинен уловити всю кількість повітря, що підтікає до нього. Чим далі прийомний отвір від джерела виділення шкідливих речовин, тим більший обсяг повітря потрібно видаляти. Через зонт повинна віддалятися сумарна кількість повітря, що складається з початкової маси, що виділяється джерелом, і маси повітря, що приєдналося, по шляху від джерела до зонту. Якщо кількість повітря, що видаляється зонтом, буде меншою, то зонт буде переповнятися і частина забрудненого повітря буде надходити в приміщення. Тому необхідно, щоб швидкості всмоктування в просторі між поверхнею джерела виділень і приймальним отвором зонту були достатніми для захоплення газу під зонт (без вибивання в приміщення), швидкості по всій площині вхідного отвору зонту - рівномірні, а обсяг повітря, що відсмоктується - більше обсягу струменя, що підтікає. Для уловлювання зонтом забрудненого нагрітого повітря необхідно правильно визначити його обсяг на рівні зонту. Рішення цього питання ґрунтується на знанні закономірностей конвективних (теплових) струменів.

Зонт є досить ефективним при стійких конвективних потоках, що мають осьову швидкість на рівні всмоктувального отвору не менш 1 м/с.

Важливою умовою роботи зонту, що впливає на рівномірність швидкості всмоктування в прийомному перетині зонту, є кут розкриття

зонту. Забезпечити рівномірну швидкість всмоктування можна тільки при куті розкриття до 60°.

Основна вимога, пропонована до зонтів, - уловлювати максимальну кількість шкідливостей при мінімальній витраті повітря; конструктивні їхні елементи не повинні заважати виконанню робочих операцій.

Для попередження або зменшення впливу на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів в лабораторії застосовують засоби захисту. В кожному випадку вибір таких засобів здійснюється у відповідності з вимогами безпеки для даного вигляду робіт.

Засоби колективного захисту робітників, які застосовуються в залежності від їх призначення підрозділяються на декілька класів:

- Засоби захисту від впливу механічних факторів – огорожувальні, запобіжні і гальмівні пристрої; пристрої автоматичного контролю, сигналізації і дистанційного керування; знаки безпеки.

Огорожувальні пристрої - засоби захисту, що перешкоджають потраплянню людини в небезпечну зону. По конструкції огорожувальні пристрої бувають: стаціонарні (періодично монтуються для виконання допоміжних операцій), рухливі (пристрої, зблоковані з робочими органами механізму і машини, внаслідок чого закривають доступ в робочу зону при настанні небезпечного моменту) та переносні (використовують при ремонтних налагоджувальних роботах для захисту випадкових дотиків до струмоведучих частин, а також від механічних травм та опіків)

Запобіжні пристрої призначені для попередження виникнення небезпечних виробничих факторів при перенавантаженнях або перевищенні заданих параметрів шляхом нормалізації параметрів процесу або відключення обладнання.

Гальмівні пристрої є обов'язковою системою безпеки таких видів виробничого обладнання, як верстати, преси і т.д. Гальмівний пристрій вважається справним, якщо встановлено, що після відключення устаткування час вибігу небезпечних органів не перевищує зазначених у нормативній

документації. По конструкції розрізняють гальма колодкові, дискові, конічні і клинові. Всі вони є складовою частиною машин і агрегатів і монтуються при їх виготовленні.

Пристрої автоматичного контролю і сигналізації включають в себе засоби отримання даних про роботу технологічного обладнання, а також про небезпечні та шкідливі фактори, які при цьому виникають. Для цього використовують датчики і прилади. За призначенням системи сигналізації діляться на три групи: оперативна (її мета видача інформації про хід технологічного процесу), попереджувальна (призначена для попередження про виникнення небезпеки) та розпізнавальна (служить для виділення найбільш травмонебезпечних вузлів і механізмів, а також небезпечних зон).

- Засоби нормалізації повітряного середовища виробничих приміщень і робочих місць; засоби опалення, вентиляції, очистки, кондиціонування повітря, а також засоби локалізації шкідливих факторів і прилади контролю і сигналізації.

Вентиляція – організований повітрообмін – застосовується для створення нормальних метеорологічних умов, видалення шкідливих речовин. Вентиляція буває природною (аерація), механічною, місцевою.

Кондиціонування – це подача повітря з заданими параметрами (температура, вологість, швидкість руху).

Нормалізація метеорологічних умов в виробничих приміщеннях безпосередньо пов'язана з необхідністю підтримання визначеної температури повітря шляхом опалення. В тих приміщеннях, де температура повітря підтримується завдяки тепловим виділенням від технологічного обладнання і металу, передбачається резервне опалення, яке дозволяє підтримувати в холодний період року температуру не менше 5 °С.

- Засоби захисту від інфрачервоного випромінювання - відгороджуючі, герметизуючі і теплоізолюючі пристрої; засоби автоматичного контролю і управління.

Найбільш розповсюдженим і простим способом захисту від теплового опромінення є екранування. Екрани застосовують для екранування або джерел опромінення, або робочих місць від впливу променевої енергії.

- Засоби захисту від шуму – відгороджуючі, звукопоглинальні і звукоізоляційні пристрої, а також глушники шуму.

Звукопоглинання. Торкаючись з огороженою поверхнею, звукові хвилі втрачають частину своєї енергії, яка втрачається на приведення в коливання огороження; при цьому частина механічної енергії переходить в теплову в порах облицьованого матеріалу.

Звукоізоляція – це властивість огорожень знижувати рівень звуку, який через них проходить.

- Засоби захисту від ураження електричним струмом – прилади автоматичного контролю і сигналізації; ізолюючі пристрої і покриття; улаштування захисного заземлення, занулення, вирівнювання потенціалів, захисного відключення.

- Засоби захисту від високих і низьких температур – відгороджуючі, термоізолюючі прилади; засоби радіаційного обігріву і охолодження.

- Засоби нормалізації освітлення виробничих приміщень і робочих місць – джерела світла, освітлювальні прилади, світлові пройми, світлозахисні пристрої і фільтри.

До засобів індивідуального захисту відносяться прилади для захисту органів дихання, зору, слуху, голови, рук, ніг та шкіри.

Спеціальний одяг служить для захисту робітника від несприятливих впливів виробничого середовища і небезпечних факторів виробництва, не порушуючи при цьому нормального функціонування організму. Для виготовлення спецодягу, який використовують для захисту від теплових впливів використовують льняні тканини.

Для захисту рук використовують рукавиці.

Для захисту очей від впливу енергії випромінювання використовують окуляри зі світлофільтрами.

Для захисту органів дихання використовують респіратори. Найбільш ефективним є респіратор «пелюсток». Опір диханню цих приладів повинен бути не великим (до 50 Н/м^2).

Для захисту органів слуху застосовують зовнішні і внутрішні противошуми (антифони). Як зовнішні противошуми рекомендують використовувати шумозахисні навушники, які покривають вушну раковину, як внутрішні противошуми – заглушки, вкладиші, які вставляють в зовнішній слуховий прохід.

3.3. Електробезпека

Навіть при розвиненій системі захисних заходів не слід вважати, що вони створюють умови абсолютної безпеки. В усіх випадках настійно необхідно високоякісне виробництво електричних установок і періодичний контроль їх, підтримка якісного стану ізоляції, висока дисципліна персоналу і дотримання правил безпеки.

Пристрій і експлуатація електротехнічних установок повинні відповідати обов'язковим для всіх підприємств Правилам пристрою електротехнічних установок (ПУЕ) і правилам технічної експлуатації і безпеки обслуговування електроустановок промислових підприємств .

Для безпечної експлуатації електротехнічних установок важливе значення мають виробничі умови, що характеризуються особливостями навколишнього середовища, ступенем доступності електричного устаткування, напругою електричного струму.

Основними мірами захисту від поразки струмом є:

- Забезпечення недоступності, огороження та блокування струмоведучих частин. Ці засоби застосовують для захисту від випадкового потрапляння в небезпечну зону або дотику людини до струмоведучих частин електроустановок. Електричне блокування застосовується для автоматичного відключення електроустановки при відкриванні дверей, знятті огороження, інших подібних роботах, при яких відкривається доступ до струмоведучих частин, що знаходяться під напругою, а також при наближенні людини до небезпечної зони.

- Застосування малих напруг (≤ 42 В). Мала напруга застосовується для ручного інструменту, переносного та місцевого освітлення в будь-яких приміщеннях і поза ними.

- Захисне заземлення корпусів обладнання. Досягається шляхом зниження до безпечних меж напруги дотику і кроку за рахунок малого опору заземлювача. Областю застосування захисного заземлення є мережі змінного і постійного струму з ізольованою нейтраллю джерела напруги або трансформатора.

- Захисне відключення мережі за час не більше 0,2 с при виникненні небезпеки ураження струмом. Пристрій захисного відключення (ПЗВ) складається з чутливого елемента, що реагує на зміну контрольованої величини, та виконавчого органу, що відключає відповідний ділянку мережі. Призначення ПЗВ - захист від ураження електричним струмом шляхом відключення ЕУ при появі небезпеки замикання на корпус обладнання або безпосередньо при торканні струмоведучих частин людиною.

- Занулення корпусів електроустаткування в мережах з глухозаземленою нейтраллю. Занулення - це навмисне електричне з'єднання з нульовим захисним кабелем. Струмовим захистом є: плавкі запобіжники або автоматичне риле (вимикачі), встановлені перед споживачами енергії для захисту від струмів короткого замикання.

- Вирівнювання потенціалів корпусів електрообладнання застосовується як додатковий технічний спосіб захисту при наявності

занулення або заземлення в приміщеннях з підвищеною небезпекою або особливо небезпечних.

- Застосування захисних засобів. Захисними засобами називаються прилади , апарати , переносні і транспортовані пристосування і пристрої , а також окремі частини пристроїв , пристосувань і апаратів , що служать для захисту персоналу, який працює на електроустановках, від ураження електричним струмом. За призначенням ЗЗ поділяють на: ізолюючі, огорожувальні та допоміжні.

3.4 Пожежна безпека

Будівлю, в якій знаходиться лабораторія, по вибуховій і пожежній небезпеці можна віднести до приміщення категорії Д, оскільки в лабораторії є горючі (книги, документи, меблі) і важкоспалімі речі (різне лабораторне устаткування), які при взаємодії з вогнем можуть горіти без вибуху. За конструктивними характеристиками будівлю можна віднести до будівель з несучими та огорожувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону або залізобетону, де для перекриттів допускається використання дерев'яних конструкцій, захищених штукатуркою або важко горючими листовими, а також плитковими матеріалами. Отже, ступінь вогнестійкості будівлі можна визначити як третю (Ш).

Причинами виникнення пожежі в лабораторії можуть бути:

- несправності електропроводки, розеток і вимикачів, які можуть призвести до короткого замикання або пробією ізоляції;
- використання пошкоджених (несправних) електроприладів;
- використання в приміщенні електронагрівальних приладів з відкритими нагрівальними елементами;
- виникнення пожежі внаслідок попадання блискавки в будинок;

- загоряння будівлі внаслідок зовнішніх впливів;
- неакуратне поводження з вогнем та недотримання заходів пожежної безпеки.

Для гасіння пожеж в лабораторії використовується вуглекислотний вогнегасник ОУ-5 та ручний пожежний інструмент – гаки, ломи, сокири, відра, лопати, ножиці для різання металу. Інструмент розміщується на видному і доступному місці на стендах та щитах.

Для швидкого виявлення та повідомлення про місце виникнення пожежі в лабораторії є автоматична пожежна сигналізація АДС (автоматичний димовий сповіщувач) і автоматична система пожежогасіння. Для зв'язку використовують телефон, радіотелефон, радіо чи інші засоби першої зв'язку, що знаходяться у вищому навчальному закладі.

Необхідними заходами для запобігання пожежі є своєчасний ремонт електроприладів, якісне виправлення поломок, не використання несправних електроприладів, протипожежний інструктаж, на якому працівники ознайомлюються з правилами протипожежної безпеки та використання первинних засобів пожежогасіння.

Особливу увагу необхідно приділяти евакуації людей з приміщень. Евакуація проводиться за заздалегідь спланованими шляхами. Схеми евакуації розташовані в доступних для погляду людини місцях.

3.5 Розрахунок витяжного зонту для уловлювання ненаправленого потоку повітря

Метою розрахунку зонту є визначення швидкостей у зоні утворення шкідливостей і обсягу повітря, що відсмоктується, що забезпечують задовільну роботу зонту.

Власне розрахунку зонту передуює виявлення наступних даних: габаритні розміри джерела виділення шкідливостей; швидкість поширення їх

у приміщенні; висота установки зонт H ; форма, розміри a , b і кут розкриття зонту α приймаються по місцевих умовах.

Розрахунок витяжного зонту для уловлювання ненаправленого потоку при наступних даних: піч Тамана (далі установка) має розміри $b \times z = 1,5 \times 1,5$ м; швидкість поширення газу CO складає $0,15$ м/с; швидкість всмоктування газу в поверхні установки U_{xy} приймаємо $0,25$ м/с (від краю установки, у крапці А); габарити зонту приймаємо на $0,2$ м більше габаритів установки з кожної сторони : $a \times b = 1,9 \times 1,9$ м; висота від краю установки до зонту $0,7$ м; кут розкриття зонту $\alpha = 60^\circ$; висота витяжного зонту $H = 1,51$ м.

Розрахункова схема витяжного зонту представлена на рис. 3.1.

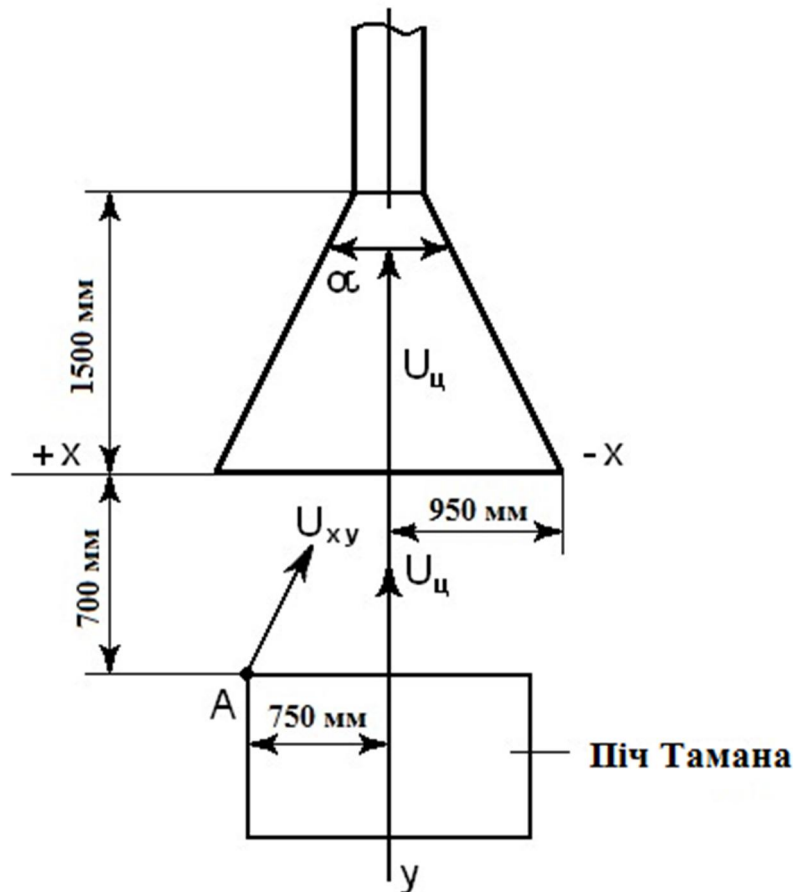


Рисунок 3.1 - Розрахункова схема витяжного зонту

Еквівалентний діаметр зонту прямокутної форми визначаємо по формулі:

$$d_{\text{эк}} = 2ab / (a + b), \quad (3.1)$$

де a – ширина, b – довжина зонту.

$$d_{\text{эк}} = 2ab / (a + b) = 2 \cdot 1,9 \cdot 1,9 / (1,9 + 1,9) = 1,9\text{м}. \quad (3.2)$$

Визначаємо відносні величини \bar{x}_0 , \bar{x} , \bar{y}_1 , \bar{H} у частках еквівалентного діаметра:

$$\bar{x}_0 = x_0 / d_{\text{эк}}; \quad (3.3)$$

$$\bar{x} = x / d_{\text{эк}}; \quad (3.4)$$

$$\bar{y}_1 = y_1 / d_{\text{эк}}; \quad (3.5)$$

$$\bar{H} = H / d_{\text{эк}}, \quad (3.6)$$

де $d_{\text{эк}}$ - еквівалентний діаметр зонту прямокутної форми;

\bar{x}_0 - відносна відстань від осі зонту до його крайки;

x_0 - відстань від осі зонту до його крайки;

\bar{x} і \bar{y}_1 - координати точки, для якого визначається відносна швидкість

U_{xy}/U_y ;

x - відстань від осі зонту до краю шкідливих виділень (тобто половина b);

y_1 - відстань по вертикалі від крайки зонту до оцінки виділення шкідливості;

\bar{H} – відносна висота витяжного зонта;

H – висота витяжного зонта.

$$\bar{x}_0 = x_0 / d_{\text{ЭК}} = 0,95 / 1,9 = 0,5; \quad (3.7)$$

$$\bar{x} = x / d_{\text{ЭК}} = 0,75 / 1,9 = 0,39; \quad (3.8)$$

$$\bar{y}_1 = y_1 / d_{\text{ЭК}} = 0,7 / 1,9 = 0,37; \quad (3.9)$$

$$\bar{H} = H / d_{\text{ЭК}} = 1,51 / 1,9 = 0,8. \quad (3.10)$$

За графіком знаходимо для $\bar{y}_1 = 0,37$ значення $\frac{U_y}{U_\psi} = 0,425$. За формулою знаходимо значення U_ψ :

$$U_\psi = U_{xy} / \left(\frac{U_y}{U_\psi} - 0,1 \frac{\bar{x}^2}{x_0^2 \cdot (\bar{y}_1 + 0,27) \cdot \sqrt{\bar{H}}} \right), \quad (3.11)$$

де U_ψ – швидкість в середині зонту;

$\frac{U_y}{U_\psi}$ – відносна швидкість, в якій U_y – швидкість повітря на відстані y_1

від зонту до відмітки виділення шкідливостей;

\bar{x} і \bar{y}_1 – координати точки, для котрої визначається відносна швидкість U_{xy} / U_ψ ;

\bar{x}_0 – відносна відстань від осі зонту до його кромки;

\bar{H} – відносна висота зонту.

$$U_\psi = U_{xy} / \left(\frac{U_y}{U_\psi} - 0,1 \frac{\bar{x}^2}{x_0^2 \cdot (\bar{y}_1 + 0,27) \cdot \sqrt{\bar{H}}} \right) = 0,25 / \left(0,425 - 0,1 \frac{0,39^2}{0,5^2 \cdot (0,37 + 0,27) \cdot \sqrt{0,8}} \right) = 0,8 \text{ м/с} \quad (3.12)$$

Середня швидкість всмоктування визначається за формулою:

$$U_o = \eta \cdot U_y, \quad (3.13)$$

де η – поправочний коефіцієнт, який визначається за графіком, залежний від кута розкриття зонту α ;

U_y – швидкість в центрі зонту.

$$U_o = \eta \cdot U_y = 1 \cdot 0,8 = 0,8 \text{ м/с} \quad (3.14)$$

Обсяг відсмоктування повітря розраховуємо за формулою:

$$L = a \cdot b \cdot U_o \cdot 3600,$$

де a, b – габарити зонту;

U_o – середня швидкість всмоктування зонту.

За графіком [37] при $\alpha = 60^\circ$ $\eta = 1$. Об'єм повітря що відсмоктується складе:

$$L = U_o \cdot 3600 = 1,9 \cdot 1,9 \cdot 0,8 \cdot 3600 = 10396,8 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Такий обсяг повітря, що відсмоктується, буде забезпечений за рахунок застосування вентилятора.

Підбір вентилятора здійснювався відповідно до аеродинамічної характеристики вентиляторів. Так по технічним даним вентилятора, відповідно до табличних даних, нас був обраний вентилятор Ц 14 - 46 № 4. Його технічна характеристика: потужність - 4 кВт, частота обертання - 1450 об/хв, електродвигун серії - АТ2 - 41 - 4, продуктивність – 4500-10500 м³/год.

3.6. Висновки

1. В даному розділі були виявленні всі небезпечні та шкідливі чинники, що впливають на працівника лабораторії та розроблені заходи з поліпшення умов праці.

2. Було виконано розрахунок зонту, а саме визначення швидкостей у зоні утворення шкідливостей, що склали – швидкість в середині зонту $U_{ц} = 0,8$ м/с і середня швидкість всмоктування $U_0 = 0,8$ м/с та обсягу повітря, що відсмоктується $L = 10396,8$ м³/год.

3. Проведено аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії.

4. Була проведена інженерна розробка захисту від небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища та заходів з поліпшення умов праці.

ВИСНОВКИ

1. Найбільш загальні термодинамічні моделі, призначені для опису металургійних процесів, засновані на пошуку екстремуму характеристичної термодинамічної функції системи - енергії Гіббса G (ізобарно-ізотермічного потенціалу).

2. Метод хімічних потенціалів Гіббса дозволяє відмовитися при описі металургійних процесів від розгляду окремих хімічних реакцій між різними компонентами системи, включаючи численні хімічні сполуки. Замість цього в методі Гіббса в якості компоненту системи «метал-шлак-газ» розглядаються елементи періодичної системи Менделєєва, що дозволяє значно спростити як математичне формулювання термодинамічної моделі, так і її практичне використання в якості інтелектуального ядра системи управління плавкою сталі.

3. Ключовим елементом теорії ВЕЛР є крива електронеутральності (КЕ). Вона дозволяє оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги. Знання якісних і кількісних характеристик КЕ, а також уміння управляти ними за допомогою зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

4. Аналіз літературних джерел за темою «Дослідження процесів легування і десульфурзації сталі з використанням технології ВЕЛР» свідчить про те, що теоретичні питання вирішені, але потребується уточнення технологічних параметрів процесу вторинного електротермічного легування та рафінування сталі. Необхідно провести експериментальні дослідження процесу, а саме оптимізувати електричні режими для відновлювальних процесів.

5. В роботі була проведена серія дослідницьких плавок, розраховані все необхідні електричні параметри та техніко-економічні показники, досліджена

поведінка елементів в металі з використанням технології ВЕЛР та доведена її доцільність.

6. Отримані результати показують, що застосування вторинного електротермічного легування і рафінування для мікролегування сталі алюмінієм є економічно виправданим, адже згідно розрахунків ціна гіпотетичного матеріалу з вмістом 87% алюмінію якнайбільше складає 5220 грн/т, що значно нижче закупівельної ціни АВ-87 – 13963,9 грн/т. Крім того, вторинне електротермічне легування і рафінування також може бути економічно вигідним, якщо враховувати супутню десульфурацію металу.

7. Основними перевагами використання технології ВЕЛР для обробки сталі в установках піч-ківш є:

- Економія дорогих феросплавів, синтетичних шлаків і порошкоподібних модифікаторів;
- Можливість проведення десульфурації і дефосфорації без введення реагентів, що підвищують вміст неметалевих включень;
- Можливість утилізації рядових конвертерних, мартенівських і доменних шлаків.
- Можливість введення в розплав високоактивних легуючих добавок з максимальним ступенем засвоєння.

8. При застосуванні технології ВЕЛР у промисловому виробництві виникають певні складності з розташуванням електродів. Так, піч-ківш потребує модернізації донної частини, а саме встановлення донного електроду. Для вдосконалення процесу може бути використана конструкція тигля плазмено-дугової плавки (ПДП).

9. ВЕЛР є новим процесом позапічної обробки сталі, однак перераховані переваги ВЕЛР дозволяють припустити, що цей процес, поряд з іншими методами позапічної обробки сталі, знайде широке застосування в металургійному виробництві.

10. В роботі були виявленні всі небезпечні та шкідливі чинники, що впливають на працівника лабораторії та розроблені заходи з поліпшення умов праці:

- Було виконано розрахунок зонту, а саме визначення швидкостей у зоні утворення шкідливостей, що склали – швидкість в середині зонту $U_{ц}=0,8$ м/с і середня швидкість всмоктування $U_0 =0,8$ м/с та обсягу повітря, що відсмоктується $L = 10396,8$ м³/год;
- Проведено аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії;
- Була проведена інженерна розробка захисту від небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища та заходів з поліпшення умов праці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гиббс Дж. У. Основные принципы статистической механики / Джозайя Уиллард Гиббс. – Москва: ОГИЗ, 1946. – 204С.
2. Гиббс Дж. У. Термодинамика. Статистическая механика / Джозайя Уиллард Гиббс. – Москва: Наука, 1982. – 584С.
3. Григорян В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, Д. Я. Стомахин. – Москва: Металлургия, 1987. – 272С.
4. Пономаренко А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А. Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т.48, № 7.–С. 668–671; №8. – С. 950–958.
5. Kruh R. F. Diffraction studies of the structure of liquids // Chem. Rev. – 1962. – V.62. – P. 319–342.
6. Иноземцева Е. Н. Равновесия с участием элементов переменной валентности / Иноземцева Е. Н., Пономаренко А. Г., Романенко В.И. // Донецк.политехн. ин-т. – Донецк. – 1986 – 7С. – Деп. в Черметинформации 26.01.87. – № 3790.
7. Wagner C. Thermodynamic Investigations on Ternary Amalgams // Journal of Chemical Physics. – 1951. – V. 19. – P. 626–631.
8. Харченко А. В. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Сборник научн. трудов ДонНТУ. – Серия: Металлургия. – 2003. – Вып. 66. – С. 17–24.
9. Харченко А. В. Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, Е.Л.Корзун // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – №8 (237). – С. 135–139.

10. Храпко С. А. Термодинамика и кинетика взаимодействия фаз при внепечной обработке / С.А. Храпко. – М.: Metallurgical and Mining Industry, 2002. – №10. – С. 121–123.
11. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D. and Kelley K. K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys // New York – J. Wiley – 1963.
12. Харченко А. В. Термодинамическое моделирование системы «металл–шлак–газ» с учетом энтальпийного теплового баланса / А. В. Харченко // Metall and Casting of Ukraine. – 2005. – №6. – С. 13–17.
13. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ./ К.Люпис . – Москва: Metallurgy. – 1989. – 503С.
14. Winkler T. B., Chipman J. // Trans. AIME. – 1946. – V. 167. – P. 111.
15. Старосоцкий А. В. Создание системы автоматического ведения плавки в ДСП как первый шаг развертывания интеллектуальных систем управления в сталеплавильном производстве / А. В. Старосоцкий, А. К. Бабичев, И. В. Дервянченко и др. // Труды Шестого конгресса сталеплавильщиков. – М.: Черметинформация, 2001. – С. 300–308.
16. Сняжков Р. В. Промышленное освоение системы управления внепечной обработкой стали (печь–ковш – вакууматор) ГИББС® на БМЗ / Р. В. Сняжков, М. П. Гуляев, Р. Н. Мартынов и др. // Metall and Casting of Ukraine. – 2005. – № 3–4. – С. 98–100.
17. Харченко А. В. Оптимизация параметров раскисления кипящей и полуспокойной стали с помощью аппаратно–программного комплекса «Мастер» / А. В. Харченко, Д. В. Гогенко, А. В. Борщев, В. А. Аксененко и др. // Труды Девятого конгресса сталеплавильщиков, 17–19 октября 2006 г., Старый Оскол: сб.тр. – М.: Черметинформация, 2007. – С. 367–371.
18. Дакуорт У. Э. Электрошлаковый переплав / У. Э. Дакуорт, Дж. Хойл. – М.: Metallurgy, 1973. – 192 с.
19. Харченко А. В. Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь–ковш / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Ю. В. Мосейко, Н. В. Горяйнова // Труды ЗГИА. Серия Metallurgy. – 2012. – С. 17.

20. Мюнстер А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер, Я.И. Герасимов. – М.: Мир, 1971. – С.239– 272.
21. Харченко О.В. Економія феросплавів з використанням технології ВЕЛР/ О.В. Харченко, В.О. Щетінін // Матеріали XVIII науково–технічної конференції студ., магістр. і викл. ЗДІА, 2013. – Том I. – С.12.
22. Клюев М.М. Плазменно–дуговой переплав/ Михаил Маркович Клюев. – Москва: Металлургия, 1980. – 256 С.