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 Металургія чорних металів
(код та назва)
Спеціалізація
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри Терновий Ю.Ф.
«10» 01 2020 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Захарчуку Ігорю Олеговичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Особливості легування сталі лункоземельними металами з використанням ВЕЛР
керівник роботи Харченко О.В. - к.т.н. доцент,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від «10» 03 2019 року № 1540 С
2 Строк подання студентом роботи
3 Вихідні дані до роботи Авторські свідоцтва, науково-технічна література, технологічні інструкції та інші інформаційні джерела
4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Анотація, вступ, загальна частина, експериментальна частина, висновки, перелік джерел посилань
5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

на тему Особливості легування сталі рідкісноземельними металами з використанням ВЕЛР

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕТ-18-1мд
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія чорних металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації ______
(код і назва спеціалізації)

Захарчук Ю.О
(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доц Харченко О.В
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент д.т.н проф Терновий Ю.Ф.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1 Теоретичні відомості	к.т.н., доцент Харченко О.В.	02.09.19	15.10.19
Розділ 2 Дослідження	к.т.н. доцент Харченко О.В	16.10.19	23.12.19

7 Дата видачі завдання 02.09.2019

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
	Збір матеріалу магістерської роботи	10.09.19	
	Грунтування та аналіз зібраного матеріалу	01.10.19	
	Виконання загальної частини	29.11.19	
	Проведення експериментів	12.12.19	
	Обробка результатів і побудова графіків	23.12.19	
	Перевірка роботи консультантами	27.12.19	
	Підписання пояснювальної записки	10.01.20	
	Захист магістерської роботи		

Студент _____ Т.О. Захарчук
(підпис) (ініціали та прізвище)

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

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ С.В. Бакалій
(підпис) (ініціали та прізвище)

ЗМІСТ

ВСТУП 5
1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ 6
1.1 Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» 6
1.2 Розкислення та легування сталі 20
1.2.1 Розкислення сталі 20
1.2.2 Легування сталі 26
1.3 Основні фізико-хімічні властивості лужноземельних металів 29
1.4 Загальні засади процесу вторинного електротермічного легування і рафінування (ВЕЛР) сталі в установках ківш-піч. 36
1.5 Висновки 42
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУ З ПІДВИЩЕНИМ ТИСКОМ 44
2.1 Програмне забезпечення «Excalibur» 44
2.2 Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» 47
2.3 Висновки 96
ВИСНОВКИ 97
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ 99

ВСТУП

В електрометалургії застосовуються електротермічні і електрохімічні процеси. Електротермічні процеси використовуються для видобування металів з руд і концентратів, виробництва і рафінування чорних і кольорових металів і сплавів на їх основі. У цих процесах електрична енергія є джерелом технологічного тепла. Електрохімічні процеси поширені у виробництві чорних і кольорових металів на основі електролізу водних розчинів і розплавлених середовищ. Тут за рахунок електричної енергії здійснюються окислювально-відновні реакції на межах розділу фаз при проходженні струму через електроліти.

Електротермічні процеси охоплюють плавку сталі в дугових і індукційних печах, спецелектрометалургію, рудовідновну плавку, що включає виробництво феросплавів і штейнів, виплавку чавуну в шахтних електропечах, отримання нікелю, олова і інших металів. [1].

Мета роботи. Дослідити вплив питомого заряду шлаку на тиск газової фази, вміст домішок (зокрема лужноземельних металів) в процесі вторинного електротермічного легування і рафінування металу. Визначити оптимальні параметри і дослідити поведінку окремих елементів в процесі ВЕЛР.

Об'єкт дослідження. Системи «метал-шлак-газ» при позапічній обробці низьколегованих сталей в установках ківш-піч.

Предмет досліджень. Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» в процесі ВЕЛР з урахуванням можливого газовиділення, маса і склад газової фази, маса і склад шлакової фази, маса і склад металу, молекулярний склад газу, технології зменшення втрат легуючих елементів при збільшенні позитивного заряду шлаку

Актуальність теми. Для легування сталі лужноземельними металами технологія ВЕЛР при підвищеному тиску дозволяє використовувати металургійні шлаки замість дорогого порошкового дроту. Ця технологія також дозволяє практично повністю видалити сірку і кисень з металу.

1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

1.1 Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ»

У загальному вигляді пряме завдання формулюється у вигляді системи рівнянь щодо рівноважних мас елементів в металі, шлаку і газі:

$$\mathbf{F}(\mathbf{m}, \overline{\mathbf{m}}_{[]}, \overline{\mathbf{m}}_{()}, \overline{\mathbf{m}}_{\{\}}, p, T) = \mathbf{0}, \qquad (1.1)$$

де **m** - вектор мас елементів в системі;

$\overline{\mathbf{m}}_{[]}, \overline{\mathbf{m}}_{()}, \overline{\mathbf{m}}_{\{\}}$ – шукані вектори рівноважних мас елементів в металі, шлаку і газі;

p, T - тиск і температура в системі.

Рішення рівняння (1.1) дає шукані величини рівноважних мас елементів в металі, шлаку і газі, якщо зафіксовані тиск і температура системи. При цьому розподіл елементів між фазами істотно залежить від температури відповідно до цього ж рівняння. У свою чергу, температура залежить від теплових ефектів хімічних реакцій, які супроводжують перерозподіл елементів між фазами, наприклад, при додаванні в систему окислювачів або розкислювачів. Крім того, кінцева температура системи залежить від теплофізичних властивостей елементів (стандартних ентальпій і теплоємностей) і визначається рівнянням теплового балансу. Тому знайти рівноважний склад і кінцеву температуру системи можна тільки шляхом спільного рішення рівнянь матеріального і теплового балансу. Додавання рівняння теплового балансу до системи рівнянь (1.1) дозволяє перевести температуру Т в розряд шуканих величин, поряд з рівноважними масами хімічних елементів в фазах. Таким чином, в узагальненому вигляді пряме завдання формулюється в такий спосіб [2]:

$$\mathbf{F}(\mathbf{m}, \overline{\mathbf{m}}_{[]}, \overline{\mathbf{m}}_{()}, \overline{\mathbf{m}}_{\{\}}, p, T, Q) = \mathbf{0}, \qquad (1.2)$$

де Q - теплова енергія, що надійшла в систему у вигляді електроенергії та інших енергоносіїв, за вирахуванням теплових втрат.

Система рівнянь (1.2) є системою рівнянь матеріального і теплового балансу, записаною в загальному вигляді.

Рівняння теплового балансу засновано на I і II началах термодинаміки, згідно з якими, зокрема, при ізобарному процесі зміна ентальпії системи дорівнює поглиненій кількості теплоти Q:

$$\Delta H_P = H(T) - H_0 = Q_E - Q_L, \qquad (1.3)$$

де $H(T)$ - ентальпія системи в кінцевому стані; 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: $H = G - T(\partial G/\partial T)_P$;

2) За рівняння Вант-Гоффа: $H = (\partial(G/T)/\partial(1/T))_P$.

Крім того, парціальну мольну ентальпію змішування можна обчислити ще двома відомими способами [3]:

3) За відомою активності: $h_i^M = -RT^2\left(\partial \ln a_i / \partial T\right)_P$;

4) За відомим коефіцієнтом активності: $h_i^M = R\left(\partial \ln \gamma_i / \partial(1/T)\right)_P$.

Теплоємності (в тому числі стандартна і змішання) обчислюються з рівнянням:

$$C_P(T) = -T\frac{\partial^2 G(T)}{\partial T^2} = \frac{\partial H(T)}{\partial T}. \qquad (1.4)$$

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

У початковому стані система може складатися з розплавленої системи «метал-шлак» і будь-яких завантажуваних шихтових і легуючих матеріалів (брухту, чавуну, вапна, феросплавів і т. д.) – в процесі плавки або на випуску з печі, або тільки з завантажуваних шихтових матеріалів - на початку плавки. Крім того, в систему потрапляє матеріал футеровки печі або ківша, кількість якого визначається статистично. В кінцевому стані система має температуру T і в загальному випадку складається з розплавлених металу, шлаку і газової фази.

Внесену електроенергію зручно вважати матеріалом з нульовою масою, але зі стандартною ентальпією, рівній кількості внесених в систему джоулів тепла на 1 кВт·год. Для більш точних розрахунків можна також врахувати, що, якщо електроенергія надходить через графітові електроди, то в систему вноситься деяка кількість вуглецю, тобто матеріал «електроенергія» містить вуглець і власне енергію. Аналогічно можна вчинити і з іншими енергоносіями.

У кожен момент часу, або по завершенню будь-якої операції введення матеріалів і енергії, система вважається закритою за матеріальним балансом, але відкритою для енергії, що надходить і теплових втрат. При безперервному введенні матеріалів і енергії загальний час розбивається на короткі періоди, протягом яких відбувається проплавление матеріалів, що надійшли. При цьому розглядається послідовність початкових і кінцевих станів системи.

З урахуванням визначення енергоносіїв як специфічних матеріалів, рівняння теплового балансу запишеться наступним чином:

$$F(T) = H(T) - H_0 + Q_L = 0, \qquad (1.5)$$

З огляду на те, що розглянута система «метал-шлак-газ» є гетерогенною, існує проблема вибору єдиного стандарту для вираження термодинамічних функцій в різних фазах. Енергія Гіббса системи в стандартному стані «рідкий метал» має вигляд [2]:

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_{[i]}^{\circ} + RT \sum_{i=1}^{k} \left[n_{[i]} \ln x_{[i]} \gamma_{[i]} + n_{(i)} (\ln x_{(i)} \gamma_{(i)} - \ln K_{(i)}) + n_{\{i\}} (\ln x_{\{i\}} \gamma_{\{i\}} - \ln K_{[i\}}) \right] \qquad (1.6)$$

де n_i, $n_{[i]}$, $n_{(i)}$, $n_{\{i\}}$ - числа молей *i*-го елемента в системі, в металі, шлаку і газі; $x_{[i]}$, $x_{(i)}$, $x_{\{i\}}$ – молярні частки *i*-го елемента в металі, шлаку і газі; $\gamma_{[i]}$, $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{\{i\}}$ – коефіцієнти активності *i*-го елемента в металі, шлаку і газі, що обчислюються у відповідних термодинамічних моделях фаз.

Величини $\ln K_{\{i\}}, \ln K_{[i)}$ визначені в такий спосіб:

$$\ln K_{\{i\}} = (\mu_{[i]}^{\circ} - \mu_{\{i\}}^{\circ}) / RT; \qquad (1.7)$$

$$\ln K_{[i)} = (\mu_{[i]}^{\circ} - \mu_{(i)}^{\circ}) / RT; \qquad (1.8)$$

де $\mu_{[i]}^{\circ}$, $\mu_{(i)}^{\circ}$, $\mu_{\{i\}}^{\circ}$ – стандартні молярні енергії Гіббса *i*-го елемента в металі, шлаку і газі.

При використанні єдиного стандарту енергії Гіббса переходу атомів з інших фаз в фазу, прийняту за стандарт, необхідним чином стають частиною функцій змішування. При цьому повні (абсолютні) активності елементів в стандартному стані «рідкий метал» виражаються наступним чином:

$$\begin{aligned} \ln a_{[i]} &= \ln x_{[i]} \gamma_{[i]}; \\ \ln a_{(i)} &= \ln x_{(i)} \gamma_{(i)} - \ln K_{(i)}; \\ \ln a_{\{i\}} &= \ln x_{\{i\}} \gamma_{\{i\}} - \ln K_{\{i\}}. \end{aligned} \qquad (1.9)$$

Таким чином, при виборі будь-якого стандартного стану енергія Гіббса системи в термінах повних (абсолютних) активностей матиме вигляд:

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^{k} (n_{[i]} \ln a_{[i]} + n_{(i)} \ln a_{(i)} + n_{\{i\}} \ln a_{\{i\}}), \qquad (1.10)$$

де μ_i° – мольна енергія Гіббса і-го елемента в обраному стандартному стані.

З моменту вибору єдиного стандартного стану будуть виконуватися наступні співвідношення, що спрощують термодинамічний формалізм:

$$\mu_{[i]}^{\circ} = \mu_{(i)}^{\circ} = \mu_{\{i\}}^{\circ} = \mu_i^{\circ}. \qquad (1.11)$$

$$h_{[i]}^{\circ} = h_{(i)}^{\circ} = h_{\{i\}}^{\circ} = h_i^{\circ}. \qquad (1.12)$$

З наведених рівнянь ясно, що не існує принципової різниці у виборі єдиного стандарту, якщо розглядається лише система «метал-шлак-газ» при високій температурі у вигляді розплаву металу, шлаку і газової фази. Традиційно в якості єдиного стандарту вибирають рідкий метал, так як саме метал є переважаючим і кінцевим продуктом будь-якого сталеплавильного процесу.

В кінцевому стані система «метал-шлак-газ» з температурою T має інтегральну ентальпію:

$$H(T) = H^{\circ}(T) + H^{M}(T) = H_m(T) + H_s(T) + H_g(T), \qquad (1.13)$$

де $H^{\circ}(T)$ – стандартна інтегральна ентальпія системи при; $H^{M}(T)$ – інтегральна ентальпія змішування системи; $H_m(T)$ – інтегральна ентальпія кінцевого металу; $H_s(T)$ – інтегральна ентальпія кінцевого шлаку; $H_g(T)$ – інтегральна ентальпія кінцевого газу.

Ентальпії металу, шлаку і газу складаються з ентальпій в стандартному стані і ентальпій змішування:

$$H_m(T) = H_m^\circ(T) + H_m^M(T); \quad (1.14)$$

$$H_s(T) = H_s^\circ(T) + H_s^M(T); \quad (1.15)$$

$$H_g(T) = H_g^\circ(T) + H_g^M(T); \quad (1.16)$$

де $H_m^\circ(T), H_s^\circ(T), H_g^\circ(T)$ – інтегральні ентальпії фаз в стандартному стані; $H_m^M(T), H_s^M(T), H_g^M(T)$ – інтегральні ентальпії змішування фаз.

Інтегральні ентальпії, в свою чергу, обчислюються через парціальні величини. У відповідно до єдиного стандарту $h_{[i]}^\circ = h_{(i)}^\circ = h_{\{i\}}^\circ = h_i^\circ$, тому:

$$H^\circ(T) = H_m^\circ(T) + H_s^\circ(T) + H_g^\circ(T) = \sum_{i=1}^{k}\left[n_{[i]}h_{[i]}^\circ(T) + n_{(i)}h_{(i)}^\circ(T) + n_{\{i\}}h_{\{i\}}^\circ(T)\right] = \sum_{i=1}^{k} n_i h_i^\circ(T), \quad (1.17)$$

де $h_{[i]}^\circ(T), h_{(i)}^\circ(T), h_{\{i\}}^\circ(T)$ – парціальні стандартні ентальпії в металі, шлаку і газі при температурі T; $h_i^\circ(T)$ – парціальна стандартна ентальпія i-го елемента в будь-якій фазі, прийнятої за стандарт.

Аналогічно, інтегральна ентальпія змішування системи дорівнює сумі ентальпій змішування фаз і виражається через відповідні парціальні величини:

$$H^M(T) = H_m^M(T) + H_s^M(T) + H_g^M(T) = \sum_{i=1}^{k}\left[n_{[i]}h_{[i]}^M(T) + n_{(i)}h_{(i)}^M(T) + n_{\{i\}}h_{\{i\}}^M(T)\right]. \quad (1.18)$$

У початковому стані система «метал-шлак-матеріали» має інтегральну ентальпію:

$$H_0 = H_0^\circ + H_0^M = H_{ms0}(T_0) + \sum_{j=1}^{M} H_j(T_j), \qquad (1.19)$$

де H_0° – інтегральна стандартна ентальпія системи в початковому стані; H_0^M – інтегральна ентальпія змішування системи в початковому стані; $H_{ms\,0}(T_0)$ – інтегральна ентальпія підсистеми вихідних металу і шлаку, що мають температуру T_0; $H_j(T_j)$ – інтегральна ентальпія *j*-го матеріалу, що має температуру T_j.

При обчисленні термодинамічних функцій початкового стану підсистема «метал-шлак» і кожен матеріал розглядаються в загальному випадку як незалежні термодинамічні системи «метал-шлак-газ», які не обов'язково знаходяться в рівновазі. Іноді буває зручно вихідні метал і шлак уявити в якості особливого матеріалу з фіксованою масою.

Термодинамічні функції вихідних металу і шлаку обчислюються так само, як і для кінцевого стану, але при відомій температурі T_0. Для інтегральної стандартної ентальпії підсистеми «метал-шлак» маємо:

$$H^\circ_{ms0}(T_0) = H^\circ_{m0}(T_0) + H^\circ_{s0}(T_0) = \sum_{i=1}^{k}\left[n_{[i]0}h^\circ_{[i]}(T_0) + n_{(i)0}h^\circ_{(i)}(T_0)\right] = \sum_{i=1}^{k} n_{i0}h^\circ_i(T_0). \qquad (20)$$

Інтегральна ентальпія змішування підсистеми «метал-шлак» дорівнює:

$$H^M_{ms0}(T_0) = H^M_{m0}(T_0) + H^M_{s0}(T_0) = \sum_{i=1}^{k}\left[n_{[i]0}h^M_{[i]}(T_0) + n_{(i)0}h^M_{(i)}(T_0)\right]. \qquad (1.21)$$

Якщо довільний матеріал знаходиться в рідкому, газоподібному або змішаному стані, його стандартна ентальпія дорівнює:

$$H^\circ_j = \sum_{i=1}^{k}\left[n_{[ij]}h^\circ_{[i]}(T_j) + n_{(ij)}h^\circ_{(i)}(T_j) + n_{\{ij\}}h^\circ_{\{i\}}(T_j)\right] = \sum_{i=1}^{k} n_{ij}h^\circ_i(T_j), \qquad (1.22)$$

де $n_{[ij]}, n_{(ij)}, n_{\{ij\}}, n_{ij}$ – числа молей *i*-го елемента в *j*-тому матеріалі, відповідно в металевій частині, неметалевої частини, в газовій фазі і в цілому;

Тут парціальні стандартні ентальпії мають таке ж значення, що і для підсистеми «метал-шлак».

Інтегральна ентальпія змішування довільного *j*-го матеріалу в твердому, рідкому, газоподібному або гетерогенному стані дорівнює:

$$H_j^M = \sum_{i=1}^{k} \left[n_{[ij]} h_{[i]}^M(T_j) + n_{(ij)} h_{(i)}^M(T_j) + n_{\{ij\}} h_{\{i\}}^M(T_j) \right]. \qquad (1.23)$$

Для *j*-го матеріалу в твердому стані стандартна ентальпія обчислюється таким чином:

$$H_j^\circ = \sum_{i=1}^{k} \left[n_{[ij]} h_{[i]}^{\circ C}(T_j) + n_{(ij)} h_{(i)}^{\circ C}(T_j) \right] = \sum_{i=1}^{k} n_{ij} h_i^{\circ C}(T_j), \qquad (1.24)$$

де $h_{[i]}^{\circ C}(T_j), h_{(i)}^{\circ C}(T_j)$ – парціальні стандартні ентальпії *i*-го елемента в металевій і неметалевій частинах; $h_i^{\circ C}(T_j) = h_{[i]}^{\circ C}(T_j) = h_{(i)}^{\circ C}(T_j)$ – парціальна ентальпія *i*-го елемента *j*-го матеріалу в стандартному стані (переважно «твердий метал»).

Термодинамічні функції елементів в стандартному стані обчислюються відповідно до баз даних Астра [4].

Термодинамічні функції змішування багатокомпонентної конденсованої фази обчислюються відповідно до модифікованої МКЕ [5]. Основні інтегральні і парціальні молярні функції змішування в металі і шлаку наведені відповідно в таблицях 1.1 і 1.2.

Таблиця 1.1. – Інтегральні і парціальні молярні функції змішування в багатокомпонентній конденсованій фазі «метал»

Функція	Символ	Формула	№
Енергія Гіббса	G_m^M	$RT\sum_{i=1}^{k} x_{[i]} \ln(x_{[i]}\psi_{[i]})$, де $\psi_{[i]} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{k} x_{[j]}\beta_{[ij]}}$; $\beta_{[ij]} = e^{-\frac{\varepsilon_{[ij]}}{RT}}$	(1.25)
Енергія Гіббса	$\mu_{[i]}^M$	$RT\left(\ln(x_{[i]}\psi_{[i]}) + 1 - \sum_{j=1}^{k} x_{[j]}\psi_{[j]}\beta_{[ji]}\right)$	(1.26)
Коефіцієнт активності	$\gamma_{[i]}$	$\psi_{[i]} \exp\left(1 - \sum_{j=1}^{k} x_{[j]}\psi_{[j]}\beta_{[ji]}\right)$	(1.27)
Ентальпія	H_m^M	$\sum_{i=1}^{k} x_{[i]}\Psi_{[i]}$, где $\Psi_{[i]} = \psi_{[i]}\sum_{j=1}^{k} x_{[j]}\varepsilon_{[ij]}\beta_{[ij]}$	(1.28)
	$h_{[i]}^M$	$\Psi_{[i]} + \sum_{j=1}^{k} x_{[j]}\psi_{[j]}\beta_{[ji]}\left(\varepsilon_{[ji]} - \Psi_{[j]}\right)$	(1.29)

Оцінка модельних параметрів $\varepsilon_{[ij]}$, що містяться в наведених формулах, проводиться відповідно до методик, викладених в роботі [5].

Таблиця 1.2. – Інтегральні і парціальні молярні функції змішування в багатокомпонентній конденсованій фазі «шлак» при єдиному стандартному стані «рідкий метал»

Функція	Символ	Формула	№
Енергія Гіббса	G_s^M	$RT\sum_{i=1}^{k} x_{(i)} \ln\frac{x_{(i)}\psi_{(i)}}{K_{[i)}}$, де $\psi_{(i)} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{k} x_{(j)}\beta_{(ij)}}$; $\beta_{(ij)} = e^{-\frac{\varepsilon_{(ij)}}{RT}}$	(1.30)
	$\mu_{(i)}^M$	$RT\left(\ln\frac{x_{(i)}\psi_{(i)}}{K_{[i)}} + 1 - \sum_{j=1}^{k} x_{(j)}\psi_{(j)}\beta_{(ji)}\right) + \mu_e\nu_i$	(1.31)
Коефіцієнт активності	$\gamma_{(i)}$	$\frac{\psi_{(i)}}{K_{[i)}} \exp\left(1 - \sum_{j=1}^{k} x_{(j)}\psi_{(j)}\beta_{(ji)} + \frac{\mu_e\nu_i}{RT}\right)$	(1.32)

Продовження таблиці 1.2.			
Ентальпія	H_s^M	$\sum_{i=1}^{k} x_{(i)}\left(\Psi_{(i)} + \Delta h^{\circ}_{[i)}\right)$, где $\Psi_{(i)} = \psi_{(i)} \sum_{j=1}^{k} x_{(j)} \varepsilon_{(ij)} \beta_{(ij)}$; $\Delta h^{\circ}_{[i)} = -R \frac{\partial \ln K_{[i)}}{\partial (1/T)}$	(1.33)
	$h_{(i)}^M$	$\Psi_{(i)} + \sum_{j=1}^{k} x_{(j)} \psi_{(j)} \beta_{(ji)} \left(\varepsilon_{(ji)} - \Psi_{(j)}\right) + \mu_e \nu_i + \Delta h^{\circ}_{[i)}$	(1.34)

Стосовно до шлакової фази використовується параметризація у вигляді [5]:

$$\varepsilon_{(ij)} = \left(\sqrt{\kappa_i} - \sqrt{\kappa_j}\right)^2, \tag{1.35}$$

де κ_i – атомні енергетичні параметри, що мають розмірність кДж / моль.

Уточнені атомні параметри і величини $K_{[i)}$ для ряду елементів наведені в роботі [6].

В принципі можна використовувати будь-яку іншу термодинамічну модель фази, що забезпечує виконання граничного закону Рауля, рівнянь Гіббса-Дюгема і Гіббса-Гельмгольца.

Тепловий ефект хімічних реакцій, узгоджений з термодинамічної моделлю, був розрахований в роботі [2]. Цей ефект дорівнює зміні ентальпії змішування системи зі зворотним знаком:

$$Q_r = -\Delta H^M = H_0^M - H^M(T). \tag{1.36}$$

Скориставшись формулами (1.18), (1.21) і (1.23), можна отримати тепловий ефект хімічних реакцій в явному вигляді. Однак слід мати на увазі,

що отриманий вираз можна обчислити тільки при відомому кінцевому складі і температурі системи *T*, тобто не до, а після рішення прямого рівноважного завдання.

У багатьох теплових моделях, наприклад в роботі [8], парниковий ефект хімічних реакцій обчислювався за сумою реакцій окиснення як окрема стаття теплового балансу. В рамках підходу, що розглядається відсутня необхідність не тільки записувати окремі хімічні реакції, а й особливо виділяти величину Q_r, що неявно входить в рівняння теплового балансу (1.5).

Кінцевою температурою системи є температура *T*, при якій виконується рівняння теплового балансу (1.5). Нехай система знаходиться поблизу кінцевої температури при температурі $\tilde{T}$, але рівняння теплового балансу не виконано: $F(\tilde{T}) \neq 0$. Завдання полягає в знаходженні кінцевого збільшення ΔT, такого, щоб $T = \tilde{T} + \Delta T$. Розкладемо рівняння теплового балансу (1.5) в лінійний ряд Тейлора за температурами близько точки $\tilde{T}$:

$$F(T) = F(\tilde{T}) + (\partial F / \partial T)(T - \tilde{T}) = 0, \qquad (1.37)$$

з якого отримаємо, що кінцева температура системи визначається формулою:

$$T = \tilde{T} - \frac{F(\tilde{T})}{C_P(\tilde{T})}, \qquad (1.38)$$

де $C_P(\tilde{T})$ – повна теплоємність системи.

Ряд послідовних наближень дозволяє знайти кінцеву температуру з необхідною точністю, але в припущенні, що зміна температури не позначається на перерозподілі елементів між фазами. В якості першого наближення доцільно взяти температуру вихідних металу і шлаку.

У загальному випадку рівняння теплового балансу слід вирішувати спільно з рівняннями матеріального балансу прямої задачі. Однак, якщо із рівноваги вплив завантажених матеріалів, електроенергії та теплових втрат відносно невелике і відповідно величина ΔT мала, то для обчислення кінцевої температури можна скористатися наведеною вище формулою.

В роботі [9] сформульована система рівнянь рівноважної прямої задачі для системи «метал-шлак-газ» в ізотермічних умовах:

$$\begin{cases} F_1 = -\sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i \nu_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_2 = \dfrac{N}{1 + \exp(Y)\left[1 + \exp(-Z)\right]} - \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_3 = \dfrac{N}{1 + \exp(Z)\left[1 + \exp(-Y)\right]} - \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i} = 0. \end{cases} \tag{1.39}$$

Тут використовуються наступні позначення:

$$Y = \ln(N_m / N_s); \tag{1.40}$$

$$Z = \ln(N_m / N_g); \tag{1.41}$$

$$A_i = \frac{K_{[i)} \gamma_{[i]}}{\gamma_{(i)}} \exp\left(-Y - \frac{\mu_e \nu_i}{RT} \right); \tag{1.42}$$

$$B_i = \frac{K_{[i\}} \gamma_{[i]}}{\gamma_{\{i\}}} \exp(-Z), \tag{1.43}$$

де N_m, N_s, N_g – числа молей в металі, шлаку і газі; μ_e – хімічний потенціал електронів (окислювально-відновний потенціал системи); ν_i – валентності елементів в шлаку.

Ця система вирішується щодо невідомих величин μ_e, Y, Z, за якими, з урахуванням (1.42) і (1.43), знаходяться числа молей елементів в металі, шлаку і газі:

$$n_{[i]} = \frac{n_i}{1 + A_i + B_i}; \tag{1.44}$$

$$n_{(i)} = n_{[i]} A_i = \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i}; \tag{1.45}$$

$$n_{\{i\}} = n_{[i]} B_i = \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i}. \tag{1.46}$$

Додамо до системи рівнянь (1.39) рівняння теплового балансу (1.5). Тоді система чотирьох рівнянь, що виражають рівновагу в системі «метал-шлак-газ», запишеться наступним чином:

$$\begin{cases} F_1 = -\sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i \nu_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_2 = \dfrac{N}{1 + \exp(Y)\left[1 + \exp(-Z)\right]} - \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_3 = \dfrac{N}{1 + \exp(Z)\left[1 + \exp(-Y)\right]} - \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_4 = H(T) - H_0 + Q_L = 0. \end{cases} \tag{1.47}$$

Рішенням системи нелінійних рівнянь (1.47) є набір величин μ_e, Y, Z, T,за допомогою яких визначаються A_i і B_i відповідно до (1.42, 1.43), а потім числа молей елементів у фазах за формулами (1.44, 1.45, 1.46).

Системі рівнянь (1.47) відповідає функціональна матриця Якобі **J**, яка використовується при вирішенні цієї системи методом Ньютона і в зворотній задачі оптимізації кількості матеріалів, енергоносіїв і температури:

$$\mathbf{J}=\begin{bmatrix}\frac{\partial F_1}{\partial\mu} & \frac{\partial F_1}{\partial Y} & \frac{\partial F_1}{\partial Z} & \frac{\partial F_1}{\partial T}\\ \frac{\partial F_2}{\partial\mu} & \frac{\partial F_2}{\partial Y} & \frac{\partial F_2}{\partial Z} & \frac{\partial F_2}{\partial T}\\ \frac{\partial F_3}{\partial\mu} & \frac{\partial F_3}{\partial Y} & \frac{\partial F_3}{\partial Z} & \frac{\partial F_3}{\partial T}\\ \frac{\partial F_4}{\partial\mu} & \frac{\partial F_4}{\partial Y} & \frac{\partial F_4}{\partial Z} & \frac{\partial F_4}{\partial T}\end{bmatrix}=$$

$$\equiv\begin{bmatrix}\sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\nu_i^2\left(1-\frac{n_{(i)}}{n_i}\right) & \sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\nu_i\left(1-\frac{n_{(i)}}{n_i}\right) & -\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{(i)}n_{\{i\}}\nu_i}{n_i} & \frac{1}{RT^2}\sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\nu_i\left(h_i^M-h_{(i)}^M\right)\\ \sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\nu_i\left(1-\frac{n_{(i)}}{n_i}\right) & \frac{N_s^2}{N}-\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{(i)}^2}{n_i} & \frac{N_sN_g}{N}-\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{(i)}n_{\{i\}}}{n_i} & \frac{1}{RT^2}\sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\left(h_i^M-h_{(i)}^M\right)\\ -\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{(i)}n_{\{i\}}\nu_i}{n_i} & \frac{N_sN_g}{N}-\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{(i)}n_{\{i\}}}{n_i} & \frac{N_g^2}{N}-\sum_{i=1}^{k}\frac{n_{\{i\}}^2}{n_i} & \frac{1}{RT^2}\sum_{i=1}^{k} n_{\{i\}}\left(h_i^M-h_{\{i\}}^M\right)\\ \sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\nu_i\left(h_i^M-h_{(i)}^M\right) & \sum_{i=1}^{k} n_{(i)}\left(h_i^M-h_{(i)}^M\right) & \sum_{i=1}^{k} n_{\{i\}}\left(h_i^M-h_{\{i\}}^M\right) & C_P\end{bmatrix}, \qquad (1.48)$$

де h_i^M – парціальна мольна ентальпія змішування системи, яка визначається рівністю:

$$h_i^M=\frac{\partial H^M}{\partial n_i}=\frac{n_{[i]}h_{[i]}^M+n_{(i)}h_{(i)}^M+n_{\{i\}}h_{\{i\}}^M}{n_i}; \qquad (1.48)$$

C_P – повна теплоємність системи «метал-шлак-газ».

Серед чисельних методів розв'язання системи нелінійних рівнянь (1.47) безперечною перевагою володіє метод Ньютона як найбільш швидкий і надійний. Відповідно до цього методу поточний приріст вектора шуканих змінних μ_e, Y, Z, T обчислюється за формулою:

$$\begin{bmatrix}\Delta\mu_e\\ \Delta Y\\ \Delta Z\\ \Delta T\end{bmatrix}=-\mathbf{J}^{-1}\begin{bmatrix}F_1\\ F_2\\ F_3\\ F_4\end{bmatrix}, \qquad (1.49)$$

де **J** - функціональна матриця Якобі (1.48).

1.2 Розкислення та легування сталі

1.2.1 Розкислення сталі

Технологічну операцію, при якій розчинений в металі кисень перекладається в нерозчинне в металі з'єднання або видаляється з металу, називають розкисленням. Після операції розкислення сталь називають розкисленою. Така сталь при застиганні в виливницях поводиться "спокійно", з неї майже не виділяються гази, тому таку сталь часто називають "спокійною". Якщо ж операцію розкислення не проводити, то в сталі при її поступовому охолодженні в виливниці буде протікати реакція між розчиненим у металі киснем і вуглецем [O] + [C] = $CO_{газ}$. Утворені при цьому бульбашки оксиду вуглецю будуть виділятися з кристалізуючогося зливка, метал буде вирувати. Таку сталь називають "киплячою".

У деяких випадках розкислення сталі проводять таким чином, щоб видалити з неї не весь кисень. Розчинений кисень, що залишився викликає короткочасне "кипіння" металу на початку його кристалізації. Таку сталь називають "напівспокійною".

Будова зливка киплячої і напівспокійної сталі відрізняється від будови зливка спокійної сталі.

Застосовують наступні способи розкислення сталі: а) глибинне; б) дифузійне; в) обробкою синтетичними шлаками; г) обробкою вакуумом.

Глибинне розкислення

Глибинне, або осадове, розкислення полягає в переведенні розчиненого в металі кисню в нерозчинний оксид введенням в метал елемента - розкислювача. Елемент - розкислювач повинен характеризуватися більшою спорідненістю до кисню, ніж залізо. В результаті реакції утворюється малорозчинний в металі оксид, щільність якого менше щільності сталі.

Отриманий таким чином "осад" спливає в шлак, звідси назва методу "осаджуючий". Цей метод розкислення називають часто також "глибинним", так як розкислювачі вводяться в глибину металу. В якості розкислювачів зазвичай застосовують марганець (у вигляді феромарганцю), кремній (у вигляді феросиліцію), алюміній, сплави рідкоземельних металів та ін.

Розкислення протікає за таких реакцій:

[Mn] + [O] = (MnO); [Si] + 2[O] = (SiO_2);

2[A1] + 3[O] = $A1_2O_{етв}$; 2[Ce] + 3[O] = $Ce_2O_{етв}$ і т.д.

Всі ці реакції супроводжуються виділенням тепла. Рівновага реакції осадового розкислення зсувається вліво при підвищенні і вправо при зниженні температури. Практично це означає, що в міру зниження температури сталі (при її кристалізації в виливниці або в ливарній формі) реакції розкислення тривають і утворюються все нові і нові кількості оксидів, які, звичайно, не встигають спливти і віддалитися з металу. Тому при цьому методу розкислення неможливо отримати сталь, абсолютно чисту від неметалічних включень, що є істотним недоліком даного методу розкислення. Однак цей метод набув найбільшого поширення, так як він найпростіший і дешевий.

Зменшення кількості неметалічних включень, що залишилися в сталі домагаються, змінюючи поєднання і послідовність введення розкислювачів. При виборі елемента - розкислювача в багатьох випадках прагнуть до того, щоб отримувані при розкисленні оксиди слабо змочувалися металом (і відповідно добре від нього відділялися) і при цьому добре змочувались шлаком (і відповідно добре ним асоціювалися).

У деяких випадках при організації розкислення завдання полягає в тому, щоб отримувані включення характеризувалися невисокою температурою плавлення і були здатні до коагуляції і коалесценції один з одним і в результаті – до швидкого спливання в шлак.

Дуже часто з метою отримання в металі легкоплавких і добре спливаючих комплексів застосовують так звані комплексні розкислювачі, що

представляють собою сплав декількох розкислювачів: силікомарганец (Si + Mn), силікокальцій (Si + Ca), сплав АМС (А1 + Mn + Si), сплав КМК (Si + Mn + Ca) та ін.

Якщо умовно позначити елемент - розкислювач через Ме, то реакцію осадового розкислення в загальній формі можна записати так:

$[Me] + [O] = (MeO)$.

Константа рівноваги цієї реакції:

$K = a_{(MeO)}/(a_{[Me]}a_{[O]})$,

звідки

$a_{[O]} = a_{(MeO)}/(Ka_{[Me]})$.

Чим нижче активність продуктів розкислення, тим менше окислений метал після розкислення. При використанні комплексних розкислювачів продукти реакції вступають між собою у взаємодію, в результаті чого величина їх активності зменшується. Крім того, при використанні комплексних розкислювачів утворюються більші і легко спливаючі включення. Коли комплексні розкислювачі не використовують, в метал одночасно або послідовно вводять звичайні розкислювачі декількох видів (феромарганець, феросиліцій, алюміній). Найбільш слабким розкислювачем, що не забезпечує зниження вмісту кисню до дуже низьких меж, є марганець; кремній – більш сильний розкислювач; введення ж алюмінію (а також, наприклад, кальцію, церію) забезпечує майже повне зв'язування кисню, розчиненого в металі.

Зазвичай розкислювачі вводять в метал (в піч або в ківш) в кінці плавки. Для сталі кожної марки або групи марок розробляють свою технологію розкислення.

Дифузійне розкислення

При дифузійному розкисленні розкисленню піддають шлак. У тих випадках, коли метал не кипить, між значеннями активності кисню в металі і

шлаку існує певне відношення $a_{(FeO)}/a_{[O]}$ = const (закон розподілу домішок, розчинених в двох незмішуючихся рідинах).

Відповідно будь-який спосіб зменшення активності оксидів заліза в шлаку приводить до зниження окислення металу. Зазвичай при дифузійному розкислення на шлак дають суміші, до складу яких входять сильні відновники: вуглець (кокс, деревне вугілля, шматки вугільних електродів), кремній (у вигляді феросиліцію), алюміній.

Оксиди заліза в шлаку взаємодіють з відновниками (розкислювачами) за реакціями:

$(FeO) + [C] = CO_{газ} + Fe$; $2(FeO) + Si = (SiO_2) + 2Fe$;

$3(FeO) + 2A1 = (A1_2O_3) + 3Fe$.

При цьому і концентрація і активність оксидів заліза в шлаку зменшуються, а це в свою чергу викликає зменшення концентрації і активності кисню в металі, так як відношення $a_{(FeO)}/a_{[O]}$ при даній температурі є величиною постійною. Кисень як би "витягується" з металу. Якщо активність оксидів заліза в шлаку $a_{(FeO)}$ зменшується не в результаті введення на шлак розкислювачів, а в результаті взаємодії оксидів заліза з іншими компонентами шлаку, окисленість металу також зменшується.

Оскільки швидкість процесу переміщення кисню з металу в шлак визначається швидкістю його дифузії в металі, даний спосіб отримав назву дифузійний.

При дифузійному способі розкислення продукти розкислення не залишаються в металі, і одержуваний метал містить менше неметалічних включень. Це – велика перевага дифузійного способу перед осадовим. Однак дифузний спосіб має і ряд недоліків, головні з яких наступні: швидкість дифузії кисню в спокійному металі мала, процес видалення кисню йде повільно, тривалість плавки зростає, падає продуктивність агрегату, зростає знос футеровки і т.д.

У більшості сталеплавильних агрегатів атмосфера завжди в якійсь мірі окислювальна і значна частина розкислювачів, що вводяться в шлак реагує

не з оксидами заліза шлаку, а з киснем атмосфери. Звідси високий угар розкислювачі. Тому дифузний метод розкислення застосовують у виняткових випадках і там, де є технічна можливість уникнути наявності окисної атмосфери, наприклад при плавці сталі в невеликих дугових електропечах при щільно закритих завантажувальних вікнах і т.п.

Розкислення обробкою металу шлаком

Спосіб розкислення металу при обробці його шлаком поза печі можна розглядати як різновид дифузійного розкислення, проведеного не в печі, а в ківші або в спеціальному агрегаті і відрізняючогося великою швидкістю процесу. Якщо при випуску з печі в ківш метал перемішувати зі шлаком, що не містить оксидів заліза, то відбувається те ж, що і при дифузійному розкисленні: дифузія кисню з металу в шлак.

Перемішування: металу зі шлаком можна здійснювати і іншими способами (наприклад, продувкою інертним газом).

Процес протікає з великою швидкістю, якщо струмінь металу при падінні зі значної висоти на поверхню шлаку дробиться на краплі, в результаті чого утворюється шлакометалева емульсія з дуже великою поверхнею контакту метал-шлак. Шлаки спеціально готують окремо (в окремому плавильному агрегаті), і їх тому називають зазвичай "синтетичними".

Для того, щоб при перемішуванні синтетичного шлаку з металом домогтися зменшення окислення металу, головним є дотримання вимоги мінімального вмісту оксидів заліза в такому шлаку.

Якщо ж до цієї вимоги додати іншу, що полягає в забезпеченні максимальної активності CaO, то тоді будуть створені сприятливі умови для видалення не тільки кисню, а й сірки. Цим широко користуються.

Для обробки металу при випуску з печі використовують шлак, майже без остачі що складається з CaO і $A1_2O_3$ (склад шлаку вибирають з

розрахунку отримати можливо низьку температуру його плавлення). В такому шлаку значення $a_{(CaO)}$ високе, а значення $a_{(FeO)}$ мінімальне (в шлаку оксидів заліза практично немає), крім того, поверхня контакту шлаку з металом дуже висока – все це створює дуже хороші умови для видалення з металу сірки. Одночасно в шлак переходить і розчинений в металі кисень.

Синтетичні шлаки повинні характеризуватися не тільки максимально низькими температурою плавлення і вартістю, але, крім того, повинні відповідати ще одній вимогі: вони повинні погано змочуватися металом, для того щоб після перемішування було можливо більш повно відділятися від нього.

Приготування синтетичних шлаків пов'язано з певними витратами (на придбання сирих матеріалів, будівництво і експлуатацію спеціального агрегату для їх розплавлення), проте ці витрати окупаються деяким скороченням тривалості плавки сталі в сталеплавильному агрегаті і, головне, підвищенням якості сталі.

Істотною гідністю даного методу є також підвищення стабільності (від плавки до плавки) властивостей металу, обробленого синтетичними шлаками одного і того ж складу.

Це дуже важливо для споживачів металу.

Розкислення обробкою вакуумом

Обробка металу вакуумом з метою розкислення заснована на використанні розкислюючої дії розчиненого в рідкій сталі вуглецю. Константа рівноваги реакції [C] + [O] = $CO_{газ}$ може бути виражена як $K_C = p_{CO}/a_{[C]}a_{[O]}$, або при невисокому вмісті [C] і [O] як $K_{[C]} = p_{CO}/[C][O]$, звідки $[O] = p_{CO}/K_C\,[C]$. Зниження тиску призводить до зменшення концентрації кисню в металі, а також до деякого зниження концентрації вуглецю. Існує навіть термін "вуглецево - вакуумне" розкислення або просто "вуглецеве"

розкислення. Під цим розуміється видалення з металу кисню при зниженні тиску (при вакуумуванні) внаслідок його реакції з вуглецем.

При обробці вакуумом знижується не тільки вміст розчиненого кисню, але і кількість оксидних неметалічних включень взагалі внаслідок протікання реакцій типу MeO + [C] = $CO_{газ}$ + Me, рівновага яких зсувається вправо при зниженні тиску, У тих випадках, коли метал розкислений феросиліцієм і алюмінієм, утворюються міцні оксиди SiO_2 і Al_2O_3, зруйнувати які можна тільки під дуже глибоким вакуумом в спеціальних вакуумних печах.

Слід мати на увазі, що при обробці металів вакуумом одночасно з руйнуванням оксидних включень видаляються також розчинені в них азот і особливо водень.

1.2.2 Легування сталі

Легуванням називають процес присадки в сталь легуючих елементів, для отримання так званої легованої сталі, тобто такої сталі, у складі якої знаходяться спеціальні (легуючі) домішки, введені в неї в певних кількостях для того, щоб надати їй будь-які особливі фізико-хімічні або механічні властивості.

Легуючими можуть бути як елементи, що не зустрічаються в простій сталі, так і елементи, які в невеликих кількостях містяться у будь-якій сталі (C, Mn, Si, P, S). Дуже часто операцію легування поєднують з операцією розкислення (особливо якщо метал легують марганцем, кремнієм або алюмінієм).

З точки зору впливу на властивості сталі легуючі елементи ділять на дві великі групи:

1) легуючі елементи, що розширюють γ-область твердих розчинів. У цю групу входять як елементи, що володіють необмеженою розчинністю в залізі (нікель, марганець, кобальт), так і елементи, що утворюють сплави, в

яких гомогенна область безперервного ряду твердих розчинів обмежується гетерогенної внаслідок появи нових фаз (вуглецю, азоту, міді).

2) легуючі елементи, що звужують γ-область. Сюди входять як елементи, що утворюють з залізом сплави з повністю замкнутою γ - областю (берилій, алюміній, кремній, фосфор, титан, ванадій, хром, молібден, вольфрам), так і елементи, що утворюють сплави з звуженою γ -областю (ніобій, тантал, цирконій, церій).

Настільки різний вплив легуючих елементів на поліморфізм заліза пояснюється головним чином будовою їх власної кристалічної решітки.

У першу групу входять в основному елементи, схожі за формою (ізоморфні) будовою γ-заліза.

У другу групу - елементи, ізоморфні α-залізу.

Для сталеплавильників також важливо знати поведінку легуючої домішки при плавці сталі для того, щоб виплавити метал потрібного складу (потрапити в аналіз) з мінімальними втратами легуючих матеріалів. Головне при цьому - уникнути непотрібної взаємодії легуючих домішок з киснем, щоб зменшити втрати ("угар") легуючих і забезпечити отримання в сталі мінімуму продуктів окислення легуючих - неметалевих включень, що забруднюють сталі і знижують їх якість.

Залежно від ступеня спорідненості до кисню легуючі елементи також ділять на дві великі групи:

1) легуючі елементи, у яких спорідненість до кисню менша, ніж у заліза (нікель, кобальт, молібден, мідь). Вони в умовах плавки і розливання практично не окислюються і тому можуть бути введені в метал в будь-який момент плавки. Зазвичай ці елементи вводять в метал на початку плавки разом з шихтою. Відходи, які утворюються при виплавці та прокатці (куванні, штампуванні) сталей, що містять ці елементи, а також відходи виробів, виготовлених з цих сталей, слід зберігати і використовувати окремо, так як, по-перше, економічно вигідно завантажувати в піч не чисті нікель, мідь і т.п. (або їх сплави), а відходи шихти, що містять ці домішки; по-друге,

якщо такі відходи завантажувати в піч при виплавці сталі будь-якої марки, то ця сталь при випуску буде містити нікель, мідь і т.д., а це не завжди корисно (іноді шкідливо).

2) легуючі елементи, у яких спорідненість до кисню більша, ніж у заліза (наприклад, кремній, марганець, алюміній, хром, ванадій, титан). Щоб уникнути великого чаду цих елементів при легуванні, їх вводять в метал після розкислення або одночасно з розкисленням в самому кінці плавки (часто навіть в ківш, а іноді і безпосередньо у виливницю або кристалізатор).

Крім легуючих цих двох основних груп застосовують легуючі, введення яких в метал пов'язано з можливою небезпекою для здоров'я, так як пари цих металів або їх сполук шкідливі.

До таких елементів відносяться: сірка, свинець, селен, телур. Ці елементи вводять в метал безпосередньо в процесі розливання сталі і при цьому приймають спеціальні заходи безпеки. Легуючі домішки вводять в метал або в чистому вигляді (бруски чистої міді, чистого алюмінію, нікелю та ін.), або у вигляді сплавів (феросиліцій, феромарганець, фероалюміній та ін.), або у вигляді сполук (оксиди ванадію, марганцева руда, молібдат кальцію та ін.).

У всіх випадках для здешевлення сталі прагнуть використовувати максимальну кількість дешевих відходів (шлак, руду), що містять потрібний елемент.

Іноді для легування і розкислення сталі застосовують так звані екзотермічні брикети. До складу таких брикетів можуть входити оксиди, що містять легуючий елемент (наприклад, оксиди хрому, марганцева руда), порошкоподібні розкислювачі і відновники (наприклад, алюміній, магній) і окислювачі (наприклад, селітра). При випуску металу в ківш, в який завантажені подібні брикети, вони "запалюються", при реакції між відновниками і окислювачами виділяється необхідна кількість тепла, легуючі домішки, що входять до складу оксидів, відновлюються.

Метал при такому методі роботи не охолоджує [10].

1.3 Основні фізико-хімічні властивості лужноземельних металів

В даний час для позапічної десульфурації сталі лужноземельними металами (ЛЗМ) частіше за інших застосовується обробка кальцієм і магнієм. Основні вимоги до організації цього процесу обумовлені особливостями фізико-хімічних властивостей реагентів. Найважливіші фізичні властивості магнію, кальцію і заліза представлені для порівняння в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. – Фізичні властивості магнію, кальцію та заліза

Найменування властивостей	Mg	Ca	Fe
Відносна атомна маса	24,31	40,08	55,84
Атомний радіус, нм	0,16	0,197	0,126
Радіус іона, нм	0,074	0,106	0,06
Щільність, кг / м	1738	1550	7867
Температура плавлення,	650	851	1539
Температура кипіння,	1107	1487	2872
Теплота плавлення, Дж/моль	8842	9336	13820
Теплота пароутворення, Дж/моль	133642	153153	350016

Аналіз наведених у таблиці даних показує, що щільність кальцію і магнію значно менше щільності рідкого заліза і шлаку. Тому для ефективної обробки сталі цими реагентами необхідно використання примусового введення їх під рівень оброблюваного металу.

Температури плавлення і кипіння магнію і кальцію набагато нижчі температур позапічної обробки сталі. Тому, потрапляючи в метал, ці реагенти плавляться і випаровуються за рахунок тепла оброблюваного розплаву.

Вплив температури на величину тиску насиченої пари магнію описується рівнянням:

$$lgP_{Mg} = 10{,}162 - \frac{7115}{T}, \qquad (1.51)$$

де P_{Mg} – тиск насиченої пари магнію, Па.

Розрахунки за рівнянням (1.51) показують, що при температурах позапічної обробки сталі (1600 – 1650 ^{o}C) тиск насиченої пари магнію становить понад 2,0 МПа. Тому випаровування введеного в метал магнію відбувається при подачі його на будь-яку можливу глибину під рівень оброблюваного розплаву.

Залежність тиску насиченої пари кальцію від температури описується рівнянням:

$$lgP_{Ca} = 9{,}55 - \frac{8026}{T}, \qquad (1.52)$$

де P_{Ca} – тиск насиченої пари кальцію, Па.

Як показують розрахунки за рівнянням (1.52), за температур позапічної обробки сталі тиск насиченої пари кальцію становить 0,184 – 0,237 МПа. У цих умовах випаровування введеного в метал кальцію починається на глибині 1,17 – 1,93 м від поверхні розплаву.

Випаровування кальцію і магнію в оброблюваному металі супроводжується різким збільшенням їх обсягу. У зв'язку з цим обов'язковою умовою безпечної обробки сталі ЛЗМ є розосереджена в часі подача реагентів в метал, а також достатня висота вільного борту ківшів, що направляються на обробку.

Відомо, що високою взаємною розчинністю володіють елементи, які мають схожі атомні характеристики. Якщо атомні радіуси елементів розрізняються на 30% і більше, їх взаємна розчинність вкрай обмежена. Зважаючи на значні відмінності атомних радіусів магнію, кальцію і заліза розчинність їх в залізі і сталі дуже мала.

Експериментально встановлено, що розчинність магнію і кальцію в сплавах заліза підкоряється закону Генрі:

$$[\%i] = kP_i \ , \qquad (1.53)$$

де де P_i – тиск пари елементу над розплавом 10^{-5}, Па.

Вміст магнію в залізі в рівновазі з рідким магнієм за температури 1600 °С виявлено рівним 0,96 – 1,05%. При цій температурі тиск насиченої пари магнію становить 2,27 МПа. Отже, при тиску пари магнію над розплавом 0,1 МПа розчинність його в залізі складе 0,044%.

Розчинність магнію в сплавах заліза збільшується в присутності нікелю, міді, алюмінію, вуглецю і кремнію. Для кількісної оцінки впливу цих елементів на величину розчинності магнію в залізі можуть бути використані значення параметрів взаємодії, наведені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Значення параметрів взаємодії

Елемент j	Cr	Ni	Al	Si	C
e_{Mg}^{j}	0,0083	-0,026	-0,013	-0,0004	-0,028
ε_{Mg}^{j}	1,78	-6,2	-1,39	-0,05	-1,39

Розрахунки з використанням даних таблиці 1.4 свідчать про те, що розчинність магнію в більшості марок сталі не перевищує 0,1%.

Розчинність кальцію в залізі в рівновазі з рідким кальцієм за температури 1600 °С виявлена рівній 0,032%. При цій температурі тиск насиченої пари кальцію рівний 0,182 МПа. Отже, при тиску пари кальцію над розплавом 0,1 МПа розчинність його в залізі складе 0,018%.

Розчинність кальцію в сплавах заліза також збільшується в присутності вуглецю, нікелю, кремнію і ряду інших елементів. Для кількісної оцінки розчинності кальцію в розплавах складного складу рекомендується залежність:

$$lg[\%Ca] = lg0{,}016 + 0{,}44[\%Ni] + 0{,}34[\%C] + 0{,}097[\%Si] - 0{,}02[\%Cr]. \qquad (1.54)$$

Розрахунки показують, що розчинність кальцію в більшості марок сталі також не перевищує 0,1%.

Вкрай обмежена розчинність магнію і кальцію в залізі і сталі призводить до того, що основна кількість введеного в метал реагенту видаляється з розплаву у вигляді бульбашок пара, у поверхні яких протікають хімічні реакції з домішками розплаву. Тому для ефективної обробки реагенти слід вводити в метал на максимально можливу в даних умовах глибину.

У зв'язку з високою хімічною активністю металевого кальцію по відношенню до атмосферних газів і вологи для введення кальцію в метал часто використовуються його сплави і хімічні сполуки (сілікокальцій, карбід кальцію та ін.). Тому доцільно проаналізувати процеси, що протікають при розчиненні в залізі сплавів і з'єднань кальцію.

Дані про вплив вуглецю на величину розчинності кальцію в рідкому залізі за температури 1600 ^{o}C представлені на рис.1.1. З наведених даних видно, що розчинність кальція в залізі збільшується при підвищенні вмісту вуглецю приблизно до 0,8 – 0,9%. Подальше збільшення концентрації вуглецю супроводжується різким зменшенням розчинності кальцію, яке пояснюється початком протікання реакції утворення карбіду кальцію.

Хімічна стійкість карбіду кальцію в високовуглецевих розплавах є причиною принципової різниці в механізмі реакцій, що протікають при обробці карбідом кальцію низьковуглецевої сталі і чавуну. При обробці низьковуглецевого металу карбід кальцію у розплаві термодинамічно нестійкий і дисоціює за реакцією:

$$CaC_2 = \{Ca\} + 2[C]\,, \qquad (1.55)$$

стандартне значення зміни енергії Гіббса якої можна визначити з рівняння:

$$\Delta G^0 = 255813 - 144{,}78T \text{ Дж/моль}. \quad (1.56)$$

У чавуні карбід кальцію є стійким з'єднанням, і реакції рафінування протікають за участю твердих частинок карбіду.

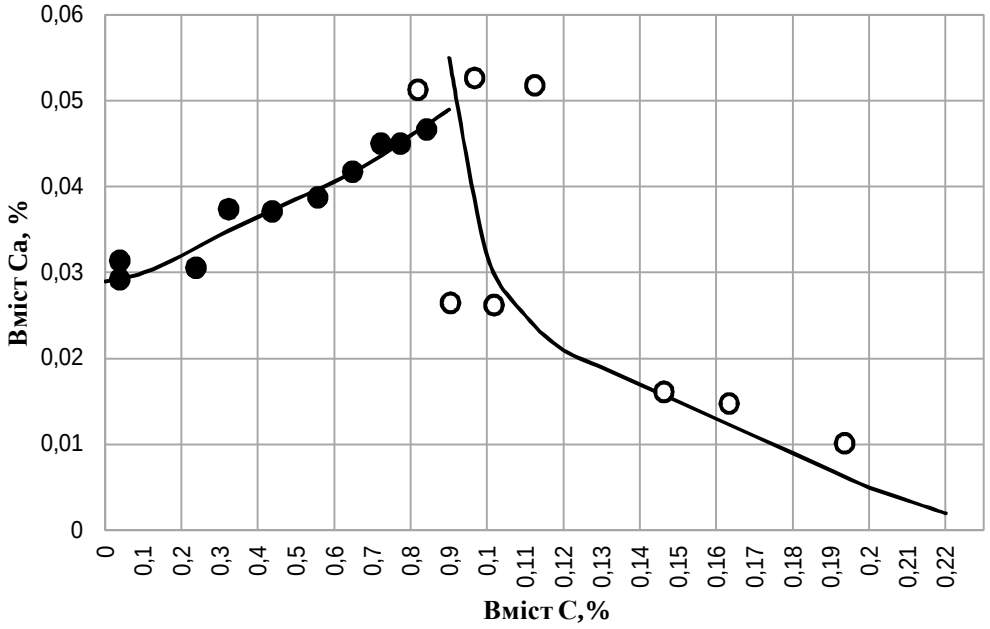


Рис. 1.1 – Вплив вуглецю на розчинність кальцію в залізі за температури 1600 °С

Характер процесів, що протікають при розчиненні сілікокальцію в залізі, пояснюється діаграмою на рис. 1.2. У процесі розчинення частинки сілікокальцію збагачуються залізом. При цьому їх хімічний склад змінюється уздовж пунктирної прямої на рис. 1.1. У точці r система розшаровується на дві незмішувані рідини, одна з яких збагачена кальцієм, а інша залізом. При подальшому розчиненні рідин, що утворилися їх хімічний склад змінюється уздовж ліній $r - s_2 - 0$ і $r - k - s - s_1 - 0$ діаграми. При цьому тиск насиченої пари кальцію над багатим кальцієм розплавом швидко збільшується і починається його випаровування. Розрахунки показують, що при введенні сілікокальцію в сталь кількості кальцію, що випарувався і кальцію, що безпосередньо розчиняється в металі, співвідносяться як 17: 1.

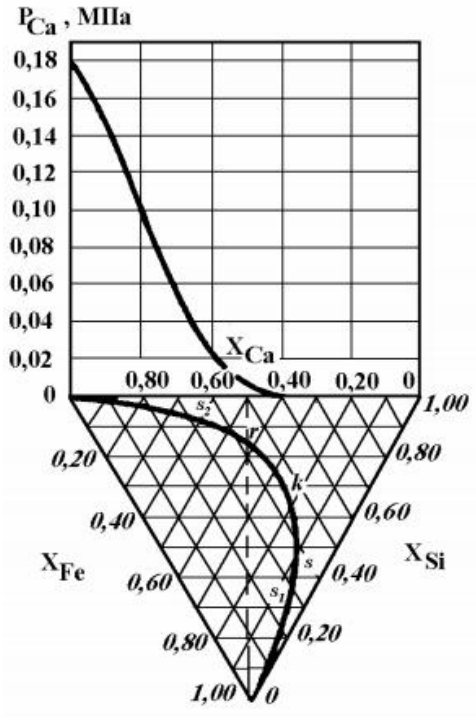


Рис. 1.2. – Процеси, що протікають при розчиненні сілікокальцію в залізі за температури 1600 ^{o}C

Таким чином, характер взаємодії кальцію з розплавом при введенні в низьковуглецеву сталь металевого кальцію, сілікокальцію і карбіду кальцію істотно не відрізняється. Досвід показує, що в більшості випадків результати обробки визначаються загальною кількістю введеного в метал кальцію і практично не залежать від того, в якому вигляді він поданий в метал [11].

ВСТАВКА

Модифікування сталі й неметалевих включень

Застосування різних методів з метою рафінування металу або видалення неметалевих включень, що утворюються в ньому, не завжди виявляється результативним. Крім того, досягнення позитивного результату може бути пов'язане з невиправдано високими витратами й зниженням економічної ефективності процесу позаагрегатної обробки металу. У таких випадках доцільно застосовувати модифікування сталі й неметалевих включень, тобто вплив на кристалічну структуру металу та зміну складу, морфології і розмірів включень. Модифікування неметалевих включень не вимагає обов'язкового видалення їх з розплаву, що значно знижує питомі витрати на обробку. З метою модифікування найчастіше використовуються модифікатори на основі лужно- і

рідкоземельних металів (ЛЗМ і РЗМ). Їх модифікуючу дію спрямовано насамперед на нейтралізацію негативного впливу включень, що містять кисень і сірку.

У більшості випадків модифікування сталі й неметалевих включень передбачає глобулярізацію включень з одночасним зменшенням їх розмірів і рівномірним розподілом в об'ємі металу. Глобулярізація включень дозволяє вирішити проблему концентрування напруг навколо включень неправильної (найчастіше гострокутної) форми і знизити таким чином вірогідність передчасного руйнування сталевих виробів.

Сульфіди, оксиди і оксисульфіди ЛЗМ і РЗМ, що утворюються в результаті модифікування, мають більш високу температуру плавлення, ніж сульфіди і оксиди заліза. Вони не деформуються в процесі гарячої обробки тиском і виключають явище розтріскування й розшарування металу при високій температурі, відоме як красноламкість.

Наявний практичний досвід дозволяє зробити наступні рекомендації з технології модифікування сталі [**Кнюппель**, **Г**. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть I. Термодинамические и кинетические закономерности [Текст] / Г. Кнюппель. – М. : Металлургия, 1973. – 312 с.].

1. Модифікатори повинні присаджуватися в попередньо розкислений метал, щоб виключити безпосередню взаємодію активних елементів (ЛЗМ і РЗМ) з киснем розплаву, або вводитися у вигляді порошкового дроту або в струмені інертного газу на глибину, яка виключає їх миттєве випаровування і видалення з розплаву у вигляді пари.

2. Оптимальна питома витрата модифікатора залежить від його складу, способу введення, окисленості й забрудненості металу, конкретних особливостей його позаагрегатної обробки. Для деяких активних елементів (Ca, РЗМ, Ti, V та ін.) існує їх оптимальна концентрація в металі, при досягненні якої рівень механічних та експлуатаційних характеристик одержуваної продукції максимальний. Наприклад, більшість дослідників відзначає наявність оптимальної витрати РЗМ, який визначається, в основному, вмістом кисню і сірки в металі.

Як правило, витрата модифікаторів в фракціонованому вигляді (крупці, шматках) становить 2,0–4,0 кг/т сталі. Присадка модифікатора на струмінь металу в ході його розливання дозволяє знизити витрату модифікатора до 1,0–1,5 кг/т, а при введенні його в ківш у вигляді порошкового дроту – до 0,5–0,7 кг/т.

3. При тривалому знаходженні розкисленого металу в ковші, особливо з кислою футеровкою і наявності окисного шлаку, хімічний склад металу наприкінці розливання може помітно змінюватися в порівнянні з його початком. Зокрема, відбувається збільшення концентрації азоту, істотне зниження вмісту алюмінію і марганцю. Може відбуватися також зменшення концентрації

активних елементів (Ca, РЗМ, Ті і ін.), в результаті чого ефект модифікування знижується і стає нестабільним.

4. Зниження забрудненості металу неметалевими включеннями після обробки його модифікаторами призводить до істотного підвищення рідкоплинності металу, що дозволяє знизити температуру його розливання на 20–30 °С і скоротити час розливання на 20 %.

В цілому модифікування сталі й неметалевих включень дозволяє отримати значний ефект при позаагрегатній обробці металу при мінімальних витратах, що становлять незначну частку в собівартості готового металу.

1.4 Загальні засади процесу вторинного електротермічного легування і рафінування (ВЕЛР) сталі в установках ківш-піч.

Питання про можливість використання установок ківш-піч для вторинного легування і рафінування сталі неодноразово виникало при аналізі розподілу сірки між металом і шлаком в процесі електрошлакової переплавки постійним струмом. Так, в роботі [12] було показано, що коефіцієнт розподілу сірки (S)/[S] змінювався більш ніж два рази при зміні полярності прикладеної до електродів напруги. Однак відсутність адекватних фізико-хімічних моделей багатокомпонентних систем "метал-шлак-газ" не дозволяла ефективно керувати даним процесом і залишало лише емпіричні можливості для розробки окремих технологічних прийомів, які не виходять за рамки даного металургійного агрегату, даної технології виплавки, заданої марки сталі і заданого складу шлаку.

В роботі А. Г. Пономаренко [13] вперше була введена «електрохімічна» поправка, або «електронний внесок» в логарифм активності шлаку у вигляді додаку $\mu\nu_i$ (ν_i – валентність елементу *i* в шлаку). У цій та ряді наступних робіт обговорювався фізичний зміст величини μ. Пропонувалося, наприклад, називати її «рівнем Фермі електронів в шлаку» [13] і «окислювально-відновним потенціалом системи «метал-шлак» [14]. В роботі [15] стверджувалося, що μ є нічим іншим, як невизначеним множником Лагранжа при вирішенні задачі мінімізації енергії Гіббса системи «метал-шлак» за

додаткової умови електронейтральності шлакової фази. В роботі [16] було показано, що електронейтральність є, взагалі кажучи, необхідною умовою дотримання рівняння Гіббса-Дюгема при додаванні «електронного вкладу» в вираз для активності будь-якої фази. Так чи інакше, «електрохімічна» поправка $\mu\nu_i$ дозволила істотно поліпшити можливості передбачення фізико-хімічних моделей системи «метал-шлак» і наблизити їх до рівня вимог, що пред'являються до інтелектуального ядра АСУТП промислових металургійних агрегатів.

Системи управління, побудовані на викладених принципах, впроваджувалися на ряді металургійних підприємств: Молдавському металургійному заводі [17], Білоруському металургійному заводі [18], «Запоріжсталі» [19] та інших. Разом з тим, відсутність теплоенергетичної складової в використовуваних фізико-хімічних моделях не дозволяла з достатньою точністю моделювати і прогнозувати сталеплавильні процеси. Впровадження в модель системи «метал-шлак-газ» ентальпійного теплового балансу з невід'ємним розрахунком кінцевої температури [20] і нової термодинамічної моделі конденсованих розчинів [16] практично завершило теоретичну розробку «каркасу» фізико-хімічної моделі, придатної не тільки для побудови повністю автоматизованих систем управління існуючими металургійними процесами, а 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.

У роботі ставиться завдання розробити базові теоретичні принципи і технологічну схему вторинного електротермічного легування і рафінування сталі в печі-ковші на основі термодинамічної моделі системи «метал-шлак-газ».

Ключевим елементом теорії ВЕЛР є поняття про криву електронейтральності (КЕ), типовий вигляд якої наведено на рис. 1.3.

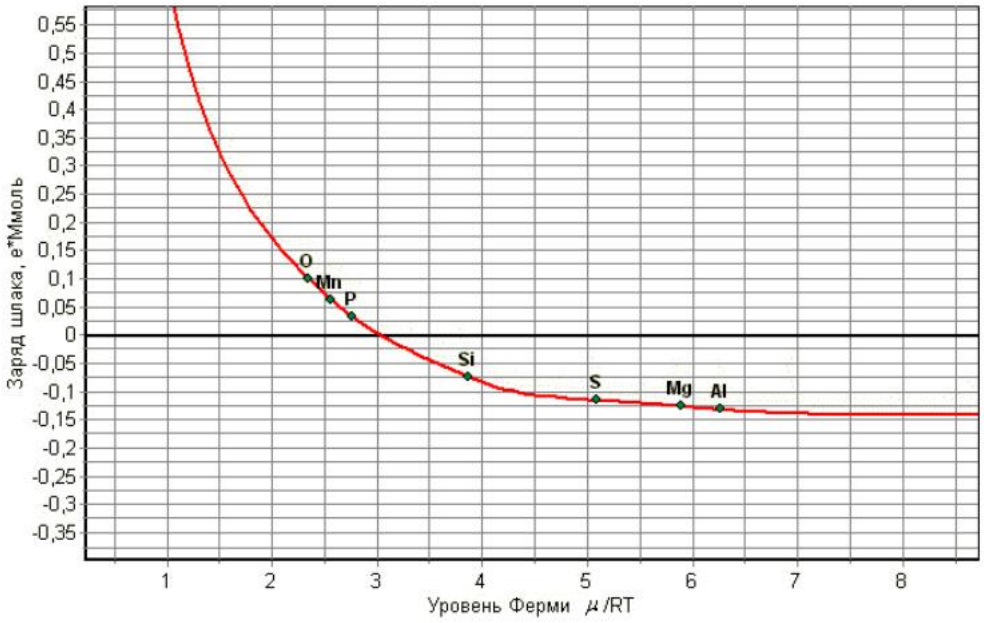


Рис. 1.3. – Фрагмент кривої електронейтральності

У координатах «Заряд шлаку, е*Ммоль» - «Рівень Фермі електронів в шлаку, од. RT» КЕ будується як функція $F_1(\mu)$ з рівнянь, яка описує стан системи « метал-шлак-газ » [21]:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i \nu_i}{1+\exp(-A_i + Y + \mu\nu_i)[1+\exp(B_i - Z)]} = 0; \\ F_2 = \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i}{1+\exp(-A_i + Y + \mu\nu_i)[1+\exp(B_i - Z)]} - \dfrac{N}{1+\exp(Y)[1+\exp(-Z)]} = 0; \\ F_3 = \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i \nu_i}{1+\exp(-A_i + Y + \mu\nu_i)[1+\exp(B_i - Z)]} - \dfrac{N}{1+\exp(Z)[1+\exp(-Y)]} = 0; \end{cases} \quad (1.57)$$

де $A_i = \ln(K_{[i)}\gamma_i / \psi_i)$ – логарифм консолідованої константи рівноваги «метал-шлак»;

$B_i = \ln(K_{[i\}}\gamma_i / \lambda_i)$ – логарифм консолідованої константи рівноваги «метал-шлак-газ»;

n_i – числа молей i-го елементу в системі;

$Y = \ln(N_m / N_s)$ – логарифм величини, зворотної мольної кратності шлаку;

$Z = \ln(N_m / N_g)$ – логарифм величини, зворотної мольної кратності газу;

Результатом рішення нелінійної системи (1.57) є набір величин μ, Y, Z, за якими визначаються рівноважний вміст (числа молей) елементів в шлаку, газі та металі [21].

КЕ відображає поточний рівноважний стан елементів в системі. Вона перетинає вісь абсцис в точці рівноважного значення μ. Ця точка відповідає електрично нейтральному шлаку.

У точках перегину кривої нанесені точки, що відповідають окремим елементам. У позначеннях системи рівнянь (1.57) координати цих точок обчислюються наступним чином.

Координата X: $X_E = \frac{A_i - Y - \ln[1+\exp(B_i - Z)]}{v_i}$ (1.58)

Координата Y: $Y_E = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i v_i}{1+\exp(-A_i+Y+X_E v_i)[1+\exp(B_i - Z)]}$ (1.59)

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 разі, якщо відповідна точка знаходиться вище осі абсцис.

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

Графік на рис. 1.3 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 вміння керувати ними за допомогою зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

Схема найпростішої установки ВЕЛР приведена на рис. 1.4.

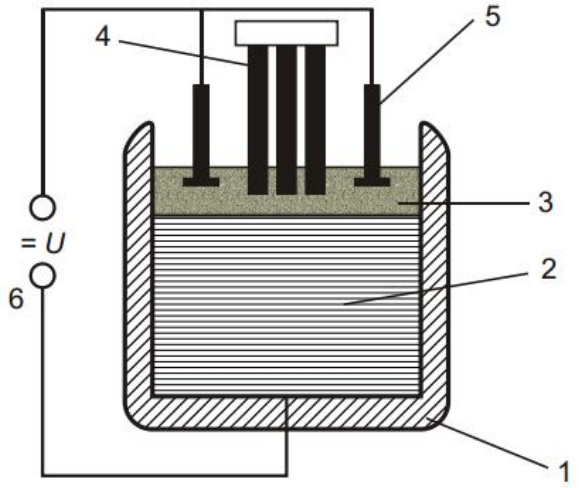


Рис. 1.4 – Принципова схема ВЕЛР: 1 – кожух установки ківш-піч; 2 - розплав металу; 3 - рідкий шлак; 4 - електроди підігріву; 5 - електроди ВЕЛР; 6 - джерело постійної напруги.

На графітові 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 в печі-ковші постійно перемішується шляхом продувки інертним газом.

Якщо надати шлаку позитивний заряд (електрод 5 – анод), то рівновага в системі зміститься у бік збільшення величини μ, як якщо б нульова вісь абсцис на рис. 1.3 змістилася вниз. Практично це буде еквівалентно збільшенню ступеня розкисленності системи, що призведе до відновлення елементів з позитивною валентністю з шлаку. Одночасно буде відбуватися десульфурація, тобто видалення сірки з металу та 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, необхідної для створення відновлювальних або окисних умов за відомою геометричною конфігурацією 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 молю 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 що супроводжує процес екзотермічна реакція. Подібний ефект досягається також при відновленні марганцю і алюмінію.

1.5 Висновки

1. З урахуванням ентальпійного теплового балансу термодинамічна модель системи «метал-шлак-газ» є універсальною і може застосовуватися в автоматизованих системах керування будь-якими сталеплавильними процесами, включаючи електросталеплавильне, конвертерне і мартенівське виробництво. Можливість ефективного керування енергетичними характеристиками, включаючи температуру процесу, дозволяє застосувати модель у якості інтелектуального ядра АСУТП сучасних установок ківш-піч.

2. Технологічну операцію, при якій розчинений в металі кисень перекладається в нерозчинне в металі з'єднання або видаляється з металу, називають розкисленням. Після операції розкислення сталь називають розкисленою.

Застосовують наступні способи розкислення сталі: а) глибинне; б) диффузійне; в) обробкою синтетичними шлаками; г) обробкою вакуумом.

3. Легуванням називають процес присадки в сталь легуючих елементів, для отримання так званої легованої сталі, тобто такої сталі, у складі якої знаходяться спеціальні (легуючі) домішки, введені в неї в певних кількостях для того, щоб надати їй будь-які особливі фізико-хімічні або механічні властивості.

Легуючими можуть бути як елементи, що не зустрічаються в простій сталі, так і елементи, які в невеликих кількостях містяться у будь-якій сталі (C, Mn, Si, P, S). Дуже часто операцію легування поєднують з операцією розкислення (особливо якщо метал легують марганцем, кремнієм або алюмінієм).

4. Характер взаємодії кальцію з розплавом при введенні в низьковуглецеву сталь металевого кальцію, сілікокальцію і карбіду кальцію істотно не відрізняється. Досвід показує, що в більшості випадків результати обробки визначаються загальною кількістю введеного в метал кальцію і практично не залежать від того, в якому вигляді він поданий в метал.

5. Використання методу вторинного електротермічного легування і рафінування (ВЕЛР) для обробки сталі в модернізованих установках ківш-піч дозволяє отримати наступні основні переваги:

- Метод ВЕЛР дозволяє в значній кількості заощадити витрату дорогих феросплавів, порошкоподібних модифікаторів та синтетичних шлаків;
- З’являється можливість утилізації рядових конвертерних, доменних та мартенівських шлаків;
- Можливість проведення дефосфорації та десульфурації без введення реагентів, підвищуючих вміст неметалевих включень;
- Можливість введення в розплав високоактивних легуючих добавок с максимальним ступенем засвоєння;
- Зменшене газовиділення та пилоутворення в порівнянні з існуючими методами легування та розкислення сталі.

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

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУ З ПІДВИЩЕНИМ ТИСКОМ

2.1 Програмне забезпечення «Excalibur»

Однією з перших комп'ютерних програм, розроблених для оптимізації легування сталі, була програма «Форвард» [22]. Наступний крок в розвитку програмних засобів для металургійних розрахунків був реалізований в системі «Оракул» [23], яка була здатна враховувати неметалеву частину шихти в розрахунках рівноваги. Істотним недоліком обох програм була їх нездатність враховувати вплив теплових ефектів і диференціальних коефіцієнтів засвоєння. У програмі «Excalibur» вперше в повному обсязі реалізовані пряма і зворотна задачі, що працюють в тандемі. Алгоритм прямої задачі заснований на термодинамічній моделі багатокомпонентної конденсованої фази [34] і її подальших модифікаціях [25,26], ентальпійному тепловому балансі [27] і обліку кінетичного запізнювання [28]. В алгоритмі оберненої задачі реалізований універсальний метод фазових операторів [29], окремим випадком яких є диференціальні коефіцієнти засвоєння (ДКУ) в металі [30].

За своїми можливостями програма «Excalibur» значно перевершує раніше створені програми термодинамічної моделювання системи «метал-шлак-газ». Її основні переваги:

- Виконання термодинамічного розрахунку рівноваги в багатокомпонентній гетерогенній системі «метал-шлак-газ» з урахуванням теплоти хімічних реакцій;

- Проведення інтегрованого термодинамічного розрахунку кінцевої температури системи на основі ентальпійного теплового балансу;

- Можливість розрахунку парціальних тисків всіх атомарних і молекулярних складових газової фази;

- Обчислення і відображення всіх інтегральних та парціальних термодинамічних функцій складових системи, включаючи всі фази і окремі хімічні елементи, на основі єдиного стандарту;

- Точний облік теплоти енергоносіїв і теплових втрат, температури і агрегатного стану матеріалів;

- Розрахунок і наочне відображення кінетики взаємодії фаз в сталеплавильному агрегаті на основі принципів нерівноважної термодинаміки і рішення динамічної системи диференціальних рівнянь;

- Повний розрахунок плавки в дуговій сталеплавильній печі (ДСП), в тому числі: динаміки плавлення брухту, мас і хімічного складу металу, шлаку і газу, температури по ходу плавки з урахуванням кінетичного запізнювання, скачування шлаку, теплових втрат і геометричних параметрів печі;

В рамках повного і точного розв'язання оберненої задачі термодинамічної моделювання програма «Excalibur» забезпечує:

- Оптимізацію мас всіляких легуючих і шихтових матеріалів (в будь-якому агрегатному стані) і витрати енергоносіїв за критеріями їх сумарної мінімальної вартості або максимальної продуктивності сталеплавильного агрегату;

- Задавання та гарантоване виконання комплексу односторонніх і двосторонніх оптимізаційних обмежень за хімічним складом і масам кінцевих металу, шлаку і газу, масам вихідних матеріалів, витраті енергоносіїв, кінцевій температурі системи;

- Застосування матричної алгебри фазових операторів і швидкодіючого алгоритму двоїстого симплекс-методу;

- Розрахунок і облік перехресного впливу вмісту одних елементів на засвоєння інших в кожній з фаз;

- Розрахунок консолідованої матриці впливу добавок матеріалів і енергоносіїв на масу і склад фаз, а також температуру системи;

- Облік невизначеності вихідних і розрахункових даних шляхом задавання відповідних довірчих інтервалів «нижня межа - верхня межа»;

- Практичну реалізацію принципу ситуаційного управління процесами на основі оперативного вироблення альтернативних варіантів легування, розкислення і позапічної обробки сталі при відсутності рішення оберненої задачі в початковому вигляді.

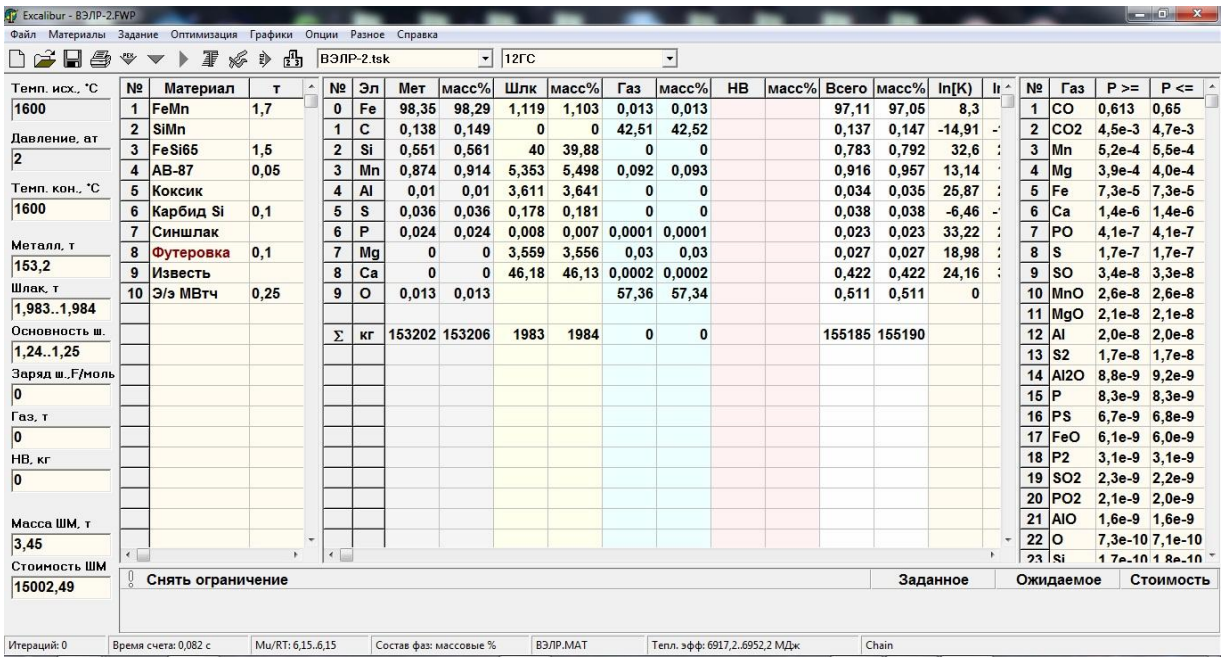


Рис. 2.1 – Робоче вікно програмного забезпечення «Excalibur»

Користувач за допомогою редагованих таблиць і полів може задати будь-які вихідні дані і оптимізаційні обмеження (односторонні і двосторонні) стосовно до металу, шлаку і газу, а також до всіх доступних та недоступних матеріалів та енергоносіїв. Зокрема, тут можна задати хімічний склад і інтервал мас вихідних металу і шлаку, початкову температуру, температуру навколишнього середовища, необхідний склад металу і шлаку, необхідні маси металу, шлаку і газу, обмеження по кінцевій температурі металу, а також вказати величину теплових втрат в МДж.

Крім того, по кожному матеріалу можна вказати рекомендовані маси, фіксовані (обов'язкові) маси і поставити верхню і/або нижню межу використання даного матеріалу у тоннах і/або відсотках від загальної маси всіх матеріалів.

Редактор завдань допускає введення до 100 різних завдань на плавку, які можуть бути збережені в файлі. У межах форми редактора робота з файлами завдань і окремими завданнями проводиться за допомогою контекстного меню. На головній формі швидке переключення між файлами завдань і окремими завданнями проводиться за допомогою двох випадаючих списків у верхній частині форми.

Програма «Excalibur» дозволяє виконувати термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу і може бути використана в якості навчальної програми для студентів металургійних спеціальностей, а також може служити інструментом дослідника і технолога при розробці нових технологій, так як дозволяє моделювати різні варіанти ведення плавки, позапічної обробки, розкислення, легування, десульфурації і дефосфорації сталі.

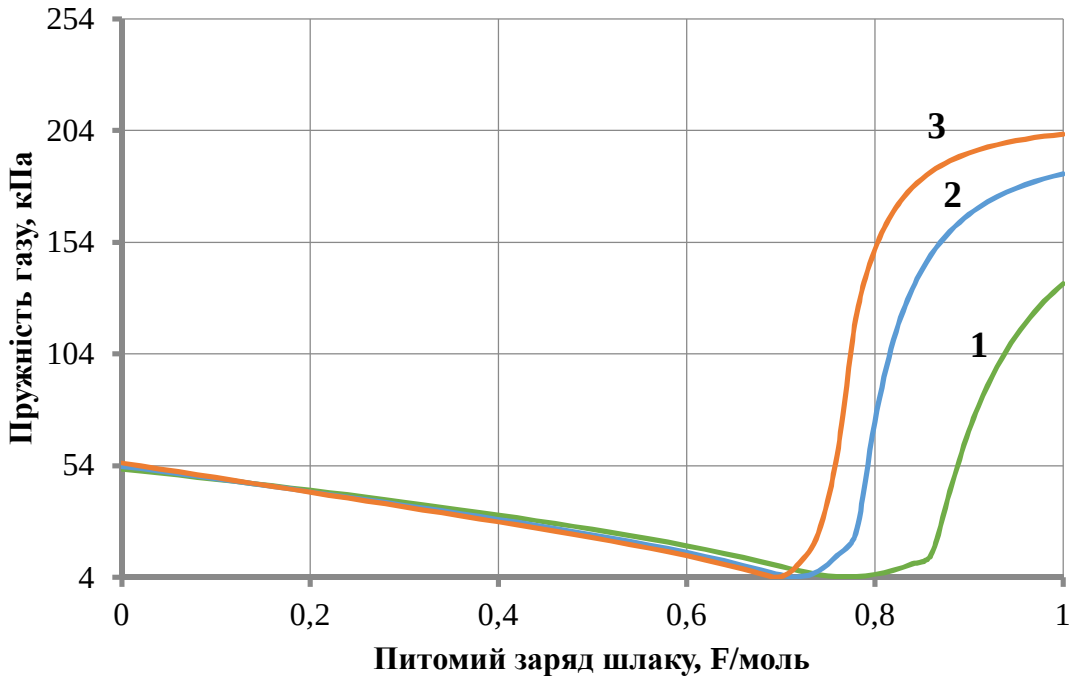
2.2 Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ»

За допомогою програмного забезпечення «Excalibur» було проведено дослідження впливу маси шлаку на перехід лужноземельних металів з шлаку в метал при підвищеному тиску (2 атм).

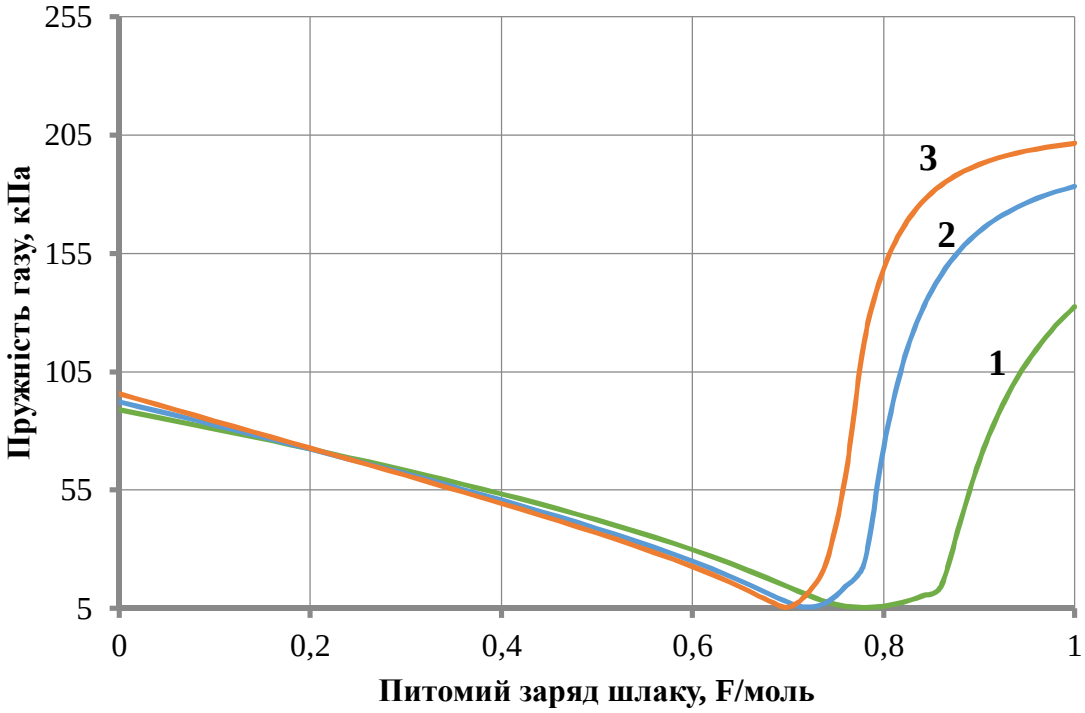
В представленому випадку нас більше всього хвилює перехід та подальше засвоєння кальцію, магнію та марганцю.

Дослідження проводилось для низьколегованих сталей: 17ГС, 20ГС, 10Г2С1 та напівпродукту, при масі шлаку одна, дві та три тонни.

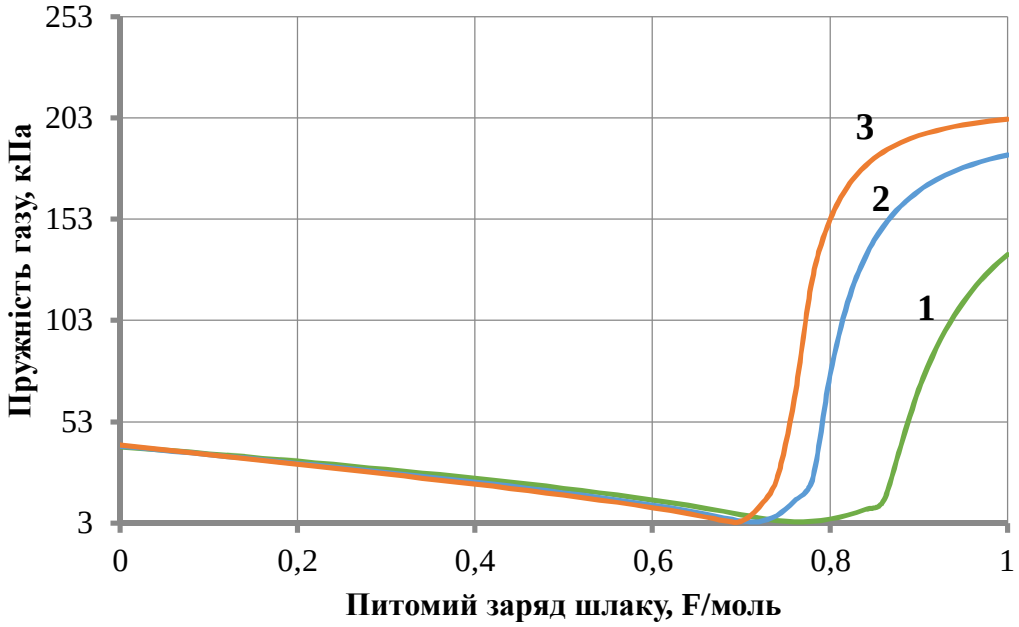
Пружність газу



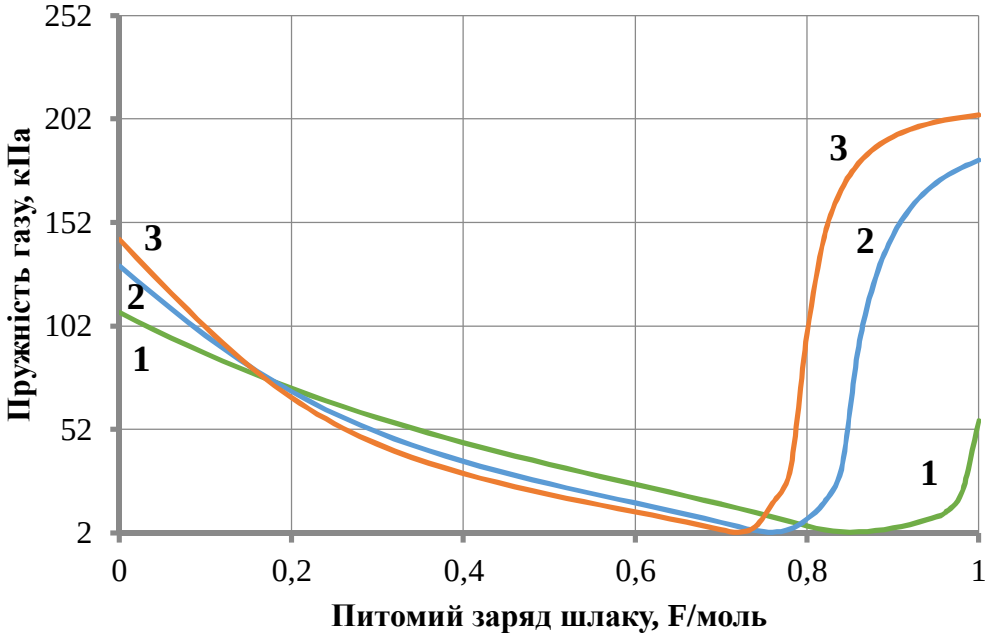
а)



б)



в)

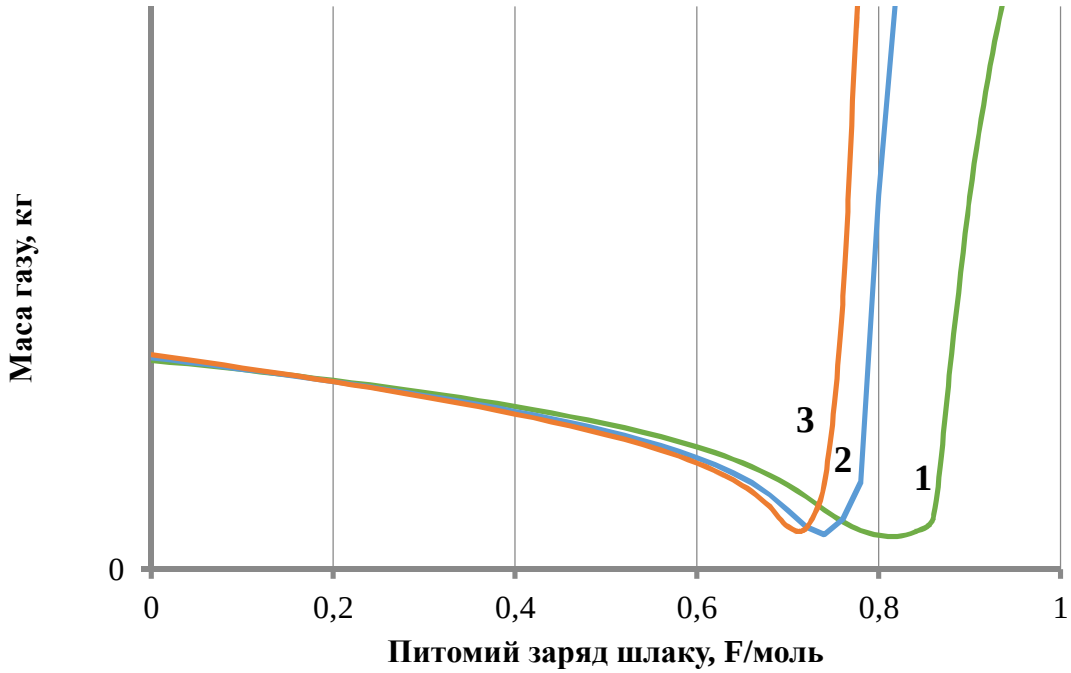


г)

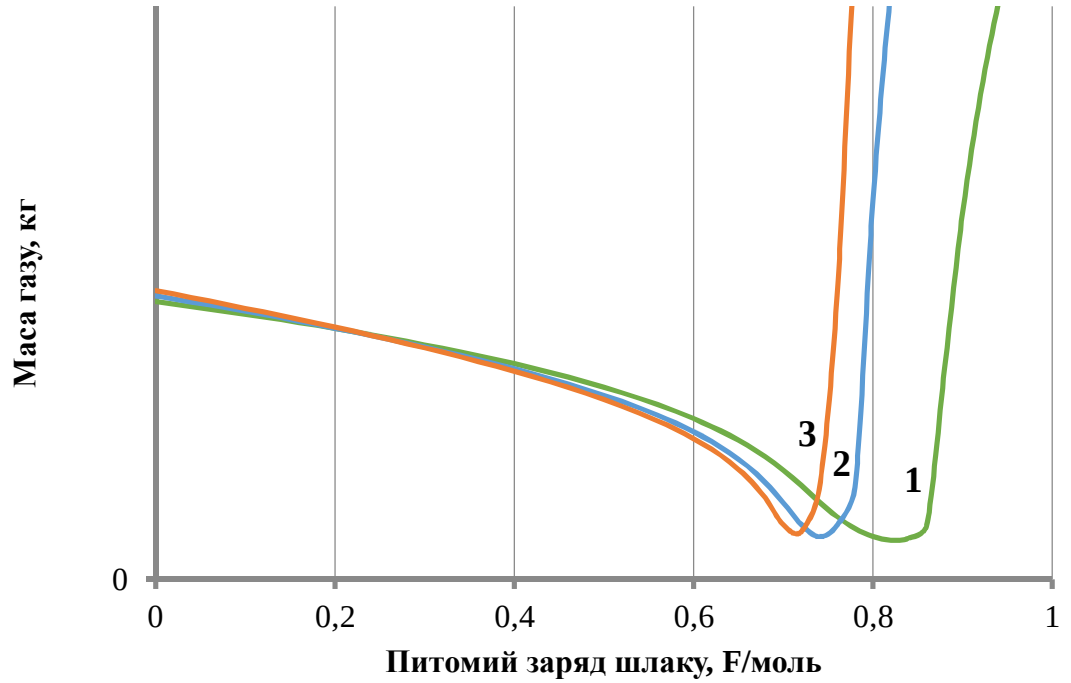
Рис. 2.2 – Вплив питомого заряду шлаку на пружність (тиск) системи для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

На рис. 2.2 можна побачити, що при низьких значеннях питомого заряду тиск системи падає, а при досягненні позначки у 0,7 – 0,8 F/моль (в залежності від маси) починає невпинно підійматися.

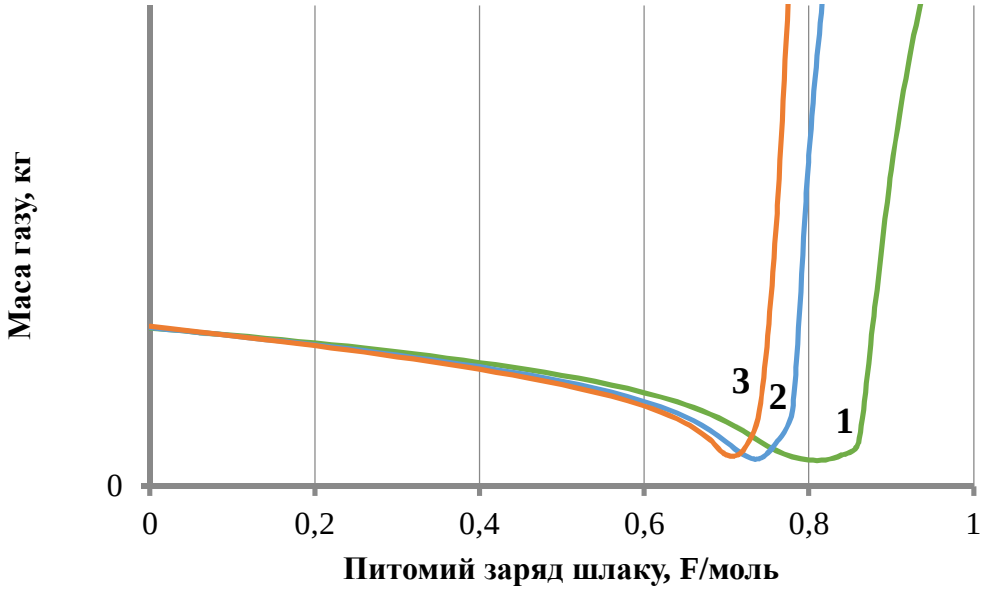
Маса газу



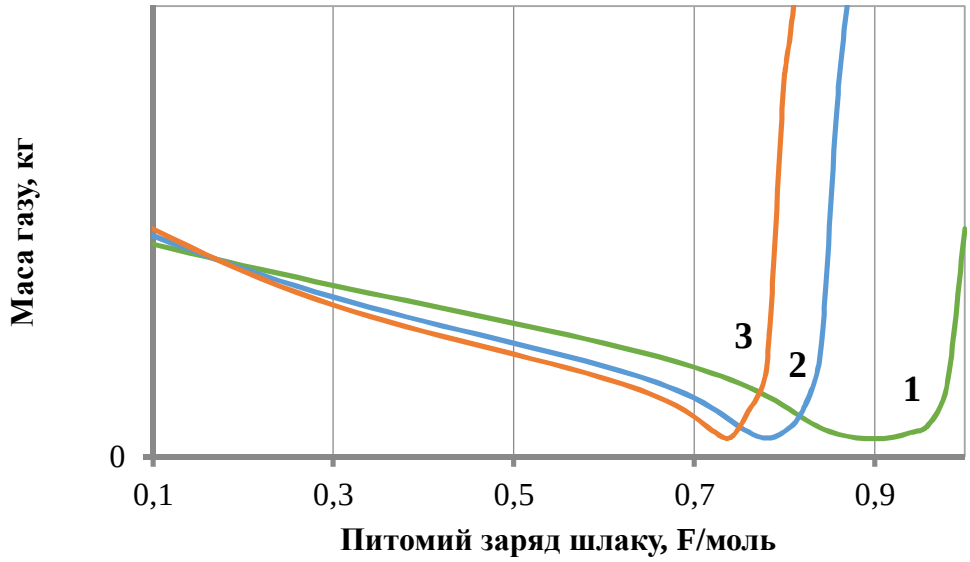
а)



б)



в)



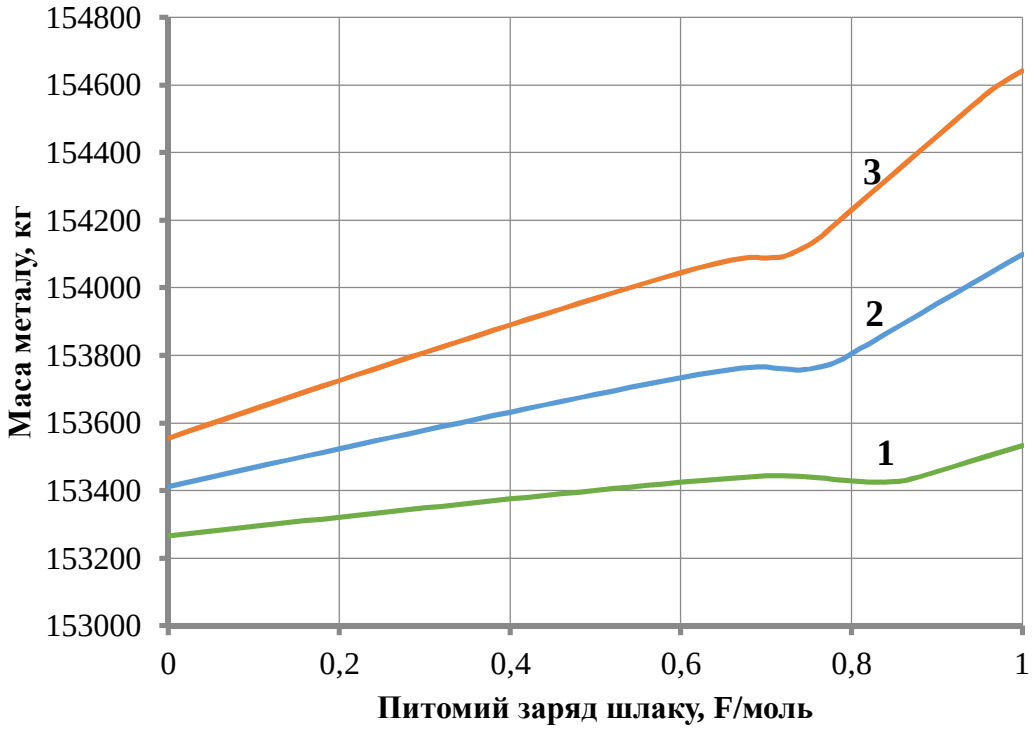
г)

Рис. 2.3 – Вплив питомого заряду шлаку на масу газу для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

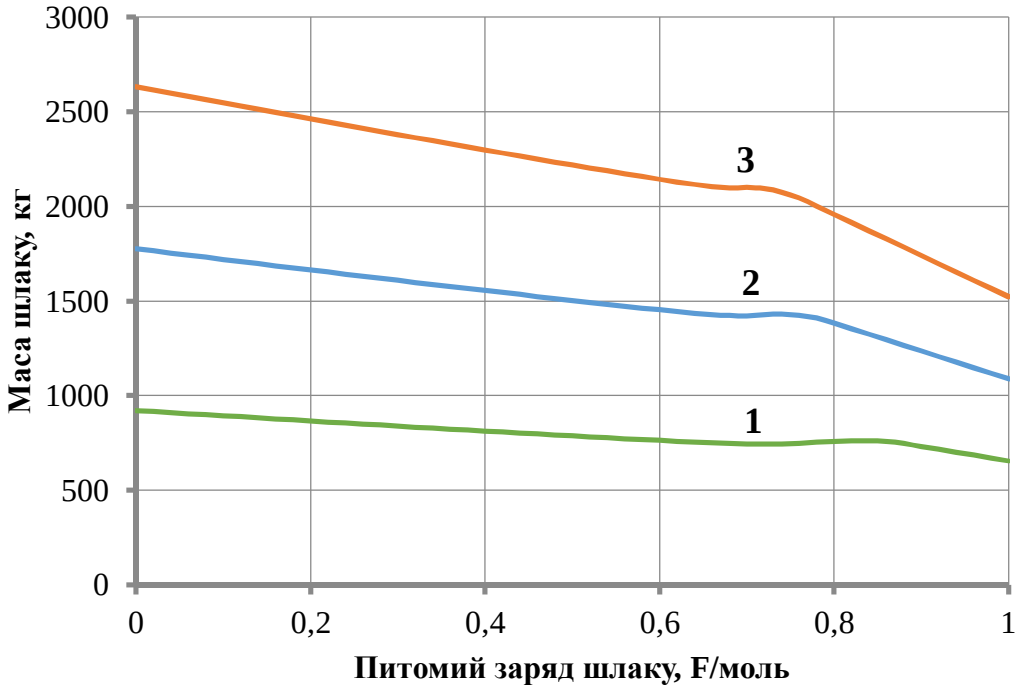
На рис. 2.3 можна побачити як змінюється маса газу при підвищенні питомого заряду. При підвищенні заряду до 0,7 – 0,9 F/моль маса газу

починає різко зростати. Також, варто зазначити, що показники які пов’язані з газовою фазою є цілком теоретичними так як в системі на яку діє тиск в 2 атм газова фаза – відсутня.

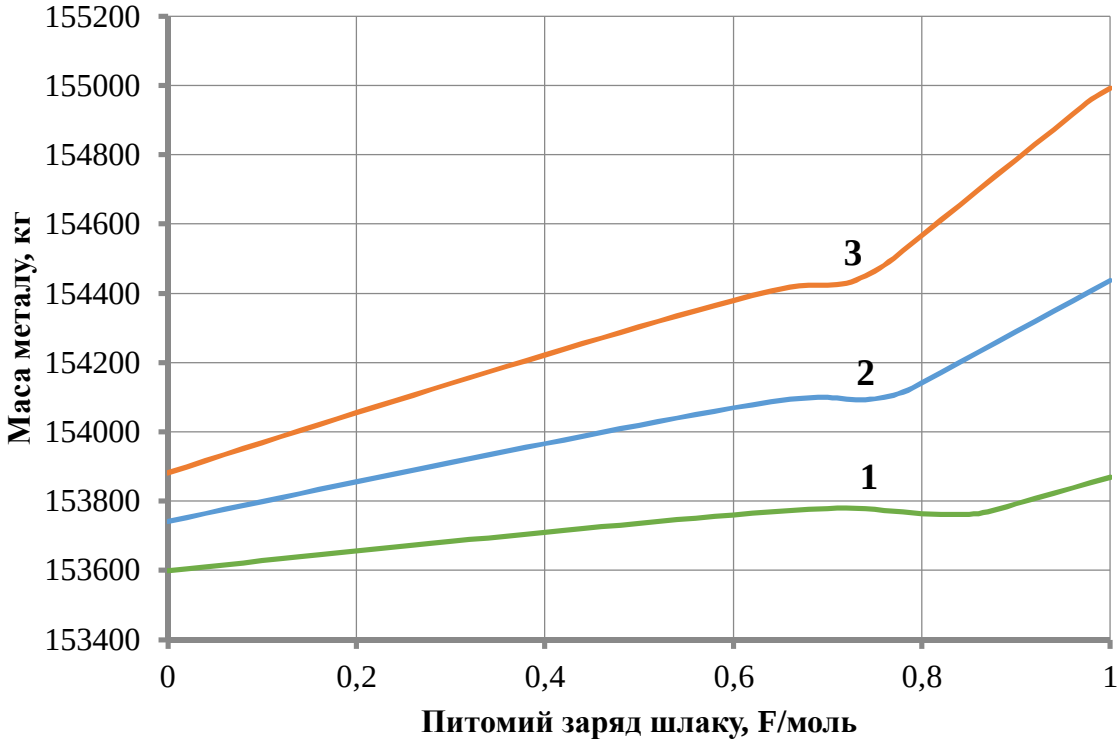
Маса металу та маса шлаку



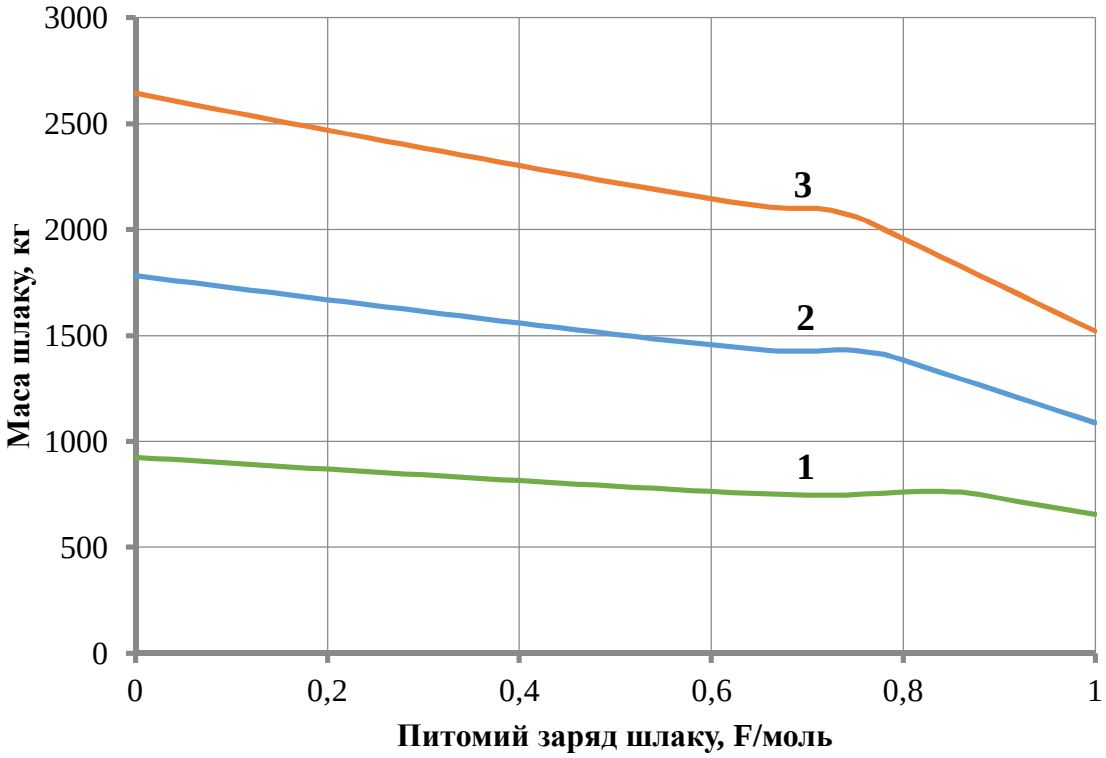
а)


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Маса шлаку, кг
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

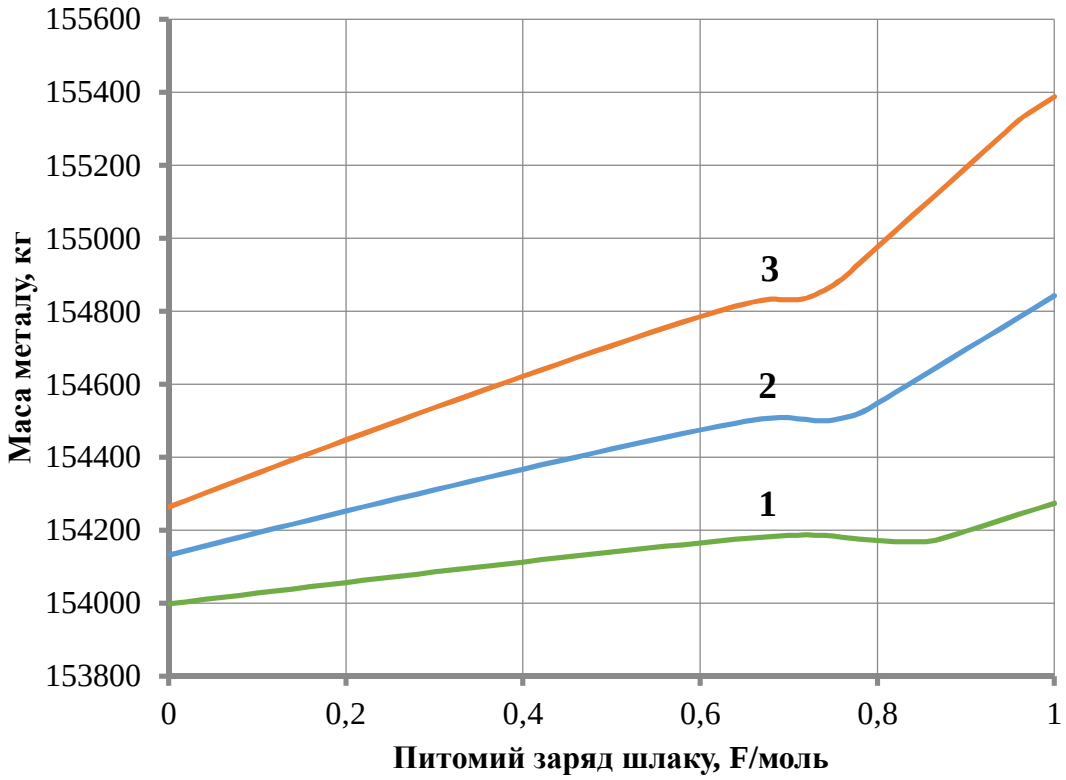
б)


155200
155000
154800
154600
154400
154200
154000
153800
153600
153400
Маса металу, кг
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

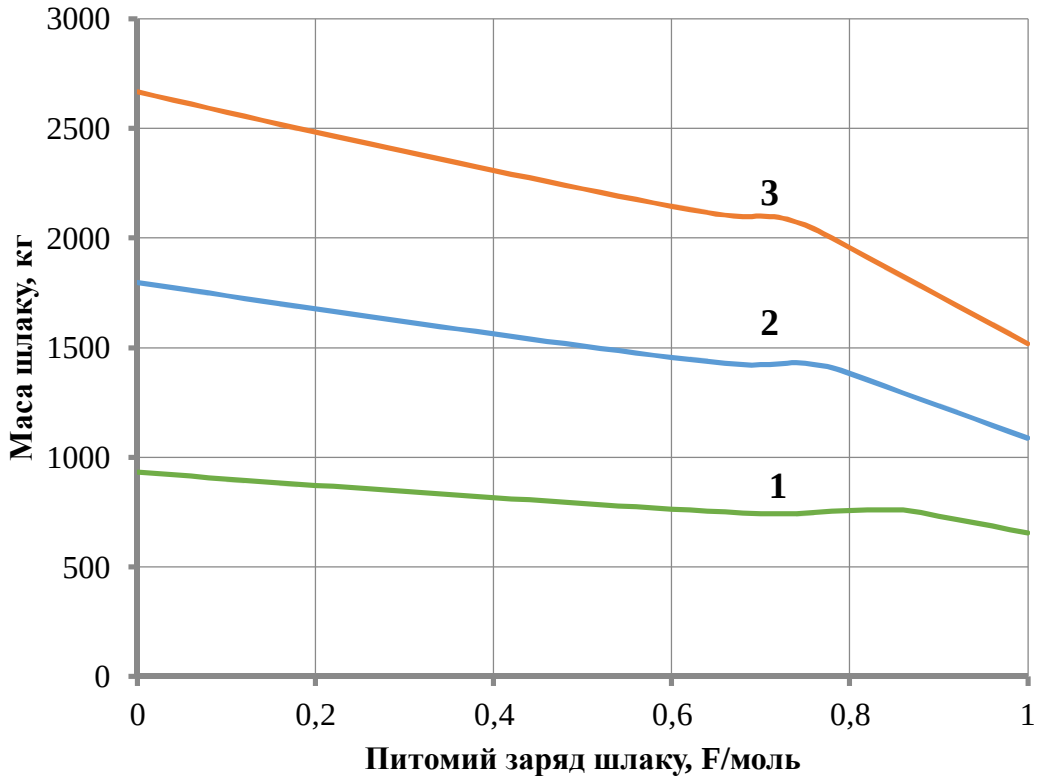
в)


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Маса шлаку, кг
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

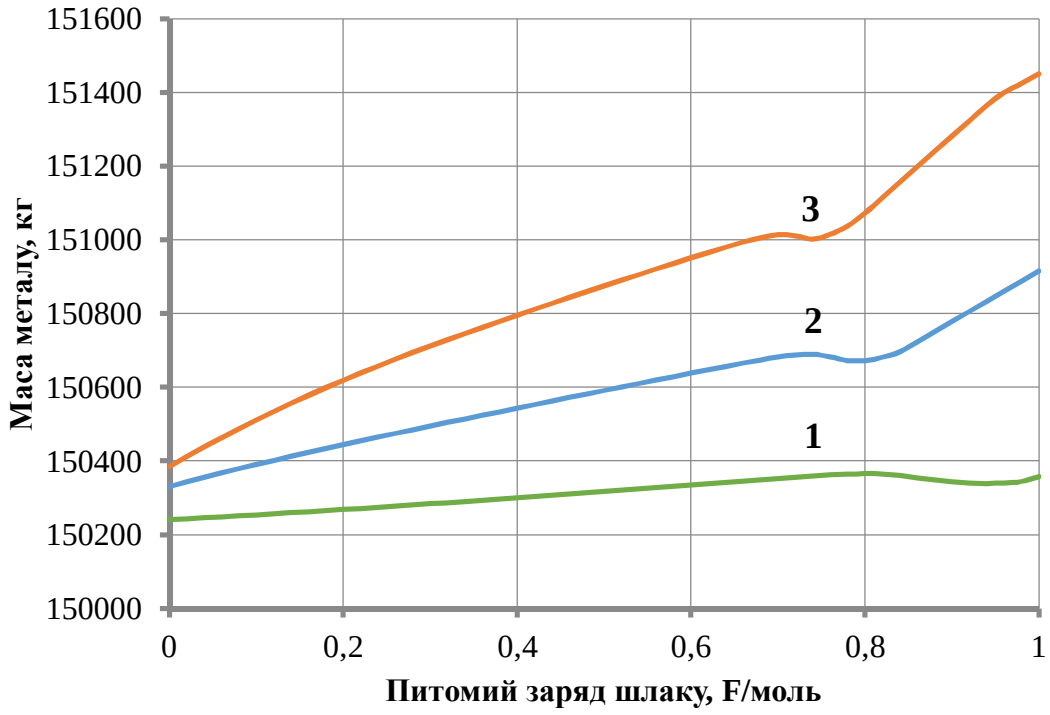
г)


155600
155400
155200
155000
154800
154600
154400
154200
154000
153800
Маса металу, кг
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

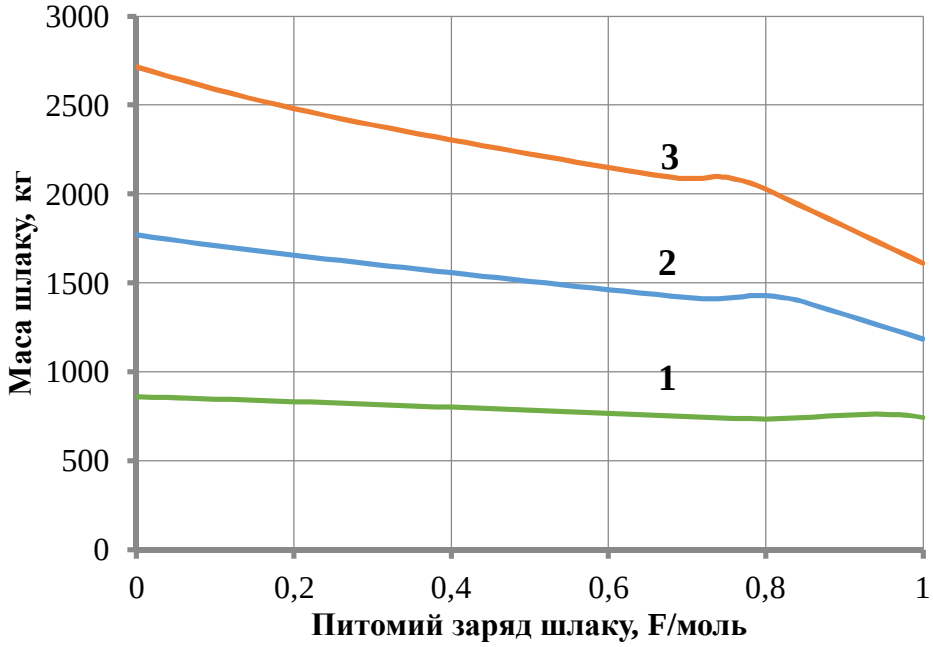
д)


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Маса шлаку, кг
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

е)


151600
151400
151200
151000
150800
150600
150400
150200
150000
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Маса металу, кг
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

ж)

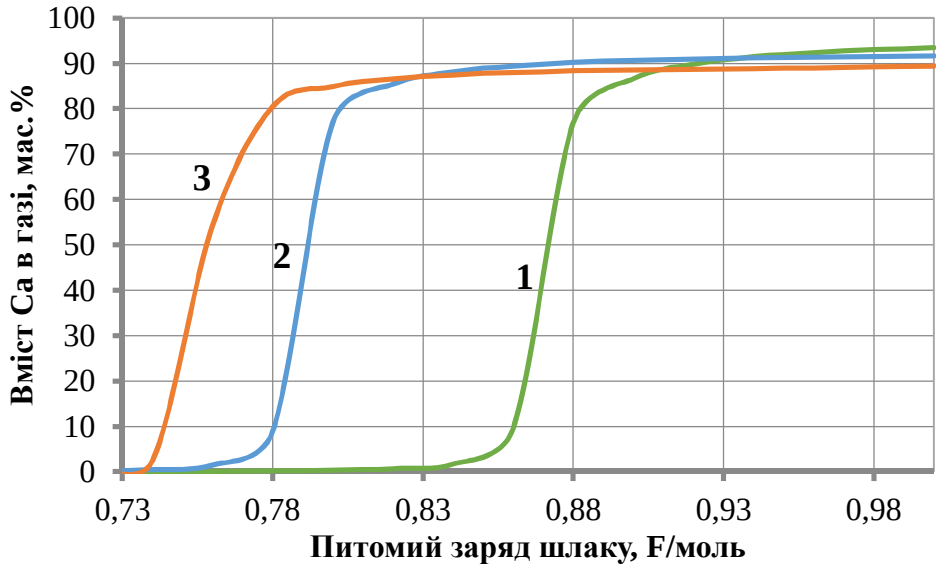


з)

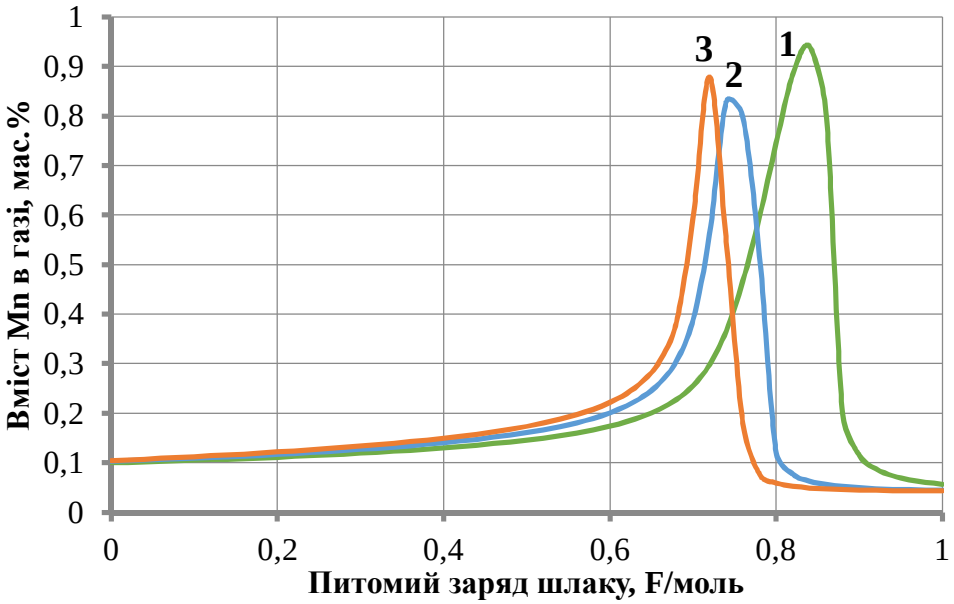
Рис. 2.4 – Вплив питомого заряду шлаку на масу металу (а, в, д, ж) і шлаку (б, г, е, з) для сталей: 17ГС (а, б), 20ГС (в, г); 10Г2С1 (д, е), напівпродукту (ж, з)

На рис. 2.4 показано, що при збільшенні питомого заряду зменшується маса шлаку, та збільшується маса металу. Це пов’язано з тим, що більшість елементів переходить зі шлаку в метал, а також з тим, що при підвищеному тиску не формується газова фаза, тому елементи, які раніше переходили в неї, перейшли в метал.

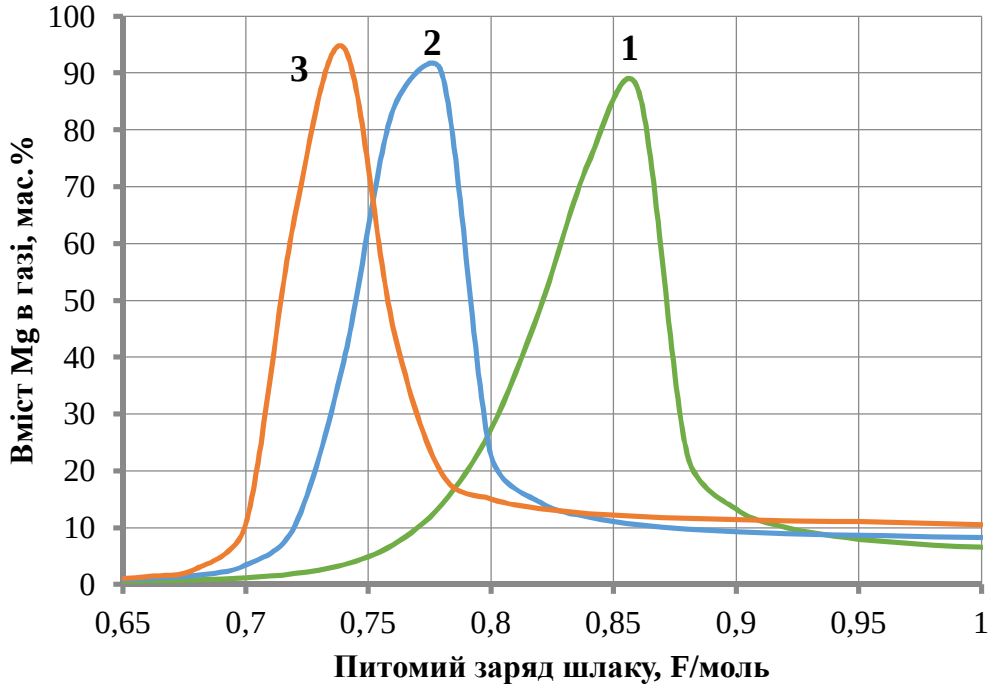
Вміст елементів в газі


Вміст Ca в газі, мас.%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,73
0,78
0,83
0,88
0,93
0,98
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

а) Ca

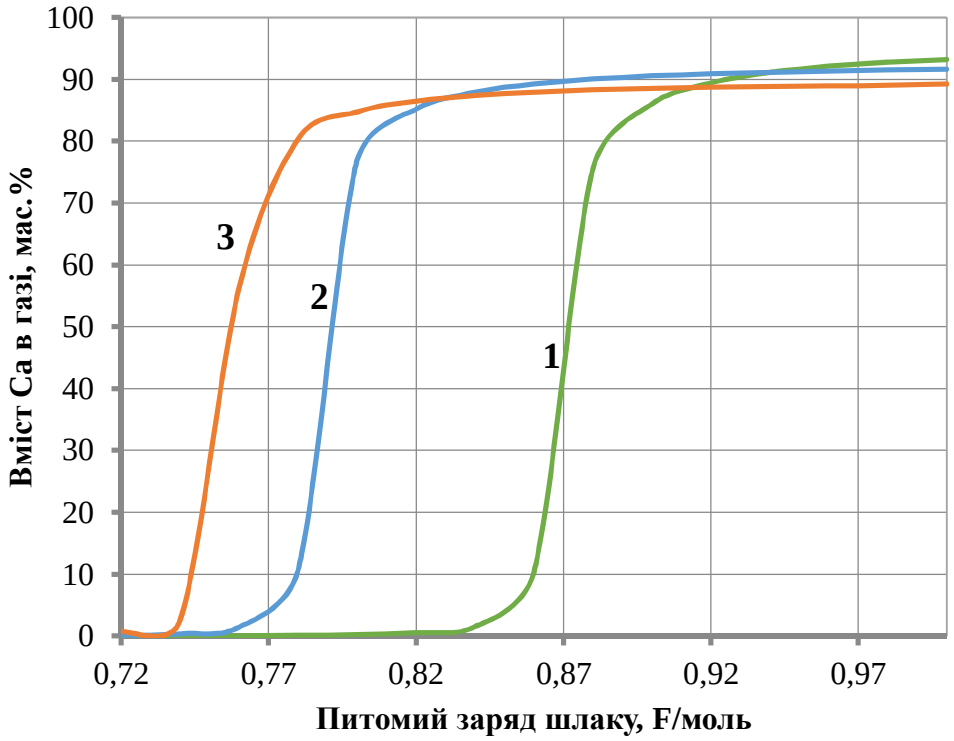

Вміст Mn в газі, мас.%
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

б) Mn

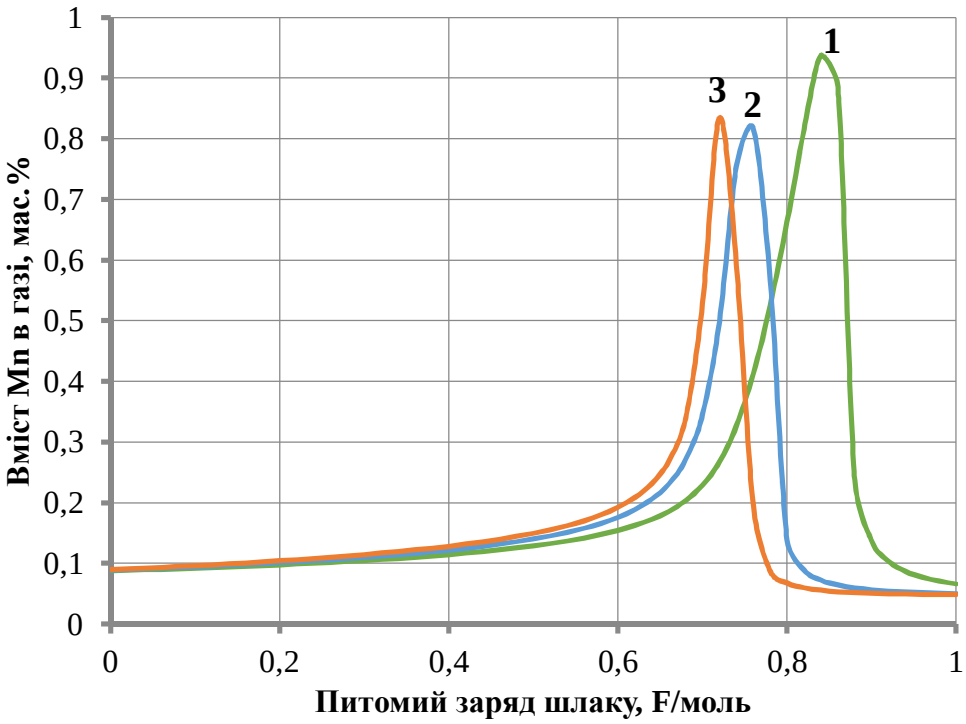


в) Mg

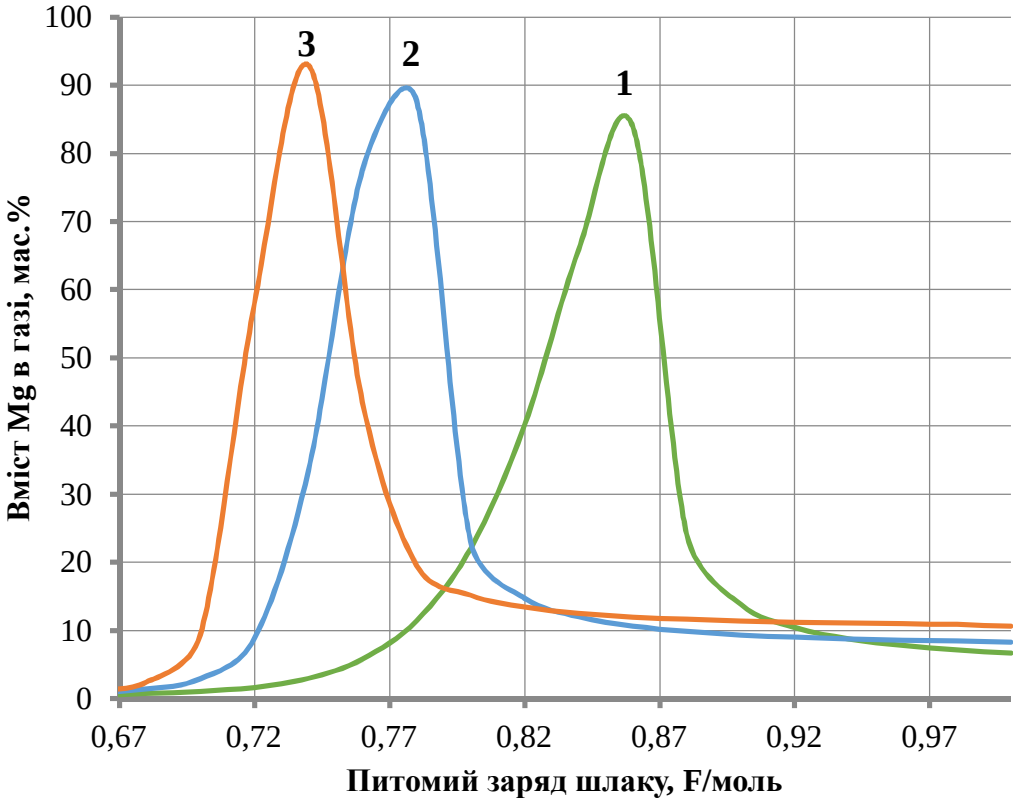
Рис. 2.5 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в газі для сталі 17ГС: Ca (а), Mn (б), Mg (в)



а) Ca

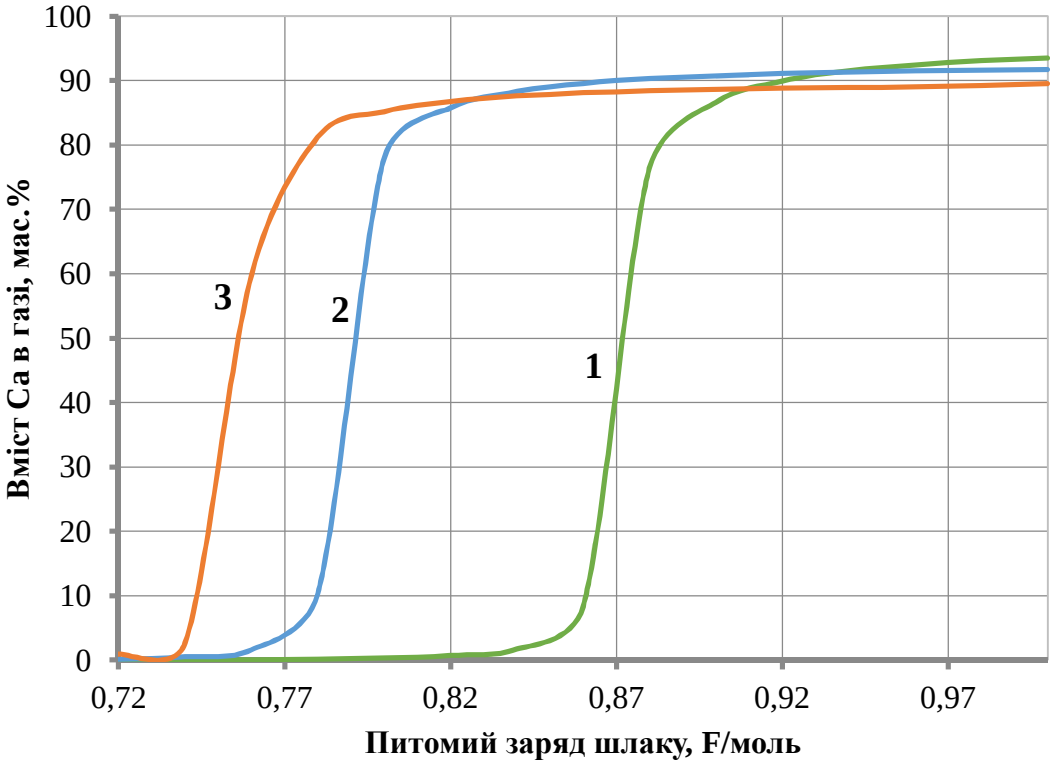


б) Mn

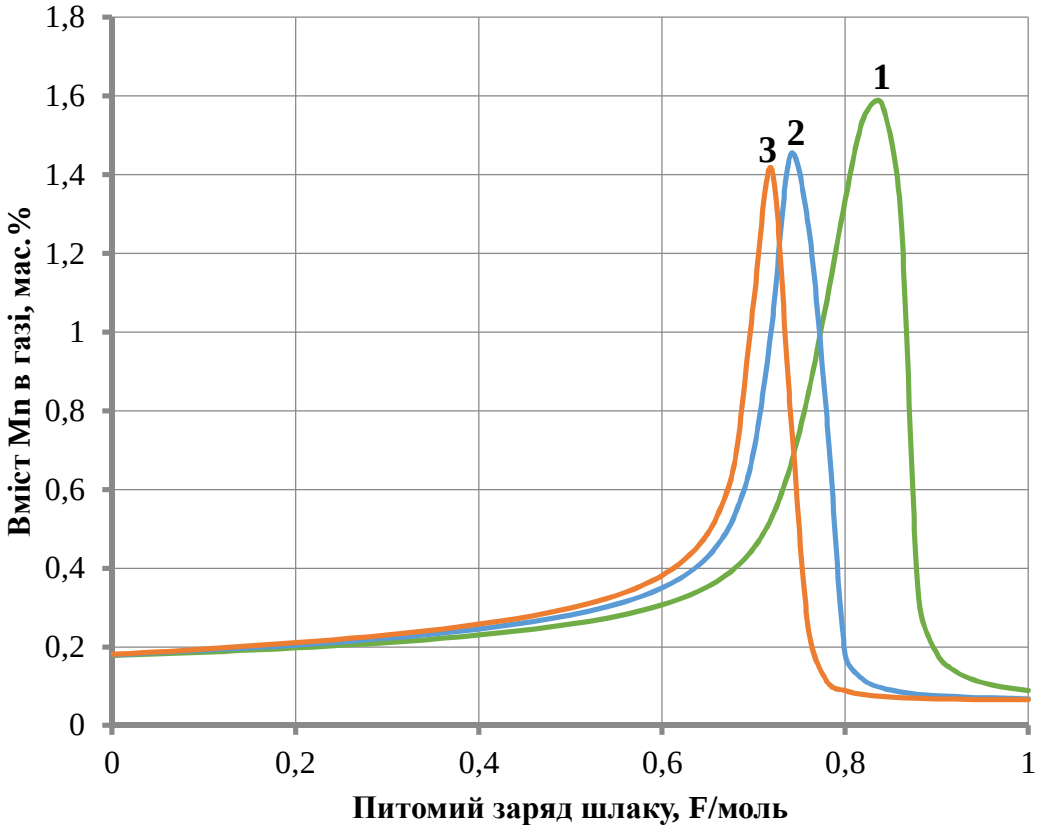


в) Mg

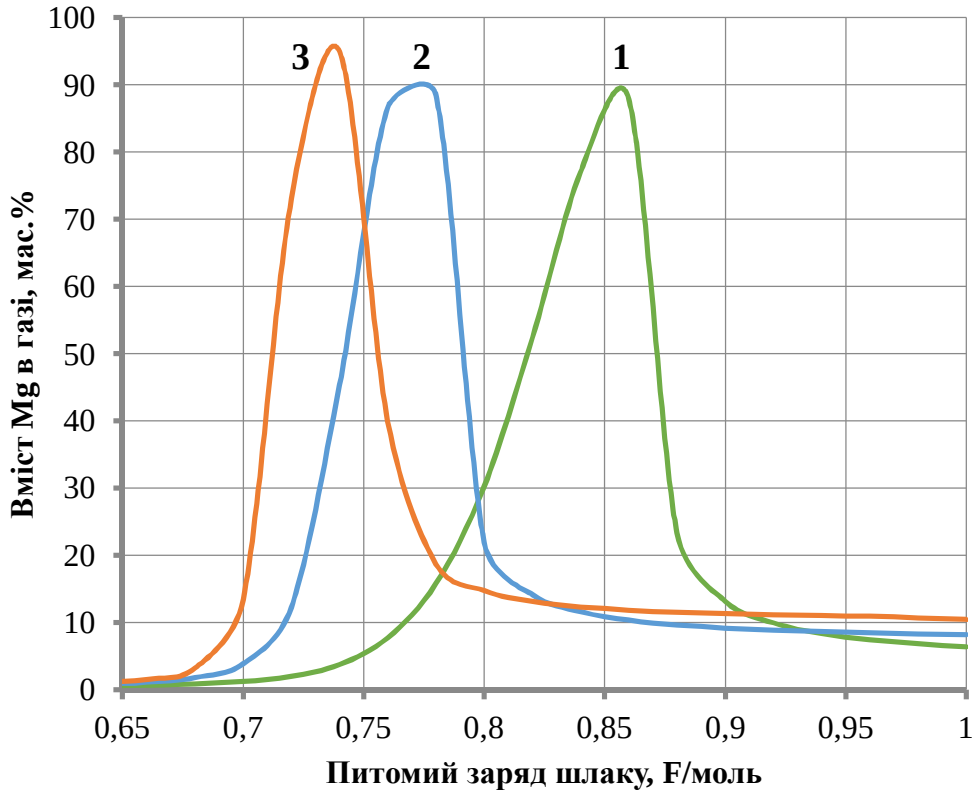
Рис. 2.6 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в газі для сталі: 20ГС: Ca (а), Mn (б), Mg (в)


Вміст Ca в газі, мас.%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,72
0,77
0,82
0,87
0,92
0,97
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

а) Ca

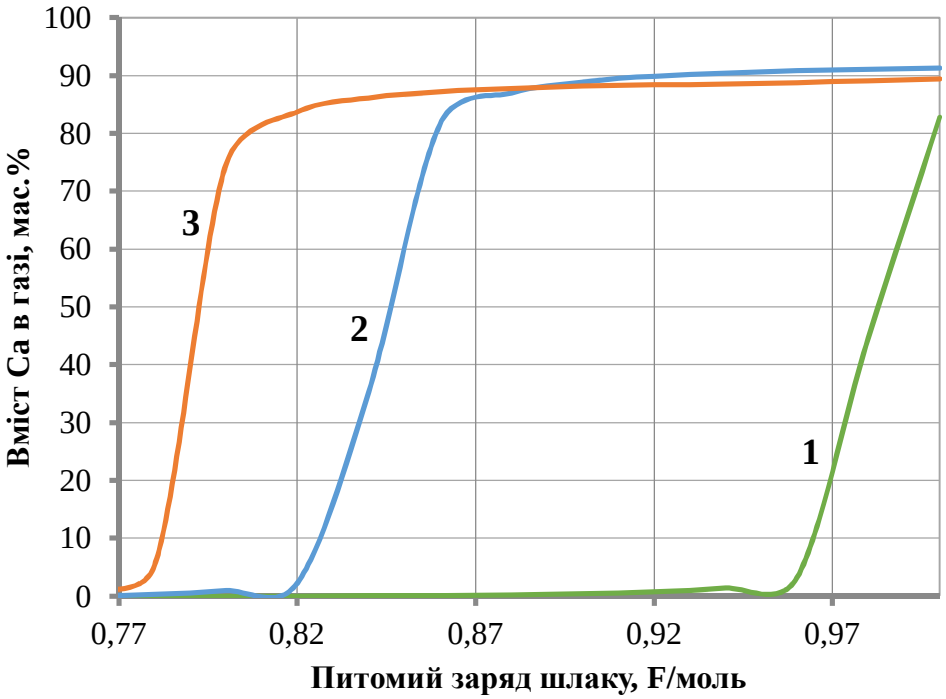

Вміст Mn в газі, мас.%
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль
1
2
3

б) Mn

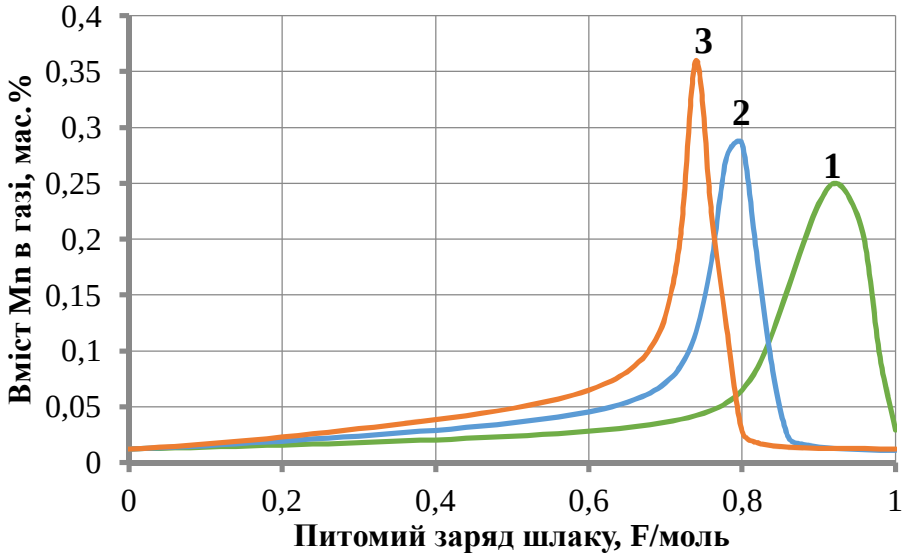


в) Mg

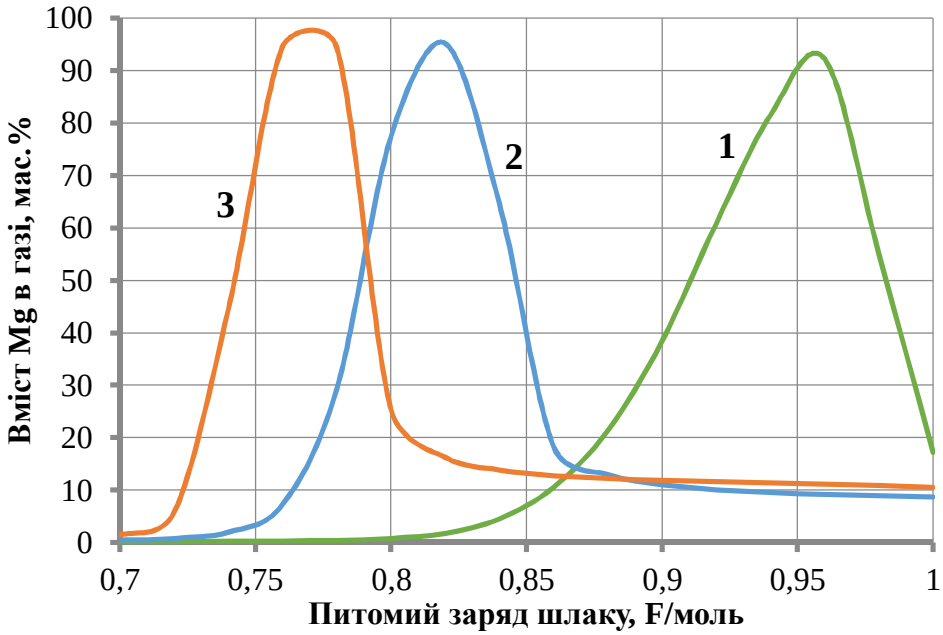
Рис. 2.7 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в газі для сталі 10Г2С1: Ca (а), Mn (б), Mg (в)



а) Ca



б) Mn

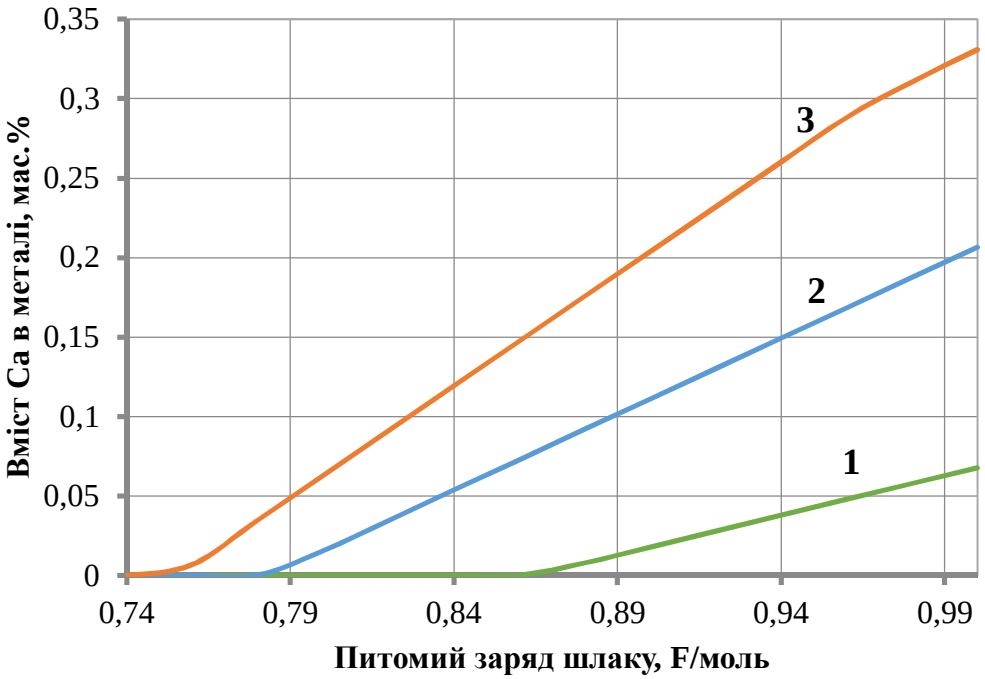


в) Mg

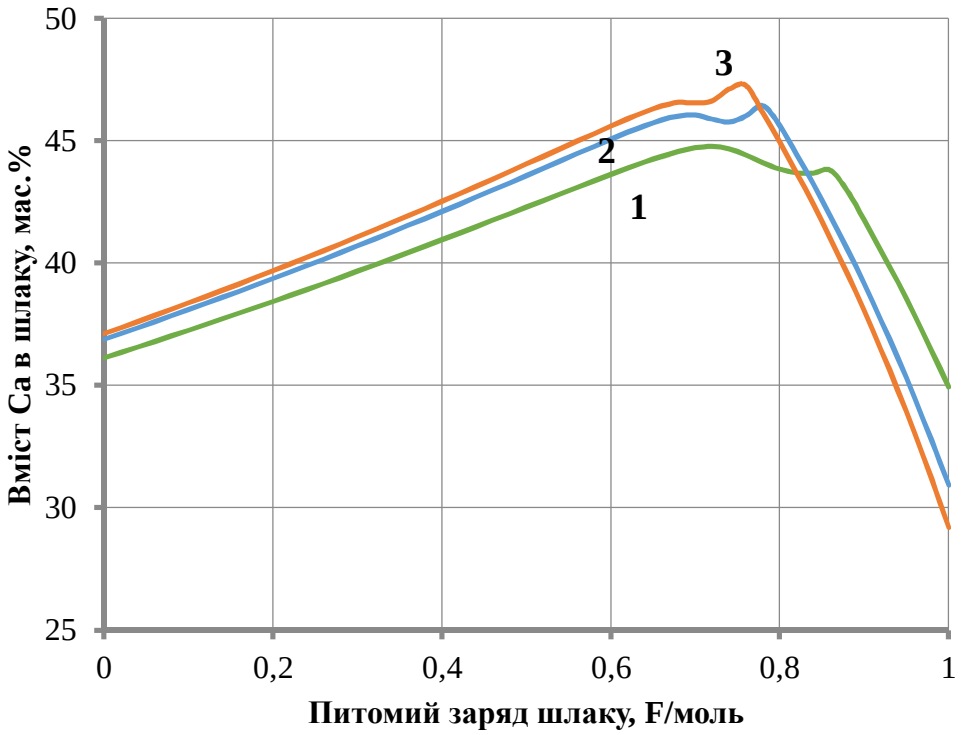
Рис. 2.8 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в газі для напівпродукту: Ca (а), Mn (б), Mg (в)

На графіках 2.5 – 2.8 можна побачити, як впливає питомий заряд шлаку на вміст лужноземельних металів та Mn в газі (віртуальний, оскільки відсутня газова фаза). При досягнені критичної точки напруги, метали починають переходити в сталь.

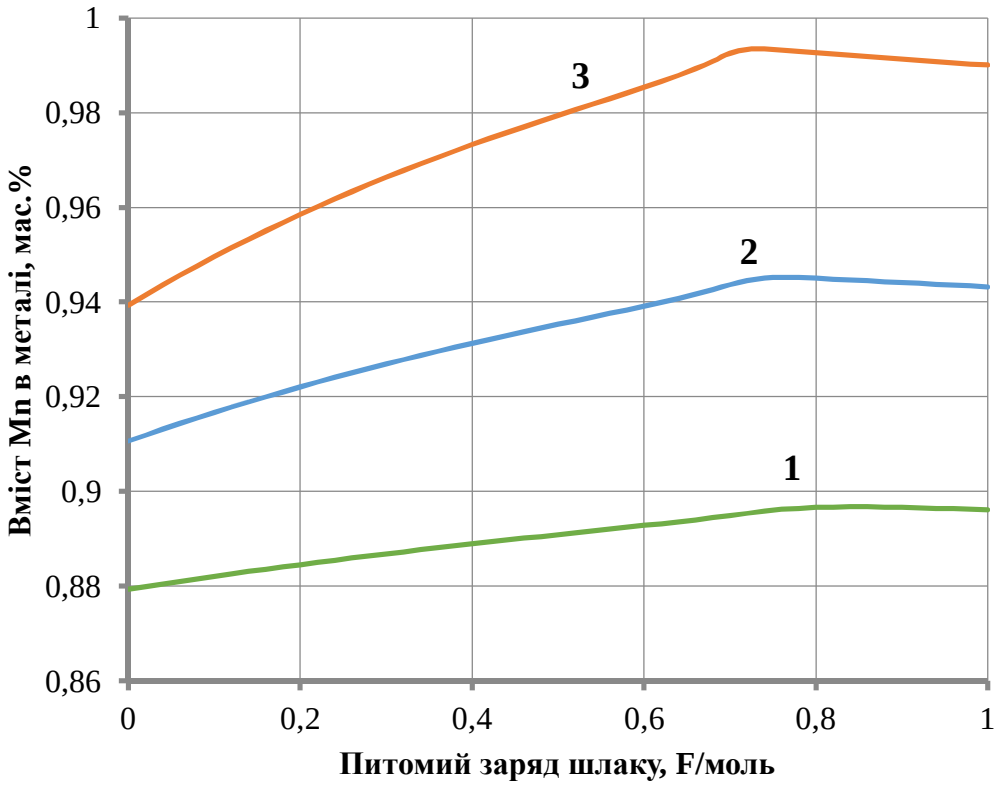
Вміст елементів в металі та шлаку



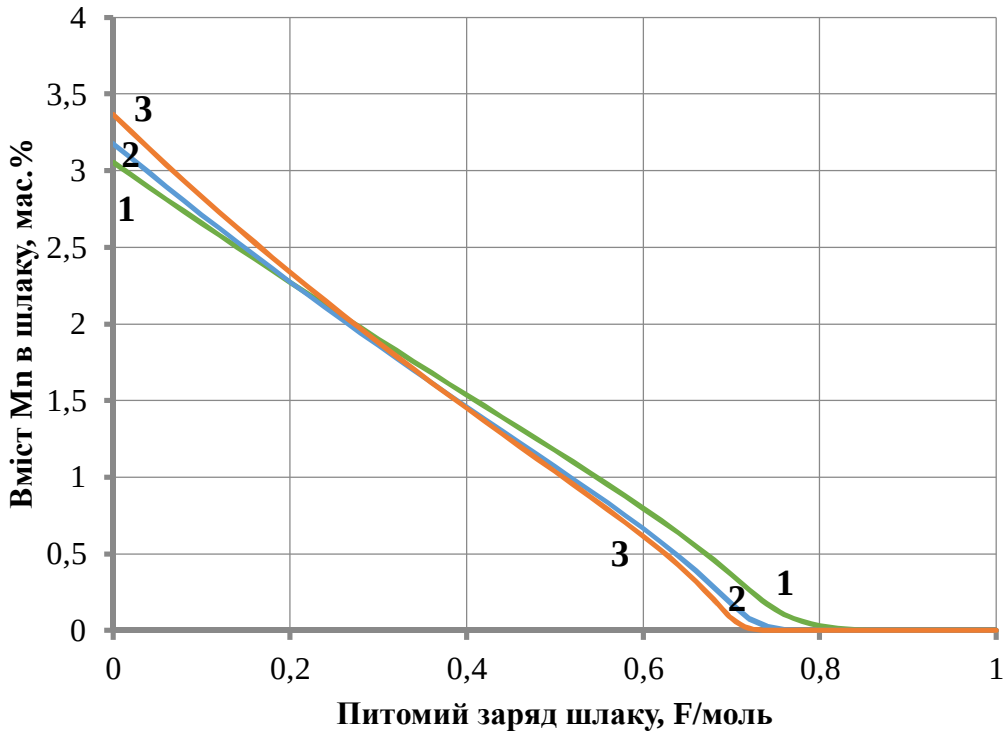
а) Ca



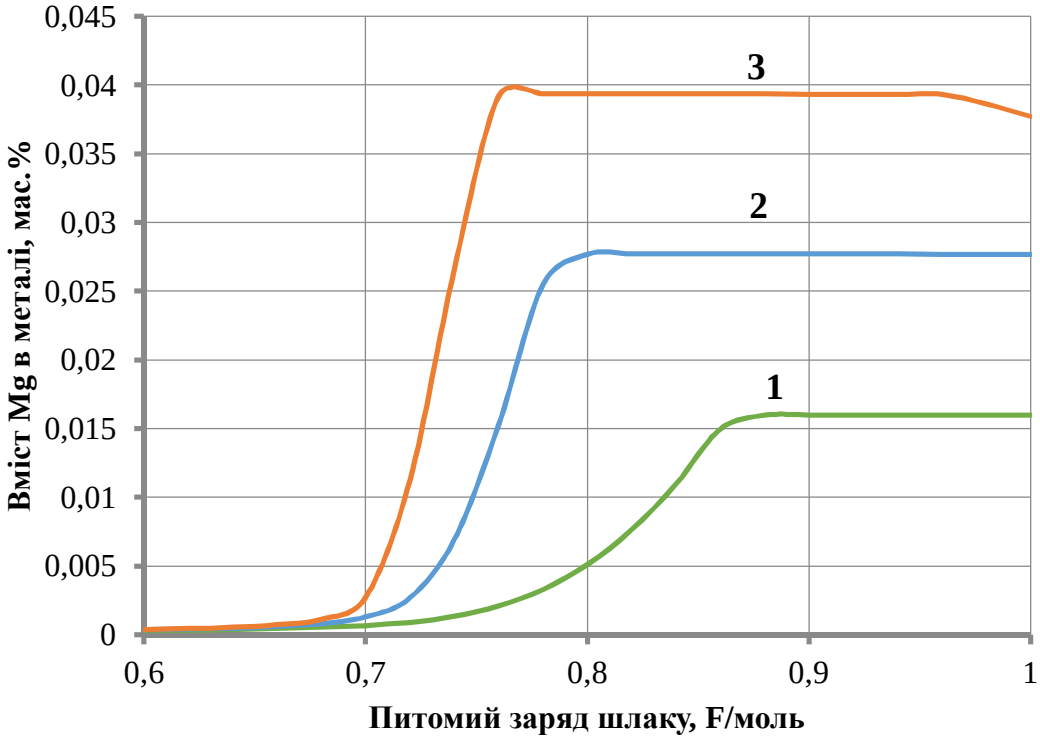
б) Ca


1
0,98
0,96
0,94
0,92
0,9
0,88
0,86
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
3
2
1
Вміст Mn в металі, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль

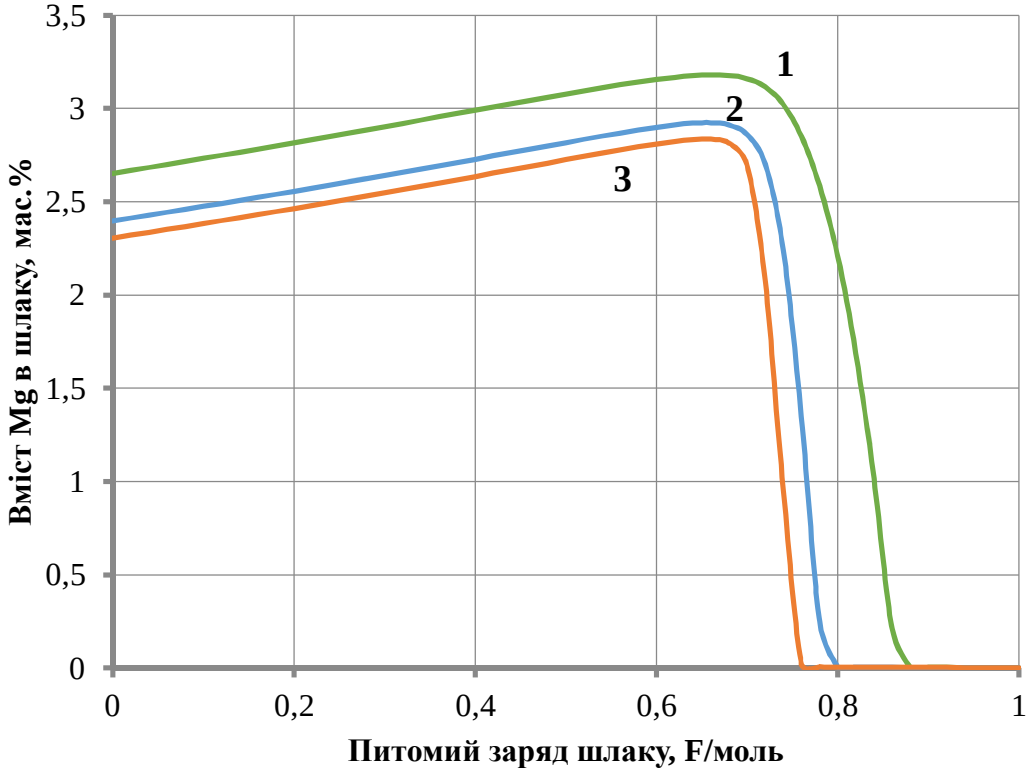
в) Mn


4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
3
2
1
3
2
1
Вміст Mn в шлаку, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль

г) Mn

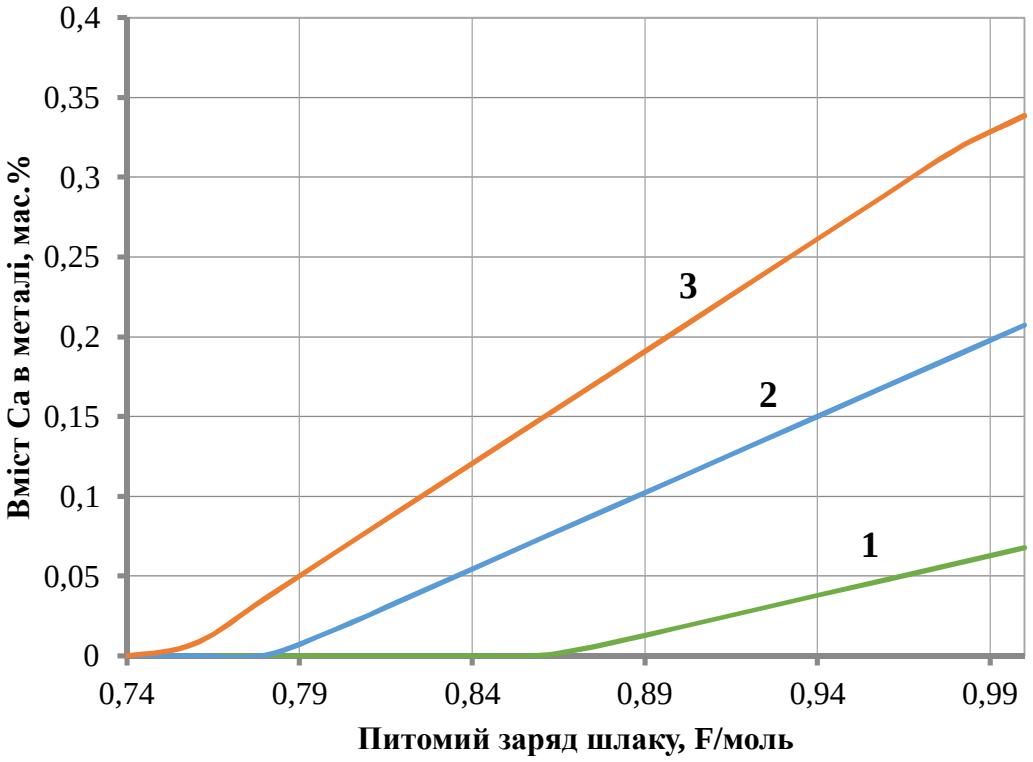


д) Mg

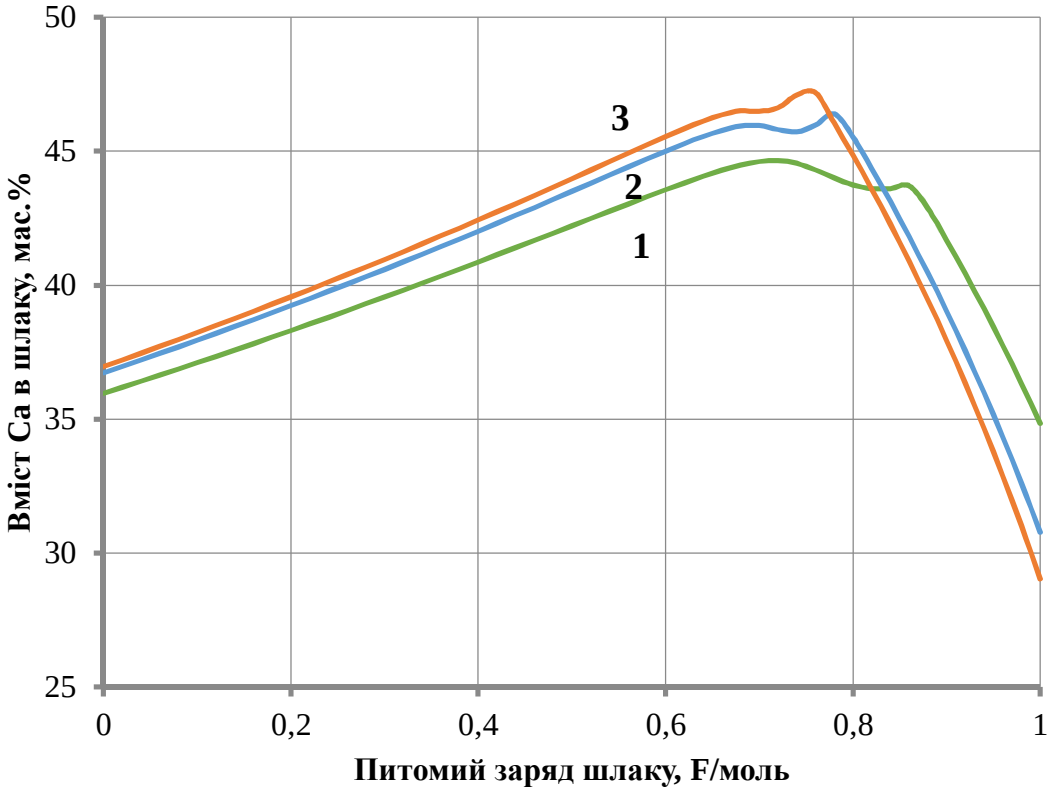


е) Mg

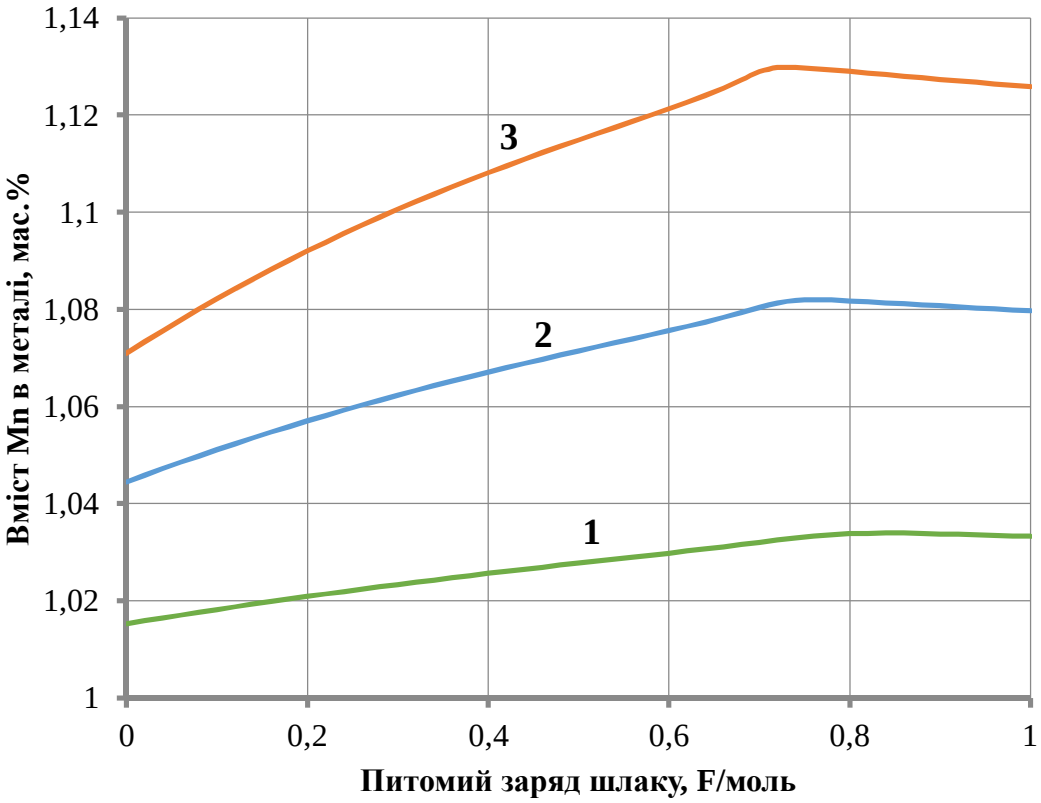
Рис. 2.9 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в металі (а, в, г) та шлаку (б, г, е) для сталі 17ГС: Ca (а, б), Mn (в, г), Mg (д, е)


0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Вміст Ca в металі, мас.%
3
2
1
0,74
0,79
0,84
0,89
0,94
0,99
Питомий заряд шлаку, F/моль

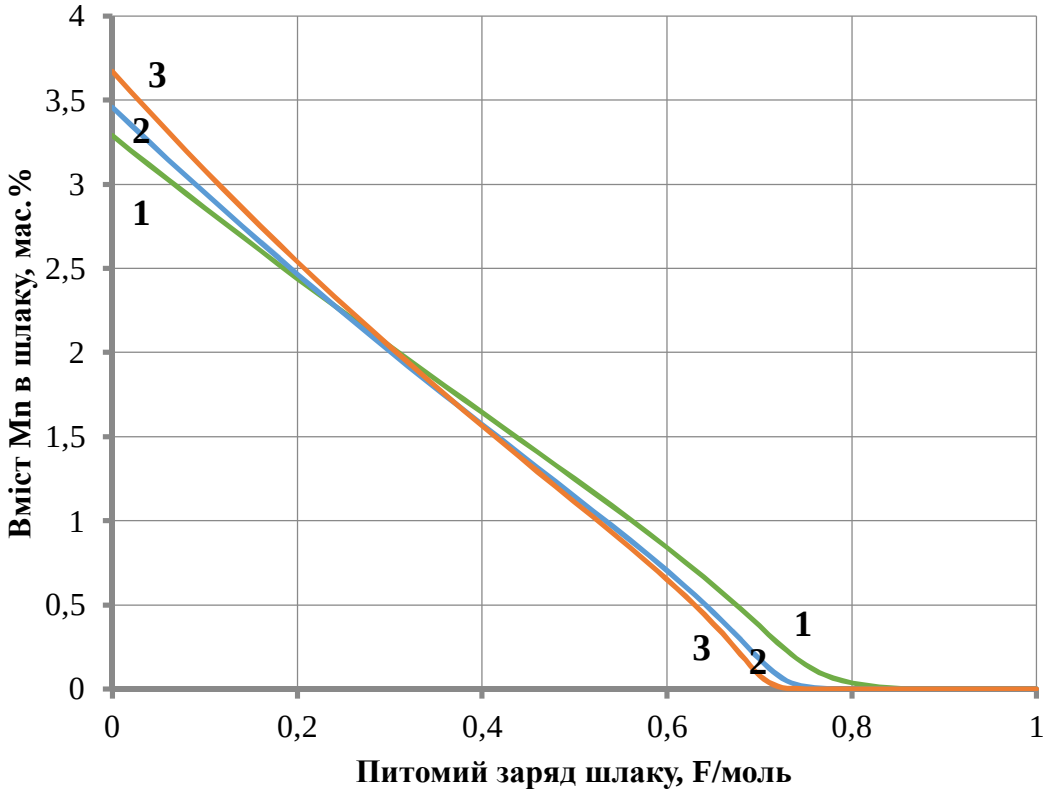
а) Ca


50
45
40
35
30
25
Вміст Ca в шлаку, мас.%
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

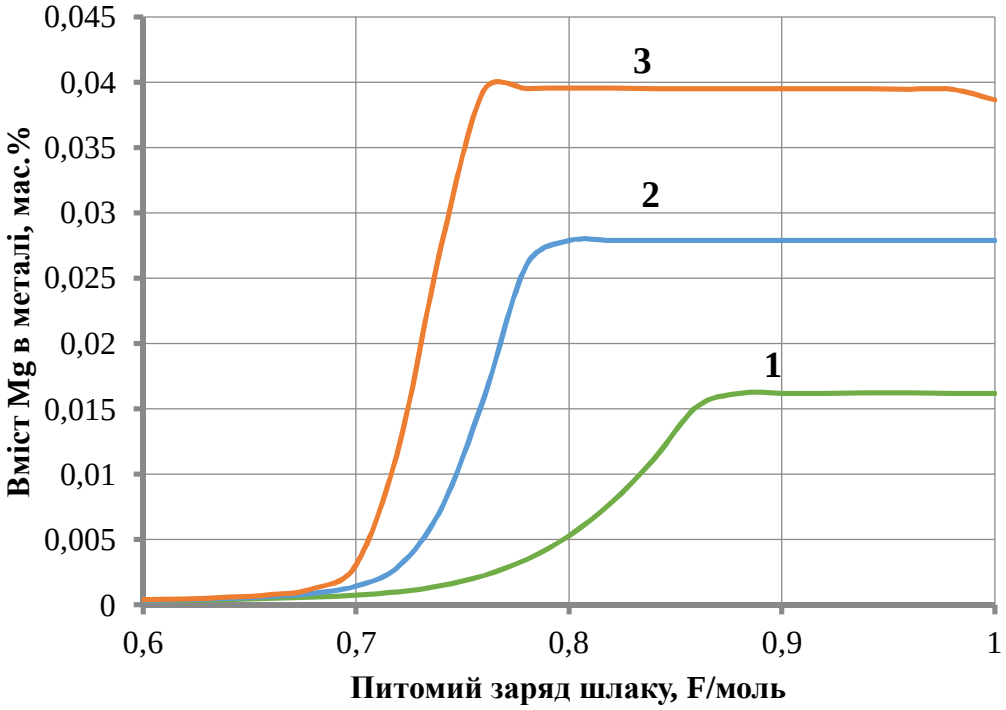
б) Ca


1,14
1,12
1,1
1,08
1,06
1,04
1,02
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Вміст Mn в металі, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

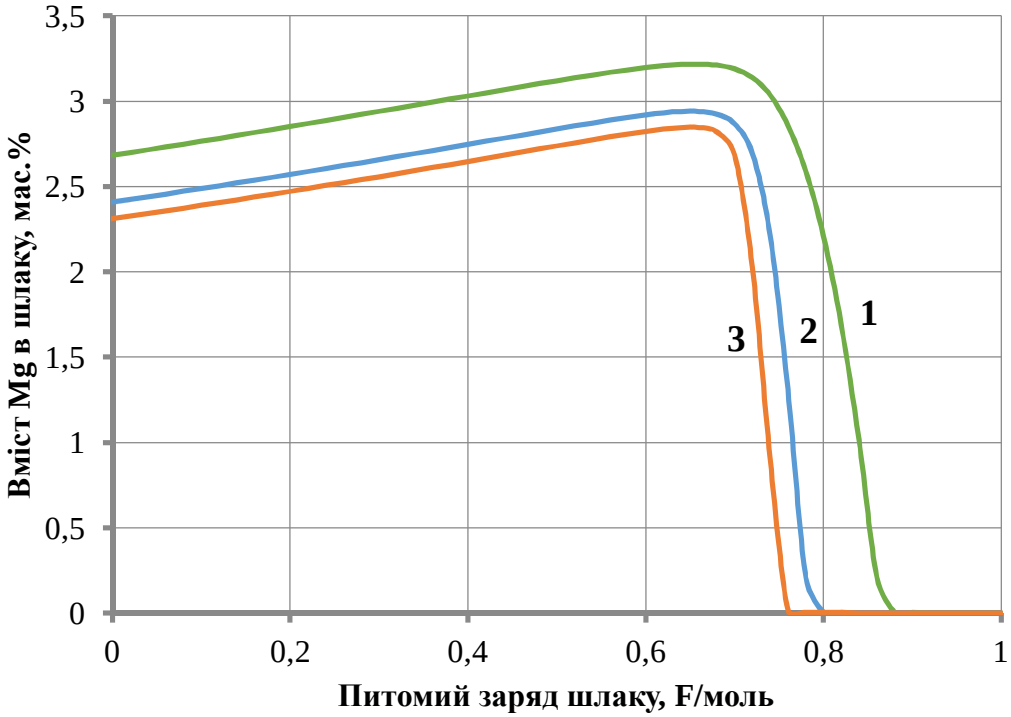
в) Mn


4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Вміст Mn в шлаку, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1
1
3
2

г) Mn

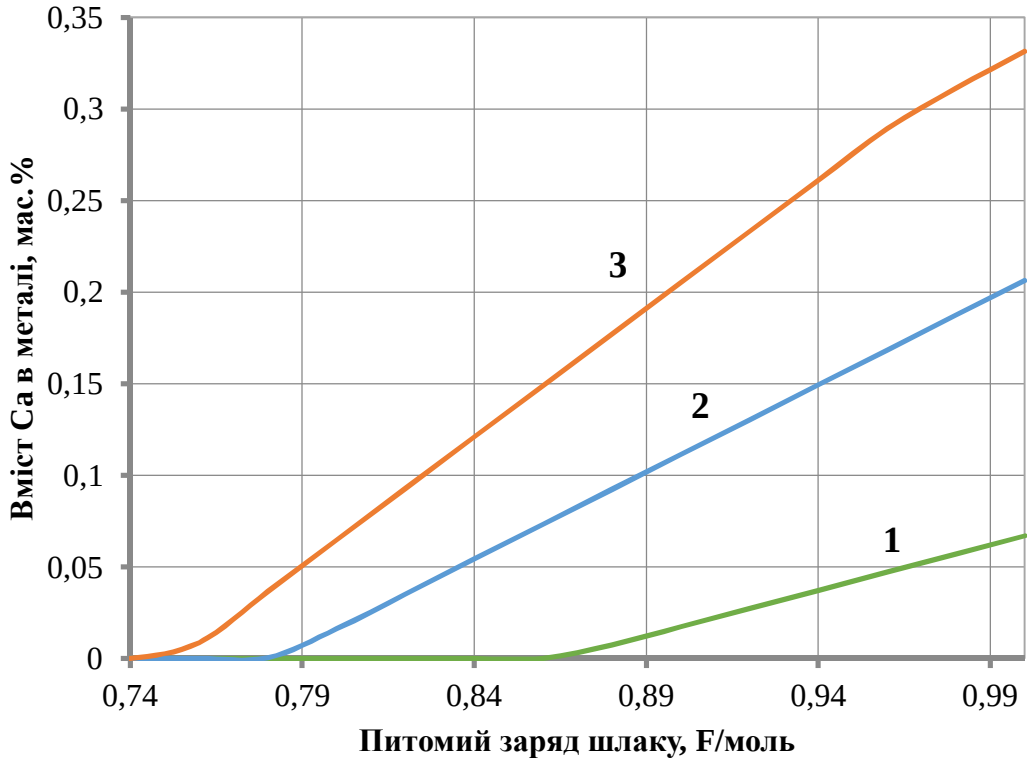


д) Mg

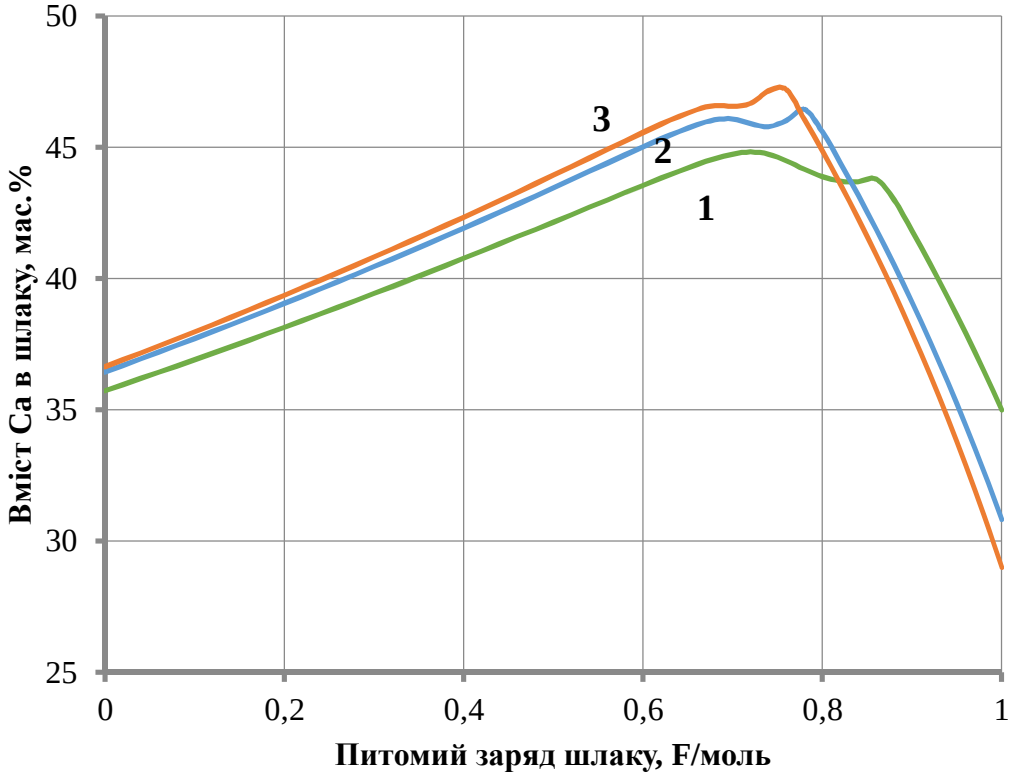


е) Mg

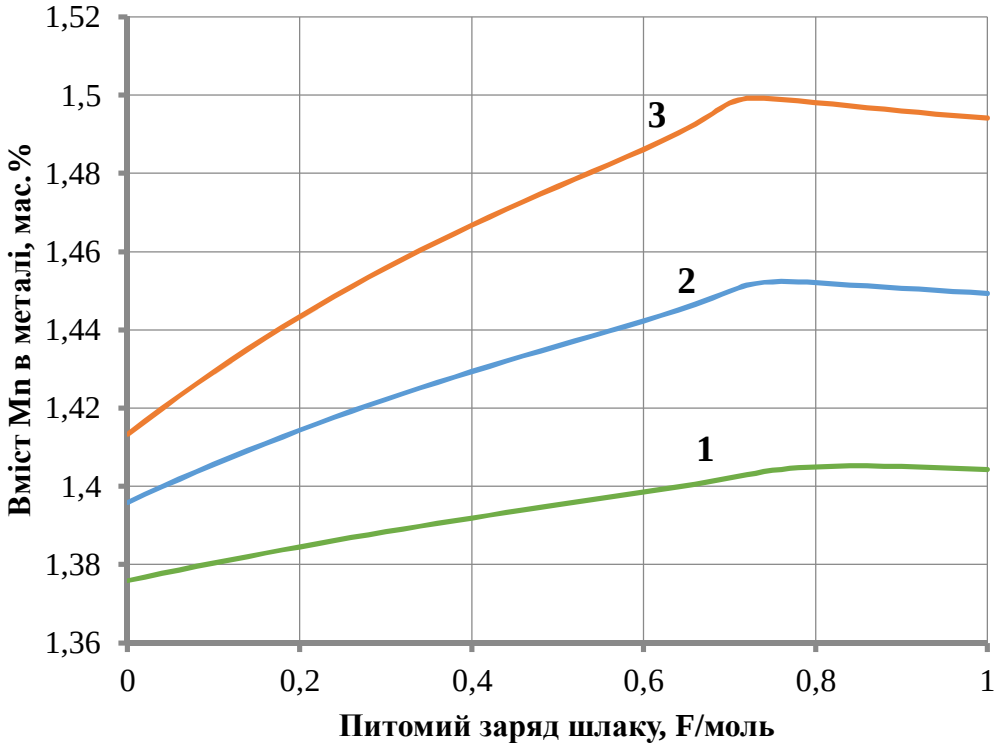
Рис. 2.10 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в металі (а, в, г) та шлаку (б, г, е) для сталі 20ГС: Ca (а, б), Mn (в, г), Mg (д, е)


0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Вміст Ca в металі, мас.%
3
2
1
0,74
0,79
0,84
0,89
0,94
0,99
Питомий заряд шлаку, F/моль

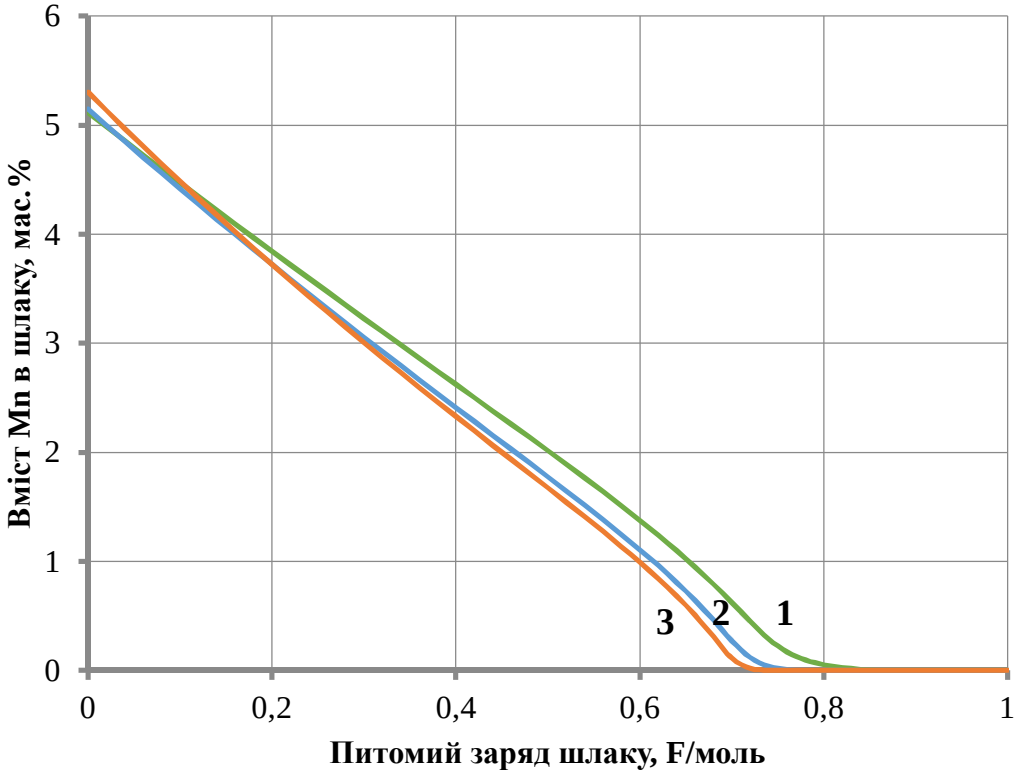
а) Ca


50
45
40
35
30
25
Вміст Ca в шлаку, мас.%
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

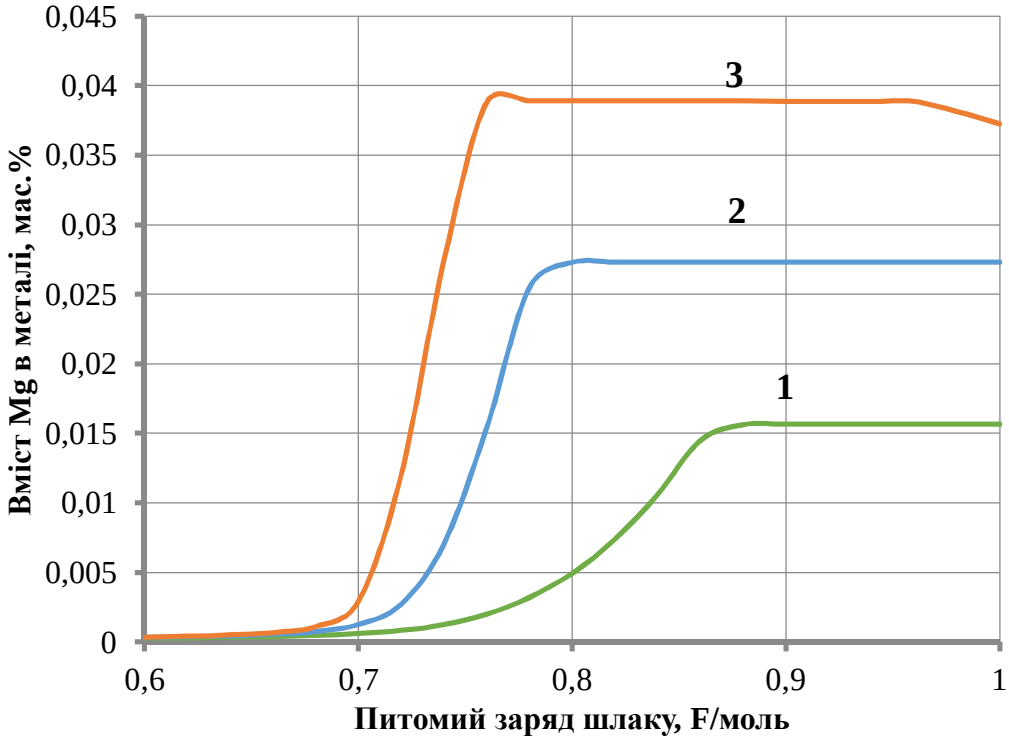
б) Ca


1,52
1,5
1,48
1,46
1,44
1,42
1,4
1,38
1,36
Вміст Mn в металі, мас.%
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

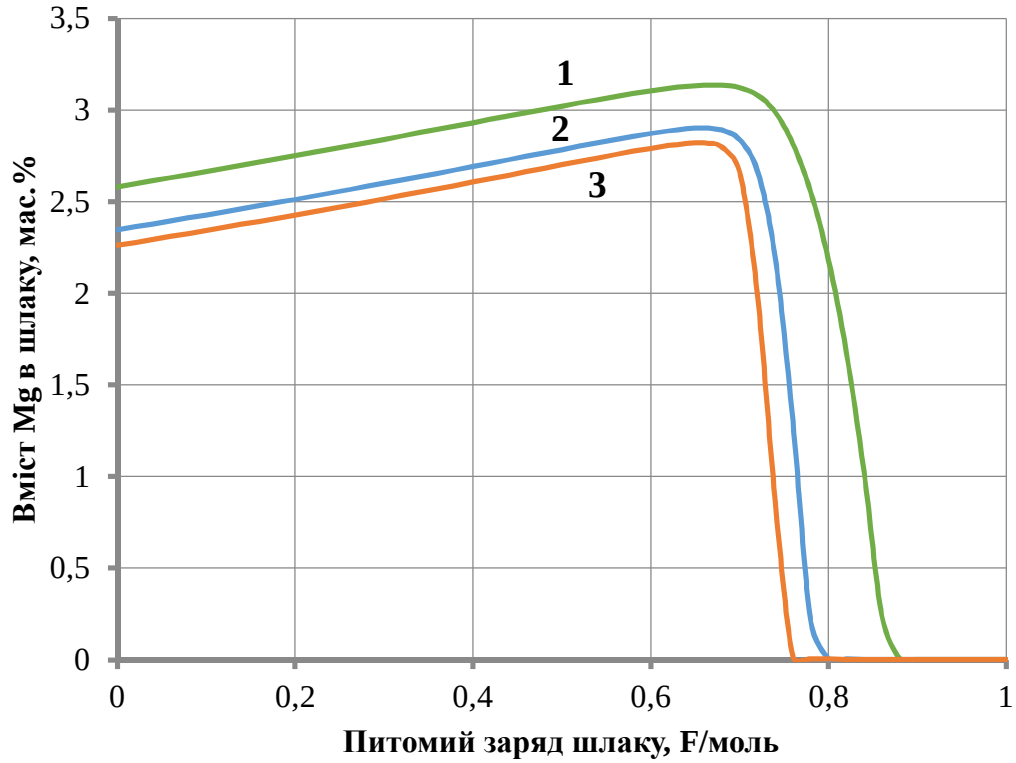
в) Mn


6
5
4
3
2
1
0
Вміст Mn в шлаку, мас.%
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

г) Mn

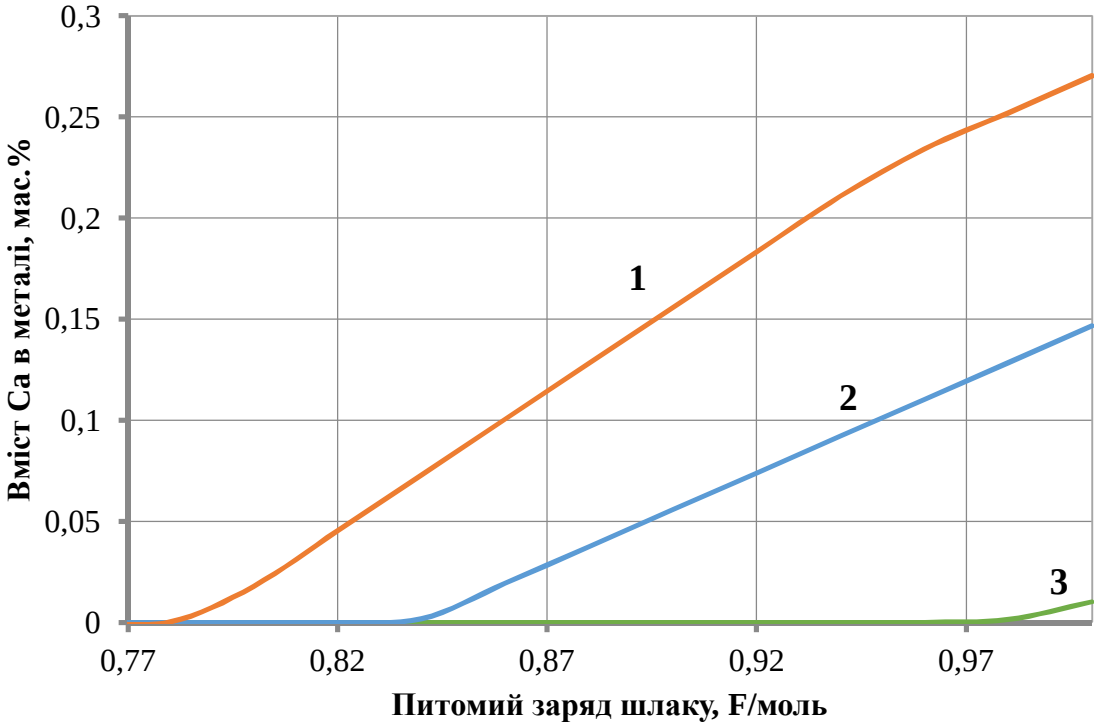


д) Mg

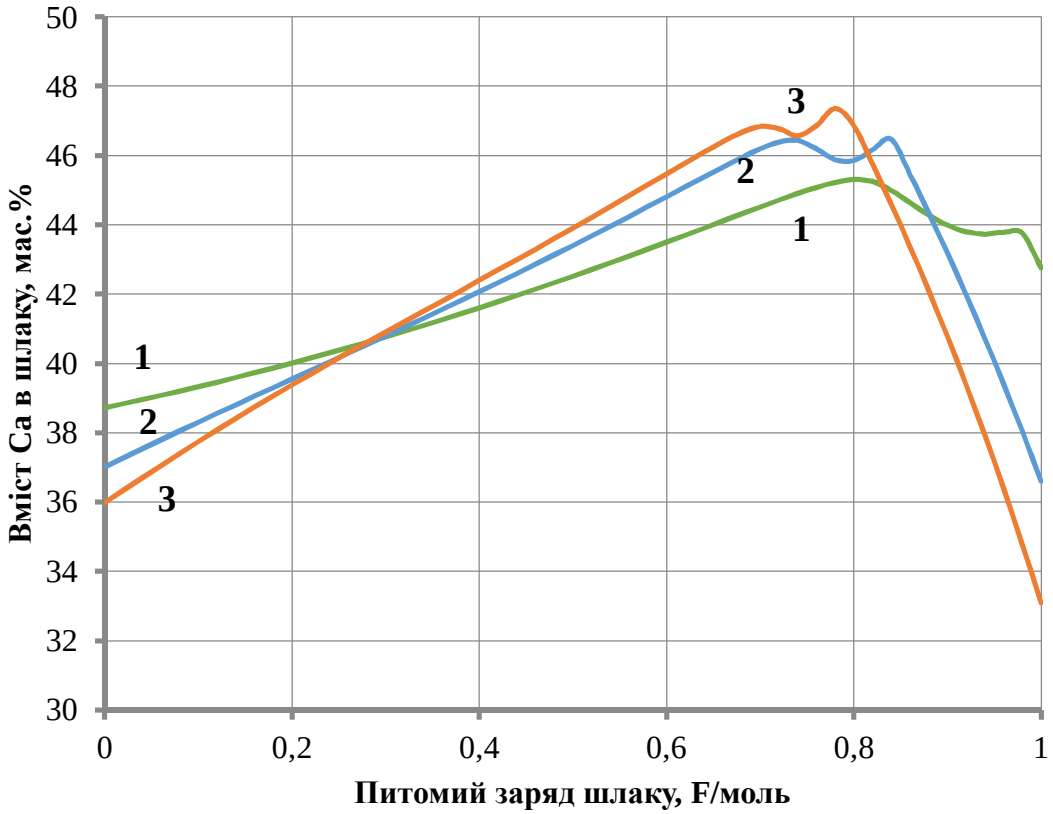


е) Mg

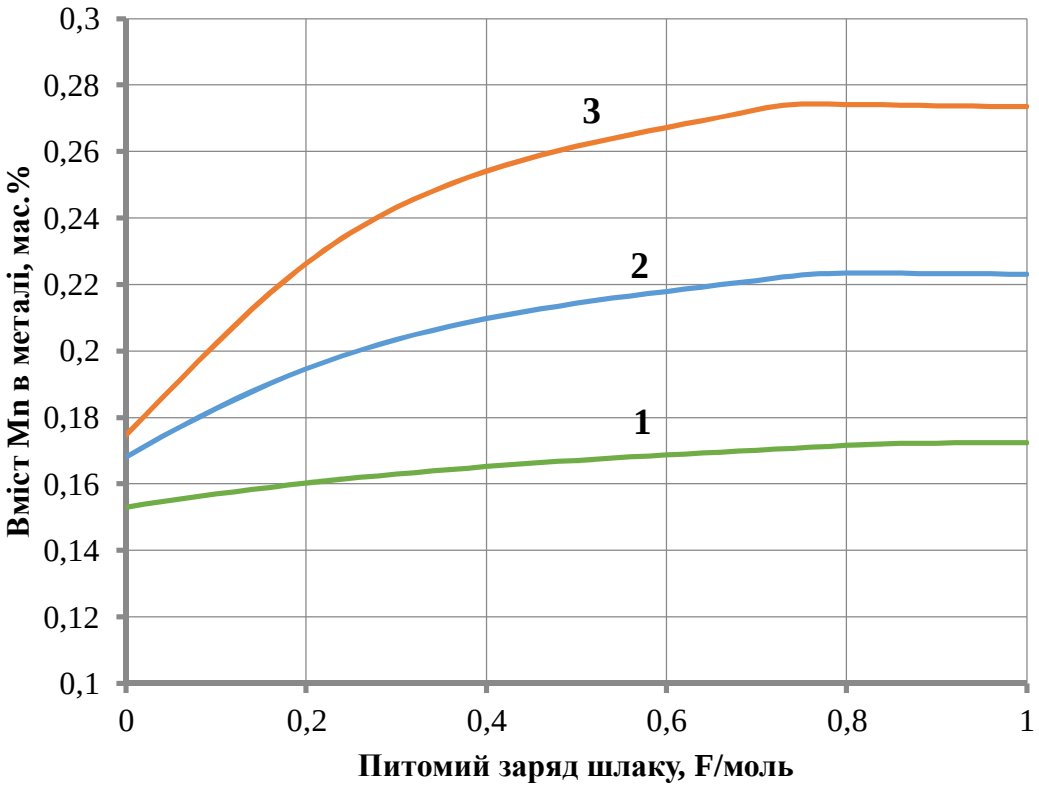
Рис. 2.11 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в металі (а, в, г) та шлаку (б, г, е) для сталі 10Г2С1: Ca (а, б), Mn (в, г), Mg (д, е)


0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
Вміст Ca в металі, мас.%
1
2
3
0,77
0,82
0,87
0,92
0,97
Питомий заряд шлаку, F/моль

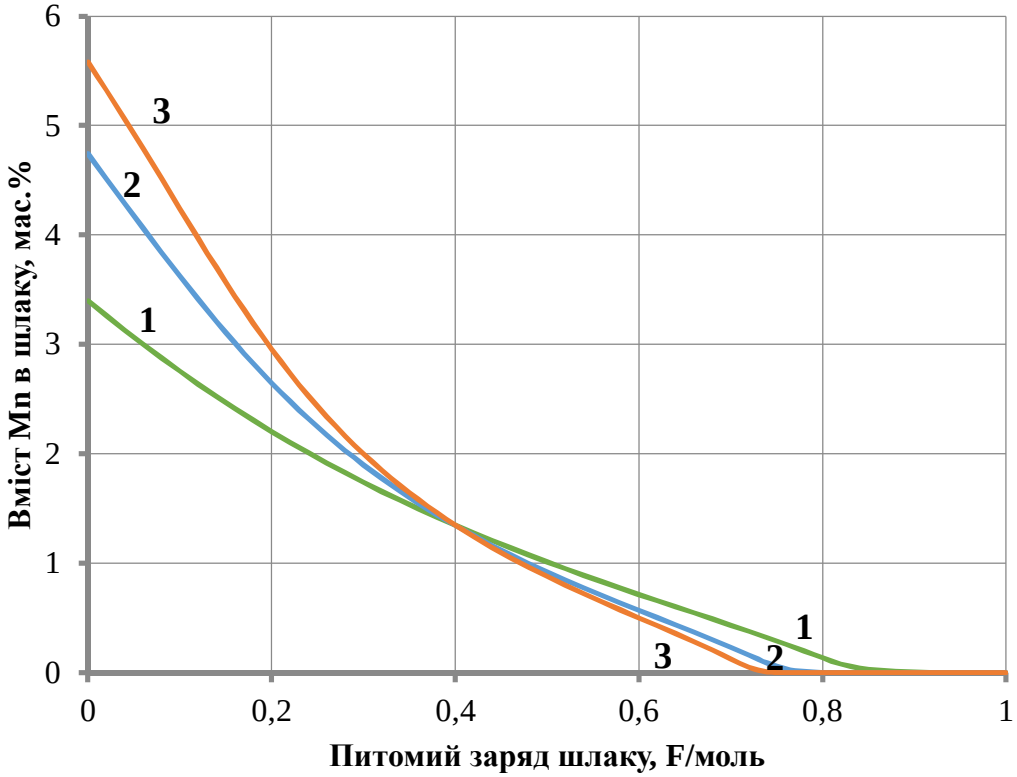
а) Ca


50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
Вміст Ca в шлаку, мас.%
1
2
3
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

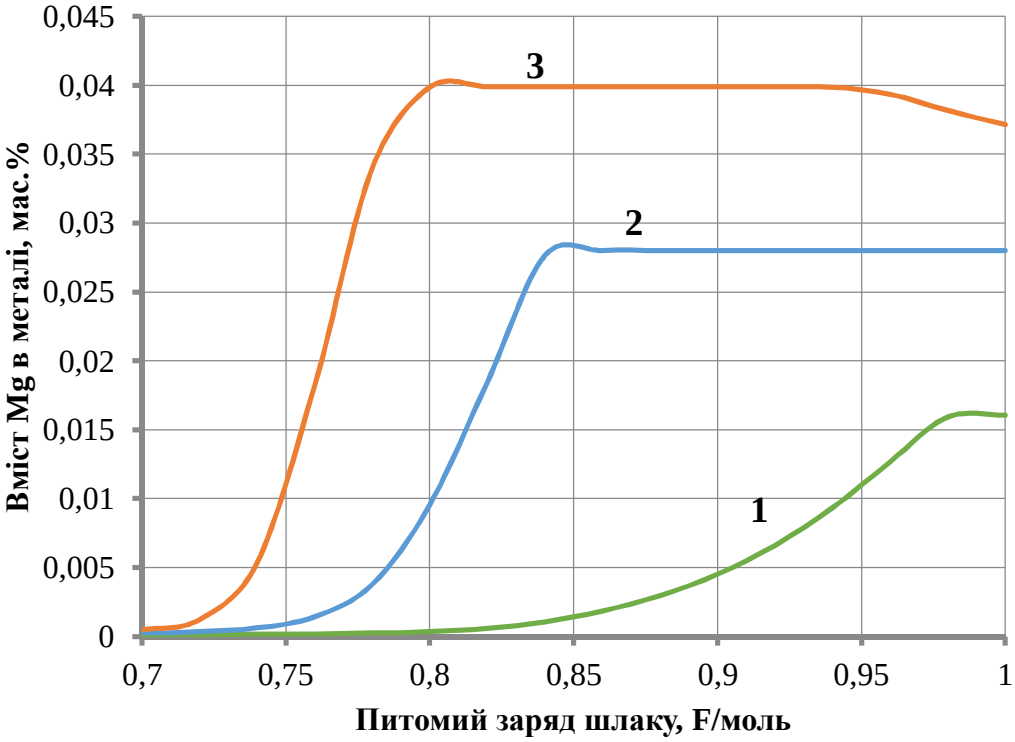
б) Ca


0,3
0,28
0,26
0,24
0,22
0,2
0,18
0,16
0,14
0,12
0,1
Вміст Mn в металі, мас.%
3
2
1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

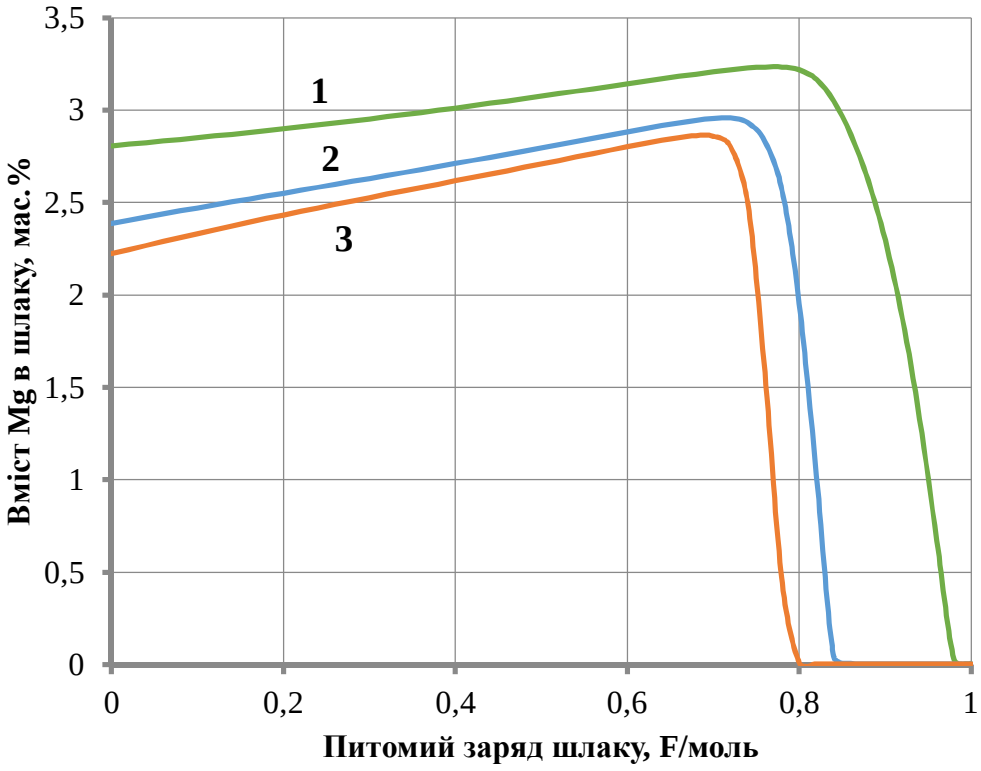
в) Mn


6
5
4
3
2
1
0
Вміст Mn в шлаку, мас.%
3
2
1
1
2
3
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

г) Mn

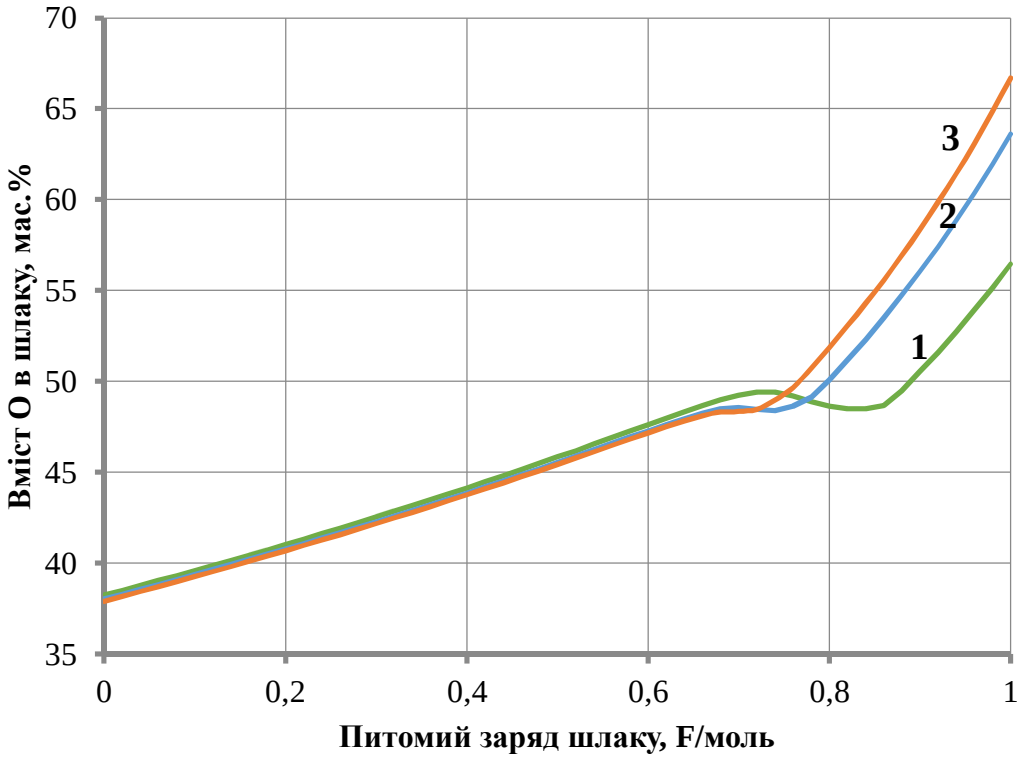


д) Mg

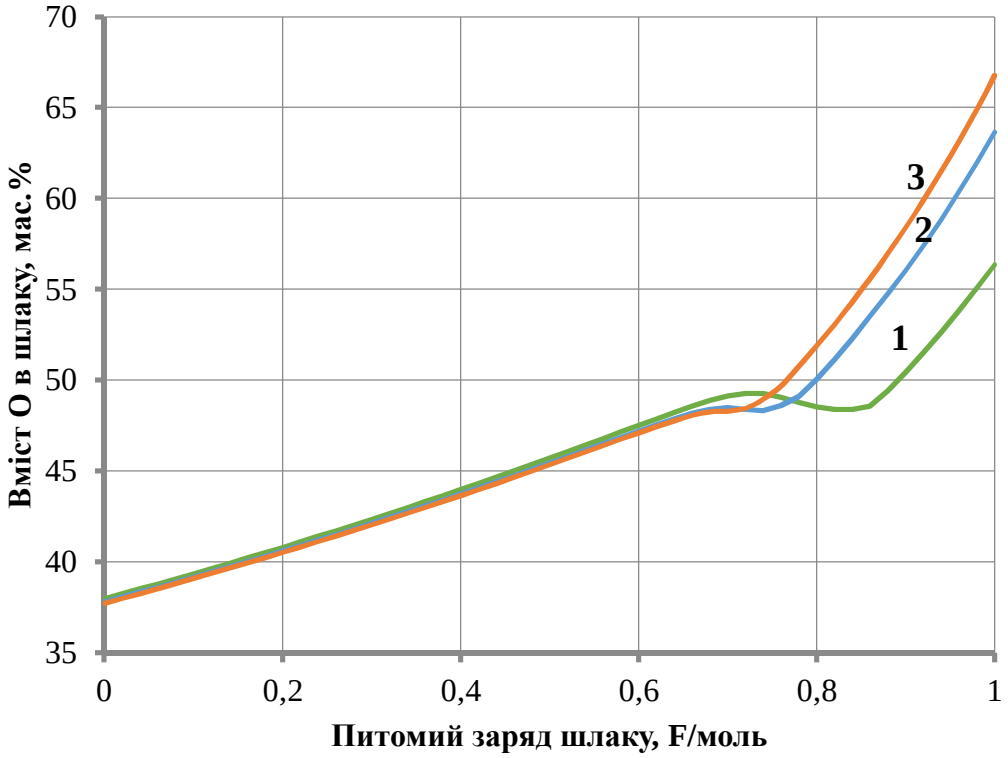


е) Mg

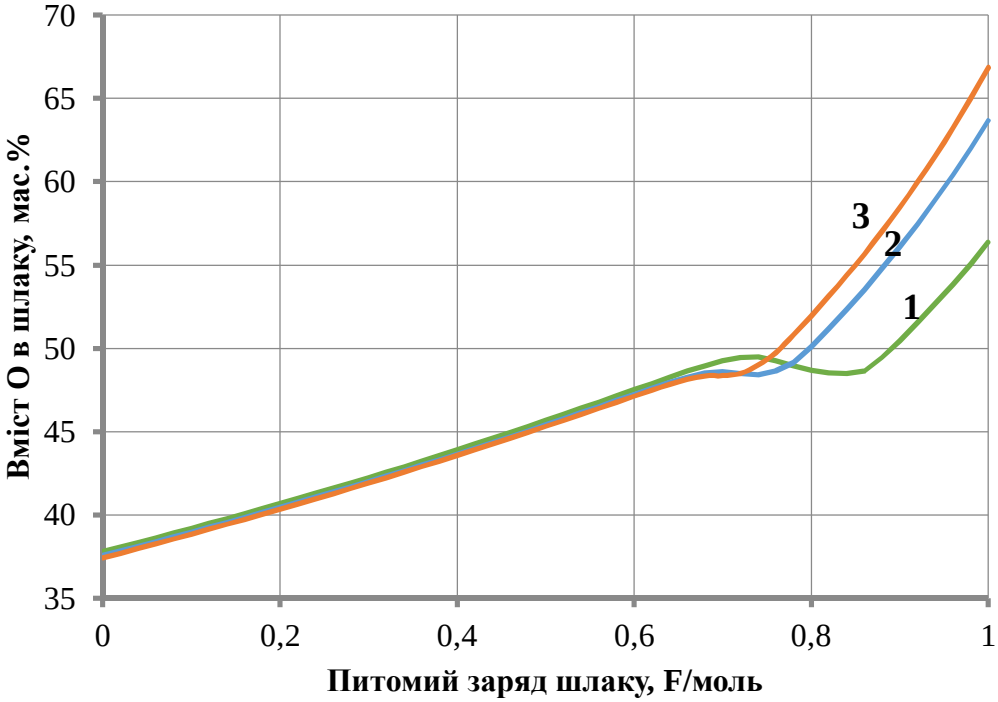
Рис. 2.12 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст елементів в металі (а, в, г) та шлаку (б, г, е) для напівродукту: Ca (а, б), Mn (в, г), Mg (д, е)


70
65
60
55
50
45
40
35
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Вміст О в шлаку, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

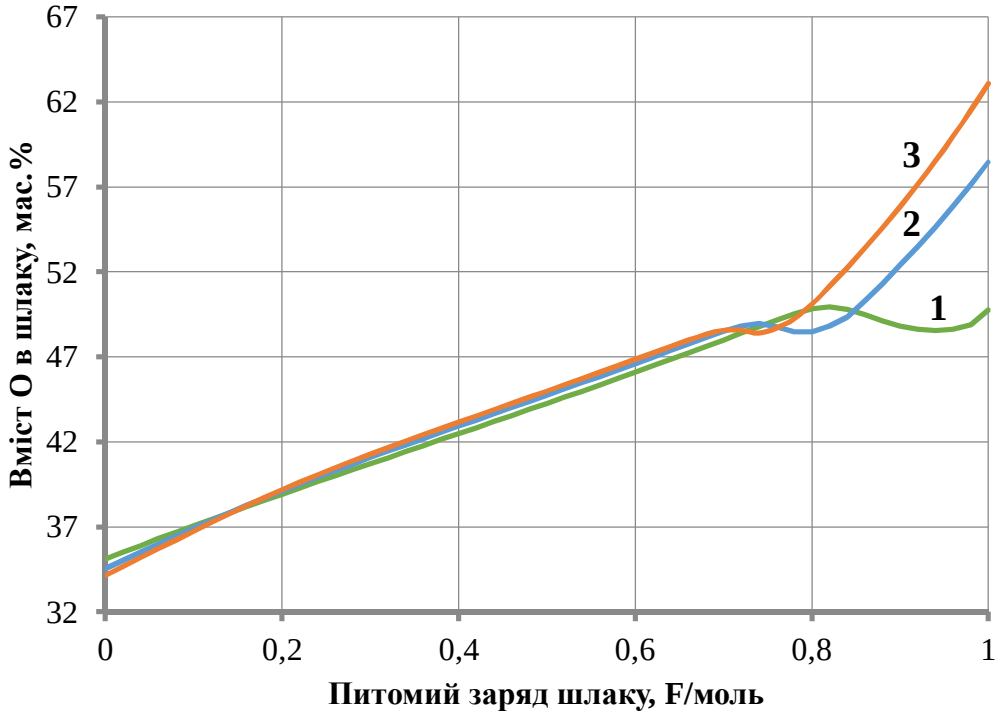
а)


70
65
60
55
50
45
40
35
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Вміст О в шлаку, мас.%
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

б)



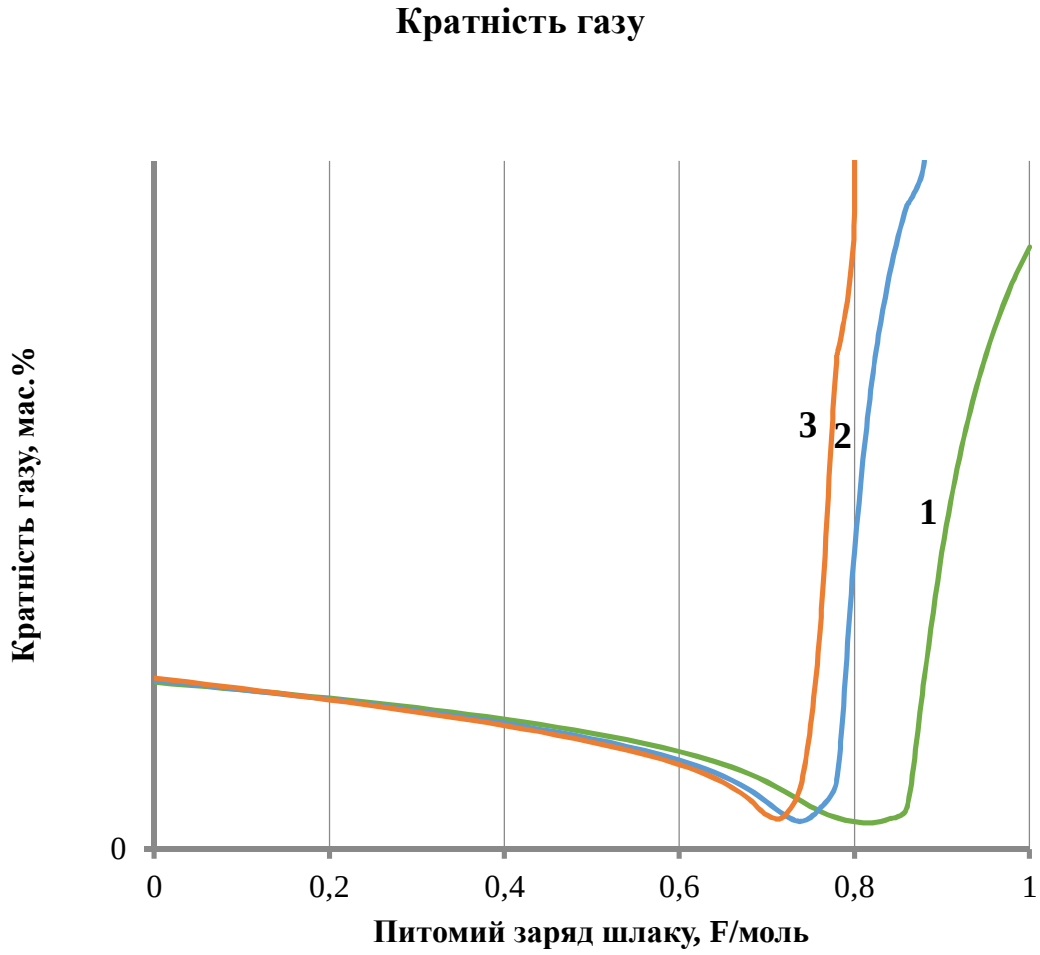
в)



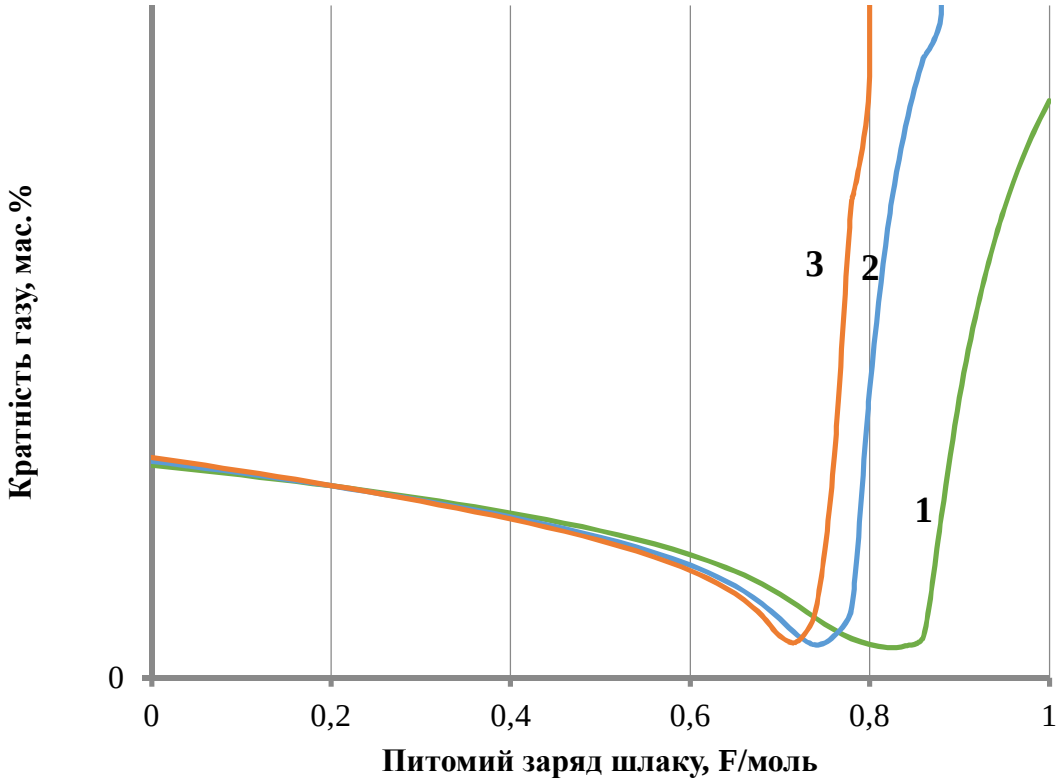
г)

Рис. 2.13 – Вплив питомого заряду шлаку на вміст кисню в шлаку для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

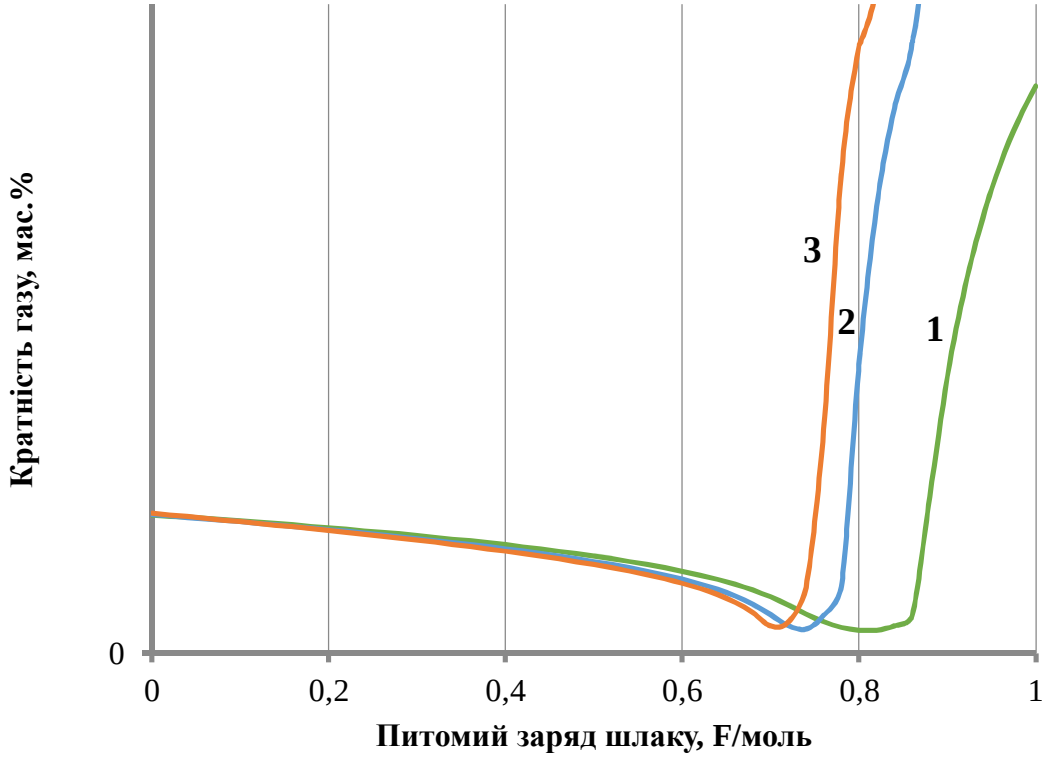
На рис 2.9 – 2.13 можна побачити, що кількість лужноземельних металів (Ca, Mg) та Mn в металі зростає при збільшенні питомого заряду та підвищенні тиску до 200 кПа (атм), а маса шлаку зменшується. Коли питомий заряд досягає позначки 0,8 F/моль, практично увесь Mn, Mg та Ca – відновлюється, разом з цим відбувається відносний ріст CaO в шлаку, якщо по Mn ми досягаємо практично повного відновлення, то по кальцію залишається резерв який можна відновити при збільшенні заряду (але технічно це дуже складно реалізувати).



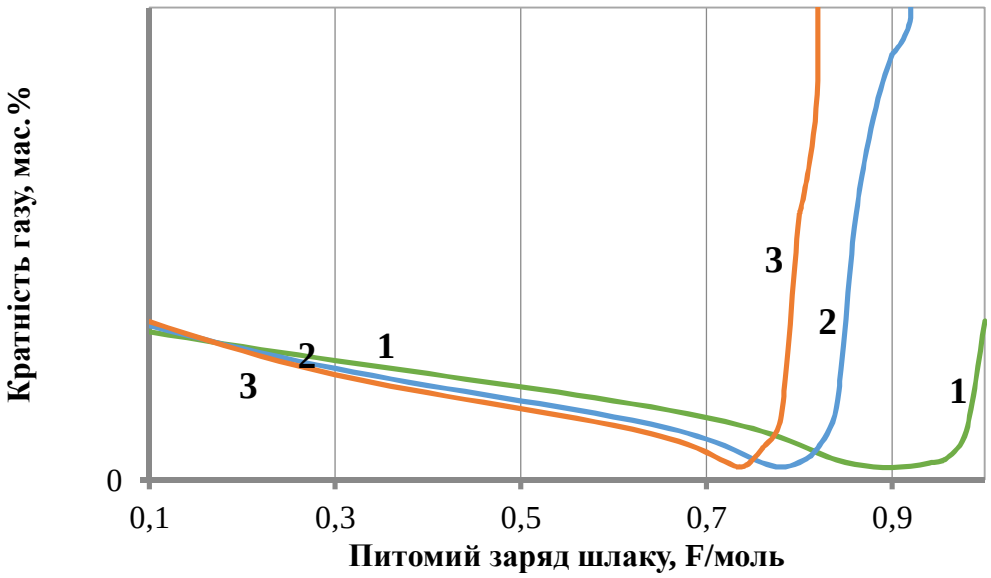
а)


Кратність газу, мас.%
3
2
1
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

б)


Кратність газу, мас.%
3
2
1
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль

в)

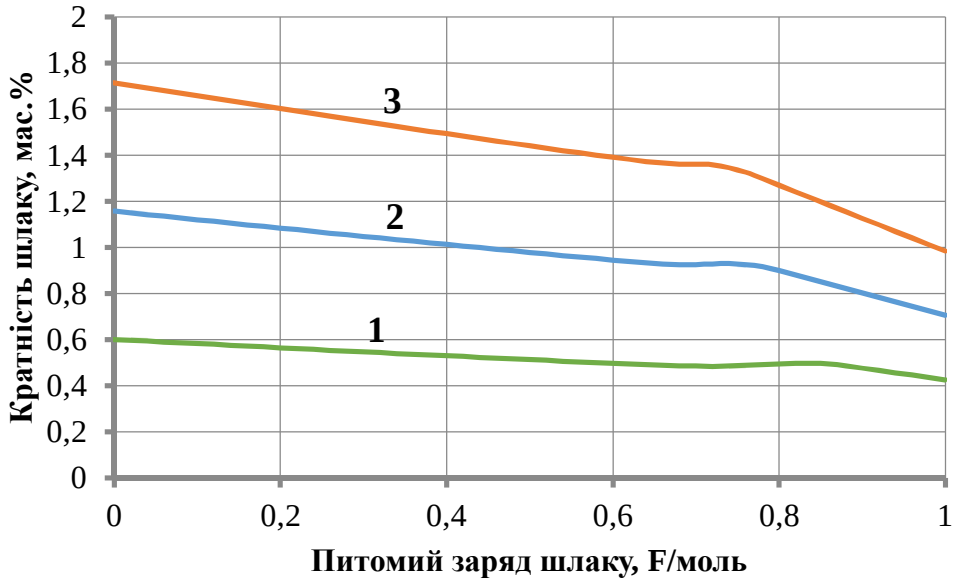


г)

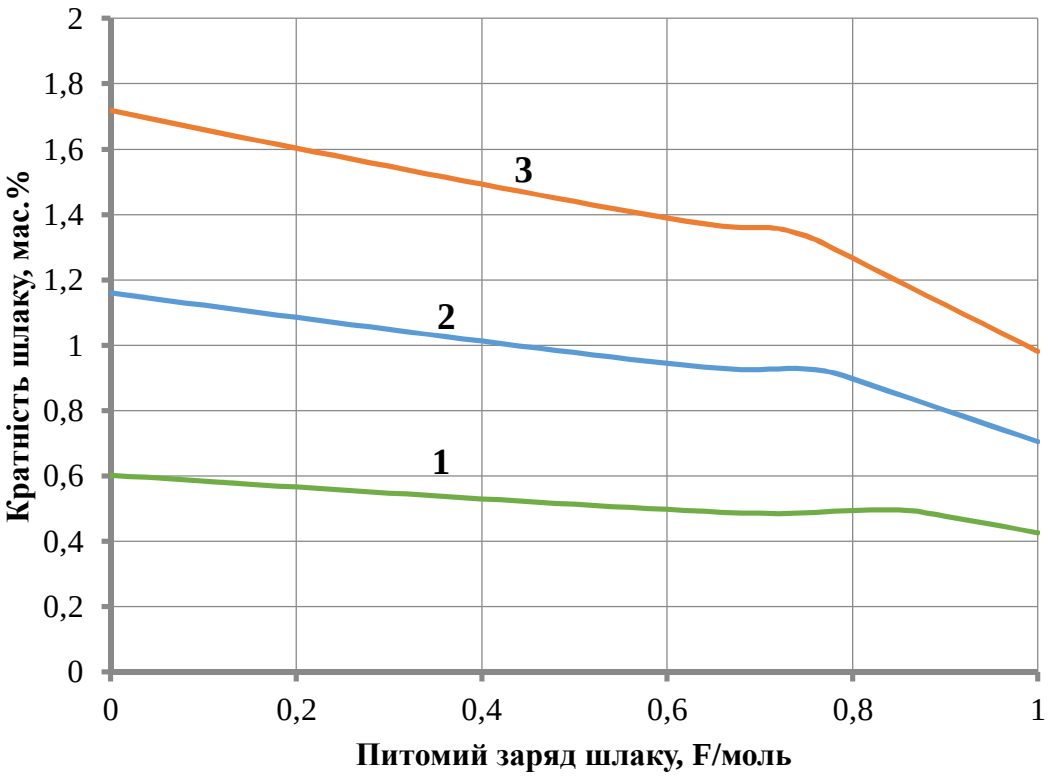
Рис. 2.14 – Вплив питомого заряду шлаку на кратність газу для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

На рис. 2.14 можна побачити залежність кратності газу від питомого заряду шлаку при зовнішньому тиску 2 атм. При збільшенні заряду кратність газу збільшується.

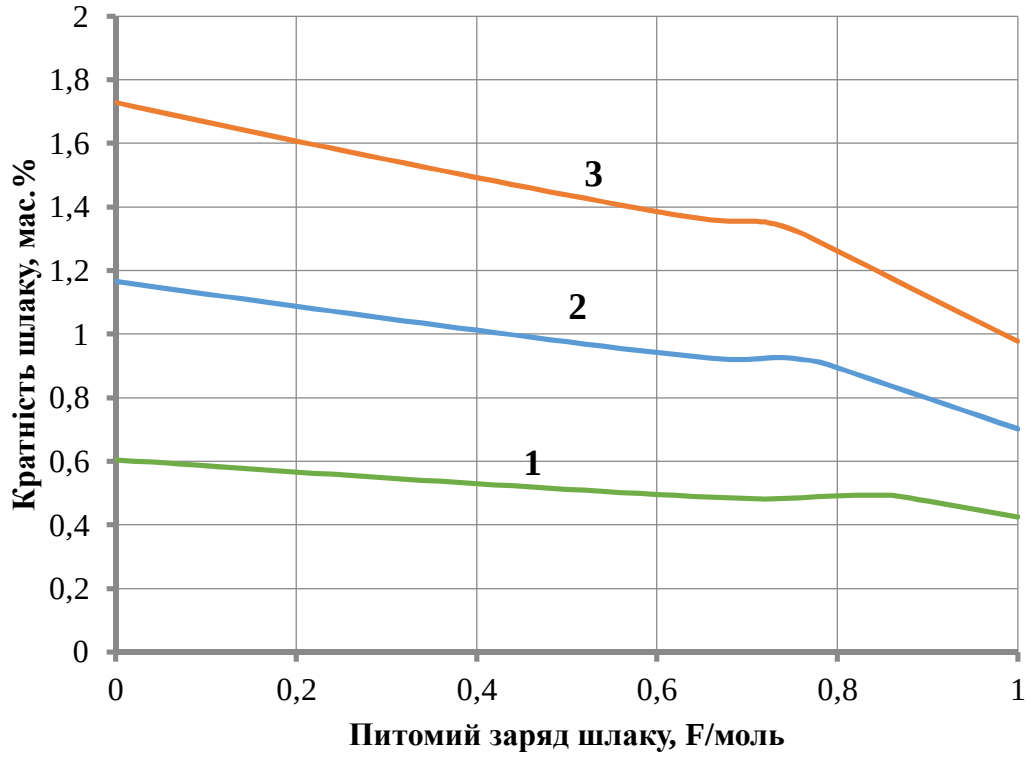
Кратність шлаку



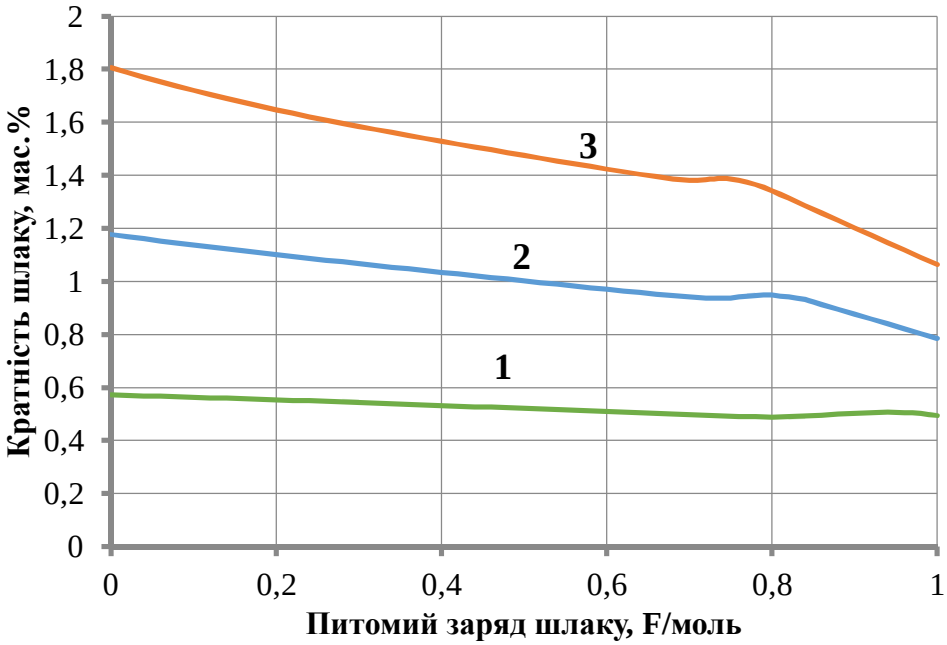
а)


Кратність шлаку, мас.%
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

б)


Кратність шлаку, мас.%
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Питомий заряд шлаку, F/моль
3
2
1

в)

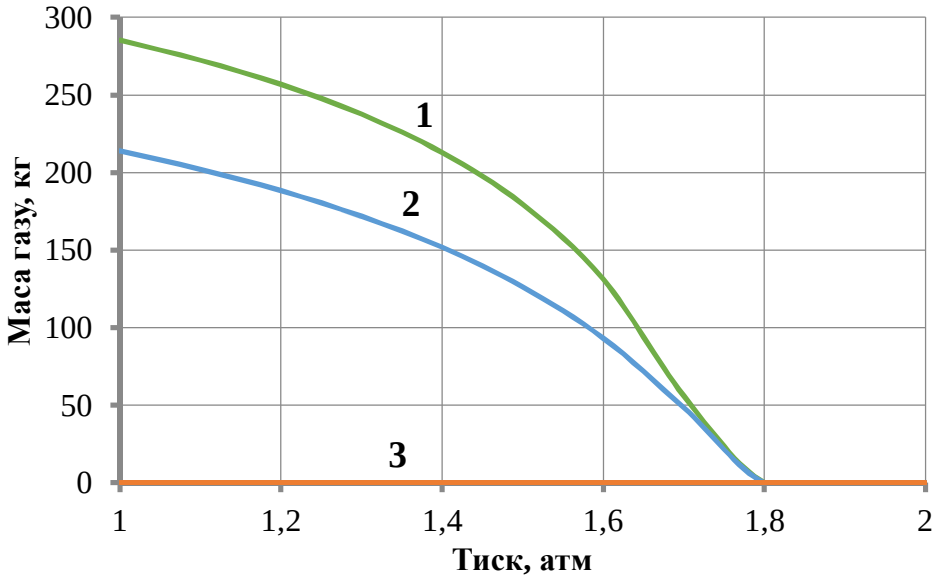


г)

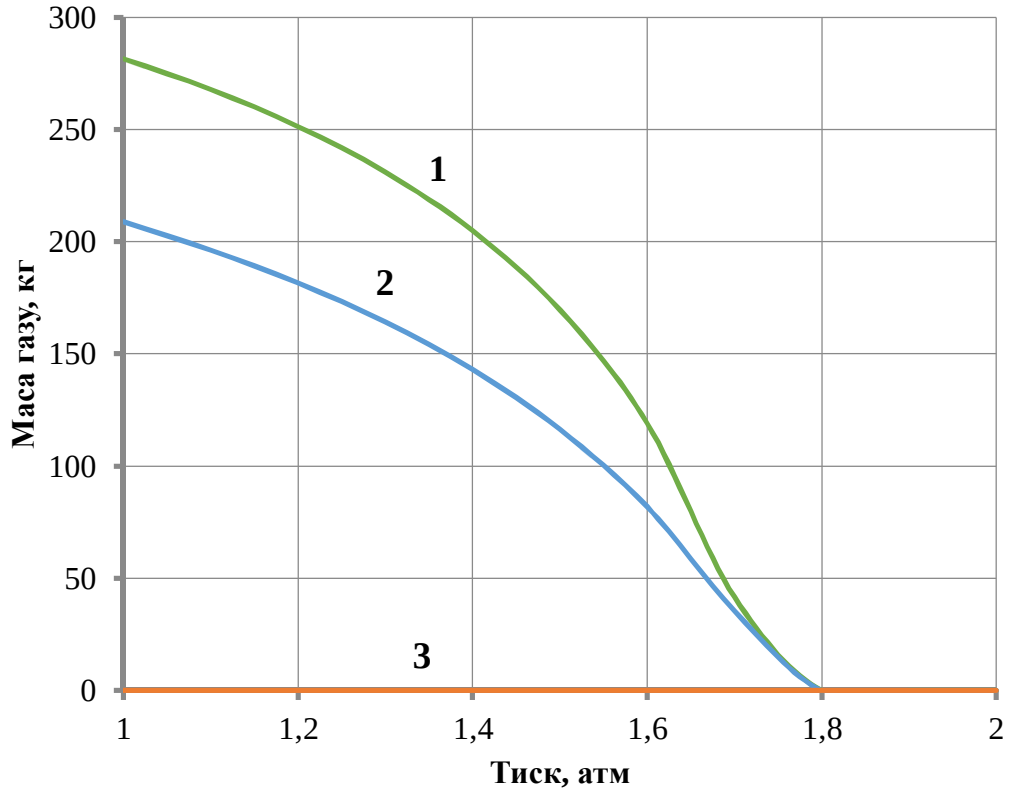
Рис. 2.15 – Вплив питомого заряду шлаку на кратність шлаку для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

На рис. 2.15 можна побачити залежність кратності шлаку від питомого заряду. При збільшенні заряду кратність шлаку зменшується.

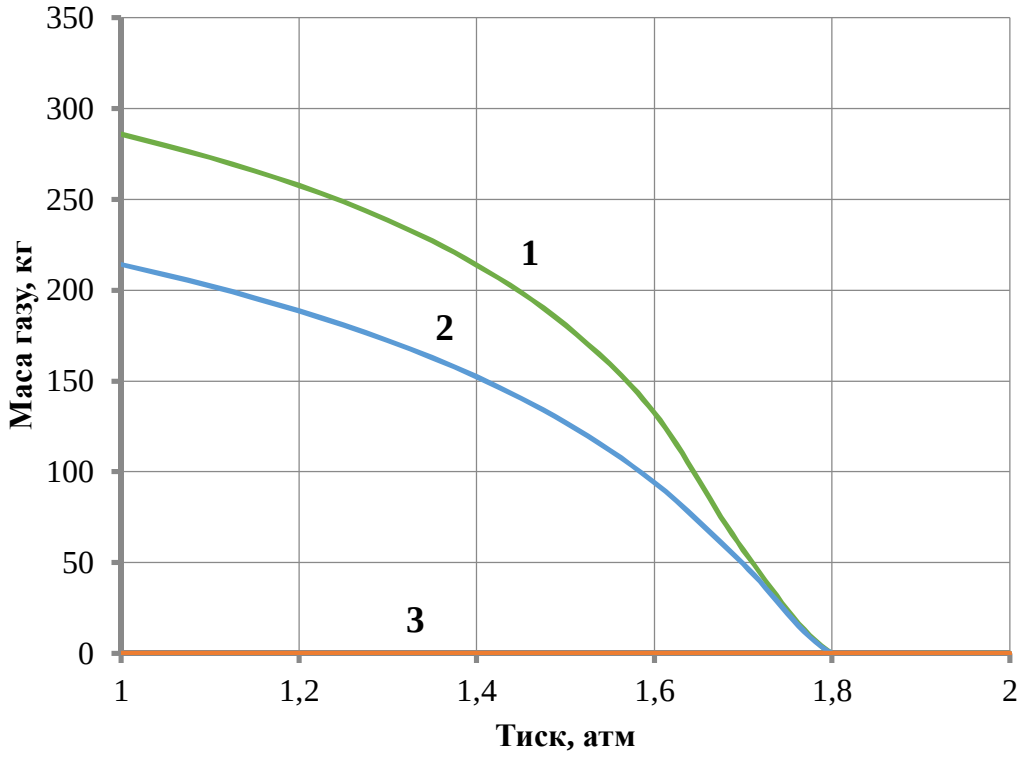
Залежність маси газу від зовнішнього тиску



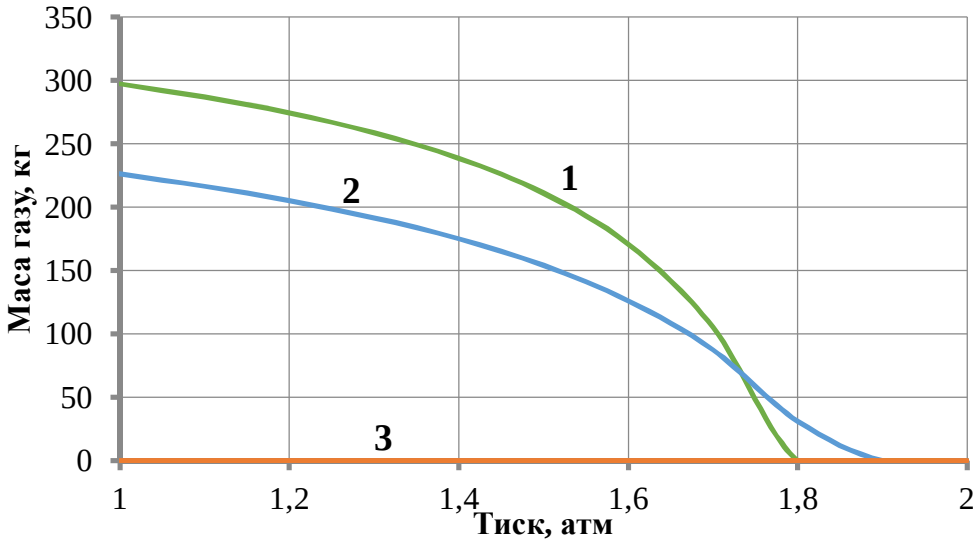
а)


300
250
200
150
100
50
0
Маса газу, кг
1
2
3
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
Тиск, атм

б)


350
300
250
200
150
100
50
0
Маса газу, кг
1
2
3
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2
Тиск, атм

в)

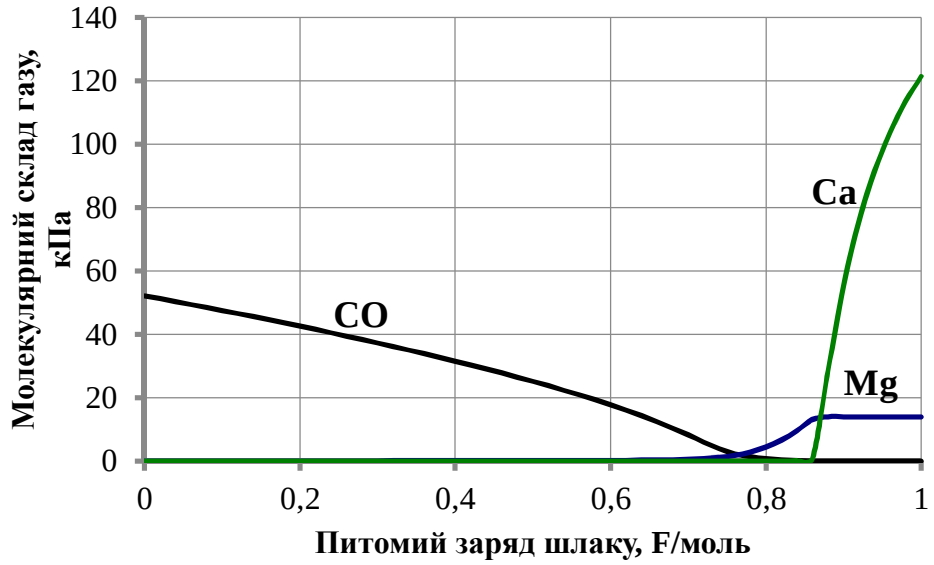


г)

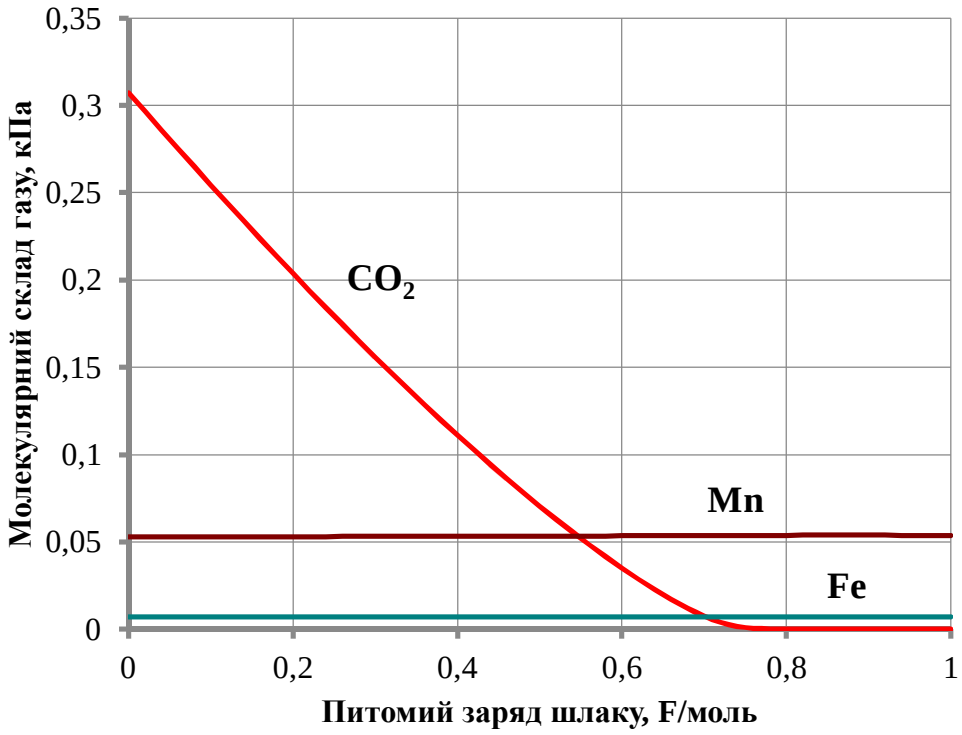
Рис. 2.16 – Вплив зміни зовнішнього тиску на масу газу (при прикладенні заряду 0,7 F/моль) для сталей: 17ГС (а), 20ГС (б), 10Г2С1 (в), напівпродукту (г)

На рис. 2.16 можна побачити залежність маси газу від атмосферного тиску (при заряді шлаку 0,7 F/моль). При збільшенні тиску, маса газу зменшується.

Молекулярний склад газу

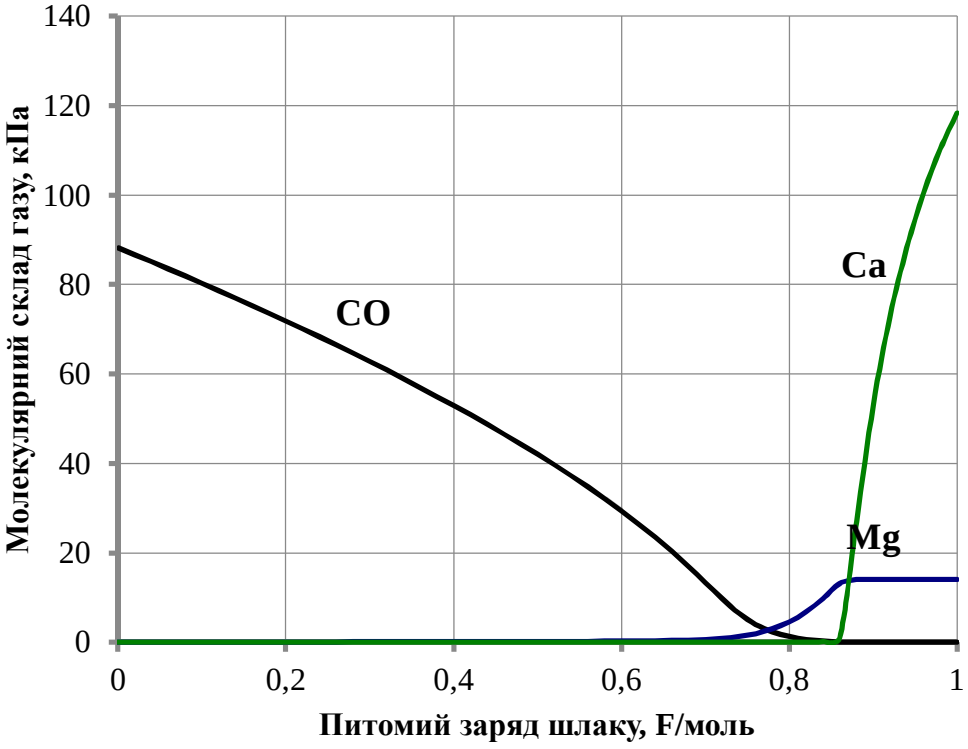


а)

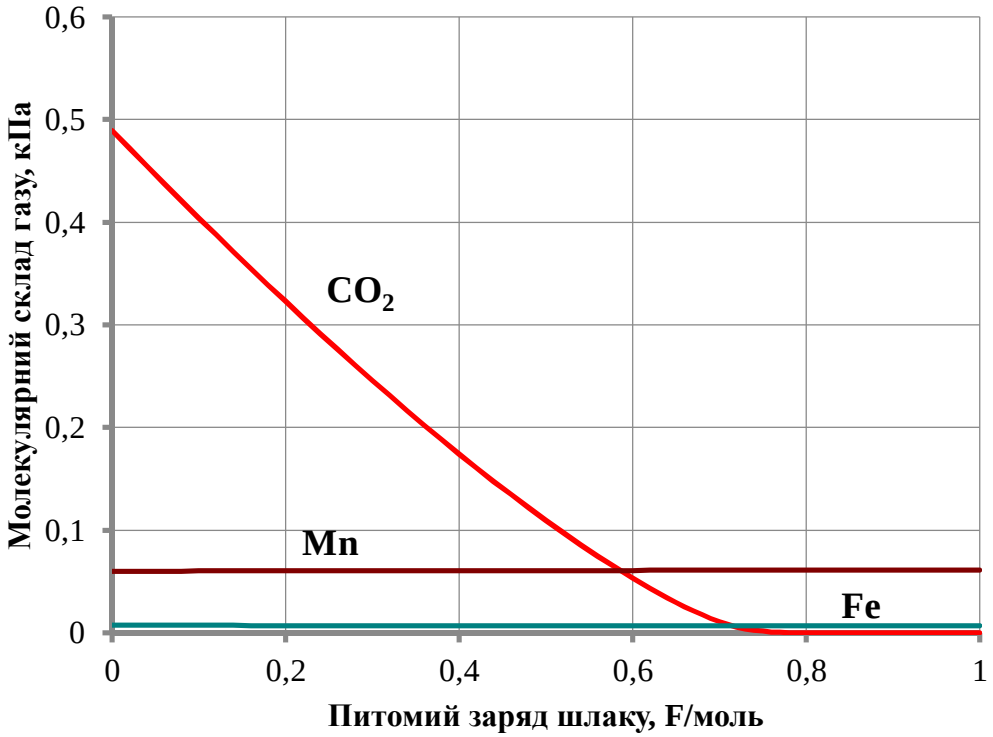


б)

Рис. 2.17 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 12ГС (для однієї тонни шлаку)

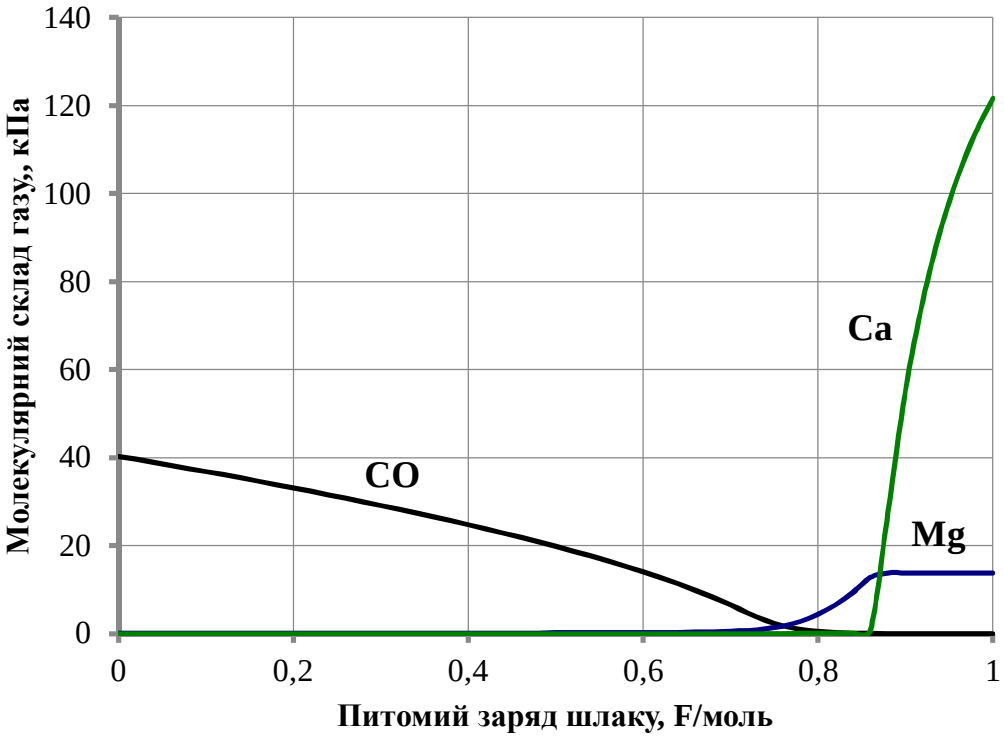


а)



б)

Рис. 2.18 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 30ГС (для однієї тонни шлаку)



а)

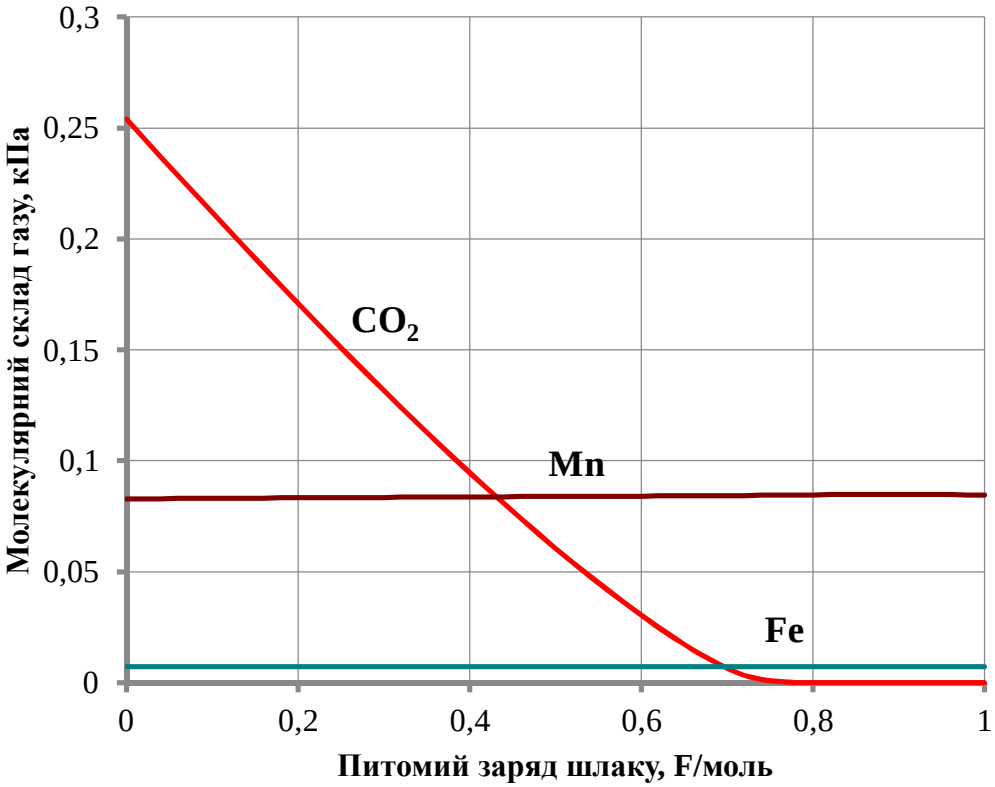
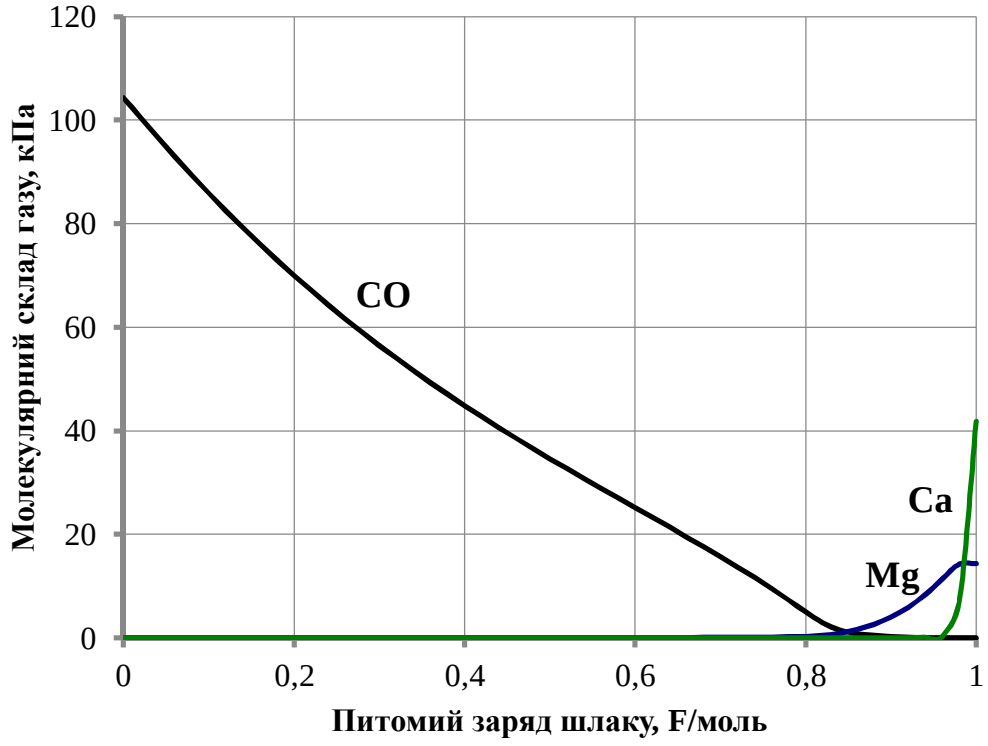


Рис. 2.19 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 09Г2С (для однієї тонни шлаку)



а)

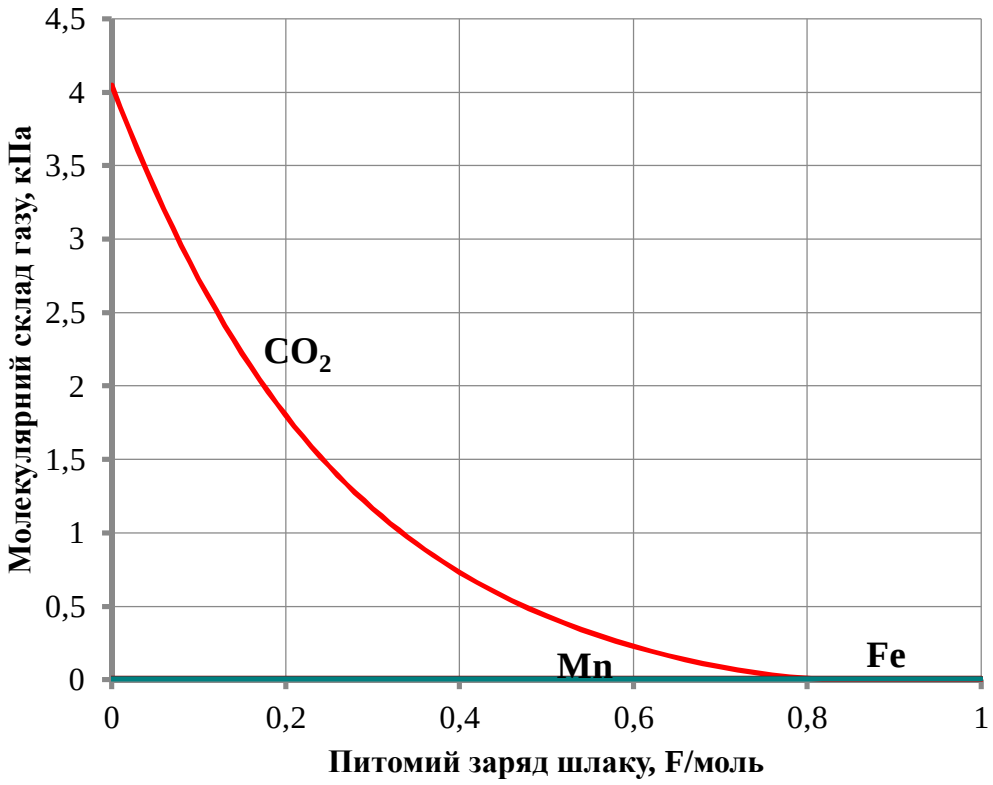
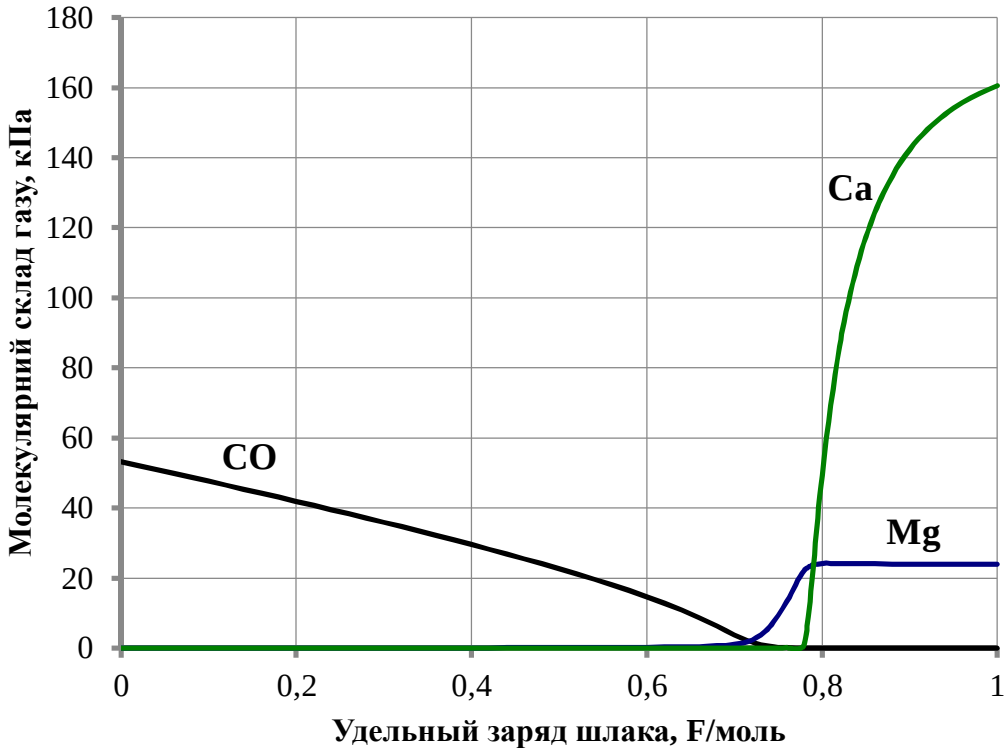
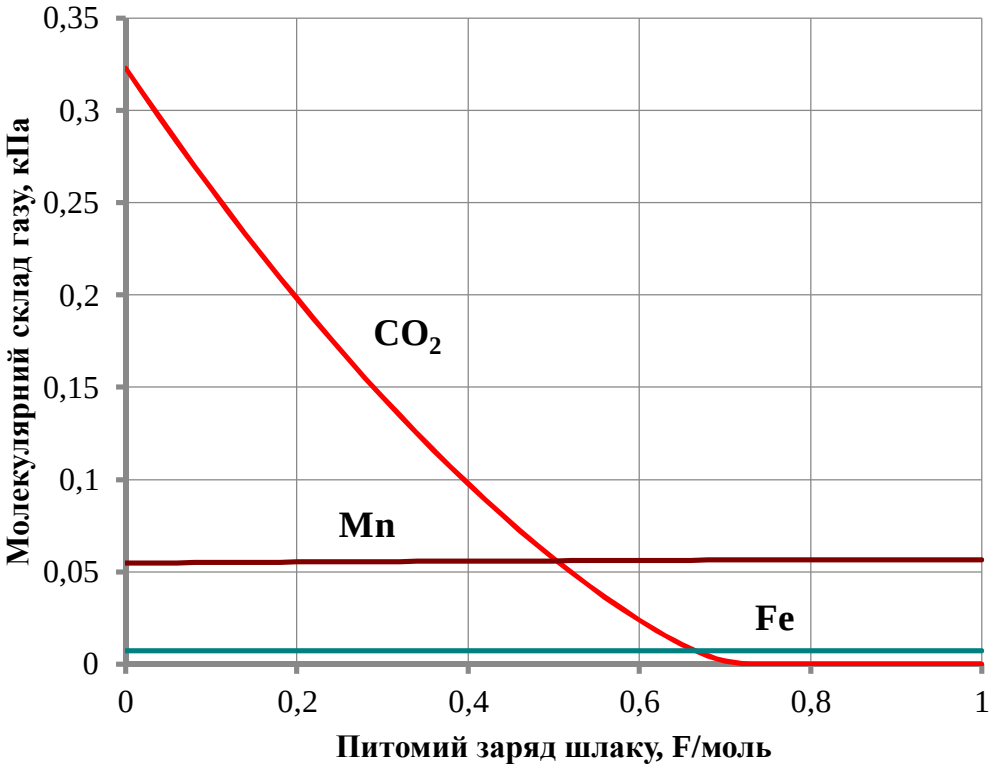


Рис. 2.20 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для напівпродукту (для однієї тонни шлаку)

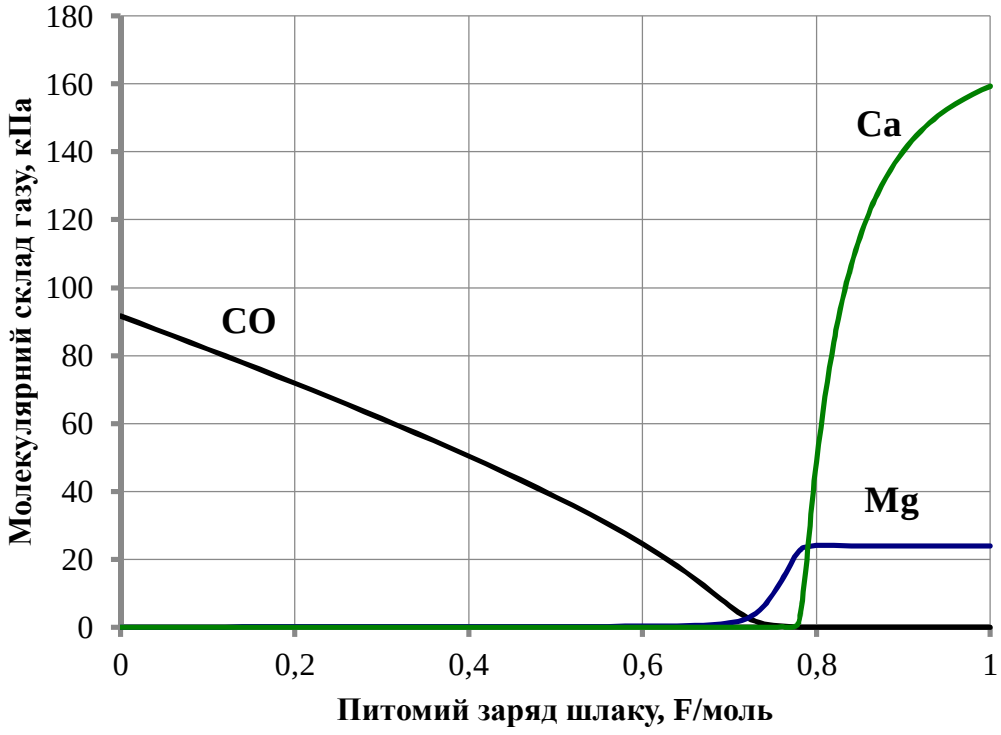


а)

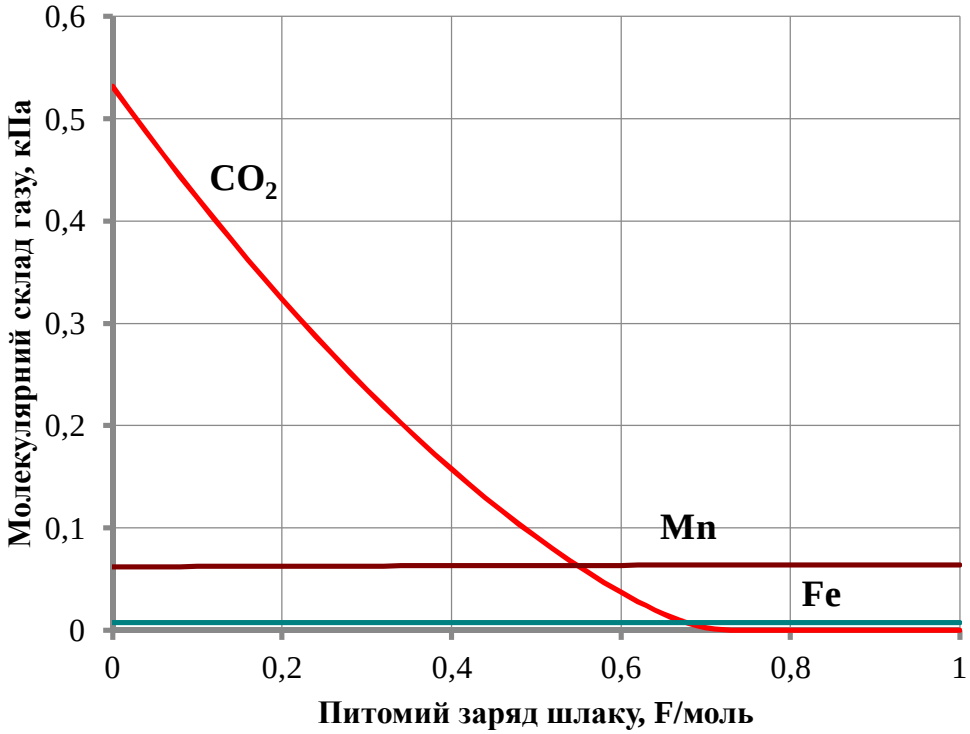


б)

Рис. 2.21 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 17ГС (для двох тонн шлаку)

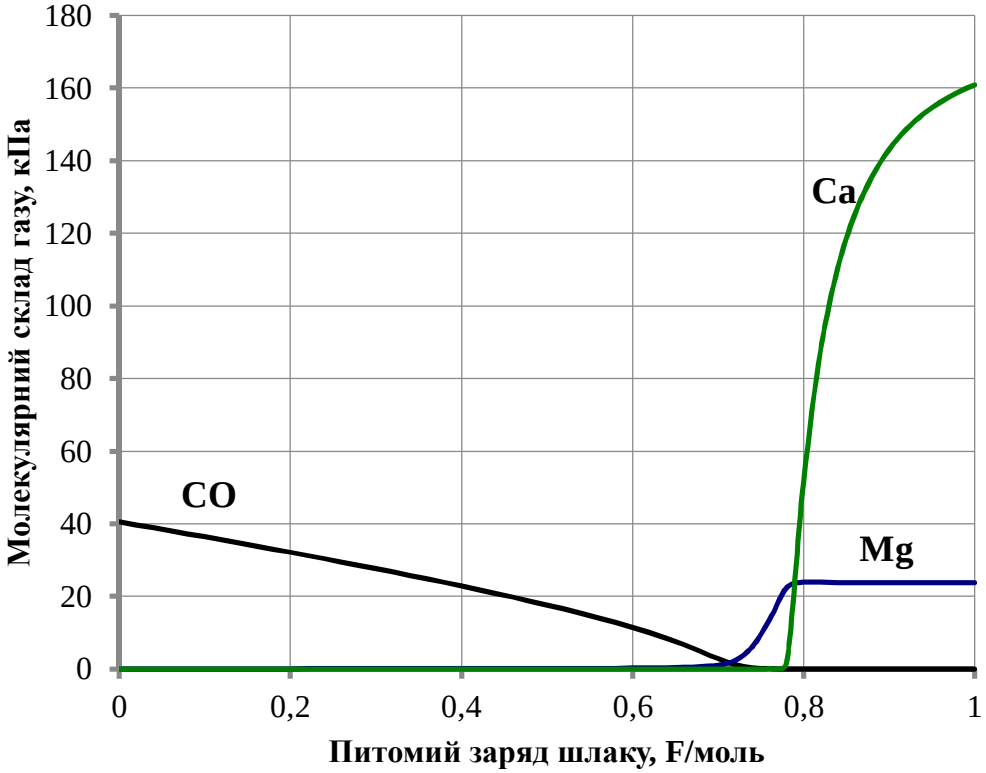


а)

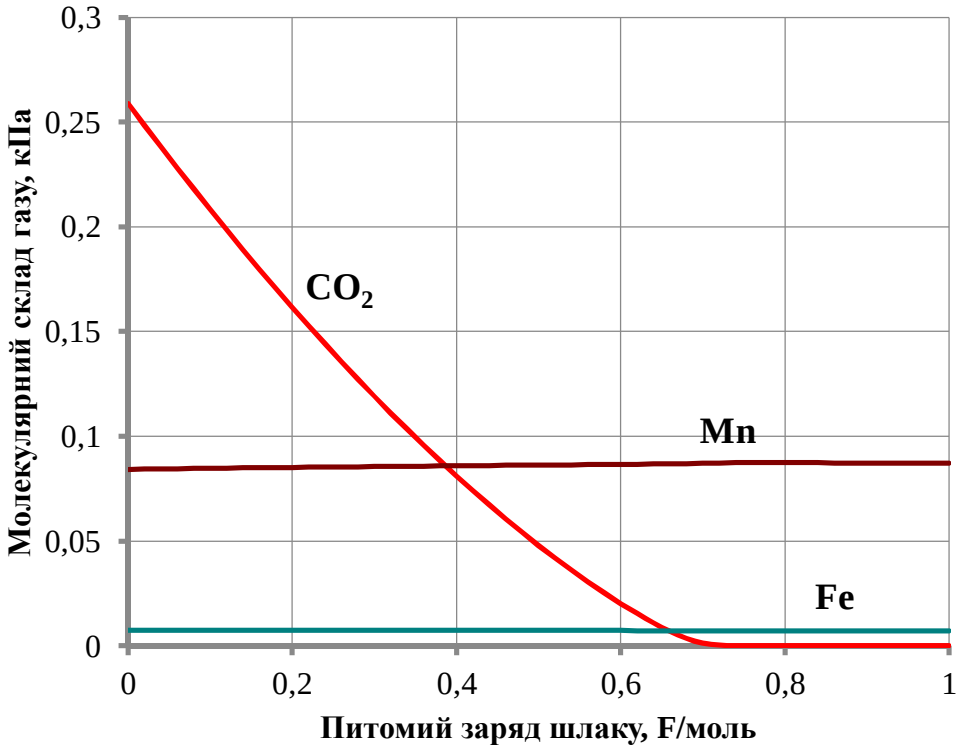


б)

Рис. 2.22 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 20ГС (для двох тонн шлаку)

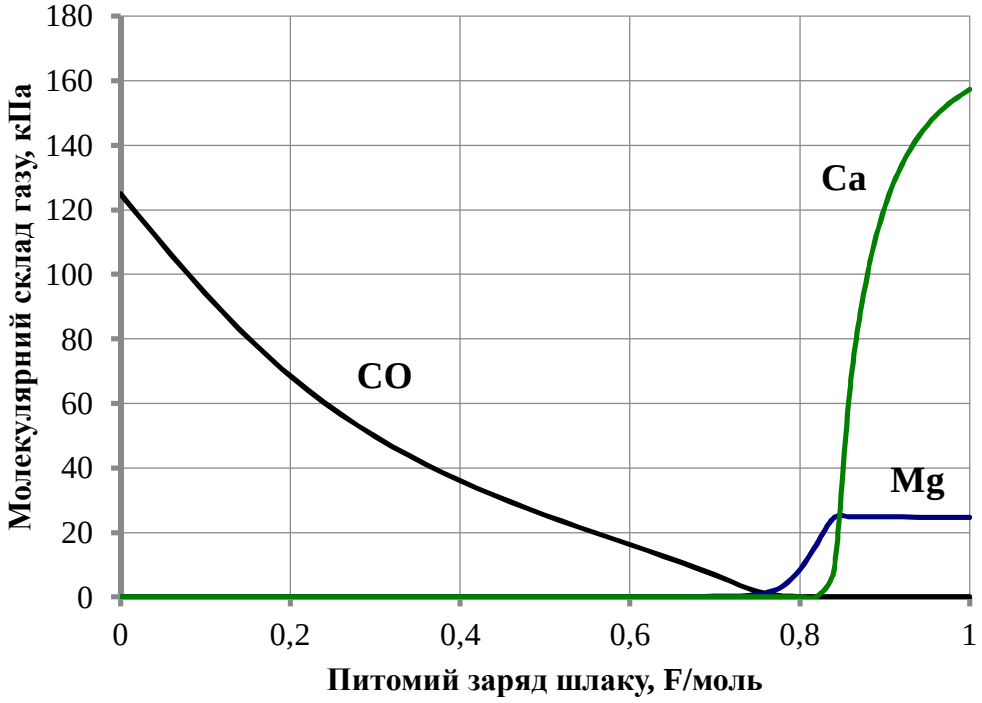


а)

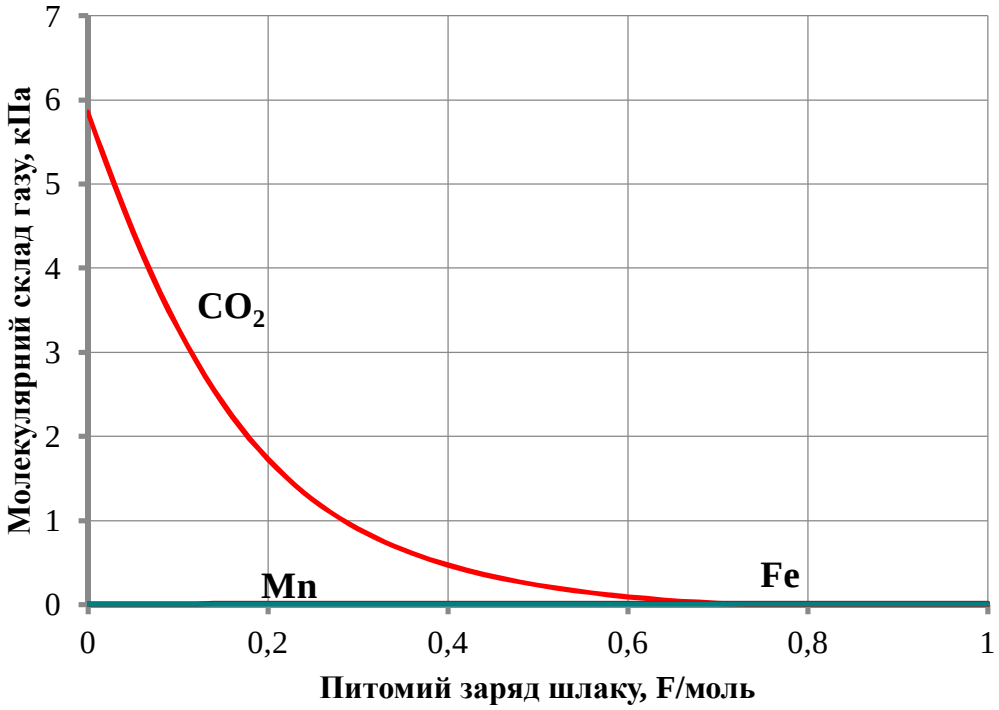


б)

Рис. 2.23 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 10Г2С1 (для двох тонн шлаку)

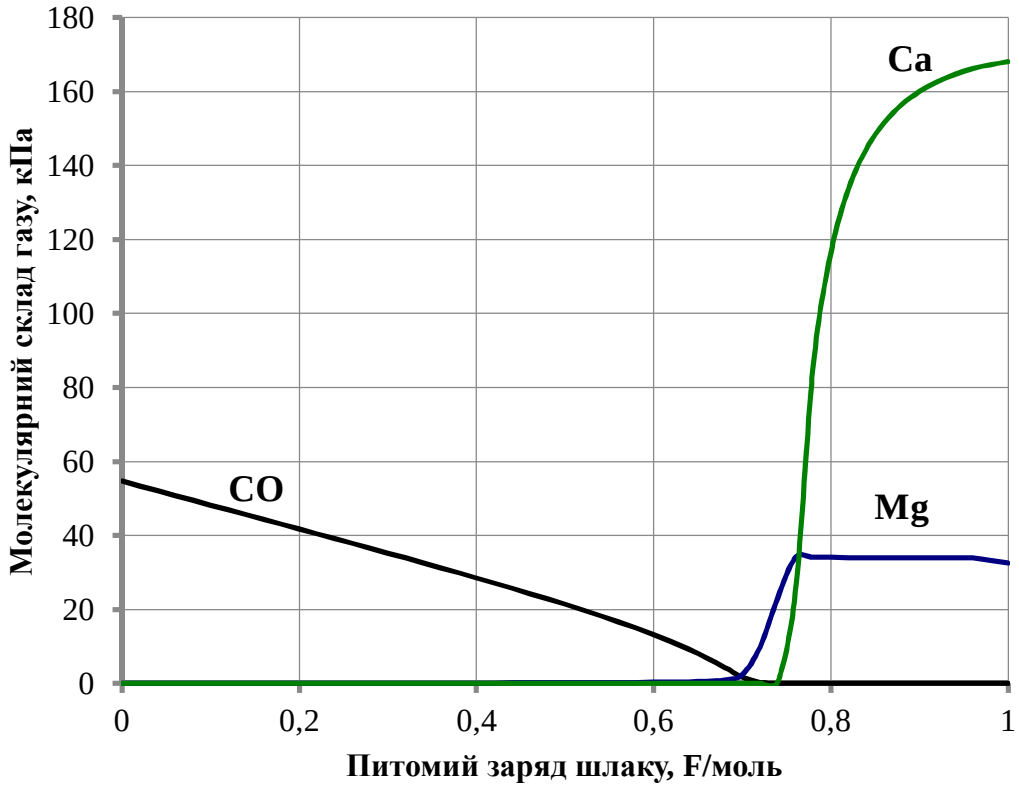


а)

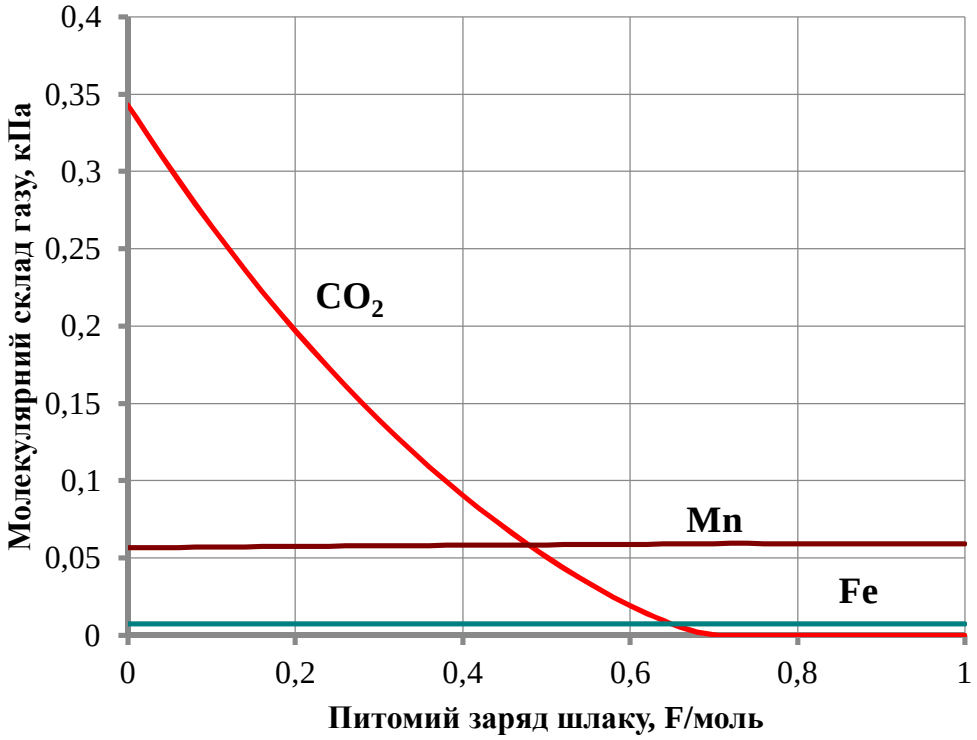


б)

Рис. 2.24 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі напівпродукту (для двох тонн шлаку)

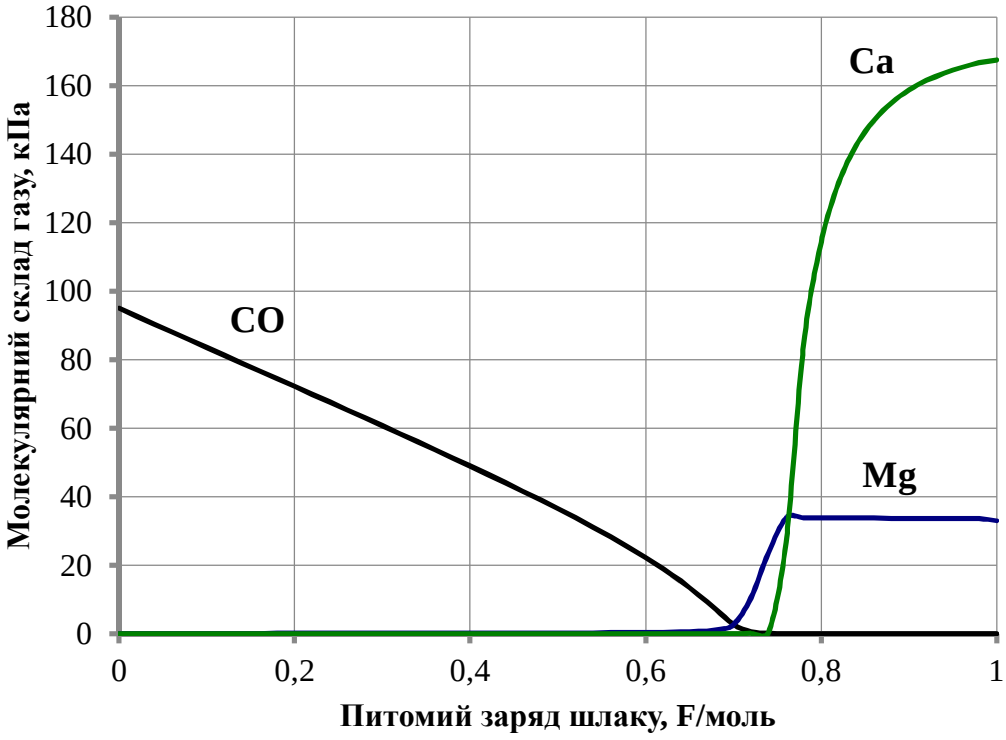


а)

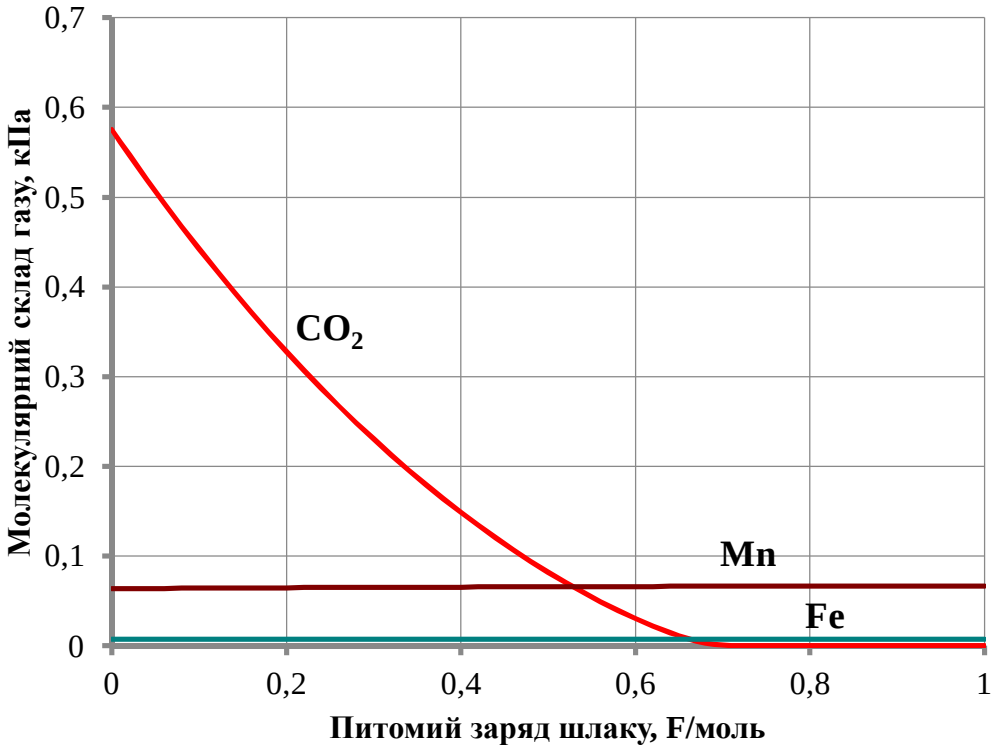


б)

Рис. 2.25 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 17Гс (для трьох тонн шлаку)

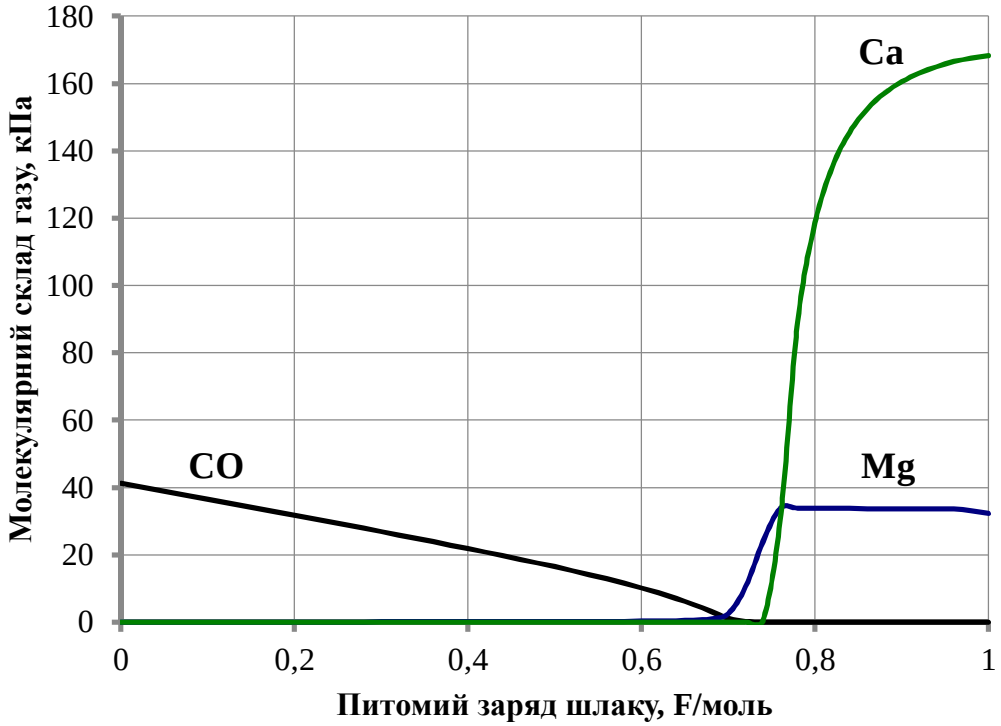


а)

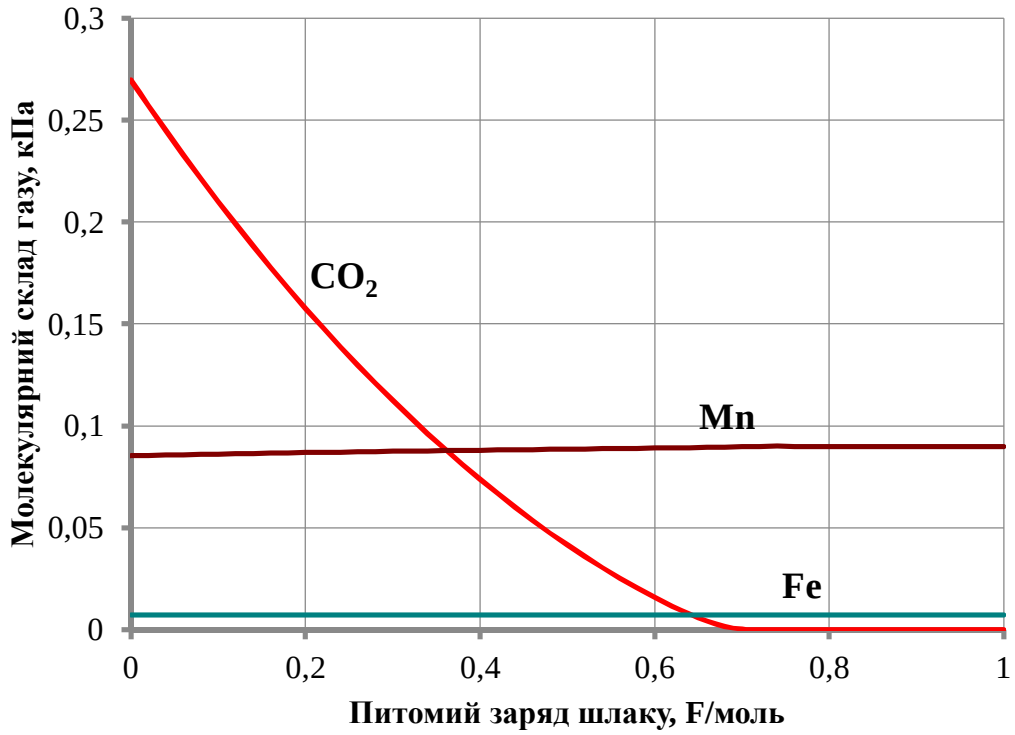


б)

Рис. 2.26 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 20ГС (для трьох тонн шлаку)

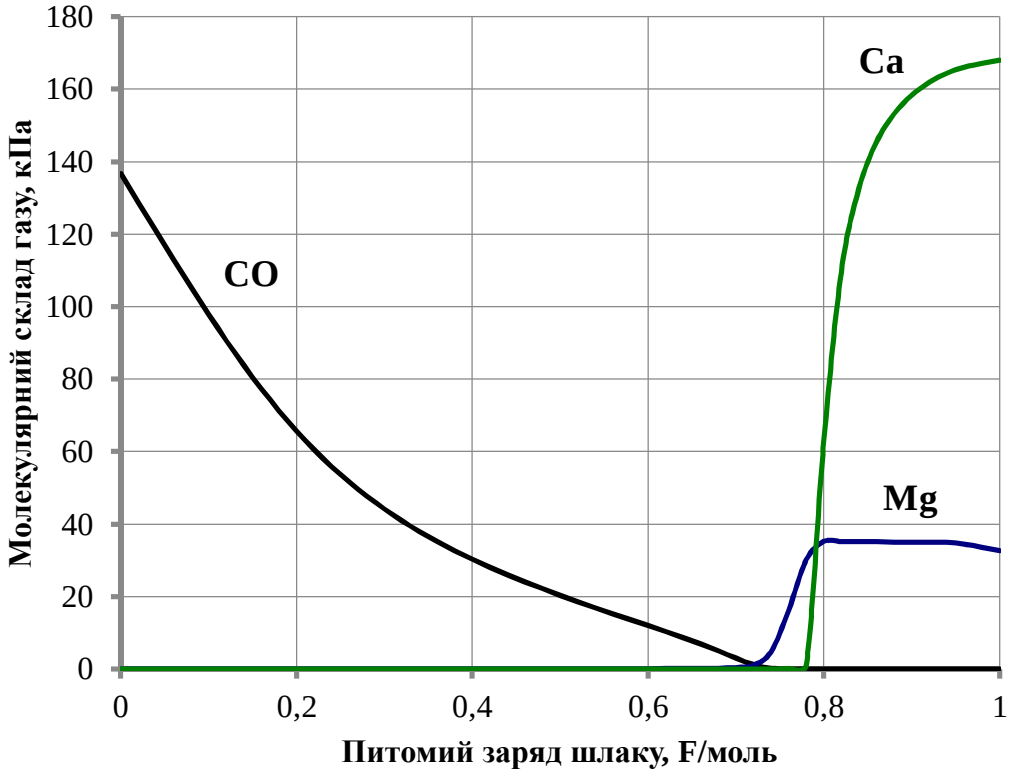


а)

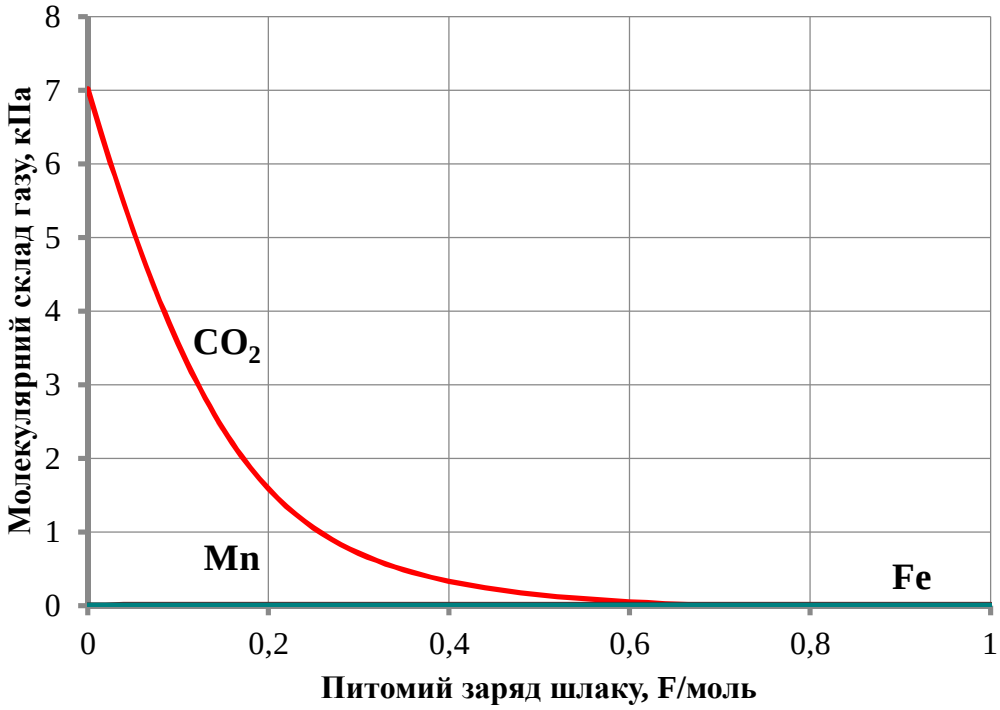


б)

Рис. 2.27 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для сталі 10Г2С1(для трьох тонн шлаку)



а)



б)

Рис. 2.28 – Вплив питомого заряду шлаку на молекулярний склад газу для напівпродукту (для трьох тонн шлаку)

На рис. 2.17 - 2.28 можна побачити, що при збільшенні питомого заряду шлаку кількість CO, CO_2 в молекулярному складі газу – зменшується, кількість Mn, Fe – залишається сталою, а кількість Ca, Mg – зростає.

При досягненні питомого заряду 0,8 F/моль відбувається розподіл молекулярного складу газу, зменшується вміст газів CO та CO2 і істотно зростає вміст лужноземельних металів (магнію і кальцію).

При звичайному атмосферному тиску, утворюється газова фаза, що покидає систему "метал-шлак-газ". Для утримання лужноземельних елементів в системі і насичення ними металу, необхідно збільшити зовнішній тиск до 200 кПа. При такому тиск вміст кальцію в металі, досягає 0,35%, а магнію 0,04%.

В процесі ВЕЛР при високому питомому заряді шлаку, склад і кількість шлакової фази істотно змінюється. Відбувається значне зменшення маси

шлаку, через що технологічний процес ВЕЛР необхідно контролювати, автоматично підтримуючи рівень заглиблених електродів на фіксованій глибині.

2.3 Висновки

1. Програма «Excalibur» дозволяє виконувати термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу. В ході роботи в програмі «Excalibur» були отримані графіки, що описують детальну картину змін хімічних елементів в металі та шлаку, що дозволяє ефективно проектувати технологічний процес ВЕЛР.

2. Отримана відповідь на будь-яке питання пов’язане з легуванням сталі лужноземельними металами з використанням технології ВЕЛР.

3. Підвищений позитивний заряд шлаку у комбінації з підвищенням зовнішнього тиску до 2 атм., каталізує процес переходу кальцію, магнію та марганцю зі шлаку в метал, це призводить до зменшення маси шлаку. Коли питомий заряд досягає позначки 0,8 F/моль, практично увесь марганець, магній та кальцій – відновлюється, разом з цим відбувається відносний ріст CaO в шлаку, якщо по марганцю ми досягаємо практично повного відновлення, то по кальцію залишається резерв який можна відновити при збільшенні заряду (але технічно це дуже складно реалізувати).

ВИСНОВКИ

1. Використання методу вторинного електротермічного легування і рафінування (ВЕЛР) для обробки сталі в модернізованих установках ківш-піч дозволяє отримати наступні основні переваги:

- Метод ВЕЛР дозволяє в значній кількості заощадити витрату дорогих феросплавів, порошкоподібних модифікаторів та синтетичних шлаків;
- З’являється можливість утилізації рядових конвертерних, доменних та мартенівських шлаків;
- Можливість проведення дефосфорації та десульфурації без введення реагентів, підвищуючих вміст неметалевих включень;
- Можливість введення в розплав високоактивних легуючих добавок с максимальним ступенем засвоєння;
- Зменшене газовиділення та пилоутворення в порівнянні з існуючими методами легування та розкислення сталі.

2. В ході роботи в програмі «Excalibur» були отримані графіки, що описують детальну картину змін хімічних елементів в металі та шлаку, що дозволяє ефективно проектувати технологічний процес ВЕЛР.

3. Отримана відповідь на будь-яке питання пов’язане з легуванням сталі лужноземельними металами з використанням технології ВЕЛР.

4. Підвищений позитивний заряд шлаку у комбінації з підвищенням зовнішнього тиску до 2 атм., каталізує процес переходу кальцію, магнію та марганцю зі шлаку в метал, це призводить до зменшення маси шлаку. Коли питомий заряд досягає позначки 0,8 F/моль, практично увесь марганець, магній та кальцій – відновлюється, разом з цим відбувається відносний ріст CaO в шлаку, якщо по марганцю ми досягаємо практично повного відновлення, то по кальцію залишається резерв який можна відновити при збільшенні заряду (але технічно це дуже складно реалізувати).

5. При досягненні питомого заряду 0,8 F/моль відбувається розподіл молекулярного складу газу, зменшується вміст газів CO та CO_2 і істотно зростає вміст лужноземельних металів (магнію і кальцію).

6. При звичайному атмосферному тиску, утворюється газова фаза, що залишає систему "метал-шлак-газ". Для утримання лужноземельних елементів в системі і насичення ними металу, необхідно збільшити зовнішній тиск до 200 кПа. При такому тиску вміст кальцію в металі теоретично може досягати 0,35%, а магнію 0,04%. З урахуванням практичних обмежень вміст цих лужноземельних елементів досягає відповідно 0,1-0,2% і 0,02-0,03%.

7. В процесі ВЕЛР при високому питомому заряді шлаку, склад і кількість шлакової фази істотно змінюється. Відбувається значне зменшення маси шлаку, через що технологічний процес ВЕЛР необхідно контролювати, автоматично підтримуючи рівень заглиблених електродів на фіксованій глибині.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Беляев А. И., Металлургия легких металлов, 6 изд., М., 1970; Зеликман А. Н., Меерсон Г. А., Металлургия редких металлов, М., 1973; Еднерал Ф. П., Электрометаллургия стали и ферросплавов, 4 изд., М., 1977.

2. Харченко А. В., Пономаренко А. Г. Термодинамическое моделирование системы металл-шлак-газ с учетом тепла химических реакций // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2004. - №8. - С. 40-43.

3. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. // М. - Металлургия. - 1989. - 503С.

4. Трусов Б. Астра-4/рс, версия 1.07 // М. - МГТУ им. Н. Э. Баумана. - 1991.

5. Харченко А. В., Пономаренко А. Г., Корзун Е. Л. Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2004. - №8. - С. 135-139.

6. Пономаренко А. Г., Мавренова Э. П. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему. Оценка энергетических параметров // ЖФХ, 1974, Т.48, № 7, С. 1672-1674.

7. Харченко А. В., Пономаренко А. Г. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов // Сб. трудов ДонНТУ. - 2003. - С. 17-24.

8. Скрябин В. Г., Скрябин Д. В. Модель расчета средней температуры металла в сверхмощной ДСП и ее применение в АСУТП // Материалы 2-й межд. научно-практической конференции «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии» (3–5 декабря 2002 г., г. Москва). - М.: МИСиС. - С. 466-468.

9. Харченко А. В., Пономаренко А. Г., Довгонюк С. В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах

управления плавкой и внепечной обработкой стали // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2002. - №10. - С. 131-137.

10. Общая металлургия [Текст]: учебник для вузов / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. - 6-е изд., перераб. и доп. - М. : Академкнига, 2002. - 768 с.

11. Фізико-хімічні процеси позаагрегатного рафінування металу: Навчальний посібник / Зборщик О.М. – Донецьк: ДонНТУ, 2001. – 154 с.

12. Дакуорт У. Э. Электрошлаковый переплав / У. Э. Дакуорт, Дж. Хойл. - М.: Металлургия, 1973. - 192 с.

13. Пономаренко А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А. Г. Пономаренко // ЖФХ. - 1974. - Т.48. - № 7. - С. 668-674; № 8. - С. 950-958.

14. ХарченкоА. В. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Сб. научных трудов ДонНТУ. Серия: Металлургия. Вып. 66. - 2003. - С. 17-24.

15. Храпко С. А. Термодинамика и кинетика взаимодействия фаз при внепечной обработке / С. А. Храпко // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2002. - № 10. - С. 121123.

16. ХарченкоА. В. Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, Е. Л. Корзун // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2004. - № 8. - С. 135-139.

17. 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. Деревянченко и др. // Труды Шестого конгресса сталеплавильщиков. - М.: Черметинформация, 2001. - С. 300-308.

18. Синяков Р. В. Промышленное освоение системы управления внепечной обработкой стали (печь-ковш - вакууматор) ГИББС® на БМЗ / Р.

В. Синяков, М. П. Гуляев, Р. Н. Мартынов и др. // Металл и литье Украины. - 2005. - № 3-4. - С. 98-100.

19. 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.

20. Харченко А. В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса / А. В. Харченко // Металл и литье Украины. - 2005. - № 6. - С. 13-17.

21. Харченко А. В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2002. - № 10. - С. 131-137.

22. Разработка информационно–технологической системы «Форвард» для управления металлургическими процессами в реальном масштабе времени [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. А. Храпко, Е. Н. Иноземцева // Известия вузов. Черная металлургия. – 1991. – №12. – С. 89-91.

23. Храпко, С. А. Термодинамическая модель системы «металл-шлак-газ» и интегрированная система «Оракул»: использование для прогнозных расчетов и управления в составе АСУТП и разработки сталеплавильных процессов [Текст] / С. А. Храпко, Е. Н. Иноземцева, А. В. Харченко // Тез. докл. Всесоюзн. конф. «Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии». – Новокузнецк: Наука, 1991. – С. 222-223.

24. Пономаренко, А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48, №7. – С. 1668-1674; №8. – С. 1950-1958.

25. Харченко, А. В. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективиированных электронов [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Сб. научн. трудов Донецк. нац. техн. университета. – Серия: Металлургия. – 2003. – Вып. 66. – С. 17-24.

26. Харченко, А. В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом тепла химических реакций [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – №8 (228). – С. 40-43.

27. Харченко, А. В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса [Текст] / А. В. Харченко // Металл и литье Украины. – 2005. – №6. – С. 13-17.

28. Харченко, А. В. О кинетике межфазного массопереноса в металлургических агрегатах [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Металл и литье Украины. – 2002. – №12. – С. 41-42.

29. Харченко, А. В. Оптимизация внепечной обработки и легирования стали на основе решения обратной задачи термодинамического анализа [Текст] / А. В. Харченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – №8 (228). – С. 115-120.

30. Харченко, А. В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – №10 (215). – С. 131-137.