

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект
другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

на тему Використання технології борчного
спеціогротермічного лізування та рафтування
в киснево-коксово-торномому виробництві

Виконав: студент д курсу, групи MET-18-14
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми металургія горючих матеріалів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

Карюк А.Ю.

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доц. Харченко О.В.

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

Рецензент р.т.н. проф. Терновий Ю.Ф.

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

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет "механургі"
Кафедра "механургі"
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 136 механургія
(код та назва)
Освітня програма механургія сормех лемашів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Ю. Ф. Герасимчук
« 10 » 01.01.2020 року

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

Харченко Інна Юріївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) використання технології виринного
електротермічного пічування до розрізування
в кислотно-конверторному виробництві
керівник роботи Харченко О.В. доц., К.Г.Н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 10 » 09 2019 року № 1540-с

2 Срок подання студентом роботи 10.01.2020

3 Вихідні дані до роботи науково-технічна література,
технології та конструкції" та інші інформаційні
джерела

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно
розвробити) аногація, вступ, теоретичні відносини, дослідження
використання технології виринного електр.пічув. і рад. Охорона праці

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

1. Титульний лист; 2. тема та завдання роботи; 3. Меморандум про заплановану
4. Електрот. система. Порівняння електричний шар; 5. Концептуальна
- схема застосування методу Гібсса; 6. Методика та обмеження
- рівні дієвістю методи; 7. Залежність оптимальної кількості пічевого
- та інерції від технологічного заряду шахти; 8. Вплив питомого заряду
- шахти та маси шахти на вплив маси в машині; 9. Вплив питомого
- заряду шахти на результат деблокув. методу; 10. Вплив питомого
- заряду шахти на залежність висоти пічі; 11. Методи. спосіб газу;
12. Залежність висоту електроп. зваж. перед. пічі; 13. Ресурси
- шахти; 14. Залежність висоту енерг. висоти пічі; 15. Залежність від мас. заряду
- шахти; 16. Залежність висоту енерг. висоти пічі; 17. Ресурси

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	к.т.н. Харченко О.В.	02.09.19	20.09.19
Розділ 2	к.т.н. Харченко О.В.	21.09.19	21.10.19
Розділ 3	к.т.н. Харченко О.В.	22.10.19	22.11.19
Розділ 4	к.т.н. Харченко О.В.	23.11.19	23.11.19

7 Дата видачі завдання 02.09.2019

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Срок виконання етапів роботи	Примітка
1	Збір матеріалу магістерської роботи	10.09.19	
2	Групування та аналіз зібраних матеріалів	2.10.19	
3	Виконання загальних застосунків	22.11.19	
4	Проведення експертного освітження	22.11.19	
5	Виконання розгляду окорокові праці	13.12.19	
6	Перегляд роботи консультантами	27.12.19	
8	Підписання позитивальної заявки	10.01.20	
9	Закінч магістерської роботи	16.01.20	

Студент

(підпис)

Карюк А.Ю.

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)

(підпис)

Харченко О.В.

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

Башік С.В.

(ініціали та прізвище)

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	6
ВСТУП	7
1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	10
1.1 Металургійні розплави	10
1.1.1 Металевий розплав	10
1.1.2 Шлаковий розплав	12
1.1.3 Дифузія в іонних розплавах	13
1.2 Метод хімічних потенціалів Гіббса	15
1.3 Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії	19
1.4 Система рівноважних рівнянь	21
1.5 Крива електронейтральності	22
1.6 Вплив електричної енергії малої потужності на іонообмінні процеси	
24	
1.7 Природа і механізм впливу електричної енергії малої потужності на конверторний металевий та шлаковий розплав	26
1.8 Висновки	30
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ В КИСНЕВО-КОНВЕРТОРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ	32
2.1 Можливість використання технології ВЕЛР в киснево-конвертерному виробництві	32
2.2 Програма «Excalibur» в дослідженні ВЕЛР	34
2.3 Експериментальна частина з використанням програми «Excalibur» ..	36

2.4 Вплив негативного заряду шлаку на показники плавки із використанням звичайного передільного чавуну.....	38
2.5 Вплив негативного заряду шлаку на показники плавки із використанням висококремністого чавуну.....	51
2.6 Висновки.....	64
3 ОХОРОНА ПРАЦІ	66
3.1 Охорона праці при роботі з АПК «Excalibur»	66
3.2 Основні шкідливі і небезпечні фактори конвертерного цеху, пічного прольоту.....	67
3.3 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних факторів.....	69
3.4 Електрообладнання	70
3.5 Освітлення цеху	70
3.6 Пожежна безпека	71
4 ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	74
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	75

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

НАН - Національна Академія Наук;

АСУ ТП – автоматична система управління технологічним процесом;

ВЕЛР - вторинне електротермічне легування та рафінування;

КЕ – Крива електронейтральності;

ЕРС – електрорушійна сила;

т – тонна;

кг – кілограм;

табл – таблиця;

рис – рисунок;

м² – квадратний метр;

м³ – кубічний метр;

т.д. – так далі;

ін. – інше;

у.од. – умовних одиниць;

АРМ – автоматизовані робочі місця;

Вид-во – видавництво;

ВСТУП

Актуальність теми: для світової галузі металургії настали непрості умови. За останній рік ціни на металеву продукцію впали більше чим на 30%, а виробничі витрати при цьому зростають, у тому числі із-за зростання цін на сировину.

Розвиток технічного прогресу з точки зору ринкових відносин в економіці диктує концепцію значного підвищення ефективності виробництва, підвищення якості та конкурентоспроможності виробленої продукції, заснованої на впровадженні передових наук і технологій, а також шляхом широкого використання інформаційні технології, розробки та впровадження автоматичних систем управління.

Існує безліч способів ведення плавки і розкислення сталі. Кожен з них повинен забезпечувати заданий склад напівпродукту чи готової сталі, температурний і шлаковий режим, газонасиченість металу. Із усього різноманіття можливих способів досягнення поставленої цілі, що відрізняється як кількісними, так і якісними характеристиками, важливо обрати єдиний спосіб, який був би найменш дорогим і при цьому достатньо якісним [1].

Так в інституті чорної металургії НАН України протягом декількох років виконуються роботи по використанню електричної енергії малої потужності при проведенні конверторної плавки шляхом накладення на рідку ванну низьковольтного електричного потенціалу. Проведені дослідження показали на практиці можливості покращення ряду важливих техніко-економічних показників конверторної плавки.

Використана електрична енергія малої потужності, на відміну від використання електричної енергії в класичній електрометалургії, виступає в ролі своєрідного катализатору, що більш повно розкриває внутрішній потенціал процесів. Достатньо висока провідність металічного та шлакового

розплаву та іонна структура останнього, дали можливість для використання цієї технології.

Процес рафінування металу напряму залежить від покривних шлаків. В результаті застосування постійної негативної напруги до шлаку процес плавки інтенсифікується, а термодинамічна рівновага зміщується в бік окислення заліза. При цьому спостерігається значний приріст температури, який можливо пояснити тільки в рамках концепції хімічних потенціалів Гіббса.

Використання технічних засобів АСУ ТП дає змогу для управління, дослідження та прогнозування технології ВЕЛР. За допомогою автоматичних систем управління досліджено вплив негативного заряду шлаку на температуру розплаву у конверторній ванні, на фізичні властивості наведеного шлаку, на здатність шлаку під напругою до рафінування та розкислення.

Як показали дослідження таких науковців як Т.С.Кияшко, С.И.Семикін, В.Ф.Поляков та ін., застосування технології вторинного електротермічного легування й рафінування в кисневому конвертері дозволяє [1]:

- інтенсифікувати процес окислення домішок в металі;
- точніше контролювати процес на заключних етапах киснево-конвертерної плавки;
- отримати суттєву економію матеріалів, що використовуються для продування рідкого металу ванни (киснем або сумішшю кисню з вуглекислим газом) за звичайною технологією;
- послабити вимоги до матеріалів кисневих фурм;
- підвищити стійкість кисневих фурм за рахунок зменшення інтенсивності продувки;
- зменшити викиди конвертерних газів в атмосферу на 15-20%.

Об'єкт дослідження: процес окислювального рафінування в конверторній ванні з використанням негативного електричного заряду шлаку.

Мета роботи: дослідити вплив негативного заряду шлаку різної потужності на окислювальне рафінування залізовуглецевого розплава з використанням багатофункціональної програми «Excalibur».

Завдання роботи: дослідити вплив негативного заряду шлаку на ступінь окислення елементів у металі і шлакоутворення у конвертерної ванні при її продувці киснем; встановити можливість зменшення долі чавуну в шихті конвертерної плавки за рахунок інтенсифікації процесу продувки при виплавці напівпродукту із дією на шлак низьковольтного негативного електричного потенціалу.

Метод дослідження: розрахунково-графічний з використанням стандартних методик.

Наукова новизна: встановлено залежність вмісту вуглецю, молекулярного складу газової фази від питомого електричного заряду шлаку; встановлена можливість зменшення долі чавуну в шихті конвертерної плавки.

Практичне значення: досліджено інтенсифікацію киснево-конвертерної плавки шляхом надання негативного електричного заряду шлаку при окислювальному рафінуванні металевої ванни для отримання низьковуглецевого напівпродукту за допомогою багатофункціональної програми «Excalibur» з модулем термодинамічних розрахунків. Критерієм оптимальності слугує мінімум вартості набору матеріалів, що забезпечують виконання всіх заданих обмежень по хімічному складу сталі, масі газу, масам матеріалів.

1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

1.1 Металургійні розплави

Високотемпературні металургійні процеси протікають, у тому числі й конверторна плавка, за участю рідких фаз: металевої, оксидної (шлакової), сульфідної (штейнової), сольової. Взаємодія між рідкими фазами з обов'язковою участю газової залежить від структури і властивостей металургійних розплавів.

Залучені в металургійних процесах оксидні і сульфідні розплави є багатокомпонентними рідинами і мають складну будову. Причому у багатьох випадках в них поряд з переважно іонним зв'язком проявляється і ковалентний зв'язок, що зумовлює їх мікронеоднорідну будову [1].

Під структурою або будовою металургійних розплавів розуміють кількісний опис взаємного розташування в просторі складових їх частинок, тобто в разі рідких металів - атомів, а у оксидних і сульфідних розплавів - іонів. Взаємне розташування в просторі частинок буде обумовлюватися характером і величиною сил взаємодії між ними. В свою чергу, структура розплаву безпосередньо пов'язана з його фізико-хімічними властивостями [1].

1.1.1 Металевий розплав

Чисті рідкі метали відносять до так званих простих рідин. Прості рідини складаються зі сферично симетричних часток, між якими діють ненаправлені і ненасичені сили зв'язку. У рідких чистих металах міжчастковий зв'язок здійснюється колективізованими (узагальненими) валентними електронами, їх наявністю пояснюється електропровідність, теплопровідність, а також в'язкість і адсорбція поряд з іншими властивостями металів.

При температурах, близьких до температури кристалізації, будова рідких металів близька до будови твердих кристалічних тіл. Основна відмінність полягає в різній будові фаз і в звільненні атомів або молекул, з яких складається рідина. Детальне обґрунтування близькості структури рідини і твердих тіл поблизу температури кристалізації було дано Я.І. Френкелем.

Згідно Френкелю, тепловий рух атомів або молекул в рідині зводиться до нерегулярних коливань навколо положень рівноваги.

Так, такі елементи, як марганець, хром, нікель, інші метали, мало відмінні від заліза за електронною будовою, мають необмежену розчинність в рідкому залозі і високою - в твердому. Вони утворюють з залізом тверді розчини заміщення, при цьому займають частину вузлів в кристалічній решітці.

Кремній і фосфор в рідкому залізі розчиняються необмежено, а в твердому - їх розчинність обмежена. У розплавах заліза вони утворюють відособлені угруповання атомів з кремнієм і фосфором, з переважанням ковалентного зв'язку.

Розчинені в рідкому залізі (або іншому розчиннику) домішки змінюють властивості металевих розплавів і впливають на характер протікання сталеплавильних процесів. До таких властивостей слід віднести в'язкість, поверхневі властивості, щільність, електропровідність і тепlopровідність.

У більшості металів при плавленні обсяг збільшується лише на 3-6%. Теплота плавлення становить близько 10% від теплоти випаровування. Електричний опір збільшується в 1,5-2 рази.

На поверхні розділу рідкий метал-насичений пар існує асиметричне силове поле, тобто сили взаємодії атомів, що знаходяться в граничному шарі, з атомами в обсязі рідкого металу виявляються нескомпенсованими. Ця надлишкова вільна енергія, віднесена до одиниці поверхні, називається питомою вільної енергією ($\text{Дж}/\text{м}^2$) або поверхневий натяг ($\text{Н}/\text{м}$).

Поверхневий натяг відображає характер і величину сил міжчасткової взаємодії. Величина поверхневого натягу рідких металів значно вище, ніж у молекулярних і навіть іонних рідин. Це свідчить про значні сили міжчасткової взаємодії і високої щільності частинок, що припадають на одиницю поверхні [1].

1.1.2 Шлаковий розплав

Металургійні процеси, крім основного продукту металу або штейну, дають другий продукт - іонний розплав (шлак). Металургійний шлак є багатокомпонентним (переважно, оксидним) розчином, який взаємодіє з металевим розплавом і газовою фазою металургійного агрегату. До складу шлаку можуть входити сульфіди, фториди, інші неметалеві включення.

Шлаки беруть безпосередню участь в фізико-хімічних процесах в пірометалургії: міжфазному розподілі компонентів, масопереносу в шлаці, і через кордони розділу шлак-газ і шлак-метал, кінетики реакцій в багатокомпонентній гетерогенній системі газ-шлак-метал.

Шлакові розплави асимілюють шкідливі домішки, наприклад сірку і фосфор, захищають метал від газової фази, поглинають неметалеві включення, їх використовують як захисні засоби від вторинного окислення [1].

Будова шлакового розплаву визначається природою структурних одиниць і їх розподілом в просторі. Комплексне вивчення основних фізико-хімічних властивостей шлакових розплавів - в'язкості, дифузії, адсорбції, проведене, в тому числі за допомогою рентгеноструктурних досліджень твердих і рідких шлаків, показало, що в розплавленому стані шлаковий розплав складається з іонів - катіонів та аніонів.

Головну масу шлаків ~ 71,1% складають силікати і алюмосилікати з'єднань типу $RO \cdot R_2O_3$ ~ 14,7%, вільних оксидів ~ 4,4% і інших мінералів ~ 9,8%.

За співвідношенням основних оксидів (CaO, MgO, FeO, MnO) до кислотних (SiO₂, Al₂O₃) шлаки характеризують умовним модулем основності:

- основні шлаки: $M = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} > 1$;
- кислі шлаки: $M = \frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2} < 1$;
- проміжні шлаки: $M = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} < 1$ та $M = \frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2} > 1$.

Оскільки в загальному випадку в багатокомпонентному розчині оцінка зарядів іонів утруднена, а на кордоні з металом іони обмінюються цілим числом електронів, рівним їх валентності, то замість зарядів іонів в твердих і розплавлених силікату приймають їх валентності, наприклад, Ca²⁺, O²⁻ і т.д.

Високі значення поверхневого натягу (300-600 мДж/м²) Свідчать про відсутність в шлаках молекул з насиченими внутрішніми зв'язками. Поверхневий натяг молекулярних рідин не перевищує 50 мДж/м².

Електрична провідність більшості шлаків становить 0,1-1,0 Ом⁻¹·См⁻¹ і зростає з підвищенням температури, що характерно для іонних розплавів. Тільки при високій концентрації іонів змінної валентності заліза, марганцю, хрому, ванадію оксидні і оксісульфідні розплави поряд з іонним володіють порівняно високою електронною провідністю. За величиною електронної провідності їх можна віднести до напівпровідників [1].

1.1.3 Дифузія в іонних розплавах

Знання коефіцієнтів дифузії D_i необхідно при аналізі кінетики високотемпературних гетерогенних реакцій за участю шлаку: швидкості цих процесів часто лімітуються дифузійними ланками.

Щільність дифузійного потоку J_i^D частинок i -го сорту можна визначити спiввiдношенням:

$$J_i^D = -\frac{D_i}{RT} C_i \frac{d\mu}{dx} \quad (1.1)$$

В іонних розплавах дифузний потік іонів обумовлений не тільки градієнтом хімічного потенціалу, а й електростатичними силами. Щільність повного потоку заряджених частинок J_i визначається градієнтом електрохімічного потенціалу μ_i , як:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \psi \quad (1.2)$$

Де μ_i - хімічний потенціал i -ї частинки; Z_i - її заряд; ψ - електричний потенціал фази; F - постiйна Фарадея.

Питома електрична провiднiсть χ характеризує здатнiсть iонiв сорту i переносити електричний заряд пiд дiєю градiєнта електрохiмiчного потенцiалу (рис. 1.1). Дифузiя iонiв одного знаку може привести до накопичення електричного заряду на мiжфазних межах, тобто до появи градiєнта потенцiалу $d\psi/dx$.

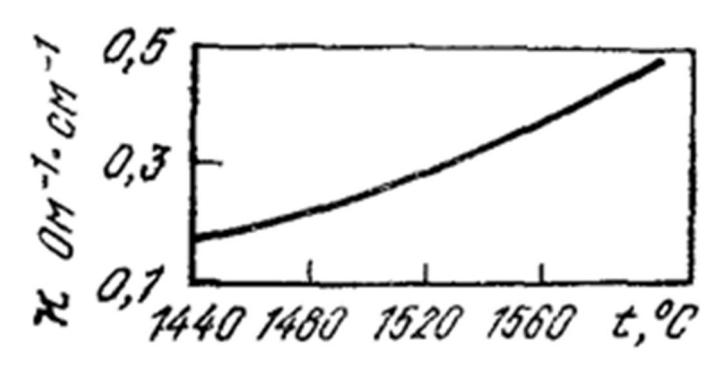


Рисунок 1.1 - Залежнiсть електричної провiдностi шлаку, що мiстить 50,05% SiO_2 ; 9,9% Al_2O_3 ; 50,05% CaO , вiд температури

Кількісна зв'язок D_i і η може бути описана співвідношенням:

$$D_i^n \eta = \text{const} \quad (1.3)$$

де $n = E_\eta / E_D$.

Температурна залежність питомої електричної провідності виражається рівнянням:

$$\chi = \chi_0 \exp - E_\chi / RT \quad (1.4)$$

На рисунку 1.1 представлена температурна залежність електричної провідності шлаку системи CaO-SiO₂-Al₂O₃.

Якщо вміст оксидів перехідних металів більше 10%, то шлаки стають змішаними провідниками. У ряді випадків може переважати частка електронної провідності, що може бути пояснено порушенням стехіометрії розплаву [1].

1.2 Метод хімічних потенціалів Гіббса

Метод Гіббса заснований на принципі рівності хімічних потенціалів елементів у всіх контактуючих фазах, що складають систему. Цей принцип є необхідною умовою глобального мінімуму енергії Гіббса в стані рівноваги системи при постійній температурі і тиску, що випливає з другого закону термодинаміки [3]. Крім того, згідно з визначенням ентальпії, зміна цієї величини в ізобарному процесі ΔH дорівнює кількості поглиненої теплоти ΔQ (за врахуванням теплових втрат).

Концептуальна схема застосування методу хімічних потенціалів Гіббса наглядно демонструє вплив зміни ентальпії системи «метал-шлак-газ» в сучасній чорній металургії (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Концептуальна схема застосування методу хімічних потенціалів Гіббса в чорній металургії

Для практичного використання методу Гіббса векторне рівняння стану багатокомпонентної системи «метал-шлак-газ» загального вигляду

$$F(m, \bar{m}_{[]}, \bar{m}_0, \bar{m}_{\{}), p, T) = 0 \quad (1.1)$$

де m , $\bar{m}_{[]}$, \bar{m}_0 , $\bar{m}_{\{}}$ – вектори мас елементів відповідно в системі, металі, шлаку і газі;

p , T – тиск і абсолютна температура в системі,

необхідно сформулювати в термінах хімічних потенціалів у вигляді системи $2k+2$ рівнянь:

$$\begin{cases} \Delta\mu_{[i]} = 0, & i = 1..k; \\ \Delta\mu_{\{i\}} = 0, & i = 1..k; \\ \sum_{i=1}^k x_{(i)} v_i = 0; \\ \Delta H = \Delta Q, \end{cases} \quad (1.2)$$

де $\Delta\mu_{[i]}$, $\Delta\mu_{[j]}$ – різниці хімічних потенціалів елементів на міжфазній межі відповідно «метал-шлак» і «метал-газ»;

$x_{(i)}$ – молярні частки елементів в шлаку;

v_i – валентності елементів в шлаку;

ΔH – зміна ентальпії системи «метал-шлак-газ»;

ΔQ – кількість поглиненої або втраченої системою теплоти з відповідним знаком;

k – кількість хімічних елементів.

Крім різниць хімічних потенціалів система рівнянь (1.2) містить також рівняння електронейтральності для шлакової фази і ентальпійного рівняння теплового балансу для системи в цілому.

Рішення системи нелінійних рівнянь (1.2) являє складну обчислювальну задачу без будь-якої гарантії отримати результат. Наприклад, для обліку 15 хімічних елементів у звичайній задачі, характерної для сталеплавильних процесів, необхідно вирішувати систему 32 нелінійних рівнянь щодо невідомих величин, до яких відносяться кінцева температура системи і маси кожного елемента в будь-яких двох фазах [4].

Наступним важливим кроком у розвитку практичних застосувань методу хімічних потенціалів Гіббса було кардинальне спрощення системи рівнянь (1.2) до трьох нелінійних рівнянь, кількість яких вже не залежала від числа хімічних елементів [5]. До цих трьох рівнянь пізніше було додано рівняння ентальпійного теплового балансу [6].

Одночасно з цим спрощенням і завдяки йому з'явилася можливість аналітично виразити диференціальні коефіцієнти засвоєння, що мають ключове значення у вирішенні оберненої задачі термодинамічного аналізу сталеплавильних процесів, тобто завдання оптимізації мас матеріалів, необхідних для гарантованого отримання заданого складу і температури готової сталі або напівпродукту [5].

В системі рівнянь (1.2) хімічні потенціали компонентів в будь-якій фазі виражаються через активності хімічних елементів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (1.3)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал чистого i -го компоненту;

R – універсальна газова постійна;

a_i – активності хімічних елементів в багатокомпонентному розчині.

Тому адекватні термодинамічні моделі багатокомпонентних конденсованих фаз – рідких металу і шлаку – є необхідною складовою частиною практичних застосувань методу хімічних потенціалів Гіббса.

Металургійні розрахунки із застосуванням методу Гіббса не обмежуються рівноважним станом. Найчастіше важливо знати траєкторії процесу переходу термодинамічної системи з початкового в кінцевий стан, оскільки рівноважний стан не завжди досягається за розумний час. Через взаємодії потоків такі траєкторії можуть мати складний вид з локальними екстремумами. Метод Гіббса дозволяє отримати систему автономних диференціальних кінетичних рівнянь щодо мольних часток елементів в металі і шлаку, права частина яких дорівнює рушійній силі, що діє на атоми на міжфазних межах [7]. Остання, в свою чергу, пропорційна сумарній імовірності переходу міжфазної межі атомом даного сорту, яка виражається експонентою $\exp [(\Delta\mu_{[i]} / (R \cdot T))]$, де $\Delta\mu_{[i]}$ – різниця хімічних потенціалів між шлаком і металом, що фігурує в розгорнутих рівняннях стану (1.2).

Метод хімічних потенціалів Гіббса активно застосовують у сталеплавильному виробництві (рис. 1.2) та удосконалюють його для проектування більш складних процесів плавки. Метод Гіббса є основою для розрахунків вторинного електротермічного легування та рафінування (ВЕЛР)

1.3 Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії

Точне визначення коефіцієнтів активності та інших термодинамічних функцій разом з рішенням рівнянь, що визначають рівновагу в системі "метал-шлак" або "метал-шлак-газ", дає необхідні значення маси рівноважної маси у металі, шлаку та газі, якщо тиск і температура системи фіксовані.

При цьому випадку розподіл елементів між фазами залежить від температури згідно з тими ж рівняннями. У свою чергу, кінцева температура системи залежить від теплового впливу хімічних реакцій, які супроводжують перерозподіл елементів між фазами, наприклад, коли в систему додаються окислювачі або розкислювачі. Кінцева температура залежить від теплофізичних властивостей елементів і визначається рівнянням теплового балансу. Тому рівноважний склад і кінцеву температуру системи можна знайти лише спільним рішенням рівнянь матеріального та теплового балансу.

Додавши рівняння теплового балансу до системи рівнянь, що визначають рівновагу, можна перевести температуру T з розряду заданих в розряд шуканих величин, поряд з рівноважними масами хімічних елементів у фазах [6].

Рівняння теплового балансу - це закон збереження енергії для процесів теплообміну в термоізольованих системах і ґрунтуються воно на I і II початках термодинаміки:

- I закон: кількість підведеного тепла до ізольованої системи витрачається на здійснення роботи і зміни внутрішньої енергії;
- II закон: неможливий процес, єдиним результатом якого є передача енергії у формі теплоти від тіла менш нагрітого до тіла більш нагрітого.

Так при ізобарному процесі зміна ентальпії системи дорівнює кількості теплоти Q , що поглинулася:

$$\Delta H_p = H(T) - H_0 = Q_E - Q_L, \quad (1.4)$$

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

У всіх розрахунках енталпія обчислюється одним з наступних еквівалентних способів:

- 1) за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_P ; \quad (1.5)$$

- 2) за рівнянням Вант-Гоффа:

$$H = (\partial(G/T) / \partial(1/T))_P . \quad (1.6)$$

Крім того, парціальну мольну енталпію змішування можна обчислити й такими способами як [3]:

- 3) за відомою активністю:

$$h_i^M = -RT^2 \left(\partial \ln a_i / \partial T \right)_P ; \quad (1.7)$$

- 4) За відомим коефіцієнтом активності: теплоємності (у тому числі стандартна і змішання) обчислюються за рівнянням:

$$C_p(T) = -T \frac{\partial^2 G(T)}{\partial T^2} = \frac{\partial H(T)}{\partial T} . \quad (1.8)$$

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

1.4 Система рівноважних рівнянь

У підсумку система 4-х рівнянь, що описує рівноважний розподіл елементів в багатокомпонентній системі «металл-шлак-газ» з урахуванням енталпійного теплового балансу, отримана еквівалентними перетвореннями вище перелічених рівнянь, має такий вигляд [8]:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \nu_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_2 = \frac{N}{1 + \exp(Y)[1 + \exp(-Z)]} - \sum_{i=1}^k \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_3 = \frac{N}{1 + \exp(Z)[1 + \exp(-Y)]} - \sum_{i=1}^k \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i} = 0; \\ F_4 = H(T) - H_0 + Q_L - Q_E = 0. \end{cases} \quad (1.9)$$

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

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

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

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

$\ln K_{[i]} = (\mu_{[i]}^0 - \mu_{(i)}^0) / RT$; $\ln K_{\{i\}} = (\mu_{\{i\}}^0 - \mu_{(i)}^0) / RT$; $\mu_{[i]}^0$, $\mu_{(i)}^0$, $\mu_{\{i\}}^0$ – стандартні

хімічні потенціали (мольні енергії Гіббса) i -го елемента в металі, шлаку і газі;

$\gamma_{[i]}$, $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{\{i\}}$ – коефіцієнти активності i -го елемента в металі, шлаку і газі; n_i ,

$n_{[i]}$, $n_{(i)}$, $n_{\{i\}}$ – числа молей i -го елемента в системі, в металі, шлаку і газі.

Перше рівняння в системі (1.9) є перетвореням рівнянням електронейтральності, а останнє – рівнянням теплового балансу.

Слід особливо відзначити, що можливість практичного застосування методу хімічних потенціалів Гіббса для вирішення завдання про рівноважний розподіл елементів в багатокомпонентній системі «металл-шлак-газ» з'явилася тільки після кардинального спрощення системи $3k + 2$ нелінійних рівнянь з такою ж кількістю невідомих і приведення її до системи лише чотирьох рівнянь (1.9) з чотирма невідомими Y , Z , m_e і T , за якими, з урахуванням виразів для коефіцієнтів розподілу A_i и B_i , знаходяться числа молей елементів в металі, шлаку і газі [8]:

$$n_{[i]} = \frac{n_i}{1 + A_i + B_i}; \quad (1.10)$$

$$n_{(i)} = n_{[i]} A_i = \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i}; \quad (1.11)$$

$$n_{\{i\}} = n_{[i]} B_i = \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i}. \quad (1.12)$$

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

1.5 Крива електронейтральності

Ключовим елементом теорії ВЕЛР [9] є поняття про криву електронейтральності (КЕ), типовий вигляд якої наведено на рисунку 1.3.

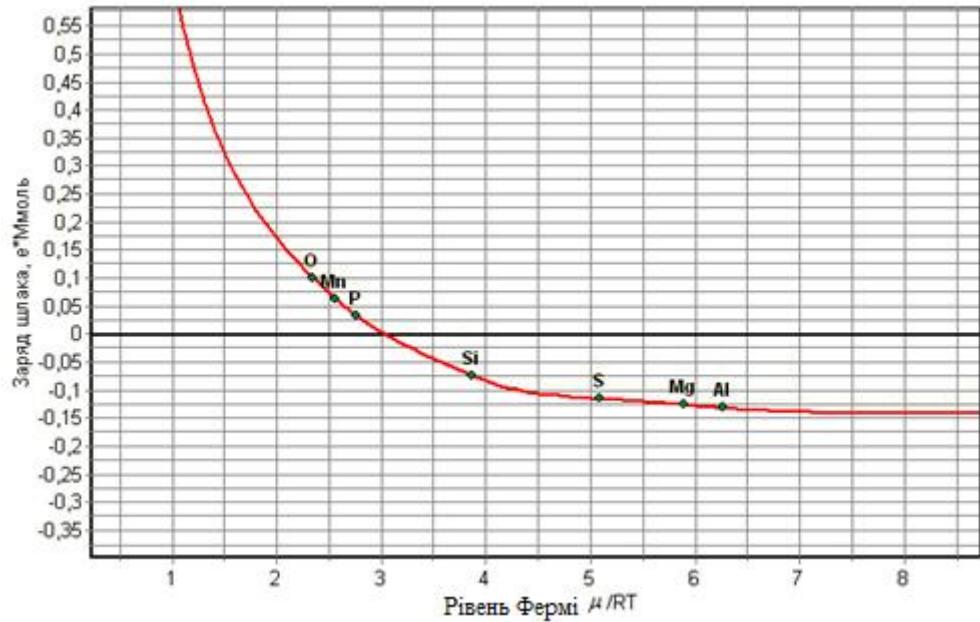


Рисунок 1.3 – Фрагмент кривої електронейтральності

У координатах «Заряд шлаку» – «Рівень Фермі» КЕ будується як функція $F_1(\mu_e)$ з рівнянь (1.9), що описують стани системи «метал-шлак-газ»:

$$F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i v_i A_i(\mu_e)}{1 + A_i(\mu_e) + B_i} \quad (1.13)$$

КЕ відображає поточний рівноважний стан елементів у системі. Вона перетинає ось абсцис у точці рівноважного значення μ_e . Ця точка відповідає електрично нейтральному шлаку.

У точках перегину кривої нанесені точки, що відповідають окремим елементам. У позначеннях системи рівнянь (1.10) координати цих точок розраховується таким чином:

$$\text{Координата } X: \quad X_E = \frac{A_i - Y - \ln[1 + \exp(B_i - Z)]}{v_i} \quad (1.14)$$

$$\text{Координата } Y: \quad Y_E = \sum_{i=1}^k \frac{n_i V_i}{1 + \exp(-A_i + Y + X_E V_i)} \frac{1}{[1 + \exp(B_i - Z)]} \quad (1.15)$$

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 переходят в шлак у випадку, якщо відповідна точка знаходиться вище осі абсцис.

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

Графік на рисунок 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.

1.6 Вплив електричної енергії малої потужності на іонообмінні процеси

У праці [10] проводилося дослідження по вивченняю природи впливу електричних потенціалів на протікання окислювальних реакцій в конвертерній ванні за методикою фізико-хімічного моделювання структури шлакових і металевих розплавів.

Аналіз розрахунків показав, що зарядовий показник Z_y металу знижує свою електропозитивність в міру окислення домішок з чавуну практично ідентично для різних варіантів впливу (рис. 1.4).

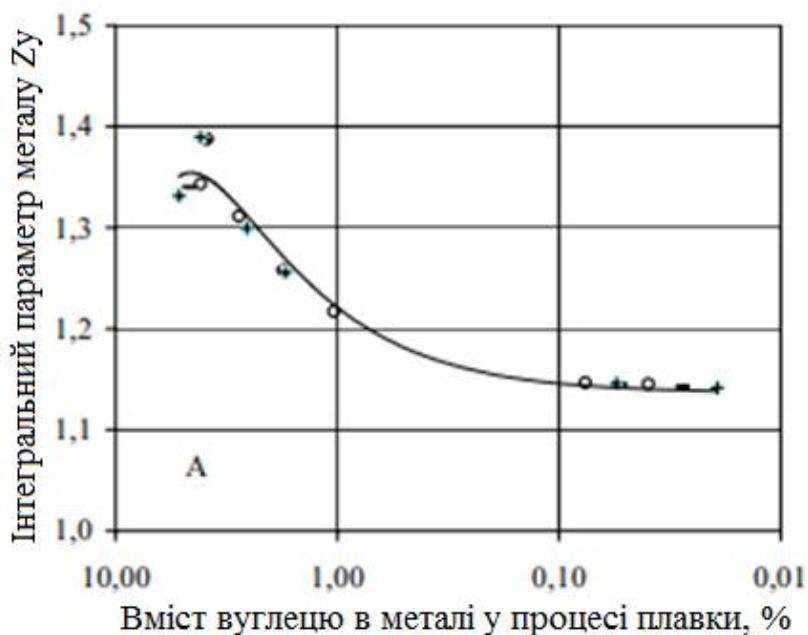


Рисунок 1.4 – Зміна інтегрального параметру металу Zy по ходу продувки плавки: о - без електричних впливів; «-» - негативна полярність потенціалу на фурмі; «+» - позитивна полярність.

Тенденція зміни середніх зарядів складових компонентів металу аналогічна з різницею в величинах зарядового стану для кожного елемента. Ймовірно, це пояснюється тим, що, електронна провідність металевих розплавів з високою рухливістю основних носіїв зарядів, прагне компенсувати градієнт зовнішніх електричних сил.

Зміна зарядових станів компонентів, що входять в шлак, у міру окислення домішки з чавуну відрізняється за значеннями в залежності від варіанту дослідження, зберігаючи загальну тенденцію в основному в бік підвищення електронегативності іонів, що складають цю фазу.

Варто зазначити, що в залежності від того яка полярність підводиться до потенціалу, він змінює період кількісної зміни зарядового стану елементів, зберігаючи загальну тенденцію їх поведінки. Причиною встановленого розподілу зарядового стану цих елементів, ймовірно, є не тільки зміна кількісного складу електронної хмари, що оточує елемент під дією електричних сил, а й структурний перерозподіл оточуючих їх елементів.

Це дослідження підтвердило, що фізико-хімічна сутність процесів, що протікають при окислювальних реакціях в сталеплавильній ванні, полягає в іонному обміні між оксидним і металевим розплавами і супроводжується спрямованим перерозподілом цих іонів між металом і шлаком зі зміною їх зарядового стану. В роботі, також допускають, що умовою рівноважного розподілу іонів між шлаком і металом слід вважати зближення не тільки хімічних але, й, можливо, в більшій мірі, їх електрохімічних потенціалів у взаємодіючих фазах, що враховують їх електричну індивідуальність.

1.7 Природа і механізм впливу електричної енергії малої потужності на конверторний металевий та шлаковий розплав

Іонна форма та поверхнева активність ряду розчинених у металевому розплаві елементів, достатньо хороша електрична провідність шлакового розплаву, а також наявність подвійного електричного шару на поверхні реагуючих фаз визначають умови цілеспрямованого впливу електричного поля на динаміку та напрямок протікаючи у конверторній ванні окисно-відновних реакцій [11].

Із загальних положень, які характеризують електричну, теплофізичну та фізико-хімічну сторону виявлення електричного впливу, випливає наступне. При підведенні електричного струму до фурми і металевого розплаву в об'ємі конверторної ванни виникає електричне поле, з напругою E (В/м), яке забезпечує формування магнітного поля, з напругою H (А/м). Таким чином, вплив електромагнітних сил може проявлятися у вигляді

електричних та магнітних ефектів. Так загальний вигляд, напруги що підводиться (U , В) із силою електричного струму (I , А), яка розвивається:

$$I^2 = \frac{(1-K_n) \times e_0 \times e_x \times U^2}{\mu_0 \times \mu_x} \quad (1.16)$$

де: K_n – коефіцієнт втрат електроенергії; e_0 та e_x – абсолютна та фактична діелектрична проникність середовища; μ_0 та μ_x – абсолютна та відносна магнітна проникність середовища.

У випадку, коли фізичні властивості середовища не змінюються, буде виконуватися лінійна залежність між силою струму та напругою, яка підводиться. В умовах металургійних процесів у результаті впливу електричного струму змінюються електрофізичні властивості середовища і отримана залежність має нелінійний характер.

Магнітні сили Лоренца, що утворюються при проходженні електричного струму через конверторну ванну, приводять у рух об'єми електропровідного середовища навколо силових ліній магнітного поля. Так як градієнт електричних сил згущується по радіусу конвертора до корпусу фурми, електромагнітне поле яке виникло, є неоднорідним, що сприяє не тільки круговому руху, а й коливальному руху шлаку та шлакометалевого розплаву.

За допомогою фізико-хімічного та математичного моделювання науковці припустили, що основним механізмом впливу електричної енергії на конверторний процес є взаємодія зовнішнього електричного поля від електричних потенціалів з утворюваною природною електрорушійною силою (ЕРС), яка формується у ванні конвертора.

За цією теорією кисневий факел розглядають як генератор електричних імпульсів, в якому потенціалоутворюучим процесом є направлений рух іонів кисню від об'ємів з високою його активністю (поруч з соплом фурми) через високотемпературний об'єм до металевого та шлакового розплаву, що мають

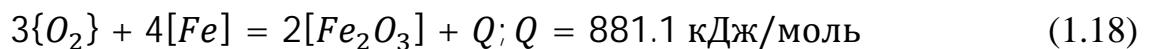
меншу його концентрацію. Електричну різницю потенціалів (ЕРС) такого концентраційного осередку можна визначити за рівнянням Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{ry}} \quad (1.17)$$

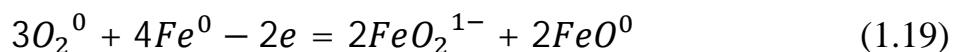
де E - електродний потенціал, R - універсальна газова постійна, (8,314 Дж / (моль·К)), T - абсолютна температура, F - постійна Фарадея, (96485,33 Кл·моль⁻¹), n - число електронів, що беруть участь в процесі, a_{ox} . A_{ry} - активності відповідно окисленої і відновленої форм речовини, що бере участь в напівреакції.

Для кращого уявлення електричних властивостей фізико-хімічних реакцій, що протікають у конверторній ванні, їх запис у молекулярному вигляді переводять в іонну форму.

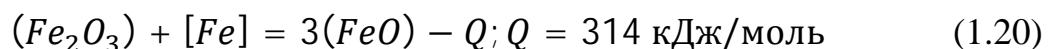
По фронту горіння первинної реакційної зони протікає реакція:



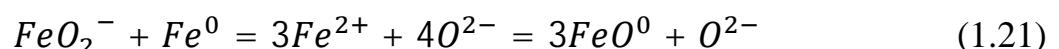
в іонній формі:



У вторинній реакційній зоні оксиди заліза в процесі переміщення по висоті розвитку кисневого струменя вступають в хімічну реакцію:



в іонній формі:



Накопичення іонів кисню в шлакової фазі на кордоні з металевим розплавом призводить до появи подвійного електричного шару із наведенням позитивної полярності потенціалу на металевому розплаві і негативного - на шлаковому.

Між шлаковою фазою і металевим розплавом протікає реакція обміну кисневмісними комплексами, провідними з яких є:

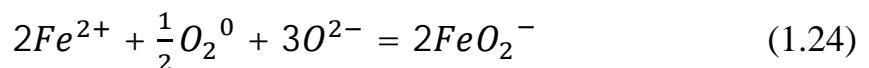


в іонній формі:



Ця реакція ендотермічна і по своїй суті - оборотна. Вона виступає фактором, що стримує розвиток кисневого факела в металевому розплаві, визначаючи ступінь асиміляції кисню в ванні.

Протікає реакція між кисневим струменем і шлаковою фазою, яка визначається формулою:



Це рівняння зв'язує вільні іони кисню, чим знижує енергетичний бар'єр подвійного електричного шару, забезпечуючи перехід кисневмісних комплексів через границю розподілу фаз в металеву ванну.

За кордонами кисневого факелу в конверторній ванні електричні потенціали формуються за аналогічною схемою, але з накопиченням потенціалу на границі контакту металевого розплаву з футеровою конвертору.

При негативній полярності струму утворюються умови для накопичення оксидів заліза в шлаці, що сприяють асиміляції присаджуваного вапна, отже формуванню рідкотекучого активного рафінуванального шлаку на основі феритів кальцію.

Вплив низьковольтного електричного потенціалу на процеси рафінування, зокрема на видалення сірки та фосфору із металу пов'язано з електрохімічним характером взаємодії компонентів, що приймають участь в реакціях окиснення, а також важливим є вплив полярностей потенціалу на формування складу, вмісту та властивостей шлакової фази.

1.8 Висновки

1. Взаємодія між фазами металургійних розплавів залежить від їх структури, а структура, в свою чергу, від фізико-хімічних властивостей складових частинок (атомів, іонів).

2. У рідких металах міжчастковий зв'язок здійснюється узагальненими валентними електронами, чим пояснюється електропровідність, теплопровідність, а також в'язкість і адсорбція поряд з іншими властивостями металів.

3. Шлаки є важливою складовою металургійних процесів. Вони беруть участь у міжфазному розподілі компонентів, асимілюють шкідливі домішки, захищають метал від газової фази, поглинають неметалеві включення, їх використовують як захисні засоби від вторинного окислення.

4. Метод хімічних потенціалів Гіббса дозволяє спростити громіздку систему рівнянь до трьох нелінійних рівнянь, кількість яких вже не залежить від числа хімічних елементів . Із цим спрощенням стало можливим використовувати метод Гіббса в якості інтелектуального ядра системи управління плавкою сталі.

5. Ключовим елементом теорії вторинного електротермічного легування та рафінування є крива електронейтральності. Вона дозволяє

оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги.

6. Електричний потенціал малої потужності виявляє значний вплив на розвиток екзотермічних реакцій, що супроводжують конверторний процес. За рахунок виникнення електричного та магнітного полів, здійснюється рух в об'ємі конверторної ванни, що інтенсифікує процес рафінування сплаву.

7. Використання технологій електричних потенціалів малої потужності дозволяє застосувати електричний струм не в якості джерела тепла, а для інтенсифікації рафінувальних і теплових процесів у металургійному розплаві за рахунок більш повного використання внутрішніх резервів плавки.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВТОРИННОГО ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І РАФІНУВАННЯ В КІСНЕВО-КОНВЕРТОРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

2.1 Можливість використання технології ВЕЛР в киснево-конвертерному виробництві

В роботі [6] було вперше запропоновано ідею впровадження процесу вторинного електротермічного легування і рафінування металу. Отримавши експериментальне підтвердження цей процес знаходиться на стадії розвитку практичних застосувань.

Наприклад, кілька років Інститут чорної металургії НАН України працює над використанням електроенергії малої потужності під час конверторної плавки, застосовуючи електричний потенціал низької напруги до рідкої ванни.

Можливість десульфурації рідкої сталі та чавуну шляхом впливу на шлак електричним струмом була відома давно, проте деталі механізму рафінування до початку 90-х не були зрозумілі до кінця. Вважалося, що сірка поглинається шлаком і надалі окислюється на аноді з утворенням SO_2 . Використовуючи метод хімічних потенціалів Гіббса, теоретично та експериментально було показано, що поряд із рафінуванням розплаву аніони сірки, алюмінію, кремнію, марганцю та ін рухаються у зворотному напрямку від шлаку до металу з їх одночасним відновленням. Тобто відбувається вторинне електротермічне легування та рафінування металу. Цей процес має дві складові - електролізну і рівноважну. При малих токах переважає рівноважна складова, а при великих - електролізна.

З точки зору економічної ефективності перевагу надають проведення процесу ВЕЛР при щодо малих токах, коли має місце зміщення рівноваги в системі «метал-шлак-газ» в бік відновлення елементів з позитивною валентністю. В цьому випадку процес ВЕЛР може повністю забезпечити одночасне рафінування сталі від сірки і її легування елементами з шлаку.

Оскільки таке легування є дифузійним, сталь практично не забруднюється екзогенними неметалевими включеннями [9].

При зміні полярності напруги на негативну за допомогою ВЕЛР можна проводити окисне рафінування металу, що було показано в роботі [6] стосовно киснево-конвертерного процесу. В результаті застосування постійної негативної напруги до шлаку процес плавки інтенсифікується, а термодинамічна рівновага зміщується в бік окислення заліза. При цьому спостерігається значний приріст температури (близько 12 градусів), який можливо пояснити тільки в рамках концепції хімічних потенціалів Гіббса.

У таблиці 2.1 наведені основні параметри ВЕЛР при різних технологічних операціях, в тому числі питомий заряд шлаку, оптимальні параметри шлаку і металу, а також результат [12].

Таблиця 2.1 - Основні параметри ВЕЛР при різних технологічних операціях

Технологічна операція	Питомий заряд шлаку, F/моль	Оптимальні параметри ¹ шлаку і металу	Досягнутий результат
Розкислення	0,4...0,5	$\leq 20\%$ (FeO)	$\leq 0,003\%$ [O]
Оксисне рафінування, зневуглецовування	-4,5...-2,0	$\geq 0,1\%$ [C] $\leq 0,005\%$ [Si]	$\leq 0,03\%$ [C] $\leq 0,005\%$ [Si]
Десульфурація	0,6...0,8	$\leq 20\%$ (FeO) $\leq 0,3\%$ (S)	$\leq 0,003\%$ [S]
Дефосфорація	-2,0...-1,5	$\leq 0,2\%$ (P_2O_5) $\leq 0,1\%$ [Si]	$\leq 0,005\%$ [P]

¹ Оптимальні параметри шлаку і металу вимагають коригування стосовно інших марок сталі

Вперше промислову оцінку ефективності використання одночасного електричного потенціалу та зовнішнього електромагнітного поля перевірили у 60-тонних конверторах заводу ім. Петровського. Було підтверджено

сприятливий вплив цього способу на ряд показників конвертерної плавки, у тому числі зниження кількості використованого на плавку рідкого чавуну, збільшення ступеню «напрямку руху розплаву під дією магнітних і електричних сил» [12].

Для підтвердження можливості отримання таких самих ефектів на металургійному комбінаті "Криворіжсталь" конвертер №3 обладнали експериментальною установкою для створення низьковольтної різності потенціалів між продувною фурмою та металевим розплавом, під час подачі кисню.

Дослідні плавки відрізнялися візуально від звичайних більш стабільним ходом плавки, раннім наведенням активного шлаку, більш тривалою підтримкою його у рідкотекучому стані.

Результати експериментальних плавок, проведених при різних рівнях напруги, вказують на можливість підвищення температури розплаву до моменту випуску, навіть у випадку незначного зниження витрати потоку теплоносія для плавлення і зі збільшенням кількість вапна, яке є сильним охолоджувачем.

2.2 Програма «Excalibur» в дослідженні ВЕЛР

В даній роботі дослідження впливу електричної енергії малої потужності проводилися з використанням учебової програми «Excalibur», що є розвитком інформаційно-технологічної системи «Форвард» і програми «Оракул». . Промислова реалізація одного з варіантів програми - система управління плавкою і позапічної обробкою «Гіббс»- впроваджена на Білоруському металургійному заводі в 2004 році [14].

Комп'ютерна програма «Excalibur» є інтелектуальним ядром розроблених систем управління плавкою, позапічною обробкою, легуванням та розкисленням сталі на ряді металургійних підприємств. З її допомогою можна оптимізувати завалку, плавку, окислення, рафінування, доведення,

роздислення та легування металу на будь-якому сталеплавильному агрегаті, адже фізико-хімічні закони, що регулюють поведінку метало-шлакової системи в дугових печах, мартенівських печах, конверторах, ковшах і ковшових печах мають одну і ту ж саму природу.

Можливостями програми «Excalibur» є:

- Термодинамічний розрахунок рівноваги в багатокомпонентній гетерогенній системі «метал-шлак-газ» з урахуванням тепла хімічних реакцій;
- Інтегрований термодинамічний розрахунок кінцевої температури системи на основі енталпійного теплового балансу;
- Точний облік заданого зовнішнього тиску;
- Обчислення і відображення всіх інтегральних та парціальних термодинамічних функцій складових системи, включаючи всі фази і окремі хімічні елементи, на основі єдиного стандарту;
- Точний облік тепла енергоносіїв і теплових втрат, температури і агрегатного стану матеріалів;
- Розрахунок і візуальне відображення кінетики фазової взаємодії в сталеплавильному агрегаті на основі принципів не рівноважної термодинаміки і рішення динамічної системи диференціальних рівнянь;
- Повний розрахунок плавки в ДСП, включаючи: динаміку плавлення брухту, масу і хімічний склад металу, шлаку та газу, температуру в процесі плавлення. Облік кінетичної затримки, скачування шлаку, втрат тепла і геометричних параметрів печі;
- Термодинамічні розрахунки в широкому діапазоні складів і температур;

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

- Масову оптимізацію всіх видів легуючих та шихтових матеріалів (у будь-якому агрегатному стані), енерговитрат відповідно до критеріїв їх

загальної мінімальної вартості або максимальної продуктивності сталеплавильного агрегату;

- Завдання та гарантоване виконання набору односторонніх та двосторонніх оптимізаційних обмежень щодо хімічного складу та маси кінцевого металу, шлаку та газу, маси матеріалів, енергоспоживання, кінцевої температури системи;
- Застосування матричної алгебри фазових операторів і швидкодіючого алгоритму подвійного симплекс-методу;
- Розрахунок та облік перехресного впливу вмісту одних елементів на засвоєння інших на кожній фазі;
- Розрахунок консолідований матриці впливу добавок матеріалів і енергоносіїв на масу і склад фаз, а також температуру системи;
- Облік невизначеності вихідних і розрахункових даних шляхом завдання відповідних довірчих інтервалів «нижня межа - верхня межа»;
- Практична реалізація принципу ситуаційного управління технологічних процесів на основі оперативної розробки альтернативних варіантів для легування, розкислення і позапічної обробки сталі в відсутності розв'язання оберненої задачі у своїй первісній формі.

2.3 Експериментальна частина з використанням програми «Excalibur»

В дослідженні впливу електричного струму негативного заряду різної потужності використовувалася технологія плавки звичайного передільного чавуну і лому з основною футеровкою та висококремністого чавуну і лому з кислою футеровкою.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад матеріалів, масс %

Матеріал	Fe	C	Si	Mn	S	P	O	Al	Ca	Mg
Лом	98,83	0,2	0,25	0,65	0,04	0,02	0,009	0	0	0
Звичайний передільний чавун	94,64	4,2	0,75	0,35	0,04	0,02	0	0	0	0
Кремністий чавун	93,64	3,8	1,5	1	0,04	0,02	0	0	0	0
Вапно	0	0	1,402	0	0,05	0,05	29,85	1,164	63,61	2,774

У редакторі завдань програми «Excalibur» вказуємо хімічний склад та інтервал мас вихідних металу і шлаку, початкову температуру вихідних матеріалів, температуру навколошнього середовища, необхідні маси металу, шлаку і газу, обмеження по кінцевій температурі металу, тиск та заряд.

Дослідження проводилися із зміною заряду шлаку (Q , kF), що показує кількість елементарних зарядів, які припадають на один атом (іон) шлаку, з відповідним знаком, у нашому випадку від 0 до -100 kF при температурі 1610 °C. Масу металу прийняли 350 т. Тиск $p = 1,5$ атм. (151,99 кПа). Встановили граничні межі для вмісту вуглецю у розплаві $0,024 \leq C \leq 0,12$.

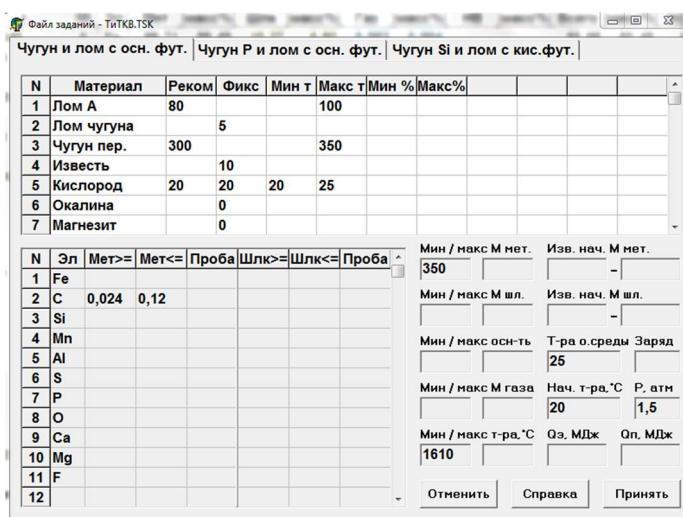


Рисунок 2.1 - Форма редактора завдання «Excalibur» для налаштування технології ведення киснево-конвертерної плавки

2.4 Вплив негативного заряду шлаку на показники плавки із використанням звичайного передільного чавуну

У завданні було обмеження по кінцевій мінімальній температурі металу $t = 1610^{\circ}\text{C}$. На графіку (рис. 2.2) видно, що в точці де $Q = -88 \text{ kF}$ температура як мінімальна, так і максимальна, різко збільшується, майже на 23° , та продовжує зростати.

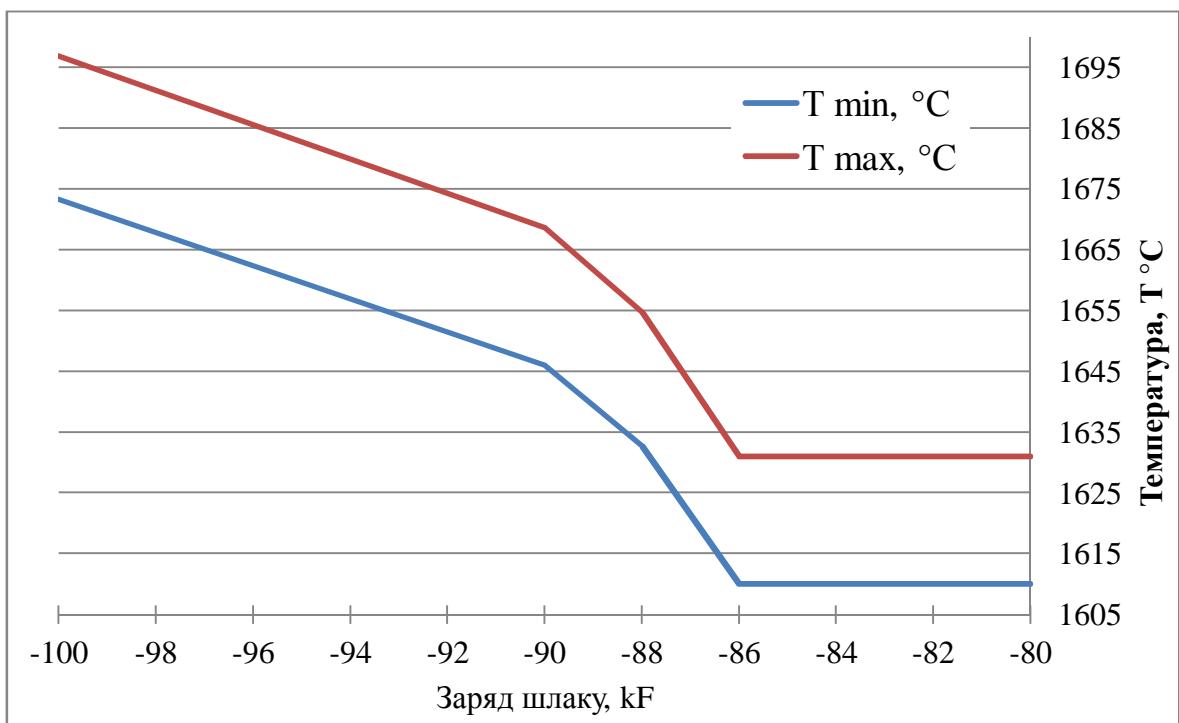


Рисунок 2.2 – Графік залежності температури плавки зі звичайним передільним чавуном від заряду шлаку

Хоча температура в проміжку $Q = 0 \dots -87 \text{ kF}$ є рівномірною, вміст лому та чавуну суттєво змінюються із зменшенням заряду.

У порівнянні із плавкою без використання негативного заряду, де витрата лому складала 80,55 т, а чавуну – 294,855 т, на плавку із зарядом -86 kF витрата лому та чавуну склала 90,012 та 288,548 відповідно (табл. 2.3). Це означає, що використання негативного заряду дозволило нам замість дороговартісного чавуну використати більш дешевий брухт.

У таблиці 2.3 та на рисунку 2.3 спостерігається збільшення маси шлаку, що пояснюється окисненням заліза. Цей процес можна вважати еквівалентним до фактичного додавання кисню в метал шляхом його вдування.

Маса металу майже не змінюється (рис. 2.4), так як вихід маси металу встановленій програмою на 350 т.

Таблиця 2.3 – Вплив негативного заряду на конверторну плавку із звичайним передільним чавуном

Заряд, kF	T min, °C	T max, °C	Лом, т	Чавун, т	m газу, т	m шлаку, т
0	1610	1631,7	80,55	294,855	30,5	32,62
-10	1610	1631,6	81,658	294,103	30,47	32,88
-20	1610	1631,5	82,763	293,356	30,43	33,14
-30	1610	1631,4	83,867	292,614	30,4	33,405
-40	1610	1631,3	84,969	291,877	30,36	33,67
-50	1610	1631,3	86,069	291,44	30,33	33,945
-60	1610	1631,2	87,167	290,417	30,29	34,22
-70	1610	1631,1	88,263	289,694	30,26	34,495
-80	1610	1631	89,358	288,975	30,22	34,78
-82	1610	1630,9	89,577	288,832	30,21	34,835
-84	1610	1630,9	89,794	288,69	30,21	34,9
-86	1610	1630,9	90,012	288,548	30,2	34,955
-88	1632,7	1654,8	79,58	296,985	30,89	33,39
-90	1646	1668,7	73,564	301,889	31,28	32,53
-100	1673,3	1696,9	61,718	311,695	32,09	30,97

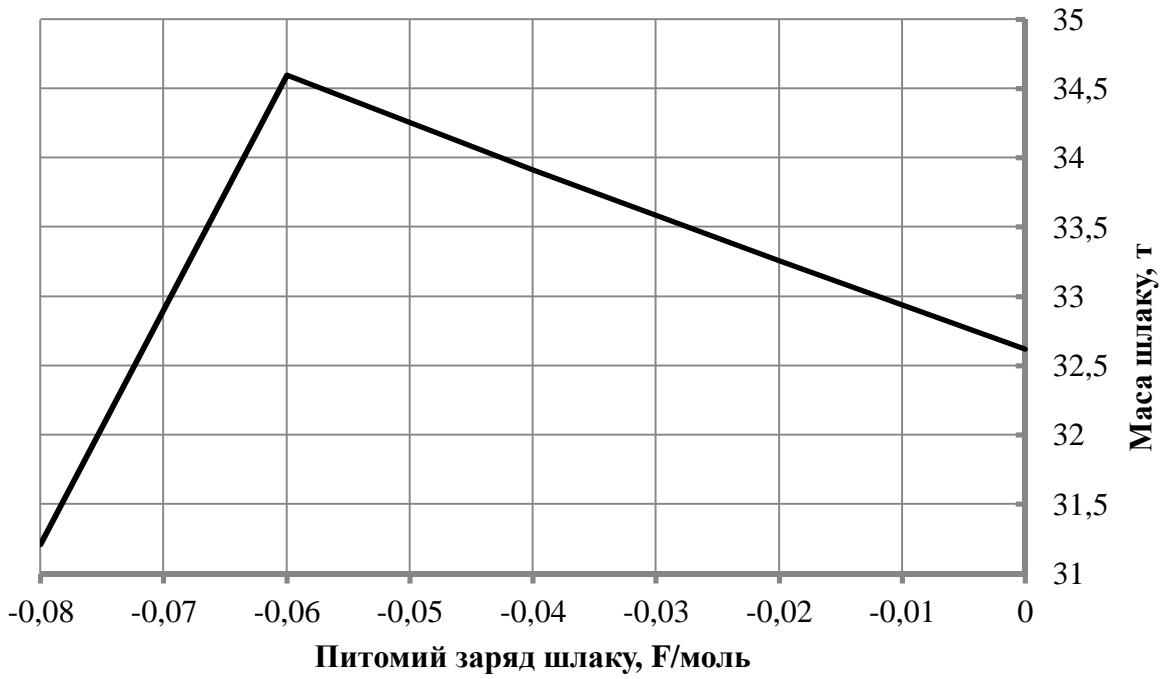


Рисунок 2.3 – Залежність маси шлаку звичайного передільного чавуну від питомого заряду шлаку

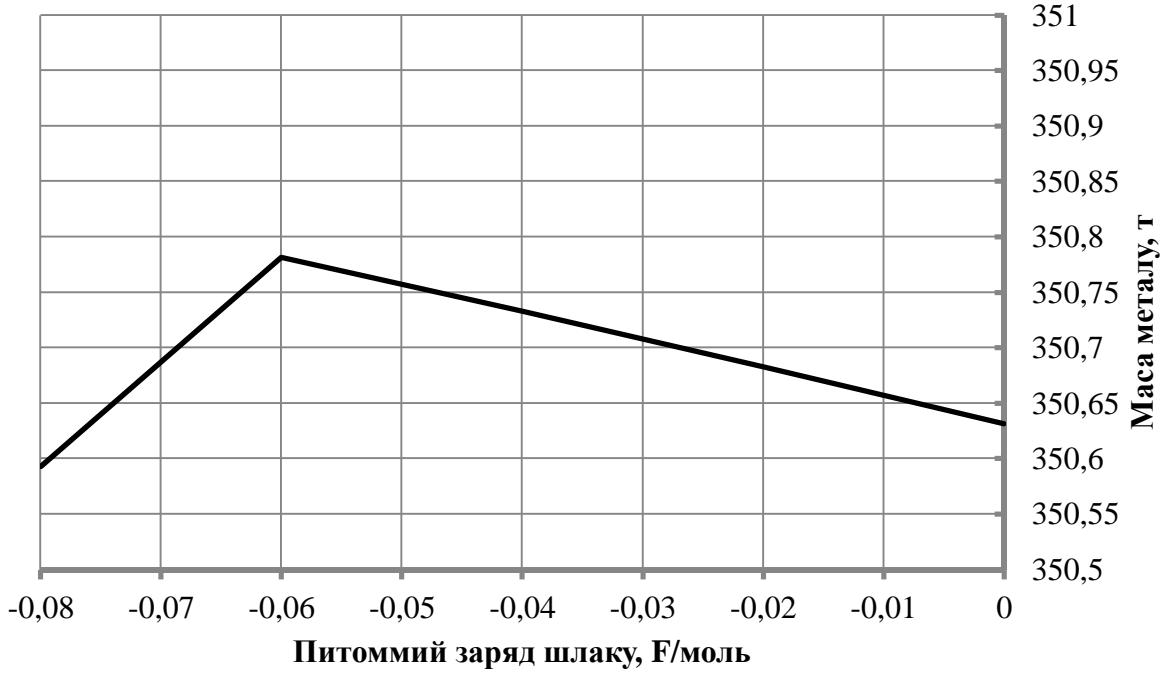


Рисунок 2.4 – Залежність маси металу звичайного передільного чавуну від питомого заряду шлаку

Зростання FeO в шлаці пояснюється дефосфорацією металу при проходженні негативного заряду через шлак (рис. 2.5). Це пов'язано перш за все з електрохімічним характером взаємодії компонентів, які приймають участь у реакції. В іонному підході реакція окислення фосфору супроводжується обміном електронами і має вигляд:

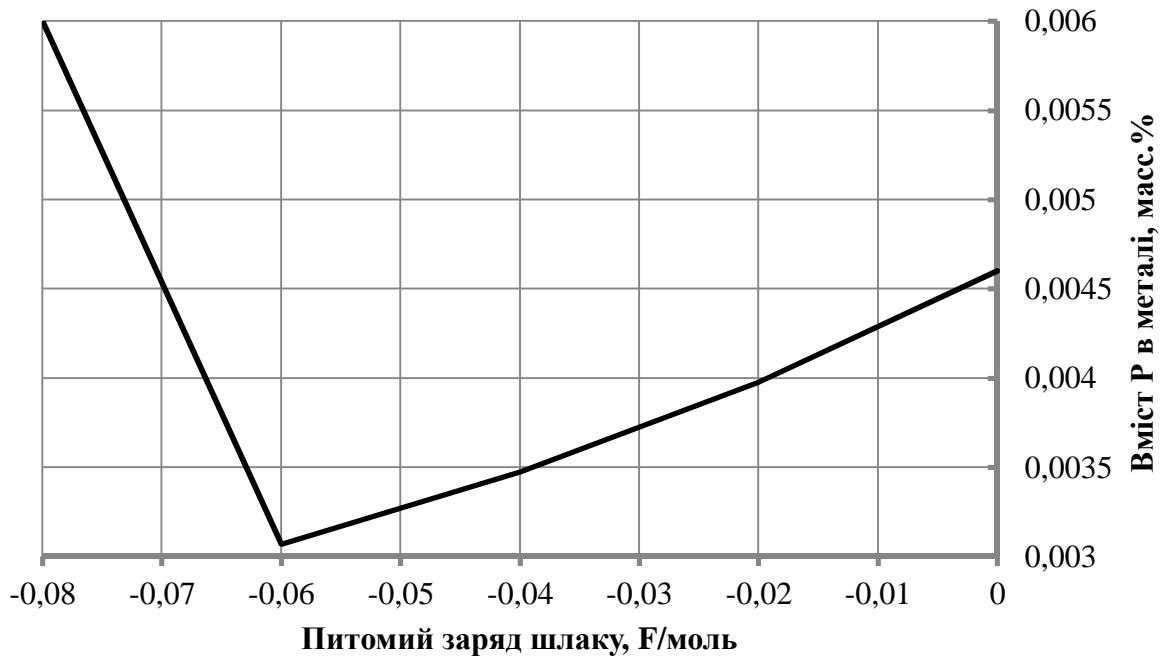
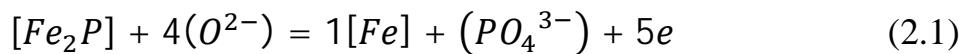
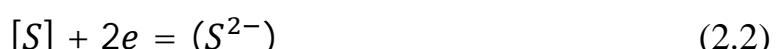


Рисунок 2.5 – Залежність вмісту фосфору в металі від питомого заряду шлаку

Також має місце менш виражена десульфурація, лише 0,00025 мас % (рис. 2.6), реакція якої має вигляд:



В цей же час зменшення окислу MgO, який в основному потрапляє до шлаку із магнезіальної футеровки печі, в шлаці (рис. 2.7) вказує на те що негативний потенціал сприяє підвищенню стійкості футеровки

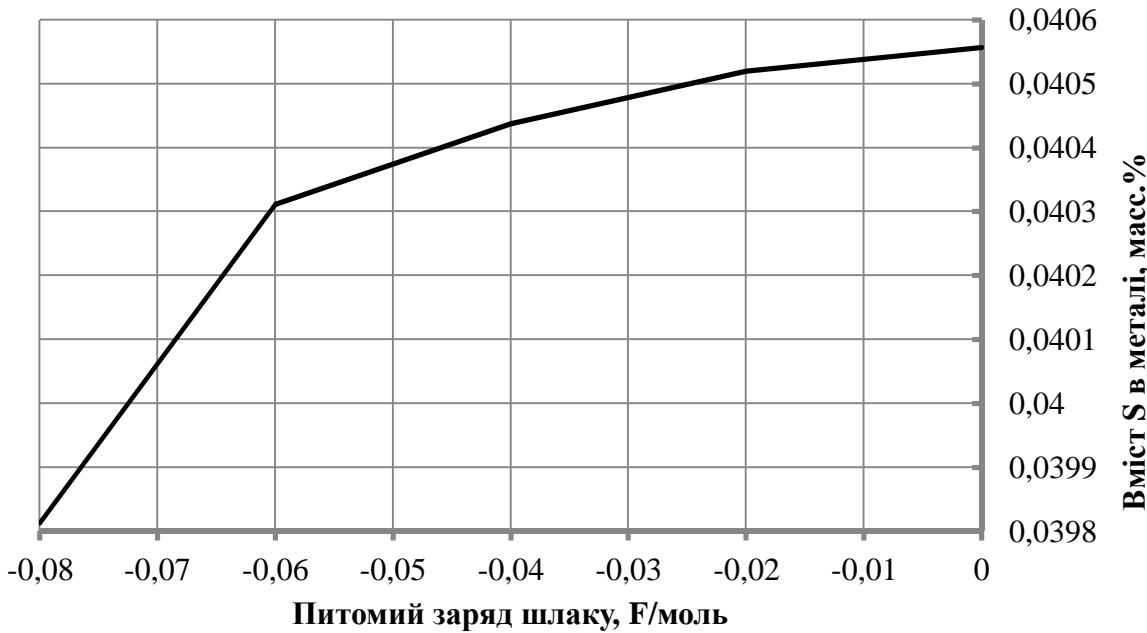


Рисунок 2.6 – Залежність вмісту сірки в металі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

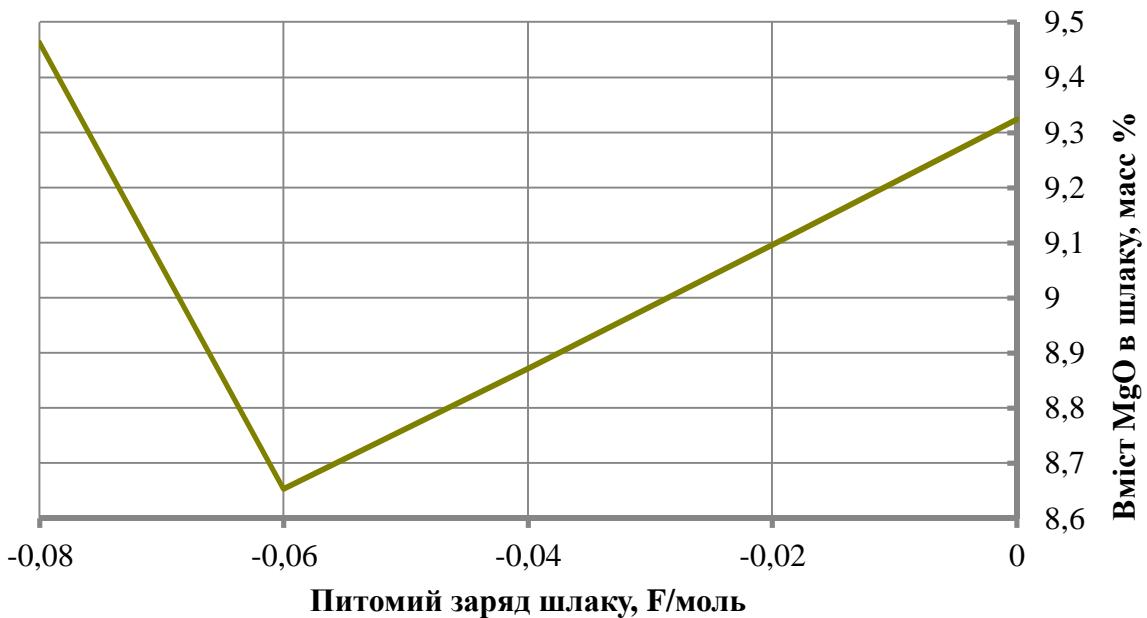


Рисунок 2.7 – Залежність вмісту оксиду магнію в шлаку звичайного передільного чавуну від питомого заряду шлаку

У зв'язку з тим, що кисень на кривій електронейтральності знаходиться вище осі абсцис (рис. 1.3), то він прагне перейти в метал, на що вказує й графік на рисунку 2.8. Саме збільшення вмісту кисню призводить до швидкого окиснення вуглецю (рис. 2.9) до CO і виносу його із ванни печі. Підвищення температури розплаву конвертерної ванни та за рахунок тиску в 1,5 атм, який не дає до кінця випаровуватися CO, він збільшує ступінь опалювання з CO до CO₂ та засвоєння тепла що виділяється при цьому рідкою ванною (рис. 2.10, рис. 2.11).

Також із зменшенням питомого заряду шлаку, збільшення вмісту кисню призводить й до окислення інших елементів і переходу їх у шлак, особливо елементів з негативним зарядом (рис. 2.12).

Кінетика відновлення елементів (рис. 2.12, рис. 2.13) показує, що елементи з позитивною валентністю мають монотонний перехід до металу, окрім Ca. Вміст кальцію описується складною кривою з перегинами і локальними мінімумами. Такий хід кривої пов'язаний із швидким засвоєнням Ca шлаком, який насычений оксидами кремнію та заліза.

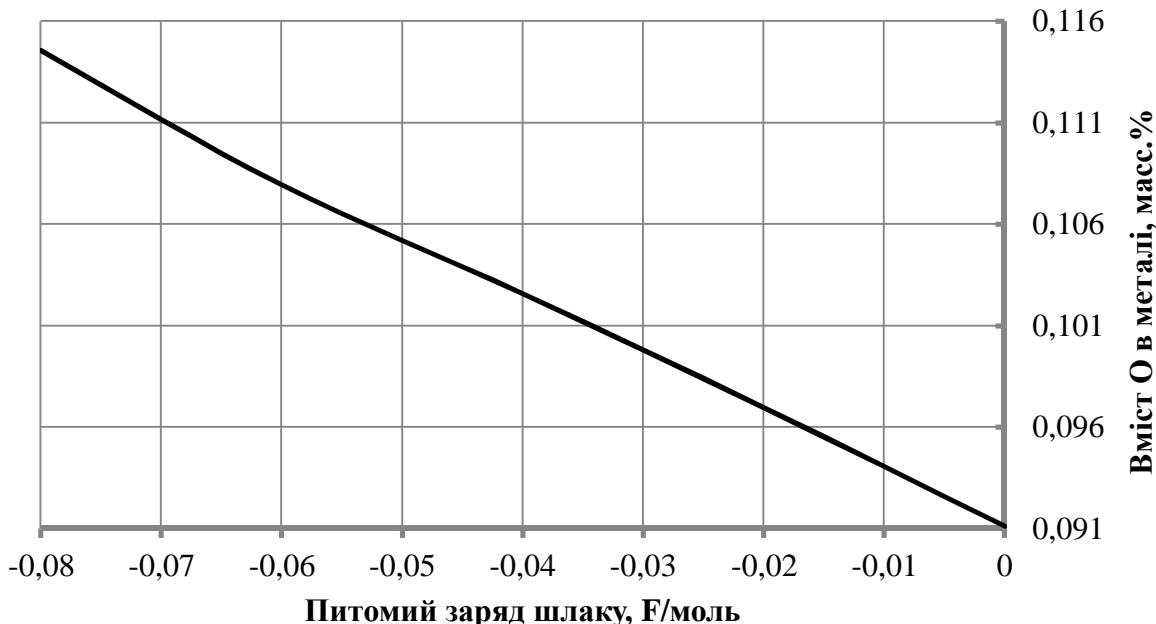


Рисунок 2.8 – Залежність вмісту кисню в металі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку



Рисунок 2.9 – Залежність вмісту вуглецю в металі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

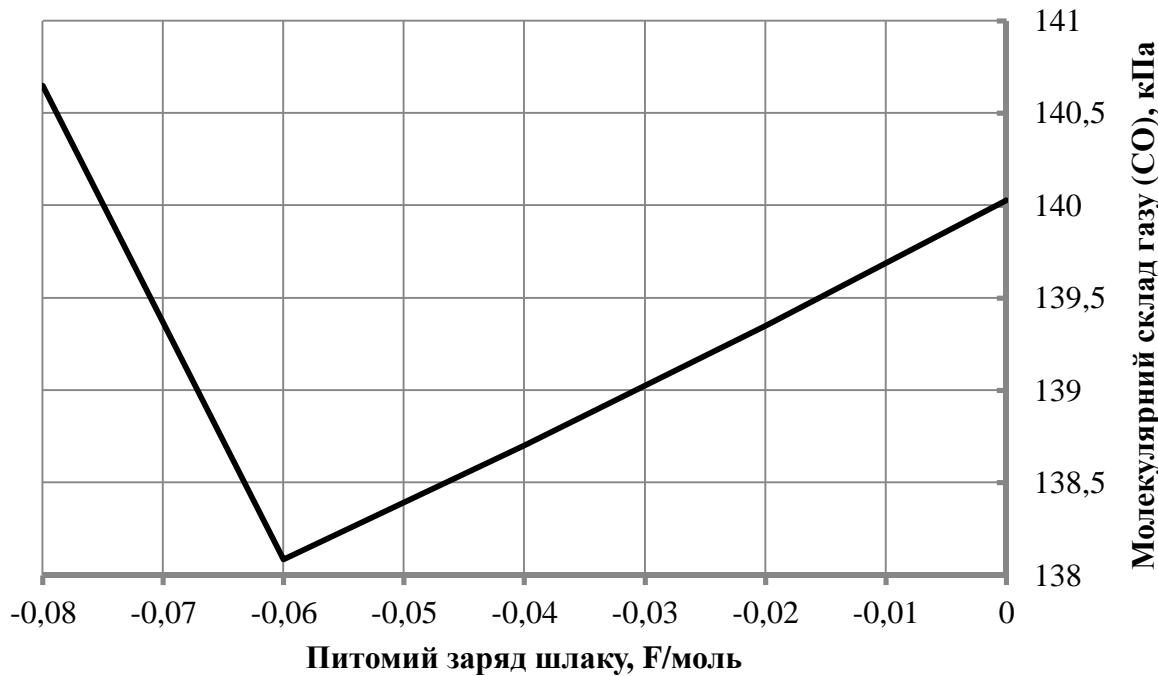


Рисунок 2.10 – Залежність CO у газовій фазі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

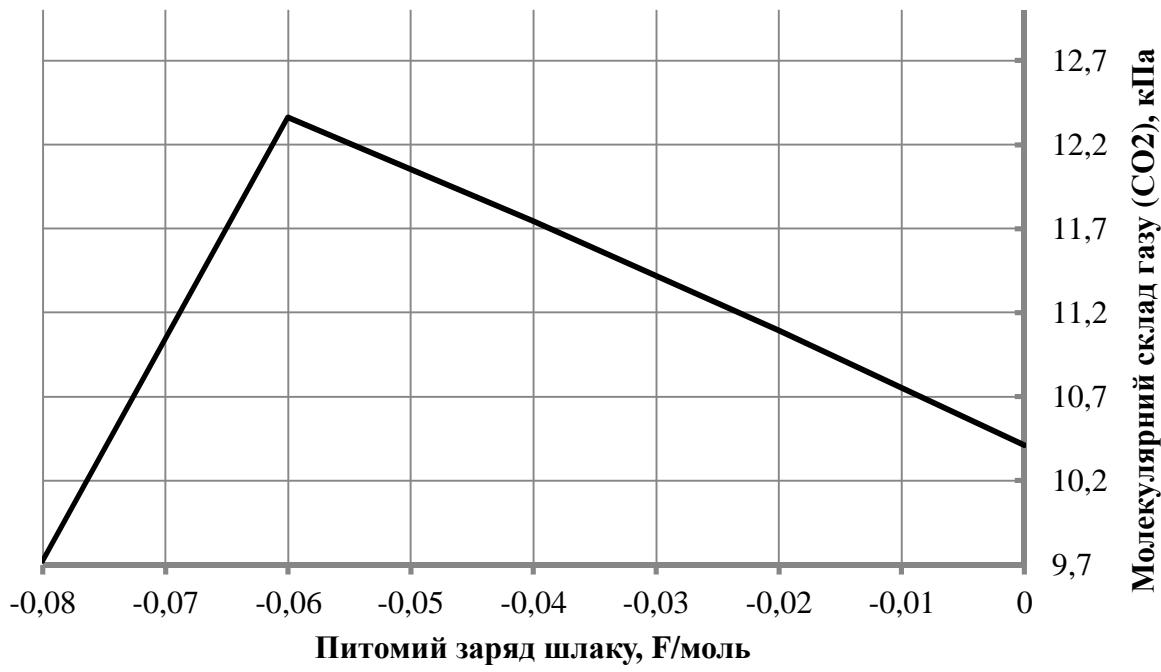


Рисунок 2.11 – Залежність CO₂ у газовій фазі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

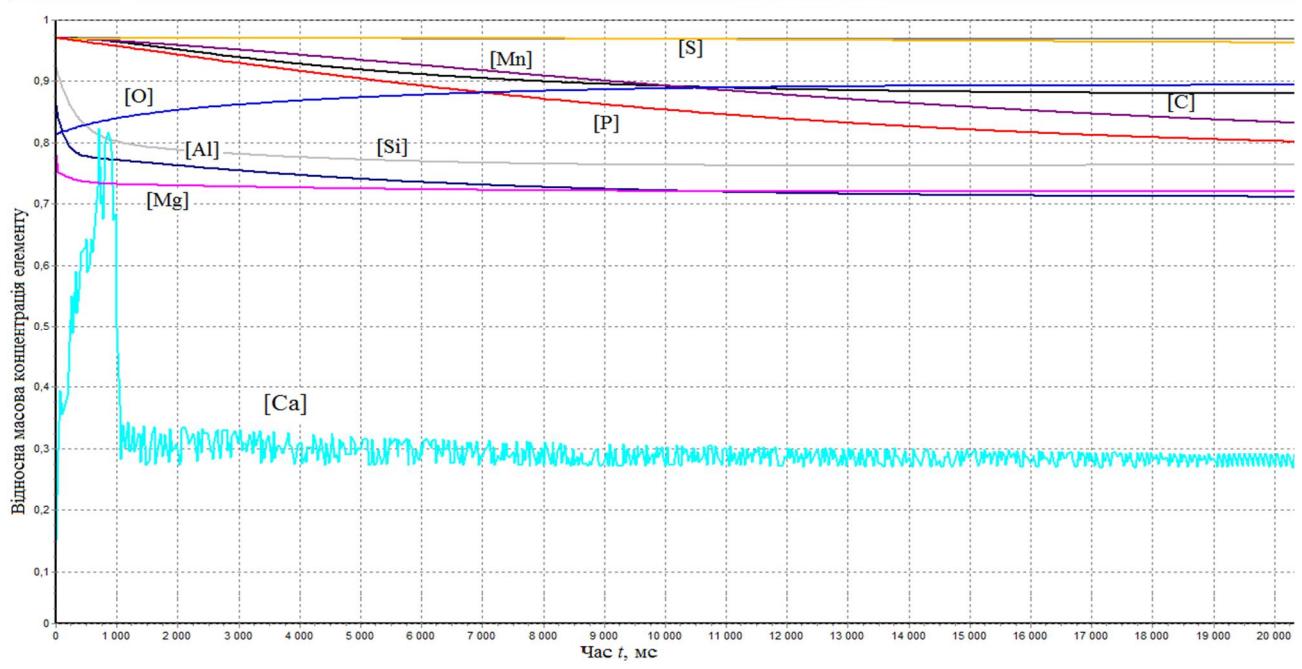


Рисунок 2.12 – Траєкторії руху до рівноваги концентрацій елементів в металі плавки із звичайним передільним чавуном в процесі ВЕЛР протягом 50с

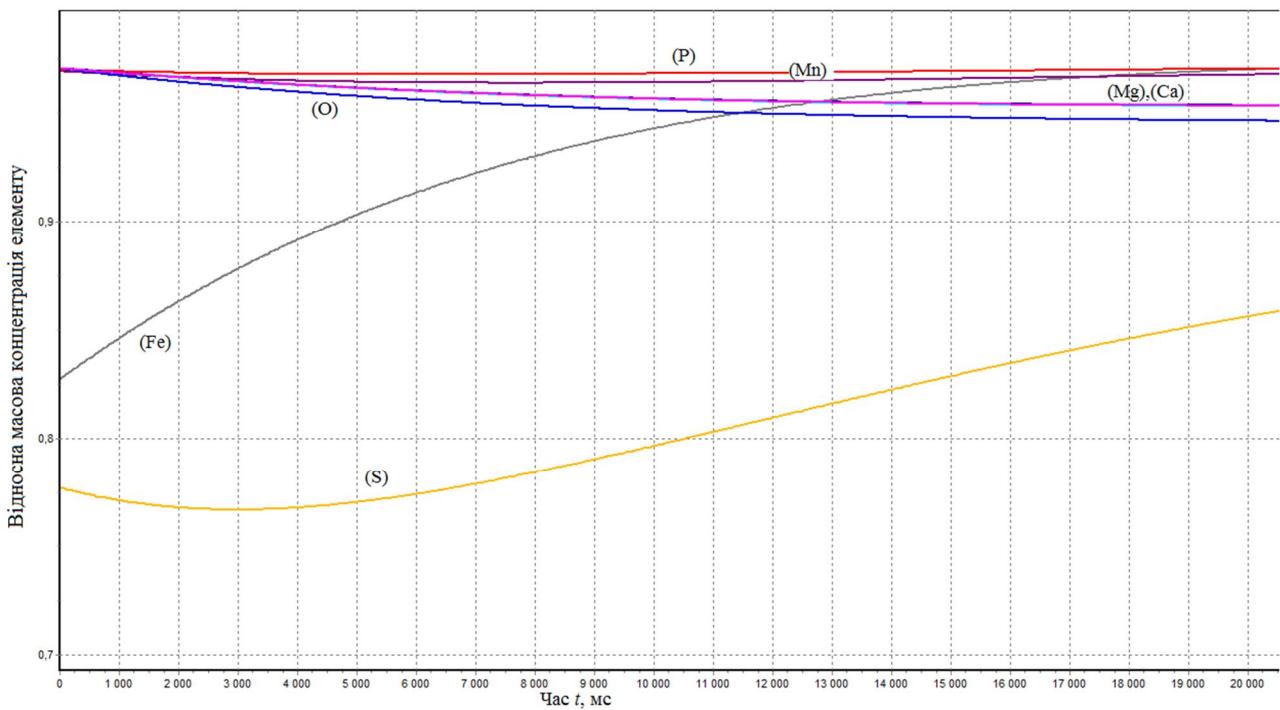


Рисунок 2.13 – Траєкторії руху до рівноваги концентрацій елементів в шлаку плавки із звичайним передільним чавуном в процесі ВЕЛР протягом 50с

У шлаці елементи з позитивною валентністю зменшують свою концентрацію, та преходять у шлак, окрім кисню. Спостерігається зріст заліза, фосфору та сірки. Кальцій повторює траєкторію руху магнію.

У ході конверторного процесу з негативним потенціалом шлаку марганець має тенденцію до активного зниження масової долі у металі і накопичення у шлаці. У шлаці крива Mn проходить через максимум у точці $Q = 0,02 \text{ F/моль}$ (рис. 2.14).

Цей максимум виникає в результаті активного протікання реакції окислення вуглецю, який активно поглинає не тільки кисень дуття, а й кисень шлакової фази і відбувається незначне відновлення марганцю. Але через значну активність оксиду заліза та високу температуру плавки, марганець покидає реакційну зону через газову фазу. Варто, також, враховувати що при плавці використовується чавун із вмістом Mn = 0,35 масс %.

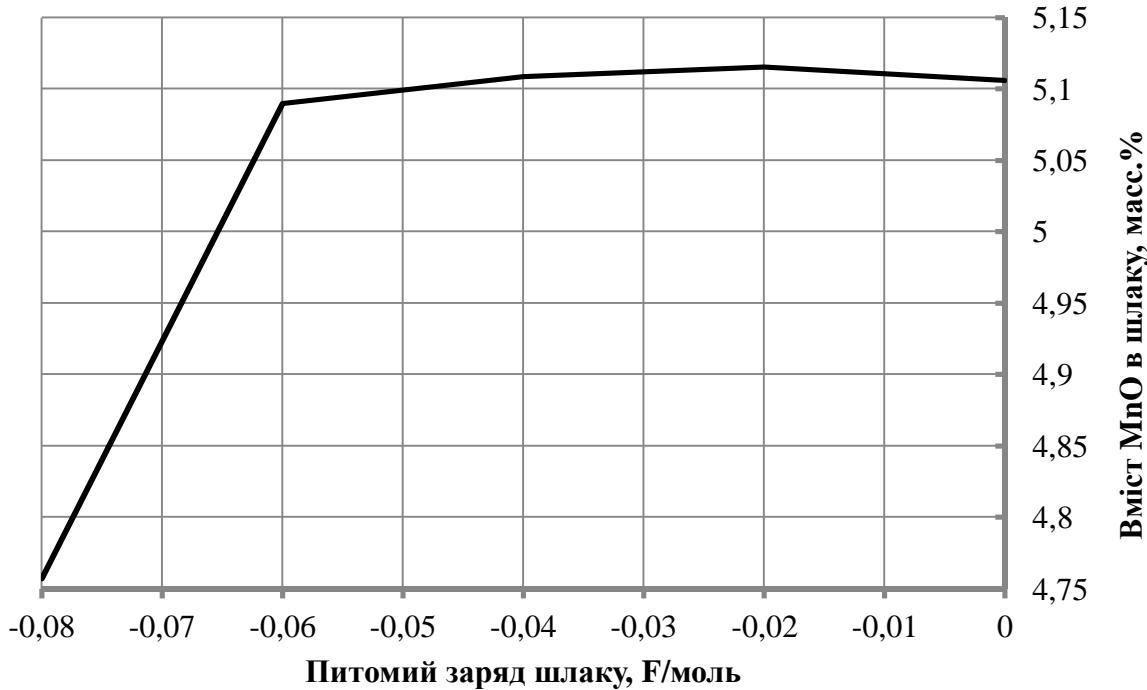


Рисунок 2.14 – Залежність вмісту оксиду марганцю в шлаку плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

Як відомо із праці [15], кінцевий рівень марганцю в металі тим вище, чим вище його початковий рівень в чавуні, і тим нижче, ніж менший рівень кінцевого вмісту вуглецю у розплаві.

На всіх графіках, які представлені вище, видно точку екстремуму у значенні заряду $Q = -88 \text{ kF}$ ($-0,06 \text{ F/моль}$). Це точка у якій в таблиці 2.2 вміст лому та чавуну – зменшується та збільшується відповідно. Така поведінка ходу плавки пояснюється тим, що програма «Excalibur», маючи обмеження за вуглецем, намагається оптимізувати плавку під задані обмеження [16-17].

Зменшуючи долю чавуну в ванні печі, ми зменшуємо потік вуглецю до розплаву, на що програма приймає відповідні заходи, та додає до ванни чавун. Таким чином, зменшення заряду шлаку та одночасне збільшення долі чавуну у ванні печі призвели до збільшення кінцевої температури розплаву, майже на 74°C від заданої.

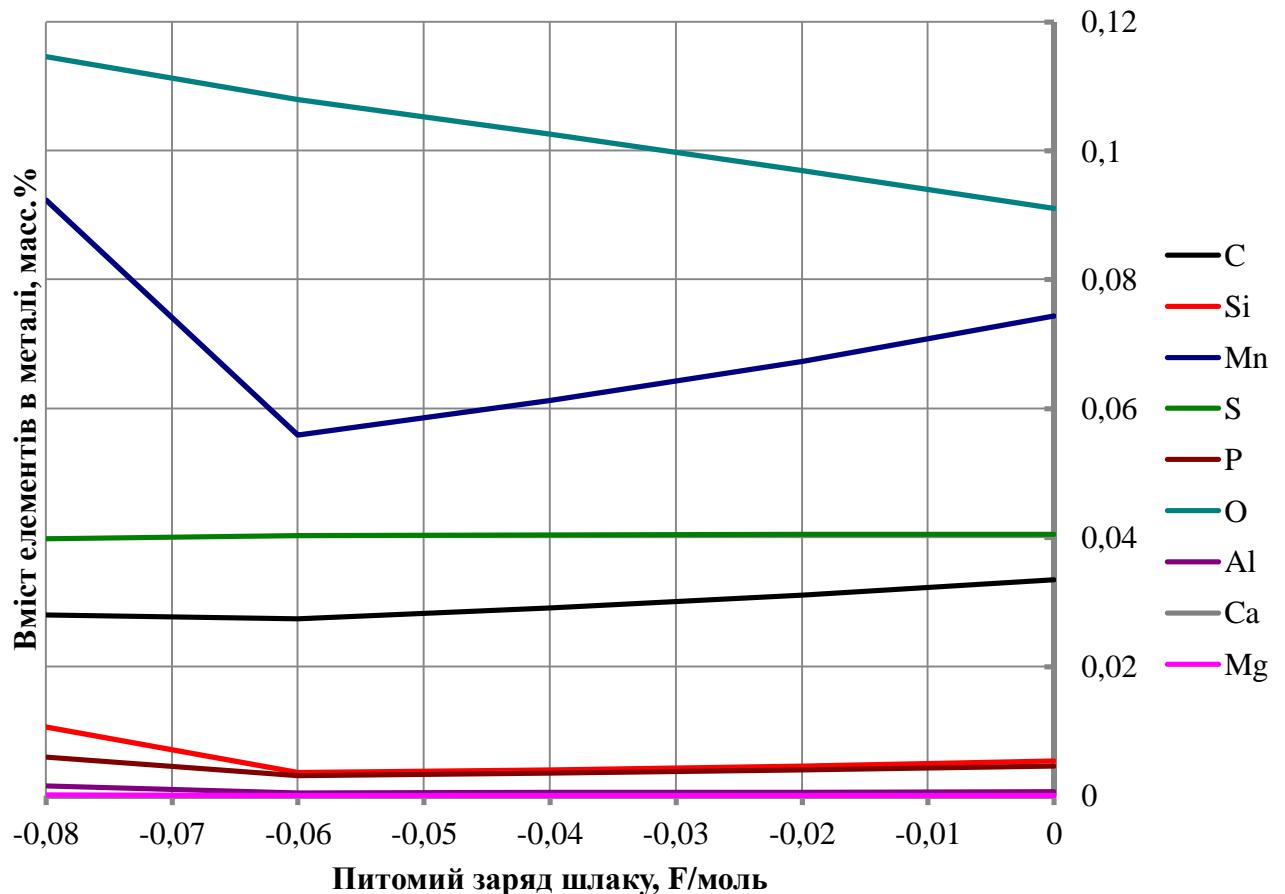


Рисунок 2.15 – Залежність вмісту елементів в металі плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

На рисунку 2.15 у загальному вигляді в масових відсотках зображено зміну вмісту елементів у металі, при виплавці напівпродукту із звичайного передільного чавуну, при питомому заряду шлаку від 0 до -0,08 F/моль. Цей графік дозволяє простежити поведінку елементів із зменшенням заряду шлаку, яка притаманна більшості плавок, і простежити зміну певного елементу у порівнянні з іншими. Так ми бачимо, що найбільш суттєві зміни мають такі елементи, як марганець, кисень, вуглець, кремній та фосфор.

На рисунку 2.16 чітко простежується насичення шлаку залізом та зменшення кисню, кремнію та кальцію. У порівнянні з цими елементами інші змінюються несуттєво.

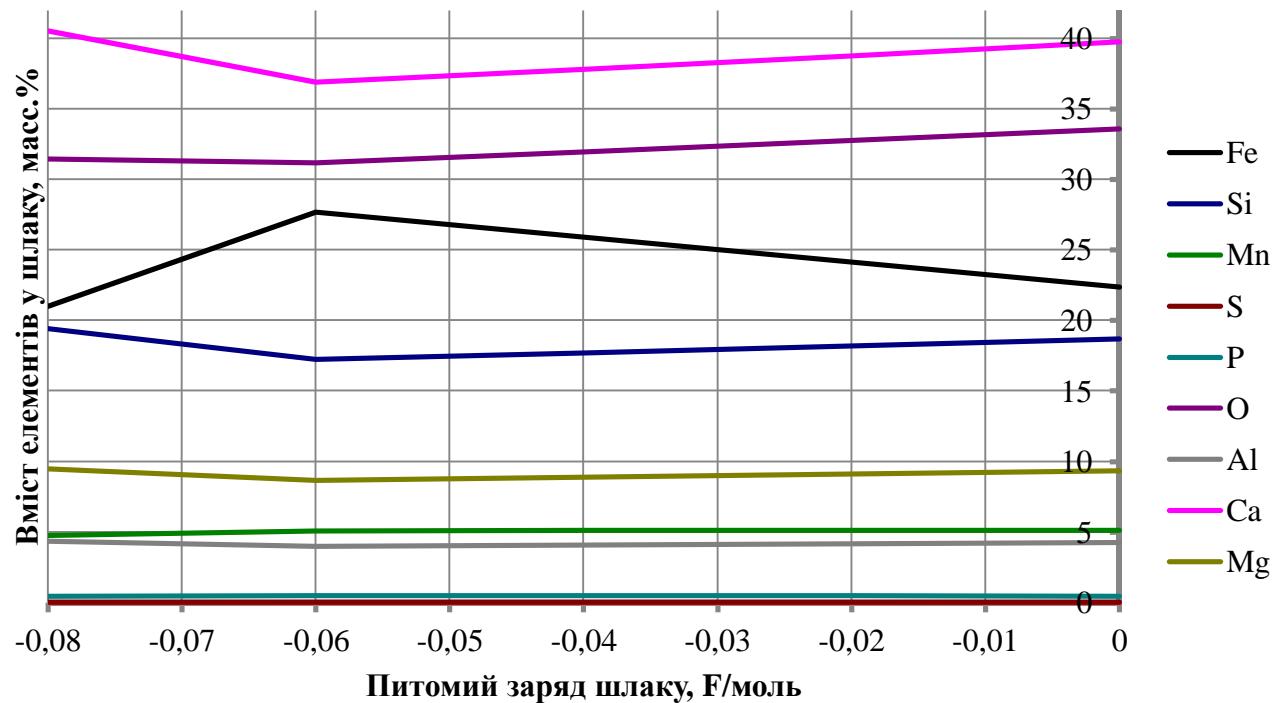


Рисунок 2.16 – Залежність вмісту елементів у шлаку плавки із звичайним передільним чавуном від питомого заряду шлаку

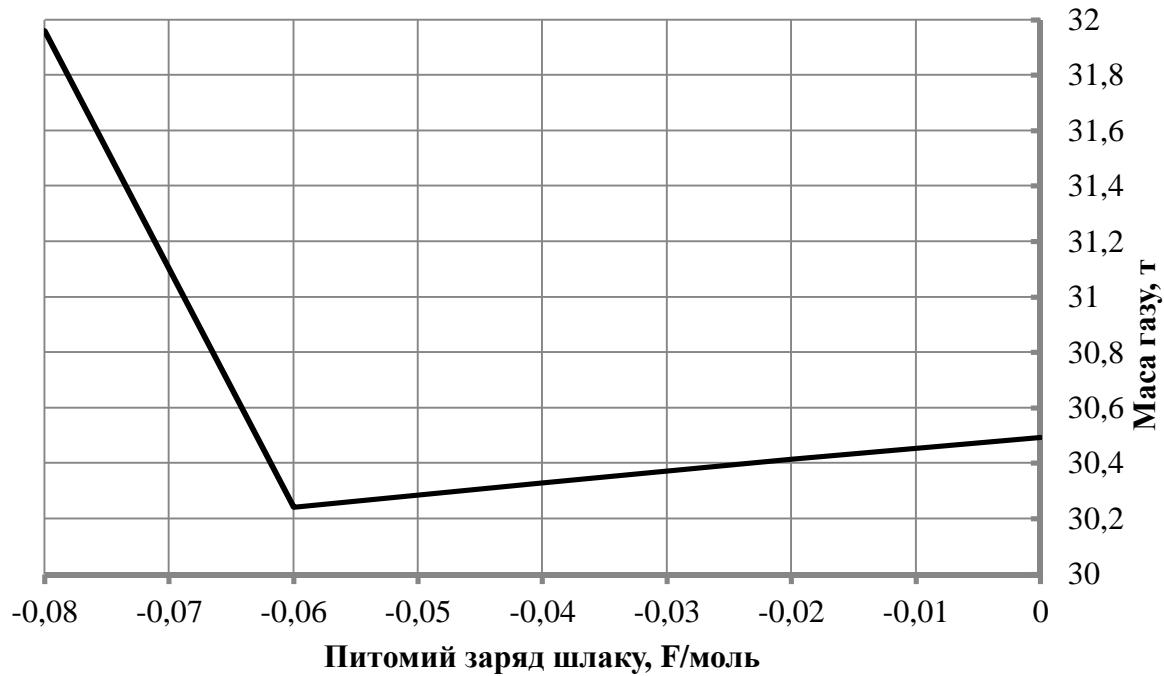


Рисунок 2.17 – Залежність маси газу звичайного передільного чавуну від питомого заряду шлаку

На рисунку 2.17 спостерігається зниження масі вихідних конверторних газів, яке пов'язане зі збільшенням ступеню допалу СО до CO_2 та швидкого наведення рідко текучого шлаку. Зменшення конверторних газів це насамперед зниження кількості викидів шлакового та металевого розплавів, що має сприятливий екологічний ефект.

При збільшенні долі чавуну, а отже і температури, починається кипіння металевого розплаву, що призводить до викидів із ванни печі, пилоутворення, зносу футеровки печі.

Запобігти підвищенню температури можна шляхом послаблення обмеження за вуглецем. При зміні допуску нижньої межі з 0,024 на 0,023, нормалізували плавку. Але якщо надалі зменшувати заряд, то у точці $Q = -113 \text{ kF}$ ми знову отримаємо точку екстремуму (рис. 2.18).

Теоретично, досягти стабільної плавки можна й шляхом підвищення зовнішнього тиску. Збільшення значення зовнішнього тиску на 0,1 атм (10,13 кПа) дало змогу контролювати плавку до точки $Q = -127$ кF, за рахунок пригнічення газової фази. Але зменшуючи заряд й надалі, крива температури повторює криві $t_{\min 1}$ та $t_{\min 2}$.

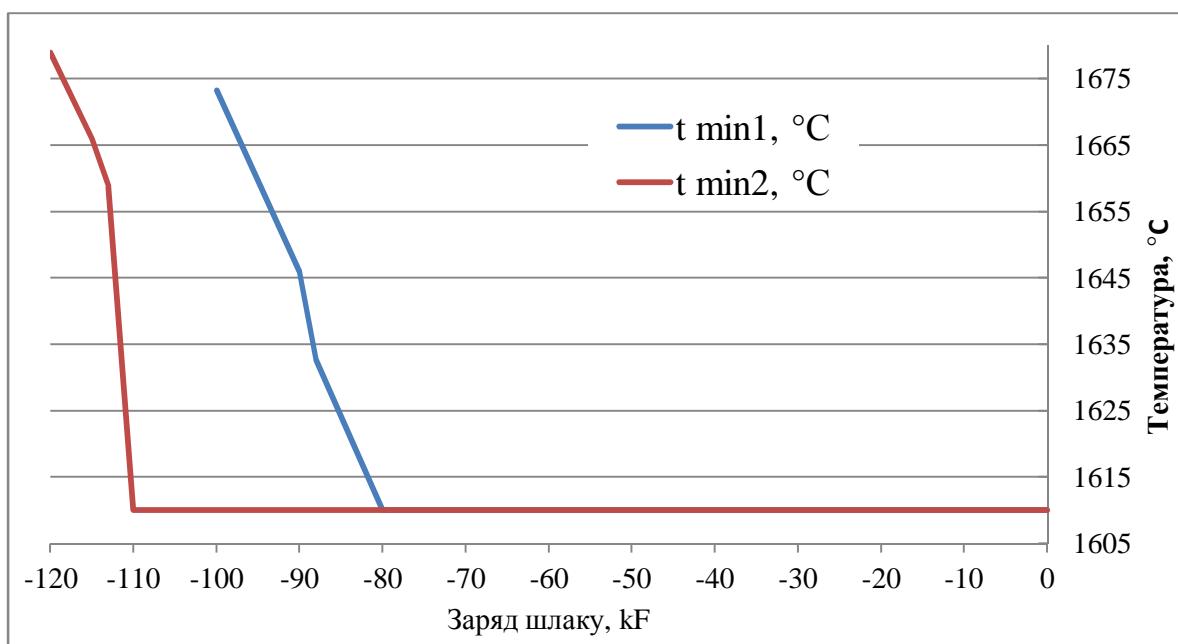


Рисунок 2.18 – Залежність температури плавки із звичайним передільним чавуном від заряду шлаку

Якщо говорити за вартість матеріалів, то із обмеженням умов вона буде, звісно, зростати. Але з накладенням негативного потенціалу ціна зростає лише на 100-150 у. од. Лише з додаванням чавуну, що дорожчий за брухт, при $q = -0,06 \text{ F/моль}$ ($Q = -88 \text{ kF}$) ціна стрімко зростає (рис. 2.19).

Таким чином використання негативно зарядженого шлаку дозволяє зменшити собівартість напівпродукту, за рахунок протікання в конверторі екзотермічних реакцій, які не потребують додаткового кисню, та здатності елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги.

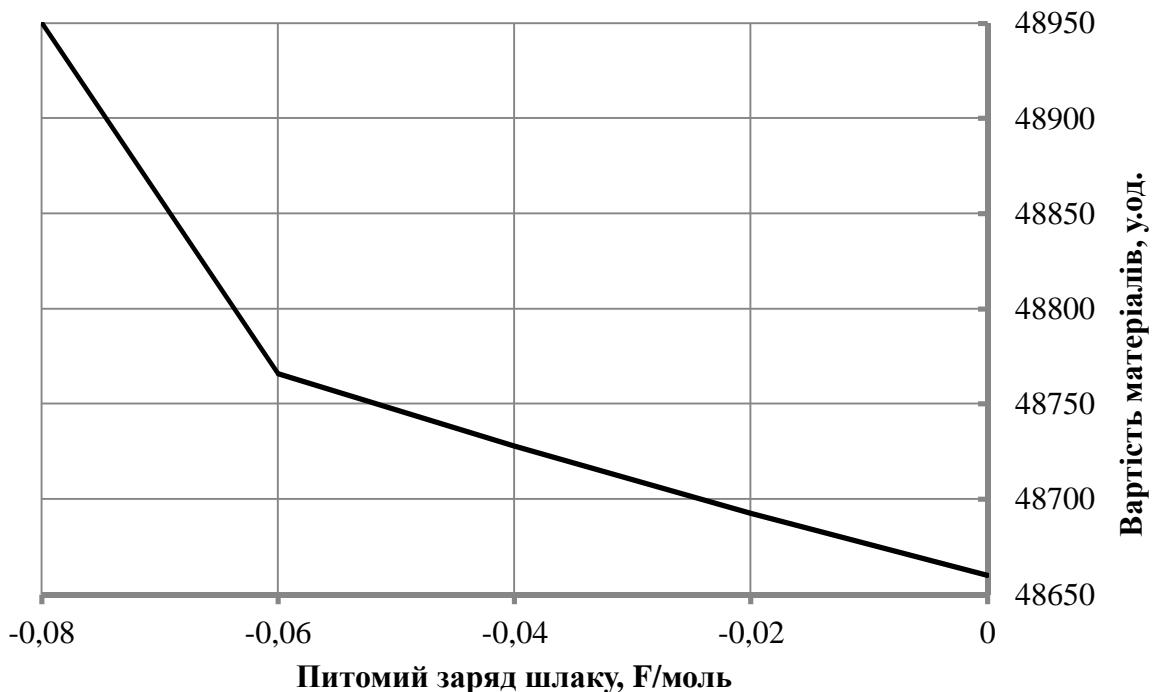


Рисунок 2.19 – Вплив питомого заряду шлаку плавки із звичайним передільним чавуном на вартість матеріалів при використанні звичайного передільного чавуну

2.5 Вплив негативного заряду шлаку на показники плавки із використанням висококремністого чавуну

Плавка з використанням висококремністого чавуну дещо відрізняється від плавки зі звичайним передільним чавуном. Оскільки збільшення вмісту

кремнію в чавуні призводить до збільшення тепловмісту конвертерної ванни, було збільшено використання охолоджувача (вапна) з 10т до 20т, для адекватних значень температури плавки та для наводження шлаку.

На відміну від плавки зі звичайним передільним чавуном, плавка з використанням висококремністого чавуну має більш стабільний хід процесу. Задана температура $t = 1610^{\circ}\text{C}$ зберігається аж до заряду шлаку $Q = -160 \text{ kF}$ і надалі повторює криві з рисунку 2.17.

Як і у випадку зі звичайним передільним чавуном, збільшення негативного заряду шлаку від 0 до -100 kF дозволяє зменшити витрату чавуну на 2% за рахунок збільшення долі лому в ванні конвертера (табл. 2.4). Також зберігається тенденція до збільшення маси шлаку та вмісту FeO в ньому, але слід зауважити, що при використанні звичайного передільного чавуну масою 294,855 т утворилося 32,62 т шлаку, як в цей же час на 273,485 т висококремністого чавуну було наведено 47,64 т шлаку (рис. 2.20). Це пояснюється більшим вмістом кремнію, окисленням більшої маси домішок металевого лому у висококремністому чавуні та збільшенням присаджуваного вапна. Швидке формування шлаку з високим вмістом FeO сприяє асиміляції вапна, яке необхідне для отримання необхідних фізико-хімічних властивостей шлаку.

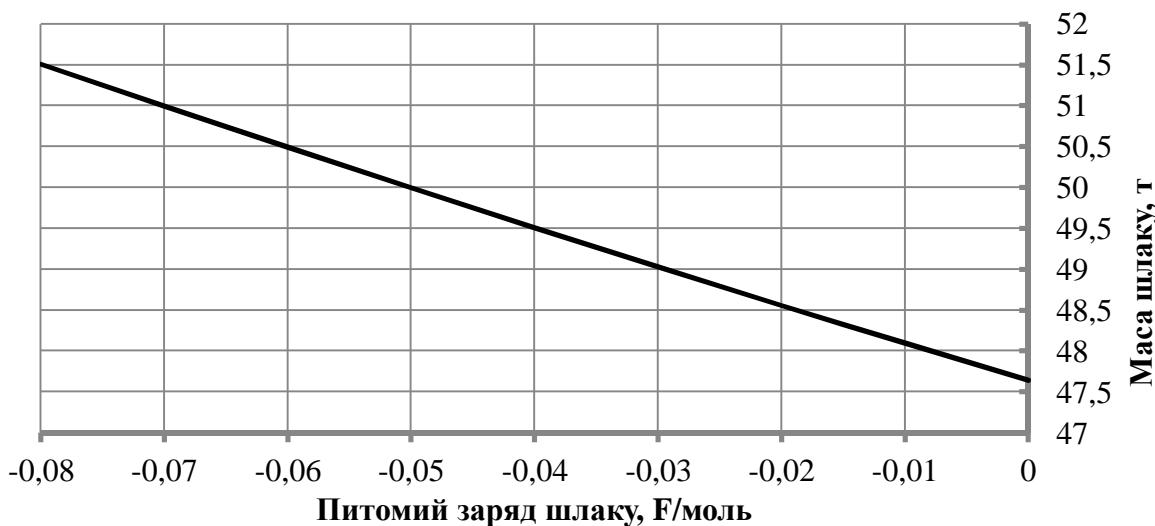


Рисунок 2.20 – Залежність маси шлаку плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

Таблиця 2.4 – Вплив негативного заряду на конверторну плавку з висококремністим чавуном

Заряд, kF	Лом, т	Чавун висококремністий, т	м газу, т	м шлаку, т
0	106,903	273,485	25,68	47,64
-10	107,913	272,823	25,7	47,9
-20	108,921	272,166	25,63	48,17
-30	109,927	271,513	25,61	48,43
-40	110,931	270,864	25,58	48,7
-50	111,934	270,218	25,56	48,97
-60	112,935	269,576	25,53	49,25
-70	113,934	268,938	25,51	49,52
-80	114,932	268,303	25,48	49,8
-90	115,928	267,672	25,45	50,09
-100	116,923	267,043	25,42	50,37

Траєкторія руху елементу заліза у шлаці та металі до рівноваги, також показує збільшення його концентрації (рис. 2.21, рис. 2.22).

Концентрація SiO_2 зменшується в міру збільшення кількості шлаку шляхом розведення, і це зменшення може характеризувати відносну зміну обсягу шлаку в конвертері (рис. 2.23).

Як і у випадку зі звичайним передільним чавуном, за кінетикою руху елементів до рівноваги в шлаку плавки із висококремністим передільним чавуном можна побачити зниження вмісту кисню, який активно переходить до металу (рис. 2.24).

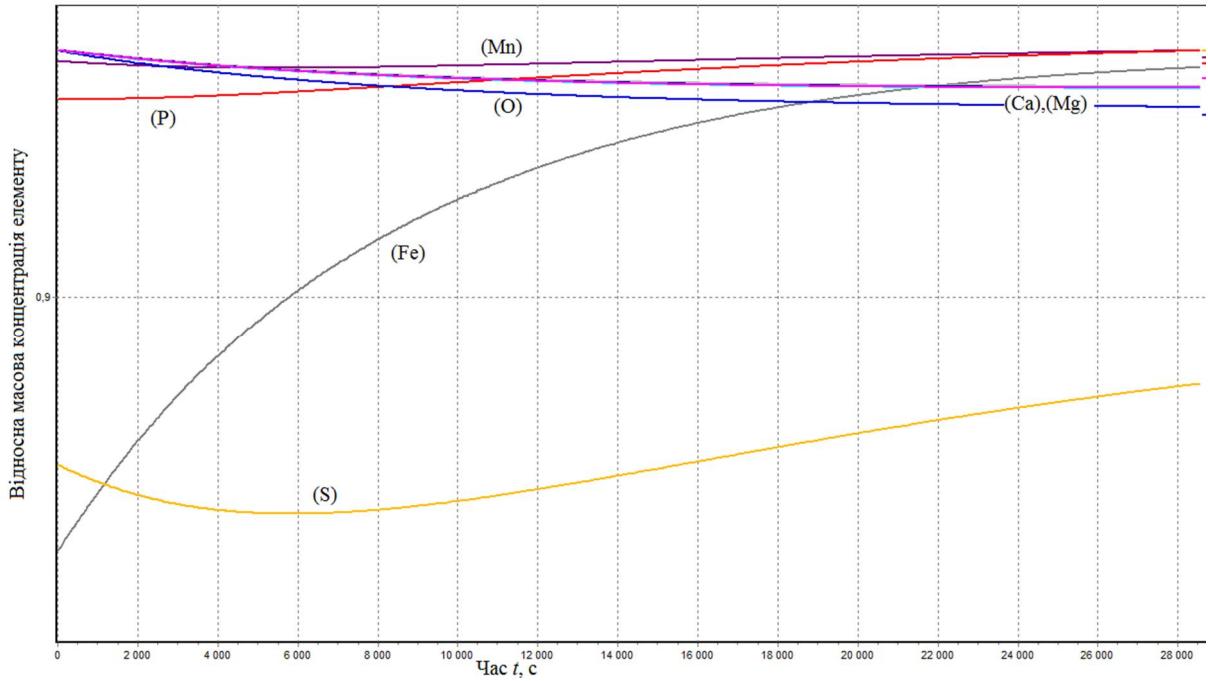


Рисунок 2.21 – Траєкторії руху до рівноваги концентрацій елементів в шлаку плавки із висококремністим передільним чавуном в процесі ВЕЛР протягом 50с

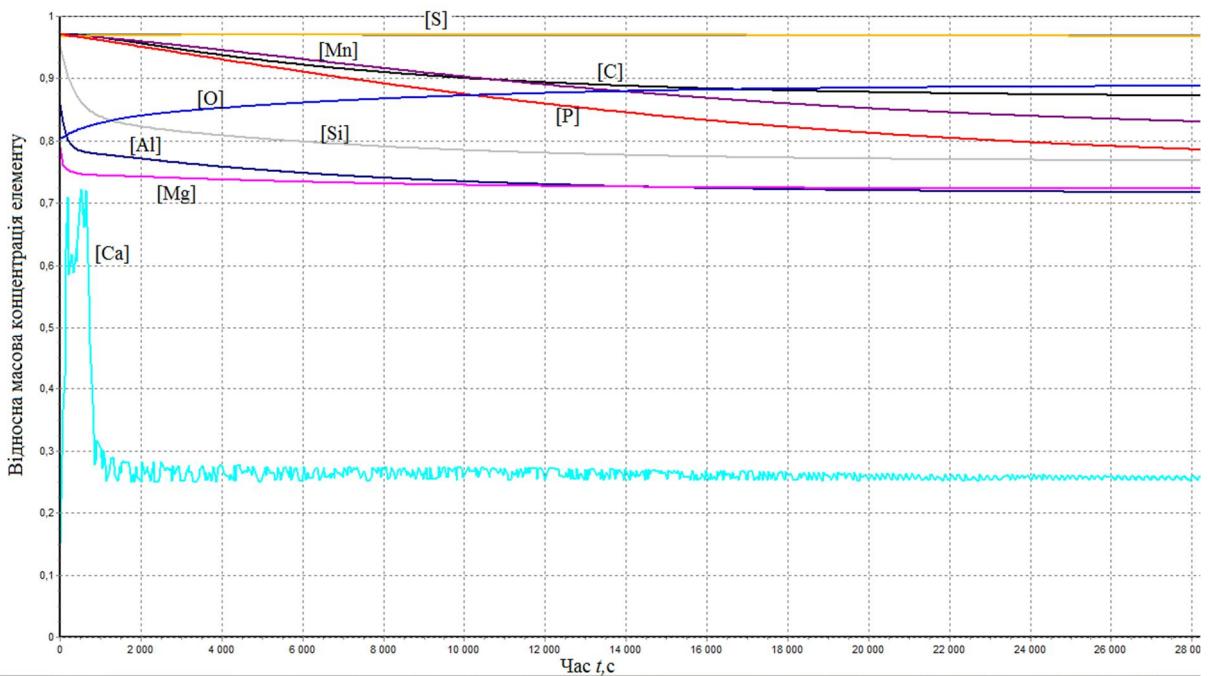


Рисунок 2.22 – Траєкторії руху до рівноваги концентрацій елементів в металі плавки із висококремністим передільним чавуном в процесі ВЕЛР протягом 50с

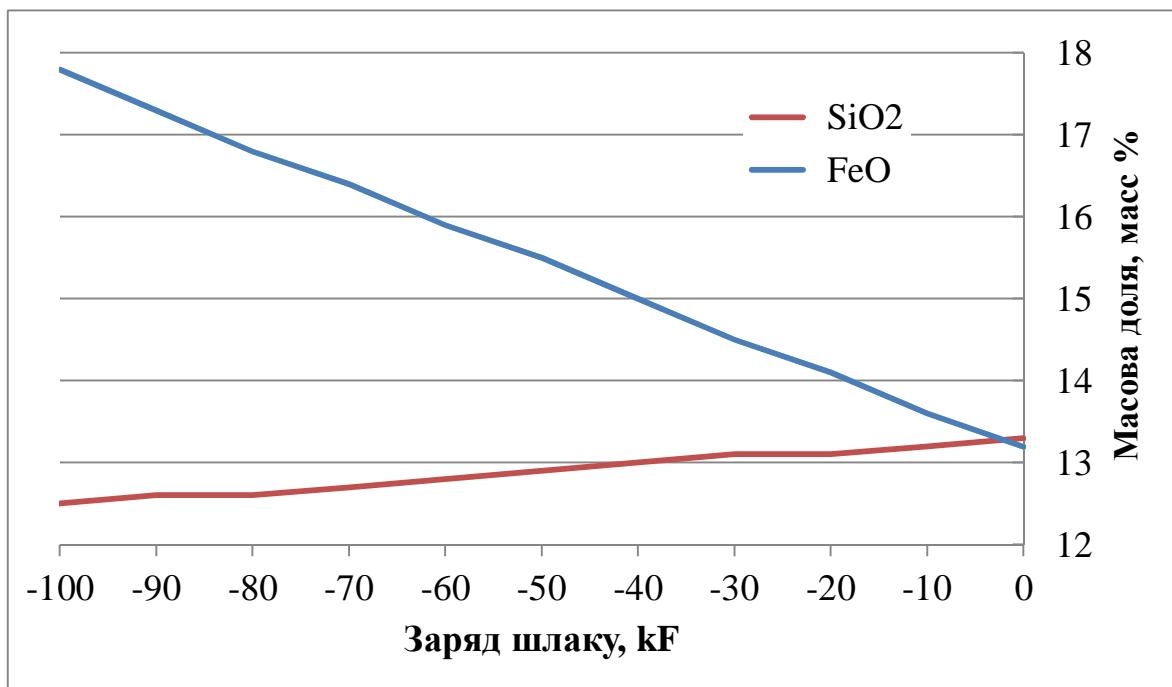


Рисунок 2.23 – Залежність вмісту оксиду заліза та оксиду кремнію в шлаку плавки із висококремністим передільним чавуном від заряду шлаку

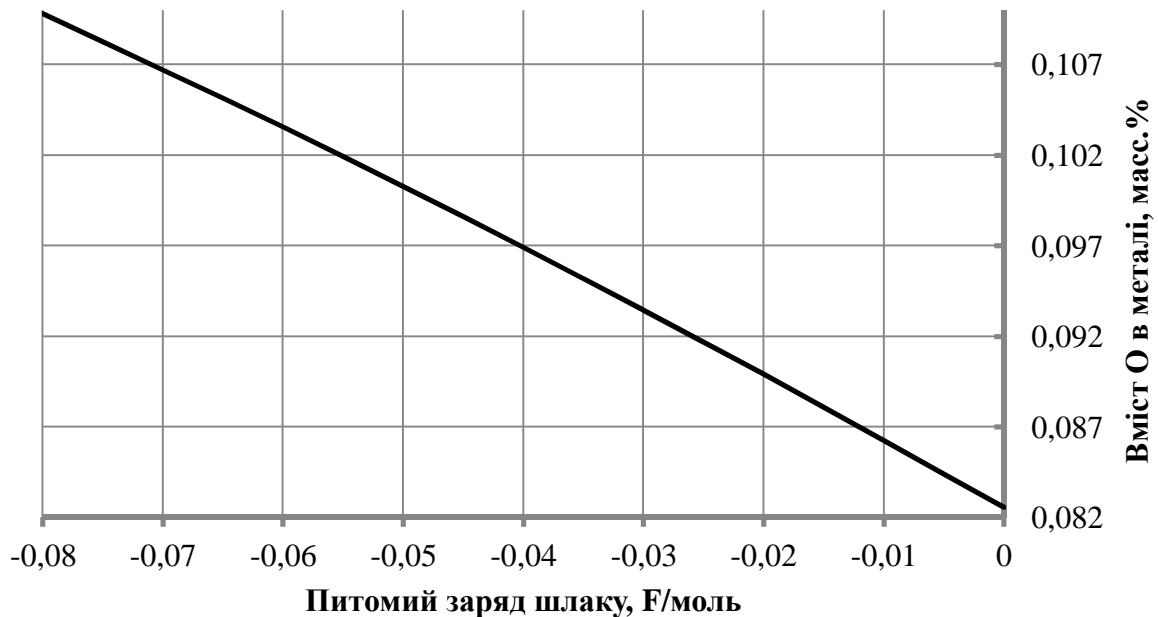


Рисунок 2.24 – Залежність вмісту кисню в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

Кремній, завдяки спорідненості з киснем, інтенсивно окислюється і кремнезем, який утворюється, взаємодіє з CaO, утворюючи силікати, за реакцією:



В результаті збільшення міцності силікатів кальцію і падіння концентрації в шлаку вільного SiO₂, кремній окислюється практично повністю (рис. 2.25).

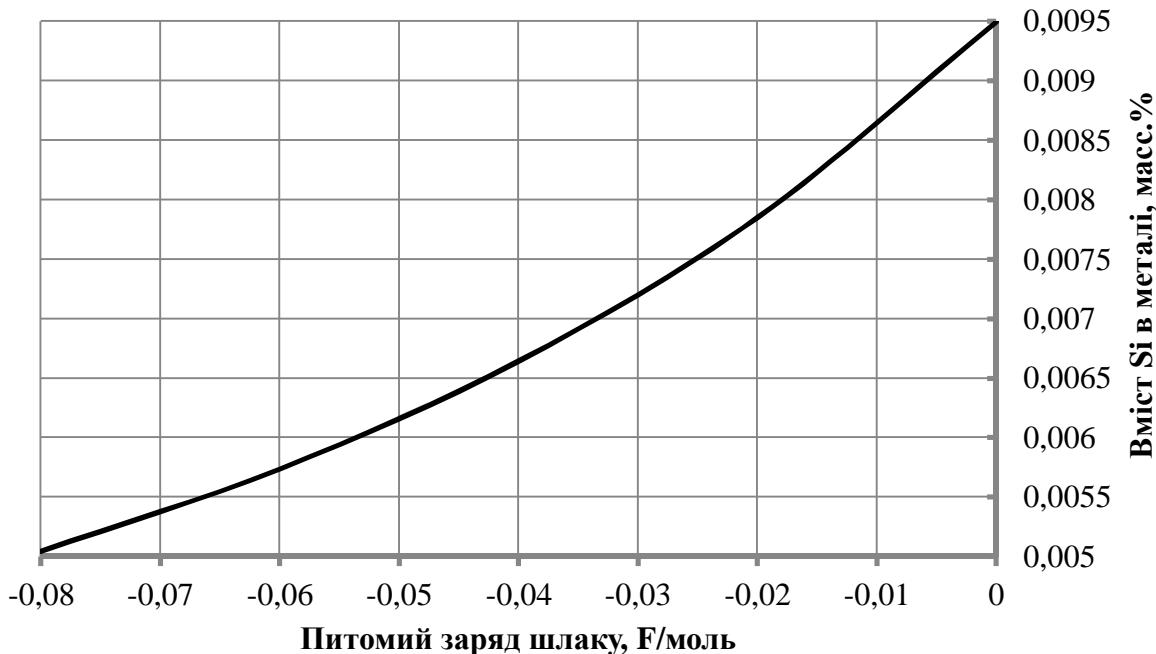


Рисунок 2.25 – Залежність вмісту кремнію в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від заряду шлаку

Разом із окисленням кремнію починається й окислення марганцю, який вигорає в перші хвилини продувки киснем конвертерної ванни (рис. 2.26). Зі збільшенням вмісту оксиду заліза в шлаці, реакція 2.4 зміщується вправо і спостерігається повторне окислення марганцю.

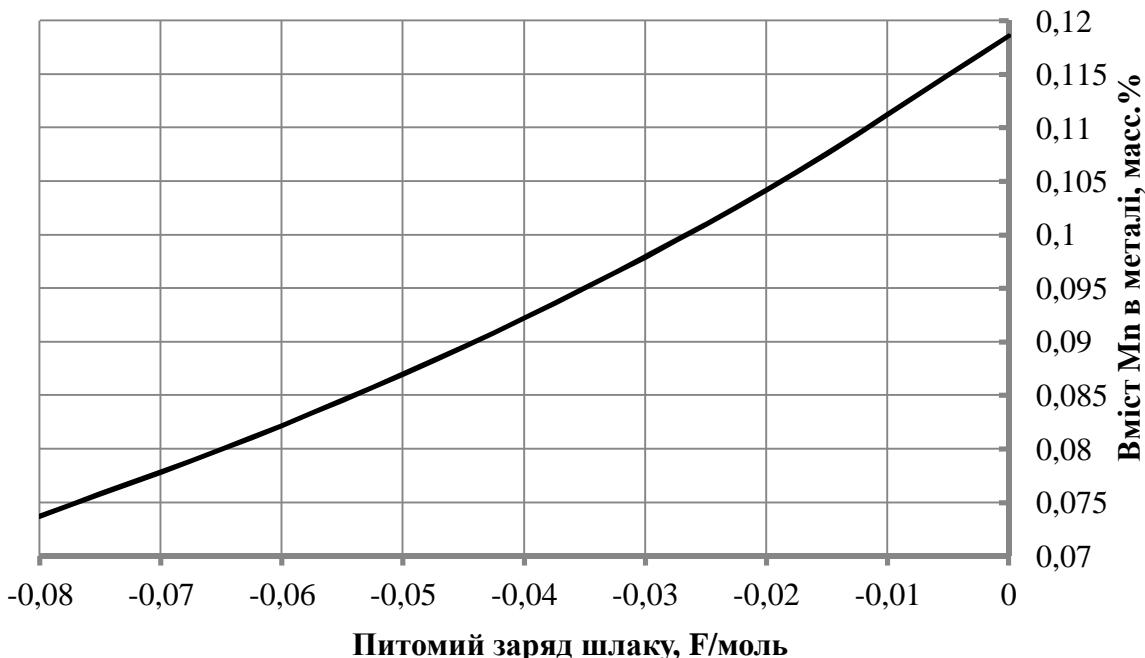
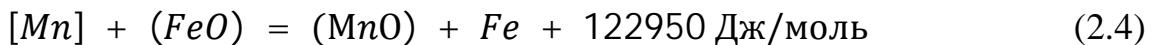


Рисунок 2.26 – Залежність вмісту марганцю в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від заряду шлаку

Кінцевий вміст марганцю в металі залежить перш за все від його вмісту в чавуні і зростає при збільшенні температури металу в кінці продувки і зниженні окислення шлаку [19]. З другого боку, зменшення вмісту вуглецю у розплаві призводить до зменшення вмісту марганцю, як з використанням звичайного передільного чавуну, так і висококремністого чавуна.

В розплаві зі зростом вмісту кисню, зменшується концентрація вуглецю (рис. 2.27). І як у випадку зі звичайним передільним чавуном окислюється до CO. Надалі йде процес опалювання CO до CO₂ (рис.2.28, рис.2.29). Допалювання CO відбувається в безпосередній близькості до металевого розплаву.

Таким чином підвищення теплоємкості конвертерної ванни зобов'язане зниженням кількості тепла, що витрачається на виніс пилу із конвертера. Зміна теплоємності ванни при накладенні негативного заряду на шлак є проявом впливу зовнішніх електричних сил на електрохімічну реакцію окислення вуглецю та зміни гідродинамічних умов руху контактуючих фаз, що створюють умови для опалювання СО.

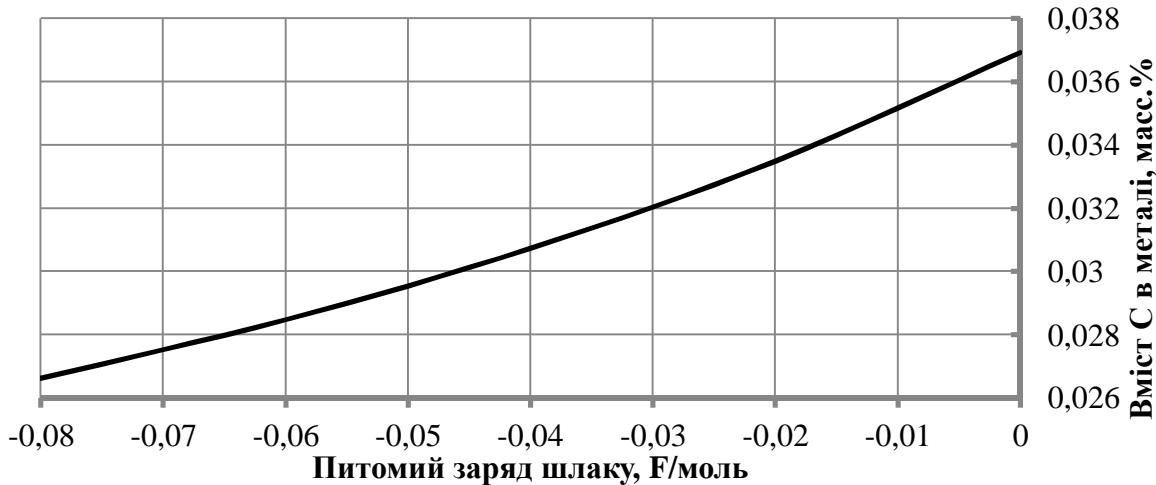


Рисунок 2.27 – Залежність вмісту вуглецю в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

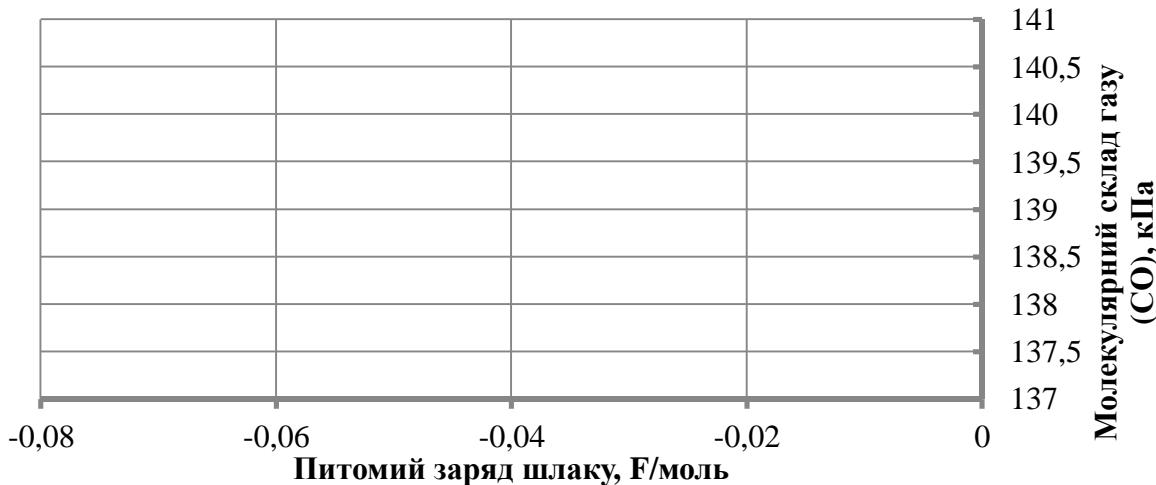


Рисунок 2.28 – Залежність СО у газовій фазі плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

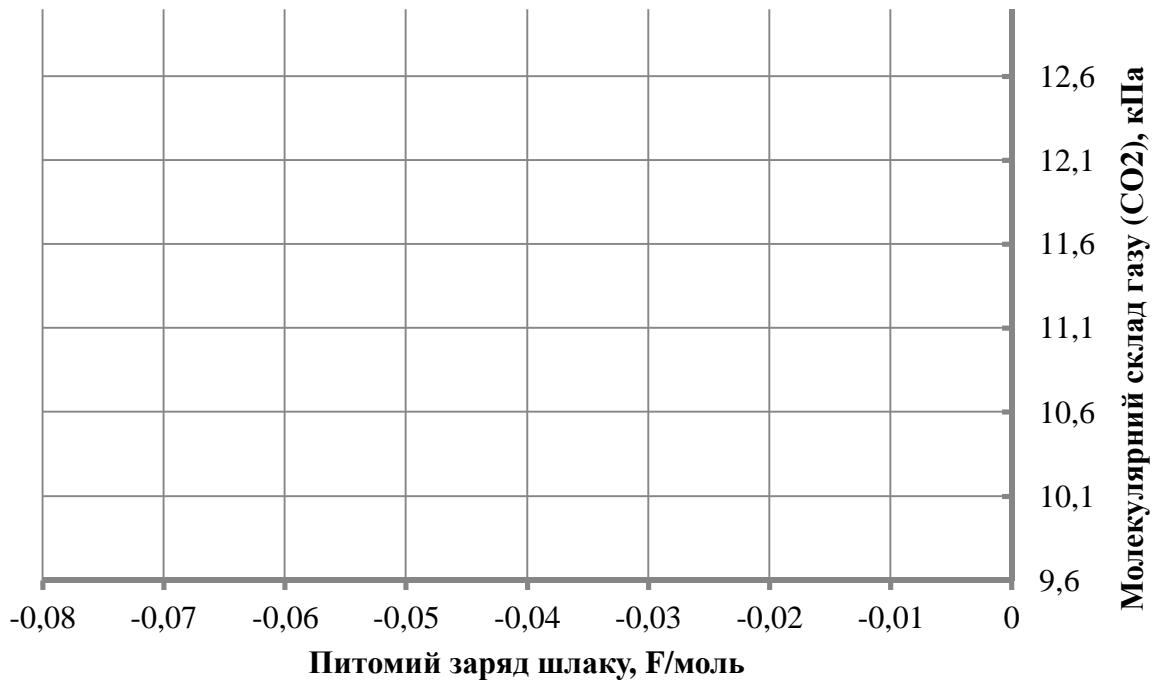


Рисунок 2.29 – Залежність CO_2 у газовій фазі плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

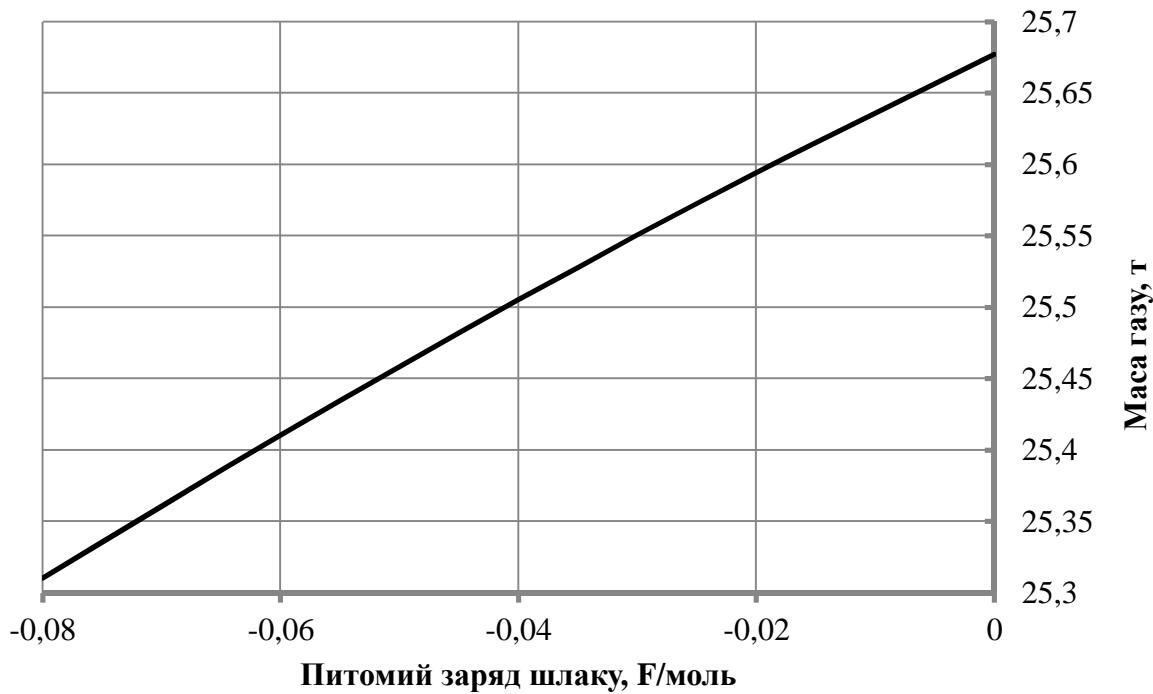


Рисунок 2.30 – Залежність маси газу плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

Зменшення маси конверторного газу (рис. 2.30) показує зниження запиленості вихідних газів в 1,5-2 рази, що вказує на значне зменшення кількості викидів шлаку та металу з конвертора по ходу плавки.

Як відомо, при невеликій основності шлаку, тобто підвищенному вмісті в шлаку SiO_2 та FeO , погіршується видалення S та P. Так, основність звичайного передільного чавуну у середньому складає 2,73, у той час як у висококремністого чавуну основність лише 1,49, і видалення S та P не перевищує 0,041 та 0,0029 мас.% відповідно. Також низька основність призводить до роз'їдання футеровки шлаком.

Дефосфорація починається відразу після початку продувки, що пояснюється швидким наведенням шлаку з великим вмістом заліза. Кінцевий вміст фосфору в металі залежить від кількості шлаку і повноти протікання реакції дефосфорації, яку зазвичай характеризують величиною коефіцієнта розподілу фосфору між шлаком і металом $(\text{P}_2\text{O}_5)/[\text{P}]$.

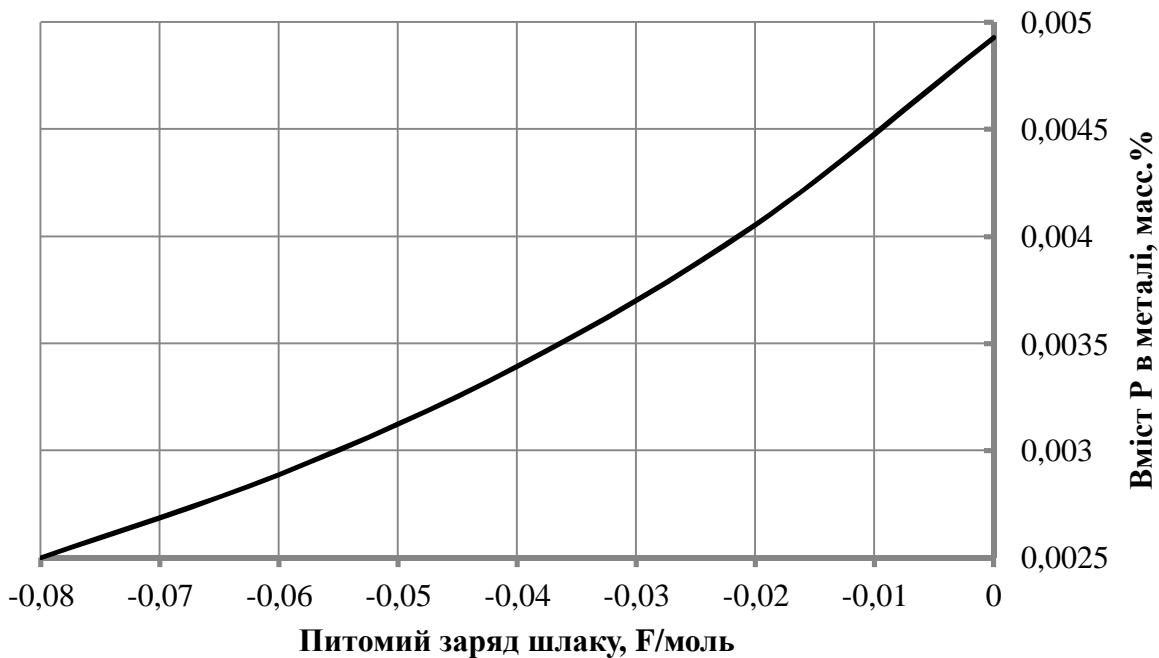


Рисунок 2.31 – Залежність вмісту фосфору в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від заряду шлаку

Велике значення має також кількість шлаку. Чим більше маса шлаку, тим повніше буде проходити дефосфорація, тобто більша кількість фосфору буде переходити в шлак при одній і тій же величині коефіцієнта розподілу фосфору [19].

За кривою електронейтральності сірка повинна переходити в метал, але негативному процесі зниження вмісту сірки можливо за рахунок збільшення маси шлаку і його сульфідної ємності (рис. 2.23).

Також на рисунку 2.31 видно, що вміст сірки в металі знаходиться в межах похибки. Іншими словами даний графік показує на сталість вмісту сірки у металі.

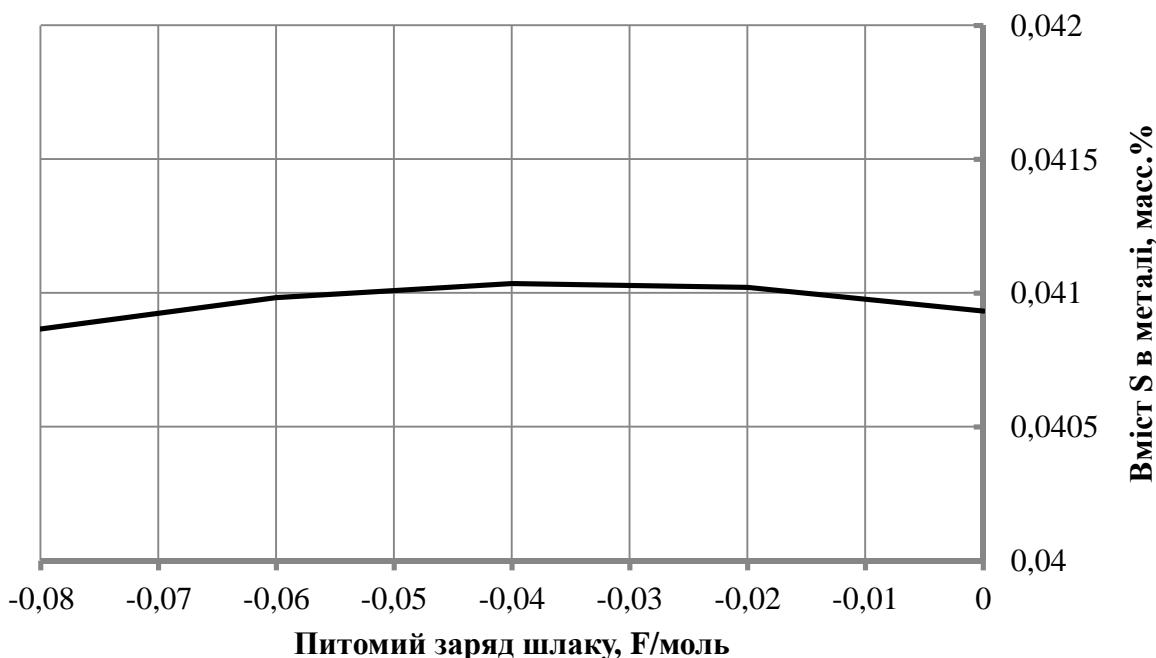


Рисунок 2.31 – Залежність вмісту сірки в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від заряду шлаку

Використання висококремністого чавуну є більш затратним, при виготовленні напівпродукту конвертерного виробництва. Початкова ціна при використанні висококремністого чавуну починається із 49117 у.од. (рис. 2.32), у той час як звичайний передільний чавун, лише, з 48660 у.од.

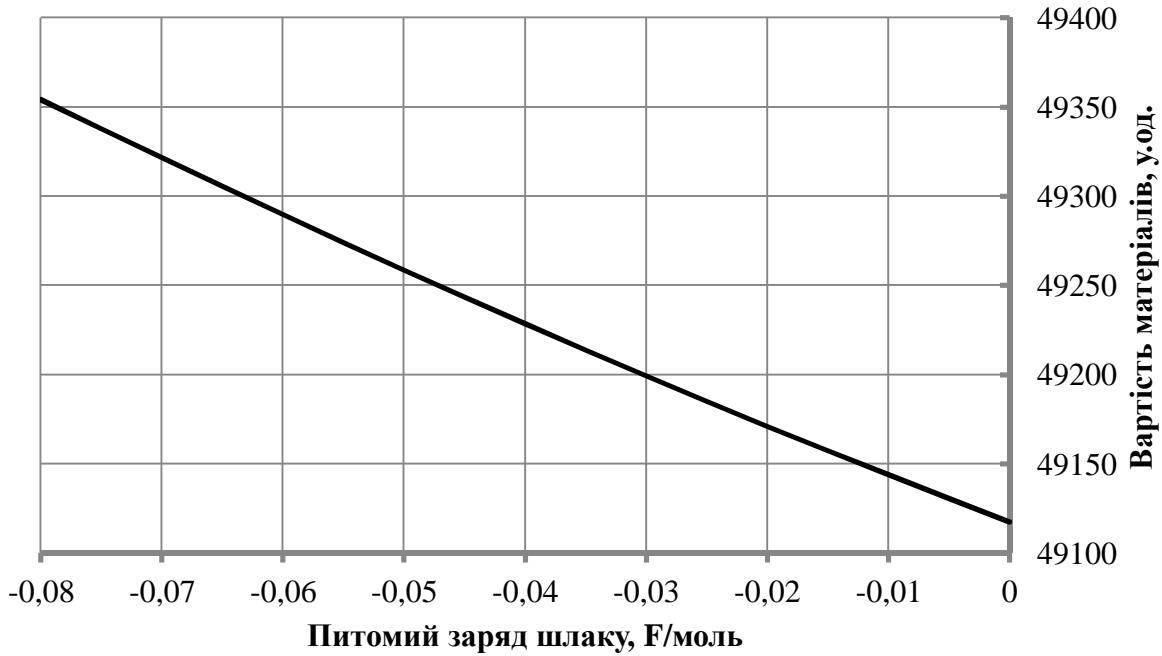


Рисунок 2.32 – Вплив питомого заряду шлаку на вартість матеріалів при використанні висококремністого чавуну

Тож використання звичайного передільного чавуну у конверторі з негативним зарядом шлаку є більш рентабельним, ніж використання висококремністого чавуну у цих самих умовах.

На рисунку 2.33 чітко спостерігається зменшення вмісту марганцю, вуглецю та кремнію та зростання долі кисню у металевому розплаві, у той час як у шлаковому розплаві (рис. 2.34) спостерігається приріст оксиду заліза на фоні зменшення інших елементів.

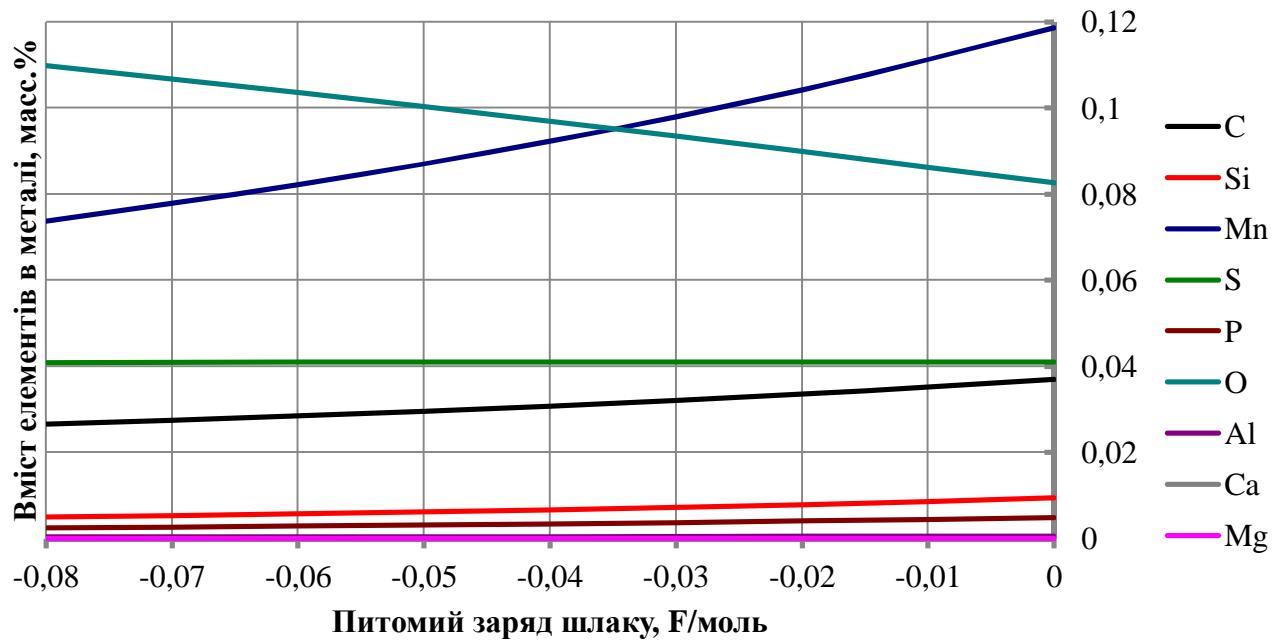


Рисунок 2.33 – Залежність вмісту елементів в металі плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

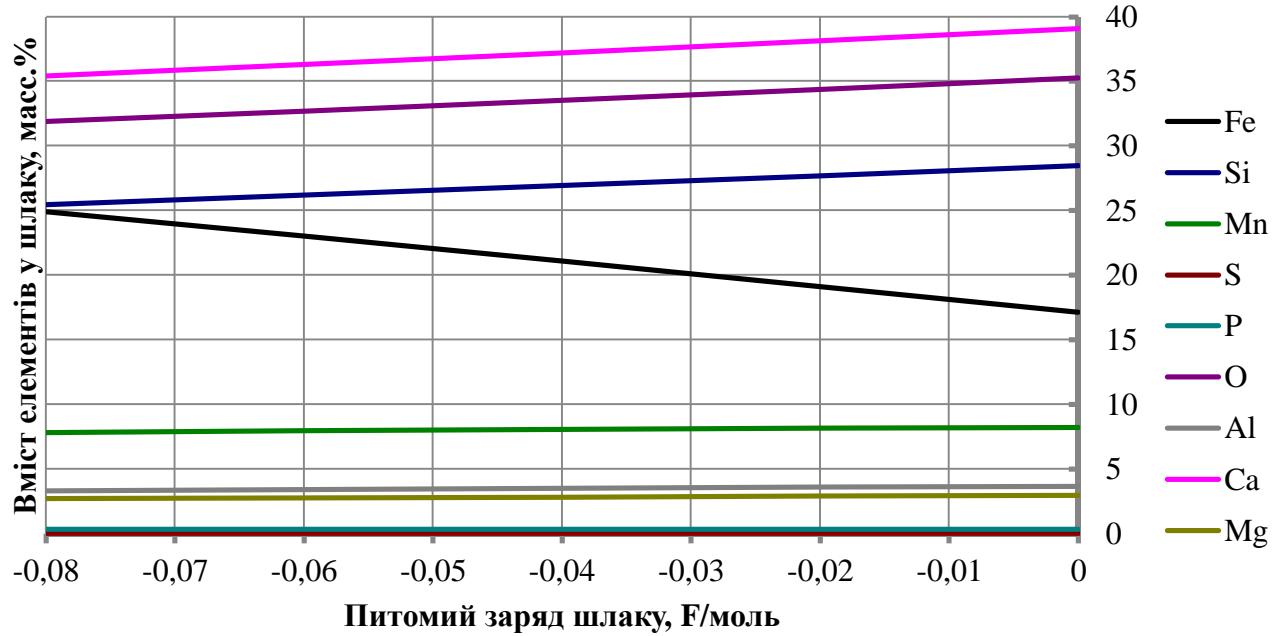


Рисунок 2.34 – Залежність вмісту елементів в шлаку плавки із висококремністим передільним чавуном від питомого заряду шлаку

2.6 Висновки

1. В процесі ВЕЛР використання негативного заряду шлаку дає можливість частково або повністю замінити кисень у конверторі на основному чи заключному періоді плавки за рахунок підвищення теплоємності ванни.

2. Застосування технології ВЕЛР з негативним зарядом шлаку дозволяє отримати суттєву економію матеріалів, що використовуються за звичайною технологією (кисень, чавун, футеровка).

3. Збільшення абсолютної величини негативного заряду шлаку приводить до збільшення пружності газової фази за лінійним законом. Це явище пояснюється одночасним збільшенням температури процесу, так і зрушеним рівноваги реакції: $[C]+[O]=\{CO\}$.

4. Використання негативного заряду шлаку при ВЕЛР дозволяє за короткий час навести більш активний та рідкий шлак, що має більшу електропровідність та щільність. Саме такий шлак має більшу поглинальну здатність щодо домішок S, P та ін..

5. Негативний заряд шлаку дозволяє більш точно регулювати температурно-углецевий режим плавки за рахунок зменшення інтенсивності або повної зупинки продувки киснем.

6. Одночасне використання автоматичних систем управління та використання енергії малої потужності дозволяють більш точно контролювати та прогнозувати процес плавки, зменшити викиди газів та пилу з конверторної ванни, послабити вимоги до матеріалів кисневих форм, підвищити стійкість кисневих форм за рахунок зменшення інтенсивності продувки.

7. Використання передільного чавуну дозволяє навести шлак з оптимальною основністю, який сприяє підвищенню стійкості футеровки конвертерної ванни.

8. Використання висококремністого чавуну змушує використовувати додаткову присадку вапна для наведення рідко текучого шлаку та охолодження розплаву, що призводить до додаткових витрат.

3 ОХОРОНА ПРАЦІ

3.1 Охорона праці при роботі з АПК «Excalibur»

Представлена в даній дипломній роботі система розкислення заснована на використанні засобів розрахункової техніки, тому вся необхідна апаратура знаходитьсья на автоматизованих робочих місцях (АРМ) майстрів печей і лаборантів хімічної лабораторії (при веденні електронного журналу плавок). В процесі роботи з системою на працівників можуть впливати наступні шкідливі виробничі фактори:

- шум на робочому місці;
- електромагнітне випромінювання;
- відсутність або нестача природного світла;
- недостатня освітленість робочої зони;
- наявність напруги в електричному;
- психофізіологічні фактори – розумове перенапруження, напруження зору і уваги, емоційні та довготривалі статичні навантаження.

Штучне освітлення в приміщеннях здійснюється системою загального рівномірного освітлення. До загального освітлення додатково можуть бути встановлені світильники місцевого освітлення. Для виключення засвічування екранів моніторів прямыми світловими потоками світильники загального освітлення встановлюють з боку від робочого місця, паралельно лінії зору оператора і стінці з вікнами. В якості джерел світла при штучному освітленні повинні використовуватись переважно люмінесцентні лампи, наприклад лампи ЛБ-80. В світильниках місцевого освітлення допускається використання ламп накалювання.

При виконанні основної роботи на комп'ютері рівень шуму на робочому місці не повинен перевищувати 50 дБ. Знизити рівень шуму в приміщеннях можна за рахунок використання звукопоглинаючих матеріалів з максимальним коефіцієнтом звукопоглинання в області частот 63-8000 Гц для обшивки приміщень.

При експлуатації будь-якого із елементів комп'ютера можливе виникнення статичного електроструму. Методами захисту від нього є нейтралізація заряду статичного електроструму, зволоження повітря і використання антистатичного покриття в якості покриття технологічних полів.

АРМ по вибухонебезпечній і пожарній небезпеці відповідають категорії Б і мають ступінь вогнестійкості II. Для тушіння пожарів в приміщеннях АРМ використовуються вуглекислотні вогнегасники ОУ-2 та ОУ-5, перевагами яких є діелектричні властивості вуглекислоти і збереженість електронного обладнання.

3.2 Основні шкідливі і небезпечні фактори конвертерного цеху, пічного прольоту.

В умовах виробництва на самопочуття людини і на продуктивність праці впливають фактори, які залежать від технологічного процесу і характеру виконуваної роботи. Ці фактори звуться професійних шкідливих виділень («шкідливих»). До професійних шкідливим виділенням належать виробнича пил, надлишкове конвективне і променеве тепло, волога (водяні пари), гази і пари шкідливих речовин, шуми.

Пил, що виділяється з конвертора, має щільність $4,3 \text{ г}/\text{см}^3$ її кількість і хімічний склад змінюються в широких межах і залежать від багатьох факторів: від складу чавуну і присадок, обсягу конвертера, висоти фурми над рівнем металу, від витрати і тиску кисню. Середня кількість пилу, що міститься в конвертерних газах, становить 25 - 30 кг/т [20].

Пил виділяється при перевантаженні шихтових матеріалів, кладці конверторів та сталерозливних ковшів, При ламанні футеровки і їх ремонті. У міксерних відділеннях пил і гази виділяються в період заповнення міксерів та зливу з них чавуну.

Дія пилу на організм людини залежить від її складу і дисперсності, яка характеризується розмірами частинок пилу. Дисперсність впливає на глибину проникнення пилу в дихальні шляхи людини. Найбільшу небезпеку для організму людини становить пил з розмірами частинок пилу менше 10 мкм, так як більша пил затримується на слизовій оболонці верхніх дихальних шляхів.

При попаданні пилу в легені людини виникають важкі захворювання.

Конвективне тепло передається повітряю приміщення від нагрітих поверхонь обладнання (печей, гарячих ванн), розплавленого металу і т. п., Викликаючи підвищення температури як в робочій, так і у верхній зоні приміщення.

Променеве тепло надходить від розплавленого металу, нагрітих стінок і склепіння печей, стінок гарячих ванн, нагрітих виливків і т. п.

Джерелами теплових виділень є кожух і розпечена горловина конвертора, гази, розплавлений чавун, рідкі сталі і шлак. У розливному прольоті велика кількість тепла і нагрітих газів виділяє розплавлений метал, що подається в виливниці. Інтенсивність випромінювання на цих ділянках становить від 350 до 10500 Вт/м². Особливо великому тепловому опроміненню піддаються конверторщики при взятті проби, вимірюванні температури, огляді і ремонті горловини конвертора. Температура повітря при проведенні окремих операцій навіть на відстані 2-3 м від джерела тепловипромінювання дуже висока, особливо в літню пору (досягає 45-50 °C). В сучасних киснево - конвертерних цехах зміст газів в повітряному середовищі досить незначно, а в більшій частині практично відсутні. Однак під час продування конвертерів, сушінні відремонтованих конверторів та сталерозливних ковшів в повітря виділяються токсичні гази [21].

Волога (водяні пари) надходить в повітря виробничих приміщень при технологічних процесах із застосуванням води або водяної пари. Збільшення вологості в приміщеннях призводить до погіршення самопочуття людини.

Потрапляючи навіть в невеликих кількостях в організм людини через дихальні шляхи, шкіру і травний тракт, гази і пари шкідливих речовин можуть викликати професійні отруєння. Фізіологічний вплив різних газів і парів залежить від їх токсичності та концентрації в повітрі виробничих приміщень, а також від часу перебування там людей.

На робочому майданчику, у конверторів, на майданчику над працюючим конвертором в зоні котла-утилізатора, при випуску сталі і шлаку, вибиванні продуктів згоряння в зазор між горловиною конвертора і кесоном, викидах металу і шлаку виділяються оксид вуглецю і сірчистий газ.

Під концентрацією шкідливих речовин розуміється їх маса в одиниці об'єму повітря. Концентрацію шкідливих речовин вимірюють в мг на 1 м^3 повітря ($\text{мг}/\text{м}^3$).

3.3 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних факторів.

Для очищення від пилу аспіраційного повітря слід застосовувати мокрі пиловловлювачі (циклони, скрубери), а також пиловловлювачі з зрошувальними гратами або з трубами-розпилювачами, рукавні фільтри з термостійкої тканиною, електрофільтри. Останні застосовуються, для доочистки аспіраційного повітря від пилу, створюваної нагрітим матеріалом.

У виробничих приміщеннях з явним надлишком тепла використовують аерацію. Її здійснюють через спеціально передбачені регульовані отвори в зовнішніх огороженнях з використанням природних побудників руху повітря - гравітаційних сил і вітру.

У більшості випадків аерацію застосовують спільно з механічними системами вентиляції, як правило, з місцевими вентиляційними установками.

При наявності джерел тепловипромінювання впроваджується комплекс заходів з теплоізоляції устаткування та нагрітих поверхонь за допомогою теплозахисних засобів (екранування).

Засоби і методи захисту від шуму і вібрації на робочих місцях.

Якісний монтаж окремих вузлів машин, звукопоглинанням, звукоізоляцією [22].

Найбільш ефективним колективним засобом захисту від вібрації є ізоляція персоналу або віброчутливих об'єктів від джерела вібрації.

На робочих місцях, де не вдається знизити шум і вібрацію до допустимих меж технічними засобами або де це недоцільно по техніко-економічних міркувань, застосовують засоби індивідуального захисту (ЗІЗ). [23]

3.4 Електрообладнання

На практиці використовують такі заходи захисту від ураження електричним струмом:

- 1) захист від дотику до струмоведучих частин;
- 2) захист від дотику до обладнання, що випадково опинився під напругою;
- 3) захист від струмів надмірної сили (короткого замикання). [20]

При обслуговуванні електроустановок застосовують основні і додаткові захисні засоби індивідуального захисту. До основних відносяться захисні засоби, ізоляція яких надійно витримує робочу напругу установки і при користуванні якими допускається безпосередній дотик до струмоведучих частин, що знаходяться під напругою. До додаткових відносяться засоби захисту, які посилюють дію основних засобів і забезпечують безпеку при напрузі дотику і крокової напруги. [21]

3.5 Освітлення цеху

До освітлення виробничих приміщень пред'являються такі вимоги: забезпечення достатньої освітленості на робочих поверхнях, висока якість,

надійність, зручність управління і обслуговування, економічність спорудження та експлуатації, забезпечення пожежної та електробезпеки. [24]

Достатня освітленість на робочих поверхнях забезпечується виконанням нормативних вимог, що встановлюють норми освітленості в залежності від характеристики зорової роботи, яка визначається ступенем її точності, тобто розміром об'єкта розрізnenня.

Природне освітлення в приміщенні створюється сонячним світлом через світлові прорізи і підрозділяється на бокове, верхнє і комбіноване (верхнє і бічне). Бічне освітлення забезпечується через світлові прорізи в стінах, верхнє - через світлові прорізи в аераційних ліхтарях, комбіноване - одночасно через світлові прорізи в стінах і аераційних ліхтарях.

При постійному перебуванні людей у виробничих приміщеннях загальне штучне освітлення незалежно від прийнятої системи освітлення забезпечується газорозрядними джерелами світла. Лампи розжарювання застосовують лише в окремих випадках, якщо за умовами технологічного процесу або середовища використання газорозрядних джерел світла неможливо.

3.6 Пожежна безпека

При випуску металів і шлаку забороняється використання ковшів і виливниць з вологими матеріалами, так як в таких умовах обов'язково станеться викид або розбризкування металу (шлаку). Тому на місцях розливання не повинно бути ніяких горючих матеріалів. [26]

Всі електричні кабелі і пристрої гідроприводів у місце розливання металу і випуску шлаку повинні бути захищені від механічних пошкоджень, впливу променистого тепла, а також від попадання бризок металу і шлаку.

Горючі гази, що знаходяться в трубопроводах і обладнанні, створюють вибухонебезпечні ділянки в конвертерному виробництві.

Найбільш ймовірні місця загоряння газу - нещільність в з'єднаннях, пропускають газ; погано провітрюваних приміщеннях, де знаходиться апаратура під тиском; газові тракти з пальним газом, при попаданні в які повітря (зважаючи на зниження тиску або припинення подачі газу) утворюється вибухонебезпечна суміш. Небезпека вибуху газу зростає при зупинці печі, так як при цьому з неї припиняється вихід газу, а залишився в мережі газ, охолоджуючись і зменшуючись в обсязі, створює розрідження, що викликає приплив повітря. Щоб уникнути вибуху при зупинці печі в газові тракти повинен подаватися пар.

Гасіння пожежі на трактах подачі газу може здійснюватися наступними способами: відривом полум'я сильними струменями води, пара, стиснутого повітря або азоту; закладенням місця прориву газу густим розчином глини, гратчастої маси; забиванням пробки в отвір, що пропускає газ, і карбуванням отвори азбестом; накладенням пластиру з азбестового полотна з одночасним рясним зволоженням водою; зниженням тиску газу до 500 Па; заповненням газопроводу парою. Після закінчення гасіння газового полум'я необхідно забезпечити припинення виходу газу в атмосферу, щоб уникнути отруєння її і створення вибухонебезпечної газо-повітряної суміші.

При зупинці печі на трактах подачі коксового газу існує небезпека вибуху внаслідок самозаймання пірофорних відкладень. Ця небезпека усувається шляхом подачі в газопроводи пари. Встановлено, що самозаймання пірофорних відкладень може статися через 15 хв після надходження повітря в газовий тракт. Тому інтенсивна продувка повинна бути проведена в перші 5 хв.

Категорії газонебезпечних приміщень по вибуховій та вибухопожежної небезпеки визначаються розрахунковим шляхом по аварійним умов. У вибухонебезпечних приміщеннях електричне та вентиляційне обладнання, пристрії і світильники встановлюються у вибухонебезпечному виконанні. Цілком неприпустима самовільна заміна світильників, вимикачів та іншого електрообладнання, оскільки це може привести до вибуху.

Особливістю конвертерних цехів є небезпека пожежі від потрапляння на горючі матеріали шлаку при кантуванні шлакової чаші.

Іншою особливістю конвертерних печей є споживання великої кількості кисню, що надходить в цех із зовнішніх мереж. При цьому до киснево-розширювального пункту кисень йде зазвичай під надлишковим тиском 3,5 МПа, а в цех надходить під надлишковим тиском 1,6 МПа.

4 ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

За літературним оглядом можна зробити такі висновки:

1. взаємодія між фазами металургійних розплавів залежить від їх структури;
2. ключовим елементом теорії вторинного електротермічного легування та рафінування є крива електронейтральності;
3. електричний потенціал малої потужності виявляє значний вплив на розвиток екзотермічних реакцій, що супроводжують конверторний процес, який можна застосовувати для інтенсифікації плавки у конверторі.

Результати практичного дослідження показали, що процес ВЕЛР конвертерної плавки дозволяє:

1. зменшити витрату кисню у конверторі на основному чи заключному періоді плавки;
2. використовувати більше дешевого металевого брухту замість дороговартісного чавуну;
3. підвищити стійкість кисневих фурм за рахунок зменшення інтенсивності продувки;
4. зменшити викиди конвертерних газів в атмосферу.

Так як процес ВЕЛР відбувається у конверторі, то існують й небезпечні фактори, такі як: електромагнітне випромінювання, наявність напруги в електричному, надлишкове конвективне і променеве тепло, високі температури та ін..

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Харченко, О.В. Оптимізація позапічної обробки і легування сталі на основі розв'язання оберненої задачі термодинамічної аналізу / О.В. Харченко // Металургійна і гірничорудна промисловість. – 2004. - № 8. – С. 115-120.
2. Родзевич А.П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие / А.П. Родзевич; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010 – 298 с.
3. Люпіс, К. Хімічна термодинаміка матеріалів / К. Люпіс; пер з анг. А. Ф. Майорова, О. І. Острівський, Ю. І. Уточкіна, Т. В. Паходомовий, наук. ред. Н. А. Ватоліна, А. Я. Стомахіна. – Москва: Металургія, 1989. – С. 503.
4. Харченко, О.В. Застосування методу хімічних потенціалів Гіббса в чорній металургії / А. В. Харченко, Р. В. Синяков, Н. В. Лічконенко // Зб. наукових праць ЗДІА. Металургія. - Вип. 2 (38), 2017. - С. 20-25.
5. Харченко О.В. Диференціальні коефіцієнти засвоєння в комп'ютерних системах управління плавкою і позапічної обробкою сталі / О. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // Металургійна та гірничорудна промисловість. - 2002. - № 10. - С. 131-137.
6. Харченко О. В. Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу / О. В. Харченко // Метал і ливіття України. - 2005. - № 6. - С. 13-17.
7. Харченко О. В. Про кінетику міжфазного масопереносу в металургійних агрегатах / О. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // Метал і ливіття України. - 2002. - № 12. - С. 41-42.
8. Харченко А. В. Интегрированный расчет материального, энергетического и теплового балансов плавки в системах управления сталеплавильными процессами / А. В. Харченко, С. А. Будаква // Труды Девятого конгресса сталеплавильщиков. - 2006. – С. 178-187.

9. Харченко А. В. Вторичное легирование и рафинирование стали в установках печь–ковш / А. В. Харченко, Н. В. Личконенко, Ю. В. Мосейко, Н. В. Горяйнова // Труды ЗГИА. Серия Металлургия. – 2012. – С. 17.
10. Семыкин С. И. Исследование влияния электрической энергии малой мощности на ионно-обменные процессы в сталеплавильной ванне / Е.В. Семыкина, В.Ф. Поляков, С.И. Семыкин, Д.Н. Тогобицкая, Т.С. Семыкина // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. — Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2005. — Вип. 10. — С. 117-123.
11. Семыкин С. И. Природа и механика влияния электрической энергии малой мощности на процесс конвертирования железоуглеродистого расплава / С. И. Семыкин // Металл и литье Украины. – 2005. -№3-4.- С. 47-50.
12. Харченко А. В. Вторичное электротермическое легирование и рафинирование металла с участием газовой фазы / А. В. Харченко, Н.В. Личконенко // Металлургия. – 2016. - №35.- С. 9-13.
13. Семыкин С. И. Технология конвертерной плавки с электрическими воздействиями на ванну/ С.И. Семыкин, Е.В. Семыкина, В.Ф. Поляков // Минск: Литье и металлургия. – 2002. - №4. С. 175-177.
14. 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.
15. Бойченко Б. М. Конвертерное производство стали / Б. М. Бойченко, В. Б. Охотский, П. С. Харлашин – РИА «ДнепрВАЛ». – 2006. – 455 с.
16. Карюк А.Ю. Дослідження впливу негативного заряду шлаку на хід конвертерної плавки / А. Ю. Карюк, О. В. Харченко // Збірник наукових праць магістрантів факультету металургії. - 2019. - № 15. - С. 18-23.

17. Башлій С. В. Розробка методики обчислення параметрів імпульсного опалювання нагрівальних печей / С. В. Башлій, О. П. Лютий, О. І. Чепрасов, Ю. М. Каюков, А. Ю. Карюк //Металургія / ред. М. Ю. Пазюк. - Запоріжжя, 2017. - Вип. 2 (38). - С. 90 – 94.
18. Семыкин С. И. Изучение динамики прогнозируемых физических характеристик конвертерных шлаков при выплавке металла по технологии с электрическими воздействиями малой мощности / С. И. Семыкин, В. Ф. Поляков, Е. В. Семыкина, Д. Н. Тогобицкая, Т. С. Семыкина // Металл и литье Украины. – 2005. -№3-4.- С. 47-50.
19. Кислородно-конвертерный процесс с верхним дутьем. [Електронний ресурс] // Компания СМИТ: Электронные средства обучения. URL: <http://www.znanius.com/3380.html?L=2> (дата звернення: 23.12.2019).
20. ГОСТ 12.1.005 – 88. Общие санитарно – гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М., 1989.
21. ДБН В.2.5-67:2013 Отопление, вентиляция и кондиционирование. - Киев, 2013.
22. ГОСТ 12.1.005 – 86. Шум. Общие требования безопасности .- М. 1984.
23. ГОСТ 12.1.012-2004 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вибрационная безопасность. Общие требования. М., 2010.
24. ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення. - Київ, 2018.
25. ГОСТ 12.4.176 – 89. ССБТ. Одежда специальная для защиты от теплового излучения. Требования к защитным свойствам и метод определения теплового состояния человека.
26. Пожарная безопасность в черной металлургии: Учебное пособие для СПТУ. Аханченок А.Г. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Металлургия, 1991. – 133с.