

12105

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
 высшего профессионального образования  
**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
 (национальный исследовательский университет)

Факультет *КТУР*  
 Кафедра *Системы управления*

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**  
 Рецензент  
 Манасин П.Р.  
 \_\_\_\_\_  
 "06" *мая* 2016г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**  
 Введующий кафедрой СУ  
 В.И. Ширшев  
 \_\_\_\_\_  
 "20" *мая* 2016г.

Разработка термодинамической модели шлавки  
 при реализации АСУ сталеплавильного агрегата

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**  
 к выпускной квалификационной работе  
 ЮУрГУ - 27.04.03.2016.076.00 ПЗ ВКР

Консультант  
 доц. в.т.н., Павловская О.О.  
 \_\_\_\_\_  
 "02" *июня* 2016г.

Научный руководитель  
 проф. д.х.н. Лыкасов А.А.  
 \_\_\_\_\_  
 "26" *мая* 2016 г.

Автор работы  
 студент группы КТУР-291  
 Головай А.В.  
 \_\_\_\_\_  
 "26" *мая* 2016 г.


Нормоконтролер  
 доц. в.т.н., Павловская О.О.  
 \_\_\_\_\_  
 "02" *июня* 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(национальный исследовательский университет)

Факультет Компьютерных технологий, управления и радиоэлектроники  
(Приборостроительный)  
Кафедра Системы управления  
Направление Системный анализ и управление  
Программа Интегрированные системы и информационные технологии  
и управление

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 В.И. Шаров

15 + 01 2016 г.

**ЗАДАНИЕ**  
магистерскую диссертацию  
студента гр. КГУР-291

Голлая Александра Владимировича

(фамилия, имя, отчество)

1. Тема работы Разработка термодинамической модели плавки при реализации АСУ сталеплавильного агрегата

утверждена приказом ректора от "15" апреля 2016 г. № 661

2. Срок сдачи студентом законченной работы 31 мая 2016

3. Исходные данные к работе Материалы практик, учебники, научные журналы и статьи, материалы конференций, официальные пресс-релизы разработчиков программного обеспечения, справочные данные сети Internet.

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)

1. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1 Понятие «сталь» и её классификации и применение

1.2 Производство стали

1.3 Сталеплавильные агрегаты

1.4 Тенденции развития современной металлургии

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1 Машинное моделирование плавки

2.2 Термодинамическое моделирование металлургических систем

2.3 Модели (теории) металлургических растворов

2.4 Выбор моделей для описания фаз

3 РЕАЛИЗАЦИЯ АСУ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1 Расчёт активности компонентов металлической фазы по методу Вэгнера

3.2 Расчёт активности компонентов шихты теории фаз, применяющих коллективную электронную систему

3.3 Расчёт равновесного состава металла и шихты с использованием оптимального управления

3.4 Реализация АСУ сталеплавильных процессов

5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) и/или демонстрационных программ на ЭВМ

1. Цели и задачи исследования

2. Обзор состояния металлургической отрасли в мире

3. Схемы производства стали

4. Металлургические агрегаты

5. Особенности автоматизации металлургических процессов

6. Суть термодинамического моделирования

7. Структура (компоненты) модели

8. Формулировка модели

9. Теории отдельных фаз

10. Построение АСУ сталеплавильного агрегата

6. Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов проекта

Раздел	Консультант	Подпись, дата	
		задание выдал	задание принял

7. Дата выдачи задания 25 января 2016

Руководитель \_\_\_\_\_

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_

### КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

№ п/п	Наименование этапов работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении
1	Введение	28.04-30.04.2016	
2	1 глава	01.02-26.02.2016	
3	2 глава	01.03-31.03.2016	
4	3 глава	01.04-28.05.2016	
5	Заключение	28.04-30.04.2016	
6	Графическая часть	02.05-06.05.2016	
7	Оформление работы	09.05-20.05.2016	
8	Направление на рецензию	23.05-27.05.2016	
9	Защита работы	03.06.2016	

Руководитель \_\_\_\_\_

Студент \_\_\_\_\_

/Дыкасов А.А./

/Голлай А.В./

## АННОТАЦИЯ

Голлай А.В. Разработка термодинамической модели плавки при реализации АСУ сталеплавильного агрегата: ЮУрГУ (НИУ), КТУР; 2016, 99 с., 8 ил., библиогр. список – 58 назв., 18 листов слайдов презентации ф. А4.

В рамках выпускной квалификационной работы была предложена концепция термодинамической модели расчёта равновесного состава металла и шлака в сталеплавильном агрегате, которая может быть использована для создания автоматизированной системы управления (АСУ). Для разработки данной концепции проведён обзор теорий, используемых для описания металлургических растворов – отдельных физ. Произведён отбор для использования в АСУ моделей металлической и шлаковой фазы.

Результатом проделанной работы явилась разработка термодинамической модели плавки и предложен вариант организации АСУ сталеплавильного агрегата на примере конвертера.

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Изм.	Лист	№ докум.	Лист	Подп.	№	Дата				
Разраб.		Голлай А.В.				26.05	Разработка термодинамической модели плавки при реализации АСУ сталеплавильного агрегата	Лист	Лист	Листов
Проверил		Лысенко А.А.				26.05		Д	4	99
Реценз.		Мещеряков П.Р.				07.06		ЮУрГУ Кафедра СУ		
И. Комтур		Павловский О.С.				07.06				
Итого		Шаронов В.И.				07.06				

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	13
1.1 Понятие «сталь» и ее классификации и применение.....	13
1.2 Производство стали.....	15
1.2.1 Сталеплавильное производство.....	15
1.2.2 Шлаки сталеплавильных процессов.....	15
1.3 Сталеплавильные агрегаты.....	17
1.3.1 Конверторные способы получения стали .....	17
1.3.2 Мартеновские способы производства стали.....	20
1.3.3 Получение стали в электрических печах.....	28
1.3.4 Технико-экономические показатели и сравнительная характеристика современных способов получения стали .....	33
1.4 Тенденции развития современной металлургии .....	35
Выводы по разделу один.....	38
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	40
2.1 Машинное моделирование плавки.....	40
2.2 Термодинамическое моделирование металлургических систем.....	45
2.3 Модели (теории) металлургических растворов.....	47
2.3.1 Бесконечно разбавленный раствор .....	48
2.3.2 Регулярные растворы (ТРР).....	49
2.3.3 Атермальные растворы .....	50
2.3.4 Субрегулярные растворы (ТСР).....	50
2.3.5 Теория квазирегулярных растворов (ТКР).....	52
2.3.6 Квазихимическая теория растворов (КХТ).....	53
2.3.7 Квазикристаллическая теория.....	54
2.3.8 Модель регулярных ионных растворов .....	55

2.3.9 Модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ).....	57
2.3.10 Полимерная модель.....	59
2.3.11 Квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов.....	60
2.3.12 Метод параметров взаимодействия Вагнера.....	61
2.4 Выбор моделей для описания фаз.....	64
2.4.1 Модель металлической фазы.....	64
2.4.2 Модель шлаковой фазы.....	65
Выводы по разделу два.....	65
<b>3 РЕАЛИЗАЦИЯ АСУ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.....</b>	<b>67</b>
3.1 Расчёт активности компонентов металлической фазы по методу Вагнера.....	67
3.2 Расчёт активности компонентов шлака теории фаз, имеющих коллективную электронную систему.....	68
3.3 Расчёт равновесного состава металла и шлака с использованием оптимального управления.....	71
3.4 Реализация АСУ сталеплавильных процессов.....	77
3.4.1 Термодинамическая модель плавки при реализации АСУ сталеплавильного агрегата.....	77
3.4.2 АСУ ТП.....	86
3.4.3 Требования к программному обеспечению при реализации АСУ сталеплавильного агрегата, на примере конвертера.....	89
Выводы по разделу три.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	94
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	99

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	дата	подпись	Должность			6

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность

Всякое управление связано с необходимостью предсказания, предвидения результатов тех или иных возможных воздействий на технологический процесс. В случае таких сложных технологий, какой является металлургическая плавка, задача предвидения является узловой, сосредоточивающей в себе наиболее важные проблемы, лимитирующие развитие таких систем управления.

Изучение на ЭВМ сложных физико-химических моделей многокомпонентных систем представляет наибольший интерес в научных и практических приложениях химической термодинамики, как новое, перспективное средство исследований, которое может выступать в качестве автоматизированной системы управления. В связи с отсутствием автоматизированных комплексов управления имеет место высокая себестоимость и низкое качество получаемого продукта. Тратятся огромные средства на проведение дорогостоящих экспериментальных и опытно-технологических работ, которые сейчас могут быть успешно, гораздо быстрее, и с минимальными затратами, выполнены физико-химическим моделированием на компьютерах. Машинные эксперименты, проводящиеся с целью отыскания оптимальных параметров, позволяют резко сократить число натуральных экспериментов, а также составить обоснованный план проведения опытных плавов в промышленном агрегате или на лабораторной установке. Машинные эксперименты в сочетании с натурными особенно эффективны при введении каких-либо изменений в технологию плавки, а также при создании совершенно новых процессов и агрегатов.

### Цель, задачи

Целью работы является разработка концепции модели плавки, основанной на термодинамическом описании равновесной системы, которая может быть использована в АСУ сталеплавильного агрегата.

Для достижения поставленной цели планируется решить следующие задачи:

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
mla		докум.	табл/об.	Дата		7



- 1) проанализировать современные способы производства стали, сделать обзор основных сталеплавильных агрегатов;
- 2) выявить современные тенденции развития металлургии;
- 3) произвести обзор методов и подходов к машинному моделированию плавки;
- 4) осуществить обзор теорий, используемых для описания металлургических растворов (отдельных фаз);
- 5) обосновать выбор моделей металлической и шлаковой фаз для использования в АСУ сталеплавильного агрегата;
- 6) разработать термодинамическую модель плавки;
- 7) предложить вариант организации АСУ сталеплавильного агрегата на примере конвертера.

**Объект исследования**

В качестве объекта исследования выступила система «металл-шлак-газ» внутри сталеплавильного агрегата.

**Предмет исследования**

Предметом исследования явилась термодинамическая модель плавки для АСУ сталеплавильного агрегата.

Конечная цель плавки стали в общем случае сводится к получению заданной массы жидкой стали с требуемым химическим составом и температурой. Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, поскольку оно связано с протеканием сложных физико-химических процессов, часть из которых трудно управляема или вовсе неуправляема.

При оптимизации металлургических процессов или разработке новых технологий и систем автоматизированного управления шлажкой задача сводится к прогнозированию составов и количеств продуктов плавки при заданных начальных условиях (составы и количества поступающих в металлургический агрегат шихтовых материалов, полупродукта, синтетических шлаков, флюсов,

легирующих, раскислителей и др.). При этом весь процесс выплавки стали представляется последовательностью однородных циклов, например расплавление, обезуглероживание, раскисление, доводка и др. В начале каждого цикла в агрегате находятся некоторые исходные материалы, в конце – продукты их взаимодействия, что позволяет в простейшем случае описать всю плавку повторением одного и того же программного блока.

Из-за сложной взаимосвязи параметров и факторов, определяющих сталеплавильное производство, математическая модель плавки всегда представляет собой сложную систему уравнений (конечных или дифференциальных), решение которой применительно к условиям реальных процессов встречает определённые трудности. Поэтому известные в настоящее время модели плавки громоздки, неуниверсальны, используют большое число упрощающих предположений и многие из них не доведены до реальных технологических расчётов.

#### Развитие представлений о термодинамике шлаков

Первая последовательная методика расчёта равновесий в металлургических шлаках была разработана Г. Шенком [58]. Исходными положениями теории Г. Шенка были следующие:

1. Шлак состоит из молекул окислов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  и др.), а также их соединений (силикаты, фосфаты и др.).
2. В расплавленных шлаках, как и газах, выполняется идеальный закон действующих масс (ЗДМ).
3. Равновесие с металлом определяется концентрацией лишь свободных окислов.

Несмотря на явную неудовлетворительность каждого из этих положений, теория Шенка суммирует в терминах молекулярной модели наиболее существенные для равновесий характеристики шлаковых расплавов, благодаря чему на её основе был создан, простой метод количественных оценок, не утративший своего значения и в настоящее время.

						27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум.	метод.	Дата				9

Молекулярная модель не могла объяснить электропроводности шлака, электролиза и целого ряда других явлений, хорошо объясняемых с ионных позиций. Поэтому вполне естественно представлялось использование ионной модели в качестве основы термодинамической теории шлаков.

Предположение об ионной структуре шлака было впервые высказано В.А. Ванюковым. Тамман использовал электрохимические представления для качественного обсуждения взаимодействий между металлом и шлаком. Первая попытка использования ионной модели в количественной теории принадлежит Герасименко [20]. Герасименко исходил из предположения о полной диссоциации молекул окислов на ионы и рассматривал шлак как идеальный раствор ионов. Как и следовало ожидать, простая замена концентраций молекул концентрациями ионов в ЗДМ не привела к улучшению теории, поэтому для согласования её с опытом пришлось вводить целый ряд дополнительных предположений относительно характера диссоциации, её зависимости от состава, потребовался учёт эмпирических коэффициентов активности.

Существенным шагом в развитии количественной теории на основе ионных представлений явилась теория совершенных ионных растворов М.И. Темкина [51], согласно которой при вычислении ионных концентраций числа грамм-ионов следовало относить к сумме чисел грамм-ионов того же знака. А.М. Самарин, Л.А. Шварцман, М.И. Темкин [50], показали, что теория совершенных ионных растворов позволяет описать распределение серы между металлом и основным шлаком.

Значительную роль в развитии теории и экспериментального изучения шлаков сыграли работы О.А. Есина [29]. По данным О.А. Есина основной причиной отклонения опытных данных от предсказаний теории совершенных ионных растворов является энергетическая неравноценность ионов.

Это приводит к появлению теплоты и избыточной энтропии смешения, не учитываемые указанной теорией. Так же О.А. Есин опубликовал работы, в

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№/л	докум	табл/д	Дата			10

которых для термодинамического описания равновесия используется полимерная модель шлага [28].

Компромиссную модель, допускающую сосуществование в расплавленном шлаке ионов и непродиссоциировавших молекул, использует в своих работах Н.М. Чуйко. Такая модель, очевидно, обладает значительной гибкостью, она позволяет ввести большее число варьируемых параметров и, следовательно, лучше "уложить" теоретическую кривую активности по экспериментальным точкам. Однако к достоинствам теории это отнести нельзя - предсказания теории, содержащей большое число эмпирических параметров, становятся менее определёнными.

Наиболее обоснованный подход к проблеме определения термодинамических свойств шлаковой фазы и образующих её компонентов по заданному составу даёт статистическая физика. Идеальный закон действующих масс, служивший математической основой всех простейших теорий, как известно, является частным решением статистической задачи для системы химически инертных частиц. Среди первых работ, определивших развитие статистической термодинамики шлаков, следует отметить работы А.А. Жуховицкого, В.Н. Финкельштейна и И.С. Куликова.

Последовательная статистическая теория шлаков была разработана В.А. Кожеуровым [37]. Метод Кожеурова является вариантом теории регулярных растворов, в котором для вычисления конфигурационной энтропии используется теория совершенных ионных растворов М.И. Фемкина. Работы В.А. Кожеурова сыграли исключительную стимулирующую роль в развитии количественно, теории шлаков, наглядно проиллюстрировав перспективность статистических методов. Метод Кожеурова в настоящее время является основой статистической термодинамики шлаков.

Паномаренко [46] удобная для машинной реализации теория шлаковых расплавов учитывающая их электронное строение.

Изложенное показывает, что в настоящее время накоплен значительный

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докл.	наГод.	Дата			11

опыт в вопросах количественной теории шлаков. Существенные успехи достигнуты на пути статистического вычисления их термодинамических характеристик. Несмотря на это, современное состояние теории шлаков, не позволяет ещё делать даже грубые априорные оценки равновесий в малоизученных системах. Коэффициенты, входящие в расчётные формулы, могут быть корректно оценены лишь по опытным данным, относящимся к той же системе, т.е. формулы фактически используются, как интерполяционные.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	Имя	Место	Дата			12

## 1. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

### 1.1 Понятие «сталь» и ее классификации и применение

Железо и его сплавы являются основой современной технологии и техники. В ряду конструкционных металлов железо стоит на первом месте и не уступит его ещё долгое время, несмотря на то, что цветные металлы, полимерные и керамические материалы находят все большее применение. Железо и его сплавы составляют более 90 % всех металлов, применяемых в современном производстве.

Самым важнейшим из сплавов железа является его сплав с углеродом. Углерод придаёт прочность сплавам железа. Эти сплавы образуют большую группу чугунов и сталей.

Сталями называют сплавы железа с углеродом, содержание которого не превышает 2,14 %. Сталь – важнейший конструкционный материал для машиностроения, транспорта и во многих других отраслях народного хозяйства.

Единой мировой классификации сталей нет. В зависимости от способа производства, химического состава, структуры, назначения и качества стали классифицируют:

**По назначению:** топочную и котельную, для железнодорожного транспорта (рельсовую, для бандажей железнодорожных колёс и т.п.), конструкционную (применяется при изготовлении различных металлоконструкций для строительства зданий, мостов, различных машин и т.п.), шарикоподшипниковую, инструментальную (для изготовления различных инструментов, резцов, валов прокатных станков, деталей кузнечно-штамповочного оборудования и т.п.), рессорно-пружинную, трансформаторную, нержавеющую, оружейную, трубную и др.

**По качеству:** обыкновенного качества, качественная, и высококачественная. Различия между этими группами заключаются в допуске в содержании вредных примесей (в первую очередь серы и фосфора), а также в особях

						27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№		Всум.	наПод-	Дата			13

требованиях по содержанию неметаллических включений и т.п. Например, в сталях обыкновенного качества содержание серы и фосфора допускается до 0,055–0,060 %, в качественных сталях – не более 0,040–0,045 %, в высококачественных – не более 0,020–0,030 %.

**По химическому составу:** углеродистые (низкоуглеродистые содержат до 0,3 % углерода; среднеуглеродистые – от 0,3 до 0,6 %; высокоуглеродистые – более 0,6 %), легированные (низколегированные – до 2,5 % легирующих добавок; среднелегированные – 2,5–10 %, высоколегированные – более 10 %), в том числе хромистые, марганцовистые, хромоникелевые и т.п.

**По характеру застывания стали в изложницах:** спокойные, кипящие и полуспокойные. Поведение металла при кристаллизации в изложницах зависит от степени его раскисленности – чем позднее раскислена сталь, тем спокойнее кристаллизуется слиток.

**По способу производства:**

1) по типу агрегата – конвертерная (в том числе кислородно-конвертерная, бессемеровская, томасовская), мартеновская, электросталь, сталь электрошлакового переплава и т.д.;

2) по технологии – основная и кислая мартеновская, основная и кислая электросталь, обработанная вакуумом, синтетическими шлаками, продувкой инертными газами и т.п.;

3) по состоянию – в твёрдом состоянии (губчатое железо – продукт прямого восстановления), в электролитическом – (продукт электролиза железосодержащих материалов), в порошкообразном (продукт процессов распыления на мельчайшие капли жидкой стали), в тестообразном (продукт сыродутного, кричного, пудлингового процессов, продукт процесса «Астон-Байер»), в жидком, листом (продукт конвертерного, мартеновского и т.п. процессов).

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум	изд/обд	Дата			14

## 1.2 Производство стали

### 1.2.1 Сталеплавильное производство

Получение металлов известно человечеству давно. Например, медь и олово добывались уже в пятом тысячелетии до нашей эры.

В России первый металлургический завод начал работать в 1701 г. на Урале. В дальнейшем производство чугуна и стали быстро развивалось. Россия даже стала экспортировать сталь. Однако в начале XX века на душу населения в России все же приходилось в 18 раз меньше чугуна и стали, чем в США, в 8 раз меньше, чем в Германии, в 4 раза меньше, чем во Франции.

Металлы и сплавы делят на черные и цветные.

Важнейшим промышленным металлом является железо (Fe), которое в сплавах с углеродом (C) и другими элементами образует группу сплавов черных металлов – сталь, чугун и ферросплавы. Из общего количества производимых в мире металлов свыше 90 % приходится на долю черных металлов.

Значительную часть стали получают из предельного чугуна. Сущность процесса заключается в уменьшении в чугуне содержания углерода и примесей (серы, фосфора, кремния и марганца) путём их окисления. Кроме чугуна в состав шихты могут входить металлический лом, железная руда, флюсы. Сталь выплавляют в кислородных конверторах, мартеновских и электрических печах.

Сталеплавильное производство – это получение стали из чугуна и стального лома в сталеплавильных агрегатах металлургических заводов. Сталеплавильное производство является вторым звеном в общем производственном цикле черной металлургии. В современной металлургии основными способами выплавки стали являются кислородно-конвертерный, мартеновский и электросталеплавильный процессы. Соотношение между этими видами сталеплавильного производства меняется.

### 1.2.2 Шлаки сталеплавильных процессов

Роль шлаков в процессе производства стали исключительно велика. Шлаковый режим, определяемый количеством и составом шлака, оказывает

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум	табл	Датум			15



большое влияние на качество готовой стали, стойкость футеровки и производительность сталеплавильного агрегата. Шлак образуется в результате окисления составляющих части шихты, из оксидов футеровки печи, флюсов и руды. По свойствам шлакообразующие компоненты можно разделить на кислотные ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{TiO}_2$ ; и др.), основные ( $\text{CaO}$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{MnO}$  и др.) и амфотерные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; и др.) оксиды. Важнейшими компонентами шлака, оказывающими основное влияние на его свойства, являются оксиды  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ .

Шлак выполняет несколько важных функций в процессе выплавки стали:

1. Связывает все оксиды (кроме  $\text{CO}$ ), образующиеся в процессе окисления примесей чугуна. Удаление таких примесей, как кремний, фосфор и сера, происходит только после их окисления и обязательного перехода в виде оксидов из металла в шлак. В связи с этим шлак должен быть надлежащим образом подготовлен для усвоения и удержания оксидов примесей;

2. Во многих сталеплавильных процессах служит передатчиком кислорода из печной атмосферы к жидкому металлу;

3. В мартеновских и дуговых сталеплавильных печах через шлак происходит передача тепла металлу;

4. Защищает металл от насыщения газами, содержащимися в атмосфере печи.

Изменяя состав шлака, можно очищать металл от таких вредных примесей, как фосфор и сера, а также регулировать по ходу плавки содержание в металле марганца, хрома и некоторых других элементов.

Для того, чтобы шлак мог успешно выполнять свои функции, он должен в различные периоды сталеплавильного процесса иметь определённый химический состав и необходимую текучесть (величина обратная вязкости). Эти условия достигаются использованием в качестве шихтовых материалов плавки расчётных количеств шлакообразующих — известняка, извести, плавикового шпата, боксита и др.

шт		фолум.	назад	Дата					Лист
									16

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

### 1.3 Сталеплавильные агрегаты

#### 1.3.1 Конверторные способы получения стали

Изобретателем конверторного способа получения стали считают англичанина Г. Бессемера, впервые предложившего и осуществившего в 1854–1856 гг. получение стали без расхода топлива, путем продувки воздуха через расплавленный чугун. Предложенный Г. Бессемером способ производства стали совершенствовался, видоизменялся другими изобретателями и производственными коллективами. Так возникли и получили применение томасовский процесс, русский процесс и многие другие. В настоящее время конверторные способы с применением кислорода вновь получают широкое распространение, поэтому кратко опишем их.

Конвертором принято называть большую стальную реторту, футерованную огнеупором. Вместимость современных конверторов достигает 250–400 т. Конвертор имеет стальную цилиндрическую часть, отъемное, легко заменяемое днище и конусообразную горловину. Цилиндрическая часть конвертора крепится в литом стальном кольце, имеющем две цапфы, которыми оно опирается на подшипники двух стоек. Поэтому конвертор может поворачиваться вокруг оси цапф, что необходимо для его обслуживания (заливки исходного чугуна, взятия проб, выливки готовой стали и т.д.). Одна из цапф – полая, она соединяется одним воздухопроводом с трубовоздуходувкой, а другим – с воздушной коробкой днища конвертора. Воздушная коробка днища конвертора соединяется с отверстиями фурм, проходящими через все днище.

Бессемеровский процесс применяется не часто и перед старыми способами получения стали имел два неоспоримых преимущества – очень высокую производительность, отсутствие потребности в топливе.

Недостатком бессемеровского процесса является ограниченная гамма чугунов, которые могут перерабатываться этим способом, так как при бессемеровском способе не удаётся удалить из металла такие примеси, как серу и фосфор, в том случае, если они содержатся в чугуне. Кроме того, получаемая

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№/з	Форм.	инв./об.	Дата			17

в конверторе сталь хрупка из-за насыщения ее азотом, содержащимся в воздухе.

Дальнейшим развитием бессемеровского процесса явился томасовский процесс, разработанный Т. Томасом в 1878 г. Он внедрил в практику футеровку конверторов доломитом. Такая футеровка позволяла удалить из чугуна фосфор и частично серу.

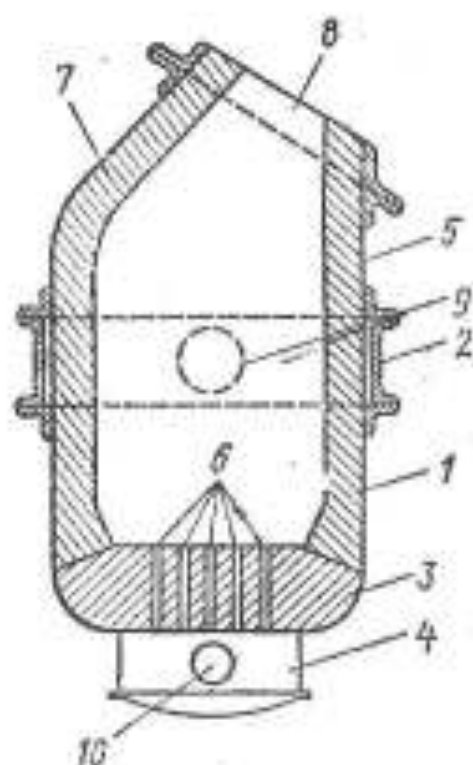


Рисунок 1.1 – Схема устройства бессемеровского конвертора:

На рисунке 1.1 показаны следующие позиции: 1 – корпус; 2 – опорный пояс; 3 – днище; 4 – воздушная коробка; 5 – кожух; 6 – сопла; 7 – «стнина»; 8 – горловина; 9 – пустотелая цапфа; 10 – воздушный патрубок.

Томасовский процесс не устранил всех недостатков бессемеровского процесса. В металле оказалось более высоким содержание кислорода и азота и он больше загрязнен шлаковыми включениями, поэтому качество металла при томасовском процессе ниже бессемеровского. Футеровка томасовского конвертора редко выдерживает более 400 плавов.

Новым важным этапом, вновь поставившим конверторные способы на современный уровень и обеспечившим ему теперь повсеместное широкое

применение, явилась замена воздушного дутья кислородным. Предложения о такой замене поступали давно и возможности применения кислорода для этой цели успешно изучались многими учёными. В настоящее время имеет место широкое практическое решение этой проблемы.

Современный конверторно-кислородный способ получения стали протекает примерно следующим образом. На большинстве заводов для этого способа используют глуходонные конверторы. Футеруют эти конверторы обычно смолодоломитовым или магнезито-хромитовым кирпичом.

Кислород вдувают в конвертор вертикальной трубчатой водо-охлаждаемой фурмой, опускаемой в горловину конвертора, но не доходящей до уровня металла на 1200–2000 мм. Таким образом, кислород не вдувается под зеркало металла (как воздух в старых конверторных процессах), а подаётся на поверхность залитого в конвертор металла. Однако и при таком способе подвода кислорода процесс идёт очень горячо, что даёт возможность перерабатывать в нем чугуны с различным содержанием примесей, а также вводить в конвертор не только жидкий металл, но и добавлять к нему скрап и железную руду.

Благодаря тому, что окисление углерода и фосфора в кислородном конверторе идёт одновременно, создаётся возможность остановить процесс на заданном содержании углерода и получать в нем довольно широкую гамму углеродистых сталей при достаточно низком содержании фосфора и серы в металле, которые удаляются в этом процессе в шлак с помощью извести.

Стали, более чистые по сере и фосфору, в кислородном конверторе удаётся получить потому, что более горячий ход плавки в таком конверторе позволяет иметь более известковые шлаки. Сера, как известно, содержится в чугуне и стали в виде сульфидов и её можно удалить.

При получении стали в конверторах наиболее часто раскисление ведут марганцем и кремнием, а точнее их ферросплавами, так как их окислы образуют с окислами железа жидкую шлаковую фазу, помогающую вывести

					27.04.03.2016.076.00.ПЗ	Лист
№№	докум	№№/год	Дата			19

продукты раскисления из металла. Часть раскислители вводят иногда в конвертор за несколько минут до разливки. Завершается раскисление обычно в разливочном ковше. Общий расход технического кислорода на получение 1 т стали в конверторе составляет 50–60 м<sup>3</sup>, что несущественно превышает теоретически необходимое количество.

Недостатком кислородно-конверторного способа получения стали является большое пылеобразование, обусловленное обильным окислением и испарением железа, значительно большим, чем при других способах получения стали. Это требует обязательного сооружения при этих конверторах сложных и дорогих пылеочистительных установок.

### 1.3.2 Мартеновские способы производства стали

Мартеновский способ является основным способом, дающим около 70 % высококачественной стали, выплавляемой в мире. В 1865 г. во Франции инженеру П. Мартену после многочисленных попыток удалось получить на поду пламенной печи жидкую сталь, так как до этого этим путём получали сталь в тестообразном состоянии. Мартен применил для сталеплавильной печи принцип регенерации тепла отходящих печных газов для подогрева топлива и воздуха, подаваемого в печь (разработанный инженером Ф. Сименсом и используемый до этого в печах некоторых других производств). По этому принципу строятся и работают мартеновские сталеплавильные печи до настоящего времени.

Современные мартеновские печи (рис. 1.2) отапливают обычно газом (чаще всего смесью доменного газа с коксовальным или природным газом) и оборудуют четырьмя регенераторами (по два с каждой стороны печи), заполненными кирпичной решетчатой кладкой для отдельного подогрева газообразного топлива и воздуха, подаваемых в печь.

Продукты горения из рабочего пространства печи направляются в одну пару регенераторов (например, правую) и нагревают их насадку (решетчатую внутреннюю кладку), а затем выпускаются в дымовую трубу. В это время

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Листы
№	Изм.	на/под-	Дата			20

газовое топливо и воздух поддают в печь через вторую пару регенераторов (например, левую), насадка которых была нагрета раньше. Через некоторое время с помощью автоматически переключающихся клапанов меняется направление выхода печных газов и подачи топлива.

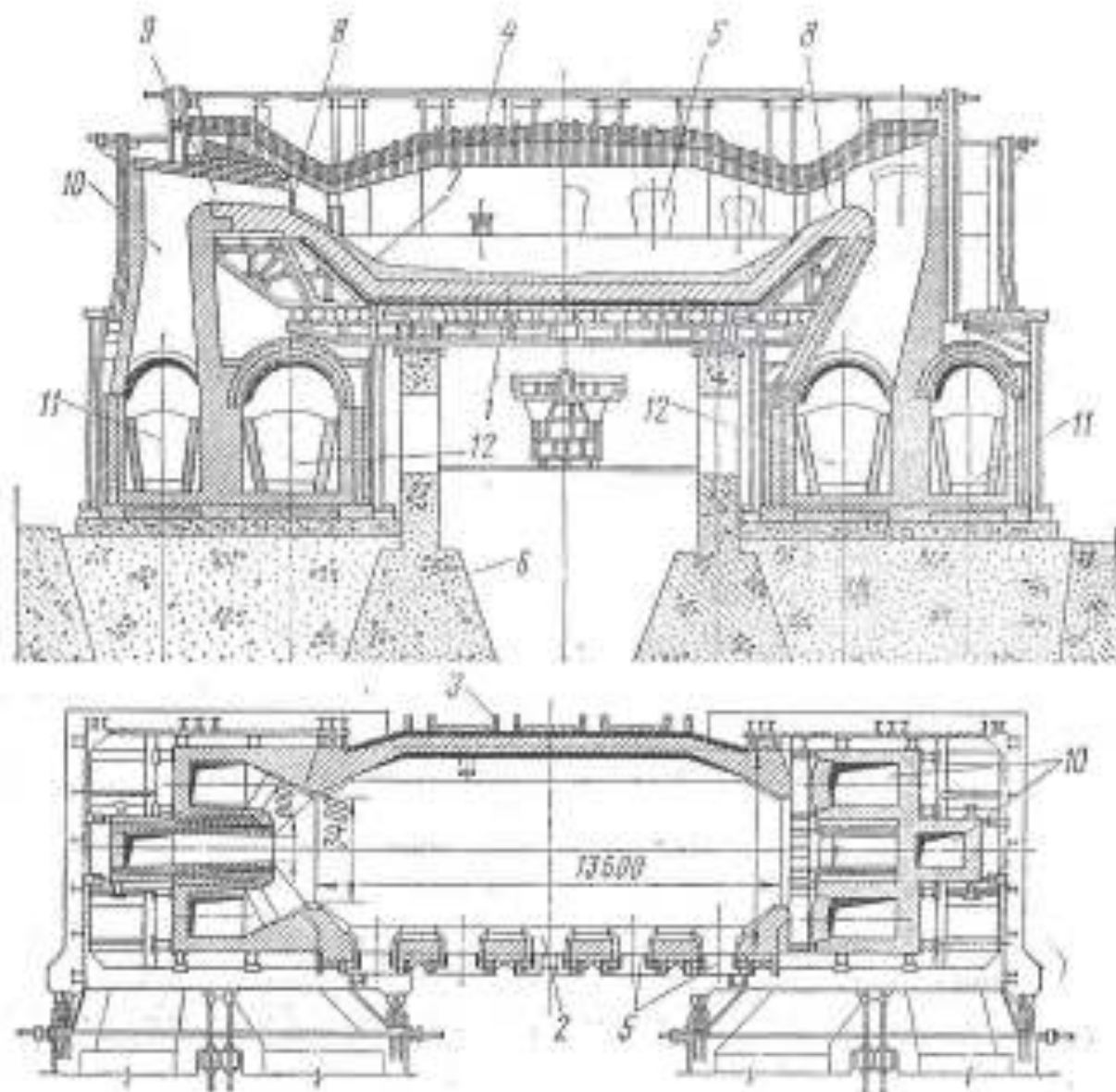


Рисунок 1.2 – Мартеновская печь (разрез и план):

- 1 – под печи; 2 – передняя стенка; 3 – задняя стенка; 4 – свод; 5 – загрузочные окна; 6 – бетонные опоры; 7 – откос; 8 – воздушный канал (головки); 9 – газовый канал; 10 – вертикальные каналы; 11 – шлаковики газового регенератора; 12 – шлаковики воздушного регенератора.

				27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
mts	докум.	код/об-	Дата		21

Мартеновские печи строят разной вместимости и производительности – от 10 до 500–900 т. На некоторых заводах работают печи, отапливаемые мазутом или природным газом, в которых подогревается только воздух, подающийся в печь.

В первых печах, предложенных Мартеном, под, стены и свод выкладывали из dinasового огнеупорного кирпича. В 1880 г. в России была построена первая мартеновская печь с подом и стенками из доломитового кирпича, которые затем получили широкое распространение. В современном сталеплавильном производстве для кладки стен и пода печей применяют и кислые, и основные огнеупоры; этим отличается устройство основных и кислых мартеновских печей.

Ванна печи, удерживающая расплавленные материалы, имеет форму чаши, и её длину и ширину обычно определяют на уровне порогов садовых окон, через которые и производят загрузку в печь твёрдых материалов. Современная 500-тонная печь имеет ванну 16,4 м длины, 5,9 м ширины и более 1 м глубины. Произведение этой длины на ширину принято считать условной площадью пода мартеновской печи. Глубиной ванны считают размер в самой глубокой её части, которая расположена около выпускного отверстия, от подины, до уровня порогов садовых окон.

Боковую кладку и под укрепляют снаружи прочными стальными балками. До недавнего времени своды мартеновских печей делали арочными и выкладывали из dinasового кирпича. Такие своды не допускали их нагрев выше 1700° С, что тормозило производительность печей; эти своды обычно выдерживали 200–250 плавов. Теперь своды делают из термостойкого хромомagneзитового кирпича. Изменилась и конструкция свода. Отдельные блоки свода подвешивают на тросах к поперечным балкам каркаса печи и свод получается подвесным. Применение хромомagneзита и новой конструкции свода позволяют нагревать его до 1800° С. Такие подвесные хромомagneзитовые своды выдерживают 500 плавов.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
млн	тыс.	руб.	млн	тыс.		22

Горячий газ подают в печь по центральному каналу, воздух – по двум боковым. Сходясь в рабочем пространстве печи, эти каналы образуют так называемую головку печи, формирующую газовое пламя. Внутри стенок головки обычно вставляют кессоны, в которых циркулирует вода для сохранения огнеупоров головки от быстрого разгара. Перед регенераторами в мартеновской печи устанавливают шлаковники для сбора пыли и капель шлака, выносимых из печи с отходящими газами, и предохранения регенераторов от быстрого загрязнения. Загрузку твердой шихты в печь производят через окна с помощью завалочных машин. Выпуск стали и шлака из мартеновской печи после завершения плавки проводят через летку, которую располагают в так называемой задней продольной стенке печи, не имеющей загрузочных окон. Некоторое количество шлака выпускают иногда через так называемые ложные пороги загрузочных окон на лицевую сторону печи. На время плавки летку (выпускное отверстие) заделывают магнетитовым порошком и огнеупорной глиной.

Кроме стационарных мартеновских печей иногда для переработки чугунов, содержащих много фосфора, применяют качающиеся мартеновские печи, рабочее пространство которых располагают на катках, что облегчает и ускоряет удаление (скачивание) по ходу передела фосфористых шлаков и тем самым повышает производительность печи.

Мартеновский способ получил широкое применение благодаря возможности использования различного сырья и разнообразного топлива. В настоящее время мартеновский процесс различают в зависимости от используемого сырья: скрап-процесс, если его шихта состоит из стального лома (60–70 %) и твердого чушкового чугуна (30–40 %). Эта разновидность процесса применяется на заводах, не имеющих доменного производства. Широко применяется и скрап-рудный процесс, характерный тем, что его шихта состоит на 20–50 % из скрапа и на 50–80 % из жидкого чугуна, который после выпуска из доменных печей хранится в больших бочкообразных футерованных внутри огнеупорным

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	на под-	Дата			23



кирпичом хранилищах, называемых миксерами. Этот процесс называется скрап-рудным потому, что для ускорения окисления примесей чугуна в печь загружают, кроме того, гематитовую железную руду в количестве 15–30 % от массы металлической части шихты.

Скрап-рудный процесс в кислой и основной мартеновских печах проходит различно (меняется состав флюсов и некоторых других шихтовых материалов, по-разному идёт окисление примесей). Поэтому различают кислый и основной мартеновские процессы.

Рассмотрим кратко сущность широко применяемого основного скрап-рудного процесса. Мартеновские печи работают циклами, но нагрев печи ведётся непрерывно, поэтому подготовка новой плавки стали начинается с осмотра печи и устранения изъяна в подине и боковых откосах печи путём их заварки новым слоем доломита или магнезита ещё во время выпуска предыдущей плавки. После выпуска металла выпускное отверстие заделывают и шихту загружают для новой плавки. Сыпучие шихтовые материалы (руда, известняк, скрап) загружают обычно первыми и отдельные их слои хорошо прогревают. На подину принято сначала загружать железную руду, а потом известняк и сверху стальной лом. Все эти материалы подвозят к печам составом платформ в так называемых мурдах (металлические коробки с приспособлением для захвата их хоботом завалочной машины).

Завалочная машина современных крупных печей – это самоходная тележка, перемещающаяся по рельсам вдоль продольных лицевых стенок нескольких мартеновских печей, обычно расположенных в одну линию. На самоходной тележке установлен механизм управления с кабиной машиниста и грузочный механизм с длинным штоком (хоботом). Хобот завалочной машины поднимает с платформы мурду с шихтой, вносит её в печь и, поворачивая, высыпает её содержимое, затем выносит пустую мурду из печи и ставит её на платформу.

Во время загрузки твёрдых материалов в печь расходуется максимальное количество топлива для обеспечения быстрого прогрева и расплавления

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№Ф	докум.	пагоз-	Дата			24

шихтовых материалов. Жидкий чугун загружают в печь через окно с помощью вставляемого в него стального желоба, футерованного изнутри огнеупором. Жидкий чугун подают к печи в чугуновозном ковше с помощью мостового крана. Чугун заливают в печь, когда твёрдая шихта прогрета и начинает оплавляться. С заливкой жидкого чугуна резко ускоряется плавление металлической части шихты. Одновременно с прогревом шихты начинается окисление примесей. К моменту расплавления шихты почти полностью окисляется кремний, более половины марганца, третья часть фосфора и частично углерод. Во время плавления образуется значительное количество закиси железа, так как количество воздуха, подаваемого в мартеновскую печь, обычно значительно больше необходимого для сжигания топлива (125 % теоретически необходимого) и пламя в мартеновской печи бывает окислительным.

Процесс доводки металла до нужного химического состава производится в так называемый период чистого кипения металла, начинающегося после прекращения добавок в него железной руды. Чистое кипение ванны протекает не менее одного часа. Готовность заданной плавки стали определяют взятием пробы и экспресс-анализом в цеховой лаборатории.

После этого проводится раскисление и выпуск стали в ковши, из которых её разливают в слитки. Общая продолжительность получения стали в мартеновской печи занимает несколько часов. Раскисление стали в ванне мартеновской печи проводят сначала доменным ферромарганцем, а затем доменным ферросилицием. Кремний ферросилиция отнимает кислород от закиси железа и образует сложные силикаты железа и марганца, которые обладают низкой температурой плавления и малой плотностью. Они всплывают в ванне и переходят в шлак. После этого сталь начинают выпускать из печи и завершают раскисление в ковше (или на желобе, по которому она вытекает в ковш), богатым ферросилицием, и вводят небольшое количество более сильного восстановителя – обычно алюминия или силикоалюминия.

№№	докум.	дата/год	Дата	

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

25

Алюминий является активным раскислителем стали, но образующаяся окись алюминия тугоплавка и в виде тонкой взвеси почти вся остаётся в стали. Принято считать, что эти частички окиси алюминия являются центрами кристаллизации при формировании слитка, и с увеличением количества алюминия, вводимого для раскисления, можно получить более мелкую структуру слитка или отливки. Обычно для раскисления берут 100–400 г алюминия на 1 т выплавляемой стали в зависимости от её марки.

Скрап-процесс в основной печи отличается от скрап-рудного процесса, особенно в период завалки и расплавления шихты; заключительная часть процесса отличается меньше.

Совсем иначе протекает кислый мартеновский процесс. В связи с тем, что футеровка кислых мартеновских печей выполнена из динаса, наварка пода и откосов проводится кварцевым песком, т. е. кислым материалом. Шлак в этой печи кислый и не содержит свободной извести. Следовательно, удаления серы и фосфора в этой печи не происходит. Поэтому шихтовые материалы и топливо должны содержать эти примеси в минимальном количестве.

Хотя окислительное действие газов в кислых печах сохраняется и в начальный период плавки в шлаке образуется 20–35 % закиси железа, окислительное действие его слабее. Окисление углерода происходит значительно медленнее, чем в основном процессе. Руду подают в печь во время окислительного периода небольшими порциями постепенно. Кроме закиси железа, шлаки содержат много  $\text{SiO}_2$ , достигающего к концу процесса 60 % за счёт перехода части кремнезема из набойки. Этот кремнезем и связывает закись железа в fayalит, чем и объясняется медленное окислительное действие шлака в кислом процессе. В результате могут создаваться условия для восстановления некоторого количества кремния в период кипения ванны. В горячо работающих кислых печах сталь раскисляется лучше и при малом расходе раскислителей, а в ряде случаев и без них. Поэтому сталь, выплавляемая в кислых печах, содержит меньше растворенных газов, неметаллических включений и отличается

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
млн	долг	млн долг	Дата			26

высокими механическими свойствами.

Кислым процессом производят и легированные высококачественные стали, так как окисление (угар) дорогих легирующих элементов в них значительно меньше. Но и производство кислой мартеновской стали обходится в 1,5–2 раза дороже, чем стали, полученной в основной печи.

Мартеновские печи разной мощности принято сравнивать по суточной производительности, отнесённой к площади пода печи, т. е. суточному съёму стали с 1 м<sup>2</sup> условной площади пода. Наши мартеновские печи непрерывно улучшают этот показатель. Так, в 1932 г. он равнялся 2,68 т, в настоящее время – более 8 т и нередко достигает 11–12 т, а с применением кислорода он еще выше.

Общая продолжительность плавки стали 220–260 т в печах обычно составляет 7–10 ч при расходе условного топлива 130–350 кг на 1 т стали. Таким образом, основными недостатками мартеновского процесса следует считать большую продолжительность процесса и значительный расход топлива. Именно поэтому направление рационализаторских предложений производственных коллективов и исследований учёных – металлургов направлена на устранение этих недостатков и повышение качества получаемого металла.

Важнейшим фактором, совершенствующим и ускоряющим мартеновский процесс, является применение кислорода. В мартеновском процессе наметились два реальных и экономически целесообразных пути применения кислорода. Первый путь – это обогащение воздушного дутья кислородом до 25–35 %. В результате интенсификации горения и повышения окислительной способности печи сокращается общая продолжительность плавки, снижается расход топлива, увеличивается производительность. Так, например, при обогащении дутья печи в 100 т кислородом до 29–30 % расход кислорода составляет 55–70 м<sup>3</sup> на 1 т стали, производительность печи увеличивается в 2,5 раза при сокращении продолжительности плавки с 9 ч до 3 ч 30 мин; расход топлива при этом снижается с 150 кг/т стали до 92 кг/т. Такое обогащение дутья кислородом и

						27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Докрм.	мг/год	Дата				27

форсирование плавки возможно при наличии свода печи, сделанного из высокотермостойких огнеупоров.

Второй путь – это применение кислорода для интенсификации окисления примесей путем кратковременного введения в печь кислорода. Наиболее перспективным в этом направлении является введение кислорода водоохлаждаемыми фурмами через свод печи (до аналогии с кислородно-конверторным производством). Введение кислорода таким образом резко сокращает продолжительность окисления примесей в ванне печи, но сильно увеличивает (в 5–8 раз) содержание пыли в печных газах, за счёт разбрызгивания шлака и испарения металла.

На ряде заводов успешно комбинируют эти два способа применения кислорода в мартеновских печах. Последние годы начали применять специально построенные для этих целей двухванновые мартеновские печи.

Очень важна автоматизация мартеновских печей, особенно их теплового режима. В период расплавления по заданной программе в газовую смесь вводят больше коксового газа, в период пониженной тепловой нагрузки – меньше. Автоматизируется перекидка клапанов в зависимости от температуры насадок и многое другое. Эти меры приводят к уменьшению расхода топлива, особенно его дорогих компонентов.

### 1.3.3 Получение стали в электрических печах

Получение стали в электрических печах из года в год увеличивается, так как в них можно получить более высокую температуру и восстановительную или нейтральную атмосферу, что очень важно при выплавке высоколегированных сталей.

Для производства стали наиболее часто применяют дуговые трёхфазные электрические печи с вертикальными графитовыми или угольными электродами и непроводящим подом. Ток, нагревающий ванну в этих печах, проходит по цепи электрод–дуга–шлак–металл–шлак–дуга–электрод. Вместимость таких печей достигает 270 т.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	№	№	№	№		28
№№	№	№	№	№		

На рис. 1.3 представлен внешний вид такой печи. Печь состоит из металлического кожуха цилиндрической формы и сферического или плоского дна. Внутри печь футерована огнеупорными материалами. Дуговые печи могут быть кислыми и основными. В основных печах подина выкладывается из магнезитового кирпича, сверху которого делается набивной слой из магнезита или доломита (150–200 мм). Соответственно в кислых печах применяют дишасовый кирпич и набивку из кварцита на жидком стекле.

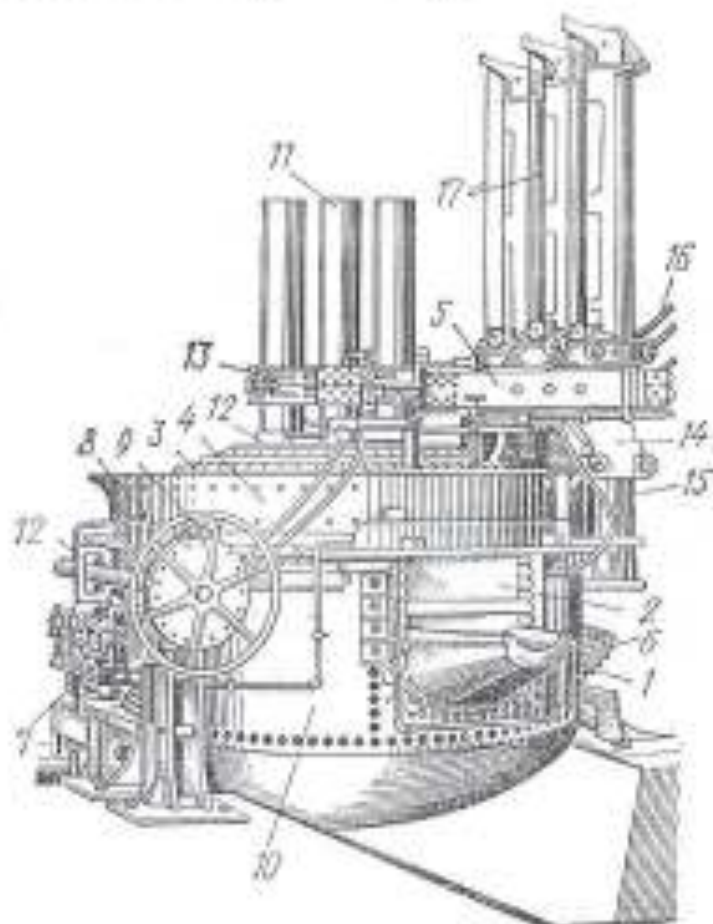


Рисунок 1.3 – Трёхфазная дуговая электропечь.

На рис. 1.3 введены следующие обозначения: 1 – выпускной желоб; 2 – дверка; 3 – свод; 4 – металлическое кольцо (пята свода); 5 – поперечины электродов; 6 – зубчатый сегмент для наклона печи; 7 – электромотор для наклона печи; 8 – ручной маховичок; 9 – коробка зубчатой передачи; 10 – кожух печи; 11 – электроды; 12 – охлаждаемые уплотнительные кольца; 13 – зажимы; 14 – ползунки; 15 – колонки для подъема электродов; 16 – медный кабель; 17 – стальной трос.

№/з	докум.	вып/изд.	Дата	

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

29

В цилиндрической части печи имеется рабочее окно и выпускное отверстие с желобом. Электрические печи имеют механизмы для наклона печи в сторону выпускного отверстия на  $40-45^\circ$  для слива металла и на  $10-15^\circ$  в сторону рабочего окна для скрепления шлака. Механизмы для наклона печей довольно разнообразны. Свод печи обычно сферический и через него опускают в печь три цилиндрических электрода. Рядом с печью помещены механизмы для подъёма электродов и понижающий трансформатор, через который печь питается и регулируется её тепловой режим. Мощность трансформатора зависит от размеров и ёмкости печи. Так, 10-тонные печи имеют мощности трансформатора 3500 кВт А, а 250-тонные печи – 60 000 кВтА. Трансформатор печи имеет на низкой стороне несколько ступеней напряжения (от 3 до 12), переключая которые, можно регулировать энергетическую нагрузку электродов.

Загрузку печей производят через окно (с помощью мурды и завалочной машины) или через свод (с помощью загрузочной бады или сетки). В этом случае свод с электродами делают съёмным и в период загрузки его поднимают, а печь отводят в сторону и мостовым краном сразу или в два приёма загружают полную садку печи. После этого сводом вновь быстро накрывают печь.

В зависимости от состава перерабатываемого сырья, характера выплавляемой стали, а также конструкции и материала футеровки печи ход выплавки стали существенно меняется. Для примера кратко разберём плавку стали с окислением в основной дуговой печи. Эта плавка ведётся в том случае, если перерабатываемое сырьё содержит фосфор и значительно отличается по составу других элементов от заданной марки стали. После загрузки печи тем или иным способом электроды опускают на металлическую шихту, предварительно засыпав её сверху известью в количестве 2–3 % от массы загруженного в печь металла. Известь способствует равному горению дуги, предохраняет материалы от поглощения газов и быстрее образует шлак. Плавление ведут при наибольшей мощности печи (на самых высоких ступенях напряжения), чтобы быстрее создать в печи жидкую фазу.

Ещё до полного расплавления шихты в печь засыпают известь и железную руду, обычно около 1 % от массы металла, для получения в первом периоде плавки окислительного шлака. Через 10–15 мин после загрузки руды из печи сканивают 60–70% шлака, с ним удаляется большая часть фосфора так же, как и при плавке в мартеновской печи, преимущественно в виде фосфатов железа.

После сканивания шлака в печь опять засыпают известь (1,0–1,5 % от массы металла), полностью расплавляют и нагревают металл и порциями засыпают железную руду и известь. По мере повышения температуры усиливаются окисление углерода и кипение ванны, что, как известно, способствует удалению из металла растворенных в нем газов и неметаллических включений.

В период кипения для полного удаления фосфора из металла несколько раз сливают шлак. Вместо слитого шлака наплавляется новый. Шлаки окислительного периода на заводах называют черными, так как присутствующие в них окислы железа окрашивают их в чёрный цвет.

После того как содержание углерода в металле достигает нижнего предела заданной марки, а содержание фосфора снижается до 0,015 %, шлак опять удаляют и дают ванне «прокипеть» 25 мин, без присадки руды (т.е. проводят чистое, или безрудное, кипение). После этого начинают восстановительный период плавки. Он начинается загрузкой в печь смеси извести, плавикового шпата  $\text{CaF}_2$  и мелкого кокса для образования уже восстановительного шлака. Имеющаяся в металле ванны закись железа и марганца при этом начинает переходить в шлак и восстанавливаться имеющимся в шлаке углеродом кокса. После побеления шлака в него вводят более сильные восстановители – молотый ферросилиций или алюминий.

Отличительной особенностью выплавки стали в электрических печах является активноераскисление шлака, что приводит к диффузионному раскислению металла, непрерывно отлающему растворенную в нем закись железа за счёт диффузии её в восстановительный шлак. Такой метод раскисления предотвращает загрязнение металла неметаллическими

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	на/лод	Дата			31



включениями, выделяющимися при раскислении.

При выплавке углеродистой стали в дуговых электрических печах иногда применяют карбидные шлаки, имеющие более высокие восстановительные способности, чем белые. Для образования карбидного шлака в печи поднимают температуру, переводя печь на более высокую степень напряжения, и увеличивают загрузку извести, плавикового шпата и особенно мелкого кокса по сравнению с их дозировкой для образования белого шлака. Такой шлак обладает большей раскислительной способностью, чем белый, так как в нем содержится карбид кальция и меньше окислов железа. Выдержка металла под карбидным шлаком значительно снижает содержание кислорода в металле не только за счёт диффузии закиси железа в шлак, но и её восстановления. При этом ещё успешнее идёт и удаление в шлак серы.

Продолжительность выплавки стали в дуговой печи составляет 6–5 ч и зависит от её мощности и конструкции, выплавляемой марки стали, а также характера исходного сырья. Так, загрузка завалочной машины 35-тонной печи занимает около 1 часа, а для загрузки сверху требуется лишь несколько минут. На восстановительный период стали простого состава требуется примерно 1,5 ч, для легированных сталей – 2–2,5 ч. Если шихта требует окисления примесей, то продолжительность периода в зависимости от количества примесей составляет от 40 до 80 мин.

Существенно отличается от описанной выплавка стали в кислой дуговой печи, которая требует кислых шлаков и не создаёт условий для удаления серы и фосфора. Для повышения интенсивности окисления и кипения плавку ведут при более высокой температуре, чем в основной печи и засыпают в печь железную руду в количестве 2,0–4,0 % от массы садки. По мере выгорания углерода содержание закиси железа в этом шлаке снижается до 15–17 %.

Расход электроэнергии на 1 т выплавляемой стали зависит от мощности и конструкции печи, продолжительности плавки, и, следовательно, характера сырья и выплавляемой и заданной марки стали. На 1 т выплавляемой

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
млн		тыс. руб.	млн руб.	Дата		32

углеродистой стали расходуется 500–700 кВт · ч, легированной стали – до 1000 кВт · ч.

Выплавка стали в индукционных печах применяется в черной металлургии значительно реже, чем в дуговых. Для этой цели используют обычно печи без железного сердечника, состоящие из индуктора в виде катушки (из медной трубки, охлаждаемой водой), являющейся первичной обмоткой, окружающей огнеупорный тигель, куда загружается плавящийся металл. Магнитные силовые линии, создаваемые катушкой, проходя через металл, находящийся в тигле, вызывают в нем вихревые токи, которые нагревают и плавят его. Так как в индукционных печах тепло возникает в металле, шлак в них нагревается только через металлы. Вместимость современных индукционных печей достигает нередко 5 т, а в отдельных случаях и 15 т.

Крупные печи могут работать на переменном токе с промышленной частотой в 50 периодов; более мелкие нуждаются в генераторах, работающих на частоте 500–2500 периодов в секунду. Эти печи с успехом используются для переплавки чистых легированных сталей, так как высокая температура, возможность работы в вакууме и отсутствие науглероживания металла электродами дают возможность получить в них стали с малым содержанием углерода и различные сложные сплавы, к которым предъявляются повышенные требования.

#### **1.3.4 Техничко-экономические показатели и сравнительная характеристика современных способов получения стали**

Техничко-экономические показатели производства стали зависят от большого числа факторов и изменяются в очень широких пределах. Решающее значение среди этих факторов имеют способ производства и применяемая технология, характер исходных материалов, конструкция и размеры сталеплавильных агрегатов, а также уровень квалификации и мастерство обслуживающего персонала.

						27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Формы	наГод	Дата				33

Различные способы производства стали имеют свои преимущества и недостатки.

Преимуществом конверторных способов производства стали является незначительный расход топлива и небольшой расход других видов энергии на единицу получаемого металла, а также высокая производительность на одного рабочего и единицу производственной площади. Строительство конверторных цехов обходится намного дешевле мартеновских. Продолжительность получения стали в конверторе исчисляется минутами, а в мартеновских и электрических печах часами.

Недостатком конверторных способов получения стали является ограниченность их применения (в основном для получения только углеродистой и некоторых низколегированных сортов стали) и трудность получения стали точно заданной марки. Качество аналогичных сортов стали, полученных в мартеновских печах и конверторах, работающих только на техническом кислороде, близко, но сталь, полученная в конверторах, продуваемых воздухом, обладает пониженными механическими свойствами из-за растворенного в ней азота. В конверторах происходит наибольший угар металла (6–9%), и выход годного продукта пока не превышает 90%.

Преимущества мартеновского способ является большая универсальность как в смысле выплавки широкого сортамента углеродистых и легированных сталей, так и в смысле потребляемых исходных материалов. В мартеновских печах можно перерабатывать передельные чугуны любого состава как в твёрдом, так и в расплавленном состоянии, различный лом и вводить в шихту другие добавки (руды, окалину и т.п.).

Выход годной стали, благодаря небольшому угару, при мартеновской плавке выше, чем при конверторном переделе, и составляет 90–96% металлической завадки.

Недостатком мартеновского способа получения стали является большая продолжительность плавки, превышающая несколько часов, и большой расход

топлива особенно при работе на твёрдой завалке.

Получение стали в дуговых электрических печах имеет неоспоримые преимущества, важнейшими из которых являются очень высокое качество получаемой стали, возможность выплавливать любые марки стали, включая высоколегированные, тугоплавкие и жаропрочные. Плавка в электрических печах даёт минимальный угар железа по сравнению с другими сталеплавильными агрегатами и, что особенно важно, минимальное окисление дорогостоящих легирующих присадок благодаря нейтральной атмосфере в печи. Следует отметить удобство регулирования температурного режима и лёгкость обслуживания этих печей.

Недостатком выплавки стали в дуговых электрических печах является потребность в большом количестве электроэнергии и высокая стоимость передела, так как на 1 т стали при твёрдой заалке расходуют от 600 до 950 кВт·ч электроэнергии. Поэтому дуговые электрические печи применяют главным образом для получения высоколегированных и других дорогих сортов стали, предназначенных для ответственных изделий.

Для повышения качества стали и увеличения производительности отдельных агрегатов иногда применяют так называемые дуплекс-процессы. Для этого сталь из кислородного конвертора направляют на доводку в основную мартеновскую печь или дуговую электрическую печь, но такое комбинирование пока не нашло широкого применения.

#### 1.4 Тенденции развития современной металлургии

Мартеновский процесс, долгое время державший монополию в области производства стали, уступил в конце 60-х годов XX века место более производительному кислородно-конвертерному. Дальнейшая борьба шла уже между конвертерным и набирающим силу электросталеплавильным процессом.

##### 1. Динамика развития процессов производства стали

Растущий спрос на специальные виды сталей и развитие минимиллов

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум	метод	Дата			35

(небольших прокатных заводов, имеющих в составе электропечи) упрочил позиции этого способа производства стали. Развитие основных процессов производства стали с середины XX века представлено на рисунке 1.4.

Доля мартеновского производства по итогам 2008 года в мире составляла 2,2 %. Мартеновское производство сосредоточено в основном в странах СНГ (23,4 % от общего производства стали по итогам 2008 года). В связи с закрытием избыточных и малоэффективных производств на фоне мирового финансового кризиса доля мартеновского производства по итогам 2009 года значительно сократилась. Так, на российских предприятиях о закрытии мартеновских цехов объявили Череповецкий МК (Северсталь) и Нижнетагильский МК (Евраз). Таким образом, по итогам 2010 года доля мартеновского производства составляла уже 14,3 % в странах СНГ и 1,3 % - в мире.

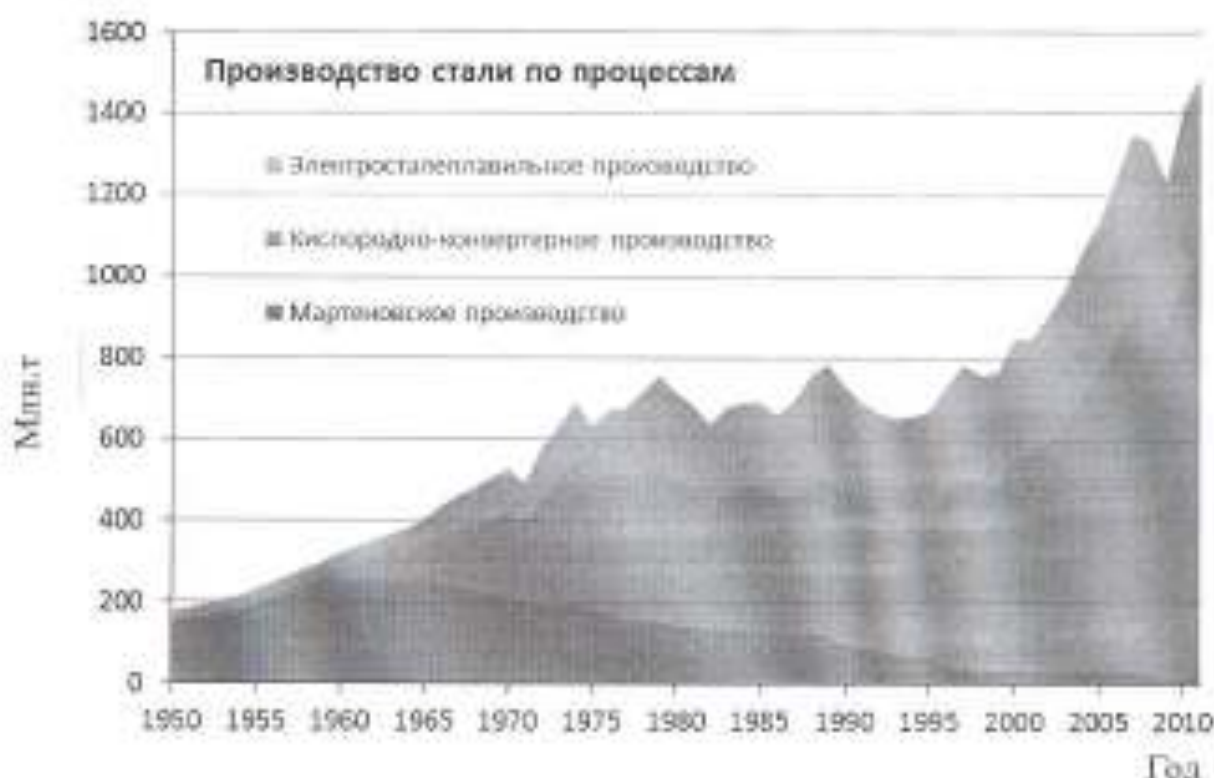


Рисунок 1.4 – Динамика развития процессов производства стали

Соотношение между конвертерным и электросталеплавильным процессами в общем объеме производства стали в ближайшей перспективе сохранится; с

одной стороны растет количество предприятий неполного цикла (мини-миллы) с использованием электрометаллургии, с другой стороны – ведущий мировой производитель стали Китай наращивает производство именно конвертерной стали (доля кислородно-конвертерной стали в КНР по итогам 2010 года составляет 90,2 %).

## 2. Основные компоненты металлошихты для сталеплавильных процессов

Компонентами металлошихты для производства стали в общем случае являются чугун, лом черных металлов и металлургическое сырье (Direct Reduction Iron – DRI).

Таблица 1.1 – Диапазоны изменения сталеплавильной шихты

	Кислородно-конвертерное	Электроплавильное	Мартеновское (скрап-рудиный процесс)	Мартеновское (скрап процесс)
Доля процесса в выплавке стали (мир)	69,8%	29,0%	1,2%	
Доля процесса в выплавке стали (СНГ)	64,6%	21,1%	14,3%	
Типовая шихта, %:				
-жидкий чугун	75-80	0-30	25-55	
-лом черных металлов	20-25	30-100	25-75	
-чугун чушковый		0-5	5-15	
-металлизированное сырье		0-70		
Максимальная доля лома и металлошихты (технологическое ограничение)	28%	100%	45%	75%
Заменители лома	чугун жидкий*	чугун жидкий*	чугун жидкий*	-
	чугун чушковый*	чугун чушковый*	чугун чушковый*	чугун чушковый
	DRI	DRI	DRI	DRI

Металлошихта для основных сталеплавильных процессов может варьироваться в довольно широком диапазоне и зависит в большинстве случаев от доступности ресурсов и ценовых соотношений между ними. Так, в периоды роста стоимости железорудного сырья и снижения цен на лом черных металлов комбинаты

увеличивают использование лома за счёт снижения чугуна и наоборот.

Общее представление о технологических диапазонах изменения сталеплавильной шихты можно получить из таблицы 1.1.

Наибольшая вариабельность металлошихты наблюдается в электросталеплавильном производстве. Источником тепла в ЭСП является энергия электрической дуги и необходимость в других теплоносителях отсутствует, что снимает потребность в приходе тепла от компонентов шихты.

Как уже говорилось выше, мартеновский процесс ввиду его незначительной доли в мировом производстве не играет значительной роли в потреблении металлосырья.

Преимущества классической схемы:

- высокая степень извлечения железа;
- высокая удельная производительность;
- высокий тепловой КПД;
- эффективный расход энергоресурсов.

Недостатки классической схемы:

- высокие стартовые капитальные затраты при строительстве нового производства;
- необходимость предварительного окускования шихты;
- использование кокса в качестве основного энергоносителя и восстановителя;
- ограниченные ресурсы качественного лома черных металлов.

Выводы по разделу один

В разделе один приведён обзор современных способов производства стали. Так же отмечены тенденции в области металлургии, которые говорят о необходимости повышать качество производимой продукции, при одновременном снижении затраты на каждой стадии производства.

м/ф		д/к/ч	па/ло/д	Дата

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

38

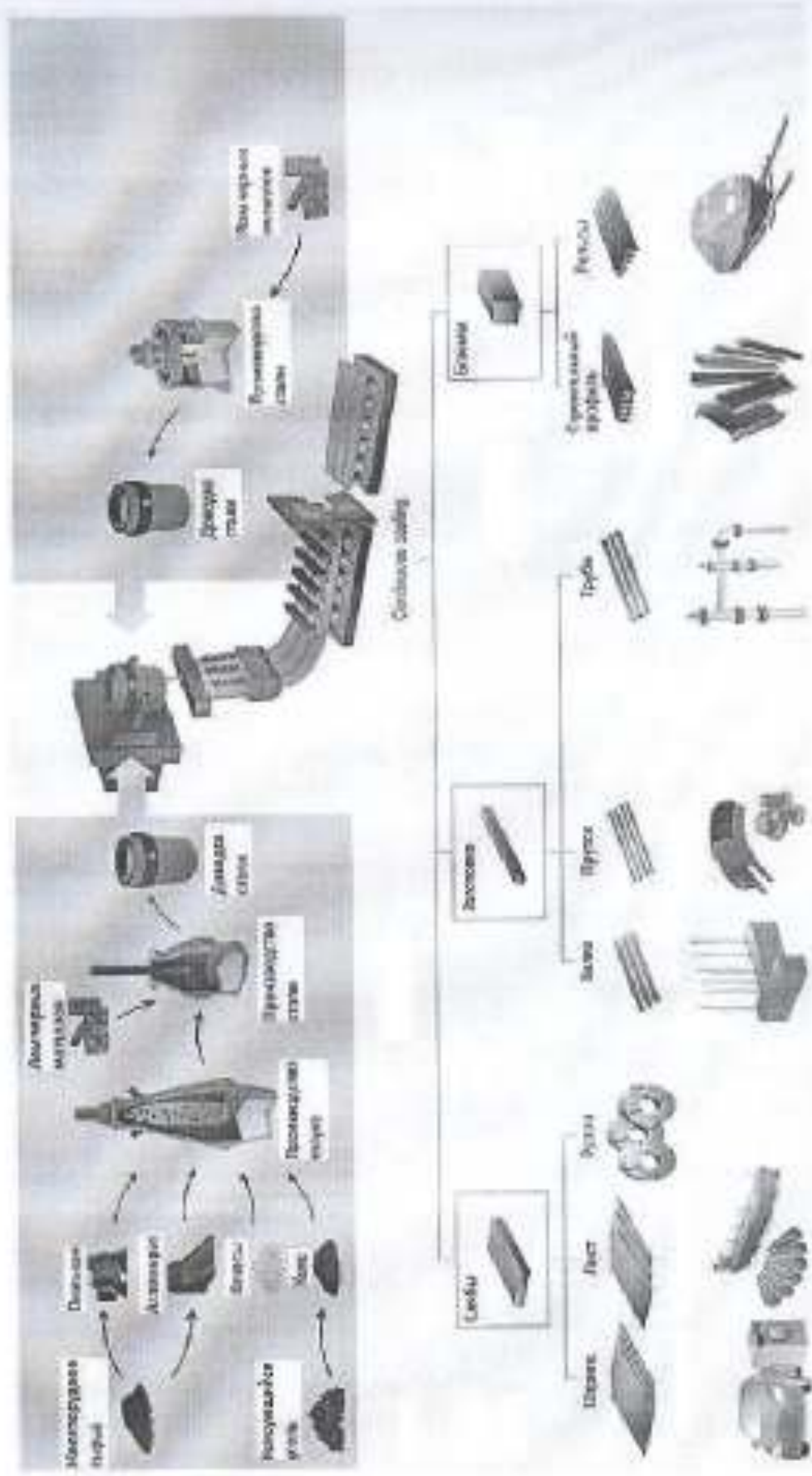


Рисунок 1.5 – Схема классического производства стали

№	Имя	Подпись	Дата

27.04.03.2016 076.00 ПЗ



## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1 Машинное моделирование плавки

Во всех своих приложениях математика оперирует моделями рассматриваемых объектов. Модель – это уравнение или система уравнений, связывающих основные, с точки зрения решаемой задачи, свойства реального объекта.

Сталеплавильное производство включает три основных звена: подготовка шихтовых материалов (сырья), собственно плавка стали и разливка готового металла.

В настоящей работе рассматривается только плавка стали, которая является основным и наименее формализованным звеном.

Конечная цель плавки стали в общем случае сводится к получению заданной массы жидкой стали с требуемыми химическим составом и температурой. Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, поскольку оно связано с протеканием сложных физико-химических процессов, часть из которых трудно управляема или вовсе неуправляема.

При оптимизации металлургических процессов или разработке новых технологий и систем автоматизированного управления плавкой задача сводится к прогнозированию составов и количества продуктов плавки при заданных начальных условиях (составы и количества поступающих в металлургический агрегат шихтовых материалов, полупродукта, синтетических шлаков, флюсов, легирующих, раскислителей и др.). При этом весь процесс выплавки стали представляется последовательностью однородных циклов, например расплавление, обезуглероживание, раскисление, доводка и др. В начале каждого цикла в агрегате находятся некоторые исходные материалы, в конце – продукты их взаимодействия, что позволяет в простейшем случае описать всю плавку повторением одного и того же программного блока.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№ п/п		докум	метод	Дата		40

Для упрощения часто рассматривается не вся металлургическая система в целом, а лишь часть, наиболее существенная с точки зрения поставленной задачи.

Из-за сложной взаимосвязи параметров и факторов, определяющих сталеплавильное производство, математическая модель плавки всегда представляет собой сложную систему уравнений (конечных или дифференциальных), решение которой применительно к условиям реальных процессов встречает определенные трудности. Поэтому известные в настоящее время модели плавки громоздки, неуниверсальны, используют большое число упрощающих предположений и многие из них не доведены до реальных технологических расчётов.

Математическая модель плавки служит основой для создания ее алгоритма, под которым понимают полное и точное описание вычислительного процесса, позволяющего из исходных данных получать искомым результат. Алгоритм плавки обычно несколько шире математической модели, поскольку он может включать кроме математического описания, ещё логические условия, статистическую адаптацию и другие элементы. Алгоритм, записанный на одном из машинных языков, называется программой.

К настоящему времени разработано много математических моделей плавки стали, которые часто делят на термодинамические (обычно равновесные или квазиравновесные), кинетические (в том числе построенные с использованием термодинамики необратимых процессов), статистические и др., однако такое деление условно. В действительности, как уже отмечалось, можно выделить два крайних способа построения таких моделей: статистические («чёрный ящик») и теоретические (детерминированные), не требующие подгоночных коэффициентов, определяемых из массива опытных данных [55].

Наиболее общий путь для сложных объектов – «чёрный ящик» (эмпирические модели) – используются в качестве первой ступени исследования, когда полностью отсутствует или игнорируется информация о

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум.	эта/лст	Дата			41

внутренних взаимосвязях параметров объекта. Зависимости выходных величин от входных обычно представляют в виде степенных рядов или других полиномов, причём вид и количество членов определяется условиями решаемой задачи. К преимуществам этого метода следует отнести простоту, применимость к любым процессам, возможность повышать точность за счёт добавления новых членов ряда, независимость от уровня теоретических представлений о внутреннем строении объекта, однако такие модели громоздки и требуют большого объёма статистической обработки, резко нарастающего при описании реальных многофакторных объектов.

В математическом отношении чисто статистические модели неустойчивы и избыточны. Неустойчивость проявляется в изменении коэффициентов при добавлении новых членов в используемые формулы, что нарушает преимущество в развитии таких моделей. Большинство коэффициентов, получаемых при статистической обработке, сильно коррелируют друг с другом, что говорит об их избыточности. Избыточность указывает на существование внутренних связей, не учитываемых моделью.

Применение статистических моделей оправдано при оптимизации характеристик конкретных технологических процессов в условиях, близких к существующим, а моделирование новых условий (экстраполяция) в большинстве случаев невозможно.

Обычно используемые модели имеют некоторую теоретическую основу со статистическим определением параметров, которые не могут быть вычислены теоретически, т.е. часть связей определяется теоретическими соотношениями. Теоретические модели короче и информативнее, производят более эффективную свёртку информации, применимы к широкому кругу технологий, рассматриваемых как частные случаи. Чем больше доля теоретических уравнений, тем более универсальна модель и выше её прогностические возможности. Теоретические модели устойчивы по отношению к случайной информации, позволяют делать априорные оценки при полном отсутствии

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
msb	докум	method	Дата			42

экспериментальных данных.

В условиях плохой текущей информации (грубые ошибки, пропуски, выход за пределы типовых режимов и т.д.) они могут лишь несколько снижать качество выдаваемых данных; в то время как статистические модели часто утрачивают работоспособность.

Теоретические модели опираются на фундаментальные физико-химические законы и константы. При рассмотрении теоретических моделей часто противопоставляют, например, термодинамические и кинетические модели на том основании, что все реальные процессы неравновесны и не могут быть описаны в терминах термодинамики, основанной на рассмотрении равновесных состояний.

Кинетические модели рассчитывают составы сосуществующих фаз на основе данных о константах скорости реакций и включают в качестве фактора время от начала реакции. На этой основе могут быть построены продуктивные с производственной точки зрения модели, однако из-за отсутствия необходимых справочных данных известные в настоящее время кинетические модели имеют очень узкую направленность и их применение ограничено конкретными стадиями определённых процессов.

Следует заметить, что в действительности кинетическая модель не может быть полноценной, если она не опирается на термодинамику. Термодинамика определяет необходимые для кинетических расчётов теоретические пределы и направление протекания процесса, движущие силы, а в ряде случаев и сопротивления (например, условия зарождения новых фаз в виде пузырьков, дисперсных включений), поэтому существенная свёртка модели, основанной на кинетических закономерностях, возможна лишь при использовании термодинамики. Термодинамика позволяет раскрыть смысл многих коэффициентов таких моделей, выразив их через фундаментальные теоретические зависимости и константы. Взаимодействие потоков, их предельное смещение наиболее обоснованно определяет термодинамика

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум.	метод.	Дата			43

необратимых процессов. По существу, чисто кинетическая модель отличается от «чёрного ящика» лишь теоретически обоснованным видом уравнений связи, коэффициенты которых, как и в «чёрном ящике» определяются статистически из массива опытных (производственных) данных, относящихся к конкретному процессу и даже агрегату, и существенно зависят от специфики рассматриваемого агрегата, процесса, режима плавки, вида шихтовых материалов и т.д. Поэтому она не может быть использована для априорных количественных оценок. Принципиальный момент состоит в том, что термодинамика позволяет построить работоспособную общую модель и делать априорные количественные оценки без адаптации к конкретному процессу (т.е. без подбора констант по опытным данным).

Всякое теоретическое описание реальных объектов исходит из некоторой идеализированной модели (идеальный раствор, идеальный кристалл и др.), имеющей строгую математическую основу и отражающей главные черты объекта. Такой основой при описании процессов плавки является термодинамика. Даже наиболее форсированные процессы, такие как конвертерный, в главных своих чертах строго следуют термодинамическому приближению.

Хотя теоретически за конечное время строгое термодинамическое равновесие недостижимо, опыт показывает, что в большинстве реальных сталеплавильных процессов составы реагирующих фаз достаточно близки к равновесным, что во многих случаях позволяет с приемлемой точностью описывать их результаты чисто термодинамически.

Более того, в отдельных случаях можно получить удовлетворительную модель протекания процесса на чисто термодинамической основе, рассматривая его как непрерывную последовательность равновесных состояний. В частности, такая модель удовлетворительно описывает доновую продувку металла кислородом.

Таким образом, любая теоретическая модель плавки должна иметь термо-

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	автор	Дата			44

динамическую основу. На этой основе может производиться учёт взаимодействия потоков методами неравновесной термодинамики, кинетических закономерностей и других теорий. Кроме того, при описании реальных производственных задач для достижения требуемой точности предсказания модель обязательно должна допускать возможность адаптации для замены заложенных в неё численных параметров их эффективными значениями.

## 2.2 Термодинамическое моделирование металлургических систем

Все термодинамические модели реальных расплавов в общем случае являются моделями уравнений состояния отдельных фаз. Для создания оптимальных (с «точки зрения» ЭВМ) алгоритмов решения задач моделирования процессов, модели фаз должны отвечать ряду противоречивых требований, таким как точность, общность и простота. Под общностью понимается широкий круг задач, решаемых на единой основе. Простота подразумевает аналитический вид зависимостей и ограниченное количество эмпирических коэффициентов. При использовании мощных ЭВМ роль последнего фактора несколько снижается, однако, как отмечалось, остаётся существенной.

Возможность вычислять термодинамические свойства конденсированных фаз с необходимой точностью определяет наиболее важные результаты моделирования сталеплавильных процессов. Из большого числа моделей (теорий) растворов, используемых в различных приложениях термодинамики растворов, мы рассмотрим важнейшие с точки зрения поставленной задачи.

Соотношения термодинамики связывают между собой различные свойства расплавов. Эти соотношения позволяют получить, по крайней мере, в принципе, полную информацию об их равновесных свойствах на основании ограниченного набора исходных данных. Так, например, в дальнейшем будут рассматриваться, в основном, формулы для активностей компонентов расплава, а все остальные термодинамические свойства металлического или шлакового расплава могут быть определены согласно известным формулам (2.1).

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
mlf		docum.	ma/lob	Дата		45

$$\begin{cases}
 S_i^m = -R \left[ T \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p + \ln a_i \right]; \\
 H_i^m = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p; \\
 G_i^m = H_i^m - TS_i^m = RT \ln a_i; \\
 S^m = \sum_{i=1}^k S_i^m x_i; \\
 H^m = \sum_{i=1}^k H_i^m x_i; \\
 G^m = H^m - TS^m.
 \end{cases} \quad (2.1)$$

Существует принципиальная возможность построения строгой теории жидкостей (и вообще конденсированных фаз) и получения равновесных характеристик жидких систем без каких-либо априорных физических предположений. В статистической термодинамике расплавов используются методы молекулярной динамики, Монте-Карло, а также метод молекулярных функций распределения, или так называемых коррелятивных функций, характеризующих вероятностную зависимость между взаимным расположением молекул в объёме расплава, например, модель жёстких сфер (имеется в виду метод коррелятивных функций с использованием потенциала жёстких сфер).

Эти и более сложные теоретические модели в настоящее время позволяют получить лишь качественное описание термодинамических свойств простых чистых металлов (в лучшем случае, некоторых бинарных растворов), поэтому представляют лишь теоретический интерес и здесь не рассматриваются.

Широкое распространение получили упрощённые методы, в которых заранее принимаются допущения о структуре расплава и характере взаимодействия его частиц, и учитывается только конфигурационная часть энтропии. Такой подход позволил получить ряд удобных математических моделей.

Структурные модели используются при математическом описании широкого

круга физико-химических свойства расплавов, таких как вязкость, тепло- и электропроводность и др. Вместе с тем, структура расплава играет вспомогательную роль и является промежуточным результатом моделирования. Очень часто структура расплава не может быть определена экспериментально, выбирается исследователем из условия наилучшего описания экспериментальных данных и имеет весьма косвенное отношение к действительному строению расплава. С точки зрения термодинамики они не имеют никаких преимуществ перед моделями, полученными формальным разложением соответствующих функций в полиномиальный ряд и последующим определением коэффициентов методами математической статистики по массивам экспериментальных данных.

### 2.3 Модели (теории) металлургических растворов

Идеальный раствор представляет собой гомогенную смесь компонентов, близких по физико-химическим свойствам, поэтому  $V^m$  и  $H^m$  равны нулю. При образовании жидкого совершенного раствора из чистых жидких компонентов энтропия возрастает благодаря увеличению термодинамической вероятности состояния системы, вследствие чего  $S_i^m = -R \ln x_i$  и  $S^m = -R \sum \ln x_i$ . Все остальные термодинамические свойства раствора легко определяются с помощью соотношений (2.1) с учетом того, что для любого компонента  $a_i = x_i$ .

В реальных условиях идеальный раствор, точнее раствор, весьма близкий к идеальному, можно получить при смешении изотопов одного и того же элемента. В металлургии не существует расплавов, строго следующих законам идеального раствора, однако в ряде случаев, когда, например, компоненты металлического расплава являются близкими соседями по Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, свойства расплава в достаточно широком диапазоне концентраций можно приближённо описать с помощью формул совершенного раствора. Это относится, в частности, к растворам Mn, Co, Ni и некоторых других d-переходных металлов в Fe.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	пагоб.	Дата			47



Со свойствами совершенного раствора часто сравнивают свойства реальных растворов. Так, использование избыточных, по отношению к совершенному раствору, интегральных и парциальных молярных экстенсивных свойств реального раствора (2.1) облегчает получение расчётных термодинамических соотношений.

### 2.3.1 Бесконечно разбавленный раствор

К идеальным (хотя, строго говоря, это неверно) часто относят и так называемый бесконечно разбавленный (или для краткости просто разбавленный) раствор, свойства которого, однако, в отличие от свойств совершенного раствора, уже не позволяют получить искомое математическое описание без привлечения экспериментальных данных. Разбавленный раствор характеризуется тем, что в нем концентрация растворенного вещества стремится к нулю, вследствие чего взаимодействием его частиц между собой можно пренебречь. Поэтому при изменении в некоторых пределах концентрации растворенного вещества характер взаимодействия его частиц с частицами растворителя изменяется незначительно. В результате коэффициенты активностей всех компонентов разбавленного раствора при соответствующем выборе стандарта равны единице, а активности равны концентрациям. Параметрами теории разбавленных растворов, подлежащими экспериментальному определению, являются  $\Delta H_i^*$ .

Все остальные свойства раствора могут быть рассчитаны по соотношениям (2.1).

При сравнительно небольших концентрациях (для многих металлических растворов до 1% по массе) компонентов в реальных металлургических расплавах последние можно рассматривать как разбавленные растворы, что позволяет производить приближенную оценку их термодинамических свойств по формулам теории разбавленных растворов.

Однако теории разбавленных растворов внутренне противоречива по термодинамическим соображениям – из-за принципиальной неприменимости ее во всем концентрационном интервале, не имеет самостоятельного значения и

может рассматриваться лишь как частный случай более общих моделей при малых концентрациях растворенных компонентов, например, разложения Вагнера.

### 2.3.2 Регулярные растворы (ТРР)

Термин «регулярный раствор» введен Гильдебрандом в 1929 году [22], хотя формулы данного варианта теории были получены ещё раньше Ван-Лаавром. По Гильдебранду, регулярным является раствор, образование которого путём смешения чистых компонентов сопровождается, в отличие от совершенного раствора, выделением или поглощением теплоты при такой же, как у совершенного раствора, энтропии смешения.

К настоящему времени предложено много вариантов формул для описания термодинамических свойств бинарных регулярных растворов, однако формула, характеризующая концентрационную и температурную зависимость коэффициента активности  $l$ -го компонента многокомпонентного регулярного раствора с произвольным числом компонентов  $k$ , впервые была получена В.А. Кожеуровым [37] в процессе разработки им теории регулярных ионных шлаковых расплавов

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{j=1}^k Q_{ij} x_j - \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{m=i+1}^k Q_{ij} x_j x_m \quad (2.2)$$

где  $Q_{ij}$  – коэффициенты, определяемые из массива опытных данных (энергии смешения).

Если известны все необходимые энергии смешения, количество которых равно  $k(k-1)/2$ , то формулы (2.2) совместно с уравнением  $S_i^{\text{ex}} = -R \ln x_i$  и общими соотношениями (2.1) вполне достаточно для определения всех термодинамических свойств такого раствора.

Обычная теория регулярных растворов является нулевым приближением решеточной теории строго регулярных растворов, разработанной в 30-е годы Гуттенгеймом, Фаулером, Раффбруком.

Нулевому приближению соответствует случай, когда частицы различных

компонентов представляют собой шарики одинаковых размеров, хаотично размещённые в узлах правильной квазикристаллической решётки, причём энергии взаимодействия одноимённых и разноимённых частиц не равны друг другу. Последнее обстоятельство, вопреки указанному допущению, должно приводить к нарушению статистически равномерного распределения частиц раствора по узлам квазирешётки и идеальной энтропии. В этом состоит одно из главных противоречий рассматриваемой теории. Несоответствие действительности ряда исходных положений ТРР приводят к тому, что её формулам следуют лишь немногие реальные системы. Тем не менее, как показано в работах В.А. Кожеурова [37, 36] и других исследователей, при надлежащем подборе эффективных значений энергий смещения в довольно широком диапазоне составов ТРР может служить основой для построения адекватных математических моделей термодинамики металлических и шлаковых расплавов.

Формулы ТРР соответствуют простейшей однопараметрической модели (для бинарного расплава), которая удовлетворяет всем термодинамическим требованиям к модели во всем концентрационном интервале.

### 2.3.3 Атермальные растворы

Атермальные растворы [23]. Противоположностью регулярным растворам является большая группа моделей, в которых рассматриваются растворы с идеальной (т.е. равной нулю) теплотой смещения, неидеальность которых обусловлена только наличием избыточной энтропии смещения. С точки зрения строения вещества эта модель также внутренне противоречива, поскольку упорядочение в расплаве (неидеальная энтропия) может происходить только за счёт взаимодействия частиц компонентов, что должно приводить к ненулевой энтальпии смещения.

### 2.3.4 Субрегулярные растворы (ТСР)

Из формул ТРР для бинарной системы следует симметрия интегральных молярных свойств относительно линии  $x_1 = x_2 = 0,5$ , тогда как для многих

систем характерна асимметрия свойств, которую в определенной мере учитывает ТСП [6], основанная на предположении о линейной зависимости энергии смешения от состава раствора

$$Q = ax_1 + bx_2, \quad (2.3)$$

где  $a$  и  $b$  – предельные энтальпии растворения компонентов 2 и 1, а энтропия смешения идеальная.

К формулам ТСП можно прийти, если допустить существование в структуре бинарного раствора А–В не только сочетаний АВ, но и сочетаний А<sub>2</sub>В и АВ<sub>2</sub>.

С помощью соотношений  $H^* = Qx_1x_2$ ,  $x_1 + x_2 = 1$  и  $q = b - a$  выражение (2.3) приводит к виду

$$H^* = (a + qx_2)x_1x_2. \quad (2.4)$$

В расплавах с произвольным числом компонентов

$$G^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k [W_{ij} + (W_{ij} - W_{ji})x_j] x_i x_j. \quad (2.5)$$

Выражение для коэффициента активности того или иного компонента получают умножением (2.5) на число молей произвольного количества расплава и дифференцированием результата по числу молей данного компонента:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{j=1}^k \left[ \frac{W_{ij} + W_{ji}}{2} + (W_{ij} - W_{ji}) \frac{x_j - x_i}{2} \right] - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left[ \frac{W_{ij} + (W_{ij} - W_{ji})x_j}{2} \right] x_i x_j, \quad (2.6)$$

Коэффициенты  $W_{ij}$  определяют по экспериментальным данным для бинарных систем.

ТСП позволяет описывать системы (например, MeO–SiO<sub>2</sub> со знакопеременными отклонениями  $G^*$  от значений этой величины для совершенного раствора. Однако в случае систем с сильным межчастичным взаимодействием (например, Fe–Si, Co–Si, Ni–Si и др.) формулы ТСП не обеспечивают адекватного отображения экспериментальных данных.

### 2.3.5 Теория квазирегулярных растворов (ТКР)

Согласно формулам ТКР  $G^E = Q_{12}x_1x_2$ , однако в ряде случаев экспериментальные значения  $G^E$  по модулю оказываются меньше вычисленных по этой формуле. Для достижения согласия с экспериментом величину  $G^E$  рассчитывают по формуле

$$G^E = (Q_{12} - \alpha T)x_1x_2, \quad (2.7)$$

полагая тем самым линейную зависимость энергии смешения от температуры [46].

Поскольку  $G^E = H^E - TS^E$  и  $H^E = H^E = Q_{12}x_1x_2$ , из уравнения (2.7) следует  $S^E = \alpha x_1x_2$ . Этим квазирегулярный раствор принципиально отличается от регулярного (в регулярном растворе энтропия смешения идеальная).

Иногда вместо параметра  $\alpha$  используют параметр  $\tau$ , связанный с  $\alpha$  соотношением  $\alpha = Q_{12} / \tau$ . При этом получают выражения (2.8).

$$\begin{cases} G^E = \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) H^E; \\ S^E = H^E / \tau; \\ RT \ln \gamma_1 = \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) Q_{12} (1 - x_1)^2. \end{cases} \quad (2.8)$$

По своему физическому смыслу параметр  $\tau$  можно представить как некоторую температуру, по достижении которой, как это видно из соотношений (2.8), раствор становится совершенным. Очевидно, что такая интерпретация параметра  $\tau$  условна, поскольку, например, из (2.8) при  $T > \tau$  раствор снова становится неидеальным.

Параметр  $\tau$  мало зависит от индивидуальных свойств компонентов раствора и может быть заранее определен для широкого круга систем по теплотам и энтропиям их образования. Для расплавов на основе Au, Cd, Zn, Ag, Bi, Cu, Hg и других металлов  $\tau \approx 3000\text{K}$ . Для сплавов на основе Fe и Ni рекомендуют принимать  $\tau = 7150\text{K}$ .

Для расплавов с сильно взаимодействующими частицами

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Листы
№	докум.	метод.	Дата			52

$\alpha = Q_{12} / \tau = \frac{1}{2} zR \ln 2$ , где  $z$  – среднее координационное число.

Как и ТРР, формулы ТСР и ТКР являются рядами по концентрациям компонентов (и температуре в ТКР), но более высокого порядка. Иногда для лучшего согласия теории с экспериментом учитывается одновременно и температурная, и концентрационная зависимости энергии смешения, что увеличивает число систем, удовлетворительно описываемых теорией.

Таким образом, даже одновременное использование исходных положений ТСР и ТКР далеко не всегда приводит к удовлетворительным результатам, что часто связывают с отсутствием учета упорядочения в распределении частиц, которое выражается в том, что относительное количество частиц разных компонентов в ближайшем окружении той или иной частицы соответствует не случайному их распределению, а зависит от соотношения сил межчастичного взаимодействия. Учёт упорядочения в квазихимической теории и в других теориях, основанных на решёточной (структурной) модели раствора выражается во введении дополнительных коэффициентов, определяемых из опыта.

Формулы ТСР-ТКР позволяют описывать большинство металлургических расплавов, легко обобщаются на многокомпонентные растворы и имеют очень простой математический аппарат, что обуславливает их широкое применение в практических расчётах.

### 2.3.6 Квазихимическая теория растворов (КХТ)

Квазихимическая теория растворов (КХТ) представляет собой первое приближение к теории строго регулярных растворов. В этой теории упорядочение учитывается путём рассмотрения равновесия «реакции» образования разноимённых связей А-В из одноименных А-А и В-В. Если данная «реакция» сопровождается, например, выделением тепла, т.е. если образование связей А-В энергетически более выгодно, чем образование одноименных связей, то равновесие будет смещено вправо, и количество разноимённых связей будет больше, а одноименных – меньше, чем в случае

хаотического распределения частиц. Это послужит причиной увеличения  $H^m$  по сравнению с данной величиной для регулярного раствора. Указанный учёт упорядочения приводит к выражению

$$H^m = 2Q_{12}x_1x_2 / (1 + \dagger), \quad (2.9)$$

где  $\dagger$  – величина, зависящая от степени упорядочения и определяемая по формуле

$$\dagger = \left[ 1 + 4x_1x_2 \left( \exp \frac{2Q_{12}}{zRT} - 1 \right) \right]^2. \quad (2.10)$$

Вместо уравнения (2.9) часто используют приближенное соотношение:

$$H^m = 2Q_{12}x_1x_2 / (1 + 2Q_{12}x_1x_2 / zRT), \quad (2.11)$$

в котором величину  $\forall = 2Q_{12}x_1x_2 / zRT$  называют параметром ближнего порядка. Величина  $-2Q_{12}x_1^2x_2^2 / zRT$  правой части уравнения (2.12) представляет собой дополнительную энтальпию смешения  $H_m$ , обусловленную упорядочением. Энтропия упорядочения, равная избыточной энтропии  $S^e$ , связана с  $H_m$  соотношением:

$$S^e = H_m / 2T, \quad (2.13)$$

и, следовательно,

$$H^m = 2Q_{12}x_1x_2 / (1 - Q_{12}x_1x_2 / zRT). \quad (2.14)$$

Формулы КХТ привлекательны тем, что в них фигурирует лишь один (в случае бинарного раствора) параметр – энергия смешения  $Q_{12}$ . Однако КХТ применима лишь для некоторых простых систем и на ее основе возможны, как правило, заключения только качественного характера.

### 2.3.7 Квазикристаллическая теория

Квазикристаллическая теория представляет собой применение к сложным металлическим расплавам решёточных моделей типа модели строго регулярного раствора. В этой теории предполагается, что многокомпонентный расплав имеет квазикристаллическую структуру, причём частицы железа и

других металлов располагаются в узлах квазирешётки растворителя, образуя с ним раствор замещения, а частицы неметаллов размещаются в междоузлиях квазирешётки растворителя, как в твёрдых растворах внедрения.

Исходя из геометрических соображений, принято, что количество междоузлий, в которых размещаются атомы неметаллов, равно числу узлов квазирешётки, то есть числу атомов растворителя. На основании предположения о том, что общая энергия раствора складывается из всех энергий парного взаимодействия, не зависящих от состава и температуры, а энтропия смешения включает только изменение её конфигурационной части, были получены выражения для коэффициентов активности компонентов тройного расплава:

$$RT \ln f_i = \frac{2 \sum_{r=2}^k x_r E_{ir}}{1 - \sum_{r=2}^k x_r} - RT \ln \left( 1 - 2 \sum_{r=2}^k x_r \right). \quad (2.15)$$

Энергии взаимодействия  $E_{ir}$  определяются путём соответствующей обработки опытных данных. Номером 1 обозначено железо, а номерами 2, 3 и т.д. – растворенные в жидком железе неметаллы.

Применение формулы (2.15) к растворам неметаллов в жидком железе показало, что в ряде случаев они вполне удовлетворительно воспроизводят результаты экспериментальных измерений.

Однако при повышенных концентрациях примесей возможны существенные отклонения расчётных величин от опытных.

### 2.3.8 Модель регулярных ионных растворов

Основным положением модели является то, что нарушение аддитивности энергии в ионных растворах вызывается взаимным влиянием катионов на энергию связей их с анионами, а неидеальная энтропия рассчитывается по Темкингу (с выделением анионной и катионной подрешёток). Модель развита для растворов с общим ионом и имеет три уровня: без учёта и с учётом ближнего порядка для ближайших соседей, а также с учётом ионов, не

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Листо
№№	Докум.	№№	Дата			55



являющихся ближайшими соседями на термодинамические свойства растворов.

В металлургических расчётах применение получила модель растворов с общим анионом без учёта ближнего порядка. В рамках этой модели выражение для коэффициента активности компонента раствора имеет вид [37]

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^N Q_{ij} x_j - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N Q_{ij} x_i x_j, \quad (2.16)$$

где  $x_i$  – ионная доля катионов сорта  $i$ ;  $Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}$  – параметр модели, энергия смешения;  $\varepsilon_{ij}$  – энергия связей катиона сорта  $i$  с ближайшими анионами, когда в следующем за ними катионном слое находятся только катионы сорта  $j$ . В общем случае  $\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$ . К этому же результату приводит и учет взаимодействия соседей второго порядка в нулевом приближении, и поэтому уравнение (2.16) называют уравнением нулевого приближения.

Учёт ближнего порядка приводит к следующему выражению

$$RT \ln \gamma_i = \frac{z}{2} \ln \frac{\bar{X}_{ij}}{x_i^2}, \quad (2.17)$$

где  $z$  – координационное число;  $\bar{X}_{ij}$  – среднее число пар частиц сорта  $i$ - $j$  определяемое из системы уравнений

$$\bar{X}_{ij} \bar{X}_{ji} = \bar{X}_{ii}^2 \exp \frac{2Q_{ij}}{zRT}, \quad \sum_{j=1}^N \bar{X}_{ij} = x_i, \quad \bar{X}_{ij} = \bar{X}_{ji}, \quad (2.18)$$

Учёт влияния ионов, не являющихся ближайшими соседями в первом приближении (учет только парных взаимодействий), приводит к аналогичному виду зависимости:

$$RT \ln \gamma_i = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{\infty} z(r) \ln \frac{\bar{X}_{ij}(r)}{x_i^2}, \quad (2.19)$$

где  $z(1)$  и  $z(2)$  – координационные числа 1-й и 2-й координационных сфер; величины  $\bar{X}_{ij}(r)$  рассчитываются из (2.18) с конкретным значением энергии смешения  $Q_{ij}$ .

### 2.3.9 Модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ)

Особенность данной модели заключается в том, что термодинамические функции определяются через статистику состояний фазы, возникающих при взаимных перестановках атомов, а не путём подсчёта парных связей, как обычно [46].

Специфика шлаковых систем состоит в значительном вкладе электронной составляющей в парциальные термодинамические функции фазы. Согласно адиабатическому приближению Борна-Оппенгеймера энтропию фазы можно представить в виде суммы электронной и ядерной составляющих:

$$S = S_{\text{я}} + S_{\text{э}}. \quad (2.20)$$

Из-за значительного различия масс электронов и ядер движение электронов в поле атомных ядер носит ярко выраженный квантовый характер, при этом электронный вклад в интегральные функции оказывается небольшим даже у металлов, и при расчётах электронным членом часто пренебрегают. Большинство задач термодинамики связано с использованием не интегральных, а парциальных функций (активности, химические потенциалы), причём парциальные функции характеризуют не абсолютную величину того или иного вклада, а скорость его концентрационного изменения:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{H}_i - T\bar{S}_{i, \text{я}} - T \left( \frac{\partial S_{\text{э}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.21)$$

Последний член в выражении (2.21) может быть представлен в виде:

$$-T \frac{\partial S_{\text{э}}}{\partial n_i} = -T \left( \frac{\partial S_{\text{э}}}{\partial n_e} \right)_{T, P, n_j} \left( \frac{\partial n_e}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu \nu_i, \quad (2.22)$$

где  $\mu$  – парциальная свободная энергия электронов (уровень Ферми);  $\nu_i$  – валентность или, точнее, степень окисления элемента  $i$  в фазе (среднее число электронов, отдаваемое атомом  $i$  при введении его в фазу):

$$z_i = \frac{\partial n_i}{\partial n_i} = Z_i = \frac{1}{n_i} \int_0^{\infty} N_i(E) f(E) dE, \quad (2.23)$$

где  $Z_i$  – полное число электронов в свободном атоме  $i$ ;  $N_i(E)$  – плотность состояний, связанных с атомами сорта  $i$  в фазе;  $f(E)$  – функция Ферми-Дирака.

Из физики твёрдого тела известно, что концентрации свободных электронов, а значит и электронный вклад в термодинамические функции, весьма чувствительны к малым изменениям состава фазы, причём эта чувствительность тем выше, чем меньше концентрация свободных электронов в фазе. Электронный вклад в парциальные функции полупроводниковых фаз и, особенно, изоляторов оказывается не только значительным, но и преобладающим.

Выражение для химического потенциала элемента в оксидной фазе  $\mu_{(i)}$  имеет вид

$$\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^0 + RT \ln x_{(i)} \gamma_{(i)} + z_i \mu_e, \quad (2.24)$$

Величина  $\gamma_{(i)}$  определяется выражением

$$\ln \gamma_{(i)} = -\frac{\kappa_i}{RT} - \frac{\Pi}{RT} \ln \frac{\Pi}{e \kappa_i} - \ln \frac{\sum_{j=1}^k x_{(j)} e^{\varepsilon_j}}{\sum_{m=1}^k x_{(m)} e^{\varepsilon_m}} + 1, \quad (2.25)$$

где  $x_i$  – мольная доля;  $k$  – число атомов разного сорта;  $\Pi = \prod_{i=1}^k \kappa_i^{z_i}$ ;

$e^{\varepsilon_j} = \exp(-\varepsilon_j / RT)$  – фактор Больцмана;  $\varepsilon_j = (\sqrt{\kappa_j} - \sqrt{\kappa_i})^2$  – энергия смещения;  $\kappa_i$  – параметр модели, атомный потенциал.

Для многих классов растворов энтропийной частью свободной энергии (множитель  $\Pi$ ) можно пренебречь, при этом формула (2.25) значительно упрощается, а точность расчётов остаётся достаточной для практических приложений.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	разд.	Дата			58

Особенность шлаковых фаз состоит в том, что даже самым значительным изменением химического потенциала (а также активности или парциального давления) одного из элементов в системе отвечает часто совершенно ничтожное изменение его общего содержания в конденсированной фазе (малые отклонения от стехиометрии), при этом ответственным за изменения активности оказывается лишь "электронный" член  $\mu_v$ .

Традиционный выбор в качестве независимых компонентов солевых фаз не элементов, а химических соединений стехиометрического состава позволяет формально обойти вопрос об электронном вкладе, однако впоследствии его приходится учитывать косвенно – за счёт дополнительных предположений о деталях внутреннего строения, механизма рассматриваемых явлений, формах существования компонентов и т.д.

В МКЭ в качестве компонентов принимаются элементы Периодической системы Менделеева, что соответствует первичной информации о составе фазы, резко упрощает и делает более строгим термодинамическое описание конденсированных фаз и равновесных систем; приводит к единому выбору компонентов металла и шлака; снимает необходимость записи предполагаемых реакций, протекающих между фазами; позволяет описывать активность элементов как с постоянной, так и переменной валентностью (нестехиометрия фаз); сводит условие существования термодинамического равновесия к виду:

$$\mu_i^a = \mu_i^f = \mu_i^g, \dots, i = \overline{1, k}$$

### 2.3.10 Полимерная модель

В основе всех полимерных моделей лежит предположение о наличии элемента-сеткообразователя в растворе, который рассматривается как совершенный ионный. Почти все модели пренебрегают взаимодействием катионной и анионной подрешёток и отличаются друг от друга построением анионной цепочки – от простой линейной цепи без разветвлений до разветвлённых сложных цепей и их изомерных форм. Интересна модель нейтральных групп, в которой в отличие от всех полимерных моделей

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Формы	мл/лсд	Дата			59

учитывается взаимодействие катионной и анионной подрешёток и зависимость константы полимеризации от длины цепи.

Рассмотрим модель В.К. Новикова [8], включающую в себя в качестве предельных и промежуточных случаев основные полимерные модели. Модель учитывает наличие кольцевых ионов, предполагая, что изомерные формы анионов отсутствуют. В основе модели лежит предположение о переменной средней функциональности мономера, которая изменяется от 2 в полностью деполимеризованном расплаве до 4 в чистом  $\text{SiO}_2$ .

В рамках модели для бинарных систем выражение для активности оксидов  $\text{MeO}$  и  $\text{SiO}_2$  имеет вид

$$a_{\text{MeO}} = N_1 = \frac{1 - N(3 - \alpha_{2,4})}{1 - N(2 - \alpha_{2,4})}, a_{\text{SiO}_2} = K_p N_2 / N_1^2. \quad (2.27)$$

где  $N_1, N_2$  – ионные доли «свободных» ионов кислорода и мономера  $\text{MeO}$  и  $\text{SiO}_2^+$ , соответственно;  $\alpha_{2,4}$  – степень полимеризации, учитывающая наличие би- и тетрафункциональных групп в растворе;  $N$  – мольная доля  $\text{SiO}_2$ .

Величина  $\alpha_{2,4}$  связана с константой полимеризации  $K_p$  раствора уравнением

$$K_p = \frac{\alpha_{2,4}(1 - N(3 - 2\alpha_{2,4}))}{N(1 - \alpha_{2,4})^2}, \quad (2.28)$$

$$\frac{N_2}{(1-x)(1-y)} = 1 - N_1, x = K_p \frac{N_2}{N_1}, y = \frac{x^2}{N_2}. \quad (2.29)$$

Зная  $K_p$ , можно из уравнения (2.28) определить  $\alpha_{2,4}$ , а следовательно, и  $N_1$ , а также  $N_2$  из (1.29).

### 2.3.11 Квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов

В основе модели лежит квазихимическое приближение (КХП). В отличие от модели РИР, в которой энергия связи катиона с анионами сильно зависит от следующего катионного слоя, в КХП – проводится усреднение связи всех

катионов с анионами и поэтому  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  ( $\varepsilon_{ij}$  – энергия взаимодействия катионов сорта  $i$  с  $j$ ). Кроме того, число пар на разных расстояниях подсчитывается независимо друг от друга, в то время как в модели РИР на заполнение мест во втором слое сильно влияет характер заполнения мест в первом.

Выражение для коэффициента активности:

$$RT \ln \gamma_i = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{N_r} z(r) \left[ 2 \ln \frac{X_i(r)}{x_i} + \frac{\varepsilon_i(r)}{RT} \right] \quad (2.30)$$

Здесь  $N_r$  – число рассматриваемых катионных сфер;  $z(r)$  – число соседей на расстоянии  $r$ ;  $X_i(r)$  определяются из условия

$$X_i(r) \sum_{k=1}^N X_k(r) \exp \frac{\varepsilon_{ik}(r)}{RT} = x_i, \quad i = \overline{1, k}; \quad r = \overline{1, N_r}, \quad (2.31)$$

а величины  $\varepsilon_{ij}(r)$  удовлетворяют условию

$$\omega_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}(r) + \varepsilon_{ji}(r) - 2\varepsilon_{ij}(r), \quad (2.32)$$

где  $\omega_{ij}(r)$  – параметр модели, энергии взаимообмена катионов  $i$  и  $j$  на расстоянии  $r$ .

### 2.3.12 Метод параметров взаимодействия Вигнера

В принципе все соотношения для перечисленных выше моделей бинарных и тройных систем могут быть распространены и на многокомпонентные растворы, однако при этом получаются довольно громоздкие формулы, поэтому часто для представления концентрационной зависимости термодинамических функций в аналитическом виде предлагаются различные полиномы, так называемые «эмпирические» методы. Вид полинома, его степень, число и вид входящих в него коэффициентов, функциональный вид зависимостей могут быть любыми и выбираются исследователем произвольно. Объект исследования предполагается в виде «чёрного» ящика, что является первой и наиболее нижней ступенью исследования. Это Q-функция Редлиха-Квистера, разложение Маргулеса, Гуттенгейма, Джанза, Бонье, Крупковского, Вагнера, полиномы Лежандра и др.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Л/кст
№	докум	табл/д	Дата			61

Для построения статистических математических моделей в термодинамике многокомпонентных металлических растворов наиболее широкое распространение получил метод параметров взаимодействия, который был предложен К. Вагнером [17]. Преимущества, которые выгодно отличают указанный метод (простота, математическая формализация и, главное, возможность накопления данных в виде ограниченного числа параметров взаимодействия) привели к тому, что подавляющее большинство экспериментальных исследований термодинамических свойств разбавленных растворов на основе Fe, Ni и некоторых других элементов представляются в терминах параметров взаимодействия Вагнера первого порядка, и этот метод фактически стал стандартом для накопления информации по разбавленным, а в ряде случаев и по концентрированным металлургическим расплавам. Параметры взаимодействия приводятся в многочисленных работах по разбавленным растворам.

В термодинамическом плане основу метода Вагнера составляет разложение соответствующей парциальной избыточной термодинамической функции смешения ( $\Delta G_i^E$ ,  $\Delta H_i^E$ ,  $\Delta S_i^E$ ) в степенной ряд Тейлора (Маклорена) по концентрациям компонентов и обратной температуре около точки, отвечающей чистому растворителю. Если за стандартное состояние принять чистый компонент  $i$ , то для избыточной свободной энергии, точнее для  $\ln \gamma_i = \Delta G_i^E / RT$  при постоянных температуре и давлении получим:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} x_j^2 + \sum_{j=2, k=j+1}^{n-1} \sum_{l=j+1}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j \partial x_k} x_j x_k + \dots \quad (2.33)$$

Входящие в уравнение частные производные называют параметрами взаимодействия и обозначают соответственно  $\varepsilon_j^i$ ,  $\rho_j^i$  и  $\rho_{j,k}^i$ . С учётом этих обозначений выражение (2.33) преобразуется следующим образом:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \varepsilon_j^i x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^n \rho_j^i x_j^2 + \sum_{j=2, k=j+1}^{n-1} \sum_{l=j+1}^n \rho_{j,k}^i x_j x_k + \dots \quad (2.34)$$

Во многих случаях удобнее принять за стандартное состояние

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	докум.	метод-	Дата			62

однопроцентный идеальный разбавленный раствор компонента  $i$  в растворителе 1. При этом разложение  $\ln f_i = -\Delta G_i^e / \ln 10 RT$  будет иметь вид:

$$\ln f_i = \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j [L]^j + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j [L]^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \varepsilon_i^{j,k} [L][k] + \dots \quad (2.35)$$

где  $\varepsilon_i^j$ ,  $\varepsilon_i^j$ ,  $\varepsilon_i^{j,k}$  — соответствующие частные производные десятичного логарифма коэффициента активности компонента  $i$  по массовым процентным концентрациям остальных растворённых веществ.

Не имеют теоретического обоснования и противоречат смыслу разложения функции в ряд попытки установления концентрационной зависимости параметров взаимодействия первого порядка в случаях, когда полином первой степени не может дать удовлетворительных результатов, равно как и попытки раздельного определения параметров взаимодействия первого порядка для разбавленных и насыщенных растворов.

Наиболее часто используют формулы Вагнера в виде ряда, в котором отброшены слагаемые выше первого порядка. В точке  $x_r = 1$  ( $r$  — растворитель) параметры имеют строгий термодинамический смысл, а следовательно, единственное значение, к которому должны стремиться накапливаемые экспериментальные величины. Это и является основой для табулирования таких данных. Попытки сопоставления параметров взаимодействия, определённых в различных концентрационных интервалах или в различных сплавах термодинамически не обоснованы и приводит, например, к неравенству параметров  $\varepsilon_i^j$  и  $\varepsilon_i^j$  и значительным (часто по порядку величины и знаку) расхождениям экспериментально найденных величин. Повышения точности расчёта в интервале концентраций с использованием разложения Вагнера (как и любого другого ряда) можно добиться, если использовать параметры более высокого порядка, например второго, однако резкое увеличение необходимого количества параметров приводит к утрате основных достоинств метода. При определении параметров взаимодействия в том или ином достаточно широком концентрационном интервале параметры взаимодействия утрачивают свойства



термодинамически обоснованных констант, становятся обычными коэффициентами полинома, характеризуют частный массив данных и должны приводиться с указанием интервала составов, при этом  $e_i^f \neq e_i^l$ . Табулирование таких данных утрачивает упомянутую выше строгую основу, на которой собственно базируется метод Вагнера.

В последнее время моделирование термодинамики шлаков поднялось на новый уровень, обусловленный общим развитием молекулярных и ионных моделей растворов и методов расчёта фазовых равновесий, а также накоплением значительного экспериментального материала по термодинамическим свойствам шлаков. Ввиду специфических особенностей металлургических систем или из-за чрезмерно сложного и громоздкого математического аппарата не все модели из большого числа моделей теории растворов нашли себе практическое применение в термодинамических расчетах шлаковых систем и процессов межфазного распределения примесей.

## 2.4 Выбор моделей для описания фаз

### 2.4.1 Модель металлической фазы

В настоящее время единственным широко доступным методом расчёта активностей в металлической фазе, обеспеченным численными значениями параметров для большинства используемых в металлургии элементов является метод (разложение) Вагнера, поэтому он был выбран в качестве базового метода для разрабатываемой модели системы металл-шлак.

Метод использует параметры взаимодействия, которые учитывают влияние каждого из имеющихся компонентов на определяемый коэффициент активности. Основу метода составляет разложение соответствующей парциальной избыточной термодинамической функции смешения (энергии Гиббса  $\Delta G_i^e$ , энтальпии  $\Delta H_i^e$ , энтропии  $\Delta S_i^e$ ) в степенной ряд Тейлора (Маклорена) по концентрациям компонентов и обратной температуре около точки, отвечающей чистому растворителю.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	наГосб.	Дата			64

## 2.4.2 Модель шлаковой фазы

Предпочтительна модель, рассматривающая шлак как раствор, компонентами которого являются элементы Периодической системы и позволяющая вычислять их активности независимо. В некоторых частных случаях можно воспользоваться и любой другой моделью, рассчитывающей активности соединений в шлаке, учитывая следующее формальное уравнение:

$$a_{(A_n B_m)} = a_{(A)}^n a_{(B)}^m \quad (2.36)$$

В общем случае это уравнение может приводить к бессмысленным результатам. Например, если взять серу и кислород (валентности одного знака), то получим соединение  $SO_{-1}$ . Поэтому для построения модели системы металл-шлак был использован метод А.Г. Пономаренко (МКЭ), который полностью обеспечен всеми необходимыми численными параметрами и позволяет рассчитывать активности компонентов шлаковой фазы, а также самым общим образом учитывает нестехиометричность всех фаз, причём в частных случаях незначительных отклонений от стехиометрии переходит в традиционные уравнения ЗДМ.

Важной характеристикой указанного метода является его общность и формальность, позволяющие получить результаты для всех элементов Периодической системы. Естественно, что такая общность приводит к некоторому снижению точности по сравнению с некоторыми другими моделями, требующими значительно больше подгоночных коэффициентов. Тем не менее, МКЭ наилучшим образом подходит для решения поставленной задачи.

### Выводы по разделу два

Во втором разделе рассматриваются вопросы возможности термодинамического моделирования плавки. Показывается взаимосвязь основных параметров, определяющих состояние металлургической системы. Так же проводится обзор моделей (теорий) растворов, необходимых для

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Докум.	наПло-	Дата			65

моделирования реальных металлургических процессов. В частности таких как:

- бесконечно разбавленный раствор,
- регулярные растворы (ТРР),
- итермальные растворы,
- субрегулярные растворы (ТСР),
- теория квазирегулярных растворов (ТКР),
- квазихимическая теория растворов (КХТ),
- квазикристаллическая теория,
- модель регулярных ионных растворов,
- модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ),
- полимерная модель,
- квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов,
- метод параметров взаимодействия Вагнера.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№		докум.	лист/зд.	Дата		66

### 3 РЕАЛИЗАЦИЯ АСУ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

#### 3.1 Расчёт активности компонентов металлической фазы по методу Вагнера

Приведём пример расчёта активности компонентов металлической фазы используя метод Вагнера, согласно которому, коэффициент активности определяется формулой (2.33).

Параметры взаимодействия определяются по экспериментальным данным соответствующей математической обработкой. Наиболее часто ограничиваются параметрами первого порядка, данные по которым представительны (табл. 3.1). В этом случае активность выражается достаточно просто:

$$\ln f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j [j].$$

Таблица 3.1 – Параметры взаимодействия  $e_i^j$  в растворах на основе железа (1600 °С)

$i \setminus j$	O	C	S	Cr	Ni	Mn	Si	P
O	-0,2	-0,45	-0,133	-0,04	0,006	-0,021	-0,131	0,07
C	-0,34	0,14	0,046	-0,024	0,012	-0,012	0,08	0,051
S	-0,27	0,11	-0,028	-0,011		-0,026	0,063	0,29

Пусть расплав содержит C – 1%, Cr – 1%, S – 0,015%, Ni – 1%, Mn – 1%, Si – 1,5%.

Тогда

$$\ln f_S = e_S^C [\%C] + e_S^{Cr} [\%Cr] + e_S^S [\%S] + e_S^{Ni} [\%Ni] + e_S^{Mn} [\%Mn] + e_S^{Si} [\%Si].$$

$$\ln f_S = 0,11 \cdot 1 - 0,011 \cdot 2 - 0,028 \cdot 0,015 + 0 \cdot 10 - 0,026 \cdot 1 + 0,063 \cdot 1,5 = 0,15608.$$

$$a_S = [\%S] \cdot f_S = 0,015 \cdot 10^{0,15608} = 0,021.$$

### 3.2 Расчёт активности компонентов шлака теории фаз, имеющих коллективную электронную систему

Рассчитаем распределение марганца между металлом и шлаком используя методику оценки термодинамических функций шлака как фазы с коллективизированными электронами.

Возьмём для расчёта шлак известного состава (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Исходный состав шлака, масс. %

CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
36,11	33,04	6,41	1,26	14,97	1,37	6,33

Выражение для химического потенциала элемента  $i$  в шлаке имеет вид:

$$\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^0 + RT \ln x_{(i)} \psi_i + \mu \nu_i$$

где  $x_{(i)}$  – концентрация элемента  $i$  в шлаке в атомных долях;  $\mu$  – химический потенциал электронов в шлаковой фазе;  $\nu_i$  – валентность (степень окисленности) элемента  $i$  в шлаке. В равновесии с металлом  $\nu_{Fe} = 2$ ,  $\nu_{Mn} = 2$ ,  $\nu_O = -2$ .

Коэффициент активности  $\psi_i$  вычисляется по формуле:

$$\psi_i = \left[ \sum_{j=1}^k x_j \exp \left\{ \frac{-\varepsilon_{ij}}{RT} \right\} \right]^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  – энергии обмена между атомами  $i$  и  $j$ , которая оценивается по формуле:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \chi_i^{1/2} - \chi_j^{1/2} \right)^2,$$

где  $\chi_i$ ,  $\chi_j$  – энергетические параметры  $i$  и  $j$ ,  $k$  – полное число компонентов шлака (число сортов атома). Численные значения энергетических параметров можно посмотреть в Приложении А.

Расчёт:

Компонентами как металлической, так и шлаковой фазы считаются химические элементы. Их концентрации в обеих фазах выражаются в атомных

долях. Определим состав заданного шлага в атомных долях.

Таблица 3.3 – Расчёт атомной доли элементов в шлаке

	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO		
Масса	36,11	33,04	6,41	1,26	14,97	1,37	6,33		
Молекулярная масса, г/моль	56	60	72	160	40	142	71		
Количество вещества, моль	0,6448	0,5507	0,089	0,0079	0,3743	0,0096	0,0892		
Количество атомов, моль								Сумма	Атомная доля
Ca	0,6448							0,6448	0,1553
Si		0,5507						0,5507	0,1326
Fe			0,0890	0,0158				0,1048	0,0252
Mg					0,3743			0,3743	0,0901
P						0,0193		0,0193	0,0046
Mn							0,0892	0,0892	0,0215
O	0,6448	1,1013	0,0890	0,0236	0,3743	0,0482	0,0892	2,3705	0,5707
Общее кол-во молей атомов							4,153418		1

Таблица 3.4 – Атомная доля элементов в равновесном составе

Элементы	Ca	Si	Fe	Mg	P	Mn	O	Сумма
Атомная доля	0,1553	0,1326	0,0252	0,0901	0,0046	0,0215	0,5707	1

Коэффициенты активности марганца и железа  $\psi_{Mn}$  и  $\psi_{Fe}$  вычисляются по формуле (3.1). Для этого сначала вычислим обменные энергии марганца и железа со своими компонентами. Например,

$$\epsilon_{Mn-Ca} = \frac{1}{2} \left( 251^{1/2} - 104,6^{1/2} \right)^2 = 15,7672,$$

$$\epsilon_{FeCa} = \frac{1}{2} \left( 334,7^2 - 104,6^2 \right) = 32,5414.$$

Затем найдём множитель  $A_j = \exp\left\{\frac{-\epsilon_j}{RT}\right\}$ :

$$A_{MnCa} = \exp\{-15,7672 / 0,008314 / 1873\};$$

$$A_{FeCa} = \exp\{-32,5414 / 0,008314 / 1873\}.$$

Представим расчёты в табличной форме (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Расчёт коэффициентов модели

Элементы	Ca	Si	Fe	Mg	P	Mn	O
$\chi$	104,6	171,5	334,7	146,4	205	251	1255
$x_j$	0,1553	0,1326	0,0252	0,0901	0,0046	0,0215	0,5707
$\epsilon_{Mn,i}$	15,76	3,77	3,00	7,00	1,16	0	191,70
$A_{Mn,i}$	0,363	0,784	0,824	0,637	0,928	1	0
$\epsilon_{Fe,i}$	32,54	13,51	0	19,19	7,91	3,00	146,7
$A_{Fe,i}$	0,123	0,419	1	0,291	0,601	0,824	0

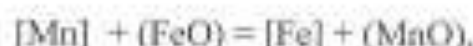
$$\psi_{Mn} = \left[ \sum_{j=1}^7 x_j A_{Mn,j} \right]^{-1} = 3,78 \text{ и } \psi_{Fe} = \left[ \sum_{j=1}^7 x_j A_{Fe,j} \right]^{-1} = 6,81.$$

И активности компонентов  $a_{(Mn)} = x_{(Mn)} \psi_{(Mn)} = 0,0809$ ,  $a_{(Fe)} = x_{(Fe)} \psi_{(Fe)} = 0,171$ .

По равновесию реакции обмена



идентична реакции



для которой при 1873 К константа равновесия равно  $K_{Mn/Fe} = 2,865$ .

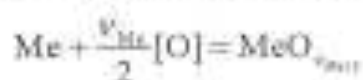
$$[Mn] = \frac{a_{(Mn)}}{a_{(Fe)} \cdot K_{Mn/Fe}} = \frac{0,0809}{0,171 \cdot 2,865} = 0,165\%$$

Основным достоинством метода является полная обеспеченность численными параметрами, что позволяет делать оценки активностей в шлаках любого состава.

### 3.3 Расчёт равновесного состава металла и шлака с использованием оптимального управления

Постановка задачи. В ковш выпустили низкоуглеродистую сталь. Во время выпуска её раскислили ферросилицием и алюминием. Для дополнительной десульфурации металла добавили известь. Необходимо определить количество и состав конечного металла и шлака, считая, что в системе устанавливается равновесие.

1. Жидкая сталь перед выпуском в ковш содержит 0,18 % [O], масса 100 т.
2. Ферросилиций ФС65 содержит 65 % Si, 35 % Fe, масса 0,1 т.
3. Алюминий вторичный АВ92, содержит 92 % Al, 8 % Si, масса 0,1 т.
4. Известь 100 % CaO, масса 0,3 т.
5. Температура 1873 К.
6. Валентности (степени окисления) элементов в шлаке считать постоянными, их значения:  $\nu_{Fe} = 2$ ,  $\nu_{Ca} = 2$ ,  $\nu_{Si} = 4$ ,  $\nu_O = -2$ .
7. Изменение энергии образования соединений по реакции:



$$\Delta G_{FeO}^0 = -120850 + 23,3T; \lg K_{Fe} = (6317/T) - 1,22;$$

$$\Delta G_{CaO}^0 = -668230 + 165,1T; \lg K_{Ca} = (34951/T) - 8,63;$$

$$\Delta G_{Al_2O_3}^0 = -701550 + 140,6T; \lg K_{Al} = (36672/T) - 7,35;$$

$$\Delta G_{SiO_2}^0 = -663810 + 121,9T; \lg K_{Si} = (34669/T) - 6,37.$$

8. За стандартные состояния в пункте 7 приняты чистые жидкие металлы и его оксид. Если их температуры плавления  $> 1873$  К, то стандартное состоя-

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	назад	Дата			71



ние для условий задачи гипотетическое. Для кислорода за стандарт принят бесконечно разбавленный раствор его в железе, т.е. при  $x_{[O]} \rightarrow 0$ ;  $\gamma_{[O]} \rightarrow 1$ ;  $a_{[O]} = x_{[O]}$ .

Теория. Решение основано на сочетании материального баланса и термодинамического расчёта. Термодинамический расчёт позволяет установить составы фаз в равновесии.

Распределение  $i$ -того элемента по кислороду может быть представлено константой.

$$K_{iO} = \left( \frac{x_{[O]} \psi_{[O]}}{x_{[O]} \gamma_{[O]}} \right)^{1/\nu_i} \left( \frac{x_{(O)} \psi_{(O)}}{x_{(O)} \gamma_{(O)}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

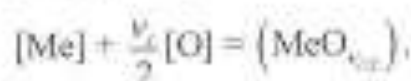
где  $\nu_i$  – валентность (степень окисления)  $i$ -того элемента в фазе;  $x_{(i)}$ ,  $x_{[i]}$  – атомные доли элементов в металле и шлаке;  $x_{[i]}$  – коэффициент активности в металле;  $\psi_{(i)}$  – коэффициент активности в шлаке, рассчитываемый по модели коллективизированных электронов (МКЭ).

Однако в литературе не приводятся значения константы  $K_{iO}$ . Чтобы использовать справочные данные по константам распределения, необходимо учесть переход от одного стандартного состояния (когда компонентом шлаковой фазы является элемент, как принято в МКЭ) к другому (когда компонент шлака – оксид).

Тогда получим выражение

$$\frac{K_{iO}^{\nu_i}}{x_{[O]}^0 \psi_{[O]}^0 (x_{[O]}^0 \psi_{[O]}^0)^{\nu_i/2}} = \frac{x_{(O)} \psi_{(O)} (x_{(O)} \psi_{(O)})^{1/2}}{x_{[O]}^0 \gamma_{[O]}^0 (x_{[O]}^0 \gamma_{[O]}^0)^{\nu_i/2}} = \frac{1}{x_{(O)}^0 \psi_{(O)}^0 (x_{(O)}^0 \psi_{(O)}^0)^{\nu_i/2}}, \quad (3.2)$$

которое эквивалентно константе реакции:



Для этой реакции:

$$K_i = \frac{a_{(MeO_{\nu_i/2})}}{a_{[Me]} a_{[O]}^{\nu_i/2}} = \frac{K_{iO}^{\nu_i}}{x_{[O]}^0 \psi_{[O]}^0 (x_{[O]}^0 \psi_{[O]}^0)^{\nu_i/2}}, \quad (3.3)$$

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	Форм.	Лист	Дат.			72

Значения константы  $K$ , можно вычислить по температурной зависимости, приводимой в литературе. Атомные доли выразим через массы элементов

$$x_{i(l)} = \frac{m_{i(l)}}{A_i \sum_{j=1}^k n_{j(l)}}; \quad x_{i(s)} = \frac{m_{i(s)}}{A_i \sum_{j=1}^k n_{j(s)}} \quad (3.4)$$

где  $m_{i(l)}, m_{i(s)}$  – массы  $i$ -того элемента в металле и шлаке;  $A_i$  – атомная масса;

$\sum_{j=1}^k n_{j(l)}, \sum_{j=1}^k n_{j(s)}$  – суммы числа молей элементов, они как:

$$\sum_{j=1}^k n_{j(l)} = \sum_{j=1}^k \frac{m_{j(l)}}{A_j}, \quad \sum_{j=1}^k n_{j(s)} = \sum_{j=1}^k \frac{m_{j(s)}}{A_j} \quad (3.5)$$

Учитывая выражение (3.4) и вводя обозначение

$$\gamma_{(i)} = \frac{\psi_{(i)} (x_{(i)} \psi_{(i)})^{x_{(i)}/2}}{x_{(i)}^0 \psi_{(i)}^0 (x_{(i)}^0 \psi_{(i)}^0)^{x_{(i)}/2}} \quad (3.6)$$

получим окончательное выражение:

$$K_i = \frac{m_{i(s)} \sum_{j=1}^k n_{j(s)} \gamma_{(i)}}{m_{i(l)} \sum_{j=1}^k n_{j(l)} \gamma_{(i)} (x_{(i)} \psi_{(i)})^{x_{(i)}/2}} \quad (3.7)$$

Алгоритм решения.

1. Определение массы каждого элемента, поступившего в систему с исходными материалами по формуле:

$$m_i = \sum_{S=1}^t M_S \frac{P_{Si}}{100}, \quad (3.8)$$

где  $M_S$  – масса  $S$ -го исходного материала;  $P_{Si}$  – процентное содержание  $i$ -того элемента в этом материале;  $t$  – общее число исходных материалов.

Например, кислород находится в стали,  $[O]=0,18\%$  и в извести  $(O)=28,57\%$ , тогда его масса равна

$$m_{O} = 100 \cdot 0,18/100 + 0,3 \cdot 28,57/100 = 0,2657 \text{ т.}$$

2. Составление и решение системы уравнений. В систему входят: балансовые уравнения (1, 2), уравнение константы (3), уравнение электронейтральности (4):

$$\begin{aligned} 1) m_i &= m_{(i)} + m_{(O)}; \\ 2) m_{(O)} &= \frac{x_{(O)} A_{(O)} \sum_{j=1}^{k-1} \frac{m_{(j)}}{A_j}}{1 - x_{(O)}}; \\ 3) K_j &= \frac{m_{(O)} \sum_{i=1}^k n_{(i)} \gamma_{(i)}}{m_{(O)} n_{(O)} \gamma_{(O)} (x_{(O)} \gamma_{(O)})^{1/2}}; \\ 4) \sum_{j=1}^k n_{(j)} \nu_{(j)} &= 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Система уравнений (3.9) решается методом итераций. Для этого необходимо задать начальные значения переменных. Вначале принимаем, что  $\gamma_{(O)} = 1$ ,

$\gamma_{(i)} = 1$ , зададим значение отношения  $\sum_{j=1}^k n_{(j)} / \sum_{j=1}^k n_{(i)} = 50$ , эти величины уточняются

в процессе итераций, поэтому их значения определяются лишь соображениями удобства. Задаёмся также начальным значением окисленности металла, оно по условно задаче равно  $[\%O] = 0,18\%$ .

Вначале итерации ведутся на основе уточнения содержания кислорода в металле методом половинного деления. Указанное в условии задачи содержание принимается за верхнее значение интервала, за нижнее принимается  $[\%O] = 0$ . Если решение находится в заданном интервале, то последующее значение определяется по формуле:

$$[\%O]_k = ([\%O]_{k-2} + [\%O]_{k-1}) / 2. \quad (3.10)$$

Атомная доля кислорода в металле определяется первоначально по формуле:  $x_{(O)} = [\%O] A_{(O)} / A_0 / 100$ , затем, после определения состава металла, она рассчитывается по формуле (3.4).

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№/д		докум.	лист/год	Дата		74

Критерием завершения итераций служит баланс по кислороду. Если не соблюдается неравенство

$$|m_O - (m_{[O]} + m_{(O)})| \leq 0,0001, \quad (3.11)$$

то итерации повторяются, в противном случае переходят к дальнейшим вычислениям. По полученным значениям  $m_{[i]}$  и  $m_{(i)}$  оцениваем по уравнению (3.5) суммы чисел молей в металле и шлаке. Затем рассчитываем общие массы металла и шлака и их состав в процентах.

3. Вычисление коэффициентов активности компонентов. При помощи (модели коллективизированных электронов) МКЭ вычисляем  $\gamma_{(i)}$  формула (3.6), учитывая стандартное состояние  $i$ -того компонента. Рассчитываем  $\gamma_{[i]}$  при помощи параметров взаимодействия. Для решения данной задачи приняли, что раствор является разбавленным и тогда коэффициенты активности имеют постоянные значения  $\gamma_{(Fe)} = 1$ ,  $\gamma_{(Ca)} = 1$ ,  $\gamma_{(Si)} = \gamma_{(Al)}^{\infty} = 0,049$ ,  $\gamma_{(O)} = 1$ .

Затем вновь обращаемся к пункту 2, подставив в систему (3.9) новые значения  $\gamma_{[i]}$ ,  $\gamma_{(i)}$  и приняв за нижнее значение  $[O] = 0$ , а за верхнее - то, которое получилось в предыдущей итерации. Критерием окончания вычислений являются установившиеся значения составов металла и шлака.

Таблица 3.6 – Результаты расчёта

Номер итерации по составу	Номер итерации по кислороду [O]	Масса элементов, г					$\sum_{j=1}^5 m_j$	Фаза
		Fe	Ca	Si	Al	O		
1	2	99,855	0,2143	0,073	0,092	0,2657	100,5	г
1	1	98,3007	0	0	0	0,1073	98,478	ж
		1,5543	0,2143	0,073	0,092	0,695	2,6285	ш
	2	99,0718	0	0	0	0,0892	99,161	ж
		0,7832	0,2143	0,073	0,092	0,4747	1,6372	ш
	3	99,4618	0	0	0	0,0448	99,5066	ж
		0,3932	0,2143	0,073	0,092	0,3632	1,1357	ш
	4	99,558	0	0	0	0,0224	99,6805	ж
		0,197	0,2143	0,073	0,092	0,3072	0,8834	ш

	5	99,7564	0	0	0	0,0112	99,7677	М
		0,0986	0,2143	0,073	0,092	0,2791	0,7569	Ш
	6	99,8057	0	0,0001	0	0,0056	99,8114	М
		0,0493	0,2143	0,0729	0,092	0,2649	0,6935	Ш
	7	99,8303	0	0,0003	0	0,0028	99,8334	М
		0,0247	0,2143	0,0727	0,092	0,2576	0,6613	Ш
	8	99,818	0	0,0001	0	0,0042	99,8224	М
		0,037	0,2143	0,0729	0,092	0,2613	0,6775	Ш
	9	99,8118	0	0,0001	0	0,0049	99,8169	М
		0,0432	0,2143	0,0729	0,092	0,2631	0,6855	Ш
	10	99,8149	0	0,0001	0	0,0046	99,8196	М
		0,0401	0,2143	0,0729	0,092	0,2622	0,6815	Ш
	11	99,8165	0	0,0001	0	0,0044	99,821	М
		0,0385	0,2143	0,0729	0,092	0,2618	0,6895	Ш
	12	99,8172	0	0,0001	0	0,1043	99,8217	М
		0,0378	0,2143	0,0729	0,092	0,2616	0,6785	Ш
	13	99,8176	0	0,0001	0	0,0043	99,822	М
		0,0374	0,2143	0,0729	0,092	0,2615	0,678	Ш
2	1	99,7875	0	0,004	0,0001	0,0043	99,7959	М
		0,0675	0,2143	0,069	0,0919	0,2655	0,7081	Ш
	2	99,8213	0	0,0137	0,0004	0,0021	99,8375	М
		0,0337	0,2143	0,0593	0,0916	0,2446	0,6435	Ш
	3	99,8044	0	0,0068	0,0002	0,0032	99,8146	М
		0,0506	0,2142	0,0662	0,0918	0,2574	0,6803	Ш
	4	99,796	0	0,0051	0,0002	0,0037	99,805	М
		0,059	0,2143	0,0679	0,0918	0,2638	0,6948	Ш
	5	99,9717	0	0,0045	0,0002	0,004	99,8004	М
		0,0633	0,2143	0,0685	0,0918	0,2637	0,7016	Ш
	6	99,7939	0	0,0048	0,0002	0,0039	99,8027	М
		0,0611	0,2143	0,0682	0,0918	0,2628	0,6982	Ш
	7	99,7949	0	0,005	0,0002	0,0038	99,8038	М
		0,0601	0,2143	0,068	0,0918	0,2623	0,6965	Ш
	8	99,7954	0	0,005	0,0002	0,0038	99,8844	М
		0,0596	0,2143	0,068	0,0918	0,262	0,6957	Ш
3	1	99,7926	0	0,0054	0,0002	0,0038	99,8019	М
		0,0624	0,2143	0,0676	0,0918	0,2624	0,6985	Ш
	2	99,8238	0	0,0177	0,0002	0,0019	99,8438	М
		0,0312	0,2143	0,0553	0,0918	0,2392	0,6316	Ш
	3	99,8082	0	0,0091	0,0002	0,0028	99,8204	М
		0,0468	0,2143	0,0639	0,0918	0,2537	0,6704	Ш
	4	99,8004	0	0,0069	0,0002	0,0033	99,8108	М
		0,0546	0,2143	0,0661	0,0918	0,2584	0,6852	Ш
	5	99,7965	0	0,0061	0,0002	0,0035	99,8063	М
		0,0585	0,2143	0,0669	0,0918	0,2605	0,692	Ш
	6	99,7945	0	0,0057	0,0002	0,0036	99,8041	М
		0,0605	0,2143	0,0673	0,0918	0,2615	0,6953	Ш

№№	Докум.	№№/год-	Дата	

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

76

	7	99,7936	0	0,0056	0,0002	0,0037	99,803	н
		0,0614	0,2143	0,0674	0,0918	0,262	0,6969	ш
4	1	99,7932	0	0,0056	0,0002	0,0037	99,8027	н
		0,0618	0,2143	0,0674	0,0918	0,262	0,6973	ш

Таблица 3.7 – Расчётный состав (%) металла и шлака

Номер итерации по составу	Fe	Ca	Si	Al	O
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	99,9956	0	0,0001	0	0,0043
	7,0878	44,2478	23,0336	25,6308	
2	99,991	0	0,0051	0,0002	0,0038
	11,0082	43,1226	20,9325	24,9637	
3	99,9905	0	0,0056	0,0002	0,0037
	11,3357	43,0443	20,7303	24,8897	
4	99,9905	0	0,0056	0,0002	0,0037
	11,391	43,0201	20,7133	24,8757	

### 3.4 Реализация АСУ сталеплавильных процессов

#### 3.4.1 Термодинамическая модель плавки при реализации АСУ сталеплавильного агрегата

Задача моделирования термодинамического равновесия заключается в определении фазового и химического состава, а также интересующих исследователя значений термодинамических параметров рабочего тела.

Объектом исследования в настоящей работе является термодинамическая система – условно выделенная материальная область, взаимодействие которой с окружающей средой сводится к обмену веществом и энергией. Будем считать, что влиянием гравитационных и электромагнитных полей, а также действием сил поверхностного натяжения можно пренебречь, и единственным видом работы, которую может совершить система, является работа расширения.

Термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, т.е. в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до

млз	докум.	млз/об	Дата	

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист  
77

конца). На практике условие изолированности означает, что процессы установления равновесия протекают гораздо быстрее, чем происходят изменения на границах системы (т.е. изменения внешних по отношению к системе условий) и обмен системы с окружением веществом и энергией.

Например, при моделировании процессов горения в закрытом объёме обычно принимается допущение об отсутствии тепловых потерь (адиабатический процесс). При расчёте состава в реакторе проточного типа принимается допущение о том, что скорость химических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т.е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается химическое равновесие. Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия в большинстве случаев справедливо, если процессы протекают при достаточно высокой температуре ( $>1500\text{K}$ ) или время, имеющееся для установления равновесия, достаточно велико.

В большинстве случаев в исследуемых процессах реализуется неполное равновесие. При этом возможны три варианта:

1. Равновесие достигается в какой-либо части (или частях) относительно большой по размерам системы – локальное равновесие,
2. Неполное равновесие достигается вследствие разности скоростей релаксационных процессов, протекающих в системе – частичное равновесие,
3. Имеют место как локальное, так и частичное равновесие.

Для того, чтобы исследовать методами равновесной термодинамики неравновесный процесс, протекающий в некоторой протяжённой области, эту область разбивают на достаточно мелкие части (термодинамические системы), в каждой из которых достигается состояние равновесия, и производят расчёт состава и свойств для каждой из них. На основании полученных результатов определяются характеристики процесса.

Если в системе существует частичное равновесие, то при проведении расчёта состава следует учитывать ограничения, обусловленные кинетическими

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
						78
№	докум.	назад	Дата			

факторами. Для этой цели можно исключить из рассмотрения часть веществ или зафиксировать их концентрации, если известно, что химические реакции с их участием не успевают пройти. Иными словами, в этом случае часть реакций замораживается.

В соответствии с общепринятой терминологией параметрами состояния системы или термодинамическими переменными называют все величины, характеризующие какое-либо свойство рассматриваемой системы. Ими являются давление  $p$ , температура  $T$ , объем  $V$ , энтропия  $S$ , энтальпия  $H$ , внутренняя энергия  $U$ , энергия Гиббса  $G$ , энергия Гельмгольца  $A$  и т.д.

Химический состав системы выражается обычно при помощи концентраций  $c_i$ , мольных долей  $x_i$ , или чисел молей  $n_i$  индивидуальных веществ, образующих систему.

Предполагается, что рассматриваемая термодинамическая система может состоять из одной или нескольких подсистем, однородных по физическим и химическим свойствам (фаз). В зависимости от агрегатного состояния будем различать газовые и конденсированные фазы. Каждая фаза, в свою очередь, может быть образована одним или несколькими компонентами (индивидуальными веществами).

В качестве компонентов газовой фазы выступают молекулы, атомы и электроны. В состав конденсированных фаз включаются соединения в твердом и жидком состояниях. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в разные фазы, считаются различающимися компонентами. В то же время, вещество, находящееся в твердом и жидком состояниях, рассматривается как один компонент, у которого при температурах фазовых переходов происходит скачкообразное изменение свойств.

Обозначим:  $I_p$  – множество индексов всех фаз системы;  $I_{c\phi}$  – множество индексов всех конденсированных фаз системы, каждая из которых образована только одним веществом;  $I_f$  – множество индексов всех веществ, включённых в рассматриваемую систему;  $I_g$  – множество индексов газообразных веществ;  $I_c$

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№		Служб.	метод.	Дата		79





является предположение о независимости объема от давления и температуры.

Обычно предполагается, что объем системы равен сумме объемов составляющих её фаз.

$$V = \sum_{\alpha \in I_s} V_\alpha, \quad (3.14)$$

Равновесный состав термодинамической системы обычно определяют либо на основании закона действия масс, либо из условия экстремума одной из характеристических функций. Первый способ часто называют методом констант равновесия, второй – методом минимизации термодинамического потенциала.

С методической точки зрения задачу расчёта равновесных характеристик термодинамических систем целесообразно решать, используя непосредственно фундаментальные законы термодинамики – закон сохранения энергии и принцип возрастания энтропии.

В соответствии с принятым определением равновесного состояния будем считать, что в данный момент времени рассматриваемая термодинамическая система изолирована от внешних воздействий. Из первого и второго законов термодинамики следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. Поэтому задача расчёта равновесного состава может быть сведена к отысканию координат условного максимума энтропии.

В качестве координат экстремума обычно используют либо числа молей (концентрации) индивидуальных веществ, образующих систему, либо степени полноты реакций  $\xi_i$ .

Математическая формулировка задачи с использованием чисел молей в качестве неизвестных выглядит так:

$$S(U, V, \bar{n}^0) \Rightarrow \max$$

при соблюдении следующих условий изолированности термодинамической системы от окружающей среды:

- условия замкнутости (уравнения материального баланса)

$$\sum_{i \in I_j} a'_{ij} n_i = b'_j, j = \overline{1, m}, \quad (3.15)$$

- условие электронейтральности

$$\sum_{i \in I_e} a''_{ie} n_i = 0, \quad (3.16)$$

- условий механической и термической изолированности

$$dV = 0, dU = 0, \quad (3.17)$$

а также условия неотрицательности чисел молей веществ

$$n_i \geq 0, i \in I_T, \quad (3.18)$$

где  $\bar{n}$  – вектор состава, компонентами которого являются значения  $n_i, i \in I_T, m$  – число элементов в системе,  $N$  – общее число веществ, образующих систему,  $a'_{ij}$  – количество атомов  $j$ -го элемента в  $i$ -м веществе,  $b'_j$  – содержание  $j$ -го элемента в системе,  $a''_{ie}$  – кратность ионизации вещества  $i$ .

Условия (4.5) и (4.6) удобно объединить в одно:

$$\sum_{i \in I_j} a_{ij} n_i = b_j, j = \overline{1, c}, c = m + 1, \quad (3.19)$$

Существует два подхода к решению задачи расчёта равновесного состава. В одном случае используются какие-либо стандартные процедуры оптимизации или решения системы нелинейных уравнений, в другом случае разрабатывается специальный алгоритм, учитывающий особенности задачи. Второй подход, т.е. разработка специального алгоритма, более продуктивен, но не универсален. Основные особенности задачи расчёта равновесного состава с вычислительной точки зрения:

- Диапазон изменения равновесных концентраций веществ очень велик – мольная доля вещества в растворе может изменяться от величины, близкой к 1, до пренебрежимо малых значений порядка  $10^{-100}$ . Вследствие этого возникает «проблема малых концентраций».

- Химический потенциал вещества стремится к  $-\infty$  по мере того, как его равновесная концентрация стремится к нулю. Это обстоятельство может

создавать определённые трудности при реализации алгоритма.

- Химический потенциал вещества не определён, если число молей фазы, в состав которой оно входит, равно нулю. В результате возникает проблема определения фазового состава, если число фаз, которые потенциально могут присутствовать в системе, больше 1.

Именно эти, а также некоторые другие факторы обуславливают трудности создания алгоритмов и программ, предназначенных для расчёта равновесного состава многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем.

При «помощи метода неопределённых множителей Лагранжа» задачу отыскания координат условного экстремума можно свести к решению системы нелинейных уравнений и неравенств.

Запишем функцию Лагранжа с учётом условий (1.9) в виде

$$\Lambda = S + \sum_{j=1}^c \lambda'_j \left( \sum_{\alpha \in I_j} a_{\alpha} n_{\alpha} - b_j \right), \quad (3.20)$$

где  $\lambda'_j$  – неопределённые множители Лагранжа.

Предположим, что

- $S$  – вогнутая функция в координатах  $(U, V, \bar{n}^c)$ ,
- $S$  и  $(\partial S / \partial n_i), i \in I_T$ , непрерывны на множестве ограничений (3.18), (3.19).

Тогда, используя теорию выпуклого программирования, получим из (3.22) с учётом условия (3.17):

$$\begin{aligned} \text{если } \partial \Lambda / \partial n_i &= (\partial S / \partial n_i)_{U, V, n_{\alpha}} + \sum_{j=1}^c \lambda'_j a_{ij} = 0, \text{ то } n_i \geq 0, i \in I_T \\ \text{если } \partial \Lambda / \partial n_i &= (\partial S / \partial n_i)_{U, V, n_{\alpha}} + \sum_{j=1}^c \lambda'_j a_{ij} \leq 0, \text{ то } n_i = 0, i \in I_T \\ \partial \Lambda / \partial \lambda'_j &= \sum_{\alpha \in I_j} a_{\alpha} n_{\alpha} - b_j = 0, j = \overline{1, c}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Запись  $n_{i_{\text{fix}}}$  означает, что при дифференцировании по  $n_i$  значения чисел молей всех веществ системы, кроме  $i$ -го, остаются постоянными. В целом, система уравнений и неравенств (3.21) есть не что иное, как явная

аналитическая запись утверждения о том, что вогнутая функция  $S$  принимает максимальное значение на выпуклом множестве (3.18), (3.19). То есть без ограничения (4.8) максимум энтропии может реализовываться как в области неотрицательных, так и в области отрицательных значений  $n_i$ . В последнем случае из (4.8) следует, что  $n_i = 0$ .

Из фундаментального соотношения Гиббса

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i \in I} \mu_i dn_i \quad (3.22)$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, \mu_{j \neq i}} = -\mu_i / T, \quad (3.23)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал вещества  $i$ . Вместо (4.11) запишем теперь

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = \mu_i + \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ij} = 0, \text{ то } n_i \geq 0, i \in I_T,$$

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = \mu_i + \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ij} \leq 0, \text{ то } n_i = 0, i \in I_T \quad (3.24)$$

$$\sum_{i \in I_j} a_{ij} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, c}.$$

где  $\lambda_j = T \cdot \lambda'_j$ . Неизвестными, подлежащими определению, являются множители Лагранжа  $\lambda_j$  и числа молей веществ  $n_i$ .

В работе Гиббса [21] показано, что состояние равновесия может быть охарактеризовано не только парой значений  $(U, V)$ . Существуют и другие комбинации термодинамических параметров, при помощи которых можно однозначно задать равновесное состояние, например,  $(p, T)$ ,  $(T, V)$ ,  $(p, H)$  и т.д. С формальной точки зрения для каждой такой пары параметров можно вывести расчётную систему уравнений и неравенств, позволяющую рассчитать равновесный состав исследуемой термодинамической системы. Это обстоятельство иногда смущает исследователей, использующих какую-либо программу расчёта равновесного состава, которые пытаются установить круг её возможностей на основании количества минимизируемых термодинамических

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
кбл	докум	пагоз	Дата			84

потенциалов, использованных в этой программе при разработке и реализации алгоритма.

Вместе с тем, условие равновесия для случая любой пары термодинамических параметров  $(A, B)$ , имеющей сопряжённую им характеристическую функцию (термодинамический потенциал)  $X$ , можно представить в виде, аналогичном (4.4):

$$X(A, B, \bar{n}) \Rightarrow \max$$

при соблюдении условий (4.5), (4.6) и

$$dA = 0, dB = 0,$$

а соответствующую функцию Лагранжа как

$$\Lambda = X + \sum_{j=1}^k \lambda'_j \left( \sum_{i \in I_j} a_{ij} n_i - b_j \right)$$

Отсюда следует, что выражения для расчёта равновесного состава можно представить в виде

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = (\partial X / \partial n_i)_{U, V, n_{\text{ост}}} + \sum_{j=1}^k \lambda'_j a_{ij} = 0, \text{ то } n_i \geq 0, i \in I_j$$

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = (\partial X / \partial n_i)_{U, V, n_{\text{ост}}} + \sum_{j=1}^k \lambda'_j a_{ij} \leq 0, \text{ то } n_i = 0, i \in I_j \quad (3.25)$$

$$\sum_{i \in I_j} a_{ij} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, c}.$$

Как показано в [21],

$$\mu_i = (\partial X / \partial n_i)_{U, V, n_{\text{ост}}} = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{\text{ост}}} = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{\text{ост}}} = (\partial F / \partial n_i)_{T, T, n_{\text{ост}}} = \dots$$

поэтому соотношения (3.24) являются универсальными и могут быть использованы для расчёта равновесного состава произвольной термодинамической системы, независимо от того, какой парой термодинамических параметров характеризуется равновесное состояние.

Обобщённо, структуру термодинамической модели можно представить на диаграмме:

Термодинамическая модель  
системы «металл-шлак-газ»

				Лист	
				85	
№	Докум.	наПод-	Дата	27.04.03.2016.076.00 ПЗ	



Рисунок 3.1 – Структура термодинамической модели системы «металл-шлак-газ»

### 3.4.2 АСУ ТП

Современный уровень развития аппаратных (hard-wear) и программных (soft-wear) средств позволяет реализовать любые системы управления, и лимитирует развитие АСУ технологических процессов третья, содержательная часть – brain-wear, определяющая главное – алгоритм решения задач управления.

Brain-wear – сфера компетенции не автоматчиков, а специалистов-технологов, знающих природу явлений, происходящих в агрегатах, а потому и способных сформулировать принципы выработки решений по управлению ими. Ключевым фактором, определяющим качество систем управления, является эффективность именно этой части – метода выработки решения.

Самым надёжным и эффективным методом является использование математической модели, описывающей все процессы, происходящие в управляемом объекте, это позволяет прогнозировать ход процесса и определять необходимые манипуляции.

Систему управления сталеплавильным агрегатом можно представить в

несколько уровней, на первом находятся физические датчики и управляющие устройства. Большинство современных сталеплавильных агрегатов работают в «ручном» режиме, т.е. процессом плавки управляет оператор, руководствуясь информацией поступающей от датчиков и следуя заранее выбранной программе плавки. Такой агрегат можно усовершенствовать без существенных изменений добавив второй уровень, на котором расположить АСУ ТП, которая будет проводить прогнозирование оптимальных параметров плавки и осуществлять регулирование в автоматическом режиме или выдавать подсказки оператору на изменение режима плавки в «ручном» режиме.

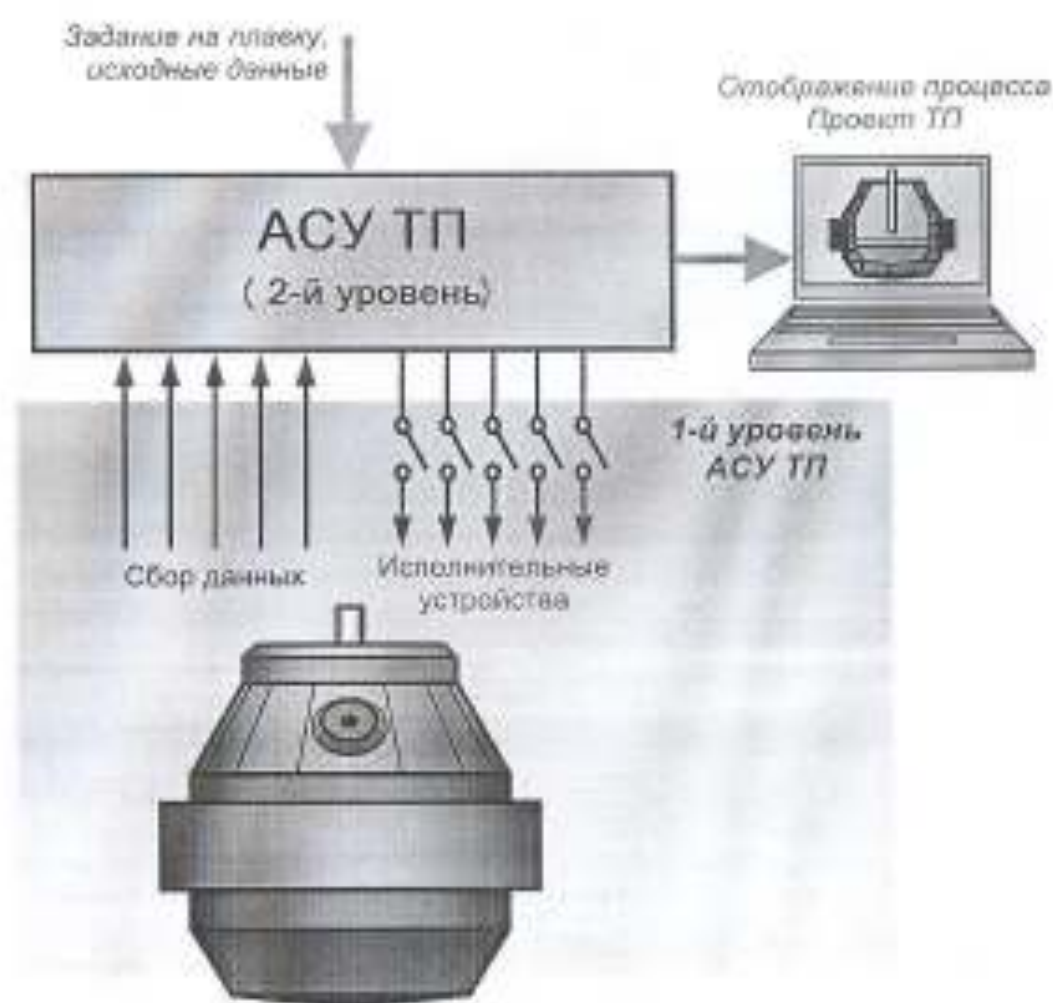


Рисунок 3.2 – Условные уровни АСУ ТП

Большинство сложности в создании математической модели, в достаточной мере адекватно и точно описывающую тепло- и массообменные процессы,



составляющие суть металлургической плавки, этому препятствовали сложность этих процессов и обилие факторов, влияющих на их развитие, не позволяет добиться и значимого прогресса в развитии АСУ ТП сталеплавильных агрегатов.

В отсутствие необходимых теоретических моделей предпринимались многочисленные попытки создания систем управления без них – это различного рода Статистические модели, Экспертные системы, Управление по нормативам. Последние наиболее распространены в настоящее время: это различные системы, основанные на «масках» или иначе – на «шаблонах», «рецептурах», «лучших практиках» и т.п., все эти слова обозначают нормативно-заданный режим ведения процесса.

Общим недостатком этих систем является их действительность в узком диапазоне условий процесса и связанная с этим ненадёжность – при изменении этих условий действия системы перестают соответствовать реальной ситуации, и, в итоге, система оказывается не способной управлять процессом.

Все сталеплавильные агрегаты, построенные за последние годы, оснащались АСУ ТП, и практически везде роль АСУ ТП сводится лишь к информационным функциям: сбору, хранению и визуализации данных о процессе.

Управление процессом плавки по-прежнему осуществляется сталеваром.

Актуальной задачей является разработка термодинамических моделей позволяющий вести прогнозирование результатов плавки.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Истор.	№№	№№	Дата		88



Рисунок 3.3 – Принципы

### 3.4.3 Требования к программному обеспечению при реализации АСУ сталеплавильного агрегата, на примере конвертера

Возможные эффекты внедрения АСУ ТП:

- снижение себестоимости производимой стали и повышения производительности;
- получение продукта высокого (заданного) качества, характеризующегося низким содержанием вредных примесей (серы, фосфора, кислорода) и высокими эксплуатационными свойствами;
- повышение управляемости и стабилизацию процессов выплавки металла;
- создание условий для согласованной работы отдельных агрегатов в сквозной металлургической цепочке (конвертер – внепечная обработка – МНПЗ);
- снижение себестоимости производимой стали за счёт снижения расхода кислорода, расхода легирующих, раскислителей, шлакообразующих

материалов, удельного расхода оснеупоров, повышении производительности агрегата.

Для обеспечения управления плавкой в максимально автоматизированном режиме в АСУ ТП должны быть реализованы следующие технологические функции:

- расчёт текущего химического состава металла и шлака по ходу плавки;
- расчёт текущей температуры металла по ходу плавки;
- определение оптимального количества легирующих, шлакообразующих и раскислителей, времени их отдачи; выдача соответствующих команд в систему управления отливкой сыпучих, а также дублирование этих команд в окне визуализации процесса выплавки;
- автоматическая привязка системы к данным химического анализа проб и замеров температуры металла;
- автоматическая проверка адекватности замеров.

АСУ ТП должно включать следующие базы данных:

- справочные данные о физических константах;
- справочные данные по материалам;
- справочные данные по выплавляемым маркам стали (технологические карты);
- справочные данные по оборудованию.

#### Выводы по разделу три

В разделе три показана возможность проводить расчёты распределения компонентов при выплавке стали с использованием моделей растворов. Приведён пример расчёта по теории фаз, имеющих коллективизированную электронную систему и по теории Вигнера. Так же проведена постановка задачи для определения равновесного состава системы с использованием инструментов оптимального управления, как наиболее универсального подхода при реализации АСУ сталеплавильного агрегата. Предложены рекомендации при практической реализации АСУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечная цель плавки стали в общем случае сводится к получению заданной массы жидкой стали с требуемым химическим составом и температурой. Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, поскольку оно связано с протеканием сложных физико-химических процессов, часть из которых трудно управляема или вовсе неуправляема.

При оптимизации металлургических процессов или разработке новых технологий и систем автоматизированного управления плавкой задача сводится к прогнозированию составов и количества продуктов плавки при заданных начальных условиях (составы и количества поступающих в металлургический агрегат шихтовых материалов, полупродукта, синтетических шлаков, флюсов, легирующих, раскислителей и др.). При этом весь процесс выплавки стали представляется последовательностью однородных циклов, например расплавление, обезуглероживание, раскисление, доводка и др. В начале каждого цикла в агрегате находятся некоторые исходные материалы, в конце – продукты их взаимодействия, что позволяет в простейшем случае описать всю плавку повторением одного и того же программного блока.

Из-за сложной взаимосвязи параметров и факторов, определяющих сталеплавильное производство, математическая модель плавки всегда представляет собой сложную систему уравнений (конечных или дифференциальных), решение которой применительно к условиям реальных процессов встречает определённые трудности. Поэтому известные в настоящее время модели плавки громоздки, не универсальны, используют большое число упрощающих предположений и многие из них не доведены до реальных технологических расчётов.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты.

1. Проведённый анализ современных способов производства стали

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№№	Форм.	наЗод-	Дата			91

показал, что на сегодняшний момент наиболее распространёнными способами производства стали являются кислородно-конверторный и электросталеплавильный. При этом чаще всего выплавка стали осуществляется в конверторах. Для получения высококачественной стали при способе производства стали требуется дополнительная внепечная обработка.

2. В работе выявлены две основные тенденции в развитии современной металлургии: рост номенклатуры выпускаемых марок стали; стремление производителей к снижению себестоимости производства стали в связи с необходимостью вести конкурентную борьбу на глобальном рынке. Одним из действенных способов, который обеспечивает решение данной проблемы, является внедрение системы автоматического управления на производстве, позволяющей снижать затраты на производство за счёт экономии материалов и снижения брака и повышения производительности труда.

3. Обзор методов и подходов к машинному моделированию плавки показал, что перспективным является моделирование на базе детерминированных моделей, опирающихся на фундаментальные физико-химические законы и константы.

4. В работе произведён обзор моделей (теорий) растворов, которые в настоящий момент используются для моделирования реальных металлургических процессов, таких как:

- бесконечно разбавленный раствор,
- регулярные растворы (ТРР),
- атермальные растворы,
- субрегулярные растворы (ТСР),
- теории квазирегулярных растворов (ТКР),
- квазихимическая теория растворов (КХТ),
- квазикристаллическая теория,
- модель регулярных ионных растворов,
- модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему

(МКЭ),

- полимерная модель,
- квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов,
- метод параметров взаимодействия Вагнера.

5. С целью реализации АСУ сталеплавильного агрегата осуществлён выбор теорий: для описания металлической фазы – модель параметров взаимодействия Вагнера, для описания шлаковой фазы – модель фазы, имеющей коллективную электронную систему (Пономаренко А.Г.).

6. Также проведена постановка задачи для определения равновесного состава системы с использованием инструментов оптимального управления в качестве наиболее универсального подхода при реализации АСУ сталеплавильного агрегата.

7. Предложены рекомендации для практической реализации АСУ.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ.	Лист
№	Докум.	табл/ф.	Дата			93

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Авченко, О.В. Термодинамические модели минеральных твёрдых растворов в программном комплексе «Селектор-С» / О.В. Авченко, И.А. Александров, К.В. Чудненко // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2007. – № 068. – С. 707–719.
2. Аранович, Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твёрдых растворов / Л.Я. Аранович. – М.: Наука, 1991. – 253 с.
3. Арист, Л.М. Модернизация и долговечность агломерационного и доменного оборудования / Л.М. Арист, М.А. Тышник. – М.: Metallurgia, 2001. – 448 с.
4. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
5. Байбуз, В.Ф., Зицерман, В.Ю., Голубишкин, Е.Г. Химическое равновесие в неидеальных системах / В.Ф. Байбуз, В.Ю. Зицерман, Е.Г. Голубишкин. – М.: ИВТАН, 1986. – 226 с.
6. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем / Г.В. Белов // Математическое моделирование. – 2005. – № 2 (17). – С. 81–91.
7. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М.: Научный Мир, 2002. – 184 с.
8. Белов, Г.В., Трусов, Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов. – М.: МГТУ, 2013. – 96 с.
9. Беспалов, А.В., Харитонов, Н.И. Системы управления химико-технологическими процессами / А.В. Беспалов, Н.И. Харитонов. – М.: Издательско-книготорговый центр «Академика», 2001. – 690 с.
10. Ватнер, К. Термодинамика сплавов / К. Ватнер. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 179 с.
11. Ватолин, Н.А., Моисеев, Г.К., Трусов, Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. – М.: Metallurgia, 1994. – 352 с.

№ п/п	Форм.	Страницы	Дата	

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

94

12. Воронин, Г.Ф., Восков, А.Л. Расчёты фазовых равновесий и построение диаграмм методов выпуклых оболочек / Г.Ф. Воронин, А.Л. Восков // Вестник МГУ, Серия 2. Химия. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 3–11.
13. Герасименко, П. Ионотеория тазаэлектрохімічна взаємодія шлаку і металлу при виробництві сталі / П. Герасименко. – Киев: Наукова думка. – 1966 с.
14. Гиббс, Дж. В. Термодинамика, статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
15. Гильдебранд, Дж. Растворимость неэлектролитов / Дж. Гильдебранд; пер. с англ. под ред. М.И. Темкина. – М.: ГОНТИ, 1938. – 166 с.
16. Глазов, В.М., Павлова, Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.
17. Глишков, Г.М., Маковский, В.А. АСУ ТП в чёрной металлургии / Г.М. Глишков, В.А. Маковский. – М.: Металлургия, 1999. – 310 с.
18. Григорян, В.А., Беляничков, Л.Н., Стомахин, А.Я. Теоретические основы сталеплавиельных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Беляничков, А.Я. Стомахин. – М.: Металлургия, 1987. – 270 с.
19. Григорян, В.А., Стомахин, А.Я., Пономаренко, А.Г. Физико-химические расчёты электросталеплавиельных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, А.Г. Пономаренко. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
20. Ермакова, А. Методы прикладной термодинамики, применяемые при математическом моделировании химических процессов и реакторов / А. Ермакова. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2002. – 213 с.
21. Есин, О.А. Физико-химические исследования металлургических процессов / О.А. Есин // Тр. ВУЗ Российской Федерации, Свердловск, – Вып. 1, 1973. – Вып. 2, 1974.
22. Есин, О.А., Гельд, П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – Ч. II. – 703 с.
23. Есин, О.А., Гельд, П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 2. Взаимодействия с участием расплавов / О.А. Есин, П.В. Гельд. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум	наб/об	Датум			95



24. Каганович, Б.М., Кейко, А.В., Шаманский, В.А. Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных макроскопических систем / Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский. – Иркутск: ИСЭМСО РАН, 2007. – 76 с.
25. Карапетянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
26. Карпов, И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И.К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
27. Кауфман, Л., Бернштейн, Х. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
28. Коган, В.Б. Гетерогенные равновесия / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.
29. Кожеуров, В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожеуров. – М.: Металлургия, 1975. – 175 с.
30. Кожеуров, В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – Свердловск: Гос. н.-т. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1955. – 163 с.
31. Козлов, В.В. Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре / В.В. Козлов. – Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. – 320 с.
32. Кузьмин, Б.А., Самохоцкий, А.И., Кузнецова, Т.Н. Металлургия, материаловедение и конструкционные материалы: учебник для техникумов / Б.А. Кузьмин, А.И. Самохоцкий, Т.Н. Кузнецова – М.: Высшая школа, 2000. – 304 с.
33. Льюис, К. Химическая термодинамика материалов / К. Льюис. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
34. Машины и агрегаты металлургических заводов: учебник для вузов в 3-х томах / А. И. Целиков, П. И. Полухин, В. М. Гребеник, Ф. К. Иванченко, М. А. Тылкин, А. А. Королёв, В. П. Лопухин, Д. А. Сторожик, Б. А. Павленко, А. А. Целиков, И. М. Елтысов, В. И. Зюзин. – М.: Металлургия, 1992.
35. Морачевский, А.Г., Смирнова, Н.А., Пиотровская, Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.

36. Новиков, В.К., Топорищев, Г.А. Полимерная модель бинарных силикатных расплавов, учитывающая переменную функциональность мономера / В.К. Новиков, Г.А. Топорищев // I Всесоюз. конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 17–19 сентября 1986 г.: Тезисы науч. сообщений, ч. 3. – Свердловск: ИМЕТ УНЦАН СССР, 1986. – С.17–19.
37. Падерин, С.Н., Филиппов, В.В. Теория и расчёты металлургических систем и процессов / С.Н. Падерин, В.В. Филиппов. – М.: МИСИС, 2002. – 334 с.
38. Палатник, Л.С., Ландау, А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах / Л.С. Палатник, А.И. Ландау. – Харьков: ХГУ, 1961. – 405 с.
39. Пономаренко, А.Г. Термодинамика металлургических шлаков с учетом их электронного строения.: дисс., докт. техн. наук. – М., –1976. – 139 с.
40. Пригожин, И., Дефэй, Р. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – М.: БИНОМ, 2010. – 533 с.
41. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов / Г.Б. Сиварев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 263 с.
42. Прудников, В.В., Вакилов, А.Н., Прудников, П.В. Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования / В.В. Прудников, А.Н. Вакилов, П.В. Прудников. – М.: Физматлит, 2009. – 224 с.
43. Самарин, А.М., Шварцман, Л.А., Известия АН СССР, ОТН. – № 9. 1948. – С. 1457.
44. Темкин М.И. ЖФХ, 20, (1946), 105.
45. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 230 с.
46. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
47. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1 – М.: Мир, 1989. – 304 с.

48. Храпко, С.А. Термодинамическая модель системы металл-шлак для АСУ и машинных экспериментов по оптимизации технологии сталеплавильного процесса: дисс. канд. техн. наук / С.А. Храпко. — Донецк, 1990. — 81 с.
49. Целиков, А.И. Металлургические машины и агрегаты: настоящее и будущее / А.И. Целиков. — М.: Металлургия, 1998. — 144 с.
50. Цымбал, В.П. Математическое моделирование металлургических процессов / В.П. Цымбал. — М.: Металлургия, 1986. — 240с.
51. Шенк, Г. Физическая химия металлургических процессов / Шенк Г. — Киев: ОНТИ, 1936. — 384 с.
52. Bozzolo, G., Noebe, R.D., Abel, P.B. Applied Computational Materials Modeling. Theory, Simulation and Experiment / G. Bozzolo, R.D. Noebe, P.B. Abel. — New York, Springer Science+Business Media, 2007. — 491 p.
53. Fegley, B. Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists / B. Fegley. — Oxford, Elsevier, 2013. — 674 p.
54. Lalena, J.N., Cleary, D.A. Principles of Inorganic Materials Design / J.N. Lalena, D.A. Cleary. — New Jersey, John Wiley & Sons, 2010. — 585 p.
55. Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B. Computational Thermodynamics. The Calphad Method / H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. — New York, Cambridge, 2007. — 313 p.
56. Saiti, N. Computational Materials Design / N. Saiti. — Berlin, Springer, 1999. — 298 p.
57. Saunders, N. CALPHAD (Calculation of phase diagrams): a comprehensive guide / N. Saunders. — Oxford, PERGAMON, 1998. — 479 p.
58. Stanley, I. Sandler. Models for thermodynamic and phase equilibria calculation / I.S. Stanley. — New York, Marcel Dekker, Inc, 1993. — 670 p.

					27.04.03.2016.076.00 ПЗ	Лист
№	докум.	наПоб.	Дата			98

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица – Энергетические параметры элементов, кДж [25]

Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$	Элемент	$\chi$
H	448	Mn	251	Cd	280	Ac	117
Li	88	Fe	335	Sn	280	U	88
Be	218	Co	280	Sb	310	Pu	163
B	197	Ni	464	Te	427	Am	163
C	29	Cu	418	I	653	Cm	163
N	732	Zn	243	Cs	54	Bk	163
O	1255	Ga	247	Ba	79	Cf	163
F	1544	Ge	385	La	138	Ce	138
Ka	79	As	385	Hf	188	Pr	138
Mg	146	Se	556	Ta	113	Nd	163
Al	126	Br	812	W	238	Pm	163
Si	172	Rb	59	Os	427	Sm	163
P	205	Sr	96	Ir	427	Eu	163
S	791	Y	138	Pt	469	Gd	163
Cl	992	Zr	226	Au	510	Tb	163
K	63	Nb	280	Hg	314	Dy	163
Ca	105	Mo	276	Bi	314	Ho	163
Sc	163	Ru	385	Po	385	Er	163
Ti	134	Rb	427	At	469	Tu	163
V	184	Pd	427	Fr	46	Yb	163
Cr	251	Ag	360	Ra	79	Lu	163

№	№ докум.	№ табл.	Дата

27.04.03.2016.076.00 ПЗ

Лист

99