

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

На правах рукопису

КАМКІНА Людмила Володимирівна

**РОЗРОБКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА МАТЕМАТИЧНИХ  
МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ  
ПРОЦЕСІВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ НА ОСНОВІ  
НЕРІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ**

Спеціальність 05.16.02 — «Металургія чорних металів»

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпропетровськ, 1996

кдд

AB35.749

Дисертація подана у формі рукопису

Роботу виконано на кафедрі теорії металургійних процесів  
Державної металургійної Академії України  
Науковий консультант, доктор технічних наук,  
професор ЯКОВЛІВ Ю.М.

Офіційні опоненти:

- Академік НАН України,  
Доктор технічних наук, професор М.І. ГАСИК
- Член.-корр. НАН України,  
Доктор технічних наук, професор В.О. ПЕРЕЛОМА
- Заслужений діяч науки України,  
Доктор технічних наук, професор Б.О. КАЗАЧКОВ

Провідна організація - Запорізька державна інженерна Академія

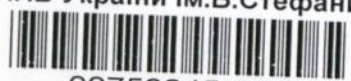
Захист відбудеться " 2 " листопада 1996 р. о 12<sup>30</sup> годині  
на засіданні спеціалізованої ради Д 03.11.02 - "Металургія чорних металів"  
по захисту дисертації на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук  
при Державній металургійній Академії України за адресою: 320036,  
Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 4.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державної металургійної Академії України.

Автореферат розослано " 28 " травня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
доктор технічних наук, професор Цалко В.К. ЦАЛКО

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00753845 (W)

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Забезпечення передового рівня розвитку металургійного виробництва в Україні ґрунтується на суттєвій реконструкції, технічному переоснащенні і оновленні основних фондів та структурній перебудові чорної металургії. Це потребує розробки та використання маловідходних та екологічно чистих технологічних процесів для комплексного та більш повного видобування корисних компонентів з вихідної сировини. В цьому ж ряді стоїть задача пошуку шляхів стабілізації ходу процесу при непостійному складі шихтових матеріалів та неритмічності їх поставок, які склалися останнім часом.

Вдосконалення діючих та створення нових технологічних процесів повинно супроводжуватись розробкою відповідних інформаційних технологій, систем автоматизованого контролю та управління процесами, що здійснюється шляхом створення детермінованих математичних моделей, адекватних реальному процесу. Створення таких моделей можливо на основі комплексних фізико-хімічних досліджень з залученням фундаментальних положень нерівноважної термодинаміки, кінетики, гідродинаміки тепло- і масообміну та логічного і математичного опису основних закономірностей.

Таким чином одним з найважливіших та актуальних завдань теорії металургійних процесів, рішення яких має важливе наукове та народно-господарське значення є створення адекватних фізико-хімічних та математичних моделей металургійних процесів на основі нерівноважної термодинаміки, кінетики, гідродинаміки, тепломасообміну, глибокий аналіз процесів і розробка рекомендацій по оптимізації та підвищенні їх ефективності. Роботу виконано на кафедрі теорії металургійних процесів Державної металургійної Академії України.

Мета роботи. Теоретичне обґрунтування і синтез детермінованих моделей металургійних процесів на основі аналізу нерівноважності основних реакцій, дослідження кінетики сумісного окислення та відновлення елементів, тепломасообміну при взаємодії твердих та рідких фаз з метою дослідження, управління і оптимізації технологічних режимів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі основні задачі:

- на основі узагальнення наявних експериментальних та виробничих даних про склад металу і шлаку, які утворюються в різних окислювально-відновних металургійних процесах, різноманітність яких в багатьох випадках може бути описана системою Mn-Si-O-C, вибрати метод оцінки та провести аналіз нерівноважності основних реакцій, які регулюють розподіл елементів між реагуючими фазами та побудувати статичну детерміновану модель виплавки марганцевокремнієвих сплавів;
- експериментально визначити величини потоків вуглецю при сумісному

відновленні кремнію і марганцю та розрахувати на основі фізико-хімічної подібності потоки кисню при сумісному окисленні кремнію та марганцю.

- оцінити завершеність процесів тепломасообміну при різних видах взаємодії між твердими та рідкими фазами, що мають місце при вуглецево-термічних відновних процесах;

- розробити методикку побудови динамічних моделей стаціонарних нерівноважних процесів та синтезувати детерміновану динамічну модель процесу одержання марганцевокремнієвих сплавів на основі одержаних даних про нерівноважність основних реакцій процесу розподілу потоків речовин, внеску різних видів тепломасообміну;

- дослідити методами математичного моделювання нерівноважність, виробництво ентропії та умови саморегулювання металургійних процесів.

**Наукова новизна.** Розвинуті основні положення термодинаміки нерівноважних несоротних фізико-хімічних процесів для аналізу реальних окислювально-відновних процесів чорної металургії.

Експериментально встановлено, що нестационарний стан оксидного розплаву  $MnO-SiO_2$  при відновленні твердим вуглецем реалізується таким чином, що розглядаємий термодинамічний процес утворення металу наближається до рівноважного.

Вперше визначені величини кисневих потенціалів в системі метал-шлак при різних металургійних процесах. При виплавці сілікомарганцю в ванні ферросплавної печі мінімальний кисневий потенціал має  $SiO_2$ , в зв'язку з чим кремній визначає розподіл елементів між шлаком та металом.

Розроблена методика визначення складу металу, рівноважного зі шлаком відомого складу і складу шлаку, рівноважного з металом відомого складу для стаціонарного стану процесу у відкритій системі, що дало можливість розрахувати ступінь відхилення від рівноваги реакцій вуглецево-термічного відновлення  $MnO$  і  $SiO_2$  і сілікотермічного відновлення  $MnO$ . За величинами ступіні відхилення від рівноваги одержані вирази для визначення нерівноважних реальних коефіцієнтів розподілу елементів між шлаком і металом.

На основі нерівноважних реальних коефіцієнтів розподілу елементів між шлаком і металом створена детермінована статична модель одержання сілікомарганцю, яка адекватна виробничим умовам по параметру ступені відхилення від рівноваги реакцій, матеріальним та тепловим балансам.

Вперше проведено зіставлення повноти завершення різних видів масообміну між твердими та рідкими фазами і показано, що провідну роль в масообміні відіграє стікання рідких плівок металевих та шлакових розплавів по кускам твердої шихти, для яких повнота завершення на 1-2 десятичних порядках вища, ніж в краплях і в шаровій взаємодії металу та шлаку, а

плавки металу, які стікають по грудкам коксу, насичуються вуглечем.

Для побудови динамічної моделі зроблена заміна координати часу координатою висоти, при цьому стаціонарний стан по часу для вибраних точок розглядався як нестаціонарний стан по висоті.

Вперше на основі одержаних даних по термодинаміці, кінетиці, гідродинаміці та тепломасообміну синтезована детермінована динамічна модель процесу одержання сілікомарганцю. Математичне моделювання показало, що метал різних точок по висоті печі є рівноважним з шлаком в тих же точках. При перемішуванні різних порцій металу утворюється нерівноважний метал, в якому вміст Mn вище рівноважного, а Si нижче рівноважного. В ванні печі за рахунок зниження температури металу вміст Si стає вище рівноважного зі шлаком ванни печі.

Виконано аналіз процесу зневугльцювання і показано, що всі ланцюги процесу далекі від рівноваги і знаходяться в нелінійній області. При цьому виникає саморегулювання процесу зневугльцювання, суттю якого є перерозподіл потенціалів кисню в середині системи при зміні опорного одного з ланцюгів, таким чином щоб максимальна їх різниця залишалася постійною, а сума потоків кисню дорівнювала загальному потоку, який надходить до системи.

Вперше показана можливість використання фізико-хімічної подібності для створення динамічних моделей і дослідження металургійних процесів. Визначальним критерієм фізико-хімічної подібності є число Дамкелера, а розподіл потоків кисню між елементами, що окислюються, пропорційно величинам відповідних чисел Дамкелера по кисню.

Практична значимість і реалізація роботи. На основі досліджень відхилення системи метал-шлак від рівноваги та аналізу процесу одержання марганцевих сплавів на детермінованій динамічній моделі, розроблені та видані рекомендації по оптимізації режимів процесів одержання марганцевих сплавів, які забезпечують стабілізацію ходу процесу та підвищення видобуття елементів з шихти. Розроблені програмні засоби по управлінню процесом виплавки марганцевих сплавів в режимі "Радник майстра" передані ВАТ НЗФ, що дозволяє в виробничих умовах при нестабільності складів шихтових матеріалів та невтімності поставок оперативного корегувати склад шихти на плавку. Час лічення складає 10-15 сек.

На Дніпровському металургійному комбінаті використовується програма для ПЕОМ "Прогнозуюча динамічна модель киснево-конвертерної плавки", в основу якої закладені принципи фізико-хімічної подібності та саморегулювання сталеплавильних процесів.

Ряд теоретичних узагальнень дослідних даних по кінетиці, термодинаміці, гідродинаміці та тепломасообміну при окислювальних та відновних

процесах використовується в урочовому процесі в Державній металургійній Академії України при підготовці студентів за спеціальністю 7.090404 "Фізико-хімічні дослідження металургійних процесів" при читанні лекцій та проведенні практичних занять по курсам "Теорія металургійних процесів", "Нові металургійні процеси", "Моделювання і оптимізація металургійних процесів", "Теорія окислювальної плавки", "Теоретичні основи одержання металів і сплавів".

Теоретичні розробки та практичні результати дисертаційної роботи реалізовані в відповідності з задачами, які поставлені Всесоюзною міжвузівською комплексною цільовою програмою "Метал", яка затверджена наказами Мінвуза СРСР № 452 від 12.04.1982 р., № 599 від 18.07.1986 р. Шифр завдання 05.07.01; регіональною комплексною цільовою програмою "Сталь" (розділ 2 "Марганець") на період 1980-1985 р. ; державними науково-технічними програмами по пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки, наказ № 15 від 10.03.1993 р. та наказів Міністерства освіти України № 68 від 31.03.1992 р., № 39 від 05.03.1994, № 64 від 30.05.1995.

Апробація роботи. Основні наукові положення і практичні результати роботи були повідомлені і обговорені на 24 міжнародних та всесоюзних конференціях, в тому числі Всесоюзні: конференція "Термодинаміка, кінетика і механізм газовуглецевітермічного відновлення металів та сплавів і технологічні основи цих процесів. (Дніпропетровськ, липень, 1975 р.), Перший та третій нараді "Металургія марганцю" (Москва, лютий, 1975 р.; Москва, березень, 1981), науковий семінар "Структури фаз та процеси відновлення елементів в твердих та рідких системах" (Москва, листопад, 1976), на 2-й - 6-й конференціях феросплавщиків України (Дніпропетровськ, 1975, 1978, 1981, 1982, 1985), конференції "Дифузія, сорбція та фазові перетворення в процесах відновлення металів" (Москва, листопад, 1978), симпозіум "Кінетика, термодинаміка і механізм процесів відновлення" (Москва, жовтень, 1986), 2-а нарада "Бази фізико-хімічних та технологічних даних для оптимізації металургійних технологій" (Курган, жовтень, 1990), 4 конференція "Фізико-хімічні основи металургійних процесів" (Москва, червень, 1991), 5-а конференція "Тепло та масообмінні процеси в ваннах сталеплавильних агрегатів" (Маріуполь, вересень, 1991), нарада "Моделювання фізико-хімічних систем і технологічних процесів в металургії" (Новокузнецьк, жовтень, 1991.); Міжнародні: конференція "Сучасний стан та перспективи розвитку електротермічного виробництва" (Дніпропетровськ, травень, 1994), VIII конференція "Теорія та практика киснево-конвертерних процесів" (Дніпропетровськ, жовтень, 1994), конференція "Сучасний стан та перспективи розвитку електротермічного виробництва кольорових металів феросплавів та інших неорганічних матеріалів" (Дні-

пропетровськ, травень, 1994), конференція "Теорія і технологія аглодоменого виробництва" (Дніпропетровськ, травень, 1996), конференція "Чорна металургія Росії і країн СНД в 21 столітті" (Москва, червень, 1994), I-3 конгрес сталеплавильщиків (Москва, жовтень, 1992; Липецьк, жовтень, 1993; Москва, квітень, 1995), конференція "Теорія та практика електротермії феросплавів" (Нікополь, квітень, 1996).

Основні положення, які винесені автором на захист:

- методика визначення реальних (нерівноважних) коефіцієнтів розподілу елементів між взаємодіючими відкритими системами метал, шлак та газ при їх стаціонарному стані на основі величин степені відхилення від рівноватих реакцій, які можливі між системами;

- детермінована статична модель процесу одержання сілікомарганцю при стаціонарному стані процесу, яка побудована на основі нерівноважних реальних коефіцієнтів розподілу елементів між реагуючими системами метал, шлак та газ;

- аналіз основних видів тепломасообміну між реагуючими системами у зонах плавлення та відновлення руднофлюсової шихти, оцінка повноти їх завершення та визначальна роль процесів тепломасообміну у пливках перед іншими його видами;

- фізико-хімічна подібність окислювально-відновних металургійних процесів та його використання при опису розподілу потоку вуглецю між елементами, що відновлюються, та потоку кисню між домішками, що окислюються при побудові детермінованих динамічних моделей;

- детермінована динамічна модель процесу одержання сілікомарганцю, яка синтезована на основі даних про нерівноважність головних реакцій, кінетиці вуглецевічного відновлення оксидних розплавів та тепломасообміну між реагуючими системами;

- результати обчислювального експерименту з використанням розробленої динамічної моделі по визначенню зв'язків температурних полів, швидкостей плавлення та відновлення оксидів вуглецем, товщини коксового шару, складу шлаку і металу, які утворюються по перебігу процесу, та змінення фізико-хімічних характеристик стану системи метал-шлак у ванні печі з головними факторами процесу.

Публікації. Основний зміст дисертації опубліковано в II статтях в журналах, в 16 науково-тематичних збірниках і 13 статтях в працях конференції, всього 39 наукових роботах, а також 27 тезах доповідей на конференціях, які не ввійшли в список праць, що додається.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 глав, заключення та прикладень. Викладена на 262 сторінках машинописного тексту, 109 рисунків, список використаної літератури з 209 най-

менувань.

Конкретний особистий внесок дисертанта в наукову розробку.

Експериментальні та теоретичні дослідження, які увійшли в дисертаційну роботу, виконані автором сумісно з співробітниками ДМетАУ, ВАТ НЗФ, ІЧМ АН України та інших організацій при активній участі автора або під його керівництвом. Результати опубліковані в співавторстві з ними. Узагальнення результатів робіт проведено автором самостійно. Основні ідеї роботи та методика їх здійснення належать автору.

Особистий вклад автора полягає у розробці теоретичних основ синтезу детермінованих математичних моделей металургійних процесів на базі використання комплексу основних положень нерівноважної термодинаміки фізико-хімічних процесів, гідродинаміки, тепло- і масообміну; створенні статичних та динамічних моделей окислювально-відновних металургійних процесів та використання їх для дослідження та аналізу з метою оптимізації технологічних параметрів, які забезпечують стабільний хід процесу та його високі технологічні показники.

Вважаю своїм обов'язком з глибокою вдячністю визнати, що рішення даної проблеми було начато під керівництвом Заслуженого діяча науки та техніки України, доктора технічних наук професора Ростовцева Сергія Тимоновича.

Автор щиро дякує професору, доктору технічних наук Яковлеву Юрію Миколайовичу, своїм колегам по роботі, співробітникам Никопольського заводу феросплавів, Запорізького заводу феросплавів за допомогу в проведенні досліджень, які узагальнені в дисертації.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступі дається загальна характеристика роботи, визначається її актуальність, мета та основні положення, які виносяться на захист.

У першій главі "Використання термодинаміки необоротних фізико-хімічних процесів для аналізу, моделювання та дослідження процесів чорної металургії" обґрунтовується необхідність термодинаміки необоротних (нерівноважних) процесів при вивченні металургійних процесів. Визначено, що фізико-хімічні процеси в промислових агрегатах можуть протікати в стаціонарному стані (доменні та деякі феросплавні процеси) або в нестаціонарному стані (періодичні сталеплавильні та феросплавні процеси). В тому та іншому випадку ці процеси можуть бути описані аналітично на підставі рівнянь переносу речовини, теплообміну і гідродинаміки, з урахуванням нерівноважності реакцій, які протікають в реагуючих системах.

Наводяться основні поняття та уявлення нерівноважної термодинаміки, в якій розрізняють лінійну нерівноважну термодинаміку, використання якої можливе при дотримуванні умови  $|A/RT| \ll 1$ , ( $A$  - хімічне споріднення) та

нелінійну, для якої  $|A/RT| > 1$ . Остання, по визначенню І.Р. Пригожина, є по суті термодинамікою хімічних реакцій. Далекі від рівноваги відкриті фізико-хімічні системи мають здатність до самоорганізації (саморегулювання).

Для розрахунку хімічного споріднення  $\sum \nu_i B_i = \sum \nu_i' B_i'$  використано вираз ізотерми хімічної реакції

$$\Delta G = \left[ -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod P_{B_i}^{\nu_i'}}{\prod P_{B_i}^{\nu_i}} \right] \Delta \lambda \quad (I)$$

де  $\Delta \lambda = \Delta n / \nu = 1$  - хімічна перемінна або степінь повноти реакції. В свою чергу,  $A_m^n = -\Delta G$ , де  $A_m^n$  - хімічне споріднення. За вираз споріднення реакції прийнято  $A_r = -\sum \nu_k \mu_k$ , де  $\mu_k$  - хімічний потенціал  $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k / c^0$ ,  $\mu_k^0$  - стандартне значення хімічного потенціалу;  $c^0$  - стандартна концентрація,  $c_k$  - мольна концентрація частинок виду  $k$ .

Для розрахунку балансу ентропії використано рівняння  $dS/dt = d_{\alpha} S/dt + d_i S/dt$ , де  $d_{\alpha} S/dt$  швидкість приросту ентропії внаслідок масообміну з навколишнім середовищем (потік ентропії),  $d_i S/dt$  - швидкість прирощення ентропії за рахунок процесів, що протікають у середині системи (виробництво ентропії).

В основу синтезу математичних моделей металургійних процесів покладено комплексний математичний та логічний опис якісних та кількісних зв'язків між об'єктами системи на основі законів чи уявлень газодинаміки, тепломасообміну, хімічної кінетики та термодинаміки нерівноважних (необоротних) фізико-хімічних процесів. За фізико-хімічну модель процесів, що вивчаються, прийнятий якісний та кількісний опис фізичних та хімічних процесів, що протікають у взаємодіючих відкритих системах.

У другій главі "Аналіз нерівноважності системи метал-шлак у ванні печі та розробка статичної моделі виплавки силікомарганцю" наведені дані з аналізу нерівноважності системи метал-шлак у ванні печі, звідкільа надходить найбільш регулярна інформація про хід процесу. Дані по відхиленню цієї системи від рівноваги були наведені у вигляді реальних (нерівноважних) коефіцієнтів розподілу елементів між шлаком та металом в функціональному зв'язку з складом металу та шлаку. Для розрахунку рівноважних та реальних складів металу та шлаку при стаціонарному процесі відомі дані по активностям компонентів металевої та шлакової фаз були наведені вираженнями, аналогічними залежностям коефіцієнтів активності через параметри взаємодії, які для системи Mn-Si-C мають вигляд: «

$$\lg \gamma_{(i)} = \lg b_i + n_i \lg X_{Si} + m_i \lg X_{Mn} + p_i \lg X_C + q_i \lg T, \text{ або } \gamma_{(i)} = b X_{Si}^{n_i} X_{Mn}^{m_i} X_C^{p_i} T^{q_i} \quad (2)$$

Аналогічно виражались коефіцієнти активності компонентів шлакової фази

$$\gamma_{i_1} = b_1 X_{SiO_2}^{c_1} X_{MnO}^{d_1} B^{f_1} T^{k_1}, \quad (3)$$

де  $B = (\%CaO + \%MgO) / (\%SiO_2)$  - основність шлаку.

За основні прийнято сумарні реакції  $(MnO) + C = [Mn] + (SiO_2)$  (а),  $(SiO_2) + 2C = [Si] + 2CO$  (б),  $(MnO) + [Si] = [Mn] + (SiO_2)$  (в).

Рівноважний стан у системі Si-Mn-O-C на межі метал-шлак досягається при визначених значеннях п'яти величин: мольних часток компонентів у металі та шлаку  $X_{[Mn]}$ ,  $X_{[Si]}$ ,  $X_{[C]}$ ,  $X_{(MnO)}$  и  $X_{(SiO_2)}$ . При стаціонарному процесі для їх обчислення в тільки 4 рівняння: два рівняння констант рівноваги, рівняння балансу компонентів у металі  $X_{[Mn]} + X_{[Si]} + X_{[C]} = 1$  та рівняння балансу компонентів у шлаку,  $X_{(MnO)} + X_{(SiO_2)} = 1$ . При наявності у шлаку CaO, рівняння балансу компонентів у шлаку має вигляд

$$X_{(MnO)} + X_{(SiO_2)} (B_x + 1) = 1, \quad (4)$$

де  $B_x = X_{(CaO)} / X_{(SiO_2)}$ . В зв'язку з цим вирішувались дві задачі: визначення складу металу, рівноважного з шлаком відомого складу та складу шлаку, рівноважного з металом відомого складу.

Результати розрахунків фактичних кисневих потенціалів, визначених по виразу  $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 - RT \ln P_{O_2}$  для системи шлак-метал у ванні печі наведені на рис. 1. Кисневі потенціали зростають в напрямку  $SiO_2, MnO, CO, Al_2O_3, P_2O_5, FeO$ , найбільшу окислювальну здатність має FeO, а найменшу  $SiO_2$ . Найбільші відновні можливості має кремній, він фактивно визначає склад металу та шлаку в ванні печі і прийнятий як аргумент.

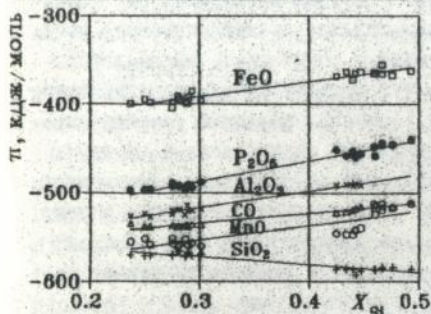


Рис. 1. Значення величин кисневих потенціалів в ванні феросплавної печі при виплавці сілікомарганцю.

Встановлено, що фактичний вміст вуглеця значно нижчий рівноважного з шлаком, але в той же час перевищує розрахункові значення вуглеця насичення металу при температурних умовах ванни. Відношення фактичних до рівноважних концентрацій кремнію з ростом його вмісту в металі зростає, для

марганцю зменшується, навіть для малого вмісту кремнію це відхилення близьке до 1.

Степені відхилення реакцій від рівноваги  $(\Delta G/RT)$  для реакцій (а) - (в) наведені на рис. 2, з якого виходить, що реакції (а) та (б) зсунуті

праворуч від рівноваги, а реакція (в) - ліворуч від рівноваги.

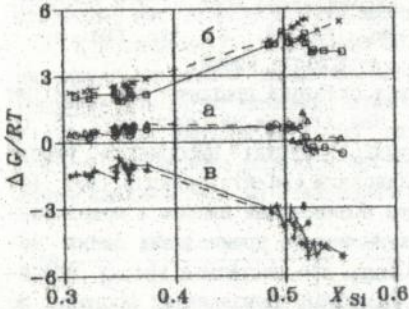


Рис.2. Залежність розрахункових (пунктир) та дослідних (суцільна лінія) значень відхилення від рівноваги реакцій  $(\text{MnO}) + \text{C} = (\text{Mn}) + (\text{SiO}_2)$  (а),  $(\text{SiO}_2) + 2\text{C} = (\text{Si}) + 2\text{CO}$  (б),  $(\text{MnO}) + (\text{Si}) = (\text{Mn}) + (\text{SiO}_2)$  (в).

В умовах ванни печі реакції (а) і (б) є необоротними. Для реакції (в) величина  $\Delta G^\circ$  від'ємна, вміст кремнію в металі вище рівноважного з і шлаком, а марганцю нижче рівноважного і склад сплаву визначається тільки протіканням цієї реакції. Фактичні

концентрації MnO у шлаку вище рівноважних и це віддалення від рівноважних вмістів MnO тим більше, чим більше  $X_{\text{Si}}$  у сплаві. Для  $\text{SiO}_2$  шлаку це відношення близьке до 1, але нижче 1 і не має тенденції до збільшення з ростом  $X_{\text{Si}}$ .

Прогнозування реального складу шлаку, що контактує з металом відомого складу, проводили по величині степіні відхилення від рівноваги реакції (в)

$$\Delta G_B / RT = a_{\text{MnO}}^2 a_{(\text{SiO}_2)_r} / a_{(\text{Si})} a_{(\text{MnO})_r}^2 B K, \quad (5)$$

де індекс  $r$  вказує на розрахункову або концентрацію, що прогнозується. Змінення  $\Delta G_B / RT = (W_{\text{Si}})$ , як функції  $X_{\text{Si}}$ , надається залежністю, що одержана статистичною обробкою дослідних даних

$$W_{\text{Si}} = -(10 \exp(7.269 \cdot X_{\text{Si}})) / r, \quad r=0,923 \quad (6)$$

З урахуванням одержаної залежності (6) рівняння (5) перетворюється на рівняння

$$e^{(X_{\text{Si}})} = a_{\text{MnO}}^2 a_{(\text{SiO}_2)_r} / a_{(\text{Si})} a_{(\text{MnO})_r}^2 K_B \quad (7)$$

Сумісне вирішення рівнянь (7) та (4) дає змогу прогнозувати реальний вміст MnO,  $\text{SiO}_2$  та CaO у шлаку, відповідний металу відомого складу. Одержані дані дозволили визначити нерівноважні коефіцієнти розподілу Si і Mn між шлаком та металом. Аналогічно були розраховані нерівноважні коефіцієнти розподілу для Fe, Al, P, S між шлаком та металом, а також Mn, Si P, S між металом і газовою фазою.

На підставі одержаних результатів визначення нерівноважного розпо-

ділу елементів між металом, шлаком та газовою фазою була побудована статична детермінована модель, яка являє собою систему лінійних та нелінійних рівнянь матеріального та теплого балансу. В основі моделі закладені рівняння балансів елементів через нерівноважні коефіцієнти розподілу  $\Sigma E_{i, \text{шл}} = (E_i)(1 + b_i L_i K_{Si}) + E_{i, \text{га}}$ ,  $i \in \text{Si, Mn, Fe, P, S, Al}$ , где  $b_i$  - коефіцієнт перерахунку,  $K_{Si} = M_{\text{шл}} / M_{\text{мет}}$  - кратність шлака.

Для чисельної реалізації моделі була складена програма для ПЕОМ IBM PC/XT на алгоритмічній мові QVSK-BASIC. Час лічення не перебершує 15 с. Перевірка адекватності розробленої статичної моделі виробничим умовам зроблена по параметру відхилення від рівноваги ( $\Delta G/RT$ ) реакція (а), (б) та (в). Результати розрахунків за даними промислових плавок і моделювання наведені на рис. 2. Близкість розрахункових та промислових даних величин  $\Delta G/RT$  для позначених реакцій свідчить про достатньо високу надійність розробленої моделі для розрахунку основних показників процесу по вихідним даним.

У третій главі "Дослідження кінетики сумісного відновлення кремнію і марганцю з окисних розплавів" описані лабораторні дослідження по кінетиці сумісного відновлення Si і Mn вуглецем. Досліджувався вплив складу шихт, кількості і типу відновника, гранулометричного складу вихідних оксидів та відновника та їх брикетування. Як відновник використовували графіт, деревне вугілля та вуглець графітового тиглю. Продукти відновлення піддавались хімічному, петрографічному і мікрорентгеноспектральному аналізу. За результатами дослідження була запропонована фізико-хімічна модель сумісного відновлення кремнію і марганця вуглецем з вихідних шихт Mn-Si-O. В основу її покладені наступні уявлення: взаємодія трудновідновних оксидів з твердим вуглецем при наяві в вихідній шихті кремнезему відбувається з сілікатних розплавів, в яких швидкості сілікаатоутворення значно випереджують швидкість відновлення. Головна роль належить більш легковідновлюваному Mn, який полегшує відновлення Si навіть в умовах утворення сілікатного шлаку та збагачення його кремнеземом по ходу відновлення.

Даними петрографічного та металографічного вивчення продуктів частково відновлених шихт мольного складу ( $\text{MnO} + \text{SiO}_2$ ) і ( $2\text{MnO} + \text{SiO}_2$ ) показано: двофазність утвореної металевої фази, в складі якої визначені силіциди  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  та карбідосиліциди типа  $(\text{Mn}_5\text{Si}_{3-x}\text{C}_x)$  та  $(\text{Mn}_5\text{C}_{3-x}\text{Si}_x)$ ; з'явлення кристобаліту при ступенях відновлення, які відповідають переходу складу шлакової системи через межю розчинності у ході відновлення; з'явлення карбиду кремнію в значних кількостях в умовах накопичення кристобаліта в системі; виділення надмірного вуглеця у вигляді графіту при твердінні металу.

Механічне роз'єднання основних оксидів марганця та кислого оксиду кремнію в шихті дозволяє знизити швидкість силікатуутворення та інтенсифікувати відновлення марганцю, який в цих умовах відновлюється в значній мірі з вільного  $MnO$ . Накопичення високомарганцевого розплаву, насиченого вуглецем, має інтенсифікуючий вплив на відновлення кремнія.

Кінетичними дослідженнями підтверджено, що в гетерогеному процесі взаємодії вуглеця з оксидним розплавом на зріст сумарної швидкості відновлення діє зріст поверхні відновлювача як за рахунок збільшення його кількості та здрібнення, так змінення виду відновника. В умовах відновлення оксидного розплаву вуглецем тигля нестационарний процес відновлення наближається до рівноважного (рис.3).

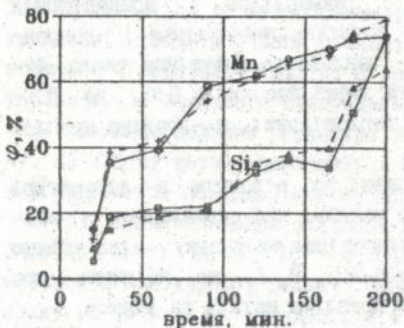


Рис.3. Експериментальні (суцільні) і розраховані рівноважні (пунктир) ступені відновлення  $Mn$  і  $Si$  вуглецем при нестационарному стані процесу відновлення.

За даними про склад металу та шлаку та їх кількостях та відомій площі поверхні взаємодії вуглеця тигля з шихтою були розраховані ступені відновлення марганцю та кремнію при їх сумісному відновленні та потоки вуглеця на їх відновлення.

У четвертій главі "Гідродинаміка та масообмін при взаємодії твердих та рідких фаз в процесі утворення силікомарганця" зроблено аналіз тепломасообміну в зонах плавлення та відновлення твердим вуглецем рудно-флюсової шихти, зокрема: крапель металу і шлаку з газовим потоком; крапель металу, які осаджуються в шарі шлаку; плівки металу та шлаку при стіканні їх по грудках твердої шихти та вуглецевого відновника; взаємодія на межі розділу шлак-метал в ванні печі, тобто при стаціонарному стані процесу можна визначити шість відкритих систем, які взаємодіють між собою.

Згідно розрахунків на грудках шихти утворюються краплі металу діаметром 4-9 мм, які при опусканні у шарі шлаку рухаються у ламінарному чи у перехідному режимі. Швидкість осадження крапель металу складає 0,06 - 0,08 м/с,  $Re = 0,45$  і 3,5. Час осадження краплі металу через шар шлаку складає 2,5 - 4 с. При середній питомій годинній продуктивності феросплавної печі 80 - 85 кг/год за  $1 \text{ м}^2$  площі пода секундне знімання металу складає 0,023 - 0,025 кг/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) чи  $3,8 \cdot 10^{-6}$  -  $4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . При

щому частота утворення крапель металу буде знаходитися у межах 10 - 120  $l/(m^2 \cdot c)$ . Для крапель шлаку діаметром 4 - 7 мм 50 - 250  $l/(m^2 \cdot c)$ .

При осадженні крапель металу в шарі шлаку процеси нестационарного тепло- і масообміну можуть бути описані рівняннями теплопровідності Фур'є та молекулярної дифузії Фіка для кулі при межових умовах 3 роду. За дифундуючу частинку вибрано іон  $Si^{4+}$ , що забезпечує найбільше дифузійне гальмування ( $D = 1,2 \cdot 10^{-11} m^2/c$ ). Для середніх температур і концентрацій елементів в краплі, рішення рівнянь Фур'є і Фіка в загальному виді будуть  $\bar{\theta}_T = f(Fo, Bi)$ ,  $\bar{\theta}_C = f(Fo, Bi)$  де  $\bar{\theta}_T = (\bar{T} - T_0) / (T_{пл} - T_0)$ ;  $\bar{\theta}_C = (\bar{C} - C_0) / (C_{пл} - C_0)$ ;  $\bar{\theta}_T$  і  $\bar{\theta}_C$  - безрозмірні середні температури і концентрації, що характеризують ступінь завершення тепломасообмінних процесів чи наближення їх до рівноваги,  $T_{пл}$  і  $C_{пл}$  - температура і концентрація елемента, рівноважна зі шлаком;  $T_0$  і  $C_0$  - початкова температура і концентрація елемента,  $Fo = \alpha t / R^2$  і  $Fo_D = D t / R^2$  - теплове та дифузійне числа Фур'є,  $Bi = \alpha R / \lambda$  і  $Bi_D = \beta R / D$  - теплове та дифузійне число Біо, де  $\beta$  - коефіцієнт масовіддачі,  $\alpha$  - коефіцієнт тепловіддачі,  $R$  - радіус краплі,  $\lambda_{мет}$  - теплопровідність металу.

Всі розрахунки тепломасообміну виконані за відомими в літературі рішеннями відповідних задач. Для крапель металу, які осаджуються у шлаку,  $\alpha = 4500 - 5000$ , значення  $Bi = 8 - 12$ , яке відповідає змішаному лімітуванню зовнішнім та внутрішнім теплообміном;  $Fo = 4 - 20$ ,  $\bar{\theta}_T \approx 1$ , що свідчить про повне завершення процесу теплообміну між краплями металу та шлаком.

Для теплообміну між висячою краплею шлаку і газовим потоком, який омиває краплю,  $Fo = 0,4 - 0,8$ ,  $\bar{\theta}_T = 0,945 - 0,995$ , що показує практичне повне завершення процесу теплообміну між краплями шлаку та газовим потоком, який їх омиває. Такі ж дані отримані і для металу.

Для краплі металу, що осаджується у шлаку, значення числа Шмідта  $Sc = 2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^7$  и Шервуда  $Sh = 100 - 450$ ,  $\beta = 3 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7} m/c$ ,  $Bi_D = 0,25 - 1,2$ , тобто в істотне лімітування процесу масообміну зовнішньою дифузією. Для краплі металу, що осаджується у шлаку,  $Fo_D = 0,0003 - 0,002$ ,  $\bar{\theta}_C \approx 0$ , тобто процеси масообміну між краплями металу прийнятих розмірів і шлаком практично не розвиваються. Розрахунок повноти масообмінних процесів показав, що для крапель металу діаметром до 1 мм  $Bi_D < 0,1$ , яке свідчить про чисто зовнішнє лімітування процесу масообміну. Для крапель металу діаметром до 0,5 мм процес масообміну практично завершується, а для крапель діаметром більше 2,5 мм практично не починається.

На межі метал-шлак прийняті межові умови третього роду, а на межі метал-під - умова непроникності, на верхній поверхні шару шлаку - межові умови I-го роду (сталість концентрацій компонентів). Розрахунками показано, що для масообміну  $\theta$  по абсолютному значенню мала (0,01-0,02).

Для шару значення  $W_d = 0,004-0,012$ , що свідчить про лімітування процесу масовіддачою на межі шлак-метал. При змінненні товщини шару шлаку ( $\theta=0,004-0,012$ ), тобто вирівнювання концентрацій елементів то товщині шлаку між випусками відносно мале.

Встановлено, що найбільш важливим видом масообміну при одержанні металів та сплавів вуглецевотермічним відновленням є взаємодія рідких плівок металу та шлаку з грудками шихтових матеріалів, по яким вони стікають.

Для розрахунків використані наступні модельні уявлення: поверхня, по якій рухається плівка, є поверхнею каналів між грудками шихти; внаслідок швидкого оплавлення вершин та ребер, форма грудок шихтових матеріалів наближається до кулеобразної; частка об'єму, яка зайнята твердими грудками, прийнята рівною різниці повного об'єму зони плавлення і відновлення і порозності шихти. З урахуванням злипання грудок шихтових матеріалів, їх можливого руйнування, деформації та оплавлення встановлені межі можливих величин периметра  $45-75 \text{ м/м}^2$  горизонтального перетину печі. На частку металу приходить 5-10  $\text{м/м}^2$ , а на частку шлаку - 40-65  $\text{м/м}^2$  периметра поверхні шихти, по якому тече розплав.

Для шлаку значення лінійної масової густини зрошення -  $\Gamma=1,8 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м} \cdot \text{с)}$ ,  $Re = 2 \cdot 10^{-3}-4,5 \cdot 10^{-4}$ . Течія рідких плівок шлака відбувається в ламінарному режимі. Середні значення швидкостей руху плівок шлаку та їх розміри складають 0,4  $\text{мм/с}$  і 0,21  $\text{мм}$ . Для металевих плівок швидкість близька до 0,0075  $\text{м/с}$  при її товщині  $\delta=0,045 \text{ мм}$ . Течія рідких шлакових плівок по грудкам твердих шихтових матеріалів супроводжується розчиненням оксидних складових шихти та взаємодією з вуглецем коксу. Загальні поверхні грудок коксу складають 28-60  $\text{м}^2$  на  $1 \text{ м}^2$  площини поду. Металевий розплав при стіканні розчиняє твердий вуглець коксу. Потік речовини від поверхні твердого тіла, що розчиняється, в рідке середовище описується рівнянням  $I_1 = \beta(c_n - c)$ , де для випадку розчинення вуглецю в металевому розплаві  $c_n$  - концентрація насичення вуглецем металового розплаву,  $c$  - фактична концентрація вуглецю в розплаві. Потік речовини всередину плівки  $I_2 = -D(\partial c / \partial x)$ .

На межі плівки з твердим тілом  $-D(\partial c / \partial x) = \beta(c_n - c)$ , що є вираженням межових умов третього роду. Час контакту плівки металу з грудкою коксу діаметром 0,02  $\text{м}$  складає 2-3  $\text{с}$ . При цьому  $Fo_d = 8-60$ . Для розрахованих значень  $W_d$  і  $Fo_d$ ,  $\theta$  близьке до 1, що свідчить про швидке насичення металу вуглецем при його стіканні по грудках твердого коксу. При цьому активність вуглецю в плівках металу близька до одиниці.

В доменній печі мають місце ті ж види взаємодій і форми масообміну, що і в феросплавній печі. Розрахунки показали, що при діаметрах кра-

пель 4-9 мм частота їх виникнення складає 1000-2000 1/(м<sup>2</sup>с), що не забезпечує суцільної фільтрації розплавів через шар коксу. Переміщення розплавів буде здійснюватись у вигляді плівок, що стікають по грудкам коксу. Порівнювальні дані розрахунків гідродинамічних характеристик течії плівок розплавів в феросплавній та доменній печах наведені в табл.1.

Таблиця 1. Гідродинамічні характеристики плинущі плівок розплавів.

Агрегат	Фаза	Re	δ, мм	W <sub>пл.</sub> , мм/с
Феросплавна піч	шлак	0,004	0,2	0,3
	метал	1	0,05	8
Доменна піч	шлак	0,004	1	3
	метал	8	0,1	20

Ефективність масообміну при гетерогенних взаємодіях визначається, головним чином, питомою поверхнею взаємодіючих фаз і часом їх контакту. Питома поверхня при різних видах взаємодії та часу їх контакту наведені в табл.2. Повнота завершення процесів масообміну в шарі між металом та шлаком, та краплями, що проходять через розплав, мала і близька між собою. В той же час для плівок на твердій поверхні повнота завершення процесів масообміну практично дорівнює 1.

Таблиця 2. Порівняння характеристик різних форм масообміну

Види взаємодії	Фази	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /к	τ сек	F <sub>од</sub>	θ
Плоска поверхня	шлак-	0,001-0,01	10000-15000	0,02-0,05	0,05-0,15
Краплі в розплаві	шлак в металі	0,3-0,4	3-10	0,002	0,01-0,03
	метал у шлаку	0,12-0,15	3-10	0,002	0,02-0,05
Плівки	шлак	1,3-1,5	1000-4000	30-600	1
	метал	2,5-3,5	100-1000	2000-100000	1

В п'ятій главі "Розробка детермінованої динамічної моделі виплавки сілікомарганцю та аналіз впливу деяких технологічних факторів на показники процесу" приведена розроблена методика побудови динамічної моделі процесу виплавки сілікомарганцю як стаціонарного і нерівноважного процесу і виконано моделювання впливу основних технологічних факторів на параметри процесу.

Час процесу замінено координатою висоти і нестационарність стану процесів в печі розглядаються як функція висоти. При цьому змінення па-

параметрів по координаті може бути записано як  $V = v/w = dc/dx$ , де  $v = dc/dt$  - швидкість ( $v$ ) змінення параметрів стану системи ( $c$ ),  $w$  - швидкість опускання шихти, м/с.

Обробку методом множинної регресії літературних даних та даних автора по кінетиці відновлення кремнію та марганцю вуглецем одержані слідуючі залежності для потоків вуглеця:

$$\text{при } f = (X_{(MnO)}, K_{Mn} + 30X_{(SiO_2)}, K_{Si}) < 0,7$$

$$I_c = 7,83 \cdot 10^{-5} \left[ X_{(MnO)}, K_{Mn} + 30X_{(SiO_2)}, K_{Si} \right], \text{ кг с}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (8)$$

$$\text{де } f = \left[ X_{(MnO)}, K_{Mn} + 30 X_{(SiO_2)}, K_{Si} \right];$$

$$\text{при } 0,7 < f < 5$$

$$I_c = 3,625 \cdot 10^{-5} \left[ X_{(MnO)}, K_{Mn} + 30 X_{(SiO_2)}, K_{Si} \right] + 0,000025; \quad (9)$$

$$\text{при } f > 5$$

$$I_c = 3,86 \cdot 10^{-5} \left[ X_{(MnO)}, K_{Mn} + 3000X_{(SiO_2)}, K_{Si} / (t - 1400) \right], \quad (10)$$

де  $t$  - температура відновлення, °С.

Зіставлення розрахункових і дослідних літературних даних та даних автора по кінетиці відновлення вуглецем різних шлакових розплавів свідчить про достатню для подальших розрахунків достовірність одержаної залежності. Так, швидкість відновлення марганцю, кг/(м<sup>2</sup>·с), для випадку взаємодії на межі вуглецевий відновлювач - шлаковий розплав

$$V_{Mn} = k_2 \left[ (Mn)_{\text{пл}} - (Mn) \right], \quad (II)$$

де  $k_2$  - константа швидкості відновлення марганцю, м/с. При цьому  $d(Mn)/dt = k_2 \delta \left[ (Mn)_{\text{пл}} - (Mn) \right]$ , де  $\delta$  - товщина плівки відновлювального металу. Для  $\theta = \left( (Mn) - (Mn)_0 \right) / \left( (Mn)_{\text{пл}} - (Mn)_0 \right)$  рішення має вид  $\theta = 1 - \exp(-k_2 \tau / \delta)$ . Потік дифузії Mn на межі розподілу пузир со-шлак-кокс описується виразом  $I_{Mn} = D_{Mn} \frac{d(Mn)}{dx}$ . На межі розподілу фаз потік дифузії дорівнює швидкості відновлення марганцю, і  $D_{Mn} \frac{d(Mn)}{dx} = k_2 \Delta Mn$ . З цього рівняння можна одержати критерій  $k_2 \delta / D_{Mn}$ , який по своїй структурі аналогічний  $Bi_A$  и може бути названий числом "Біо - кінетичний" -  $Bi_k$ . Найбільш вигодні деякі показники ходу процесу відновлення Mn и Si з оксидних розплавів наведені в табл.3. Значення  $Bi_k$  як для кремнію, так і для марганцю складають  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ , що підтверджує думку про лімітування процесу відновлення вуглецем Mn і Si з рідких оксидних розплавів хімічною стадією процесу.

Вміст Si і Mn в плівках металу, розрахованих по виведеним рівнянням кінетики відновлення і по рівновазі металу зі шлаком, показали високий збіг, в зв'язку з чим за модельне наближення прийнято, що в

плавках металу в момент його відновлення концентрації Si і Mn рівноважні зі шлаком, а вуглець - з твердим вуглецем.

Таблиця 3. Деякі показники кінетики процесу вуглецевмірного відновлення кремнію та марганцю з оксидних розплавів

Величина	Одиниця виміру	Значення при температурі, °C			
		1400	1500	1600	1650
$X_{MnO}$		0,453	0,437	0,406	0,351
$X_{SiO_2}$		0,425	0,436	0,458	0,490
$K_{Mn}$		1,106	3,222	9,74	15,18
$K_{Si}$		0,0014	0,018	0,256	0,745
$I_c$	кгС/(м <sup>2</sup> с)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$\Pi_K$	м <sup>2</sup> /м <sup>2</sup>	17,9	20,4	28,6	47,1
$k_{Si}$	м/с	$6 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$
$k_{Mn}$	м/с	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
[Si]	%	0,78	2,4	7,9	12,3
[Si] <sub>p</sub>	%	1,9	3,7	7,4	10,4
[Mn]	%	93,5	92,2	87,6	83,8
[Mn] <sub>p</sub>	%	92,4	90,8	87,8	85,6
$Bi_{Si}$		$1,7 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$Bi_{Mn}$		$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
$[Si]/[Si]_{p\text{вн}}$		0,41	0,650	1,073	1,18
$[Mn]/[Mn]_{p\text{вн}}$		1,01	1,02	1,00	0,98

По вертикальному перерізу урахувалась довжина трох ділянок: плавильна рудно-флюсових матеріалів  $L_{рф}$ , коксового шару  $L_{кок}$  та загальна

$$L = L_{рф} + L_{кок}$$

Змінена температур по висоті локальних зон в безрозмірному виді в формі поліному четвертої степені

$$\frac{t - t_{поч}}{t_{кін} - t_{поч}} = a_0 + a_1 \frac{l}{L} + a_2 \left(\frac{l}{L}\right)^2 + a_3 \left(\frac{l}{L}\right)^3 + a_4 \left(\frac{l}{L}\right)^4, \quad (12)$$

де  $t_{поч}$  - початкова температура плавлення шихти,  $t_{кін}$  - температура на нижній межі коксового шару, максимально можлива в даній локальній області,  $l$  - відстань від початку координат.

Статистичною обробкою даних одержані значення коефіцієнтів  $a_1=0,0388$ ,  $a_2=-0,849$ ,  $a_3=7,377$ ,  $a_4=2,394$ .

Для урахування неоднорідності температурного поля по об'єму печі, останній був розбитий на окремі локальні вертикальні ділянки. Питома продуктивність печі,

$$N_p = \frac{1}{S} \int_S N_{\text{лок}} dS, \text{ кг/(м} \cdot \text{с)}, \quad (13)$$

де  $N_p$  - продуктивність локальної ділянки,  $S$  - площа поверхні поду печі. Початкова температура пливок рідкого розплаву, прийнята рівною середній температурі плавлення, а тепловий потік є пропорційним різниці температури навколишнього середовища та температури плавлення. Швидкість плавлення

$$\frac{dm}{d\tau} = A(t - t_{\text{пл}}), \quad (14)$$

Через вирази  $dl = W d\tau$  та  $d\tau = dl/W$ ,

$$dm/dl = A/W(t - t_{\text{пл}}) \quad (15)$$

Коефіцієнт швидкості плавлення  $A$  знайдено інтегруванням при  $t=0$ ,  $m=0$ , при  $l=L_{\text{рф}}$ ,  $m = M_{\text{шх}}$ , де  $M_{\text{шх}}$  - кількість проплавленої шихти у даному локальному (вертикальному) об'ємі печі

$$M_{\text{шх}} = \int_0^{L_{\text{рф}}} \frac{A}{W}(t - t_{\text{пл}}) dl. \quad (16)$$

Маса розплавлених шихтових матеріалів на відстані  $l$

$$m_{\text{шх}} = \int_0^l \frac{A}{W}(t - t_{\text{пл}}) dl. \quad (17)$$

Середньостатистичний склад оксидного розплаву, що формується в момент плавлення, близький до середнього складу рудно-флюсової шихти. Швидкість змінення маси ( $\text{SiO}_2$ ) в рудному розплаві, що формується

$$dm(\text{SiO}_2)_{\text{р.р.}}/dl = 0,01 (\text{SiO}_2)_{\text{шх}} dm/dl. \quad (18)$$

Змінення маси оксидів шлакового розплаву по висоті

$$dm(\text{SiO}_2)/dl = 0,01 (\text{SiO}_2)_{\text{шх}} dm/dl - dm(\text{SiO}_2)_{\text{в.ід}}/dl, \quad (19)$$

де  $m(\text{SiO}_2)_{\text{в.ід}}$  - маса відновленого  $\text{SiO}_2$ . Маса  $\text{SiO}_2$  в шлаковому розплаві

$$M(\text{SiO}_2) = 0,01 (\text{SiO}_2)_{\text{шх}} \int_0^l \frac{A}{W}(t - t_{\text{пл}}) dl - \int_0^l m(\text{SiO}_2)_{\text{в.ід}} dl. \quad (20)$$

Аналогічний вид має вираз для визначення  $M(\text{MnO})$ ; для  $M(\text{CaO})$  і  $M(\text{інш})$  (інші оксиди) в виразах відсутні члени, що ураховують масу відновлених оксидів.

При визначенні площини поверхні грудок шихти урахувалось змінення їх об'єму в ході плавлення та відновлення. Для коксу  $V_{\text{к}} = V_{\text{к.п.}}(1 - M_{\text{с}}/M_{\text{к.п.}})$ , де  $V_{\text{к.п.}} = M_{\text{к.п.}}/\rho_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{к.п.}}$  - початковий об'єм коксу в шихті,  $M_{\text{с}}$  - початкова маса коксу в шихті,  $\rho_{\text{к}}$  - його насипна маса,  $M_{\text{с}}$  - маса коксу, витраченого на відновлення та науглецьовування металу.

Сумарний (активний) периметр твердої шихти, по якому стікає розплав оксидів

$$\Pi = K_B \Sigma S_i, \text{ м/м}^2 \quad (21)$$

де  $K_B$  - коефіцієнт, що ураховує величину вільної поверхні грудок шихтових матеріалів, що не контактують з іншими грудками.

Маса витраченого вуглецю визначається швидкістю витрачання вуглецю і активним периметром коксу  $dM_c/dt = I_c \Pi_K$ . При складі металу, рівноважного зі шлаком, приріст маси відновлених елементів

$$dM_{эл} = I_c \Pi_K dL / (0,00218[Mn]_p + 0,00857[Si]_p), \quad (22)$$

а маса відновлених елементів

$$M_{эл} = \int_0^l I_c \Pi_K dL / (0,00218[Mn]_p + 0,00857[Si]_p). \quad (23)$$

Загальна маса металу с урахуванням розчиненого в ньому вуглецю

$$M_{мет} = \int_0^l (m_{Mn}(l) + m_{Si}(l)) dL / (1 - 0,01[C]_{max}). \quad (24)$$

де  $m_{Mn}(l)$  і  $m_{Si}(l)$  є сумісними функціями вирізів приросту маси  $Si$  та  $Mn$  по довжині шляху відновлення і виразу (22). Тоді,

$$M_{Mn} = \int_0^l m_{Mn}(l) dl, \quad (25) \quad \text{і} \quad M_{Si} = \int_0^l m_{Si}(l) dl, \quad (26)$$

З рівнянь (24)–(26) виходить, що маса металу на даному горизонті печі є сумою (сумішком) мас (порцій) металу, відновленого як рівноважний зі шлаком на відповідних висерозташованих горизонтах і які прийшли до даного горизонту. Інтегральний склад металу в кінці даної вертикальної локальної ділянки по вмісту  $Si$  нижчий, а по вмісту  $Mn$  вищий, ніж рівноважний зі шлаком метал на горизонті, що розглядається.

Товщина коксового шару визначалась як різниця довжини зони рідкофазного відновлення та плавління рудно-флюсової частини шихти, де  $t_1$  і  $t_2$  - температури в кінці відповідних зон:

$$L_{кок} = L - L_{pф} = M_{c1} / [I_c(t_1, L) \Pi(t_1, L)] - M_{c2} / [I_c(t_2, L_{pф}) \Pi(t_2, L_{pф})]. \quad (27)$$

З цього виходить, що для випадку стаціонарного стану процесу (постійні - склад та витрати шихти, коксу, продуктивність), коли  $t_1$  і  $t_2$  по часу не змінюються, довжина коксової зони зостається величиною постійною. Нестационарність процесу перед усього пов'язана з зміненням температурного поля печі, а, відповідно, і локальної продуктивності, яка може мати місце при розігріві печі або порушеннях її нормального ходу.

На динамічній моделі було досліджено вплив як сукупності, так і окремих факторів, що визначають деякі основні показники процесу. Зменшення розмірів грудок відновлювача при інших рівних умовах приводить до скорочення довжини коксового шару. Для збереження товщини коксового шару

повинна бути підвищена продуктивність за рахунок підвищення теплового навантаження, при цьому зростають маси оксидного розплаву і металу і зберігається постійною товщина коксового шару. Інформація про середні склади металу та шлаку, середню температуру та продуктивність одержана шляхом рішення системи рівнянь, для створення якої на фрагменті площі поду від електроду до осі міжелектродного простору виділені три площадки з сторонами, що паралельні довгим осям електродів, які є основами для трьох вертикальних локальних об'ємів (зон). Загальна площа фрагменту  $S = S_1 + S_2 + S_3$ , в безрозмірному виді при  $X_1 = S_1/S$ ,  $X_2 = S_2/S$ ,  $X_3 = S_3/S$ . Тоді

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1. \quad (28)$$

Друге рівняння визначає середню продуктивність як середньозважену продуктивностей окремих локальних зон -  $N_1, N_2, N_3$ :

$$N_p = N_1 X_1 + N_2 X_2 + N_3 X_3. \quad (29)$$

Третє рівняння є вираз середньозваженого від площини і локальної продуктивності вмісту кремнію в металі у вибраних зонах

$$Si_{cp} = Si_1 N_1 X_1 + Si_2 N_2 X_2 + Si_3 N_3 X_3. \quad (30)$$

За результатами моделювання визначались площини та продуктивність локальних зон  $N_1, N_2, N_3$ , вміст Si в локальних зонах  $Si_1, Si_2, Si_3$  (табл. 4).

Таблиця 4. Зведені дані по формуванню металу та шлаку

Показ- ник	Варіанти розрахунку							
	1	2	3	4	5	6	7	8
[Si]cp	I5	I5	I5	I7	I7	I7	I9	I9
N p	0.145	0.017	0.0174	0.023	0.025	0.022	0.025	0.024
T 1	I700	I700	I650	I700	I700	I750	I750	I750
T 2	I600	I600	I550	I650	I650	I700	I700	I700
T 3	I450	I500	I500	I500	I600	I600	I600	I550
N 1	0.0818	0.0818	0.038	0.0748	0.0748	0.174	0.168	0.168
N 2	0.0183	0.0183	0.0124	0.0338	0.0338	0.0748	0.075	0.075
N 3	0.0033	0.0084	0.0083	0.0117	0.0173	0.0173	0.0184	0.0110
[Si] 1	I7.5	I7.5	I6.3	I8.7	I8.7	20.1	21.8	21.8
[Si] 2	I5.1	I5.1	I4	I7.3	I7.3	I8.7	20.3	20.3
[Si] 3	I3.1	I3.3	I3.4	I4.9	I6.1	I6.1	I7.6	I6.3
X 1	0.0013	0.0028	0.2012	0.1231	0.0688	0.0244	0.0290	0.0217
X 2	0.7397	0.8473	0.7613	0.1587	0.2245	0.0141	0.0715	0.1489
X 3	0.2589	0.д.97	0.0373	0.7181	0.7065	0.9613	0.8993	0.8293
T cp	I592	I594	I593	I633	I636	I634	I651	I650

Краплі відновленого металу з нижньої межі коксового шару осідають через шлак і змішуються з металом ванни печі. В ванну печі краплі металу надходять практично того ж складу, що і з нижньої межі коксового шару. В ванні печі здійснюється перемішування і охолодження металу. В зв'язку з тим, що маса металу, що надійшов до ванни, між випусками в 10-20 разів менше маси металу, що постійно знаходиться в ванні, то рішення задачі зводиться до вирішення рівняння Фіка для одновимірного простору з миттєвим джерелом речовини. Розрахунком одержано  $\theta_c = c/c_k = 0,94$ , тобто здійснюється практично повне осереднення металу в ванні.

На основі вищесказанного запропонована фізико-хімічна модель формування складу рідкого сілікомарганцю. Метал, відновлений на даному горизонті є рівноважним зі складом шлаку даного горизонту. При стиканні пливка відновленого металу з даного горизонту здійснюється його змішування з порціями металу, що утворився на других горизонтах даної локальної зони. Суміш порцій металу, рівноважних зі шлаком на горизонтах їх утворення, формує на нижній межі коксового шару металевий розплав, в якому вміст Si нижче рівноважного зі шлаком. Охолодження металу, пов'язане з втратами теплоти в ванні на 190-230 К призводить до того, що при практично незмінному хімічному складі, вміст Si в ньому вищий рівноважного зі шлаком даного складу в ванні печі.

В шостій главі "Фізико-хімічна подібність і термодинамічний аналіз необоротності металургійних процесів" показано можливість теорії подібності для вивчення співвідношення швидкостей підводу та витрачання речовин, що беруть участь в реакціях, і використання їх для побудови математичних моделей, а також виконано аналіз нерівноважності деяких процесів, умови виникнення саморегулювання реакції зневугльцювання та виробництва ентропії.

За вихідні прийняті рівняння переносу вуглецю и кисню в металі в безрозмірному вигляді, які виражені через ефективний коефіцієнт дифузії  $D_3$ , з джереловими членами, що описують витрачання кисню на реакцію зневугльцювання

$$\frac{\partial \rho_o}{\partial F_{o_d}} = \frac{\partial^2 \rho_o}{\partial \eta^2} - \frac{k_c H^2 (C_{l_{\text{пов}}} - C_l)}{D_3} \rho_o \rho_c \quad (31)$$

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial F_{o_d}} = \frac{\partial^2 \rho_c}{\partial \eta^2} - \frac{b k_c L_o a_{FeO} H^2}{D_3} \rho_o \rho_c \quad (32)$$

де  $b$  - стехіометричний коефіцієнт,  $k_c$  - ефективна константа швидкості. На межі шлак-метал для кисню прийнята гранична умова третього роду:  $\beta_{\text{ш}} (L_o a_{FeO} - C_l) = D_3 \frac{\partial C_l}{\partial x}$ ; де  $L_o$  - константа розподілу кисню між металом і шлаком,  $a_{FeO}$  - активність FeO у шлаку,  $\rho_o = C_l / L_o a_{FeO}$ ,

$\rho_c = ([C] - [C]_p) / ([C]_{\text{повч}} - [C]_p)$ ,  $\eta = x/H$  - безрозмірна координата,  $\rho_0$  і  $\rho_c$  - безрозмірні концентрації  $[O]$  і  $[C]$ ,  $Fo = D_3 \tau / H^2$  - дифузійне число Фур'є,  $k_c H^2 ([C]_{\text{повч}} - [C]_p) / D_3 = Da_{\text{тоі,с}}$ ,  $b k_c L_0 \alpha_{\text{FeO}} H^2 / D_3 = Da_{\text{іс}}$ , числа Дамкелера для вуглецю та кисню, які є мірою відношення швидкості витрачання або утворення речовини при хімічній реакції до швидкості її переносу. Виведене з (31) рівняння розподілу кисню на окислення домішок може бути записане як рівняння з зосередженими параметрами. Надходження кисню на окислення домішок задане його потоком  $I_{\text{обч}}$ , моль/(кг·с). В зв'язку з тим, що практично в усіх сталеплавильних процесах при вмісті вуглецю вище за 0,2-0,3%, вміст кисню в металі змінюється незначно і потік кисня  $I_0$  витрачається тільки на окислення домішок

(рівняння 33)

$$I_{\text{обч}} = k_c [O] ([C] - [C]_p) \left[ 1 + \frac{k_{\text{Si}} ([S_{11}] - [S_{11}]_p)}{([C] - [C]_p)} + \frac{k_{\text{Mn}} ([Mn] - [Mn]_p)}{([C] - [C]_p)} + \frac{k_{\text{P}} ([P] - [P]_p)}{([C] - [C]_p)} \right],$$

де  $k_{\text{Si}} = k_{\text{Si}}' / k_c$ ;  $k_{\text{Mn}} = k_{\text{Mn}}' / k_c$ ;  $k_{\text{P}} = k_{\text{P}}' / k_c$  - відносні ефективні константи швидкостей (відносні кінетичні коефіцієнти) відповідних реакцій. Число Дамкелера по кисню для вуглецю буде  $Da_{\text{тоі,с}} = k_c H^2 ([C] - [C]_p) / D_3 \rho_c$ , звідкіль безрозмірний потік кисню, що витрачається на окислення домішок дорівнює сумі добутку чисел Дамкелера по кисню для кожної домішки на її безрозмірну концентрацію.

$$I_i / I_{\text{обч}} = Da_{\text{тоі,і}} \rho_i / \sum [Da_{\text{тоі,і}} \rho_i], \quad i \in (C, Si, Mn, P). \quad (34)$$

Для оцінки величин відхилення від рівноваги та експериментального визначення кінетичних коефіцієнтів був підготовлений масив даних по кінетиці окислення домішок, що складається з плавок пудлінгового (1), томасівського (2), основного рудного мартенівського (3), мартенівського переділу високофосфористих чавунів на комбінаті "Азовсталь" (4), киснево-конвертерного типу LD-процесу (5), переділу фосфористих чавунів процесом OLP (6), бесемерівського (7), кислого мартенівського процесів (8). В роботі запропонована методика розробки динамічних моделей сталеплавильних процесів, що достатньо точно описує хід окислення домішок. В основу її покладено рівняння (34). Фактичні та розрахункові відносні потоки кисню, що витрачається на окислення, наприклад Si, для різних сталеплавильних процесів показано на рис. 4.

При відновних процесах відповідну роль має потік вуглецю. В умовах відновлення елементів з рідких оксидних плівок з утворенням рідких металевих плівок рівняння, що описує гетерогенні процеси в металевій фазі для  $i$ -го елемента (E) с концентрацією  $\text{кг/м}^3$

$$\partial E_i / \partial t = \alpha_i r_i - D_i / (\partial^2 E_i / \partial x^2), \quad (35)$$

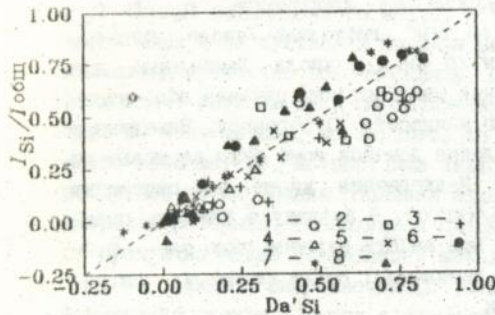


Рис. 4. Залежність безрозмірного потоку кисню на окислення Si від співвідношення відповідних чисел Дамкелера для різних процесів, (1-8) - позначення в тексті)

$$Da_i' = Da_{i,0,i} \rho_i / \sum (Da_{i,0,i} \rho_i),$$

де  $\alpha_i$  - стехіометричний коефіцієнт,  $r_i$  - швидкість утворення  $i$ -го елемента,  $kg/m^3 \cdot s$ ,  $D_i$  - коефіцієнт його дифузії в металевій фазі ( $m^2/s$ ). Рівняння (35) в безрозмірному вигляді

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial Fo_{Di}} = \frac{\alpha_i r_i \delta^2}{D_i E_{ip}} - \frac{\partial^2 \rho}{\rho \eta^2}, \quad (36)$$

де  $\rho = E_i/E_{i,max}$ ,  $\eta = x/\delta$ , де  $E_{i,max}$  - максимальна концентрація елемента,  $E_{ip}$  - рівноважна зі шлаком. Одержано два критерії: число Фур'є дифузійне  $Fo_D = D_i \tau / \delta^2$  та друге число Дамкелера  $Da_2 = \alpha_i r_i \delta^2 / D_i E_{ip}$ , яке є мірою відношення змінення числа молей від хімічної реакції до змінення числа молей від молекулярного переносу. Швидкість утворення  $i$ -го елемента в об'ємі металеві плавки

$$r_i = \alpha_i I_{ci} / \delta \quad \text{або} \quad r_i = \alpha_i k_i X_{(EO),i} K_{pi} / \delta, \quad (37)$$

де  $k_i$  - константа швидкості відновлення  $i$ -того елемента,  $kg/(m^2 \cdot s)$ ,  $k_i = I_{ci} \delta / (X_{(EO),i} K_{pi})$ ,  $I_{ci}$  - потік вуглецю, що витрачається на відновлення  $i$ -го елемента,  $X_{(EO),i}$  - мольна доля оксиду в розплаві,  $K_{pi}$  - константа рівноваги відповідної реакції. При цьому  $Da_{2i} = \alpha_i k_i X_{(EO),i} \delta K_{pi} / D_i E_{ip}$ . При сумісному відновленні Mn та Si з оксидного розплаву на грудках вуглецевого відновника максимальні  $Da$  мають порядок  $10^{-7}$ , що підтверджує лімітування процесу відновлення швидкістю хімічної реакції і дуже мале гальмування дифузійним переносом. Рівняння потоку вуглецю в безрозмірному вигляді

$$\frac{I_c \delta^2}{C_{max} D_c} = \Sigma \frac{\alpha_i k_i K_{pi} X_{(EO),i} \delta^2}{D_c C_{max}} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial \eta^2}, \quad (38)$$

де під знаком  $\Sigma$  - число Дамкелера, тобто безрозмірний потік вуглецю на відновлення дорівнює сумі чисел Дамкелера по вуглецю.

Для стаціонарного процесу змінення градієнту концентрації  $\partial^2 \rho / \partial \eta^2 = 0$  і рівняння (38) прийме вид

$$I_c = \Sigma \alpha_i k_i K_{pi} X_{(EO),i}. \quad (39)$$

Для випадку відновлення, наприклад, Si, Mn і Fe рівняння (39) може

$$I_c = \alpha_1 k_{Mn} K_{Mn} X_{MnO} + \alpha_2 k_{Si} K_{Si} X_{SiO_2} + \alpha_3 k_{Fe} K_{Fe} X_{FeO}, \quad (40)$$

де  $k_{Mn}$ ,  $k_{Si}$ ,  $k_{Fe}$  - відносні константи швидкостей реакцій відновлення,  $кг/(м^2 \cdot с)$ ,  $K_{Mn}$ ,  $K_{Si}$ ,  $K_{Fe}$  - їх константи рівноваги.

Динамика виробництва ентропії для різних варіантів організації процесу зневугльцювання наведена на рис.5. Мінімальне виробництво ентропії має місце при звичайному мартенівському процесі (1), максимальне - для конвертерного (5).

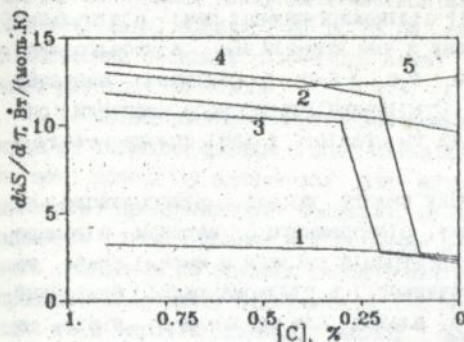


Рис.5. Змінення виробництва ентропії для зневугльцювання в різних сталеплавильних агрегатах.

Зневугльцювання в мартенівських (3) та двухванних печах (4) в період продувки ванни киснем характеризується величинами, близькими до конвертерного процесу, а після припинення продувки (післяпродувочний період) спостерігається різке зниження виробництва ентропії. Інтенсифікація процесу продувкою ванни киснем приводить до збільшення виробництва ентропії тим більшою, чим вища швидкість зневугльцювання. Цей показник, що визначає термодинамічну недосконалість процесу, збільшується при переході від мартенівських печей до печей з продувкою ванни киснем і до кисневого конвертеру, тобто зріст термодинамічної недосконалості процесу зневугльцювання в розглянутих випадках є платою за його інтенсифікацію.

Основною силою, що визначає хід процесу зневугльцювання є різниця хімічних потенціалів кисню в газовій фазі ( $\mu$ ) і кисню, рівноважного з відповідними концентраціями кисню у шлаку ( $\mu_1$ ), металі ( $\mu_2$ ) і вуглецю в металі ( $\mu_3$ ). Змінення умов масопередачі між шлаком та металом спричиняє до перерозподілу величин потенціалів кисню між металом та шлаком.

Саморегулювання в умовах сталеплавильної ванни полягає в тому, що змінення хімічного потенціалу кисню на одній стадії спричиняє до таких його змінень на інших, щоб максимальна їх різниця при даному вмісту вуглецю зоставалась сталою, а сума потоків кисню на окремі ланцюги процесу дорівнювала загальному потоку, що надходить до системи.

Стікання та перемішування рідких плівок металу приводить до порушення рівноваги та виникненню потоків Mn з металу в плівку, Si з відновленої плівки в метал. Виробництво ентропії при відновленні Si вище, ніж Mn і мало залежить від вмісту Si, з збільшенням кінцевої температури ви-

робництво ентропії зменшується. Це виходить з того, що перехід Si в розплав відбувається при більшій різниці хімічних потенціалів, а з збільшенням температури ця різниця зменшується і термічний ККД зростає. Сумарне виробництво ентропії на 1 моль сплаву також з зростанням температури знижується і практично не залежить від середнього вмісту Si в сплаві. Більш корисне використання хімічної енергії при відновленні Si і Mn має місце при більш високих температурах кінця процесу.

#### ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І ЗАКЛЮЧЕННЯ

1. У системі метал-шлак в ванні сілікомарганцевої печі мінімальний кисневий потенціал має  $\text{SiO}_2$ , в зв'язку з чим кремній має відновлювальну здібність по відношенню до  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  і  $\text{FeO}$  і фактично визначає склад металу та шлаку в ванні печі. Стаціонарність процесу виплавки сілікомарганцю визначає нерівноважність та сталість у часі складу металу і шлаку в ванні.

2. Розроблена методика розрахунку складу металу, рівноважного зі шлаком відомого складу і складу шлаку, рівноважного з металом відомого складу. Встановлено, що фактична концентрація вуглеця в металі нижча за рівноважну зі шлаком і вища його розчинності в сілікомарганці. Фактичний вміст марганцю нижчий рівноважного зі шлаком, але близький до нього, а кремнію – вищий рівноважного з шлаком. Фактичний вміст MnO вищий рівноважного з металом і це віддалення від рівноважного вмісту тим більше, чим вища концентрація кремнію в металі. Вміст  $\text{SiO}_2$  нижчий рівноважного з металом і не має тенденції до збільшення з ростом мольної долі  $X_{\text{Si}}$ .

3. Запропоновано метод прогнозування реального складу шлаку, контакуючого з металом відомого складу, по степеням відхилення від рівноваги відповідних реакцій. Показано, що в ванні печі може протікати тільки реакція сілікотермічного відновлення. Встановлені залежності з високою ступенню достовірності дозволили розрахувати реальні нерівноважні коефіцієнти розподілу Mn, Si, Fe, P, Al, S між шлаком та металом.

4. Розроблено статичну модель одержання сілікомарганцю, яка адекватна виробничим умовам по параметру відхилення від рівноваги реакцій відновлення ( $\Delta G/RT$ ). Виконано чисельне моделювання впливу деяких факторів процесу одержання сілікомарганцю на стабілізацію кратності кінцевого шлаку та його основності і одержання оптимальних показників видобування Mn і Si в сплав. Показана можливість оптимізації технологічних показників процесу.

5. Кінетичними дослідженнями взаємодій в системі Mn-Si-O-C визначено, що швидкості сілікатоутворення значно випереджають швидкості відновлення. При відновленні оксидного розплаву вуглецем тигло нестационарний процес відновлення близький до рівноваги. Розраховані степені відновлен-

ня Mn і Si при їх сумісному видобуванні і потоки вуглеця на їх відновлення. Швидкість витрачання вуглеця на відновлення оксидних розплавів є функцією складу шлаку та параметрів рівноважного стану. Одержані залежності використані для розрахунків кінетики відновлення марганецьмістячих оксидних розплавів в широкому діапазоні їх складу.

6. Визначено, що плівкова течія рідких розплавів по грудках шихтових матеріалів здійснюється в ламінарному режимі. При стіканні плівок металу по грудках коксу здійснюється насичення металу вуглецем до активності вуглеця, близької до 1, що не гальмує реакцію вуглецьтермічного відновлення оксидних плівок при наяві плівки металу між плівками оксидного розплаву та коксом.

7. Співставлення повноти завершення різних форм масообміну між рідкими та твердими фазами в зоні плавлення та відновлення твердим вуглецем на межі розподілу шлак-метал для металургійних агрегатів в широкому діапазоні продуктивності показало, що провідну роль в масообміні між твердими та рідкими фазами має стікання рідких плівок металічного та шлакового розплавів по грудках твердої шихти, для яких повнота завершення процесів масообміну в плівках на 1-2 десяткових порядку вища, ніж в краплях та в шаровій взаємодії металу і шлаку.

8. В шахтних печах при заміні координати часу координатою висоти стаціонарний стан по часу для вибраних точок можна розглядати як нестаціонарний стан по висоті. На основі цього розроблена динамічна модель процесів плавлення та відновлення при взаємодії рідких розплавів з грудками твердої шихти, що являє собою систему відповідних диференціальних та інтегральних рівнянь.

9. Теоретично підтверджено, що гетерогенна реакція відновлення оксидного розплаву вуглецем протікає в кінетичному режимі. Порція металевого розплаву, що утворюється в даній точці робочого простору печі по складу близька до рівноважного з оксидним розплавом в тій же точці. Цей метал при стіканні на нижче розташовані горизонти печі, зміщується з порціями металу, рівноважного зі шлаком в інших точках робочого простору печі; утворює нерівноважний метал, вміст в якому Mn вищий рівноважного, а Si - нижчий рівноважного зі шлаком в даній локальній точці. При надходженні ванну печі і наступному охолодженні металу, вміст Si в ванні печі стає вище рівноважного зі шлаком.

10. Результатами моделювання показано, що помітне відновлення оксидів кремнію і марганцю починається ще до кінця повного розплавлення рудно-флюсової частини шихти. Для стаціонарного стану процесу довжина зони коксового шару не змінюється, а її зміна відбувається при нестаціонарному стані, що виникає перед усього при зміні температурного поля печі

1, відповідно, локальної продуктивності, а також при змінненні крупності грудок відновника, складу і витрат шихти та коксу. Довжина коксового шару зростає з ростом температури, продуктивності і розмірів грудок коксу.

11. Математичним моделюванням встановлено, що змінення температурного поля між електродами має параболічний характер. Локальна продуктивність поблизу електродів в 6-20 разів вища, ніж продуктивність по осі міжелектродного простору. При одних і тих же витратах вуглецю на відновлення, вміст кремнію в металі, який одержали при відновленні поблизу електродів, на 1,7-2,8% вищий фактичного (середньоінтегрального) його вмісту в ванні печі, а по осі міжелектродного простору - нижчий на 1-2,7%.

12. Визначаючим критерієм фізико-хімічної подібності є число Дамкелера, що являє міру відношення швидкості витрачання чи утворення речовин при хімічній реакції до швидкості його переносу. Розподіл безрозмірних потоків кисню та вуглецю між елементами пропорційне величиним відповідних чисел Дамкелера.

13. Обробкою бази даних для восьми видів сталеплавильних процесів одержані вираження для відносних кінетичних коефіцієнтів, що входять в рівняння відносних потоків кисню, що витрачається на окислення відповідних домішок. Аналізом природи відносних кінетичних коефіцієнтів встановлено, що вони пов'язані як з кінетичними, так і з термодинамічними параметрами. Диференціальні рівняння змінення витрат кисню та вуглецю при окисленні і відновленні елементів в безрозмірному виді можуть бути використані при побудові динамічних моделей металургійних процесів.

14. В процесі зневугльцювання всі ланцюги процесу далекі від рівноваги та знаходяться в нелінійній області. Суть саморегулювання процесу зневугльцювання полягає в тому, що при змінненні опору одного з ланцюгів процесу відбувається такий перерозподіл потенціалів кисню в середині системи, щоб максимальна їх різниця при даному вмісті вуглецю залишалася сталою, а сума потоків кисню на окремі ланцюги процесу дорівнювала загальному потоку, що надходить до системи.

15. В зв'язку з необоротністю реальних, в тому числі і металургійних, процесів неминучим є виробництво ентропії. Будь-які хімічні процеси здійснюються при різниці хімічних потенціалів і зростання швидкості процесу потребує зростання цієї різниці, а, відповідно, приводить до зростання виробництва ентропії. Зростання виробництва ентропії є неминучою платою за інтенсифікацію процесів. З ростом температури процесу відновлення термічний ККД зростає, а виробництво ентропії знижується.

16. Таким чином, сучасні математичні моделі металургійних процесів повинні бути синтезовані на основі фізико-хімічних даних про процес.

часткових моделей переносу імпульсу, теплоти, речовини з використанням термодинаміки необоротних фізико-хімічних процесів. Такі моделі довго живуть і потребують для своєї настройки мінімальної кількості даних про властивості реагуючих фаз і величинах, що характеризують явища переносу. Аналіз процесів з використанням таких моделей надає можливість оцінити незалежний вплив окремих факторів або їх сукупності на проміжні та кінцеві результати процесу, які часто не можуть бути визначені звичайними методами експериментальних досліджень. При цьому можливо завдання величин цих факторів в межах, недосяжних на практиці. Ці моделі дозволяють не тільки аналізувати існуючі процеси, але можуть і використовуватися при розробці нових, які суттєво відрізняються від діючих процесів, що дозволить дуже зменшити час та витрати на проведення передуючих експериментальних досліджень на лабораторних та дослідно-промислових установках, а також на проектування технологій та агрегатів і основних їх роботи.

#### ОСНОВНИЙ ВМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

1. Фазовые равновесия и некоторые кинетические особенности взаимодействия в системе Si-O-C. // Ростовцев С.Т., Ашин А.К., Анкудинов Р.В., Костелов О.Л., Камкина Л.В. /Изв. АН СССР. Металлы. № 6. 1972. С. 34-41.
2. Камкина Л.В., Ростовцев С.В., Анкудинов Р.В. Исследование кинетики восстановления элементов в шихтах  $MnO - SiO_2 - C$ . //Изв. АН СССР. Металлы. № 1. 1977. С. 26 - 32.
3. Влияние особенностей подготовки шихты на совместное восстановление окислов марганца и кремния. //Ашин А.К., Мураховский В.В., Ростовцев С.Т., Хитрик С.И., Камкина Л.В. и др. /В сб. Металлургия марганца. Москва: ИМет. А.А. Байкова. 1975. С. 14 - 15.
4. Кинетика восстановления элементов в шихтах  $MnO - SiO_2 - C$ . //Камкина Л.В., Ростовцев С.Т., Ашин А.К., и др. /В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. Москва: Наука. 1977. С. 93 - 97.
5. Ашин А.К., Камкина Л.В., Ростовцев С.Т. Некоторые особенности кинетики восстановления в системах  $Fe - Mn - O - C$  и  $Fe - Si - O - C$ . //В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. Москва: Наука. 1977. С. 100 - 103.
6. Ростовцев С.Т., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В. Исследование совместного углетермического восстановления металлов в шихтах  $FeO - SiO_2$  и  $MnO - SiO_2$ . //В сб. Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твердых и жидких системах. Москва: Наука. 1978. С. 94-107.
7. Рогачев И.П., Камкина Л.В., Грищенко С.Г. Влияние основного шлака на кинетику восстановления марганцевых руд Ушкатынского месторождения. /В сб. Физико-химические процессы в электротермии ферросплавов. Москва: Наука. 1981. С. 116 - 119.
8. Металлургические свойства брикетов, изготовленных на основе марганцевых концентратов с различным содержанием кремнезема. //Мазмишвили С.М., Симонгулов З.А., Ломсадзе Г.И., Камкина Л.В. /В сб. Марганец. Добыча, обогащение и переработка. Тбилиси: ГрузНИИТИ. 1981. Вып. 1(73). С. 21 - 26.
9. Восстановимость силикомарганцевых шихт. //Мазмишвили С.М., Симонгулов З.А., Ломсадзе Г.И., Камкина Л.В. /В сб. Повышение эффективности производства и качества металлургической продукции. Тбилиси: ГрузНИИТИ. 1981. С. 76 - 78.

10. Исследование кинетики восстановления закиси марганца из передельного шлака при выплавке низкофосфористого углеродистого ферромарганца. //Таврилов В.А., Кучер А.Г., Камкина Л.В., МIRONENKO П.Ф. /В сб. *Металлургия и коксохимия*. Киев: Техника. 1981. № 74. С. 48 - 51.
11. Кучер А.Г., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В. Особенности восстановления фосфора применительно к получению железомарганцевых сплавов. /В сб. *Физико-химические исследования процессов восстановления окисных систем*. Москва: *Металлургия*. 1983 (МИСИ. Науч. тр. № 149). С. 77-82.
12. Кучер А.Г., Камкина Л.В., Рожков А.Д., Анкудинов Р.В. Кинетические особенности газового восстановления минеральных разностей марганцевых руд. /В сб. *Металлургия и коксохимия*. Киев: Техника. 1984. № 85. С. 35 - 40.
13. Рожков А.Д., Камкина Л.В., Костелов О.Л., Лемберский В.А. Исследование процессов диссоциации и восстановления окисных марганцевых концентратов. /В сб. *Металлургия и коксохимия*. Киев: Техника. 1984. № 85. С. 35 - 40.
14. Кучер А.Г., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., Черезов С.Г. Восстановление силикомарганцевых шихт в присутствии добавок оксидов щелочных металлов. /В сб. *Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции*. Днепропетровск: ДМЕТИ. 1985. С. II.
15. Кучер И.Г., Ткач Г.Д., Камкина Л.В. Сравнительные исследования влияния оксидов щелочноземельных металлов на кинетику совместного восстановления силикомарганцевых шихт. /В сб. *Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции*. Днепропетровск: ДМЕТИ. 1985. С. 12 - 13.
16. Рожков А.Д., Костелов О.Л., Камкина Л.В. Поведение марганцевых концентратов при тепловой обработке в различных газовых фазах. /В сб. *Физико-химические исследования малоточных процессов в электротермии*. Москва: Наука. 1985. С. 195 - 197.
17. Симонгулов З.А., Мчедлидзе Т.Я., Камкина Л.В., Шмелев Ю.С. Влияние способов шихтоподготовки на процесс восстановления марганца и кремния. /В сб. *Марганец. Добыча, обогащение и переработка*. Тбилиси: ГрузНИИТИ. 1986. № 4 (106). С. 21 - 25.
18. Гончаренко В.Д., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В. Технологические особенности выплавки ферросплавов с частичной заменой кокса промышленными отходами растительного происхождения. /В сб. *Механизация и повышение эффективности технологических процессов производства отливок металлургического оборудования*. Днепропетровск: ДМЕТИ. 1986. С. 68 - 69.
19. Гизенко Н.В., Венцковский А.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В. Термогравиметрическое исследование процессов восстановления глиноземкремнеземистой шихты углеродом в присутствии отработанного катализатора. /В сб. *Проблемы металлургического производства*. Киев: Техника. 1989. № 99. С. 74 - 79.
20. Яковлев Ю. Н., Рыдванская Т.В., Камкина Л.В. Математическая модель процесса газовыделения в шихтке. /В сб. *Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий*. Курган: КМИ. 1990. С. 127-128.
21. Яковлев Ю.Н., Л.В.Камкина. Влияние интенсивности подвода кислорода на величину неравновесности реакции обезуглероживания. /В сб. *Физико-химические основы металлургических процессов*. Москва: Черметинформация. 1991. Ч.2. С. 161-162.
22. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Саморегулирование процесса обезуглероживания в мартеновских печах. /В сб. *Моделирование физико-химических систем и процессов в металлургии*. Новокузнецк: СМИ. 1991. С. 118-119. 23. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Саморегулирование реакции обезуглероживания в мартеновских печах. //Иzv. вузов. *Черная металлургия*. 1992. № 4. С. 89 - 91.
24. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В., Рыдванская Т.В., Сигарев Е.Н. Анализ различных динамических моделей процесса обезуглероживания и их ис-

- пользование при исследовании сталеплавильных процессов. //Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 6. С.65-68.
25. Анализ необратимости процессов в сталеплавильных агрегатах как в открытых металлургических системах и разработка динамической прогнозирующей модели процесса обезуглероживания. //Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В., Рыдванская Т.В., Сигарев Е.Н. /Труды первого конгресса сталеплавыльщиков. Москва: АО Черметинформация. 1993. С. 89 - 93.
  26. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Перспективы физико-химического и математического обеспечения систем управления металлургическими процессами. /В сб. Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. Москва: Металлургия. 1994. С. 213-216.
  27. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В., Сигарев Е.Н., Рыдванская Т.В. Динамическая прогнозирующая модель конвертерного процесса, основанная на принципах равновесности металлургических реакций. / Труды второго конгресса сталеплавыльщиков. Москва: АО Черметинформация. 1994. С.118-120.
  28. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Отклонение от равновесия реакций в системе металл-шлак при выплавке силикомарганца. /В материалах международной конференции "Современное состояние и перспективы развития электротермического производства цветных металлов, ферросплавов и других неорганических материалов. Днепропетровск. ГМетАУ. 1994. С.80-81.
  29. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. О некоторых причинах неустойчивого хода сталеплавильных процессов. /В материалах VIII Международной научно-технической конференции "Теория и практика кислородно-конвертерных процессов". Днепропетровск. ГМетАУ 1994. С.125-126.
  30. Гидродинамика жидких капелек металла при движении в слое шлака. // Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н., Анкудинов Р.В., Стомба Я.В. /В тр.Международной научно-технической конференции. " Теория и технология аглодоменного производства". Днепропетровск. ГМетАУ. 1995. С. 8 - 10.
  31. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н., Анкудинов Р.В. Особенности взаимодействия твердых и жидких фаз при восстановительных процессах в шахтных печах. /В тр. Международной научно-технической конференции. "Теория и технология аглодоменного производства". Днепропетровск. ГМетАУ. 1995. С. 13 - 14.
  32. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Формирование газожидкостных пленок при прямом восстановлении оксидов. / В тр. Международной научно-технической конференции. "Теория и технология аглодоменного производства". Днепропетровск. ГМетАУ. 1995. С. 15 - 16.
  33. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н., Стомба Я.В. Гидродинамика течения жидких пленок расплаво по шихтовым материалам. /В тр. Международной научно-технической конференции. " Теория и технология аглодоменного производства". Днепропетровск. ГМетАУ. 1995. С. 16 - 17.
  34. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Физико-химическое подобие конвертерных и других сталеплавильных процессов. //Металлы. № 1. 1995. С. 9 - 13.
  35. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н., Колбин Н.А., Стомба Я.В. Перенос в барботируемом металлическом расплаве при наличии в нем гетерогенной зоны. //Изв. вузов. Черная металлургия. № 2. 1995. С. 8 - 10.
  36. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Исследование газовой выделения в слитке кипящей стали на математической модели. //Металл и литье Украины. № 1. 1995. С.105 - 106.
  37. Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Использование методов термодинамики необратимых процессов для исследования металлургических процессов. //Металл и литье Украины. № 5. 1995. С. 9 - 13.
  38. Камкина Л.В. Формирование конечного состава металла и шлака при получении силикомарганца. //В тр. Международной научно-практической конференции "Теория и практика электротермии ферросплавов". Никополь. ОАО НЭФ. 1996. С. 43 - 45.
  39. Камкина Л.В. Расчет температурных полей в объеме печи и их взаимосвязь с процессами плавления и восстановления при плавке силикомарганца. //В тр. Международной научно-практической конференции "Теория и практика электротермии ферросплавов". Никополь. ОАО НЭФ. 1996. С. 68 - 71.

В роботах, написаних в співавторстві, особитий внесок здобувача полягає:

/1,2,4,5,6,14/ - розробка методики і експериментальні дослідження кінетики сумісного вуглецьтермічного відновлення оксидів марганцю та кремнію з рідких розплавів та їх узагальнення; /3,8,17/ - розробка методики і проведення експериментів по моделюванню впливу способу підготовки шихти на степінь сумісного відновлення кремніємістких шихт та їх узагальнення; /9,15,19/ - проведення експериментальних досліджень, обробка і аналіз одержаних результатів по впливу інтенсифікуючих домішок на кінетику відновлення сілкомарганцевих шихт: /10,11,12,13,16/ - проведення експериментальних досліджень по відновленню оксидів в різних газових середовищах і їх узагальнення; /7,18/ - лабораторні дослідження і аналіз показників технологічного процесу: /21,22,23,25,29/ - проведення обчислювальних експериментів, їх аналіз та узагальнення, вивід нових результатів: /20,24,26,27,36/ - проведення математичного моделювання, аналіз результатів та узагальнення, розробка нових варіантів математичних моделей: /23,34,37/ - розробка математичних моделей, проведення моделювання, узагальнення результатів; /30,31,32,33,38,39/ - вибір методу, проведення розрахунків, узагальнення результатів, їх аналіз та висновки: /35/ - експериментальні дослідження, їх обробка, узагальнення результатів.

Kamkina L. V. A DEVELOPMENT OF PHYSICAL-CHEMICAL AND MATHEMATICAL MODELS OF A REDUCING-OXYDIZING PROCESSES OF FERROUS METALLURGY ON A BASIS OF NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

Thesis for a technical doctor's degree. Speciality 05.16.02 - "ferrous metallurgy". State metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk.

Thesis is devoted to theoretical substantiation and synthesis of adequate physical-chemical and determined mathematical models of metallurgical processes on the basis of a basic reaction nonequilibrium analysis, research of a joint element oxidizing and reduction kinetics, thermodynamics and mass exchange at interaction of solid and liquid phases. A separate carbon fluxes on Si and Mn reduction in non-stationary processes are determined. The analysis of some reaction nonequilibrium at silicomanganese production was performed and nonequilibrium real distribution ratios of elements between slag and metal was determined. A completion fullness of different mass exchange modes between solid and liquid phases was compared. A determined static and dynamic models of silicomanganese production process was synthesised. This models allow to treat analytically an basic factors effects on technological indicators of process. An examination of decarburisation process was performed and condition of self-control arising in this process was shown. A possibility of a physical and chemical similarity application for dynamic model and researching of metallurgical processes was shown in this work.

Камкіна Л.В. Розробка фізико-хімічних та математичних моделей окислювально-відновних процесів чорної металургії на основі нерівноважної термодинаміки.

Дисертація на здобуття вченого ступеню доктора технічних наук по спеціальності 05.16.02 - "Металургія чорних металів", Державна металургійна Академія України, Дніпропетровськ, 1996.

Робота присвячена теоретичному обґрунтуванню та синтезу адекватних фізико-хімічних і детермінованих математичних моделей металургійних процесів на основі аналізу нерівноважності основних реакцій, дослідження кінетики сумісного окислення та відновлення, термодинаміки та масообміну при взаємодії твердих та рідких фаз. Визначені реальні потоки вуглецю на відновлення кремнію та марганцю в нестационарному процесі. Проаналізована нерівноважність окремих реакцій про одержання

сілікомарганцю та визначені нерівноважні реальні коефіцієнти розподілу елементів між шлакот та металом. Співставлена повнота завершення різних видів масообміну між твердими та рідкими фазами. Синтезовані статична та динамічна моделі процесу одержання сілікомарганцю, які дають можливість аналізувати вплив основних факторів процесу на його технологічні показники. Виконано аналіз процесу зневугльцювання, показані умови виникнення його саморегулювання. В роботі показана можливість використання фізико-хімічної подібності для побудови динамічних моделей та дослідження металургійних процесів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: нерівноважна термодинаміка, математичні моделі, масообмін, сілікомарганець, зневугльцювання, фізико-хімічна подібність.

*В. Каша*

**АВТОРЕФЕРАТ**

Відповідальна за випуск **В. К. Цапко**

Підписано до друку 20.05.96. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умови. друк. арк. 1,86.  
Умови. фарб.-вдб. 1,86. Тираж 50. Замовлення N 406. Замовлене.  
ВПОП "Дніпро", 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Сорова, 7.

436586

AB 35.149