

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

УДК 669.27

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПО ПРОЦЕССУ ПЛАВКИ В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

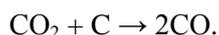
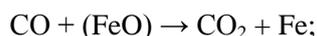
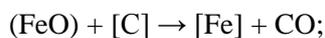
Докт. физ.-мат. наук, проф. ЧИЧКО А. Н., докт. техн. наук, проф. СОБОЛЕВ В. Ф.,
асп. ЧИЧКО А. А., канд. техн. наук МАТОЧКИН В. А.

Белорусский национальный технический университет

Одна из важнейших задач сталеплавильного производства – снижение энергетических потерь на процесс плавления шихтовых материалов. Решение этой задачи может быть достигнуто за счет оптимизации процесса плавки. Известно, что период окислительного рафинирования стали является завершающей стадией процесса ее выплавки в дуговой сталеплавильной печи (ДСП). В этот период протекает ряд физико-химических процессов. Важнейшая химическая реакция – окисление углерода – протекает с выделением значительного объема моно- и диоксида углерода (СО и СО₂) в виде мелких пузырьков и является завершающей стадией окислительного рафинирования стали. Его окончание соответствует снижению концентрации углерода в металле и свидетельствует о завершении плавки, определяя ее продолжительность. Незнание высокотемпературных равновесий не позволяет достоверно определять поведение углерода в сталеплавильных печах и оптимизировать процесс плавки.

Цель данной работы – экспериментальное изучение равновесия между углеродом и кислородом в ДСП в период окислительного рафинирования.

Процесс окисления углерода можно представить следующими уравнениями реакций:



При преимущественном протекании первой реакции в случае достижения равновесного состояния концентрации углерода в металле и закиси железа (FeO) в шлаке связаны между собой через константу равновесия

$$K_A = \frac{P_{CO}}{a_C a_{FeO}}, \quad (1)$$

где a_i – активность веществ; p_{CO} – парциальное давление CO.

Степени протекания первой и второй реакций могут сильно различаться в зависимости от активности углерода и температуры. В связи с тем, что формирование пузырьков CO и CO₂ происходит в непосредственной близости границы раздела «металл – шлак» в равновесных условиях, состав газовой фазы будет определяться равновесием CO₂ + C = 2CO, причем в качестве источника углерода может выступать как металл, так и вводимый для вспенивания шлака науглероживатель.

Парциальное давление CO может быть вычислено исходя из константы равновесия реакции CO₂ + C = 2CO:

$$K_{P_3} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}. \quad (2)$$

Вычисления должны быть проведены для: 1) чистого углерода; 2) 0,03%-го по весу раствора углерода в жидком железе. Первый вариант соответствует случаю контакта образующейся газовой фазы с вводимым науглероживателем, второй – с поверхностью расплавленного металла при минимальном из наблюдавшихся на экспериментальных плавках содержании углерода. Содержание CO в объемных долях (о. д.) по результатам вычисления равновесного состава газовой фазы для интервала температур 800–2100 К представлено на рис. 1.

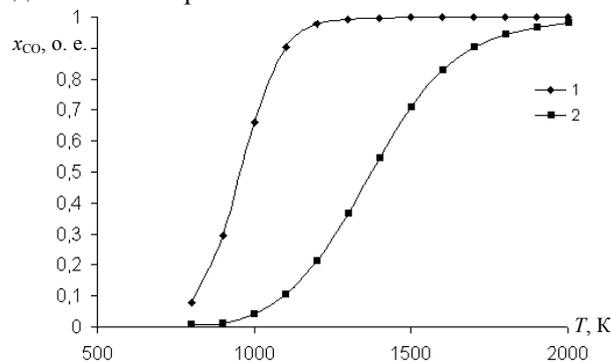


Рис. 1. Содержание CO в газовой фазе, равновесной с графитом (1) и сталью, содержащей 0,03 % углерода, сталью (2) по результатам термодинамического моделирования для интервала температур 800–2100 К

Из представленных данных видно, что даже при самом низком среди результатов экспериментов содержании углерода в стали и температуре 1800 К, типичной для окончания расплавления металла, содержание CO составляет 94,4 % по объему, что позволило в дальнейшем рассчитывать значения парциального давления CO по уравнению константы равновесия (1) и использовать их для нахождения равновесной активности FeO.

В ходе работы было выполнено пять экспериментальных плавки стали в 100-тонной ДСП РУП БМЗ. Одновременно проводилось изучение профилей концентраций углерода в металле и оксида железа в шлаке на заключи-

тельных стадиях (последние 10–15 мин) экспериментальных плавов. Для этого одновременно с помощью стального шеста через рабочее окно печи отбирались пробы металла и шлака из ДСП через каждые 2–4 мин ($t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$).

Время отбора проб металла и шлака отсчитывалось от момента включения печи и фиксировалось с точностью до 5 с. Для получения адекватной картины каждая серия образцов шлака включала 4–5 проб, отобранных по возможности из различных участков прилипшего на стальной шест шлака. В одну пробу включались крупные куски застывшего шлака размером 3–10 см. В зависимости от продолжительности доступного для отбора проб периода плавов на каждую из них приходилось от 3 до 6 проб металла и от 15 до 30 проб шлака в 3–6 сериях. Также во время плавки с помощью термодатчика, совмещенного с зондом «CELOX», измерялась температура металла с интервалом 2–3 мин.

Далее с помощью плазменной спектроскопии проводились анализы отобранных проб шлака на содержание SiO_2 , CaO , FeO , MgO и металла на С. На следующем этапе на основе аппарата теории регулярных растворов [1, 2] выполнялся расчет коэффициентов активности FeO в шлаке в зависимости от его состава и температуры по уравнению (1), адаптированному к условиям экспериментальных плавов.

В работе для характеристики равновесия углерода использовали термины «неравновесная активность» и «равновесная активность». Под неравновесной активностью понимается термодинамическая активность, рассчитанная по экспериментальным данным, которые получены для процессов, протекающих в дуговой печи. Равновесная активность – это активность, рассчитанная по литературным данным, относящимся к равновесным условиям. При этом учитывалось влияние основных компонентов шлака CaO , SiO_2 и MgO

$$RT \ln(\gamma_{\text{FeO}}) = -41840X_{\text{SiO}_2}^2 - 31380X_{\text{CaO}}^2 + 33470X_{\text{MgO}}^2 + \\ + 102510X_{\text{CaO}}X_{\text{MgO}} + 60670X_{\text{CaO}}X_{\text{SiO}_2} + 58570X_{\text{MgO}}X_{\text{SiO}_2}, \quad (3)$$

где $\gamma(\text{FeO})$ – коэффициент активности FeO ; T – температура, К; X_i – мольные доли компонентов шлака.

Таким образом находились значения неравновесной активности FeO в шлаке.

Для определения значений активности FeO , равновесных с текущей концентрацией углерода в металле, проводились термодинамические расчеты окисления углерода с использованием справочных данных [3].

Расчеты выполнялись по усовершенствованному методу Темкина – Шварцмана с учетом температурной зависимости теплоемкостей веществ. Изменение стандартной энергии Гиббса в рамках данного метода вычисляется по формуле

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta dM_3 + \Delta c'M_{-2}), \quad (4)$$

где ΔH_{298}^0 – стандартный тепловой эффект реакции, Дж/моль; T – температура, К; ΔS_{298}^0 – изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К); Δa , Δb , Δc , Δd и

$\Delta c'$ – изменение в ходе реакции коэффициентов, учитывающих зависимость теплоемкости веществ от температуры.

В ходе термодинамических расчетов активность твердых фаз и жидкого железа принималась равной единице. Активность углерода в расплавленном железе в связи с невысокой концентрацией (менее 1 % по массе) принималась равной его мольной доле. Таким образом, равновесная активность FeO представляла собой функцию содержания углерода в металле, а неравновесная – состава и температуры шлака. Известно [4], что в период окислительного рафинирования активность FeO в шлаке значительно превышает равновесные значения, благодаря чему становятся возможным переход кислорода в металл и окисление углерода. Окислительные свойства шлака проявляются тем сильнее, чем больше фактическая активность в нем окиси железа FeO превышает равновесное с металлическим расплавом значение. Их разность по сути и является мерой окислительных свойств шлака. По мере протекания плавки разность равновесных и фактических значений должна уменьшаться.

Полученные профили активностей экспериментальных плавков условно можно разделить на две группы: 1) с плавным сближением неравновесной и равновесной активностей; 2) со ступенчатым сближением неравновесной и равновесной активностей. На рис. 2а, б представлены примеры профилей активностей, относящихся к первой и второй группам.

Основной характеристикой сближения неравновесной и равновесной активностей является разность между ними в зависимости от времени, прошедшего с момента начала плавки. Для большинства плавков эта разность активностей имела ступенчатый характер (рис. 3). Так как данная разность является движущей силой процесса обезуглероживания стали, то из представленных данных можно заключить, что существуют кинетические затруднения, различающиеся для каждой из плавков. Так, для плавков № 3, 5 и 6 (рис. 3) перед началом процесса интенсивного окисления углерода наблюдается предварительное повышение разности активностей. То есть требуется достижение порогового значения движущей силы для преодоления кинетического барьера и начала процесса. По мере протекания процесса разность быстро уменьшается. Указанные факты могут быть объяснены тем, что реакция обезуглероживания идет с выделением газообразных продуктов, которые должны иметь возможность удаления. Для этого необходимо, чтобы произошло зарождение газовой фазы. На практике это возможно только на границах раздела фаз, например «металл – газ». Поэтому кинетические затруднения реакции обезуглероживания вызваны не только массопереносом веществ, но и необходимостью зарождения новой фазы. В случае достижения движущей силой реакции некоего порогового уровня, специфического для каждой отдельно взятой плавки, кинетические затруднения исчезают и начинается протекание реакции с выделением пузырьков газа. При этом значительно возрастает площадь границы раздела «металл – газ», что облегчает зарождение новых порций газовой фазы и дальнейшее протекание реакции обезуглероживания. Выделяющиеся пузырьки интенсифицируют массоперенос в металле и шлаке, что также снижает кинетическое сопротивление протеканию реакции.

Анализ представленных результатов показывает, что можно выделить конечную разность между расчетным и фактическим значениями активности, достижение которой соответствует изменению режима окисления углерода. По результатам экспериментов эта разность активностей составляла примерно 0,004–0,010 и достигалась, как видно из представленных рисунков, к окончанию плавки. Ее достижение соответствует окончанию периода окислительного рафинирования. В этот момент целесообразным является слив металла, так как дальнейшее уменьшение концентрации углерода будет происходить более медленными темпами и чаще всего в нем нет необходимости. Напротив, введение порции науглероживателя в этот момент может привести к заметному увеличению содержания углерода в металле, как это наблюдалось для последней пробы металла плавки № 2.

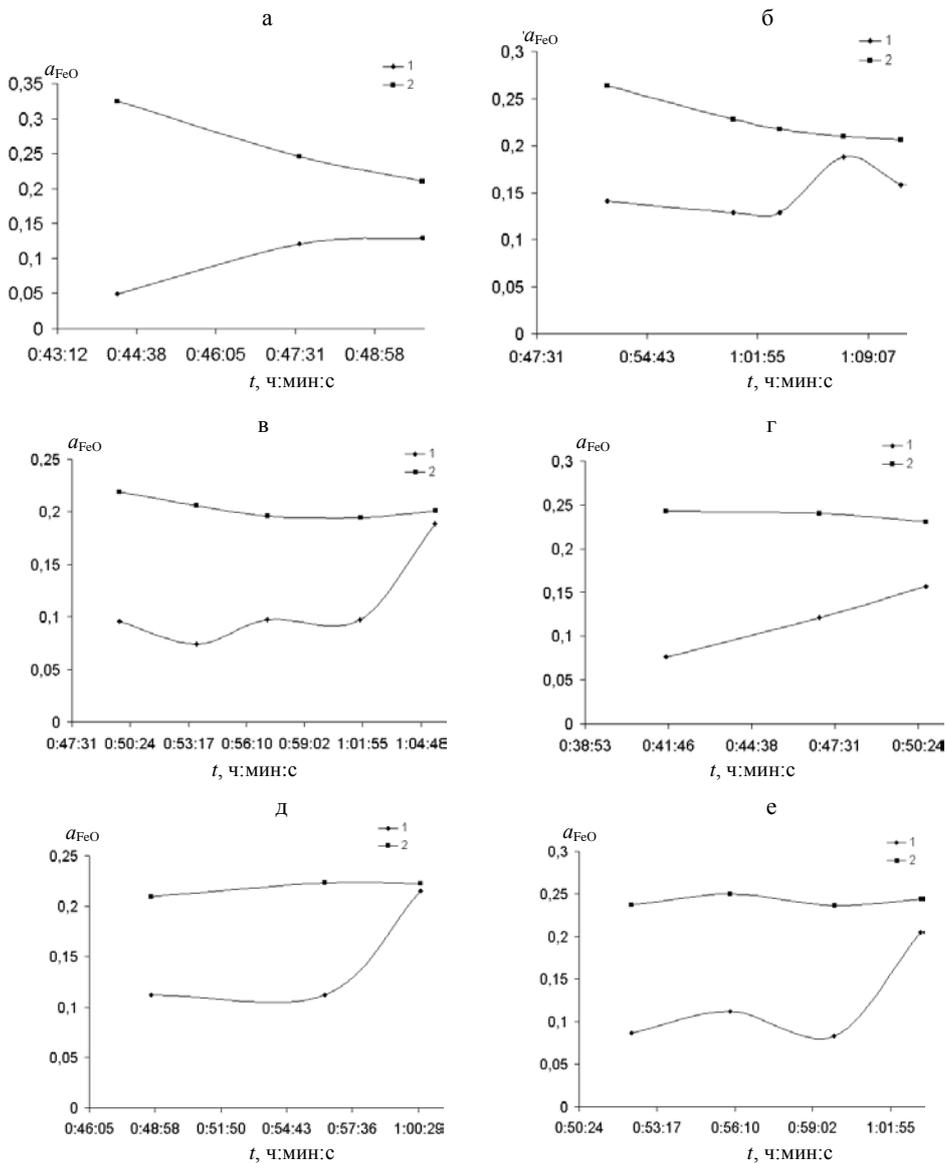


Рис. 2. Значения равновесной с металлом (1) и неравновесной (2) активности FeO в шлаке в зависимости от времени t , прошедшего с момента начала плавки: а – № 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5; е – № 6

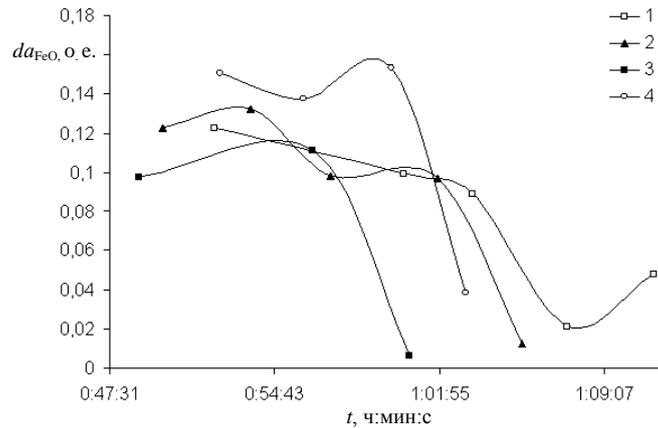
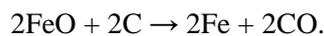
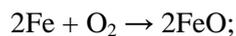


Рис. 3. Ступенчатые зависимости разности неравновесной и равновесной активностей для плавков: 1 – № 2; 2 – 3; 3 – 5; 4 – № 6

Периоды достаточно длительного существования примерно постоянной разницы между равновесной и фактической активностями FeO могут свидетельствовать о незавершившемся шлакообразовании и затруднении процесса обезуглероживания. В качестве возможных причин могут выступать наличие в шлаке нерастворившейся извести, неравномерности его химического состава и вязкости по объему. По окончании данного периода происходит быстрое снижение концентрации углерода в металле примерно в течение 4 мин. Дальнейший ход концентрации углерода прослеживается трудно вследствие окончания плавки, за исключением плавки № 2 (рис. 2б): дальнейшего уменьшения разности между равновесной и неравновесной активностями FeO не происходит.

Установлено, что во время окислительного рафинирования концентрация FeO в шлаке практически не зависит от концентрации C в металле. Это свидетельствует о том, что в качестве окислителя углерода выступает в основном продуваемый через металл кислород, а FeO шлака может являться при этом лишь промежуточным звеном передачи кислорода по реакции:



ВЫВОД

Представленные экспериментальные данные показывают, что время окислительного рафинирования концентрации FeO в шлаке практически не зависит от концентрации C в металле. Это свидетельствует о том, что в качестве окислителя углерода выступает в основном продуваемый через металл кислород, а не FeO шлака. Окисление углерода металла в дуговой печи характеризуется наличием инерционного периода, что может быть связано с существованием кинетических затруднений реакции, например незавершившимся процессом шлакообразования. Представленные результаты могут стать основой для оптимизации времени плавки стали в дуговых печах сталеплавильного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кожеуров, В. А. Термодинамика металлургических шлаков / В. А. Кожеуров. – Свердловск: ГНТИЛ, 1955. – 164 с.
2. Darken, L. S. Thermodynamics of binary metallic solutions / L. S. Darken // Transactions of AIME. – 1967. – № 1. – P. 80–90.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
4. Бигеев, А. М. Металлургия стали / А. М. Бигеев. – Челябинск: Metallurgia, 1988. – 480 с.

Представлена кафедрой
машин и технологии
литейного производства

Поступила 10.02.2006

УДК 66. 047

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ

Докт. техн. наук, проф. ЕСЬМАН Р. И., инж. ШЕВЦОВ В. Ф.

Белорусский национальный технический университет

В настоящее время численные методы и интерактивная графическая техника составляют единое целое в программах систем автоматизации научных исследований и автоматизированного проектирования. В качестве вычислительного средства часто используется метод конечных элементов (МКЭ). Суть МКЭ состоит в замене математической модели исследуемого процесса или объекта системой алгебраических уравнений. Большинство математических моделей содержит систему дифференциальных или интегральных уравнений относительно тех функций от координат и времени, которые являются важнейшими характеристиками исследуемого процесса. При применении МКЭ исследуемый объект условно разбивается на небольшие части (конечные элементы). Каждый элемент включает некоторое количество узловых точек. Целью метода является вычисление искомых функций в этих узлах. Таким образом, МКЭ заменяет анализ сложной модели более простой задачей решения алгебраической системы, которая может содержать достаточно большое число неизвестных. С появлением компьютеров интерес к дискретному представлению объектов существенно возрос. МКЭ в отличие от метода конечных разностей основан на вариационном исчислении. В методе конечных разностей используется разностная аппроксимация производных, входящих в дифференциальные уравнения. При использовании метода конечных элементов, представляющего собой неявное применение метода Рунге (Рунге – Рунге – Галёркина) на отдельных отрезках, физическая задача заменяется кусочно-гладкой моделью. Дифференциальное уравнение, описывающее задачу, и соответст-