

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Рыбенко Инна Анатольевна

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ И РАЗРАБОТКА
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ
ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
д.т.н., профессор Цымбал В.П.

Новокузнецк – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ПОДХОДОВ К ИХ МОДЕЛИРОВАНИЮ И ОПТИМИЗАЦИИ..... | 6 |
| 1.1 Обзор существующих ресурсосберегающих технологий прямого восстановления металлов..... | 17 |
| 1.2 Подходы к моделированию металлургических процессов..... | 27 |
| 1.3 Методы расчета энергетических балансов..... | 29 |
| 1.4 Методы термодинамического моделирования..... | 32 |
| 1.5 Инструментальные системы термодинамического моделирования..... | 39 |
| 1.6 Анализ критериев оптимизации и способов решения оптимизационных задач..... | 45 |
| 1.7 Постановка задачи..... | 52 |
| 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДА И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ..... | 56 |
| 2.1 Разработка этапов метода..... | 56 |
| 2.2 Выделение объекта исследования..... | 60 |
| 2.2.1 Обоснование совокупности параметров процесса и критериев оптимизации..... | 60 |
| 2.2.2 Выделение стадий и подпроцессов..... | 61 |
| 2.3 Определение оптимальных условий восстановления металлов в модельных термодинамических системах..... | 64 |
| 2.3.1 Выбор метода термодинамического моделирования..... | 64 |
| 2.3.2 Разработка методики термодинамического моделирования и формирование показателей, отражающих окислительно-восстановительный потенциал системы..... | 68 |
| 2.3.3 Выбор и обоснование инструментов термодинамического моделирования..... | 70 |

| | | |
|-------------------------------|--|------------|
| 2.4 | Расчеты оптимальных режимов технологий прямого восстановления металлов..... | 75 |
| 2.4.1 | Разработка математических моделей..... | 75 |
| 2.4.2 | Разработка методики моделирования и оптимизации | 84 |
| 2.4.3 | Создание инструментальной системы | 90 |
| 2.5 | Реализация лабораторных и промышленных экспериментов..... | 96 |
| ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2 | | 96 |
| 3 | ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ..... | 98 |
| 3.1 | Исследование процессов формирования газовой фазы | 99 |
| 3.2 | Исследование процессов восстановления железа и марганца..... | 104 |
| 3.2.1 | Моделирование условий и режимов восстановления железа в системе <i>Fe-C-O</i> | 104 |
| 3.2.2 | Моделирование условий и режимов восстановления железа в системе <i>Fe-C-O-H</i> | 118 |
| 3.2.3 | Моделирование условий и режимов восстановления железа и марганца в системе <i>Fe-C-O-Mn</i> | 124 |
| 3.3 | Исследование процесса восстановления титана..... | 135 |
| 3.4 | Исследование процесса восстановления никеля | 141 |
| 3.4.1 | Моделирование условий и режимов восстановления никеля в модельной системе <i>Ni-Fe-C-O</i> | 141 |
| 3.4.2 | Моделирование условий и режимов восстановления никеля коксиком из никелевого концентрата..... | 143 |
| 3.4.3 | Лабораторные исследования процесса восстановления никелевого концентрата | 144 |
| 3.5 | Исследование процесса восстановления ванадия | 148 |
| 3.5.1 | Моделирование условий и режимов восстановления ванадия в системе <i>V-O-Fe-C-Si</i> | 149 |
| 3.5.2 | Моделирование условий и режимов процесса восстановления ванадия из конвертерного ванадиевого шлака | 158 |

| | |
|--|------------|
| 3.5.3 Лабораторные исследования процесса восстановления конвертерного ванадиевого шлака..... | 164 |
| ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3 | 166 |
| 4 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НОВОГО НЕПРЕРЫВНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СЭР | 167 |
| 4.1 Принципы создания процесса СЭР | 167 |
| 4.2 Конструктивные, технологические особенности и сущность нового непрерывного металлургического процесса..... | 171 |
| 4.3 Разработка математической модели | 174 |
| ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 | 184 |
| 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В АГРЕГАТЕ СТРУЙНО-ЭМУЛЬСИОННОГО ТИПА | 185 |
| 5.1 Определение оптимальных режимов технологии получения стали из чугуна и окалины..... | 185 |
| 5.2 Определение оптимальных режимов технологии прямого получения металла из железосодержащих материалов и отходов производства | 188 |
| 5.3 Определение оптимальных режимов технологии получения марганцевых сплавов из бедных карбонатных и оксидных руд | 196 |
| 5.3.1 Описание технологии и конструкции агрегата..... | 196 |
| 5.3.2 Расчеты оптимальных режимов технологии переработки марганцевых руд | 200 |
| 5.4 Разработка оптимальных режимов технологии переработки титано-магнетитовых концентратов | 210 |
| 5.5 Разработка технологии прямого восстановления железа с одновременным получением высококалорийного синтез-газа..... | 221 |
| 5.6 Отладка технологий на опытной установке и проверка адекватности моделей | 228 |
| 5.6.1 Реализация экспериментов на опытной установке..... | 228 |

| | |
|---|------------|
| 5.6.2 Проверка адекватности моделей | 236 |
| ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5 | 242 |
| 6 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 243 |
| 6.1 Электросталеплавильный процесс как объект моделирования.... | 243 |
| 6.2 Разработка математической модели электросталеплавильного процесса..... | 246 |
| 6.3 Определение оптимальных режимов технологии прямого легирования стали в электропечи никелем с использованием никелевого концентрата..... | 252 |
| 6.3.1 Теоретические исследования | 252 |
| 6.3.2 Реализация лабораторных и промышленных экспериментов..... | 257 |
| 6.4 Определение оптимальных режимов внепечной обработки стали ванадием с использованием конвертерного ванадиевого шлака ... | 258 |
| 6.4.1 Теоретические исследования | 258 |
| 6.4.2 Реализация лабораторных и промышленных экспериментов, проверка адекватности моделей | 267 |
| 6.5 Взаимосвязь задач, подходов и полученных результатов | 273 |
| ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6 | 275 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 276 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 276 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А..... | 318 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 319 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В..... | 320 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г..... | 322 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д..... | 323 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Е..... | 327 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Металлургия является одной из ресурсоемких отраслей промышленности. Необходимость снижения энергоемкости и материалоемкости металлургической продукции требует как совершенствования традиционных схем производства чугуна и стали, так и создания новых металлургических процессов и агрегатов, обеспечивающих прямое получение металлов. За последние 10 лет в мире построено и введено в эксплуатацию, а так же находится в стадии проектирования и разработки более 100 установок прямого восстановления. Перспективным в этом направлении является создание струйно-эмульсионных агрегатов, для которых характерны большие поверхности взаимодействия фаз и высокие скорости физико-химических взаимодействий. К таким процессам относится непрерывный металлургический процесс струйно-эмульсионного типа (СЭР), характеризующийся низкими себестоимостью, энергоемкостью и высокой экологичностью, обладающий универсальностью, позволяющей реализовать в одном агрегате различные технологии.

Также одним из перспективных направлений в металлургии является прямое восстановление металлов из оксидных материалов при легировании стали — одним из самых эффективных способов повышения качества металла и придания ему заданных эксплуатационных свойств. Извлечение легирующих элементов из рудных материалов по существующим технологиям связано с большими материальными и энергетическими затратами. Поскольку в современных условиях придается большое значение повышению качества стали и сплавов при снижении себестоимости производимой продукции, возникает необходимость разработки технологий легирования стали с применением более дешевых оксидных материалов, что позволит, в ряде случаев, исключить из процесса дорогостоящую стадию получения ферросплавов и лигатур.

Решение задач по совершенствованию существующих и разработке новых металлургических технологий связано, прежде всего, с исследованиями высоко-

температурных процессов в сложных термодинамических системах с физико-химическими превращениями в равновесных и неравновесных условиях. Поскольку экспериментальные исследования, как правило, являются достаточно дорогими, а зачастую и неосуществимыми, то в этих условиях большое значение приобретает вычислительный эксперимент, который позволяет анализировать состояния и процессы и делать выводы о поведении исследуемых объектов на основании модельных представлений. В связи с этим актуальным является создание методов и инструментальных систем моделирования, позволяющих осуществлять многовариантные расчеты, проводить исследования и решать оптимизационные задачи, что откроет новые возможности для разработки и проектирования прогрессивных металлургических технологий.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом хоздоговорных и госбюджетных НИР ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» в рамках: «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма: «Новые материалы», 2001–2002 гг., подпрограмма: «Производственные технологии», 2001–2004 гг.; двух грантов по направлению «Фундаментальные исследования в области технических наук», раздел «Металлургия», 2001–2004 гг.; научно-исследовательской работы, проводимой по заданию Федерального агентства по образованию, 2004–2006 гг.; госбюджетной НИР: «Математические модели синергетических процессов прямого восстановления металлов в струйно-эмульсионных системах», 2007–2011 гг.; научно-исследовательской работы «Разработка научно-технических основ для создания технологии подготовки и сжигания суспензионного угольного топлива, приготовленного на основе отходов углеобогащения и пилотного образца автоматизированного энергогенерирующего комплекса», 2011–2012 гг.; научно-исследовательской работы «Разработка комплекса моделей и программ глубокого использования энергии исходного топлива на основе агрегата типа СЭР», 2012–2014 гг.

Выполнение работы осуществлялось в рамках научной школы «Математическое моделирование, создание прикладных инструментальных систем и новых

металлургических процессов и агрегатов на принципах самоорганизации», научным руководителем которой является Заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор В.П. Цымбал.

Цель работы

Повышение эффективности существующих и разработка новых ресурсосберегающих металлургических технологий прямого восстановления металлов с использованием метода и инструментальной системы моделирования и оптимизации.

Основные задачи

1. Анализ современных металлургических технологий прямого получения металлов, а также подходов к их математическому моделированию и оптимизации.

2. Разработка методов и средств расчета оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий:

- метода системного решения комплекса взаимосвязанных задач по определению оптимальных технологических режимов процессов прямого восстановления металлов;

- математических моделей для описания взаимосвязи параметров потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате;

- инструментальной системы для осуществления многовариантных расчетов, исследования и оптимизации;

- методики термодинамического моделирования процессов восстановления металлов из оксидов в многокомпонентных системах.

3. Определение оптимальных условий восстановления металлов (*Fe, Mn, Ti, V, Ni*) в модельных термодинамических системах.

4. Разработка оптимальных режимов ресурсосберегающих технологий прямого восстановления железа и марганца в металлургическом агрегате струйно-эмульсионного типа.

5. Расчет и оптимизация технологических режимов процессов прямого легирования металла в дуговых электросталеплавильных печах и внепечной обра-

ботки стали с использованием оксидных материалов.

6. Внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практику производства стали и прямого получения металлов из железосодержащих материалов, в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 22.03.02, 22.04.02 – Metallurgy, 09.03.02, 09.04.02 – Информационные системы и технологии, 09.03.01, 09.04.01 – Информатика и вычислительная техника.

Научная новизна

1. Разработан метод системного решения комплекса взаимосвязанных задач по определению оптимальных условий протекания восстановительных процессов в термодинамических системах и оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий прямого получения металлов в агрегате СЭР и легирования стали с использованием оксидных материалов.

2. Разработана методика термодинамического моделирования для определения оптимальных условий восстановления металлов из оксидных систем, предложены показатели, отражающие окислительно-восстановительный потенциал не только расплава, но и объемлющей системы, в том числе газовой фазы рабочего пространства металлургического агрегата.

3. С использованием термодинамического моделирования получены новые количественные данные и определены:

- оптимальные соотношения компонентов в термодинамических системах $Fe-O-C$, $Fe-O-H-C$, $Fe-Mn-O-C$, обеспечивающие необходимый температурный режим и максимальную степень восстановления металлов;

- оптимальные термодинамические условия и соотношения компонентов в системе $Ti-Fe-C-O-Si-Al$, обеспечивающие полное восстановление железа и перевод высших оксидов титана в низшие без образования карбидов;

- тип, расходы восстановителей и температуры для реализации процессов восстановления никеля и ванадия из оксидов в модельных термодинамических системах.

4. Определены и научно обоснованы оптимальные параметры процессов восстановления никеля из никелевого концентрата и ванадия из конвертерного ванадиевого шлака, обеспечивающие максимальную степень извлечения металлов.

5. Разработан и реализован в инструментальной системе «Инжиниринг-металлургия» комплекс математических моделей, описывающих взаимосвязь параметров потоков и физико-химических процессов в агрегате струйно-эмульсионного типа, представленном как реактор текущего равновесия.

6. Разработаны теоретические основы новых технологий в агрегате струйно-эмульсионного типа: получения металла из чугуна и окалины; прямого восстановления металла из пылевидных железосодержащих материалов; получения марганцевых сплавов; переработки титано-магнетитовых концентратов; прямого восстановления железа с попутным получением высококалорийного синтез-газа.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты диссертации являются основой для разработки новых и совершенствования существующих ресурсосберегающих металлургических технологий, основанных на процессах прямого восстановления металлов.

1. Создана инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия», представляющая взаимосвязанную систему математических моделей, методов оптимизации и баз данных, реализованная в виде комплекса программ применительно к решению широкого круга оптимизационных задач ряда металлургических технологий.

2. Для промышленного внедрения разработаны и апробированы на серии плавов в крупномасштабной опытной установке агрегата струйно-эмульсионного типа оптимальные режимы ресурсосберегающих технологий:

- получения металла из чугуна и окалины с возможностью переработки пылевидных железосодержащих материалов в струе чугуна;
- прямого восстановления металла из пылевидных руд и железосодержащих техногенных материалов без агломерации;

- получения марганцевых сплавов из бедных мелкофракционных карбонатных и оксидных руд;

- переработки титано-магнетитового концентрата с практически полным разделением железосодержащей и титансодержащей составляющих и получением титанистого шлака.

3. Для практического применения разработаны основы новой технологии прямого восстановления металлов с получением синтез-газа (Патент № 2371482 «Способ прямого восстановления металлов с получением синтез-газа и агрегат для его осуществления»).

4. Разработаны и апробированы в промышленных условиях оптимальные режимы ресурсосберегающей технологии прямого легирования стали никелем в дуговых электропечах с использованием никелевого концентрата.

5. Разработаны и внедрены в производство технология и оптимальные режимы внепечной обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком в ковше на выпуске металла и в агрегате «ковш-печь» с использованием коксика и ферросилиция.

Реализация результатов

Результаты исследования и оптимизации вариантов ресурсосберегающих металлургических технологий использованы:

- при разработке и промышленном апробировании технологий прямого получения металла из железосодержащих материалов на опытной установке агрегата струйно-эмульсионного типа, созданной в кислородно-конвертерном цехе № 2 АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЕВРАЗ ЗСМК);

- при разработке и освоении технологий переработки пылевидных марганцевых руд Селезеньского месторождения и получения марганцевых сплавов на ООО УК «Сибирская горно-металлургическая компания» (СГМК);

- при совершенствовании технологий выплавки стали 08(12)X18H10T с использованием никелевого концентрата в дуговой электропечи на ОАО «Сталь НК» и внепечной обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком в электро-

сталеплавильном цехе АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия», зарегистрированная в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (№ 2017617445), использована при разработке новых и совершенствовании существующих металлургических технологий.

Результаты диссертации используется в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 09.03.02, 09.04.02 – Информационные системы и технологии, 09.03.01, 09.04.01 – Информатика и вычислительная техника и 22.03.02, 22.04.02 – Металлургия.

Внедрение результатов работы в производство и учебный процесс подтверждается соответствующими актами и справками о внедрении.

Методология и методы исследований

Методология работы основана на концепции разработки новых и совершенствовании существующих металлургических технологий на базе математического моделирования, решении оптимизационных задач, экспериментальных исследований и промышленных испытаний.

Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках диссертации использовались следующие методы: химического, рентгенофазового и спектрального анализа для определения химического и фазового состава исходных и полученных материалов при экспериментальных исследованиях; термодинамического и математического моделирования; синергетики и неравновесной термодинамики, оптимизации – исследования пространства параметров объекта и сопряженного приведенного градиента.

Достоверность полученных результатов подтверждается совместным использованием современных методов термодинамического анализа, математического моделирования и оптимизации; сходимостью результатов теоретических исследований с результатами лабораторных и промышленных экспериментов; адекватностью математических моделей, проверенной путём сопоставления расчётных данных с результатами лабораторных и промышленных испытаний.

На защиту выносятся:

1. Метод определения оптимальных условий протекания процессов в термодинамических системах и оптимальных режимов металлургических технологий прямого восстановления металлов, особенностью которого является решение комплекса взаимосвязанных оптимизационных задач.
2. Методика термодинамического моделирования и совокупность показателей, характеризующих окислительно-восстановительный потенциал системы.
3. Математические модели, отражающие взаимосвязь параметров входных-выходных потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате, представленном как реактор текущего равновесия.
4. Инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия», представляющая собой комплекс моделей, программ и баз данных для реализации многовариантных расчетов, исследования и решения задач оптимизации при проектировании металлургических технологий.
5. Результаты теоретических исследований и оптимизации процессов восстановления металлов в модельных системах $Fe-O-C$, $Fe-O-H-C$, $Fe-Mn-O-C$, $Ti-Fe-C-O-Si-Al$, $Fe-C-O-Ni$, $Fe-C-O-Si-V$, полученные с использованием методики термодинамического моделирования.
6. Результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования процессов восстановления металлов из оксидных систем: никеля из никелевого концентрата и ванадия из конвертерного ванадиевого шлака, обеспечивающие максимальную степень извлечения металлов.
7. Оптимальные режимы технологий, реализуемых в агрегате струйно-эмульсионного типа: получения стали из чугуна и окалины, прямого получения металла из пылевидных руд и железосодержащих техногенных материалов; получения марганцевых сплавов; переработки титано-магнетитовых концентратов.
8. Технологические основы прямого восстановления железа в агрегате СЭР с получением попутного синтез-газа.

9. Оптимальные технологические режимы процессов легирования стали никелем в дуговой электропечи с использованием никелевого концентрата и внепечной обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком.

Личный вклад автора заключается: в создании метода системного решения комплекса взаимосвязанных задач для определения оптимальных условий протекания восстановительных процессов в термодинамических системах и оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий; разработке методики термодинамического моделирования и комплекса показателей, отражающих окислительно-восстановительный потенциал системы; разработке математических моделей описания взаимосвязи параметров потоков и физико-химических процессов в агрегате струйно-эмульсионного типа; создании комплекса программ и баз данных «Инжиниринг-Металлургия»; определении оптимальных условий реализации процессов восстановления металлов в модельных термодинамических системах и из оксидных систем – никеля из никелевого концентрата и ванадия из конвертерного ванадиевого шлака; определении оптимальных режимов ресурсосберегающих технологий в агрегате СЭР – получения металла из чугуна и окалины, прямого получения железа, переработки марганцевых и титано-магнетитовых концентратов; разработке технологии прямого получения железа в агрегате струйно-эмульсионного типа с попутным получением синтез-газа; определении оптимальных технологических режимов процессов легирования стали никелем в дуговой электропечи с применением никелевого концентрата и внепечной обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.16.02. – Металлургия черных, цветных и редких металлов: п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 5 «Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов», п. 17 «Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов», п. 20 «Математические модели процессов производства черных, цветных и редких металлов».

Апробация работы

Основные результаты работы доложены на 50 конференциях, семинарах, совещаниях и конгрессах, в том числе: Всероссийская научно-практическая конференция «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии» (Новокузнецк, 2001, 2006, 2011); Всероссийская научно-практическая конференция «Системы автоматизации в образовании, науке и производстве» (Новокузнецк, 2001, 2007, 2011, 2017); Международная научно-практическая конференция «Металлургия России на рубеже XXI века» (Новокузнецк, 2005); Международная научно-практическая конференция «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2005); Всероссийская научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, управление, инновации и качество» (Новокузнецк, 2006, 2011, 2013); Международная научно-практическая конференция «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Томск, 2009, 2011); Международная научно-практическая конференция «Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло» (Екатеринбург, 2014); XIII Международный конгресс сталеплавателей (Полевской, 2014); Международная научно-практическая конференция «Современная наука: теоретический и практический взгляд» (Уфа, 2015); Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество» (Новокузнецк, 2015, 2017); 2015 Sustainable industrial processing Summit (Montreal, 2015, 2016); IV Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах» (Новокузнецк, 2016); Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016); Conf. Series: Earth and Environmental Science 45 (2016), IV Международный конгресс сталеплавателей (Электросталь, 2016); Международная XVII конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2017); II Международная научно-практическая конференция «Современные научные достижения металлургической теплотехники и их реализация в промышленности» (Екатеринбург, 2018);

Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии и стратегии развития промышленности» (Екатеринбург, 2018).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 111 печатных работ, в том числе 17 – в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов кандидатских и докторских диссертаций, и 12 – в изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science, а также 4 монографии, 1 патент Российской Федерации и свидетельство о регистрации программы для ЭМВ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложений. Изложена на 327 страницах, содержит 88 рисунков, 59 таблиц, список литературы из 357 наименований, 6 приложений.

1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ПОДХОДОВ К ИХ МОДЕЛИРОВАНИЮ И ОПТИМИЗАЦИИ

1.1 Обзор существующих ресурсосберегающих технологий прямого восстановления металлов

Одной из важнейших проблем, стоящих в настоящее время перед отраслями черной и цветной металлургии, а также и перед другими промышленными сферами, является снижение удельных расходов исходных материалов и энергии на единицу производимой продукции, то есть проблема создания и интенсивного развития энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Основными производителями стали в настоящее время являются предприятия полного цикла, функционирующие на основе аглодоменного процесса [1]. Самой распространенной схемой является восстановление железа из руды с получением чугуна в доменных печах и окисление примесей в сталеплавильных агрегатах – конвертерах и электропечах с последующей внепечной обработкой. Замена классических схем производства чугуна и стали и создание новых металлургических процессов, связанная, прежде всего, с необходимостью снижения энергоемкости и материалоемкости, направлена на разработку технологий прямого получения металла [2].

Активно внедрение процессов прямого восстановления металлов в мире началось в конце 50-х годов, в это время был разработан ряд принципиально новых процессов и агрегатов (реторты, реакторы кипящего слоя) [3]. В монографии Л.Ф. Богданди и Г.Ю. Энгеля [4] изложены теоретические основы восстановления руд и рассмотрены существующие процессы. В дальнейшем наиболее подробное обобщение современного состояния технологий по прямой схеме проведено в работах А.Н. Похвистнева [5], И.Ю. Кожевникова [3], Ю.С. Юсфина [6], В.Ф. Князева [7]. С конца 80-х и начала 90-х годов интерес к процессам прямого получения металла возрос в связи с дефицитом лома и необходимостью решения экологических проблем, в частности переработки пылевидных отходов.

В настоящее время существует большое многообразие схем переработки железосодержащих материалов и отходов, находящихся как на стадии разработки, так и в промышленной эксплуатации. В зависимости от различных признаков классификации можно выделить следующие типы процессов прямого восстановления: одностадийные и многоступенчатые; твердофазные и жидкофазные; струйные и эмульсионные; использующие твердые или газообразные восстановители; осуществляемые по схеме восстановление-плавление и плавление-восстановление; производящие металлизированные продукты в твердом (окатыши, губчатое железо), пластичном (кричное железо) и жидком виде (чугун, полупродукт, сталь) [2 – 9]. На рисунке 1.1 приведена схема классификации процессов прямого восстановления железа.

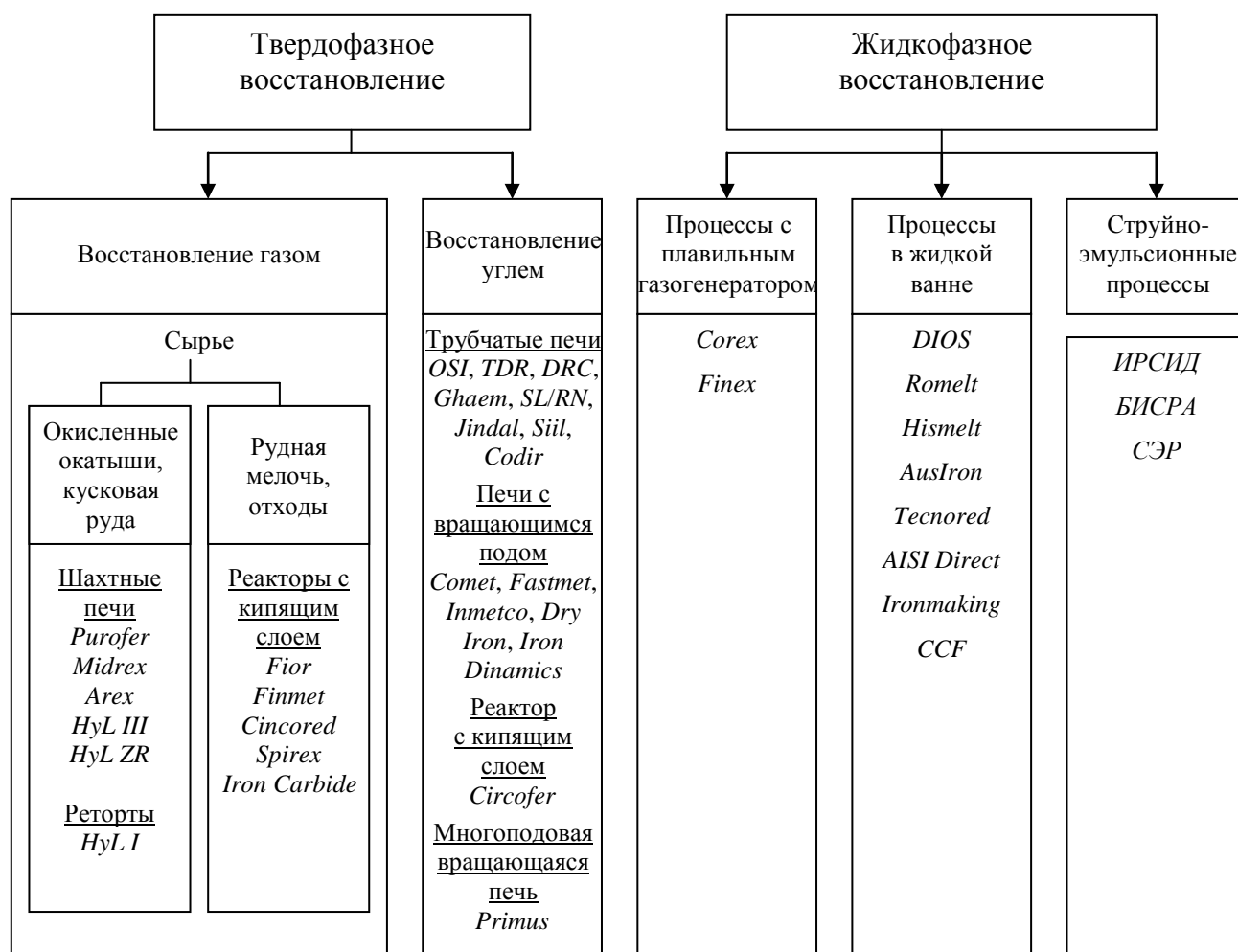


Рисунок 1.1 – Схема классификации процессов прямого восстановления железа

Твердофазные процессы восстановления, представляющие собой первое поколение процессов переработки руд и отходов по прямой схеме, осуществляются при низких температурах от 500 до 1000 ° С с использованием газообразного или твердого восстановителя в агрегатах различных типов [2]. В процессах с применением газообразных восстановителей используется предварительное окомкование шихтовых материалов [2]. В процессах, использующих в качестве восстановителя уголь, необходима магнитная сепарация для отделения губчатого железа [4].

Наибольшее распространение при производстве губчатого железа получило использование продуктов конверсии природного газа. Возможность использования природного газа при восстановлении железа в шахтной печи методом «Пурофер» впервые была продемонстрирована в ФРГ в 1961 году. В 1971 году в США и ФРГ были введены в эксплуатацию первые шахтные печи Мидрекс с годовой мощностью 400 тыс. т [10]. В 2002 году этот процесс использовался в 18 странах мира, где работало 49 агрегатов. С 1983 году на Оскольском электрометаллургическом комбинате (ОЭМК) работают четыре модуля процесса Мидрекс общей производительностью 1,7 млн. т металлизированного сырья в год. На долю этого процесса в мировом производстве приходится около 65 % всего губчатого железа, 16,4 % получают по технологии HyL-III и 9,2 % – HyL-I [1, 11]. Один из самых мощных заводов HiL в Мексике производит продукцию порядка 2,2 – 2,3 млн. т/год.

Ко второму поколению относятся процессы в кипящем слое. С 1976 года в Венесуэле работает процесс Fioг производительностью 400 тыс. т/год губчатого железа, несколько позднее были созданы процессы Finmet и Cincored с установками кипящего слоя производительностью 500 тыс. т/год [11, 12]. К преимуществам процессов восстановления в кипящем слое относятся: использование дисперсных материалов, интенсивное перемешивание твердой фазы, выравнивание температуры и концентрации в слое, высокое значение коэффициентов теплоотдачи [5]. Несмотря на это, процессы в кипящем слое получили меньшее распространение в связи с целым рядом специфических особенностей (слипание частиц,

жесткие требования к гранулометрическому составу, повышенный расход газа и пониженная степень его использования, газодинамические ограничения существования кипящего слоя и др.) [11]. К процессам этого направления относятся также комбинированные технологические схемы [13 – 15], включающие агрегаты различных типов: для нагрева и предварительного восстановления отходов применяются шахтные или вращающиеся печи, реакторы кипящего слоя, конвейерные машины, а для окончательного восстановления, плавления и рафинирования металла – электропечи (сопротивления, индукционные, дуговые, плазменные) и отражательные печи [6].

В последнее время в мировой металлургии также усиленно рекламируется, как альтернатива мини-доменным печам, разработанный фирмой «Kobe Steel, Ltd» процесс ITmk3, предназначенный для получения чугуновых гранул в кольцевой вращающейся печи [16 – 18].

Наибольший интерес для металлургии представляют процессы прямого восстановления в жидкой ванне (ПЖВ) – процессы третьего поколения, важным преимуществом которых является возможность переработки любых железосодержащих материалов и отходов без предварительной обработки. Среди основных процессов ПЖВ следует отметить: Corex (ЮАР) [19, 20], Finex (ЮАР) [21], Romelt (Россия) [22 – 27], AusIron (Австралия) [28], AISI (США) [29 – 31], CCF (Нидерланды) [31, 32], DIOS (Япония) [31, 32], Hismelt (Австралия) [33, 34], TecnoRed (Бразилия) [34].

Все процессы ПЖВ можно разделить на одностадийные, которые реализуют в одном агрегате (Romelt, Hismelt, AusIron, Techored) и комбинированные, где стадии предварительного нагрева, восстановления и плавления разделены и происходят в двух-трех агрегатах, последовательно связанных между собой (Corex, Finex, DIOS, AISI, CCF).

Процесс Corex [19, 20] разработан фирмой Voest-Alpine Industrieanlagenbau в 1979 году. Первая промышленная установка производительностью 300 тыс. тонн чугуна в год пущена в ЮАР в 1988 году. В настоящее время в мире работает одна установка C-1000 производительностью 50 т/ч, шесть установок C-

2000 производительностью от 80 до 125 т/ч и одна установка C-3000 (от 145 до 180 т/ч). Еще одна установка C-3000 находится в процессе строительства. Главными компонентами агрегата являются 20-метровая восстановительная шахта конусообразной формы для прямого восстановления руды газом, получаемым из угля, и 28-метровый плавильный реактор. Кусковая руда, доломит и известняк загружаются в шахту через систему шлюзов. Температура восстановительного газа, содержащего более 70 % CO , на выходе из кольцевого трубопровода, соединенного с шахтой, составляет 820 °С. Подаваемый по центру уголь коксуется в потоке горячего отходящего газа и газифицируется поступающим через сопла кислородом. Горячее губчатое железо загружается в плавильный реактор водоохлаждаемыми шнеками через трубы, где расплавляется в псевдосжиженном слое, а полученный чугун со шлаком стекает в нижнюю зону агрегата. Выпуск продуктов осуществляется каждые 2,5 часа. Основным недостатком технологии Corex является необходимость окускования железорудного сырья, и, как следствие, невозможность переработки пылевидных металлургических отходов.

В настоящее время на базе процесса Corex той же фирмой разработан процесс Finex, который допускает полное использование мелкофракционной руды путем ее вдувания в реакционный аппарат через систему рециркуляции [21]. Первая установка Finex производительностью 600 тыс. т/год сооружена в Пхохане (Южная Корея). Вторая установка Finex производительностью 1,5 млн. т/год, введена в эксплуатацию в 2007 году [21].

Процесс Romelt [22 – 27] был разработан в Московском институте стали и сплавов (Россия) и испытан на полупромышленной установке (Новолипецкий металлургический комбинат) в 1992 году. В 2005 году начато строительство первой промышленной установки в Бирме. В процессе Romelt полностью исключено применение кокса, а используется уголь и железосодержащее сырье, в том числе пыль и шламы металлургического производства без специальной предварительной подготовки. Одностадийное осуществление процесса восстановительной плавки требует дожигания в агрегате выделяющихся восстановительных газов с целью достижения приемлемых расходов угля. Реакционной восстановительной

зоной является барботируемая кислородсодержащим дутьем шлаковая ванна. Проблема стойкости футеровки решена путем использования водоохлаждаемого кессона, на стенках которого образуется шлаковый гарнисаж [22 – 27].

Процесс AusIron [28] разработан компанией Ausmelt Ltd. Процесс испытывался на полупромышленной установке в Австралии с 1996 по 2001 год.

В современных технологиях AISI [29 – 31], DIOS [31, 32], CCF [31, 32] незначительное, не более 30%, твердофазное восстановление (иногда с расплавлением – процесс CCF) железосодержащей шихты выделено в отдельную стадию и производится в специальном агрегате. Окончательное восстановление оксидов железа осуществляется в плавильно-восстановительных реакторах – печах жидкофазного восстановления в шлаковом слое, плавающем на поверхности жидкого чугуна. Восстановление оксидов железа из шлака осуществляется углем и углеродом образующегося чугуна. При этом используется неокискованное, но подготовленное железосодержащее сырье. Процессы Romelt, AusIron, DIOS, CCF имеют общую особенность – высокий шлаковый слой, при этом уголь и железосодержащий материал вводятся в объем вспененного шлака, где и протекает восстановление.

Процесс Hismelt [33], разработанный корпорацией Hismelt, испытывался на полупромышленной установке на металлургическом заводе в Западной Квинане (Австралия) с 1995 по 1999 годы. Там же, в 2006 году пущена первая промышленная установка проектной производительностью 800 тыс. т чугуна в год. Процесс Hismelt основан на растворении угля и восстановлении мелкодисперсных железосодержащих материалов в ванне железного расплава. Сложности процесса заключаются в обеспечении опережающего науглероживания чугуна и стойкости футеровки. Кроме того, в процессе Hismelt используется горячее воздушное дутье, тогда как в других процессах применяется кислород или смесь кислорода с холодным воздухом. Это является, с одной стороны, достоинством, а с другой стороны, недостатком этого процесса, так как в отходящем газе содержится много азота. Еще одним недостатком является сложность и дороговизна системы подго-

товки и подачи в печь высокодисперсных шихтовых материалов, а также необходимость создания жидкой ванны для запуска и перезапуска процесса [34].

Процесс Technored [34], разработанный компанией Technored Ltd, испытывался на полупромышленной установке в Sao Paulo (Бразилия). Там же начато строительство первой промышленной установки производительностью 200 тыс. т чугуна в год. Особенностью процесса является использование безобжиговых самовосстанавливающихся брикетов и отдельная подача шихты: руда – в центр, а уголь – по периферии, использование пылевидных шихтовых материалов не предусмотрено [34].

Сравнительные характеристики процессов жидкофазного восстановления приведены в таблице 1.1. В результате анализа существующих процессов прямого восстановления можно сделать вывод, что среди новых разработок лидирующее положение занимают процессы жидкофазного восстановления, в ряде работ отмечена целесообразность внедрения этих процессов в промышленное производство в широком масштабе и необходимость создания новых ресурсосберегающих технологий по переработке мелкодисперсных материалов и отходов [1, 2, 6, 35]. Одним из самых перспективных направлений разработки таких технологий является создание процессов и агрегатов струйно-эмульсионного типа, в которых образуются большие удельные поверхности контакта фаз и обеспечиваются наилучшие кинетические условия [1, 2, 36 – 42].

Наиболее интересные зарубежные варианты непрерывных процессов струйно-эмульсионного типа представлены в проектах Британской ассоциации исследований в области производства чугуна и стали (БИСРА) и Французского научно-исследовательского института черной металлургии (ИРСИД) [36]. Технологический принцип процесса БИСРА состоит в распылении падающей струи чугуна жесткими кислородными струями с быстрым окислением его примесей. Опытная установка этого варианта работает в Англии. Она располагается непосредственно у желоба доменной печи и включается в работу во время выпуска чугуна. Построено три промышленных агрегата, имеющих производительность до 80 т/ч.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики процессов жидкофазного восстановления железа

| Процесс | Кол-во стадий | Предварительное восстановление | Плавильный агрегат | Топливо, шихта | Дутье | Температура продукта, °С | Энергоемкость продукта, Гдж/т | Примечание |
|-----------|---------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|
| Corex | 3 | Шахтная печь | Плавильный газификатор | Уголь, кокс, окатыши, кусковая руда | Кислород | 1450÷1500 | 29,51 | Заводы расположены в ЮАР, Индии, Корее. Мощность 3 млн. т. На заводе в г. Салданах (ЮАР) функционирует комплекс COREX-MIDREX |
| Finex | 3 | Шахтная печь | Плавильный газификатор | Уголь, мелкая руда | Кислород | 1450÷1500 | - | Пилотная установка введена в эксплуатацию в 1999 г фирмой POSCO. Производительность 150 т/сутки. |
| Ромельт | 1 | - | Реактор со шлаковой ванной | Уголь, руда, железосодержащие отходы | Кислород и холодный воздух | 1400÷1500 | 27,06 | Создана полупромышленная установка, выплавлено более 40000 т. чугуна. Проектируется завод в Бирме. |
| AusIron | 1 | - | Реактор со шлаковой ванной | Уголь, руда | Кислород и холодный воздух | 1350÷1450 | - | Пилотная установка (2 т/час) в Австралии. |
| DIOS | 2 | Кипящий слой | Реактор со шлаковой ванной | Уголь, мелкая руда | Кислород | 1350÷1450 | - | Пилотный завод LJSF фирмы NKK. В настоящее время не работает. |
| AISI | 2 | Кипящий слой | Реактор со шлаковой ванной | Уголь, окатыши, металлические отходы | Кислород | 1350÷1450 | - | Плавильная печь полностью испытана (установка включает шахтную печь). |
| CCF | 2 | Циклон | Печь-газификатор | Уголь, мелкая руда | Кислород | 1350÷1450 | - | Циклонная печь испытана без связи с плавильной печью-газификатором. Печь - газификатор разработана и испытана в США (AISI). Фирма Hoogovens планировала построить завод на 800000 т/год. |
| Hismelt | 2 | - | Реактор со шлаковой ванной | Уголь, мелкая руда | Горячее воздушное дутье | 1400÷1500 | 21,79 | Создана пилотная установка, выплавлено более 22000 т чугуна. Планируется строительство завода в Австралии. |
| Technored | 1 | - | Шахтная печь | Уголь, кокс, мелкая руда | Воздух | 1400÷1500 | - | Создана полупромышленная установка в Бразилии (>2000 т/год). Строится завод в США. |
| СЭР | 1 | - | Струйно-эмульсионный | Пылевидные руды и отходы производства | Кислород | 1600÷1650 | 14÷16 | Пилотная установка производительностью 100 тыс. т/год |

Во Франции на опытном заводе ИРСИД действует крупная лабораторная установка производительностью 10 т/ч, а на заводе в Лотарингии – производительностью 30 т/ч. Процесс ИРСИД осуществляется в агрегате, куда непрерывной струей поступает чугун. Металл продувается кислородом, затем шлак и металл разделяются, происходит доводка стали до заданного состава и раскисление. Результаты опытов и расчеты показали, что в непрерывном агрегате можно получать от 80 до 100 т/ч стали.

Также следует отметить разработанный и прошедший испытание на опытно-промышленной установке новый непрерывный металлургический процесс струйно-эмульсионного типа (СЭР) [2]. Реализация в результате синергетического подхода принципов большого отклонения от термодинамического равновесия, наименьшего принуждения, круговой подчиненности в сочетании с рядом физических эффектов: газодинамическое запираание соединительных каналов при критическом истечении двухфазной среды, диспергация пылевидной шихты встречными струями, создание вынужденного движения и использование работы расширения химических реакций для создания внутреннего транспорта рабочей смеси через все элементы агрегата и теплоутилизирующие устройства позволили получить существенные преимущества перед известными процессами: уменьшение удельного объема агрегата на порядок, капитальных затрат в 2 – 3 раза, энергоемкости в полтора раза [2, 37 – 42]. В агрегате СЭР существует возможность реализации различных вариантов ресурсосберегающих технологий: прямого восстановления железа из конвертерных шламов и омазученной окалины; переработки мокрых пылевидных руд; безотходной переработки титано-магнетитовых руд, получении марганцевых сплавов из бедных марганцевых руд; прямого восстановления железа с одновременным превращением дымовых газов в кондиционный синтез-газ. Также на базе нового процесса имеется возможность создания системы глубокого использования энергии исходного топлива, переработки пылевидных отходов, а также изменения громоздкой структуры традиционной металлургии путем создания мини-заводов полного цикла: руда-сталь [2, 37 – 42].

Однако все разрабатываемые и применяемые в настоящее время бескоксовые процессы прямого восстановления часто не связываются с получением легированных сталей и сплавов, в то время как легирование является эффективным способом повышения качества металла [1]. Такие металлы как ванадий, никель придают стали необходимые эксплуатационные свойства [43].

Ванадий является ценным легирующим элементом и широко используется для легирования при выплавке конструкционной, рессорно-пружинной, инструментальной и других сталей. Образуя нитриды и карбиды, ванадий способствует измельчению зерна, повышая твердость, износостойкость стали, предел текучести и улучшая ударную вязкость [43 – 45]. Микролегирование стали ванадием (от 0,06 до 0,12 %) повышает прочностные характеристики от 20 до 40 %, морозостойкость на 25 %, коррозионную стойкость – в несколько раз, а эксплуатационные свойства в 20 раз [46 – 48].

Никель обладает рядом специфических свойств, что обуславливает его использование в качестве легирующего элемента при производстве высококачественных сталей [46]. Никель не образует в сталях карбидов, способствует образованию и сохранению аустенита и повышает прочность стали. Увеличивая пластичность и вязкость стали, никель снижает температуру порога хладноломкости и уменьшает чувствительность стали к концентраторам напряжений. Перечисленные факторы способствуют повышению сопротивления стали хрупкому разрушению. В качестве примера можно отметить, что введение в сталь 1 % никеля приводит к снижению порога хладноломкости от 60 до 80 °С, а легирование стали от 3 до 4 % никеля обеспечивает ей глубокую прокаливаемость [46 – 50]. Хромоникелевые нержавеющие стали относятся к кислотостойким и антикоррозийным.

Легирование стали вышеперечисленными элементами происходит с использованием ферросплавов и лигатур, производство которых является достаточно затратным и энергоемким, связано со значительными потерями легирующего компонента и сопровождается большим количеством вредных выбросов. Основой легирования стали ванадием является феррованадий, получаемый из пентаоксида ванадия, который производится из конвертерного ванадиевого шлака доменно-

конвертерным способом при переработке титано-магнетитовых рудных материалов [51, 52]. Суммарные потери ванадия при этом составляют от 60 до 70 %, и титан из доменного шлака часто не извлекается. При этом переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов с повышенным содержанием титана в доменных печах затруднена. Переработка никелевых руд производится в шахтных печах, для которых необходимы прочная кусковая руда и кокс с расходом от 20 до 30 % от массы руды.

Поскольку в современных условиях придается большое значение повышению качества стали и сплавов при снижении энергоемкости и материалоемкости производимой продукции и необходимости улучшения экологической обстановки возникает задача разработки ресурсосберегающих технологий легирования стали с использованием оксидных материалов, которые бы позволили, в ряде случаев, исключить из процесса дорогостоящие стадии получения ферросплавов и лигатур.

Таким образом, основными направлениями снижения энергоемкости и материалоемкости производства стали является разработка новых технологий прямого восстановления металлов. Самым перспективным направлением являются технологии прямого восстановления металлов в струйно-эмульсионных агрегатах. Также важной задачей является разработка технологий прямого легирования металла элементами из оксидных материалов. Разработка новых технологий невозможна без проведения теоретических исследований и оптимизации, для чего необходимо создание математических моделей и инструментальных систем, которые позволят повысить эффективность расчетов и определить оптимальные режимы реализации процессов.

1.2 Подходы к моделированию металлургических процессов

Большинство металлургических процессов относятся к сложным системам, для которых характерными являются многомерность, гетерогенность, нестационарность, стохастичность, нелинейность, наличие многочисленных прямых и обратных связей [53 – 56]. Для решения задач по совершенствованию существующих и разработке принципиально новых металлургических технологий необхо-

димо исследование общих механизмов и условий перехода сложных металлургических систем из начального состояния в конечное, что требует использования аппарата математических моделей.

Теоретические аспекты различных металлургических процессов изложены в работах [57 – 73], математическое описание рассмотрено в работах [6, 53, 54, 56, 74 – 88].

Моделирование, представляющее собой один из основных методов познания, является формой отражения действительности и заключается в воспроизведении тех или иных свойств реальных объектов, предметов и явлений с помощью других объектов, процессов, явлений или с помощью абстрактного описания. Модель – некий новый объект, который отражает существенные особенности изучаемого объекта, явления или процесса [56, 89 – 93].

При математическом моделировании металлургических процессов можно выделить три основных подхода [56, 89 – 93]:

- детерминированный подход, базирующийся на вскрытии внутренних механизмов и закономерностей процесса с использованием балансовых, кинетических и термодинамических уравнений;
- стохастический или вероятностно-статистический подход, основанный на использовании экспериментальных данных;
- комплексный подход, включающий оба подхода и использующий аналитические и опытные данные.

При расчетах существующих металлургических процессов большое значение имеют все три подхода [56]. В настоящее время степень изученности классических металлургических процессов достаточна для составления физико-химических моделей, при этом существует возможность дополнения теоретических уравнений эмпирическими зависимостями, согласующихся с опытом работы конкретного агрегата и цеха [56]. При разработке новых металлургических процессов целесообразным является применение первого подхода, так как экспериментальные данные могут быть получены лишь после создания конструкций и экспериментально-опытных реализаций [56].

С использованием законов термодинамики можно решать две важные для металлургии группы задач. Первая связана с составлением энергетических балансов, вторая – с определением характеристик равновесного состояния [56]. Обе эти задачи основаны на фундаментальных законах – первом и втором началах термодинамики [56]. На основании термодинамических расчетов при различной степени отклонения системы от равновесия и выполнении законов сохранения массы и энергии можно оценить поведение компонентов на различных стадиях сталеплавильного процесса, и, следовательно, предсказать оптимальные условия для получения продукта необходимого качества, определить наиболее экономичный способ ведения процесса [56].

1.3 Методы расчета энергетических балансов

Методы расчетов энергетических балансов металлургических процессов, основанные на первом законе термодинамики, рассмотрены в ряде работ [6, 78 – 88]. Наиболее полное обобщение они нашли в монографиях Г.Н. Ойкса [78], А.М. Бигеева [79 – 82] и А.Н. Рамма [83, 84].

В работах А.М. Бигеева [79, 80 – 82] приведены расчеты кислородно-конвертерного, мартеновского и непрерывного металлургических процессов, основанные на уравнениях балансов тепла, кислорода, железа и основности шлака. Коэффициенты моделей настроены по экспериментальным данным для конкретных процессов. Методика позволяет решить задачу управления тепловыми процессами и химическим составом металла, шлака и газовой фазы и заключается в последовательном уточнении управляющих воздействий в результате корректирующих расчетов [79, 80 – 82].

В расчетах доменного процесса широко используются материальный баланс железа, баланс основности шлака и тепловой баланс. Первым эти уравнения использовал Г. Рокур для определения содержания углерода в районе фурменной зоны при различных условиях плавки [83]. Эренверт, а затем К. Брискер значительно усовершенствовали этот метод, используя тепловое уравнение непосредственно для определения расхода кокса [83]. Однако система уравнений получа-

лась слишком громоздкой, что затрудняло расчеты и использование ее на практике. Профессор А.Н. Рамм предложил новую более простую форму уравнений теплового баланса доменной плавки, в которой впервые были использованы введенные им понятия о тепловых эквивалентах компонентов шихты и теплоотдаче углерода в печи, также была усовершенствована форма уравнений материального баланса и баланса основности шлака [84].

Модифицированная методика А.Н. Рамма, используемая для расчетов состава шихты процессов жидкофазного восстановления в печах Romelt и Corex, рассмотрена в работах [85 – 87]. При сохранении неизменными общих принципов расчета и таких фундаментальных понятий, как тепловой эквивалент компонента шихты, теплоотдача углерода, полезный расход тепла и т. д., в методику внесен ряд дополнений: возможность расчета расхода угля вместо кокса; учет теплоты выделения летучих компонентов шихты; введение дополнительных данных, отражающих особенности работы печей Romelt и Corex по сравнению с доменной печью [85 – 87].

Балансовые математические модели подовых сталеплавильных процессов представлены в работе [88]. Они используются для расчета основных технологических параметров для шихтовки плавки и определения основных управляющих воздействий по ходу процесса. Ряд методик и конкретных результатов расчета применительно к новым металлургическим процессам приведен в работе [6].

Таким образом, известно несколько методик моделирования существующих металлургических процессов, включающих различные подходы, однако все они предполагают последовательно уточняемый расчет, что не может обеспечить решение прямой и обратной задачи и осуществление многовариантных расчетов. Это ограничивает применение этих методик при разработке новых металлургических технологий, когда есть необходимость в вариативных расчетах управляющих воздействий и решении оптимизационных задач при отсутствии экспериментальных данных.

Следует отметить большой вклад основанной В.И. Китаевым уральской научной школы металлургов-теплотехников в область развития теории и матема-

тического моделирования теплофизических процессов, обеспечивший возможность совершенствования ряда металлургических технологий [94].

В области развития теории и математического моделирования теплофизических процессов разработаны и реализованы с использованием современных технологий, программных средств и численных методов решения задач тепло-массопереноса математические модели с учётом особенностей дутьевого, газодинамического, шлакового режимов, механики движения материалов для широкого спектра металлургических процессов [95].

Создан комплекс математических моделей процесса обжига рудугольных окатышей на конвейерной машине, который позволяет исследовать процессы окислительного обжига окатышей с использованием газогорелочных устройств для сжигания газа в слое [96].

На кафедре «Теплофизика и информатика в металлургии» УрФУ разработаны модели и программное обеспечение для решения комплекса задач в области доменного производства, внедряемое в промышленную эксплуатацию на ОАО «ММК». Принятая в опытно-промышленную эксплуатацию модельная система поддержки принятия решений (модель доменного процесса УрФУ–ММК) диагностики работы и прогнозирования технологических ситуаций доменных печей ОАО «ММК» включает в себя следующие блоки: расчёт материальных и тепловых балансов; моделирование теплового, шлакового и газодинамического режимов работы доменных печей, выбор состава доменной шихты, расчет зоны вязкопластичного состояния железорудных материалов и прогнозирования технологических ситуаций. Система обладает широкими возможностями для анализа технологии доменной плавки. Комплекс математических и программных модулей интегрирован в информационную систему металлургического предприятия [97 – 99].

На базе математической модели динамики теплового состояния доменной печи, дополненной моделями действующих возмущений, разработана и внедрена на ПАО «НЛМК» компьютерная тренинговая система обучения технологического персонала доменных печей. Положенная в основу тренажера модель, учитывает

развитие основных физико-химических процессов, определяющих тепловое состояние доменной печи: закономерности формирования столба шихтовых материалов, восстановления оксидов железа, образования чугуна и шлака, теплообмена между встречными потоками шихты и газов, движения шихтовых материалов и газов, горения топлива на фурмах и восстановления примесных элементов [100, 101].

Следует также отметить интересные работы авторского коллектива под руководством Э.Э. Меркера (г. Старый Оскол) по математическому моделированию и исследованию процессов влияния газовой фазы, формы и положения электродов, динамики разложения окатышей на процессы нагрева и обезуглероживания [102 – 104], а также по исследованию и управлению шлаковым режимом в дуговой сталеплавильной печи [105 – 107].

1.4 Методы термодинамического моделирования

К более полным, по сравнению с балансовыми моделями, следует отнести термодинамические модели, построенные в соответствии со вторым законом термодинамики [108 – 123]. Расчет термодинамического состояния произвольных многокомпонентных систем заключается в определении всех параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава системы [53]. Эти модели дают возможность получения и использования равновесных соотношений между выходными параметрами процесса – температурой и составом металла, шлака и газовой фазы.

Одним из подходов к построению таких моделей является полный термодинамический анализ, позволяющий решать три взаимосвязанные задачи: нахождение термодинамических свойств отдельных компонентов системы по известному составу и значениям термодинамических функций; определение равновесного состава системы по свойствам составляющих ее компонентов; оценка фактического текущего неравновесного стационарного состояния системы и степени ее отклонения от равновесия [115, 117, 120 – 123].

Методика термодинамического анализа равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных систем известна давно. Важный вклад в создании замкнутой системы уравнений этой теории внесли работы Гиббса [110]. Однако из-за сложности решения больших систем нелинейных алгебраических уравнений вручную эта методика долгое время практически не использовалась, а термодинамика процесса оценивалась по отдельным реакциям, что приводило к существенным ошибкам, особенно для сложных процессов, когда число компонентов системы достигает нескольких десятков [124 – 126]. Только с появлением ЭВМ методики расчета сложных термодинамических систем начали использоваться достаточно широко [55, 115, 120, 122].

Объектом термодинамического анализа является термодинамическая система – условно выделенная материальная область, взаимодействие которой с окружающей средой сводится к обмену веществом и энергией [55, 121]. Термодинамическое равновесие – это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, при этом в каждой точке устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца) [55].

С точки зрения взаимодействия с окружающей средой, выделяют изолированные, закрытые и открытые системы [127 – 129]. В изолированной системе нет обмена с окружающей средой веществом и энергией [127]. Замкнутая система отличается постоянством общей массы, нет обмена с окружающей средой веществом, но возможен обмен энергией [128]. В открытых системах, которыми являются реальные технологические объекты, происходит обмен с окружающей средой, как веществом, так и энергией [129]. В зависимости от типа систем существует четыре подхода к расчету равновесного состояния многокомпонентной гетерогенной системы, принципиальные особенности которых показаны на рисунке 1.2 [130].

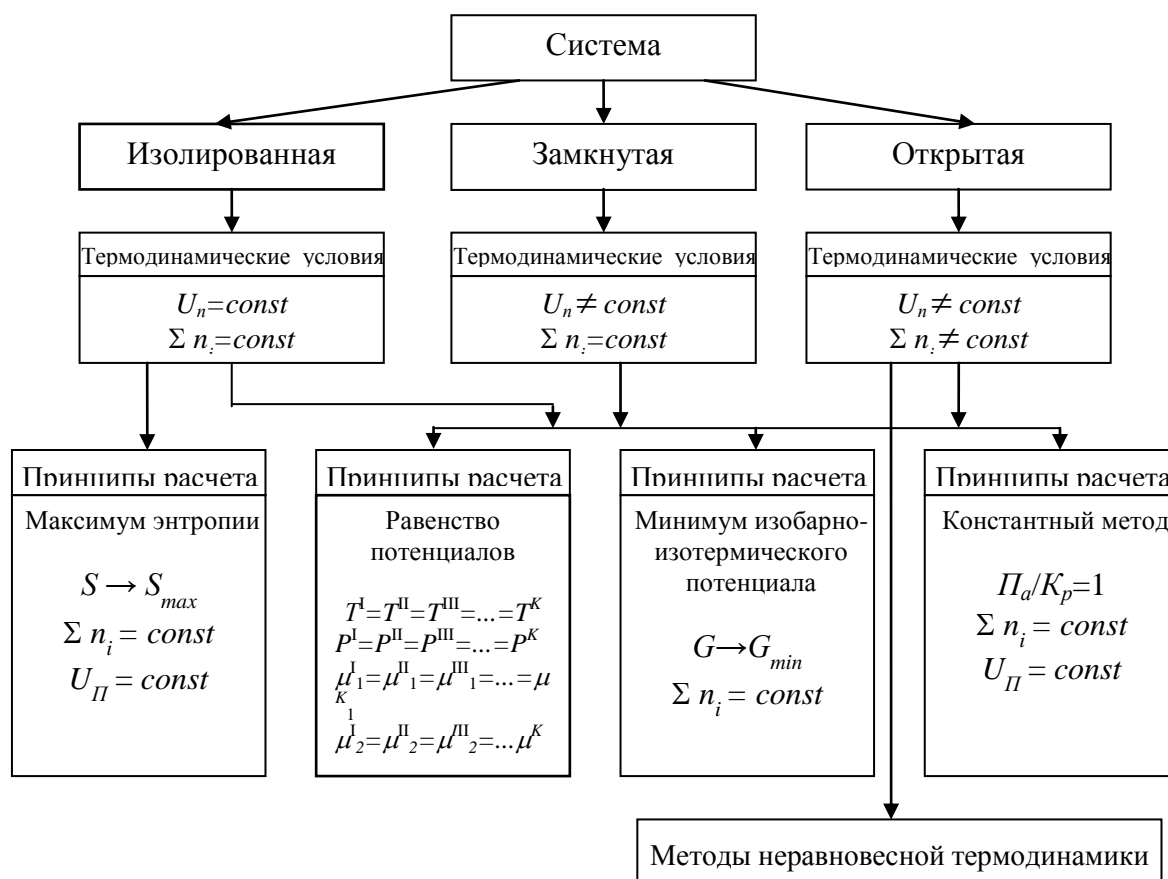


Рисунок 1.2 – Существующие подходы к расчетам термодинамического равновесия сложной многокомпонентной гетерогенной системы

При расчете замкнутых систем используются методы, основанные на законе действующих масс [108, 117, 125, 126] или использующие нахождение минимума изобарно-изотермического потенциала системы. Для них также применим метод равенства химических потенциалов [117 – 119]. При расчете изолированной системы основополагающим является принцип максимума энтропии [120 – 123]. Расчет открытых систем предполагает использование методов как равновесной, так и неравновесной термодинамики [114, 131, 132]. Исторически первыми были разработаны методы, основанные на законе действующих масс независимых реакций в системе [130]. Подробный обзор этих методов приведен в работе [133]. Долгое время большое внимание уделялось анализу отдельных металлургических реакций [133]. Расчет системы в целом стал возможен в результате развития вычислительной техники, однако данная процедура применялась лишь при описаниях газовой системы или механических смесей отдельных фаз, представляющих собой чистое вещество [117 – 119]. Сущность константного метода заключается в

решении системы уравнений для закона действующих масс, число которых соответствует числу независимых реакций, дополненной уравнениями материального баланса для каждого элемента и уравнениями нормировки [108, 117, 125, 126]. Данная методика учитывает химические превращения в системе и может применяться для расчетов любых типов процессов, протекающих при постоянном давлении и температуре или при постоянном давлении и неизменной полной энергии системы, и различных типов систем – закрытых, открытых и изолированных [108, 117, 125, 126]. Согласно [122] константный метод имеет следующие недостатки: необходимость выбора независимых реакций при составлении системы уравнений, отсутствие достоверных данных по константам равновесия для многих реакций и ошибки в величинах $K_p(T)$ для известных реакций; отсутствие универсальных теорий строения конденсированных фаз; необходимость наличия качественной предварительной оценки равновесного состояния.

Альтернативными константному методу являются методы, основанные на вариационных принципах термодинамики, сущность которых заключается в нахождении экстремума термодинамического потенциала системы: минимума изобарно-изотермического потенциала или максимума энтропии.

Метод минимизации изобарно-изотермического потенциала системы для определения равновесного состава замкнутой системы и свойств газовых смесей впервые предложили в 1958 г. Б.В. Вайт, С.М. Джонсон и Г.Б. Дантциг [134]. Ф.П. Бойнтон использовал этот метод для гетерогенных систем [135]. Различные варианты метода предложены Г. Эриксоном [136] и В. Смитом [137].

Принцип минимума изобарно-изотермического потенциала сформулирован следующим образом [54]:

$$G \rightarrow G_{min} \quad (1.1)$$

при соблюдении условий нормировки для растворов, выполнении закона сохранения вещества и закона Дальтона для газовой фазы. Изобарно-изотермический потенциал определяется как функция состава [54]:

$$G = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{Nk} n_{ik} \mu_{ik} \rightarrow min, \quad (1.2)$$

где K – число фаз системы;

N_k – число компонентов в k -ой фазе;

n_{ik} – количество вещества i -го компонента в k -ой фазе, моль;

μ_{ik} – химический потенциал i -го компонента в k -ой фазе, кДж/моль.

Модификацией метода, базирующегося на поиске минимума изобарно-изотермического потенциала для закрытых систем, является метод, основанный на равенстве химических потенциалов веществ во всех фазах при установлении равновесия [110, 117 – 119]. Необходимые и достаточные условия равновесия фаз сформулированы следующим образом [110, 117 – 119]:

$$\begin{aligned} T^{\text{I}} &= T^{\text{II}} = T^{\text{III}} = \dots = T^K \\ P^{\text{I}} &= P^{\text{II}} = P^{\text{III}} = \dots = P^K \\ \mu^{\text{I}}_1 &= \mu^{\text{II}}_1 = \mu^{\text{III}}_1 = \dots = \mu^K_1 \\ \mu^{\text{I}}_2 &= \mu^{\text{II}}_2 = \mu^{\text{III}}_2 = \dots = \mu^K_2 \\ &\vdots \\ \mu^{\text{I}}_m &= \mu^{\text{II}}_m = \mu^{\text{III}}_m = \dots = \mu^K_m, \end{aligned} \tag{1.3}$$

где K – количество фаз в системе;

m – количество компонентов в системе;

T – температура, К;

P – давление, МПа;

μ_i^k – химический потенциал i -го вещества в k -ой фазе, кДж/моль.

При реализации данного метода возникает необходимость выбора стандартного состояния для всех фаз, которое должно быть одинаковым, предполагается, что все компоненты присутствуют во всех фазах [110, 117 – 119].

Другим методом поиска экстремума термодинамического потенциала системы является метод принципа максимума энтропии. Условие равновесия на основе принципа максимума энтропии впервые было предложено Д. Гиббсом [110], затем дальнейшее развитие получило в работах [55, 115, 120 – 123].

Основным условием применимости этого метода является изолированность термодинамической системы. На практике условие изолированности означает, что процессы установления равновесия протекают гораздо быстрее, чем происходят

изменения на границах системы (т.е. изменения внешних по отношению к системе условий) и осуществляется обмен системы с окружением веществом и энергией [55]. Принцип максимума энтропии для изолированной системы в равновесном состоянии может быть сформулирован следующим образом [122]:

$$S \rightarrow S_{\max} \text{ при } \sum n_i = \text{const}, U_{\Pi} = \text{const}, V = \text{const}, \quad (1.4)$$

где U_{Π} – полная энергия системы, кДж;

V – объем, м³;

S – энтропия, кДж/моль·К;

n_i – количество вещества i -го компонента, моль.

Изолированность системы от окружающей среды выражается в форме законов сохранения массы и энергии. При определении параметров равновесного состояния находятся значения всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов, при которых величина энтропии достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются ограничения, отражающие условия существования системы [123].

Принцип максимума энтропии применим также в большинстве случаев в системах, где реализуется неполное равновесие [55]. При неполном равновесии возможны три варианта:

- равновесие достигается в какой-либо части (или частях) относительно большой по размерам системы – локальное равновесие;
- неполное равновесие достигается вследствие разности скоростей релаксационных процессов, протекающих в системе – частичное равновесие;
- имеют место как локальное, так и частичное равновесие.

Для того чтобы исследовать методами равновесной термодинамики неравновесный процесс, протекающий в некоторой протяженной области, эту область разбивают на достаточно мелкие части (термодинамические системы), в каждой из которых достигается состояние равновесия, и производят расчет состава и свойств для каждой из них [55]. На основании полученных результатов определяются характеристики процесса. Если в системе существует частичное равновесие, то при проведении расчета состава следует учитывать ограничения, обуслов-

ленные кинетическими факторами. Для этой цели можно исключить из рассмотрения часть веществ или зафиксировать их концентрации, если известно, что химические реакции с их участием не успевают пройти. В этом случае часть реакций замораживается [55, 115, 120 – 123].

Основными достоинствами методики, основанной на принципе максимума энтропии, является возможность расчета высокотемпературного равновесного состояния любой сложной многомерной гетерогенной системы на основании одних фундаментальных законов термодинамики независимо от условий и способов достижения равновесия при минимуме информации о системе [122].

Применимость метода обоснована в расчетах металлургических процессов, где скорость химических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т. е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается химическое равновесие. Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия можно считать обоснованным, если процессы протекают при достаточно высокой температурах, более 1500 К, или время, имеющееся для установления равновесия, достаточно велико [55].

Поэтому метод принципа максимума энтропии может быть использован, в том числе, при моделировании нового непрерывного металлургического процесса в струйно-эмульсионном агрегате (СЭР), который будет подробно рассмотрен в главах 4, 5. Этот вывод вытекает из особенностей процесса СЭР, для которого характерны: высокие скорости тепло-массообменных процессов; наличие дисперсных систем с большими межфазными поверхностями; приближенность входных-выходных потоков в стационарном режиме к равновесному состоянию [2].

Также этот метод применим и при расчетах процессов легирования стали (глава 6), которые осуществляются при высоких температурах и имеют достаточную выдержку в агрегате для завершения всех реакций и достижения равновесного состояния. При анализе термодинамической возможности протекания отдельных химических реакций целесообразно использовать методику, основанную на константном методе.

1.5 Инструментальные системы термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование металлургических процессов возможно только при использовании современных инструментальных систем. Первоначально интенсивное развитие методов термодинамического моделирования было связано с необходимостью создания ракетных двигателей, затем эти методы стали применяться достаточно широко в металлургии [55]. Поскольку традиционный физико-химический подход, связанный с анализом отдельных реакций металлургических процессов, является ненадежным и зачастую приводит к ошибкам, использование методов термодинамического моделирования оказалось востребованным для исследования металлургических процессов [55].

Первую программу, предназначенную для проведения массовых расчетов равновесного состава и снабженную базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ, создали F.J. Zeleznik, S. Gordon и B.J. McBride [138, 139]. Позже аналогичная программа была разработана В.Е. Алемасовым, А.П. Тишиным, А.Ф. Дрегаллиным, В.А. Худяковым в России [133]. Один из вариантов предложен А.Л. Сурисом [117]. И.Б. Рождественский и Н.Н. Олевинский предложили алгоритм и программу расчета равновесного состава системы из двух фаз: газообразной и конденсированной (идеального раствора всех конденсированных веществ) [140]. Известное распространение получили программы расчета равновесного состояния, описанные в [141 – 144], а также, приведенные в обзоре [145]. За рубежом в прошлом веке наибольшую известность получили программы, базирующиеся на вариационных принципах термодинамики, сведения о которых приведены в работе [145]. Из них следует отметить программы Г. Эриксона и их различные варианты [145]. Программа SOLGAS позволяла учитывать при выполнении расчетов до 10 элементов и 99 веществ – компонентов системы, из числа которых до 25 компонентов могут быть конденсированными [136]. Программа SOLGASMIX использовалась при расчетах равновесных составов в системах, содержащих одну газообразную фазу, конденсированные растворы и конденсированные фазы постоянной и переменной стехиометрии [146]. В программе

SOLGASMIX-REACTOR реализованы расчеты для количественного равновесного описания неизотермического проточного реактора, в котором можно регулировать ввод энергии или задавать уровень температур [147]. Для исследования CVD-процесса К.Ф. Спик предложил программу SOLGASMIX-PV [148] и её модификацию, позволяющую учитывать влияние парциальных давлений газообразных продуктов реакции на состав и выход конденсированных осадков [149]. В Австралии А.Г. Тарнбаллом была разработана программа CHEMIX, позволяющая для бинарных и тройных систем определить границы раздела фаз [150]. Известны варианты программ, позволяющие учитывать конденсированные вещества в ионизированной форме, рассчитывать диаграммы тройных систем из металлов [151, 152].

В настоящее время создано уже несколько сотен алгоритмов и программ, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем, подробный анализ которых приведен в источниках [153 – 155]. Причины создания такого количества инструментальных программ связаны с существованием множества различных термодинамических систем, имеющих свои конкретные особенности, и соответствующих им большим числом термодинамических моделей, причем для определения параметров моделей необходимо располагать достоверными экспериментальными и теоретическими данными. Кроме того, связи между параметрами модели и равновесным составом являются нелинейными, фазовый состав системы заранее неизвестен и должен быть установлен в процессе вычислений, целевая функция не является непрерывной и может иметь разрывы в точках фазовых переходов, что также усложняет решение задачи [55]. Кроме того, очень часто значение целевой функции очень слабо меняется в окрестности экстремума, поэтому иногда в процессе решения можно получить неверный химический и фазовый состав системы. Поэтому в настоящее время невозможно создать универсальный алгоритм, при помощи которого можно было бы вычислять равновесный состав сложных систем с использованием разных моделей [55]. Вопросы существования и единственности решения задачи расчета равновесного состава рассмотрены в работе W.R. Smith и R.W. Missen [155]. Показано, что если по-

ведение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа и образующиеся в системе конденсированные растворы являются идеальными, то целевая функция является выпуклой, и единственное решение всегда существует [155].

Существенной и неотъемлемой частью любого программного комплекса, предназначенного для термодинамического моделирования, является база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Основными источниками информации в этой области являются справочники [156 – 158]. Проблемы, связанные с качеством информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ рассмотрены в [159, 160].

В настоящее время одним из наиболее известных отечественных справочников является база данных ИВТАНТЕРМО [156], которая содержит сведения о термодинамических свойствах 3000 веществ, образованных из 96 химических элементов. Принципиальной особенностью системы является осуществление расчетов термодинамических функций по постоянным, отобранным в результате анализа и обработки всех первичных данных, имеющихся в литературе. Соответствующие обработка и расчеты выполняются с помощью комплекса методов, алгоритмов и программ, разработанных в Термоцентре им. В.П. Глушко РАН [156]. В состав комплекса включены база данных и шесть автономных программ: THERBASE – программа предоставления доступа ко всей информации о веществах, хранящихся в базе данных; EQUICALC – программа расчета равновесных составов и свойств сложных химически реагирующих систем; EQUICALC – программа анализа результатов моделирования при помощи графиков; DATANAL – программа для статистического анализа информации, хранящейся в базе данных; DATANAL – программа установки наличия корреляций между свойствами веществ; APPROX – программа расчета коэффициентов аппроксимирующих полиномов; HB – программа для расчета теплового и материального балансов между группой исходных веществ и группой продуктов реакции; REPORTER – программа для просмотра текстовых файлов и вывода их на печать.

Также к наиболее известным отечественным разработкам инструментальных систем термодинамического моделирования следует отнести программный комплекс ТЕРРА (предыдущая версия – АСТРА) [120 – 123].

Программа TERRA, разработанная в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана, предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния с использованием модели идеального газа. Конденсированные фазы могут быть описаны в приближении несмешивающихся однокомпонентных фаз, идеальных или регулярных растворов. В программе имеется возможность реализации серийных расчетов как равновесного, так и неравновесного состояния системы применительно к любой проблемно ориентированной области. В программу TERRA для работы с часто применяемыми простыми веществами встроена простая, открытая для расширения база данных [120 – 123].

Современные программы REAL [55], СЕЛЕКТОР [161] и ОРАКУЛ [162] и многие другие позволяют осуществлять решение локальных задач в конкретных областях применения.

Программа REAL предназначена для моделирования на ЭВМ равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем при повышенных значениях температуры (до 6000 К) и давлениях (до 600-800 МПа). Она позволяет определять химический и фазовый состав произвольной термодинамической системы при заданных условиях. Одновременно вычисляются термодинамические и теплофизические характеристики системы [55].

В программе СЕЛЕКТОР, используемой в геохимии, реализован метод минимизации термодинамических потенциалов. Особенностью системы является использование одной и той же вычислительной схемы минимизации независимо от того, в каких многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных системах и мегасистемах осуществляется поиск частичного, полного, условного или метастабильного равновесия, и независимо от того, какой конкретно термодинамический потенциал минимизируется. Другой особенностью подхода, воплощенного в

программном комплексе СЕЛЕКТОР, является подход к формированию моделей не отдельных систем, а моделей процессов, включающих совокупность взаимодействующих сопряженных систем, связанных между собой и с окружающей средой в единый физико-химический объект – мегасистему с прямыми и обратными потоками вещества и энергии. Такой подход обеспечивает в имитационном режиме динамику мегасистем в условных или реальных единицах времени и пространства [161].

В основу программы ОРАКУЛ положен принцип равенства химических потенциалов [162]. В системе реализованы модели субрегулярных растворов для металла и коллективизированных электронов для шлака, эффективные значения констант распределения элементов между фазами определены на основании экспериментального материала для конкретных условий выплавки стали в электропечи. Система уравнений равенства потенциалов решается методами второго порядка. Рациональный выбор шихтовых материалов осуществляется на основе линейного симплекс-метода [162].

Также следует отметить интенсивное развитие методов термодинамического моделирования в связи с появлением и широким распространением Интернета. Из множества многочисленных программ, предлагаемых в сети Интернет, можно отметить следующие:

- Chemical WorkBench – программный комплекс для моделирования, оптимизации и проектирования широкого класса как равновесных, так и неравновесных процессов, которые представлены в виде цепочки реакторов, каждый из которых моделирует отдельную часть процесса (горение, охлаждение, плазменная обработка и т. д.) [163];

- NIST-JANAF – термохимические таблицы, содержащие критически отобранные сведения о свойствах примерно 1800 веществ в широком диапазоне температур [164];

- NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications) – программа, предназначенная для расчета характеристик ракетных двигателей, исследования процес-

сов в ударных волнах, определения параметров точки Чепмена-Жуге и для анализа других равновесных состояний термодинамических систем [165];

- MTDATA – программный комплекс для расчета фазовых равновесий в многофазных многокомпонентных системах, в состав которого входит банк данных, содержащий критически отобранные термодинамические свойства, ориентированный на решение задач металлургии, химии, материаловедения и геохимии [166];

- Thermo-Calc – программный комплекс для расчета равновесий и фазовых диаграмм в химии, металлургии, материаловедении и геохимии [167];

- MALT2 (Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers) – достаточно полная база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ с программами расчета равновесного состава и решения задач материаловедения [168];

- HSC Chemistry – программа, предназначенная для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов простых систем на персональном компьютере [169];

- EQS4WIN – программный комплекс, предназначенный для решения широкого класса задач, связанных с расчетом фазового и химического состава сложных термодинамических систем в состоянии равновесия с использованием подхода, основанного на минимизации энергии Гиббса [170];

- ThermoChemical Calculator (TCC) – интерактивная программа для расчета равновесного состава и свойств термодинамических систем в приближении идеального газа [171];

- F*A*C*T - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics. F*A*C*T-Web – программа, предоставляющая свободный доступ к информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, химических реакций и возможностям расчета равновесного состава термодинамических систем [172];

- ChemSage – «потомок» известной программы SOLGASMIX, автором которой является Г. Эрикссон, отличительной особенностью этой программы является возможность расчета равновесного состава и свойств сложных термодинами-

ческих систем с использованием большого числа моделей неидеальных растворов [173].

Однако, несмотря на многообразие программ расчета термодинамического равновесия, большинство из них имеют узкую область применения и могут быть использованы только для конкретного типа задач в определенной области знаний. К универсальным программам следует отнести программные комплексы ИВТАНТЕРМО, REAL и ТЕРРА. Наиболее приемлемой для решения поставленных в работе задач является ТЕРРА, основными достоинствами которой являются ее универсальность, доступность, хорошая сходимость, возможность решения любых типов задач и невысокая стоимость.

На рисунке 1.3 в виде схемы обобщены методы и средства математического моделирования металлургических процессов.

1.6 Анализ критериев оптимизации и способов решения оптимизационных задач

Процесс совершенствования и развития любых технологических систем представляет собой решение задачи оптимизации, то есть последовательность нахождения решений, лучших по сравнению с текущим или исходным состоянием [174 – 181].

Проблема оптимизации технологических режимов металлургических процессов в настоящее время как никогда актуальна в связи с низкими технико-экономическими показателями существующих агрегатов, большими затратами материальных и энергетических ресурсов на производство единицы продукции, необходимостью создания новых экологически чистых, ресурсо- и энергосберегающих технологий, реконструкцией и совершенствованием существующих технологий, рациональным использованием имеющихся ресурсов. Все это предполагает формулировку и решение различных по сложности задач оптимизации.



Рисунок 1.3 – Методы и средства математического моделирования металлургических процессов

Основными этапами решения оптимизационной задачи являются: обоснование цели и выбор критериев; выделение объекта исследования; построение математической модели; выбор подхода и методов решения задачи; реализация метода и анализ результатов [175 – 181].

Одной из важнейших задач при решении задач оптимизации металлургических процессов является выбор критерия, который характеризует качество технологического процесса или степень достижения поставленной цели.

Критерий выбирается исходя из следующих формальных требований: он должен иметь количественную оценку в области изменения факторов и быть монотонно связан с качеством функционирования технологического объекта [176, 181 – 186].

При совершенствовании существующих, а также создании принципиально новых технологий, более экономичных в смысле производства энтропии, целесообразно применение критериев, отражающих реальные экономические, технологические, технические, экологические показатели и требования [187].

К технологическим критериям можно отнести степень извлечения металла, производительность металлургического агрегата, продолжительность технологической операции, надежность, скорость протекания процессов и др. К критериям технико-экономического плана относятся капитальные вложения, энергетические и материальные затраты, себестоимость продукции, прибыль в единицу времени, отношение затрат к прибыли, рентабельность. Среди экологических критериев можно выделить плату за выбросы и сбросы, объемы сточных вод и технологических газов и др.

В работах [188, 189] приведены систематизированные данные по расходным коэффициентам, капитальным затратам и себестоимости для наиболее известных процессов прямого восстановления: Корекс, Мидрекс, Хил-III, Хайсмелт, Ромелт, а также для традиционной коксо-доменной технологической схемы.

Применительно к оптимизации металлургических процессов наиболее объективным показателем по сравнению с остальными критериями, следует считать энергоемкость процесса [1, 2]. Этот критерий удобно применять для срав-

нительной эффективности различных технологий, так как он позволяет принимать более обоснованные решения о целесообразности реализации тех или иных технологических схем без учета изменения цен на сырье и энергоресурсы и колебания курса валют. Кроме того, на современном этапе развития металлургии важнейшим требованием для российской экономики является проведение энергосберегающей политики и снижение энергозатрат на производство металла, так как энергоемкость продукции в России значительно превышает энергоемкость, характерную для развитых стран [190].

Наиболее полно вопросы оценки энергоемкости различных металлургических процессов отражены в работах [2, 188 – 201]. В работе [188] представлены расчеты энергоемкости применительно к новым металлургическим процессам, в частности процесса Ромелт. В [189] приведена экономическая эффективность бескоксовых схем производства металла в различных ценовых условиях. Публикации [195, 196] посвящены определению топливно-энергетических затрат на производство металлургической продукции и к.п.д. сталеплавильных процессов, а также разработке энергосберегающих режимов работы мартеновских и двухванных печей. В работах В. И. Баптизманского [197, 198] приведен анализ затрат первичной энергии на получение стали различными способами и энергоемкости технологической цепи металлургического производства. Вопросам энергоемкости и энергосберегающим технологическим процессам сталеплавильного производства посвящены также работы [199, 200]. Принципы эффективности использования энергии отражены в [201].

В работах В. Г. Лисиенко [190 – 194] проблемы энергоэффективности представлены в тесной взаимосвязи с вопросами экологической эффективности. Рассмотрены основные положения и приведены методики энергетического и энерго-экологического анализа как предпроектного исследования технологического процесса.

В монографии [2] приведено сопоставление по себестоимости, капиталовложениям и энергоемкости с традиционным доменным процессом и между собой нескольких наиболее известных процессов получения первичного продукта:

чугуна (Корекс, Ромелт, Хайсмелт) и губчатого железа в виде металлизированных брикетов (Мидрекс и Хил III). Проведен сравнительный анализ по этим же показателям четырех технологических схем: доменная печь – конвертер, Мидрекс – ЭДП, Ромелт – ЭДП, Лом – ЭДП. Также приведены данные для процессов получения чугуна, рельсовой стали в мартеновской печи и дуговой электропечи. Аналогичные данные представлены и для струйно-эмульсионного процесса СЭР [2]. Показано, что из существующих процессов наименьшие сквозные энергозатраты имеет классическая технология электроплавки из лома, около 12 ГДж/т. При использовании в шихте окатышей (Мидрекс – ЭДП) или чугуна (Ромелт – ЭДП) энергозатраты и себестоимость существенно возрастают. Наименьшие удельные капиталовложения также имеют место для классического электросталеплавно-го процесса и увеличиваются при использовании чугуна или губчатого железа [2].

Также в работе [2] показано, что реализация заложенных в новом металлургическом процессе СЭР синергетических принципов позволили получить существенные преимущества перед известными процессами.

В связи с большим количеством критериев и ограничений выбор метода оптимизации металлургических процессов представляется достаточно сложной задачей. Решение таких многокритериальных задач, особенностью которых является наличие в области допустимых значений области компромиссов, в которой невозможно одновременное улучшение всех критериев, осуществляется методами векторной оптимизации [202 – 207]. При этом приходится сталкиваться с необходимостью нахождения решений, удовлетворяющих нескольким, зачастую конфликтующим между собой, критериям [202]. Поскольку существование решения, оптимизирующего несколько целевых функций, является редким исключением, то с математической точки зрения задачи многокритериальной оптимизации являются неопределенными, и решение может быть только компромиссным [205]. В связи с этим, определение экстремума заключается не в нахождении какого-то одного решения, а в отыскании некоторого множества решений, оптимальных по Парето, каждое из которых будет превосходить другие хотя бы по одному критерию [207].

Существуют несколько направлений решения задач векторной оптимизации, основанные на методе уступок и методе свертывания [205]. Метод уступок применяется в случае, когда частные критерии могут быть упорядочены в порядке убывающей важности, и заключается в последовательном ослаблении первоначальных требований, как правило, одновременно невыполнимых [205]. Метод свертывания применяется в случае равноценности критериев и заключается в сведении задачи многокритериальной оптимизации к однокритериальной [205] путем построения обобщенного параметра оптимизации как некоторой функции от множества исходных. Основными способами построения обобщенного критерия оптимизации являются аддитивный метод, позволяющий получить обобщенный параметр как сумму произведений частных критериев, умноженных на величины как положительных, так и отрицательных весовых коэффициентов, и мультипликативный, в котором обобщенный параметр является произведением частных критериев оптимальности [176].

В результате сведения задачи векторной оптимизации к скалярной (с одним критерием оптимизации) появляется возможность использования формальных методов оптимизации, выбор которых осуществляется в зависимости от вида критерия, наличия и характера ограничений и размерности задачи [177 – 181]. Этапы, подходы и методы решения задач оптимизации в виде схемы представлены на рисунке 1.4. Общая схема классификации методов скалярной оптимизации, согласно [208], показана на рисунке 1.5.

Однако очень часто сведение многокритериальной задачи к однокритериальной приводит к тому, что обобщенный критерий – интегральный или комплексный, получаемый путем уступок или некоторой свертки локальных критериев, либо не соответствует физической сущности задачи, либо ее предпосылкам [187]. Поэтому при решении сложных задач многокритериальной оптимизации металлургических процессов очень часто требуется применение подходов, предусматривающих неформальные процедуры.

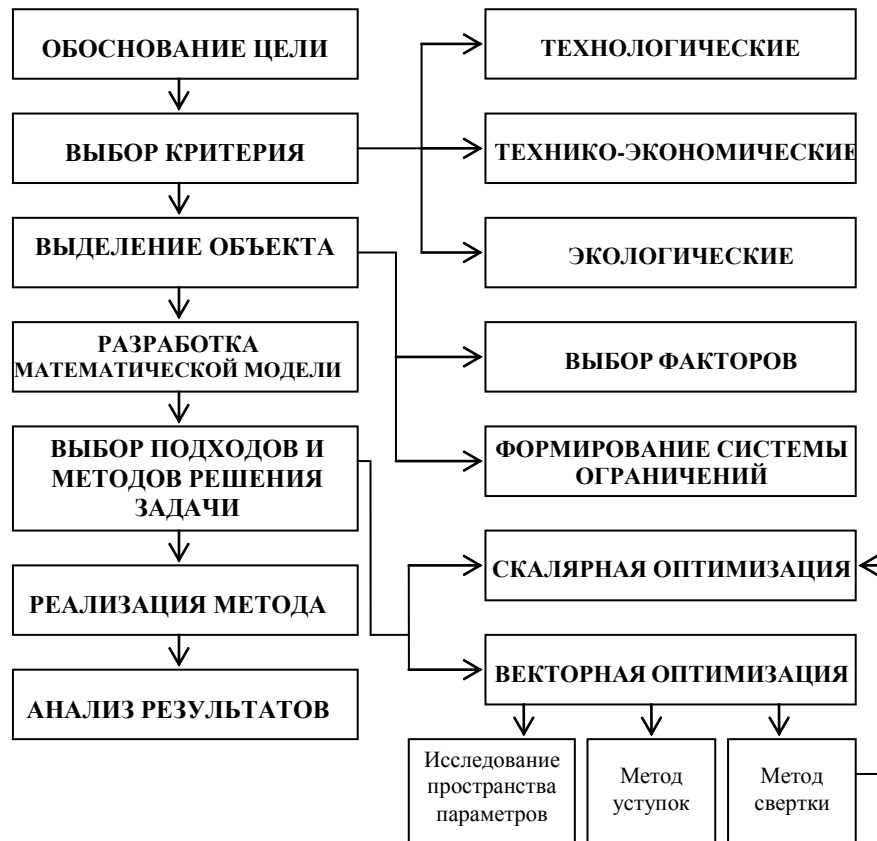


Рисунок 1.4 – Этапы решения оптимизационной задачи

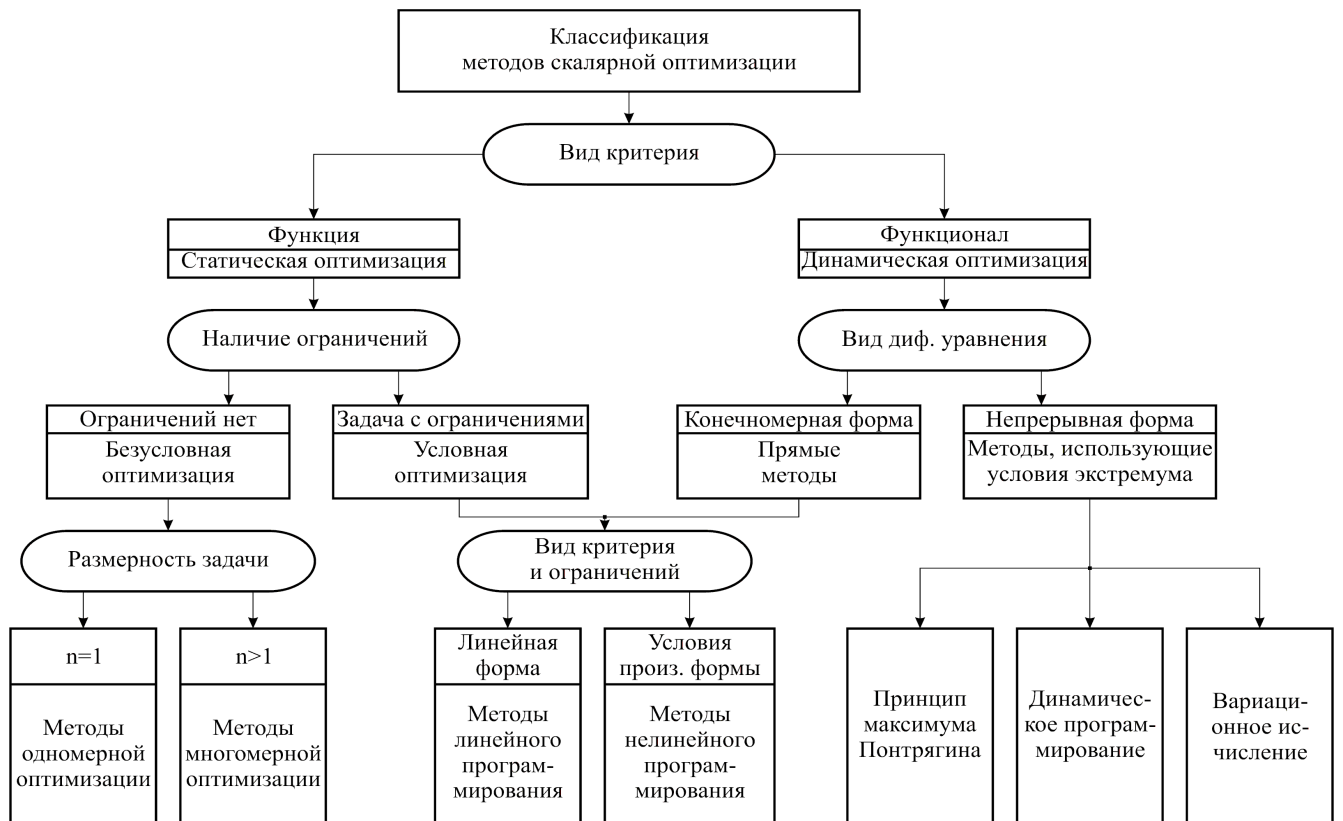


Рисунок 1.5 – Общая схема классификации методов скалярной оптимизации

Наиболее приемлемым в этом случае является метод исследования пространства параметров, сущность которого заключается в исследовании свойств объекта в некоторой области пространства внутренних параметров и нахождении такого их сочетания, которое способно обеспечить набор значений критериев, близких к наилучшему варианту [205]. При этом осуществляется использование всей совокупности критериев без изменения основного свойства многокритериальности и непосредственно в процессе решения задачи производится определение и неформальный анализ допустимого множества [206].

1.7 Постановка задачи

Анализ современного состояния металлургии показал, что двухступенчатая схема аглодоменное производство – производство стали является энерго- и материалоемким. В настоящее время в мире разработано достаточно много альтернативных технологий, направленных на экономию ресурсов, в частности кокса, в которых используется прямое восстановление железа. Часть из них успешно прошли пилотные испытания и доведены до промышленного использования. К наиболее перспективным, с точки зрения энергоэффективности, относятся металлургические процессы в струйно-эмульсионных системах, в которых создаются большие межфазные поверхности, что приводит к увеличению скорости химических взаимодействий.

Универсальным агрегатом в плане реализации различных вариантов технологий прямого восстановления является струйно-эмульсионный агрегат СЭР, разработанный творческим коллективом СибГИУ и специалистами АО «Евраз ЗСМК», который успешно прошел испытания на опытной установке. Разработка новых технологий для данного агрегата является актуальной задачей в плане ресурсосбережения. К таким технологиям относятся: получение металла из чугуна и окалины, прямое получение металла из железосодержащих пылевидных руд и отходов промышленного производства (конвертерных шламов и прокатной окалины), получение марганцевых сплавов из бедных оксидных и карбонатных марганцевых руд, переработка титано-магнетитовых концентратов, прямое восстановле-

ние железа с попутным получением кондиционного синтез-газа. Также достаточно актуальным для повышения качества металла является разработка технологий легирования стали с использованием более дешевых материалов без применения дорогостоящих ферросплавов и лигатур.

Разработка новых и совершенствование существующих ресурсосберегающих технологий прямого восстановления невозможна без создания математических моделей и инструментальных систем, которые позволят эффективно проектировать новые технологии путем многовариантных исследований и решения задач оптимизации.

Поскольку металлургические процессы являются сложными термодинамическими системами, то при создании математических моделей целесообразно использовать первый и второй законы термодинамики, позволяющие решать две важные для металлургии группы задач: составление энергетических балансов и определение характеристик равновесного состояния.

Анализ современных методик расчета энергетических балансов показал, что все они предполагают последовательно уточняемый расчет, что ограничивает их применение при разработке новых технологий, когда есть необходимость в многовариантных расчетах и решении оптимизационных задач.

Методы термодинамического анализа равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных систем, к которым относятся металлургические процессы, основаны на втором законе термодинамики. В зависимости от типа термодинамических систем используются методики определения экстремума термодинамического потенциала системы или константный метод, которые реализованы в различных инструментальных системах, которых в настоящее время существует более 100. Однако, несмотря на многообразие программ расчета термодинамического равновесия, большинство из них имеют узкую область применения и могут быть использованы только для конкретного типа задач в определенной области знаний и не позволяют определять оптимальные условия реализации процессов. Поэтому актуальной задачей является разработка метода и инструментальной системы, реализующей математические модели, которые позволили бы проводить

эффективные исследования и оптимизацию вышеперечисленных вариантов ресурсосберегающих металлургических технологий.

Все это предопределило цель диссертации, которая заключается в повышении эффективности существующих и разработке новых ресурсосберегающих металлургических технологий прямого восстановления металлов с использованием метода и инструментальной системы моделирования и оптимизации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач, направленных на разработку средств повышения эффективности исследований и определение с их помощью оптимальных условий реализации процессов восстановления металлов из оксидных систем и оптимальных технологических режимов ресурсосберегающих технологий:

1. Анализ современных металлургических технологий прямого получения металлов, а также подходов к их математическому моделированию и оптимизации.

2. Разработка методов и средств расчета оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий:

- метода системного решения комплекса взаимосвязанных задач по определению оптимальных технологических режимов процессов прямого восстановления металлов;
- математических моделей для описания взаимосвязи параметров потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате;
- инструментальной системы для осуществления многовариантных расчетов, исследования и оптимизации;
- методики термодинамического моделирования процессов восстановления металлов из оксидов в многокомпонентных системах.

3. Определение оптимальных условий восстановления металлов (*Fe*, *Mn*, *Ti*, *V*, *Ni*) в модельных термодинамических системах.

4. Разработка оптимальных режимов ресурсосберегающих технологий прямого восстановления железа и марганца в металлургическом агрегате струйно-эмульсионного типа.

5. Расчет и оптимизация технологических режимов процессов прямого легирования металла в дуговых электросталеплавильных печах и внепечной обработки стали с использованием оксидных материалов.

6. Внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в практику производства стали и прямого получения металлов из железосодержащих материалов, в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 22.03.02, 22.04.02 – Metallurgy, 09.03.02, 09.04.02 – Информационные системы и технологии, 09.03.01, 09.04.01 – Информатика и вычислительная техника.

2 РАЗРАБОТКА МЕТОДА И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ

2.1 Разработка этапов метода

Металлургические процессы прямого восстановления металлов являются многомерными, нелинейными, нестационарными объектами с большим количеством взаимосвязанных и взаимодействующих между собой элементов и сопровождаются сложным комплексом физико-химических превращений, протекающих в условиях твердых, жидких и газообразных сред при высокой температуре [53 – 56] (рисунок 2.1).

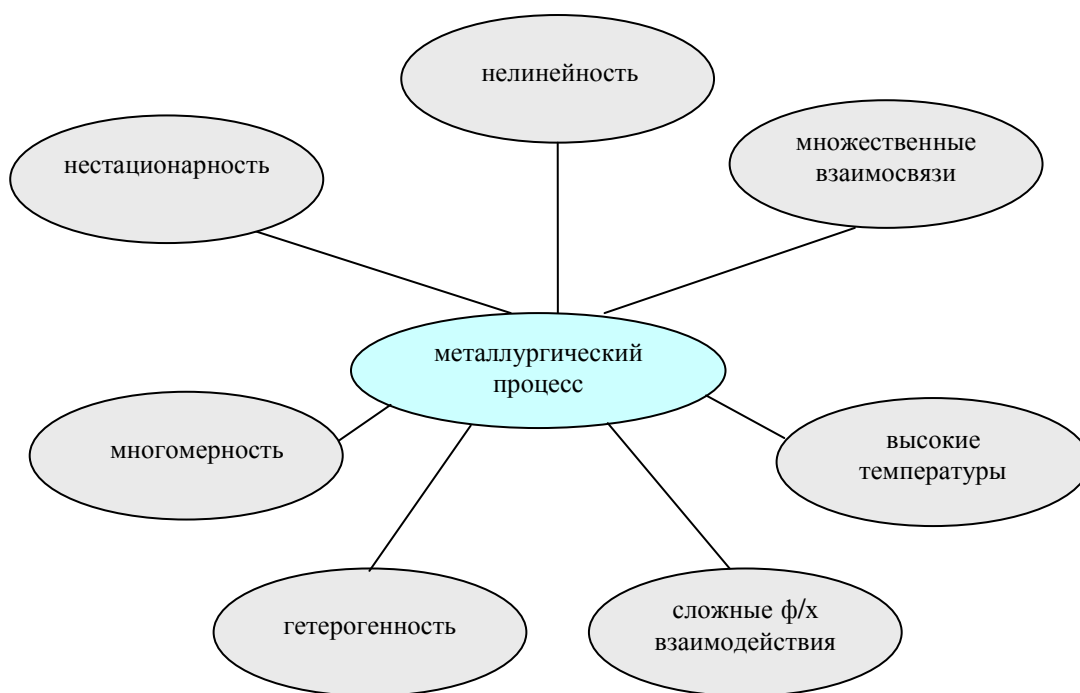


Рисунок 2.1 – Характеристики информационной сложности
металлургического процесса

Для оптимизации технологических режимов этих процессов с целью снижения их ресурсо- и энергоемкости разработан метод, особенностью которого является решение ряда оптимизационных задач по определению наилучших условий их реализации и путей достижения этих условий [209 – 212]. Этапы, задачи и результаты его реализации представлены на рисунке 2.2.

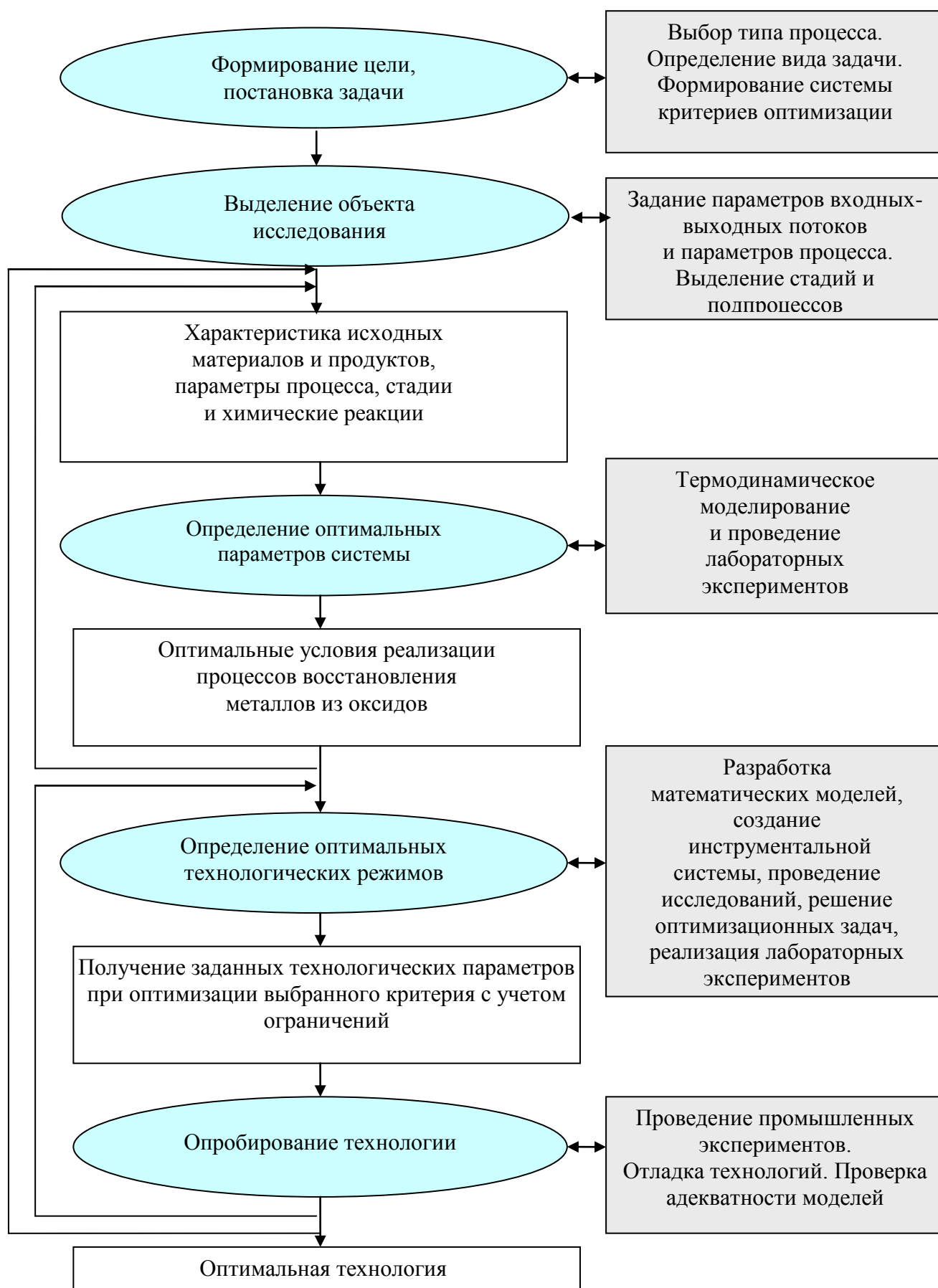


Рисунок 2.2 – Этапы, задачи и результаты метода моделирования и оптимизации

Метод включает следующие этапы: формулировку цели и постановку задачи, выделение объекта исследования, определение оптимальных параметров металлургических систем, определение оптимальных режимов металлургических технологий и реализацию промышленных экспериментов.

В результате постановки задачи формируются целевые условия, включающие выбор типа процесса, вида задачи и задание системы критериев оптимизации.

На этапе выделения объекта осуществляется задание параметров входных-выходных потоков, параметров процесса и выделение стадий и подпроцессов. Результатом реализации этапа является набор шихтовых материалов, химический состав и температура, диапазоны изменения расходов шихтовых материалов и выхода, химического состава фаз и температур продуктов процесса – металла, шлака, газа, параметры процесса, стадии, подпроцессы и совокупность химических реакций, формирующих металлургическую систему.

На третьем этапе определяются оптимальные параметры металлургической системы – осуществляется выделение областей протекания окислительно-восстановительных процессов, производится оценка конечного равновесного и неравновесного состояния и решается задача оптимизации по определению наилучших условий реализации восстановительных процессов в термодинамической системе. Результатом этого этапа являются границы областей протекания окислительно-восстановительных процессов и оптимальные параметры системы: типы и расходы материалов, температуры, составы газовой фазы и термодинамические показатели. На данном этапе предполагается проведение лабораторных экспериментов для подтверждения полученных результатов.

На четвертом этапе осуществляется разработка металлургической технологии путем нахождения оптимальных режимов и определения путей достижения этих режимов для заданных параметров выходного потока и процесса при оптимизации технико-экономических показателей [213]. Для чего производится разработка и реализация математических моделей, проводится исследование металлургического процесса и решается задача оптимизации по определению наилучших условий его реализации.

На последнем этапе предполагается проведение промышленных экспериментов для корректировки моделей и отладки технологий.

При реализации метода осуществляется двухконтурная оптимизация путем решения многокритериальных оптимизационных задач двух видов: нахождение параметров системы при определении оптимальных условий протекания процессов в рамках первого контура и определение оптимальных режимов металлургических технологий в рамках второго контура (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Схема решения задачи оптимизации

2.2 Выделение объекта исследования

2.2.1 Обоснование совокупности параметров процесса и критериев оптимизации

При выделении объекта исследования в рамках решения оптимизационных задач предлагается использовать следующие параметры и критерии оптимизации металлургического процесса (рисунок 2.4): параметры входных потоков, параметры выходных потоков, технологические параметры и технико-экономические показатели [130, 210, 211].



Рисунок 2.4 – Параметры металлургического процесса

В металлургическом агрегате существуют системы, по которым поступают и отводятся конденсированные и газообразные входные потоки. Определяющими параметрами входных потоков являются [130, 210, 211]: K – общее количество потоков; K^f, K^g и G_k^f, G_k^g – количество, массовый расход соответственно конденсированных и газообразных потоков, кг; N_k^f, N_k^g – количество веществ в k -ом конденсированном и газообразном входном потоке; t_k^f, t_k^g – температура k -го конденсированного и газообразного входного потока, °C; ρ_k^f, ρ_k^g – плотность k -го

конденсированного и газообразного входного потока, кг/м^3 ; $/R_m/k$, $\{R_m\}_k$ – содержание вещества R_m в k -ом конденсированном и газообразном входном потоке, %. В выходном потоке в зависимости от типа процесса могут присутствовать несколько конденсированных фаз и одна газовая. Определяющими параметрами выходных потоков являются: L^f – количество конденсированных выходных потоков; G_l^f и G^g – массовый выход соответственно l -го конденсированного и газообразного выходных потоков, кг; N_l^f – количество веществ в l -ом конденсированном выходном потоке; N^g – количество веществ в газообразном выходном потоке; t_l^f и t^g – температура l -го конденсированного и газообразного выходных потоков, °C; ρ_l^f и ρ^g – плотность l -го конденсированного и газообразного выходных потоков, кг/м^3 ; $/R_n/l$ и $\{R_n\}$ – содержание вещества R_n в l -ом конденсированном и газообразном выходном потоке, % [130, 210, 211].

При рассмотрении параметров системы принято, что вещества R_m и R_n являются элементами множества \mathfrak{R} и могут присутствовать в разных фазах в виде различных соединений $E_{ix}E_{jy}$, состоящих из элементов E_i и E_j множества ξ . Подмножеством \mathfrak{R} являются оксиды произвольного элемента Z_xO_y или металла MeO_y ; сложные соединения Z_xP_y ; простые вещества Z , $[Z]$, $\{Z\}$, $[Me]$, состоящие из одного элемента в виде твердого, растворенного или газообразного вещества [130, 210, 211]. Технологическими параметрами являются коэффициенты распределения элементов по фазам, степень усвоения материалов или дутья, к.п.д. агрегата, тепловые потери, приход тепла от внешних источников, потери металла и т.д. К технико-экономическим показателям (критериям оптимизации) относятся \mathfrak{E} – энергоемкость процесса, кДж/т, C – себестоимость продукции, руб/т, Π – производительность агрегата, т/ч и g_k – удельные расходы материалов, кг/т [130, 210, 211].

2.2.2 Выделение стадий и подпроцессов

В общем случае любой металлургический процесс можно представить в виде совокупности следующих стадий и подпроцессов: горение топлива, окисление элементов, восстановление металлов из оксидов, фазовые переходы и растворение элементов.

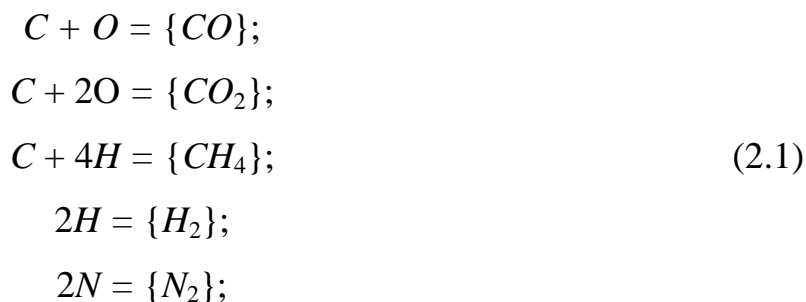
Горение топлива

Для реализации металлургических процессов в большинстве случаев необходимы затраты тепла. Тепловые процессы нагрева связаны, прежде всего, с процессами горением топлива. Все существующие виды топлива можно условно разделить на твёрдые, жидкие и газообразные.

Структурными составляющими твердого и жидкого топлива являются органический углерод, сера, летучие компоненты, влага и минеральная часть. В процессе горения участвуют летучие компоненты и органический углерод.

В общем случае процессы, связанные с горением конденсированного топлива, можно представить в виде следующих стадий и подпроцессов [214 – 217]:

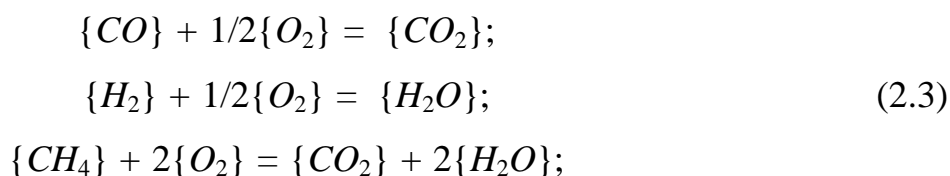
– выделение летучих компонентов:



– испарение влаги:



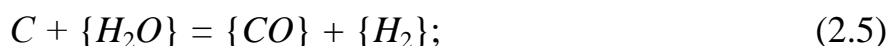
– горение летучих или реакции между газообразными веществами:



– горение органического углерода:



– взаимодействие углерода с водяным паром:



– взаимодействие углерода с CO_2 :

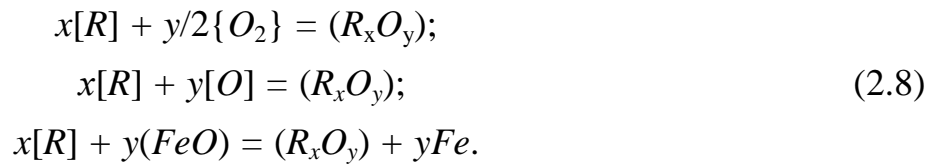


– окисление серы:

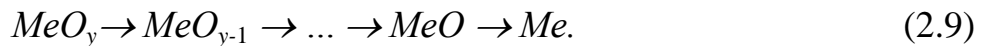


Горение газообразного топлива осуществляется в соответствии с реакциями (2.3).

Окислительные процессы составляют основу сталеплавильных процессов и осуществляются при высоких температурах, поэтому реакции протекают в условиях взаимодействия жидких фаз – металла и шлака. Можно выделить следующие основные типы реакций при окислительном рафинировании: окисление газообразным кислородом, окисление растворенным кислородом и окисление закисью железа в шлаке [57 – 63]:



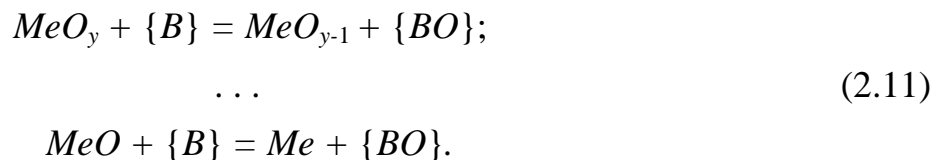
Процесс восстановления металлов из оксидов осуществляется последовательно от высших оксидов к низшим в соответствии с принципом А. А. Байкова и происходит по схеме [218, 219]:



По мере нагревания высший оксид восстанавливается сначала в оксид промежуточной окисленности, восстановление промежуточного оксида начинается после исчезновения высшего оксида. Высшие оксиды, как правило, неустойчивы, и при высоких температурах происходит их термическая диссоциация [218, 219]:



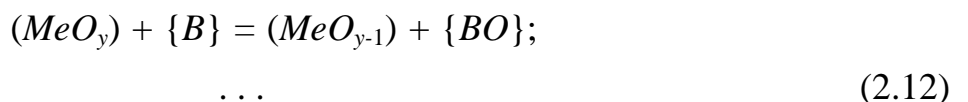
Восстановительные процессы можно разделить на твердофазные и жидкофазные. Твердофазное восстановление металлов осуществляется газообразными восстановителями $\{B\}$ по следующим реакциям [220]:

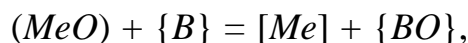


Газообразными восстановителями являются синтетические газы CO и H_2 .

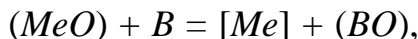
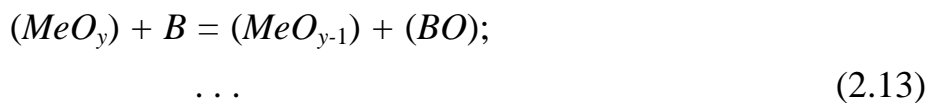
Жидкофазное восстановление может осуществляться:

– газообразными восстановителями [220]:

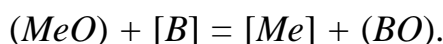
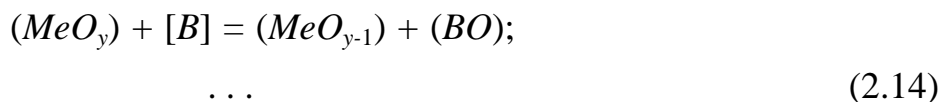




– твердыми восстановителями [221, 222]:

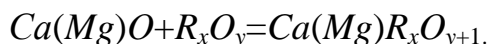
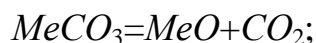


– растворенными веществами [219]:



Жидкофазное восстановление может быть углеродотермическим (восстановление углеродом), силикотермическим (восстановление кремнием) и алюминотермическим (восстановление алюминием).

Кроме вышеперечисленных, также следует учитывать реакции фазовых переходов, растворения элементов в жидком железе, разложения карбонатов и шлакообразования:



Основные типы металлургических реакций представлены в виде схемы на рисунке 2.5.

2.3 Определение оптимальных условий восстановления металлов в модельных термодинамических системах

2.3.1 Выбор метода термодинамического моделирования

Определение области допустимых значений термодинамических функций и параметров сложных многокомпонентных металлургических систем, в которых изменения состояния сопровождаются фазовыми, полиморфными и химическими превращениями, является сложной задачей по сравнению с постановками классической термодинамики для элементарных систем или отдельных реакций.

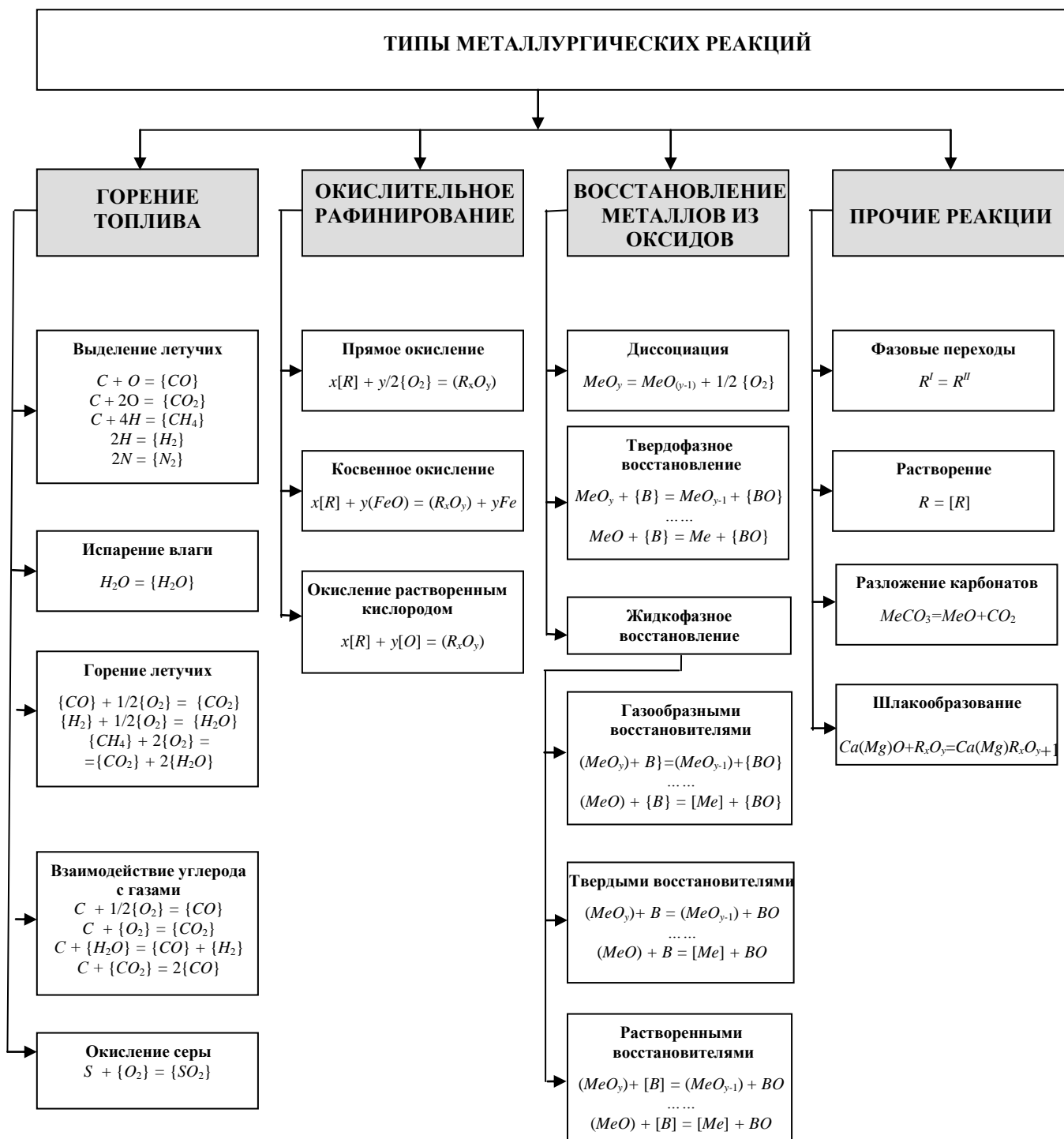


Рисунок 2.5 – Основные типы металлургических реакций

Решить такую задачу можно только на основе полного термодинамического анализа, позволяющего определять равновесный состав системы по свойствам составляющих ее компонентов при заданных термодинамических параметрах. Для этого предлагается использовать метод термодинамического моделирования, основанного на поиске экстремума термодинамического потенциала, а именно максимума энтропии [123]. Этот метод предоставляет уникальную возможность

обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия, и требует минимальной информации о самой системе и об ее окружении.

Термодинамическая система рассматривается как совокупность отдельных подсистем – фаз и индивидуальных конденсированных веществ. В результате для сложной системы – рабочего тела формулируется задача нахождения для заданных термодинамических условий равновесного состава компонентов, при которых термодинамический критерий, а именно энтропия системы, представленная функцией параметров состояния, принимает экстремальное значение. Такая формулировка приводит к сложной оптимизационной задаче, для решения которой используются соответствующие методы и программные средства. Метод максимума энтропии позволяет оценить состав системы в условиях равновесия независимо от способов достижения равновесия и выяснить принципиальную возможность получения тех или иных веществ, выделение которых является основным при решении задачи оценки предельного конечного состояния.

Сущность метода заключается в определении максимального значения энтропии системы как функции состава и температуры при условии соблюдения закона сохранения массы $M_j = const$ и полной внутренней энергии $U_{\Pi} = const$.

Термодинамическая система разбивается на более простые составляющие (подсистемы), и суммарная энтропия определяется как сумма энтропий всех подсистем: газовой фазы, конденсированных растворов и компонентов, находящихся в конденсированном состоянии и образующих самостоятельные фазы [121].

$$S = S_g + \sum_{p=1}^P S_p + \sum_{j=1}^{N_{me}} S_j, \quad (2.16)$$

где S – полная энтропия системы, Дж/К;

S_g, S_p, S_j – энтропии газовой фазы, p -го конденсированного раствора и j -го конденсированного вещества, образующего самостоятельную фазу, Дж/К;

N_{me} – количество индивидуальных конденсированных веществ;

P – количество конденсированных растворов.

Энтропия газовой фазы рассчитывается следующим образом [122]:

$$S_g = \sum_{i=1}^{N_g} (S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} n_i) n_i, \quad (2.17)$$

где $S_i^0(T)$ – энтропия i -го компонента газа, Дж/(моль·К);

n_i – число молей i -го компонента газа;

R_0 – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

V – объем, м³;

N_g – количество компонентов газовой фазы.

Вклад конденсированных растворов в энтропию системы представлен в виде суммы вкладов отдельных составляющих [121]. Растворы рассматриваются как идеальные:

$$S_p = \sum_{r=1}^{N_p} (S_r^0(T) - R_0 \ln x_r) n_r, \quad (2.18)$$

где N_p – число компонентов раствора;

x_r – мольная доля r -го компонента раствора;

n_r – число молей r -го компонента раствора;

$S_r^0(T)$ – энтропия чистого r -го компонента раствора, Дж/(моль·К).

Для расчета энтропии индивидуальных веществ, представляющих собой самостоятельные фазы, используют соотношение [122]:

$$S_j = S_j^0(T) n_j, \quad (2.19)$$

где n_j – число молей j -го вещества;

$S_j^0(T)$ – энтропия j -го вещества, Дж/(моль·К).

Для термодинамической системы, содержащей P растворов, газовую фазу и N_{me} конденсированных веществ, энтропия представлена функцией состава и рассчитывается с учетом вкладов всех компонентов системы:

$$S = \sum_{i=1}^{N_g} (S_i^0(T) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} n_i) n_i + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} (S_{rp}^0(T) - R_0 \ln x_{rp}) n_{rp} + \sum_{j=1}^{N_{me}} S_j^0(T) n_j. \quad (2.20)$$

Таким образом, целевая функция представляет собой зависимость энтропии

сложной системы от химического состава и температуры. Методом нелинейного программирования – множителей Лагранжа определяется абсолютный экстремум целевой функции при следующих ограничениях [121, 122].

1. Постоянство полной внутренней энергии системы:

$$U = \sum_{i=1}^{N_z} U_i(T) n_i + \sum_{j=1}^{N_{mg}} U_j(T) n_j + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} U_{rp}(T) n_{rp} = const, \quad (2.21)$$

где U_i , U_j , U_{rp} – внутренняя энергия газообразного, твердого или растворенного компонента системы соответственно.

2. Соблюдение условий материального баланса:

$$-b^E + \sum_{i=1}^{N_z} \nu_i^E n_i^E + \sum_{j=1}^{N_{mg}} \nu_j^E n_j^E + \sum_{p=1}^P \sum_{r=1}^{N_p} \nu_{rp}^E n_{rp}^E = 0, \quad (2.22)$$

где b^E – мольное содержание элемента E в системе;

$\nu_i^E, \nu_j^E, \nu_{rp}^E$ – стехиометрические коэффициенты соединений элемента E в соответствующих фазах.

3. Соблюдение условия электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^{N_z} \nu_{ei} n_i = 0, \quad (2.23)$$

где ν_{ei} – кратность ионизации i -го компонента газа.

4. Уравнение состояния для идеального газа:

$$pV - R_0 T \sum_{i=1}^{N_z} n_i = 0. \quad (2.24)$$

5. Соблюдение нормирующих соотношений, ограничивающих состав фаз, образующих растворы [121].

2.3.2 Разработка методики термодинамического моделирования и формирование показателей, отражающих окислительно-восстановительный потенциал системы

Для решения задач по определению оптимальных параметров сложной многокомпонентной металлургической системы разработана методика термодинамического моделирования, включающая следующие этапы:

- выделение областей протекания окислительных и восстановительных процессов;
- определение оптимальных условий осуществления моделируемого процесса: диапазона температур, расходных показателей, составов газовой фазы;
- нахождение параметров входного потока, обеспечивающих достижение необходимых условий реализации процесса;
- оптимизация параметров входного потока и системы при обеспечении заданных условий осуществления процесса.

Для задания свойств системы предложены следующие показатели, отражающие окислительно-восстановительный потенциал не только расплава, но и объемлющей системы, в том числе газовой фазы рабочего пространства металлургического агрегата:

- окислительный потенциал газовой фазы, определяемый как отношение количества молей газообразного кислорода к количеству молей углерода газовой фазы: $\alpha = m/k$; (2.25)

- окислительный потенциал системы – отношение количества молей газообразного кислорода к общему количеству молей углерода, подаваемого в систему: $\alpha^* = m/(n + k)$; (2.26)

- восстановительный потенциал газовой фазы, равный отношению суммы концентраций CO и H_2 к суммарному содержанию всех компонентов газовой фазы:

$$Z = \frac{\{CO\} + \{H_2\}}{\{CO\} + \{H_2\} + \{CO_2\} + \{H_2O\}}; \quad (2.27)$$

- показатель, характеризующий окислительный потенциал системы и учитывающий количество кислорода из оксидов: $\gamma = (m + p)/(n + k)$, (2.28)

где m – количество молей газообразного кислорода;

k – количество молей углерода в газовой фазе;

n – количество молей конденсированного углерода;

p – количество молей кислорода в оксидах.

Оптимизация параметров реализуется в модельных системах, сформированных в числах молей составляющих ее компонентов, с использованием метода исследования пространства параметров объекта, который получил широкое применение в задачах векторной оптимизации с несколькими критериями и системой ограничений. Сущность метода заключается в исследовании в интерактивном режиме пространства параметров объекта и нахождении допустимой реализуемой области в результате многовариантных расчетов равновесных составов конечного состояния системы, анализе результатов и выборе оптимального варианта.

Методика термодинамического моделирования применялась для расчетов, исследования и оптимизации процессов восстановления железа, марганца, титана, никеля и ванадия из оксидных систем [223 – 243]. Полученные результаты использовались при разработке оптимальных технологических режимов нового непрерывного металлургического процесса прямого получения металлов и технологий легирования стали с использованием оксидных материалов.

2.3.3 Выбор и обоснование инструментов термодинамического моделирования

В качестве инструмента при выполнении вычислительных экспериментов с использованием методов термодинамического моделирования и исследования пространства параметров объекта выбран программный комплекс «Терра», созданный в Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана и предназначенный для расчета термодинамических свойств и состава фаз равновесного состояния произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями [120].

В программе осуществляется моделирование предельно равновесных состояний с использованием модели идеального газа. Конденсированные фазы могут быть описаны в приближении несмешивающихся однокомпонентных фаз, идеальных или регулярных растворов. Для задания состава и свойств растворов предусмотрена дополнительная опция. Пока не назначен список веществ ожидаемых конденсированных растворов и не определены парциальные избыточные энтальпии их компонентов, в программной системе все индивидуальные вещества в

конденсированном состоянии полагаются однокомпонентными несмешивающимися фазами. Для более сложных моделей конденсированных растворов (строго-регулярные, квазирегулярные, субрегулярные и другие модели) в качестве избыточной энтальпии может назначаться выражение, зависящее от мольной доли компонента в растворе и температуры [120].

Равновесное состояние любой закрытой и изолированной термодинамической системы однозначно определяется значениями двух параметров состояния. В качестве таких характеристик достаточно рассматривать любые две из следующих шести термодинамических величин:

- давление, МПа;
- температура, К;
- удельный объем, м³/кг;
- энтропия, кДж/(кг·К);
- полная энтальпия, кДж/кг;
- полная внутренняя энергия, кДж/кг.

В программе также предусмотрены два варианта моделирования неравновесного состояния:

- непосредственное задание (фиксация) концентраций ряда веществ;
- задание содержания «инертной» (не реагирующей) части веществ в конденсированном состоянии.

Предусмотрена возможность многовариантных расчетов, как в диапазоне концентраций исходных веществ, так и в диапазоне термодинамических параметров, определяющих равновесие. В результате любого расчета, кроме равновесных составов, определяются значения параметров, представленных в таблице 2.1.

В программе имеется возможность записи результатов расчета в файл формата MS Excel с расширением «xls», что облегчает последующую специальную обработку данных и позволяет строить графики. Концентрации компонентов выводятся в любой удобной для пользователя размерности.

Таблица 2.1 – Расчетные параметры равновесного состояния в программе «Терра»

| Обозначение | Параметр | Единица измерения |
|-------------|---|--------------------|
| P | Давление | МПа |
| T | Температура | К |
| V | Удельный объем | м ³ /кг |
| S | Энтродия | кДж/(кг·К) |
| I | Полная энтальпия | кДж/кг |
| U | Полная внутренняя энергия | кДж/кг |
| M | Число молей | моль/кг |
| C_p | Удельная теплоемкость (замороженная) | кДж/(кг·К) |
| k | Показатель адиабаты (замороженный) | ед. |
| C_p' | Удельная теплоемкость (равновесная) | кДж/(кг·К) |
| k' | Показатель адиабаты (равновесный) | ед. |
| A_p | Изобарический коэффициент объемного расширения | ед. |
| B_v | Изохорический термический коэффициент давления | ед. |
| G_t | Изотермическая сжимаемость | ед. |
| MM_g | Молярная масса газовой фазы | г/моль |
| R_g | Газовая постоянная | Дж/(кг·К) |
| C_{pg} | Теплоемкость газовой фазы (замороженная) | кДж/(кг·К) |
| k_g | Показатель адиабаты газовой фазы (замороженный) | ед. |
| $C_{p'g}$ | Теплоемкость газовой фазы (равновесная) | кДж/(кг·К) |
| k'_g | Показатель адиабаты газовой фазы (равновесный) | ед. |
| Mu | Коэффициент динамической вязкости | Па·с |
| L_t | Коэффициент теплопроводности | Вт/(м·К) |
| L_t' | Полный коэффициент теплопроводности | Вт/(м·К) |
| Pr | Число Прандтля (замороженное) | ед. |
| Pr' | Число Прандтля (равновесное) | ед. |
| A | Скорость звука | м/с |
| n | Показатель процесса расширения | ед. |
| z | Массовая доля конденсированных фаз | ед. |

Кроме того, добавлена возможность одновременного отображения объемных долей газообразных компонентов и массовых долей конденсированных веществ, нормированных к единице. Концентрации компонентов также нормированы к 1 кг рабочего тела.

Таким образом, в программе имеются удобный интерфейс, а также возможность осуществления многовариантных расчетов и вывод результатов в виде таблицы Excel. В предыдущей версии программного комплекса, которая называлась «Астра», удобный интерфейс взаимодействия с пользователем отсутствовал, что приводило к необходимости проведения большого числа ручных операций (пересчет процентного состава нескольких многокомпонентных исходных продуктов в требуемый формат, задание растворов в случае многофазной системы, распреде-

ление полученных в ходе моделируемого процесса продуктов по фазам, расчет процентного содержания компонентов и т. д.). Поэтому на кафедре информационных технологий в металлургии СибГИУ (в настоящее время кафедра прикладных информационных технологий и программирования) на базе программного комплекса «Астра» создана инструментальная система «АвтоАстра» для решения многовариантных задач математического моделирования предельных энергетических возможностей металлургических процессов [244, 245]. Программа предоставляет пользователю следующие возможности: просмотр свойств индивидуальных веществ; задание основных параметров моделируемого процесса и исходного состава сырья в удобной форме; расчет составов и температуры конечных продуктов; расчет энтальпии нагрева исходных и конечных продуктов; экспорт полученных данных в табличный процессор Excel; распределение продуктов по фазам; поиск оптимальных исходных составов, необходимых для достижения заданных конечных параметров процесса при условии выполнения системы требуемых ограничений.

Возможность определения равновесной температуры является основным достоинством этой программы. Данная функция отсутствует и в современной версии «Терра». Определение равновесной температуры осуществляется путем многовариантных расчетов полной внутренней энергии системы для заданного исходного состава смеси в большом температурном интервале с последующим сравнением со значением полной внутренней энергии системы в исходном состоянии. Поскольку основным постулатом является изолированность системы, то полная ее внутренняя энергия является постоянной. Из множества расчетных значений выбирается значение полной внутренней энергии (и соответствующая ей температура), которое совпадает со значением полной внутренней энергии в исходном состоянии. Укрупненный алгоритм работы программной системы «АвтоАстра» приведен на рисунке 2.6. Пользователем осуществляется ввод данных, необходимых для выполнения расчета, после чего программная среда автоматически генерирует файл задания для программного комплекса «Астра» и сохраняет его на жестком диске.

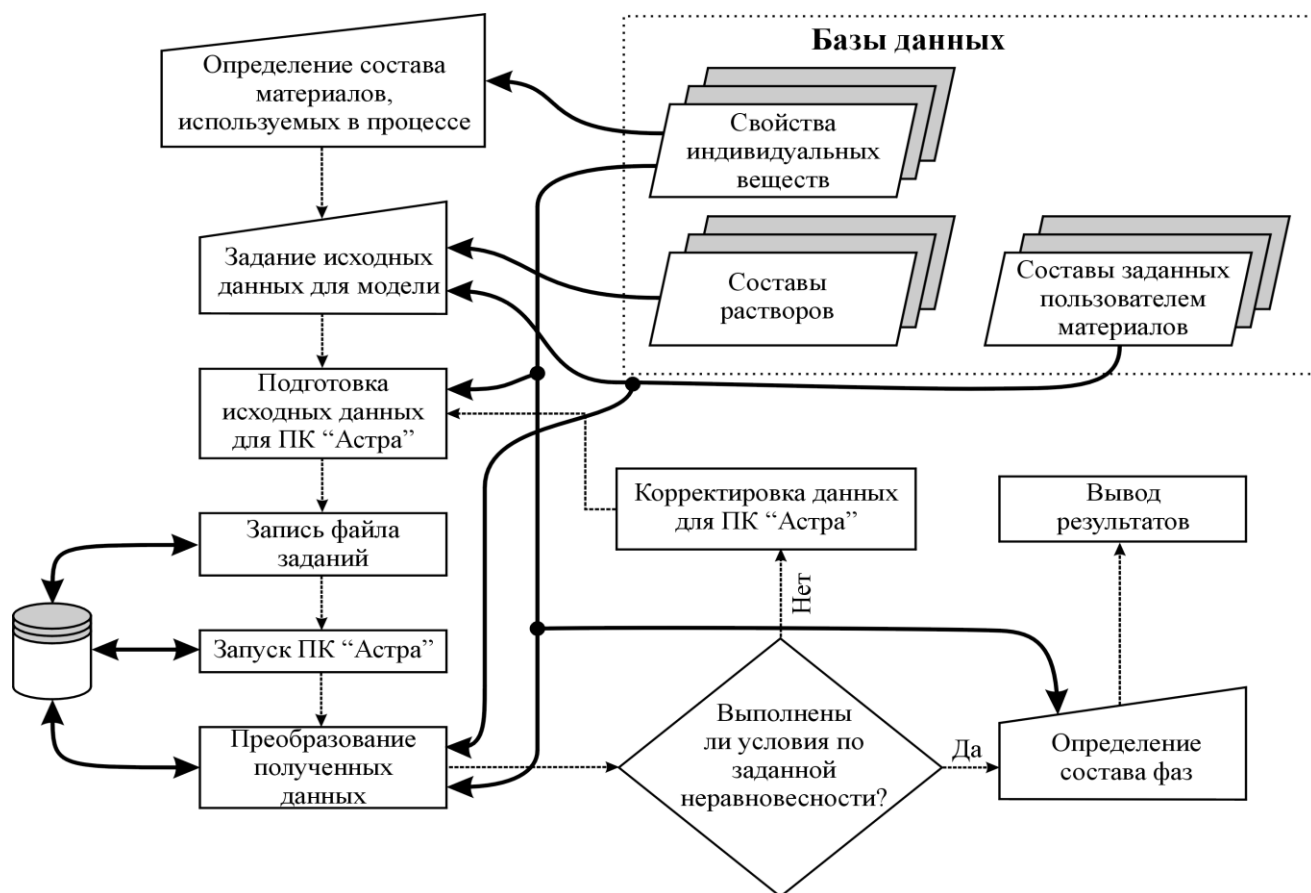


Рисунок 2.6 – Структура алгоритма работы модернизированной программы «АвтоАстра»

Затем производится запуск программного комплекса, который производит необходимые вычисления под контролем управляющей TSR-программы и сохраняет результаты также на жестком диске, которые затем считываются модулем общего управления и подвергаются обработке для представления их в более удобном виде. После задания набора фаз производится расчет их химического состава и теплосодержания, а затем обработанные результаты становятся доступны для пользователя.

В качестве основного программного средства создания инструментальной системы использован MS Access, который позволяет выполнять быструю разработку баз данных и легко осуществлять доступ к информации. Модуль управления DOS-приложением реализован на Borland Delphi, так как с его помощью с одной стороны легко и удобно реализовать доступ к сервисам, предоставляемым операционной системой, а с другой – является достаточно

удобным и надежным языком программирования. Данная надстройка позволяет осуществлять уникальные расчеты по определению условий реализации процессов, в частности, нахождение равновесных температур, что открыло дополнительные возможности при разработке новых процессов и технологий.

2.4 Расчеты оптимальных режимов технологий прямого восстановления металлов

2.4.1 Разработка математических моделей

На четвертом этапе метода необходима разработка математического описания взаимосвязей потоков и физико-химических параметров металлургического процесса с использованием математических моделей. При разработке математических моделей металлургический процесс рассматривали как целостную систему с большим количеством взаимосвязанных и взаимодействующих между собой элементов [246].

Комплекс моделей включает расчеты материального и теплового балансов, определение термодинамических функций и параметров веществ и химических реакций и активности компонентов фаз.

Уравнения материального баланса для металлургических процессов базируются на законе сохранения масс относительно составляющих гетерогенной системы [130, 210, 211]. Для стационарного режима материальный баланс для всей системы на уровне входных-выходных потоков имеет вид:

$$\sum_{k=1}^K G_k = \sum_{l=1}^L G_l. \quad (2.29)$$

С учетом того, что входные и выходные потоки включают конденсированные и газообразные составляющие, можно записать:

$$\sum_{k=1}^{K^f} G_k^f + \sum_{k=1}^{K^g} G_k^g = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f + G^g. \quad (2.30)$$

Общая масса веществ, поступающих в технологический агрегат с входными потоками, определяется с учетом содержания этих веществ в каждом входном потоке:

$$\sum_{k=1}^K G_k = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100}. \quad (2.31)$$

Масса веществ, покидающих технологический агрегат, определяется следующим образом:

$$\sum_{l=1}^L G_l = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / R_n / l}{100} + \sum_{n=1}^{N^z} \frac{G^z \{R_n\}}{100}. \quad (2.32)$$

Таким образом, баланс потоков веществ может быть представлен уравнением:

$$\sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100} = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / R_n / l}{100} + \sum_{n=1}^{N^z} \frac{G^z \{R_n\}}{100}. \quad (2.33)$$

Уравнение баланса по элементу E_i , который может присутствовать в разных фазах в виде различных соединений имеет вид:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^z}} \frac{G_k^z \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} = \\ = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^{E_i^f}} \frac{G_l^f / E_{ix_n} E_{jy_n} / l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}} + \sum_{n=1}^{N^{E_i^z}} \frac{G^z \{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

где $/ E_{ix_m} E_{jy_m} / k$, $\{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k$ – концентрация m -го вещества, содержащего элемент E_i в k -ом конденсированном либо газообразном входном потоке соответственно, %;

$/ E_{ix_n} E_{jy_n} / l$, $\{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l$ – концентрация n -го вещества, содержащего элемент E_i в l -ом конденсированном либо газообразном выходном потоке, %;

$N_k^{E_i^f}$, $N_k^{E_i^z}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i в k -ом конденсированном и газообразном входном потоке соответственно;

$N_l^{E_i^f}$, $N^{E_i^z}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i в l -ом конденсиро-

ванном и газообразном выходном потоке;

x_m, y_m, x_n, y_n – стехиометрические коэффициенты m -го и n -го соединений элемента E_i ;

$M_{Ei}, M_{E_{ixm}E_{jym}}, M_{E_{ixn}E_{jyn}}$ – молярные массы элемента E_i и его соединений, кг/моль.

Вывод уравнений теплового баланса осуществлялся на основе закона сохранения энергии $Q_{прит} = Q_{расх}$. Основными определяющими процессами для теплового состояния являются приток и отток тепла через входные и выходные материальные потоки; приход тепла от внешних источников, теплообмен с окружающей средой и химические реакции с соответствующими тепловыми эффектами [130, 210, 211].

Уравнение теплового баланса можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K^f} G_k^f \Delta H_k^f + \sum_{k=1}^{K^z} G_k^z \Delta H_k^z + Q_{уст} = \\ & = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^z \Delta H^z + \sum \Delta H_{x.p.} + Q_{ном}, \end{aligned} \quad (2.35)$$

где $\Delta H_k^f, \Delta H_k^z$ – энтальпия единицы массы k -го конденсированного либо газообразного входного потоков относительно температуры 298 К, кДж/кг;

$\Delta H_l^f, \Delta H^z$ – энтальпия единицы массы l -го конденсированного и газообразного выходного относительно температуры 298 К, кДж/кг;

$Q_{уст}$ – приход тепла в систему от внешних источников, кДж;

$Q_{ном}$ – тепловые потери в окружающую среду, кДж;

$\sum \Delta H_{x.p.}$ – суммарный тепловой эффект независимых химических реакций перехода системы из начального состояния в конечное, кДж;

Левая часть уравнения баланса представляет собой количество тепла, которое поступает в систему с нагретыми выше температуры 298 К конденсированными и газообразными входными потоками или от внешних источников. К пра-

вой части уравнения относятся затраты тепла на нагрев металла, шлака и газа, суммарное поглощение или выделение тепла при протекании химических реакций перехода системы из начального состояния в конечное и тепловые потери в окружающую среду [210, 211].

Если k -ый входной поток имеет температуру $T_k > 298$ К, то энтальпия единицы массы этого потока относительно $T = 298$ К будет равна

$$\Delta H_k = \sum_{m=1}^{N_k} (\Delta H_T^0)_m \frac{R_{mk}}{M_{R_m}} / 100, \quad (2.36)$$

где $(\Delta H_T^0)_m$ – изменение энтальпии m -го вещества в k -ом входном потоке при нагреве от 298 К до T_k , кДж/моль;

R_{mk} – концентрация вещества R_m в k -ом входном потоке, %;

M_{R_m} – молярная масса вещества R_m , кг/моль.

Аналогично рассчитываются энтальпии единицы массы конденсированных выходных потоков:

$$\Delta H_l = \sum_{n=1}^{N_l} (\Delta H_T^0)_n \frac{R_{nl}}{M_{R_n}} / 100, \quad (2.37)$$

где $(\Delta H_T^0)_n$ – изменение энтальпии n -го вещества в l -ом конденсированном выходном потоке при нагреве от 298 К до T , кДж/моль;

R_{nl} – концентрация вещества R_n в l -ом выходном потоке, %;

M_{R_n} – молярная масса вещества R_n , кг/моль.

Энтальпия единицы массы газообразного выходного потока рассчитывается по формуле

$$\Delta H_e = \sum_{n=1}^{N_e} (\Delta H_T^0)_n \frac{\{R_n\}}{M_{R_n}} / 100. \quad (2.38)$$

Тепловой эффект химических реакций определяется суммой тепловых эффектов независимых реакций перехода системы из начального состояния в конечное:

$$\sum \Delta H_{x.p.} = \sum_{w=1}^W \Delta H_w, \quad (2.39)$$

где W – число независимых реакций;

ΔH_w – тепловой эффект w -ой химической реакции, кДж/кг.

Независимые реакции определяют следующие тепловые процессы, протекающие в системе: горение конденсированного и газообразного топлива, процессы газификации, дожигание отходящих газов, окисление компонентов шихты, процессы восстановления, фазовые переходы, растворение элементов, разложение карбонатов, испарение влаги и шлакообразование.

Тепловой эффект w -ой химической реакции рассчитывается следующим образом:

$$\Delta H_w = \Delta H_w^0 \Delta G_{Rw}, \quad (2.40)$$

где ΔH_w^0 – стандартный тепловой эффект w -ой химической реакции, кДж/кг;

ΔG_{Rw} – изменение массы вещества R , прореагировавшего в w -ой реакции, кг/с.

Масса участвовавшего в реакции вещества R_w определяется разностью его содержания во входных-выходных потоках из условий материального баланса:

$$\Delta n_{R_w} = \sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100}. \quad (2.41)$$

С учетом вышеизложенного уравнение энергетического баланса можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m / k}{100 \cdot M_{R_m}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^z} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100 \cdot M_{R_m}} + Q_{uct} = \\ & = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^z \Delta H^z + \sum_{w=1}^W \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100} \right) + Q_{nom} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Расчет термодинамических функций и параметров

Необходимость расчета термодинамических функций вещества возникает на всех этапах математического моделирования. К термодинамическим функциям вещества относятся:

- изобарная теплоемкость: $C_p(T)$, Дж/(моль·К);
- энтропия: S_T , Дж/(моль·К);
- изменение энтальпии при нагреве вещества от 298 К до заданной температуры: $\Delta H_T^0 = (H_T^0 - H_{298}^0)$, кДж/моль;
- приведенная энергия Гиббса: $F_T^0 = (G_T^0 - H_T^0)/T$, Дж/(моль·К).

Определение вышеперечисленных функций осуществляется с использованием следующих расчетных формул [117, 247]:

$$F_T^0 = -\frac{(G_T^0 - H_T^0)}{T} = f_0 + f \ln x + f_{-2}/x^2 + f_{-1}/x + f_1x + f_2x^2 + f_3x^3;$$

$$C_p(T) = c_0 + c_{-1}/x + c_1x + c_2x^2 + c_3x^3; \quad (2.43)$$

$$S_T^0 = s_0 + s \ln x + s_{-2}/x^2 + s_1x + s_2x^2 + s_3x^3;$$

$$\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_{298}^0 = h_0 + h_{-2}/x^2 + h_{-1}/x + h_1x + h_2x^2 + h_3x^3,$$

где $x = T/10000$ – приведенная температура, К.

Коэффициенты уравнений для определения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии при нагреве определяются путем пересчета через коэффициенты для аппроксимационного уравнения приведенной энергии Гиббса f_i , которые являются справочными данными [117, 247].

| | | |
|--------------------|--------------------|---------------------|
| $c_0 = f$ | $s_0 = f_0 + f$ | $h_0 = f$ |
| $c_{-1} = 2f_{-2}$ | $s = 2f_1$ | $h_{-2} = -2f_{-2}$ |
| $c_1 = 2f_1$ | $s_{-2} = -f_{-2}$ | $h_{-1} = -f_{-1}$ |
| $c_2 = 6f_{-2}$ | $s_1 = f$ | $h_1 = f_1$ |
| $c_3 = 12f_3$ | $s_2 = 3f_2$ | $h_2 = 2f_2$ |
| | $s_3 = 4f_3$ | $h_3 = 3f_3$ |

Термодинамические функции химических реакций используются на стадии термодинамического анализа независимых реакций перехода системы из начального состояния в конечное константным методом и оценки степени отклонения системы от термодинамического равновесия. В расчетах используются данные по термодинамическим функциям веществ и ряд дополнительных данных, на основании которых определяются следующие параметры: изменение теплоемкости,

энтальпии, энтропии, изобарно-изотермического потенциала в результате протекания химической реакции и логарифм константы равновесия. Методика расчета основана на законе Гесса [127 – 129]. Термодинамические функции химической реакции определяются как разность между термодинамическими функциями продуктов реакций и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов и фазовых переходов в температурной интервале $298 \div T$ участвующих в химической реакции веществ:

$$\begin{aligned}\Delta C_{P1} &= \sum_i C_{p_i1}^{nprod} \nu_i - \sum_j C_{p_j1}^{ucx} \nu_j ; \\ &\dots \\ \Delta C_{Pk} &= \sum_i C_{p_i k}^{nprod} \nu_i - \sum_j C_{p_j k}^{ucx} \nu_j ; \\ \Delta H_T^0 &= \sum_i \Delta_f H_{298_i}^{0nprod} \nu_i - \sum_j \Delta_f H_{298_j}^{0ucx} \nu_j + \int_{298}^{T\phi.n.1} \Delta C_{p1} dT + \Delta H_{\phi.n.1} + \\ &+ \int_{T\phi.n.1}^{T\phi.n.2} \Delta C_{p2} dT + \dots + \Delta H_{\phi.n.k} + \int_{T\phi.n.k}^T \Delta C_{Pk} dT ; \\ \Delta S_T^0 &= \sum_i S_{298_i}^{0nprod} \nu_i - \sum_j S_{298_j}^{0ucx} \nu_j + \int_{298}^{T\phi.n.1} \frac{\Delta C_{p1}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\phi.n.1}}{T_{\phi.n.1}} + \\ &+ \int_{T\phi.n.1}^{T\phi.n.2} \frac{\Delta C_{p2}}{T} dT + \dots + \frac{\Delta H_{\phi.n.k}}{T_{\phi.n.k}} + \int_{T\phi.n.k}^T \frac{\Delta C_{Pk}}{T} dT ; \\ \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 ; \\ \lg K_p &= -\frac{\Delta G_T^0}{RT \ln 10} ,\end{aligned}\tag{2.44}$$

где $\Delta C_{P1}, \dots, \Delta C_{Pk}$ – изменение изобарной теплоемкости химической реакции в температурных интервалах каждого из k фазовых переходов с учетом всех реагирующих веществ, кДж/(моль·К);

$C_{p1}^{nprod}, C_{p2}^{nprod}, C_{pk}^{nprod}$ – изобарные теплоемкости продуктов химической реакции до 1-го, 2-го и после последнего k -го фазовых переходов при температурах $298 \div T$ для всех реагирующих веществ, кДж/(моль·К);

$C_{p1}^{исх}, C_{p2}^{исх}, C_{pk}^{исх}$ – изобарные теплоемкости исходных веществ химической реакции до 1-го, 2-го и после последнего k -го фазовых переходов при температурах $298 \div T$ для всех реагирующих веществ, кДж/(моль·К);

ΔH_T^0 – изменение энтальпии в результате протекания химической реакции при температуре T , кДж/моль;

$T_{\phi.n.1}, T_{\phi.n.2}, T_{\phi.n.k}$ – температуры соответствующих фазовых переходов, К;

$\Delta H_{\phi.n.1}, \Delta H_{\phi.n.2}, \Delta H_{\phi.n.k}$ – изменение энтальпий в результате фазовых переходов, кДж/моль;

$\Delta_f H_{298}^{0prod}, \Delta_f H_{298}^{0исх}$ – энтальпии образования продуктов и исходных веществ реакции при стандартной температуре, кДж/моль;

ΔS_T^0 – изменение энтропии в результате протекания химической реакции при температуре T , кДж/(моль·К);

$S_{298}^{0prod}, S_{298}^{0исх}$ – энтропии продуктов и исходных веществ реакции при стандартной температуре, кДж/(моль·К).

ΔG_T^0 – изменение изобарно-изотермического потенциала в результате протекания химической реакции при температуре T , кДж/моль;

ν_i, ν_j – стехиометрические коэффициенты;

$\lg K_p$ – логарифм константы равновесия химической реакции;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

Исходными данными для расчета являются рассчитанные термодинамические функции вещества и ряд справочных данных: изменение энтальпии образования и энтропия при стандартной температуре ($\Delta_f H_{298}^0, S_{298}^0$) и температура и изменение энтальпии фазовых переходов ($T_{\phi.n.}, \Delta H_{\phi.n.}^0$) для индивидуальных веществ [247].

Расчет активностей компонентов фаз

При моделировании металлургических процессов возникает необходимость определения активностей компонентов металлической, шлаковой фаз и парциаль-

ных давлений газовой фазы для получения аналитических выражений для закона действующих масс химических реакций [211, 248] с целью реализации константного метода [108, 117, 125, 126]. Метод является составной частью термодинамического моделирования и позволяет выяснить принципиальную возможность протекания в системе химических реакций, которая оценивается по степени отклонения реакций от равновесия, определяемой значением изобарно-изотермического потенциала химической реакции и отношением произведения активностей к константе равновесия:

$$\Delta G_T = -\Delta G_T^0 + R_0 T \ln \left(\frac{Pa_i^{prod}}{Pa_j^{ucx}} \right), \quad (2.45)$$

$$\frac{Pa_i^{prod}}{Pa_j^{ucx}} / K_p, \quad (2.46)$$

где $\frac{Pa_i^{prod}}{Pa_j^{ucx}}$ – отношение произведений активностей продуктов реакции и исходных веществ.

При расчете активностей компонентов металла в работе используется теория К. Вагнера [249, 250] как наиболее приемлемая в плане обеспеченности параметрами, в которой для учета взаимного влияния компонентов раствора на их термодинамические характеристики используется аппарат параметров взаимодействия 1-го порядка. Активность i -го компонента металла определяется с учетом его концентрации в металлическом растворе [53, 61, 249, 250]:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (2.47)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента металла;

x_i – мольная доля i -го компонента металла.

Коэффициент активности рассчитывается как функция состава металла и параметров взаимодействия первого порядка ε_{i-j} [53, 61, 249, 250]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^{N_M} \varepsilon_{i-j} x_j, \quad (2.48)$$

где γ_i^0 – значение коэффициента активности i -го компонента металла в стан-

дартном состоянии; ε_{i-j} – параметры взаимодействия 1-го порядка i -го и j -го компонентов металла.

При расчете активностей компонентов шлакового расплава предлагается использовать следующие модели строения фаз: теорию коллективизированных электронов А.Г. Пономаренко [251, 252] и теорию регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова [253].

2.4.2 Разработка методики моделирования и оптимизации

Расчет оптимальных технологических режимов процессов прямого восстановления заключается в определении управляющих воздействий для получения продукта заданного состава и температуры при оптимизации технико-экономических показателей. Для решения поставленной задачи используется аппарат математических моделей, приведенных выше, осуществляющих взаимосвязь параметров потоков и процесса. Алгоритм расчета оптимальных режимов металлургических процессов приведен на рисунке 2.7.

Методика расчета включает следующие этапы: формирование исходных данных, расчет стадий и подпроцессов, расчет взаимосвязи параметров потоков и процессов, определение технико-экономических показателей и решение задачи оптимизации.

Формирование исходных данных заключается в выборе типа процесса и агрегата; задании параметров входных потоков – набора шихтовых материалов, расходов, температур, химического состава; задания диапазонов изменения параметров выходных потоков – выхода, химического состава и температуры; параметров процесса – объема и производительности металлургического агрегата, к.п.д., коэффициентов усвоения материалов, длительности плавки, коэффициентов распределения элементов, величины тепловых потерь, степени дожигания отходящих газов, степени восстановления и т.д.

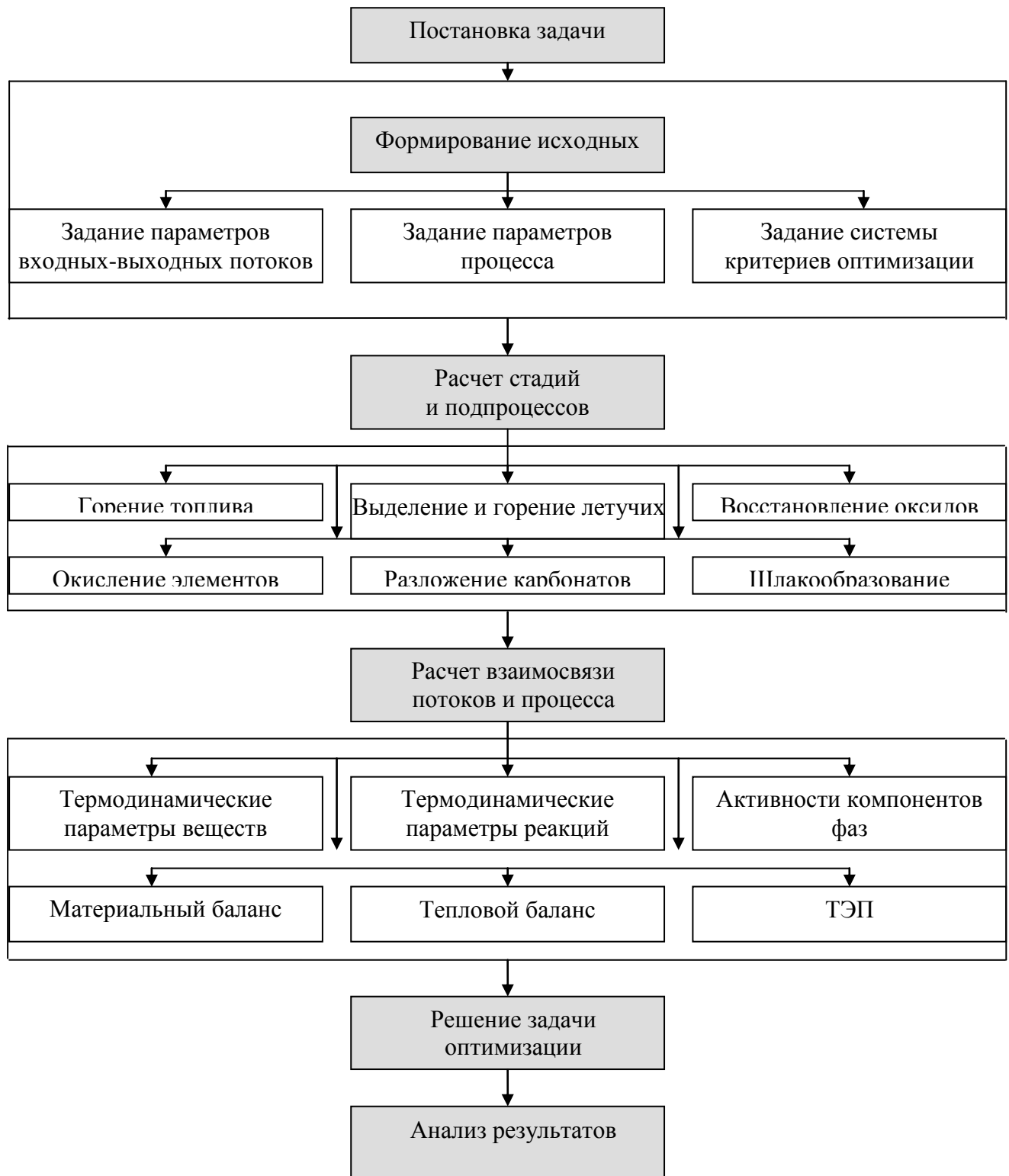


Рисунок 2.7 – Алгоритм расчета оптимальных технологических режимов

После формирования исходных данных рассчитываются все стадии и под-процессы для заданного варианта технологии: горение топлива, выделение и горение летучих компонентов, испарения влаги, разложения карбонатов, окислительно-восстановительных процессов, шлакообразования.

Осуществляется расчет материального баланса процесса на уровне потоков, веществ и элементов и определяются массы и химический состав продуктов – металла, шлака, газа. Производится термодинамический анализ независимых химических реакций перехода системы из начального состояния в конечное.

Определяются энтальпии входных и выходных потоков и изменение энтальпии системы в результате протекания химических реакций, после чего рассчитывается тепловой баланс и определяется температура металла, шлака и газа. Далее рассчитываются технико-экономические показатели металлургического процесса, и решается задача оптимизации по формальным критериям. Постановка оптимизационной задачи заключается в определении управляющих воздействий на процесс путем поиска экстремума требуемого критерия при ограничениях на параметры готового продукта и соблюдении условий материального и теплового балансов.

В качестве критериев могут быть выбраны следующие показатели:

– суммарный расход шихтовых материалов на единицу продукции, кг/т:

$$P = \sum_{k=1}^K g_k = (\sum_{k=1}^K G_k) / G_{\text{прод}} \cdot 1000 \rightarrow \min; \quad (2.49)$$

– затраты на единицу продукции, руб/т:

$$C = (\sum_{k=1}^K G_k C_k) / G_{\text{прод}} \rightarrow \min, \quad (2.50)$$

где C_k – цена k -го материала входного потока, руб/т;

– энергозатраты на единицу продукции, ГДж/т:

$$\mathcal{E} = \sum_{k=1}^K G_k \mathcal{E}_k / G_{\text{прод}} \rightarrow \min, \quad (2.51)$$

где \mathcal{E}_k – удельная энергоемкость k -го материала, ГДж/т.

– производительность агрегата:

$$\Pi = G_{\mathcal{M}} = \sum_{n=1}^{N_M} G_{[R_n]}^{6blx} \rightarrow \max. \quad (2.52)$$

Решение задачи оптимизации заключается в определении экстремума одного из вышеперечисленных критериев при соблюдении следующих ограничений:

1. Ограничения на диапазоны изменения расходов компонентов входных потоков:

$$G_{k \min} < G_k < G_{k \max}. \quad (2.53)$$

2. Ограничения на параметры выходных потоков:

$$R_{n \min} < R_n < R_{n \max}; \quad (2.54)$$

$$T_{\min} < T < T_{\max}.$$

3. Соблюдение закона сохранения массы на уровне потоков, веществ и элементов:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{K^f} G_k^f + \sum_{k=1}^{K^2} G_k^2 &= \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f + G^2; \\ \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^2} \sum_{m=1}^{N_k^2} \frac{G_k^2 \{R_m\}_k}{100} &= \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^f} \frac{G_l^f / R_n / l}{100} + \sum_{n=1}^{N^2} \frac{G^2 \{R_n\}}{100}; \\ \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^2} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^2}} \frac{G_k^2 \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} &= \\ = \sum_{l=1}^{L^f} \sum_{n=1}^{N_l^{E_i^f}} \frac{G_l^f / E_{ix_n} E_{jy_n} / l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}} + \sum_{n=1}^{N^{E_i^2}} \frac{G^2 \{E_{ix_n} E_{jy_n}\}_l}{100} \cdot \frac{x_n M_{E_i}}{M_{E_{ix_n} E_{jy_n}}}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

4. Соблюдение закона сохранения энергии:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m / k}{100 \cdot M_{R_m}} + \sum_{k=1}^{K^2} \sum_{m=1}^{N_k^2} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^2 \{R_m\}_k}{100 \cdot M_{R_m}} + Q_{ucm} &= \\ = \sum_{l=1}^{L^f} G_l^f \Delta H_l^f + G^2 \Delta H^2 + \sum_{w=1}^W \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100} \right) + Q_{nom}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

1. Выполнение целевых условий по остальным критериям.

Схема постановки и решения оптимизационной задачи приведена на рисунке 2.8.

Задача решается методом нелинейного программирования – обобщенного приведенного градиента [254, 255]. Это итерационный численный метод решения

оптимизационных задач, который позволяет определить «условный» экстремум целевой функции

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \text{extr} \quad (2.57)$$

при наличии заданных ограничений на ее переменные

$$\begin{cases} g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots\dots\dots \\ g_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \quad (2.58)$$

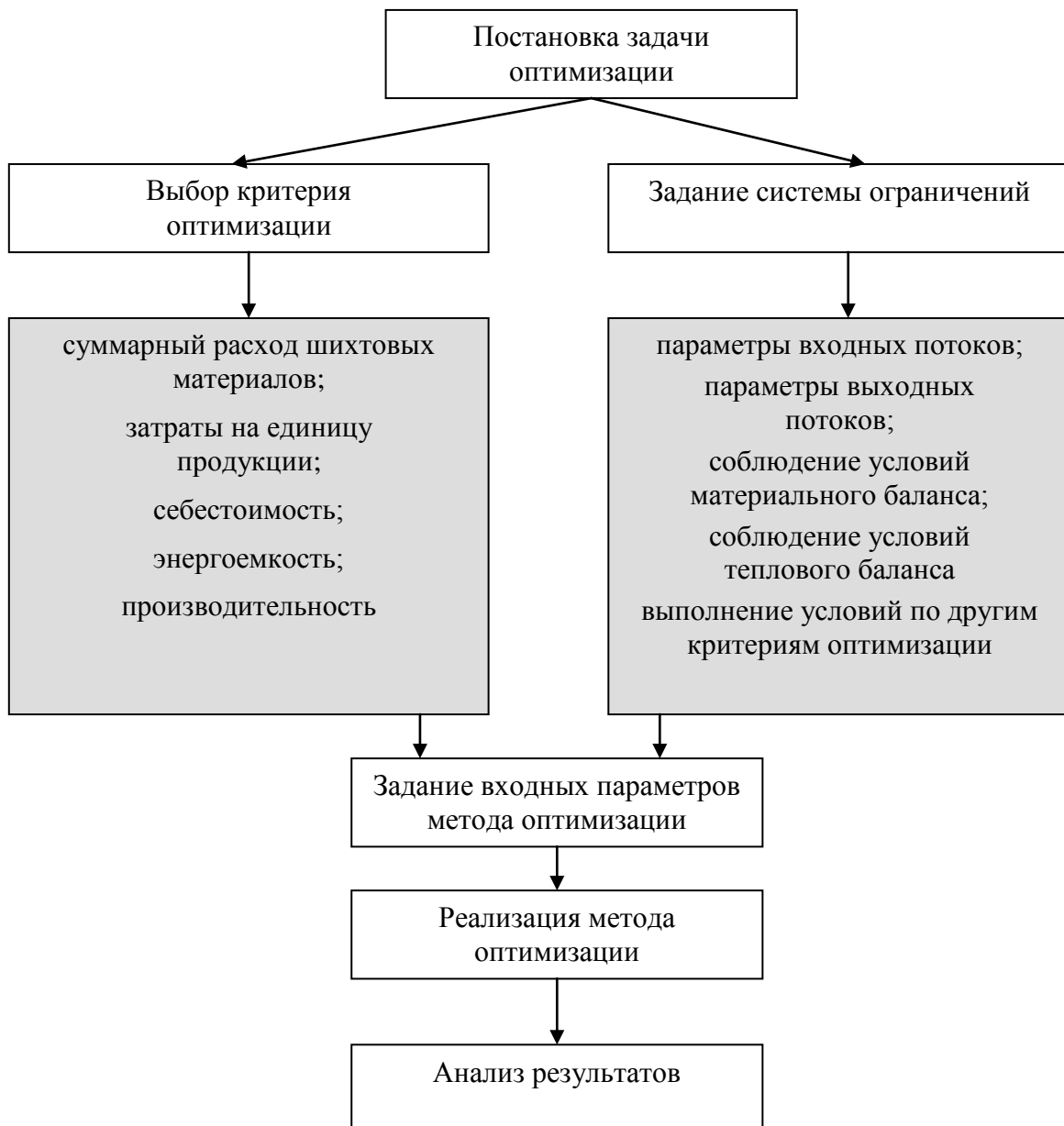


Рисунок 2.8 – Схема решения оптимизационной задачи

Переменные $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ или значения аргумента функции на вещественной области, при котором значение целевой функции стремится к «условному» экстремуму, являются управляемыми параметрами математической модели. Начальной точкой являются заданные расходы входных потоков.

Метод приведенного градиента основан на сокращении размерности задачи с помощью представления всех переменных через множество зависимых (Y) и независимых (X) переменных. Количество зависимых (Y) переменных соответствует размерности системы ограничений ($1 \dots m$). В результате задача поиска экстремума функции имеет следующий вид:

Целевая функция:

$$f(X, Y) \rightarrow \text{extr} \quad (2.59)$$

и система уравнений с ограничениями:

$$g(X, Y) = \begin{cases} g_1(X, Y) = 0 \\ \dots \\ g_m(X, Y) = 0 \end{cases} \quad (2.60)$$

Вектор-столбец независимых (X) переменных определяется на каждом шаге итерационного расчета следующим образом:

$$X_{k+1} = X_k \pm \nabla F_{\Pi k} \cdot \lambda_k \quad (2.61)$$

Направление движение определяется градиентом функции через производные целевой функции по независимым (X) переменным. Зависимые (Y) переменные целевой функции являются неявной функцией от независимых (X) переменных в системе уравнений, которые определяют ограничения задачи. Производная целевой функции по независимым (X) переменным с учетом неявной зависимости определяется по формуле:

$$\frac{\partial}{\partial X} f(X, Y) = \left(\frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} \right) - \left(\frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \right) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right), \quad (2.62)$$

где производные определяются с учетом явной зависимости целевой функции от зависимых (Y) и независимых (X) переменных.

Производная $\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)$ определяется аналогично с использованием уравнений с ограничениями.

$$\frac{\partial}{\partial X} g(X, Y) = \left(\frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right) - \left(\frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right) = 0, \quad (2.63)$$

где производные в скобках определяются с учетом явной зависимости системы уравнений с ограничениями от зависимых (Y) и независимых (X) переменных.

В результате получается выражение для определения приведенного градиента функции:

$$\nabla F_{\pi} = \left(\frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} \right) - \left(\frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \right) \cdot \left(\frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} \right) \quad (2.64)$$

Величина шага в направлении приведенного градиента выбирается из условия поиска экстремума целевой функции $f(X)$ в направлении движения, т. е. в результате решения задачи одномерной оптимизации.

Поиск оптимального решения завершается в случае, когда на итерационном шаге расчета траектория поиска остается в малой окрестности текущей точки поиска, приращение целевой функции не меняется либо градиент целевой функции в точке локального минимума обращается в нуль.

2.4.3 Создание инструментальной системы

Для реализации методики определения оптимальных режимов процессов прямого восстановления металлов разработана инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия», представляющая собой комплекс программ, адаптированных для ряда металлургических технологий [256 – 258].

Программы включают в себя набор стандартных блоков: «Исходные данные», «Балансы», «Энтальпии», «Активности», «Реакции», «Технико-экономические показатели», «Оптимизация», «Графика», «Исследование», в которых используются следующие базы данных: «Химический состав материалов», «Термодинамические свойства индивидуальных веществ (ТСИВ)», «Параметры взаимодействия 1-го порядка», «Атомные параметры», «Термодинамические характеристики реакций фазовых переходов и растворения элементов», «Удельные энергоемкости материалов» (рисунок 2.9).

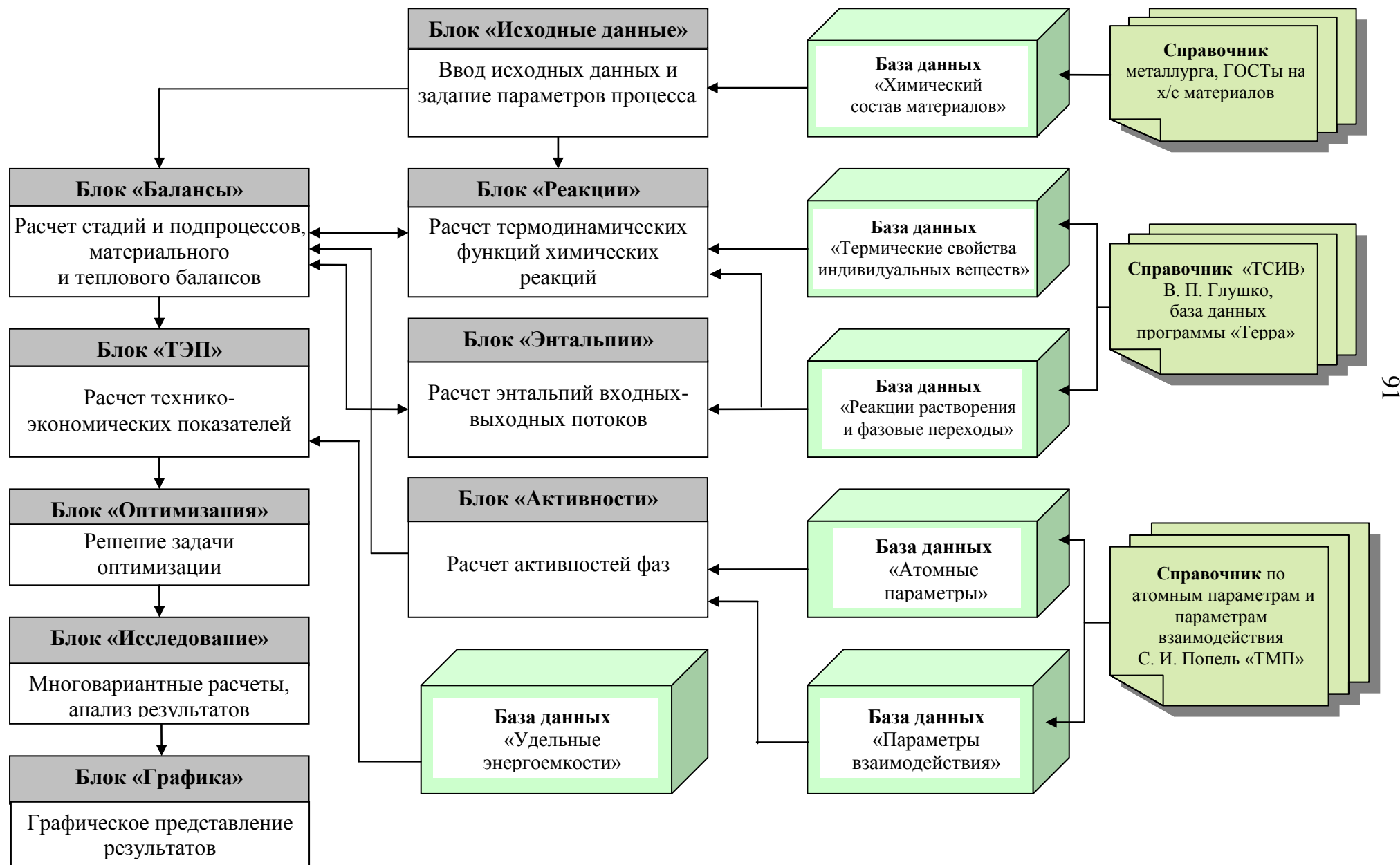


Рисунок 2.9 – Схема инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия»

В блоке «Исходные данные» осуществляется ввод исходных данных: расходы, температура и химический состав для заданного набора шихтовых материалов и технологические параметры процесса. Пользователю предложен полный перечень шихтовых материалов для выбранного варианта технологии, предусмотрена возможность исключения какого-либо материала или добавления нового. По умолчанию в программе заданы химические составы всех используемых материалов, которые пользователь также может изменять по своему желанию. Параметры процесса, рассмотренные выше, определяются типом технологии, значения этих параметров также заданы по умолчанию. Их можно изменить или настроить самостоятельно.

В блоке «Балансы» осуществляется расчет всех стадий и подпроцессов, а также статей материального и теплового балансов. При расчете материального баланса производится декомпозиция всех веществ, поступающих в металлургический агрегат, сначала на вещества, а затем на элементы, которые с использованием коэффициентов распределения по фазам перераспределяются в металл, шлак или газ. Коэффициенты распределения настраиваются по результатам термодинамического моделирования для проектируемых процессов либо задаются на основании экспериментальных или литературных данных для известных технологий.

Материальный баланс представлен балансами потоков, веществ и элементов. В результате дальнейшего расчета формируются составы и массы металла, шлака и газа. В этом же блоке рассчитываются все статьи теплового баланса. К приходной части баланса относятся энтальпии исходных материалов, тепловые эффекты экзотермических реакций и приход тепла от внешних источников, к расходной – энтальпии продуктов, тепловые эффекты эндотермических реакций и потери тепла в окружающую среду.

Энтальпии исходных материалов и конечных продуктов рассчитываются в отдельном блоке «Энтальпии», в который из блока исходных данных передаются значения температуры, массы и состава исходных материалов, имеющих температуру выше 298 К, и из блока расчета материального и теплового балансов – зна-

чения температуры, массы и составов металла, шлака и газа. При расчете используются данные термодинамических функций веществ с использованием базы данных «Термодинамические свойства индивидуальных веществ».

В блоке «Активности» производится расчет активностей компонентов металла с использованием аппарата параметров взаимодействия. При расчете активностей компонентов шлака пользователь самостоятельно выбирает одну из теорий строения шлакового расплава. При расчетах активностей используются базы данных «Параметры взаимодействия 1-го порядка», «Атомные параметры» и «Энергии взаимообмена атомов».

Термодинамический анализ химических реакций константным методом осуществляется в блоке «Реакции». Перечень независимых реакций формируется на этапе термодинамического моделирования в результате анализа всех возможных реакций перехода системы из начального состояния в конечное. Схема расчета термодинамических характеристик основных типов металлургических реакций приведена на рисунке 2.10. Для реакций горения, восстановления, окислительного рафинирования и реакций между индивидуальными веществами рассчитываются изменение изобарно-изотермического потенциала и константа равновесия. Для этого используются данные расчетов термодинамических функций индивидуальных веществ с использованием справочника «ТСИВ» и баз данных по термодинамическим характеристикам реакций фазовых переходов и реакций растворения элементов в жидком железе. Производится оценка степени отклонения реакций от термодинамического равновесия путем анализа показателя отношения произведения активностей реагирующих веществ к константе равновесия. Для чего используются данные по активностям компонентов металла и шлака.

Блок «Технико-экономические показатели» представлен таблицей расчета производительности агрегата, удельных расходов материалов, себестоимости и энергоемкости продукта. При этом используется база данных значений удельных энергоемкостей материалов.

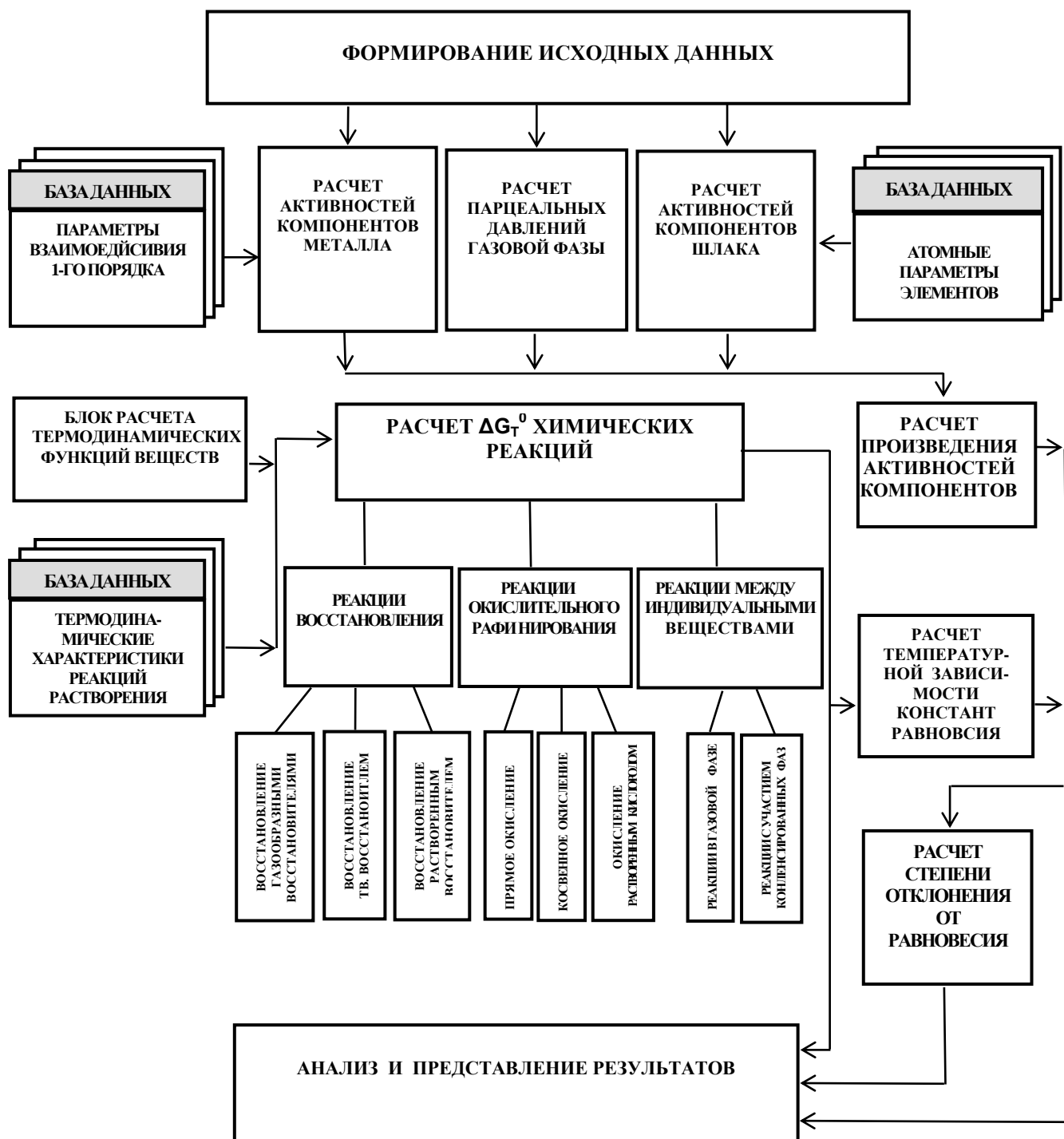


Рисунок 2.10 – Схема расчета термодинамических характеристик химических реакций

В блоке «Оптимизация» осуществляется решение оптимизационных задач формальными методами. В этом же блоке представлены сводные результаты расчета: материальный баланс по потокам, общий тепловой баланс, технико-экономические показатели и составы металла, шлака и газа.

В блоке «Графика» реализовано графическое представление результатов в виде гистограмм, круговых диаграмм и графиков, позволяющих провести полный анализ полученных результатов.

В блоке «Исследование» формируется сводная таблица результатов многовариантных исследований с последующей возможностью построения графиков, включающая значения удельных расходов материалов, технико-экономических показателей, параметров металла, шлака и газа и других необходимых показателей для выбранного варианта технологии.

Модули «Энтальпии», «Активности», «Реакции», «Оптимизация», «Графика» и «Исследование», а также используемые базы данных являются стандартными и могут применяться для расчетов любых типов процессов путем согласования данных с блоками «Исходные данные» и «Балансы», которые, как и модуль «ТЭП», адаптированы к конкретному варианту технологии.

Как было отмечено выше, в программном комплексе в виде баз данных реализованы различные справочники, основным из которых является справочник по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ «ТСИВ». Он включает следующую информацию: химическую формулу вещества с указанием фазового состояния, молярную массу, энтальпию образования и энтропию вещества при стандартной температуре ($\Delta_f H_{298}^0, S_{298}^0$), температуру и изменение энтальпии фазовых переходов ($T_{ф.п.}, \Delta H_{ф.п.}^0$) и коэффициенты аппроксимационного уравнения для приведенной энергии Гиббса ($f_0, f, f_{-2}, f_{-1}, f_1, f_2, f_3$).

При его формировании за основу взяты база данных программного комплекса «Терра» [55, 120 – 122] и справочник по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ "ТСИВ" [247].

Разработанный комплекс программ зарегистрирован в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, о чем имеется свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (ПРИЛОЖЕНИЕ А).

Также эти научные разработки используются в учебном процессе при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам

«Математические модели и автоматизированные технологии», «Моделирование систем», «Оптимизация в технике и технологиях», «Научно-производственная работа», «Научно-исследовательская работа», а также в курсовом и дипломном проектировании при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 09.03.02, 09.04.02 Информационные системы и технологии и 09.03.01, 09.04.01 Информатика и вычислительная техника.

Акт о внедрении научных разработок диссертации в учебный процесс приведен в ПРИЛОЖЕНИИ Б.

2.5 Реализация лабораторных и промышленных экспериментов

На последнем этапе реализации метода предполагается проведение лабораторных и промышленных экспериментов с целью корректировки математических моделей и отладки технологий. Достоверность полученных результатов проверялась путем сопоставления с данными лабораторных и промышленных экспериментов. Лабораторные эксперименты проводились для подтверждения расчетов по определению оптимальных условий восстановления металлов из оксидных систем. Методика реализации экспериментов заключается в изотермической выдержке смеси измельченных оксидосодержащих материалов с восстановителями в печи сопротивления. Серию опытных плавов для отладки технологий легирования стали проводили на лабораторной двухкилограммовой дуговой печи с магнетитовой футеровкой. Промышленные плавки по отладке технологий легирования стали осуществлялись в условиях электросталеплавильных цехов на ОАО «Сталь НК», АО «ЕВРАЗ ЗСМК», эксперименты в агрегате струйно-эмульсионного типа проводились на опытной установке, построенной в ККЦ-2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК», реализация технологий переработки бедных оксидных селенских марганцевых руд осуществлялась в условиях ООО УК «СГМК».

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

1. Создан метод системного решения взаимосвязанных задач по определению наилучших условий реализации технологий прямого восстановления метал-

лов, особенностью которого является решение в рамках двухконтурной оптимизации многокритериальных задач двух видов: нахождение оптимальных условий протекания восстановительных процессов в термодинамической системе и определение оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий.

2. Выделены параметры входных-выходных потоков, технологические параметры, критерии оптимизации и основные стадии металлургического процесса.

3. В рамках решения задачи определения оптимальных условий протекания восстановительных процессов в металлургической системе разработана методика термодинамического моделирования и предложены показатели, отражающие окислительно-восстановительный потенциал не только расплава, но и объемлющей системы, в том числе газовой фазы рабочего пространства металлургического агрегата..

4. Обосновано применение стандартного программного комплекса «Терра» и усовершенствованной программы «АвтоАстра» для осуществления этапа термодинамического моделирования и решения оптимизационных задач методом исследования пространства параметров объекта.

5. Разработаны математические модели, осуществляющие взаимосвязь параметров потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате на основе фундаментальных законов термодинамики и современных теорий строения фаз.

6. Математические модели реализованы в инструментальной системе «Инжиниринг-Металлургия», которая включает комплекс программ и баз данных применительно к решению широкого круга оптимизационных задач ряда металлургических технологий.

7. Разработана методика исследования и расчета оптимальных технологических режимов процессов прямого восстановления металлов с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия». Рассмотрена постановка задачи оптимизации и предложен метод ее решения.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

В рамках этапа определения оптимальных условий протекания восстановительных процессов в металлургических системах с использованием методики и инструментов термодинамического моделирования, рассмотренных выше, проведены исследования и оптимизация процессов формирования газовой фазы и процессов восстановления металлов из оксидов в модельных системах [223 – 243].

Модельная элементарная система формируется путем задания чисел молей составляющих ее компонентов. При необходимости формируются составы конденсированных растворов. При двух выбранных термодинамических параметрах реализуются многовариантные расчеты равновесных составов в зависимости от термодинамических параметров или расходов исходных материалов. Оптимизация параметров осуществляется с использованием метода исследования пространства параметров объекта.

Набор веществ, которые могут образовываться при заданном элементном составе смеси, определялся в результате численного моделирования для выбранного диапазона температур и различных термодинамических состояний. Из полного перечня возможных веществ выбирали только те, концентрации которых превышали пороговое значение 10^{-4} моль/кг смеси.

Методика термодинамического моделирования применялась для расчетов, исследования и оптимизации процессов в газовой фазе и процессов восстановления железа, марганца, титана, никеля и ванадия из оксидных систем. Полученные результаты использовались при разработке вариантов технологий нового непрерывного металлургического процесса и технологий легирования стали с использованием оксидных материалов.

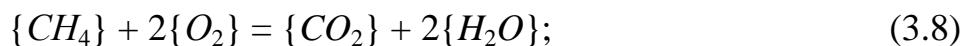
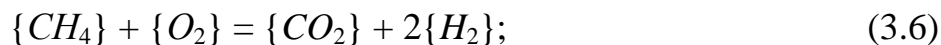
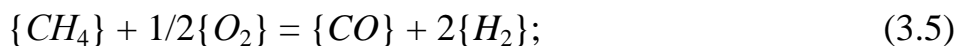
3.1 Исследование процессов формирования газовой фазы

Необходимость рассмотрения этой задачи объясняется особенностями протекания процессов в отдельных зонах металлургического агрегата СЭР, где происходит формирование газовой фазы за счет горения углерода топлива, а также горения или конверсии природного газа [259]. Исследование этих процессов осуществлялось на модельных системах $C-O$ и $C-O-H$.

Предполагается, что в системе $C-O$ протекают реакции:



В модельной системе $C-O-H$, кроме реакций (3.1) – (3.4) в зависимости от количества кислорода могут протекать реакции полного и неполного горения CH_4 , горения H_2 и взаимодействия углерода с водяным паром:



Термодинамические характеристики реакций (3.1) – (3.10) в диапазоне температур от 298 до 3000 К приведены в таблице 3.1.

В результате термодинамического моделирования определены составы и температуры системы при протекании процессов горения при различных соотношениях углерода, водорода и кислорода. В модельных системах $C-O$ и $C-O-H$ количество молей углерода, метана и кислорода варьировалось соответственно параметрами n , k , m .

Таблица 3.1 – Термодинамические характеристики реакций горения топлива

| № реак- ции | Реакция | $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, Дж/моль | | $\lg K_p = A/T + B$ | |
|-------------------|---|---|------------------|---------------------|------|
| | | ΔH° | ΔS° | A | B |
| (3.1) | $C + 1/2 \{O_2\} = \{CO\}$ | -114954 | -86,40 | 6014,4 | 4,5 |
| (3.2) | $C + \{O_2\} = \{CO_2\}$ | -397971 | 0,08 | 20822,0 | 0,0 |
| (3.3) | $C + \{CO_2\} = 2\{CO\}$ | 168063 | -173,00 | -8793,1 | 9,0 |
| (3.4) | $\{CO\} + 1/2 \{O_2\} = \{CO_2\}$ | -283017 | 86,50 | 14807,6 | -4,5 |
| (3.5) | $\{CH_4\} + 1/2 \{O_2\} = \{CO\} + 2\{H_2\}$ | -35500 | 185,00 | 1857,4 | -9,7 |
| (3.6) | $\{CH_4\} + \{O_2\} = \{CO_2\} + 2\{H_2\}$ | -318517 | 271,00 | 16664,9 | -14 |
| (3.7) | $\{CH_4\} + 3/2 \{O_2\} = \{CO\} + 2\{H_2O\}$ | -539080 | 299,00 | 28204,9 | -16 |
| (3.8) | $\{CH_4\} + 2\{O_2\} = \{CO_2\} + 2\{H_2O\}$ | -796460 | 4,00 | 41671,1 | -0,2 |
| (3.9) | $\{H_2\} + 1/2 \{O_2\} = \{H_2O\}$ | -251790 | 57,00 | -5401,4 | 4,6 |
| (3.10) | $C + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\}$ | 136836 | -144,00 | -7159,3 | 7,5 |

Перечень веществ, которые могут образовываться при взаимодействии указанных элементов, был определен в результате термодинамического анализа протекающих процессов в теоретически возможном интервале температур горения. Расчеты осуществлялись с использованием программы «АвтоАстра».

При исследовании термодинамических условий горения углерода в системе $nC + mO_2$ значение параметра n было задано равным 1 моль, а количество молей кислорода варьировали параметром m в диапазоне от 0 до 1, что при $m = 1$ соответствует по стехиометрии полному горению углерода до CO_2 . При этом использовался показатель α^* , численное значение которого при $n = 1$ моль совпадает с параметром m . На рисунке 3.1 представлены зависимости составов и температур продуктов горения углерода от показателя α^* . Из рисунка видно, что при значениях $\alpha^* < 0,4$ происходит горение углерода до CO в соответствии с реакцией (3.1), при $\alpha^* > 0,4$ углерод начинает окисляться по реакции (3.2), и в системе появляется CO_2 . При увеличении количества кислорода температура возрастает до значений порядка 3500 К и при $\alpha^* > 0,4$ незначительно снижается. При $\alpha^* > 0,6$ в газовой фазе начинает появляться свободный кислород. Значение показателя Z при низких значениях α^* составляет 100 %, а при появлении в системе диоксида углерода CO_2 уменьшается до 65 %.

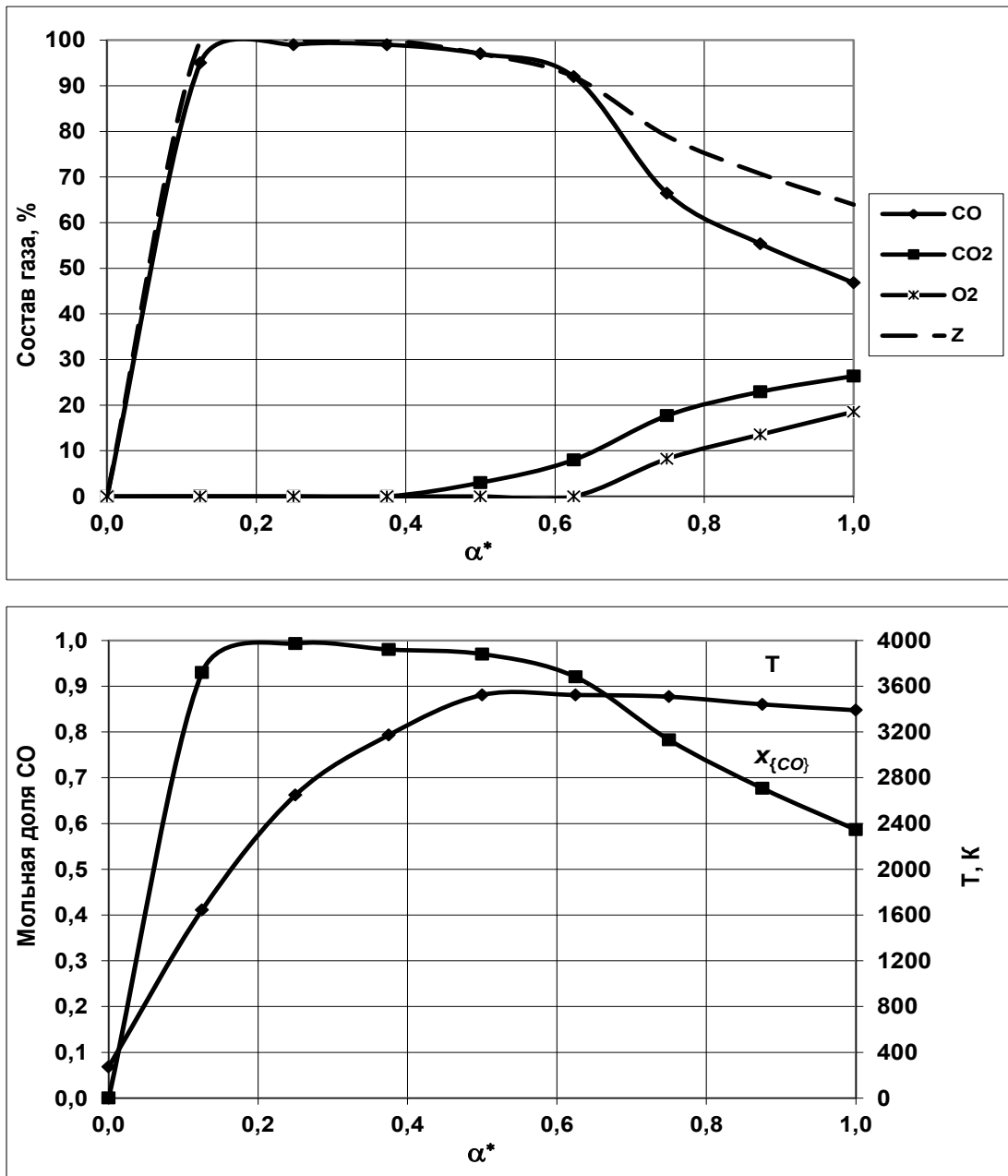


Рисунок 3.1 – Зависимости состава и температур продуктов горения углерода в системе $nC + mO_2$ от окислительного потенциала системы α^*

Исследование термодинамических условий горения газообразного топлива осуществлялось на модельной системе $kCH_4 + mO_2$. Значение параметра k составляет 1 моль, а количество кислорода варьировали параметром m в диапазоне от 0 до 2 молей, значение $m = 2$ моля соответствует полному горению метана. Численное значение окислительного потенциала газовой фазы α совпадает с количеством кислорода m . На рисунке 3.2 представлены параметры процесса горения метана от показателя α .

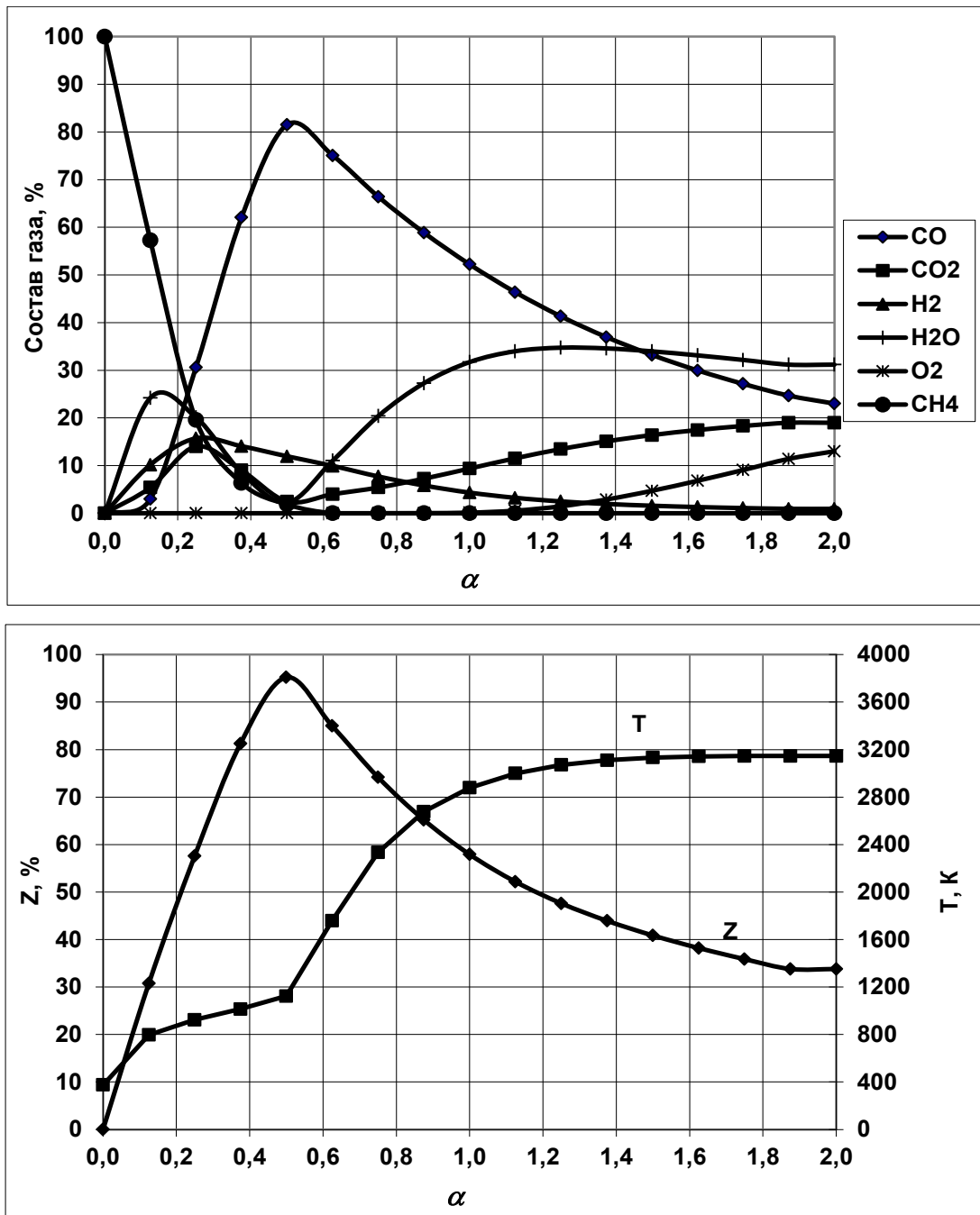


Рисунок 3.2 – Зависимости состава и температур продуктов горения метана в системе $kCH_4 + mO_2$ от окислительного потенциала газовой фазы α

Из рисунка видно, что в диапазоне значений $\alpha = 0 \div 0,5$ при недостатке кислорода происходит кислородная конверсия метана по реакции (3.5). Компонентами газовой фазы являются метан, монооксид углерода и водород. При $\alpha > 0,5$ получают развитие реакции (3.6 – 3.8), в газовой фазе появляются CO_2 и H_2O . При $\alpha > 1$ в системе появляется свободный кислород. Температуры в диапазоне α от 0 до 0,5 не превышают 1100 К, что объясняется низким тепловым эффектом

реакции (3.5). При $\alpha = 0,5 \div 1$ наблюдается рост температуры до значений порядка 3000 К, а при $\alpha > 1$ – ее стабилизация. Горение метана по реакции (3.8) приводит к росту температуры. После завершения процесса горения в системе начинает накапливаться кислород, что приводит к снижению температуры. Максимальное значение восстановительного потенциала газовой фазы $Z = 95 \%$ соответствует $\alpha = 0,5$, а при увеличении параметра α в пределах от 0,5 до 2,0 значение Z уменьшается до 34 %, что связано с ростом концентраций CO_2 и H_2O в газовой фазе.

Исследование термодинамических условий совместного горения твердого и газообразного топлива осуществлялось на модельной системе $nC + kCH_4 + mO_2$. Параметры n и k были приняты равными 0,5 молей, а количество кислорода варьировали соответственно параметром m в диапазоне от 0 до 2 молей. На рисунке 3.3 приведены зависимости составов и температур продуктов горения метана и углерода от параметра α^* . Из рисунка видно, что для процесса горения смешанного топлива характерно смещение влево области неполного горения, которая характеризуется более высоким содержанием CO в продуктах, что связано с уменьшением количества метана в исходной смеси, и, следовательно, уменьшением абсолютного количества водорода в системе. Снижением количества метана также объясняется и уменьшение концентрации H_2O и увеличение CO_2 в зоне полного горения топлива и менее резкий подъем температуры. Значение показателя Z максимально при $\alpha^* = 0,4 \div 0,5$ и составляет 99,8 %.

Таким образом, изменением параметров α и α^* можно управлять температурным режимом и составом газовой фазы. Максимальная восстановительная способность газовой фазы соответствует диапазону α от 0,4 до 0,5, однако при этом имеют место относительно низкие температуры продуктов горения, при которых осуществить жидкофазное восстановление металла практически невозможно. Поэтому в энергетическом плане с целью реализации высокоэффективных металлургических процессов необходимо в целом для всей системы, с учетом кис-

лорода оксидов, увеличивать параметр α до значений, при которых газовая фаза позволяет осуществлять восстановительные процессы.

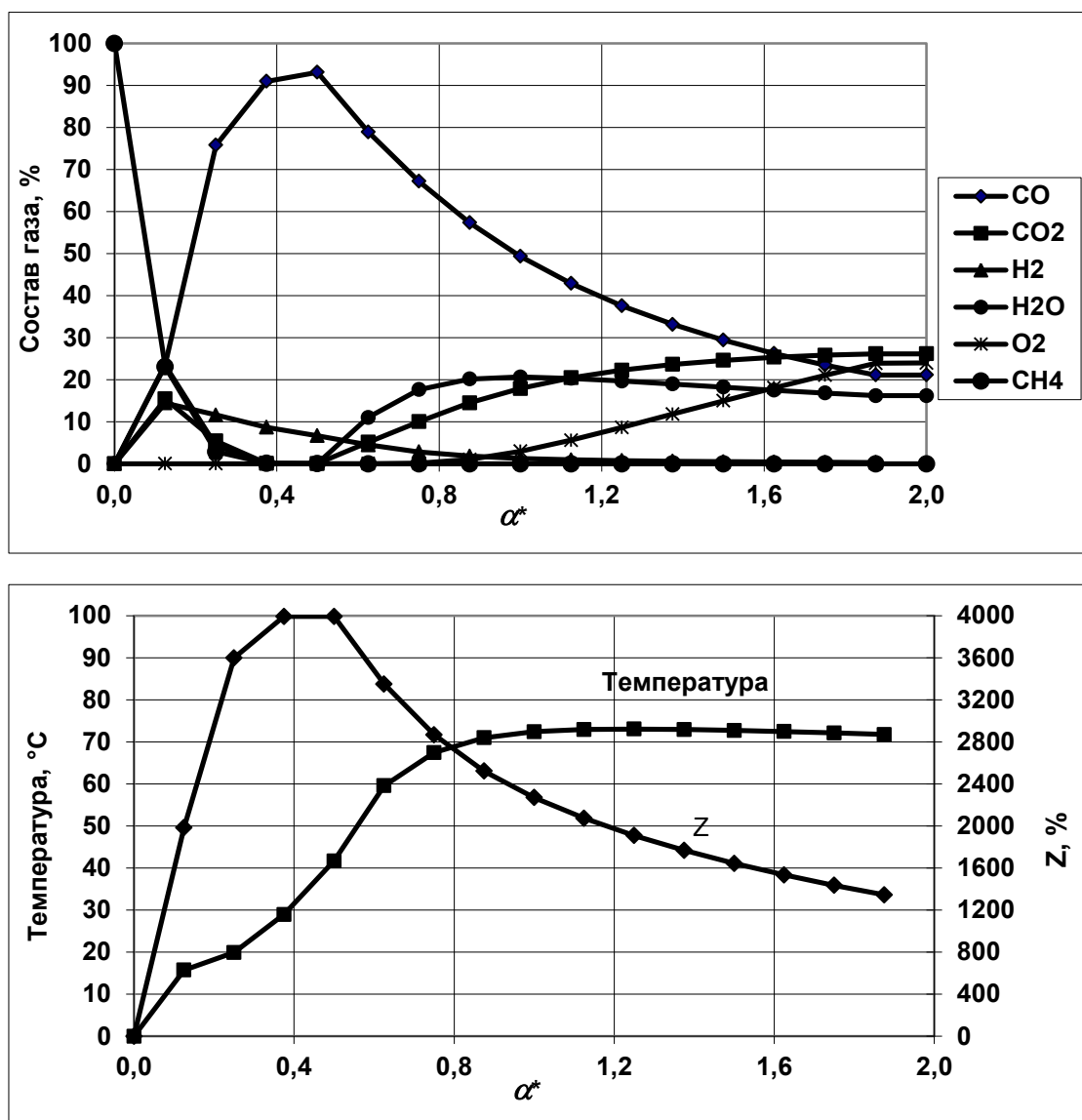


Рисунок 3.3 – Зависимости состава и температур продуктов горения углерода и метана в системе $nC + kCH_4 + mO_2$ от окислительного потенциала системы α^*

3.2 Исследование процессов восстановления железа и марганца

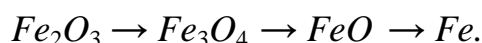
3.2.1 Моделирование условий и режимов восстановления железа

в системе $Fe-C-O$

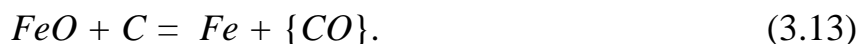
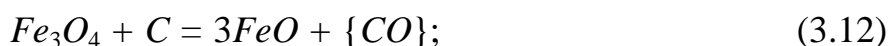
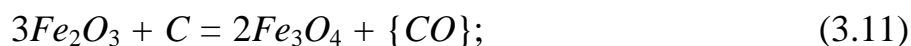
С целью исследования процесса восстановления железа из оксидов с использованием программы «АвтоАстра» были проведены расчеты на модельной

элементарной системе $C-Fe-O$, сформированной путем задания исходного состава смеси в виде 1 моля оксида Fe_2O_3 и количества молей углерода и кислорода, которые варьировались соответственно параметрами n и m . Перечень возможных веществ определили в результате численного моделирования для диапазона температур от 298 до 1973 К и различных возможных термодинамических состояний, которые в данной программе задаются путем фиксации значений переменных.

Общее количество веществ для заданной системы в выбранном диапазоне температур составило величину порядка 15 – 25. Из полного перечня были выбраны те вещества, концентрации которых превышали значение 10^{-4} моль/кг смеси. В качестве значимых веществ оказались – CO , CO_2 , O_2 (газовая фаза) и C , Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 (конденсированная фаза). Процесс восстановления железа из оксидов по принципу А.А. Байкова [218] при $T > 873$ К протекает ступенчато путем последовательного перехода от высших оксидов к низшим по следующей схеме:



В системе $Fe-C-O$ возможно как прямое, так и косвенное восстановление железа [219 – 222, 260 – 265]. Прямое восстановление железа из оксидов при $T > 873$ К происходит твердым углеродом в соответствии с реакциями

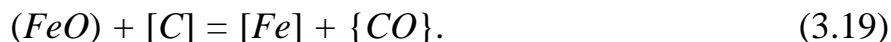


Косвенное восстановление железа из оксидов происходит в результате его взаимодействия с оксидом углерода:



При высоких температурах протекают процессы жидкофазного восстановления железа растворенным углеродом [219]:



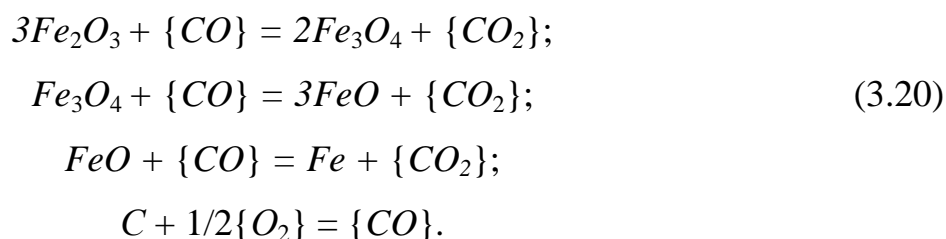


Поскольку литературные данные по изменению изобарно-изотермического потенциала имеются не для всех рассмотренных реакций, то в результате термодинамического анализа с использованием формул (2.30) и справочных данных по реакциям фазовых переходов и реакций растворения элементов в жидком железе были рассчитаны ΔG_T реакций (3.11) – (3.19) в диапазоне температур 1500 ÷ 2000 К (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики реакций восстановления железа

| № реакции | Реакция | $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, Дж/моль | | $\lg K_p = A/T + B$ | |
|-----------|---|---|------------------|---------------------|------|
| | | ΔH° | ΔS° | A | B |
| (3.11) | $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + \{CO\}$ | 87486 | -202,0 | -4577,3 | 10,6 |
| (3.12) | $Fe_3O_4 + C = 3(FeO) + \{CO\}$ | 299670 | -260,8 | -15679,0 | 13,6 |
| (3.13) | $(FeO) + C = [Fe] + \{CO\}$ | 125790 | -136,1 | -6581,4 | 7,1 |
| (3.14) | $3Fe_2O_3 + \{CO\} = 2Fe_3O_4 + \{CO_2\}$ | -80577 | -29,28 | 4215,8 | 1,5 |
| (3.15) | $Fe_3O_4 + \{CO\} = 3(FeO) + \{CO_2\}$ | 131607 | -88,11 | -6885,7 | 4,6 |
| (3.16) | $(FeO) + \{CO\} = [Fe] + \{CO_2\}$ | -42273 | 36,58 | 2211,7 | -1,9 |
| (3.17) | $3(Fe_2O_3) + [C] = 2(Fe_3O_4) + \{CO\}$ | 64933 | -159,7 | -3397,3 | 8,4 |
| (3.18) | $(Fe_3O_4) + [C] = 3(FeO) + \{CO\}$ | 277117 | -218,6 | -14499 | 11,4 |
| (3.19) | $(FeO) + [C] = [Fe] + \{CO\}$ | 103237 | -87,61 | -5401,4 | 4,6 |

В результате анализа реакций и совокупности возможных получаемых в конечном состоянии веществ определили перечень независимых реакций в системе Fe-C-O, представленной веществами Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO - Fe -C-CO-CO₂-O₂. Состояние системы может быть описано четырьмя реакциями, полностью отражающими равновесие:



При исследовании процессов в системе $Fe-C-O$ осуществлялось решение следующих задач:

- определение температуры и количества углерода, обеспечивающих полное восстановление железа;
- определение значений показателя α^* , соответствующих границам областей протекания окислительных и восстановительных процессов;
- нахождение параметров m и n , обеспечивающих достижение заданной температуры, характеристик металла и степени восстановления железа в равновесных условиях;
- исследование влияния состава газовой фазы системы на условия восстановления железа;
- определение оптимальных значений параметров m и n , при которых достигается заданное конечное состояние системы в неравновесных условиях.

Определение температуры, необходимой для реализации процесса восстановления осуществлялось путем расчетов равновесных составов системы $1Fe_2O_3 + nC$ в диапазоне температур от 573 до 1973 К при значении параметра $n = 3$ моля. Такое количество углерода необходимо по стехиометрии для полного восстановления железа из оксида Fe_2O_3 , что также видно из рисунка 3.4, на котором показаны зависимости состава и массы фаз от расхода углерода. При $n > 3$ конденсированная фаза состоит из железа и углерода, оксиды железа отсутствуют.

Из рисунка 3.5, на котором представлены зависимости состава и массы фаз продуктов процесса восстановления железа от температуры в присутствии 3 молей углерода, видно, что полное восстановление железа происходит при $T \geq 1073$ К. При реализации расчетов параметров равновесного состава системы $Fe_2O_3 + nC$ при количестве углерода $n = 5$ молей, которое превышает необходимое по стехиометрии количество углерода для полного восстановления железа, было выяснено, что восстановительная зона смещается в область более низких температур, что позволило сделать вывод о необходимости присутствия в системе избытка углерода.

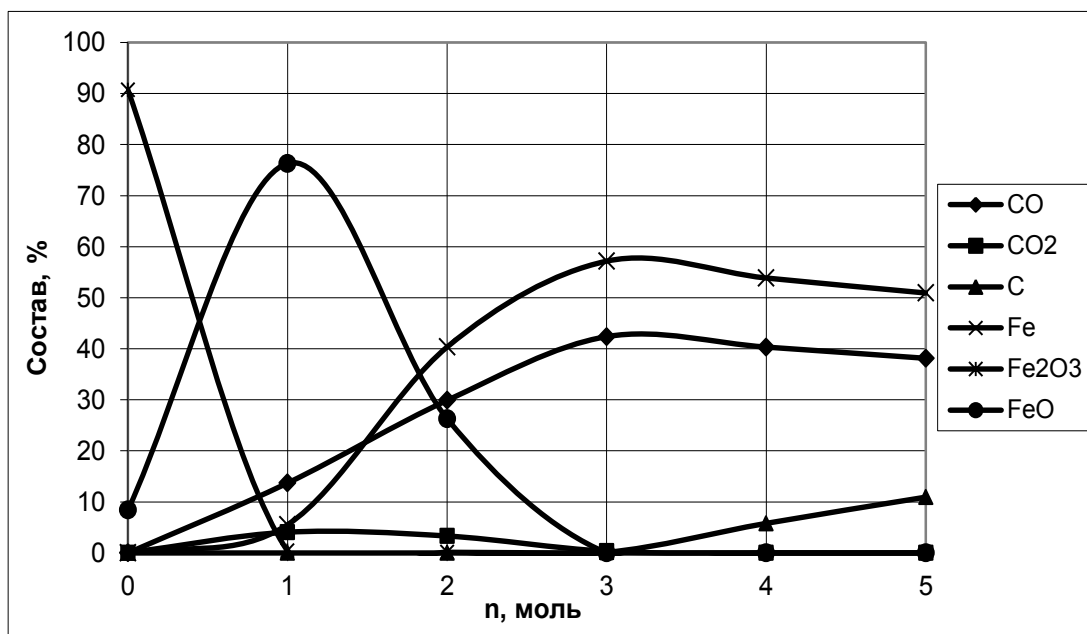


Рисунок 3.4 – Зависимости параметров процесса восстановления железа в системе $Fe_2O_3 + nC$ от количества углерода n

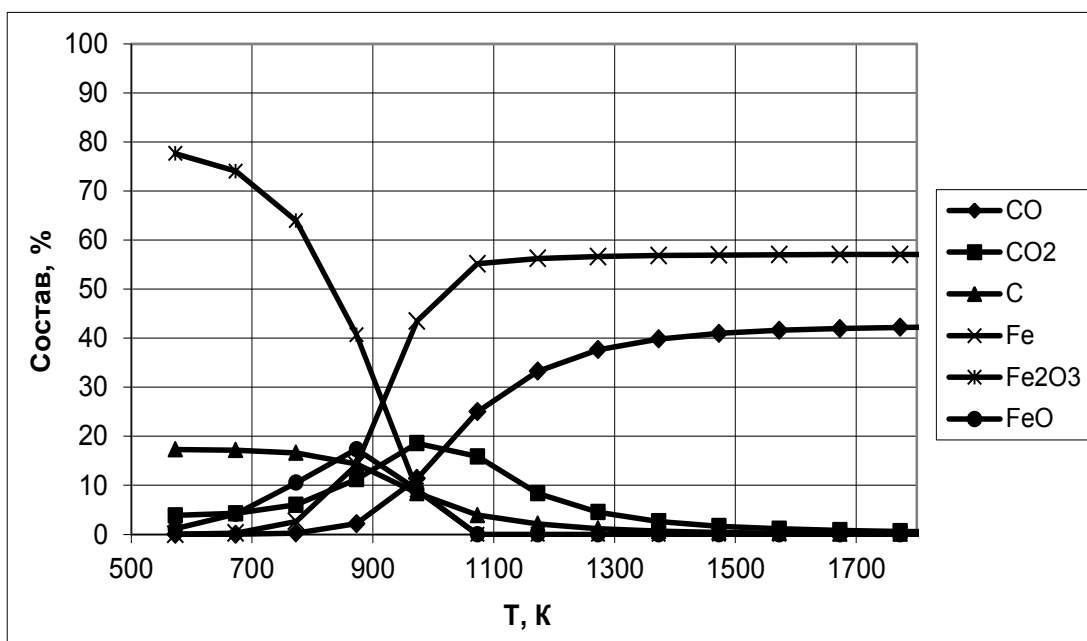


Рисунок 3.5 – Зависимости параметров процесса восстановления железа в системе $Fe_2O_3 + nC$ от температуры

Определение значений показателя a^* , соответствующих границам областей протекания окислительных и восстановительных процессов в системе $Fe-C-O$, проводили путем последовательных расчетов равновесных составов смеси для температуры $T = 1873$ К при варьировании параметра m и количестве угле-

рода в системе $n = 4$ моля. Это значение превышает количество углерода ($n = 3$ моля), необходимое по стехиометрии для полного восстановления железа из 1 моля Fe_2O_3 . Избыточное количество восстановителя необходимо для выделения восстановительной зоны. Параметр m изменяли в пределах от 0 до 8 молей, что позволило исследовать поведение системы в восстановительных условиях при избытке углерода и в окислительных – при избытке кислорода.

На рисунке 3.6 приведены зависимости абсолютного содержания компонентов газовой и конденсированной фаз и логарифма мольной доли кислорода в газовой фазе $\lg(x_{O_2})$ от параметра α^* . Анализ результатов расчета показал наличие трех областей. Значение показателя $\alpha^* < 0,2$ соответствуют восстановительной области, состоящей из двух зон. В первой зоне присутствуют железо и углерод, во второй зоне – только железо. В первой зоне восстановительной области газовая фаза полностью состоит из CO , затем содержание CO снижается до 60 %. Этому значению соответствует граница восстановительной и переходной областей $\alpha^* = 0,2$. В переходной области снижается количество восстановленного железа до полного исчезновения, и растет содержание FeO в конденсированной фазе. Из рисунка 3.6 видно, что этой области соответствует постоянное соотношение CO и CO_2 в газовой фазе. Значение показателя α^* изменяется в пределах от 0,2 до 0,5. При $\alpha^* = 0,5$ в конденсированной фазе полностью исчезает железо, и система переходит в окислительную область. В первой зоне окислительной области происходит дальнейшее снижение концентрации CO в газовой фазе до его полного исчезновения. В конденсированной фазе присутствует только FeO . В переходной зоне окислительной области в диапазоне значений α^* от 0,8 до 0,95 происходит снижение концентрации FeO из-за появления Fe_3O_4 . При $\alpha^* = 0,95$ в газовой фазе полностью исчезает CO , а в конденсированной – оксид железа FeO . Система переходит в следующую зону, которая характеризуется наличием оксида Fe_2O_3 в конденсированной фазе и свободного кислорода в газовой фазе.

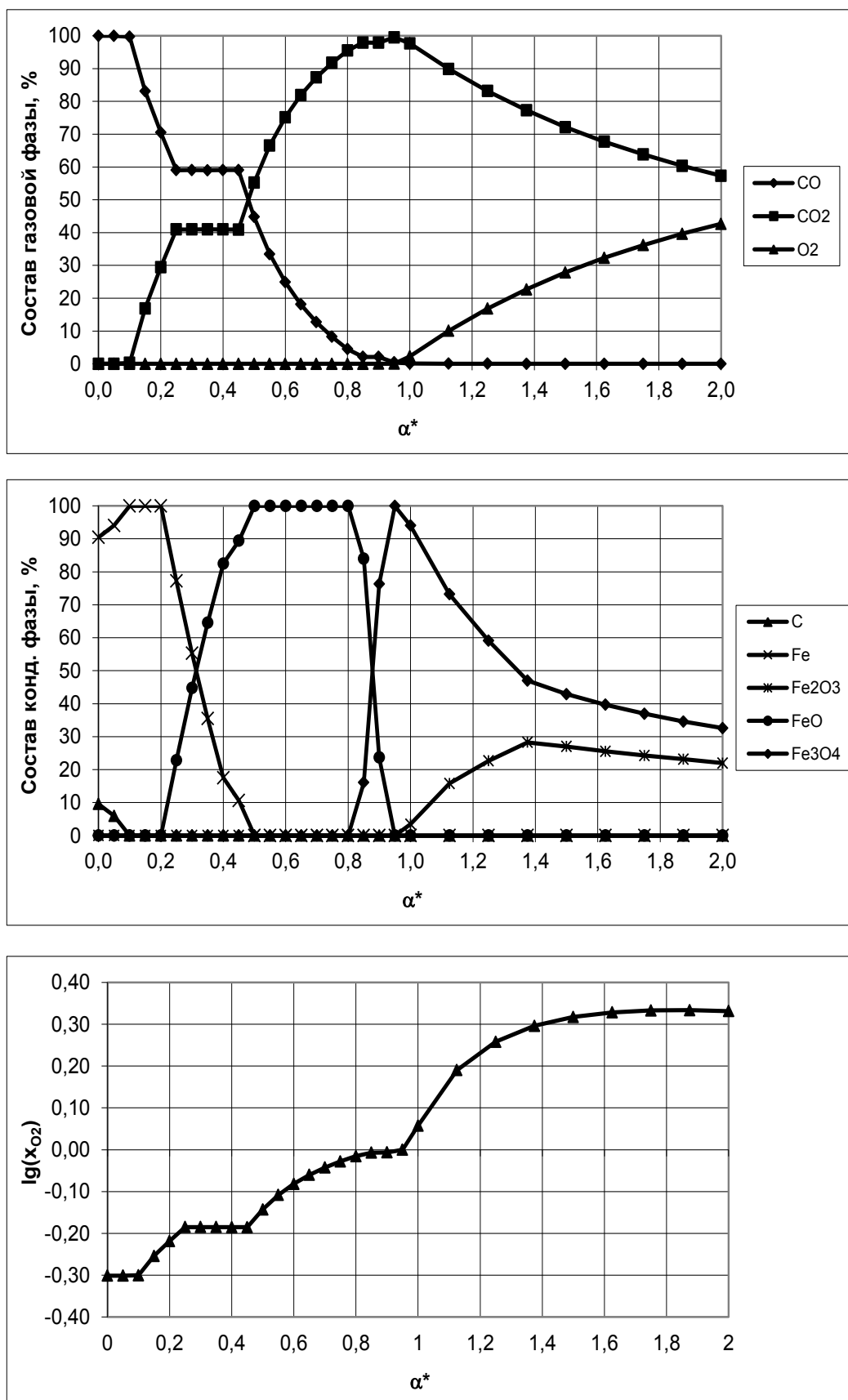


Рисунок 3.6 – Зависимости параметров равновесного состояния системы

$Fe_2O_3 + 4C + mO_2$ от окислительного потенциала системы α^*

Границы этих трех областей наглядно видны на графике логарифма мольной доли кислорода – $\lg(x_{O_2})$. Своеобразные «остановки» на кривой $\lg(x_{O_2})$ соответствуют равновесиям между соединениями железа Fe и FeO , FeO и Fe_3O_4 , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 с фиксированным значением x_{O_2} . Таким образом, в результате исследования окислительно-восстановительных условий в системе $Fe-C-O$ выявлены границы восстановительной, переходной и окислительной областей и соответствующие им значения α^* . Наилучшим условиям для восстановления железа соответствует значение показателя $\alpha^* < 0,2$.

Однако, для осуществления процессов восстановления железа необходимы высокие температуры, достижение которых возможно за счет осуществления экзотермических реакций горения углерода при увеличении показателя α^* .

Определение величин m и n , обеспечивающих достижение заданных температуры, параметров металла и степени восстановления, осуществляли с использованием метода исследования пространства параметров объекта путем последовательных расчетов равновесных составов системы при пропорциональном увеличении количества молей углерода n и количества молей кислорода m . Температура $T = 1873$ К достигается при значении показателя $\alpha^* = 0,35$ для $n = 13,125$ и $m = 5,063$ моля. Количество углерода на восстановление составило 3 моля, на нагрев до 1873 К – 10,075 молей, на науглероживание – 0,05 моля. Этим параметрам соответствует степень восстановления железа, равная 100 %, содержание углерода в металле 0,43 %, и содержание оксида углерода в газовой фазе 95 %. При дальнейшем увеличении показателя α^* в конденсированной фазе появляются оксиды железа, в газовой фазе увеличивается концентрация CO_2 и происходит резкое повышение температуры в связи с переходом системы в окислительную область.

Как следует из расчетов, обеспечение восстановительного и температурного режимов возможно при 13,125 молей углерода и 5,063 молей кислорода. Уменьшить эти значения расходных показателей возможно за счет уменьшения значений показателя Z (увеличения степени дожигания).

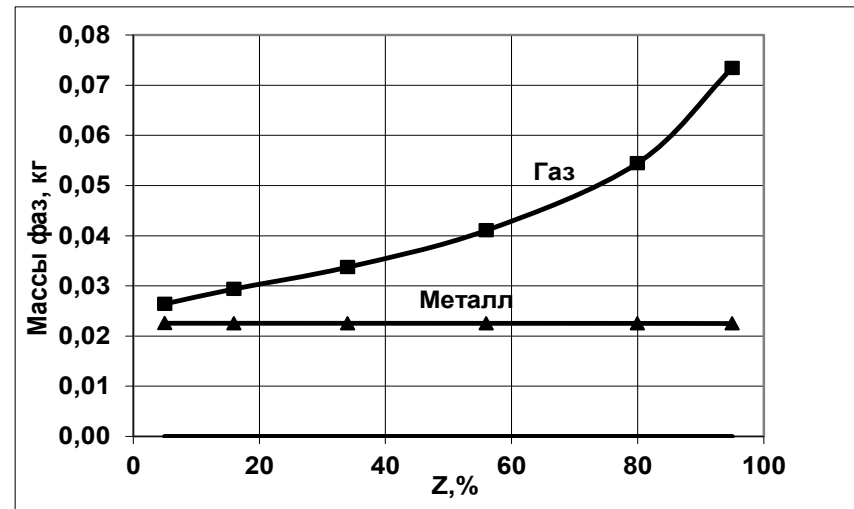
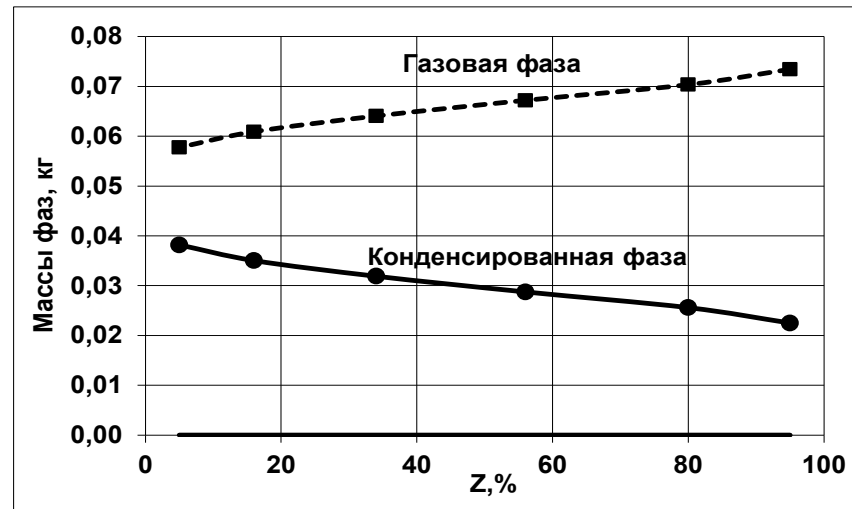
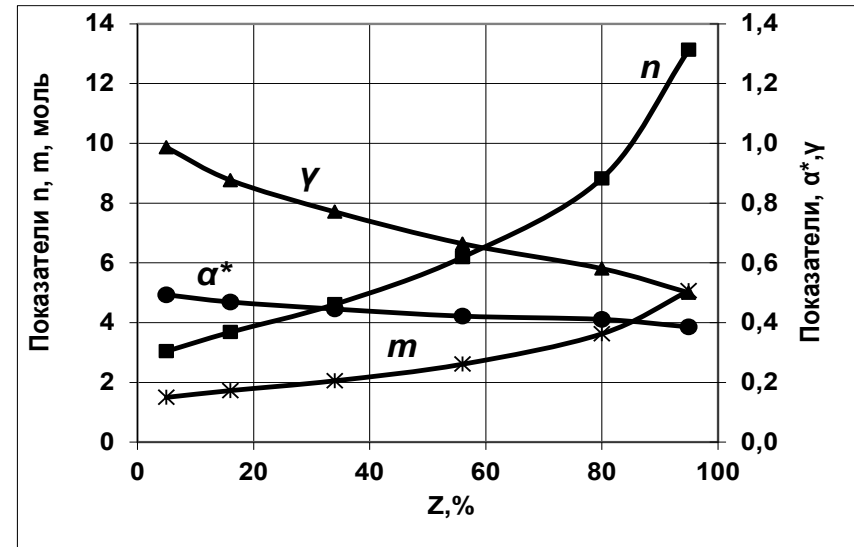
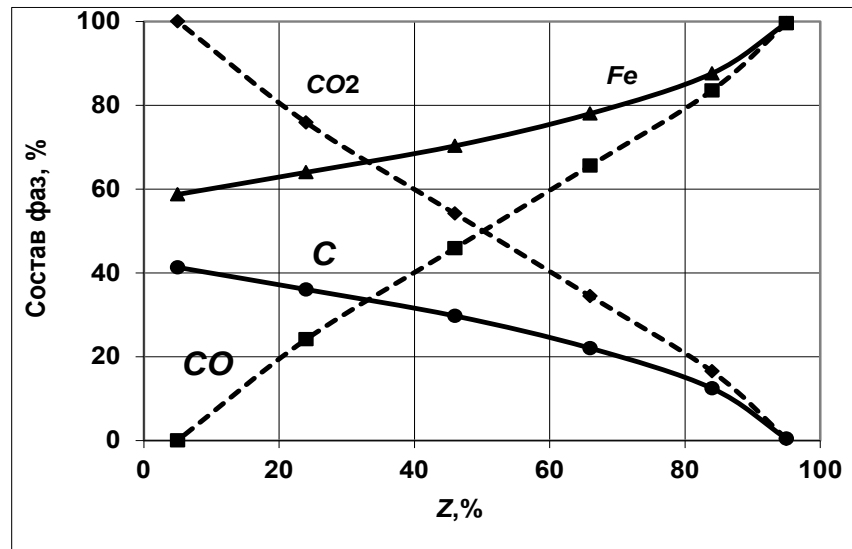
Исследование влияния показателя Z на процесс восстановления железа проводили путем последовательных расчетов составов системы при различном содержании CO в газовой фазе, которое можно моделировать путем фиксации этого параметра. Такая процедура предусмотрена в программе «АвтоАстра», с использованием которой решалась поставленная задача. Практически такое состояние может быть достигнуто, например, путем дожигания CO до CO_2 .

На рисунке 3.7, а) представлены зависимости количества и состава фаз при $T = 1873$ К от показателя Z . Пунктирной линией обозначены параметры газовой фазы. Из рисунка следует, что при уменьшении концентрации CO при полном восстановлении железа в системе накапливается свободный углерод. Таким образом, возникает возможность при достижении требуемых параметров процесса получить экономию восстановителя путем снижения концентрации CO в газовой фазе [266].

Для различных значений параметра Z были подобраны показатели m и n , обеспечивающие полное восстановление железа, содержание углерода в металле 0,5 % и достижение температуры 1873 К. Задачу решали методом исследования пространства параметров объекта путем последовательных расчетов конечных состояний системы при пропорциональном уменьшении количества углерода и кислорода и достижении заданных параметров металла и температуры.

На рисунке 3.7, б) приведены зависимости параметров m , n , a^* и γ , а также массы фаз от показателя Z . Из рисунка следует, что при увеличении степени дожигания CO количество молей кислорода уменьшается с 5,0625 до 1,65, углерода – с 13,125 до 3,042 молей, а значения показателей a^* и γ увеличиваются с 0,386 до 0,5 и с 0,5 до 0,99 соответственно при изменении параметра Z в диапазоне от 95 до 5 %.

В таблице 3.3 (столбцы 4–9) представлены расчеты изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 реакций восстановления железа при различной концентрации CO в газовой фазе и для окислительной области (столбец 10) при $T = 1873$ К.



а) $n = 13,125$; $m = 5,063$ моля

б) подбор параметров n и m

Рисунок 3.7 – Зависимости параметров процесса восстановления железа в системе $Fe_2O_3 + nC + mO_2$ от восстановительного потенциала газовой фазы Z

Таблица 3.3 – Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления железа в системе $Fe-C-O$ для различных термодинамических условий

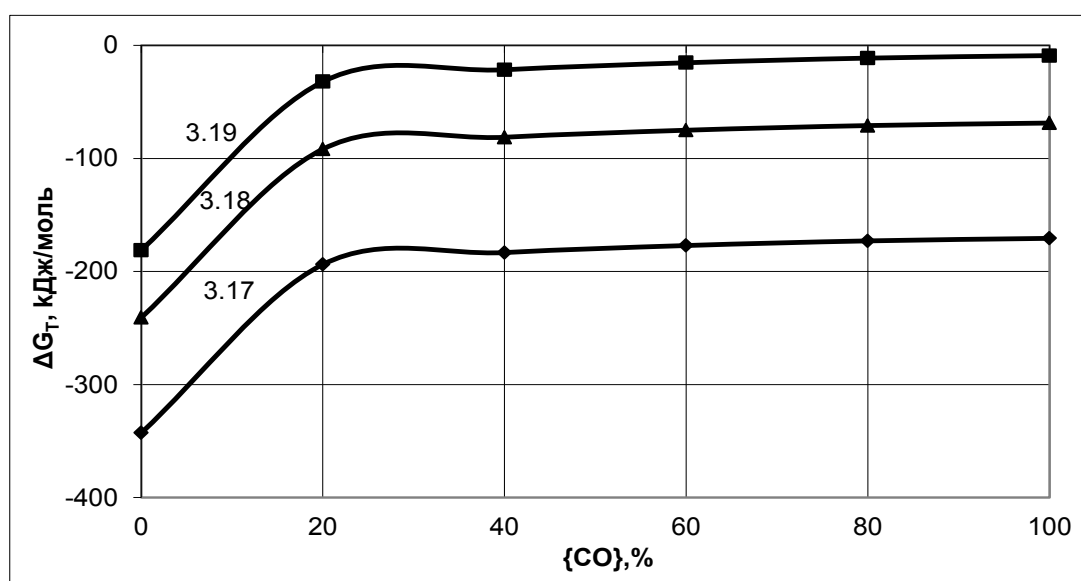
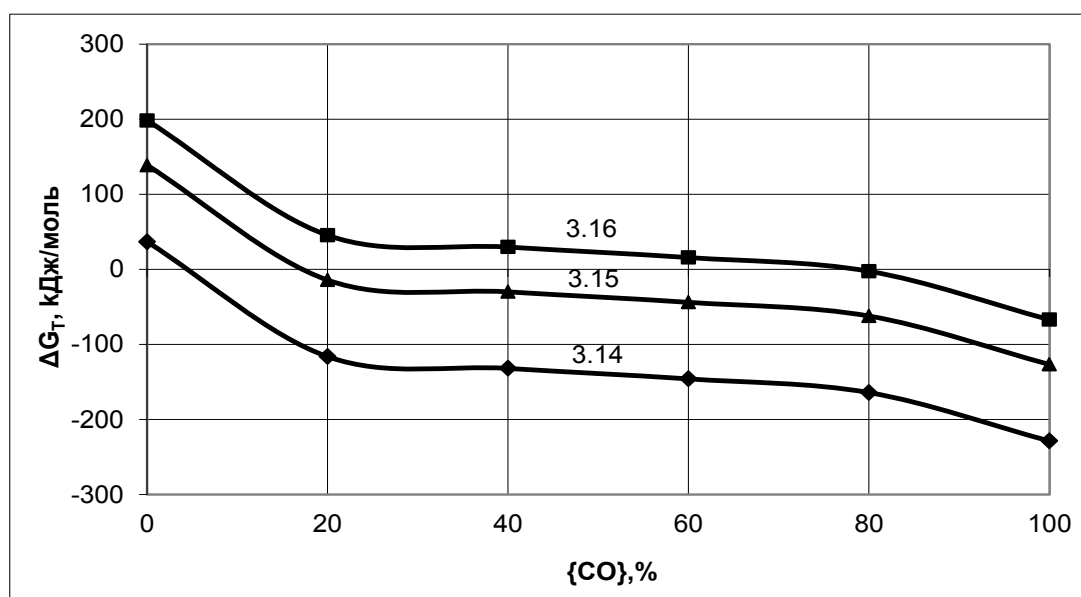
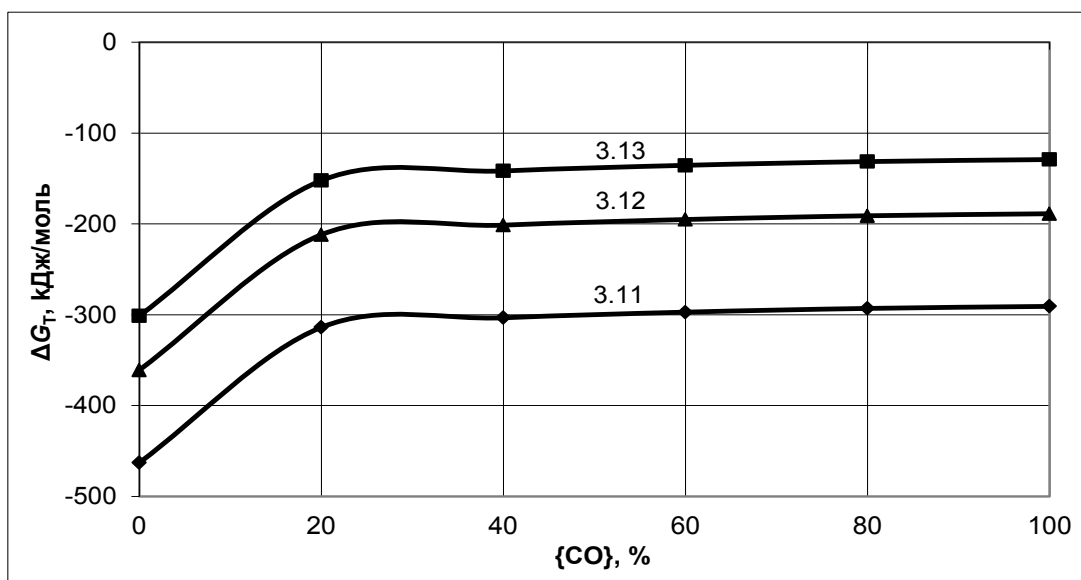
| № реакции | Реакция | Содержание CO в газовой фазе, % | | | | | | Окислительная область |
|-----------|---|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| | | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 | |
| (3.11) | $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + \{CO\}$ | -290869 | -293104 | -297222 | -303433 | -313949 | -462988 | -439425 |
| (3.12) | $Fe_3O_4 + C = 3(FeO) + \{CO\}$ | -188873 | -191109 | -195227 | -201438 | -211954 | -360993 | -337430 |
| (3.13) | $(FeO) + C = [Fe] + \{CO\}$ | -129201 | -131437 | -135555 | -141766 | -152282 | -301321 | -277758 |
| (3.14) | $3Fe_2O_3 + \{CO\} = 2Fe_3O_4 + \{CO_2\}$ | -228723 | -164202 | -145964 | -131979 | -116295 | 36739 | -4131 |
| (3.15) | $Fe_3O_4 + \{CO\} = 3(FeO) + \{CO_2\}$ | -126728 | -62207 | -43969 | -29984 | -14300 | 138735 | 97864 |
| (3.16) | $(FeO) + \{CO\} = [Fe] + \{CO_2\}$ | -67063 | -2543 | 15695 | 29681 | 45364 | 198399 | 157529 |
| (3.17) | $3(Fe_2O_3) + [C] = 2(Fe_3O_4) + \{CO\}$ | -170708 | -172944 | -177062 | -183273 | -193788 | -342828 | – |
| (3.18) | $(Fe_3O_4) + [C] = 3(FeO) + \{CO\}$ | -68713 | -70949 | -75066 | -81277 | -91793 | -240832 | – |
| (3.19) | $(FeO) + [C] = [Fe] + \{CO\}$ | -9040 | -11276 | -15394 | -21605 | -32121 | -181160 | – |

На рисунке 3.8 приведены зависимости ΔG_T^0 реакций (3.11) – (3.19) от содержания CO в газовой фазе.

По результатам расчета можно сделать вывод, что реакции (3.11) – (3.13) протекают в прямом направлении при любой концентрации CO , реакции (3.14) – (3.16) возможны при концентрациях CO более 5, 18 и 80 % соответственно, (3.17) – (3.19) – на всем диапазоне изменения концентраций CO в газовой фазе.

Поскольку в реальных условиях в системе кроме оксида железа могут присутствовать другие соединения, был проведен термодинамический анализ процесса восстановления железа из смеси оксидов в системе Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 , которая представлена модельным веществом, содержащим 60 % Fe_2O_3 (1 моль), и по 20 % CaO и SiO_2 (0,952 и 0,889 моль соответственно). Для различных значений показателя Z были определены параметры m и n , обеспечивающие содержание углерода в металле 0,5 % и достижение температуры 1873 К.

На рисунке 3.9 представлены зависимости показателей процесса восстановления железа от параметра Z . Пунктирной линией обозначены расходы углерода и кислорода, рассчитанные для системы $Fe_2O_3 + nC + mO_2$. Из рисунка видно, что при добавлении в систему оксидов CaO и SiO_2 расходы углерода и кислорода увеличиваются в равновесных условиях на 1,875 и 1 моль, в неравновесных условиях при $Z = 5\%$ – на 1,5 и 0,5 молей соответственно. Из рисунка также следует, что при уменьшении значения показателя Z с 95 до 5 %, снижаются расходы углерода с 15,0 до 4,5 и кислорода с 6,0 до 2,0 молей на 1 моль Fe_2O_3 , и, как следствие, существенно снижается количество газообразных продуктов. Интервалы значений параметров α^* и γ находятся в пределах от 0,4 до 0,6 и от 0,5 до 1,1 соответственно. Поддержание низких значений показателя Z является более выгодным в энергетическом плане. Однако оптимальным диапазоном является диапазон от 25 до 35 %, так как более низкие значения параметра Z приводят к уменьшению степени восстановления железа.



в)

Рисунок 3.8 – Зависимости ΔG_T^0 реакций (3.11) – (3.19) от содержания CO в газовой фазе

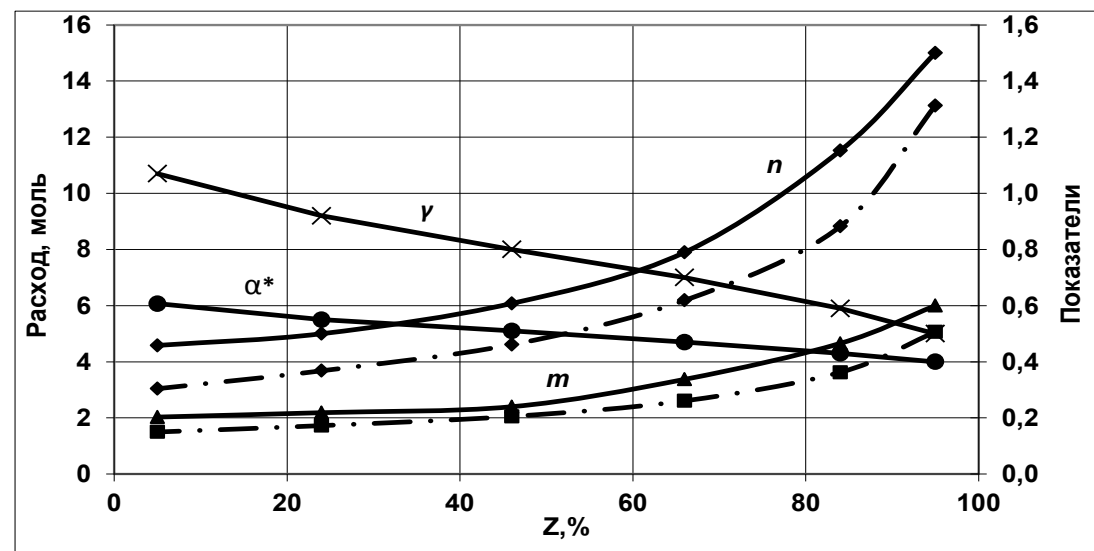
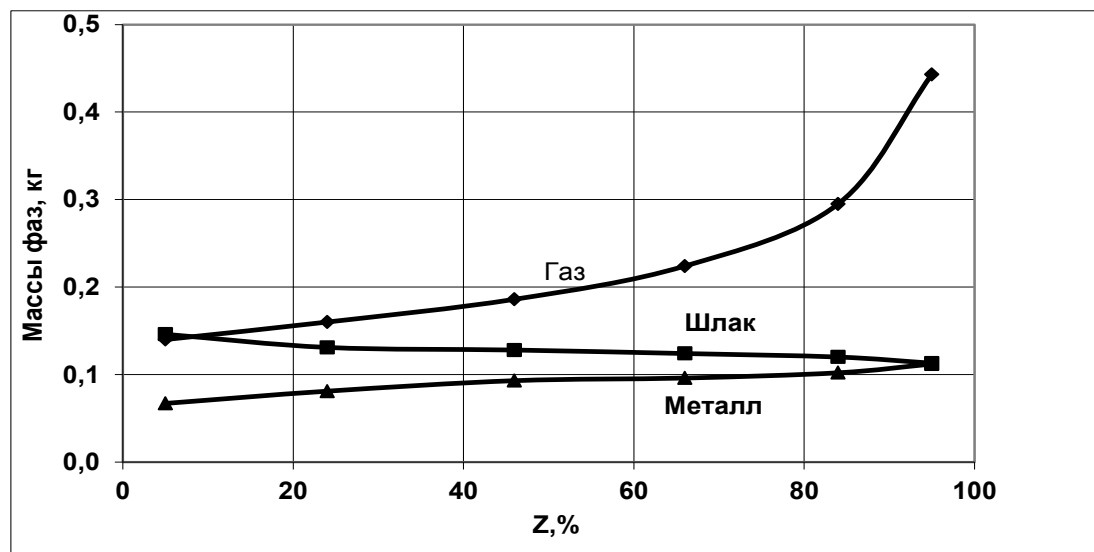
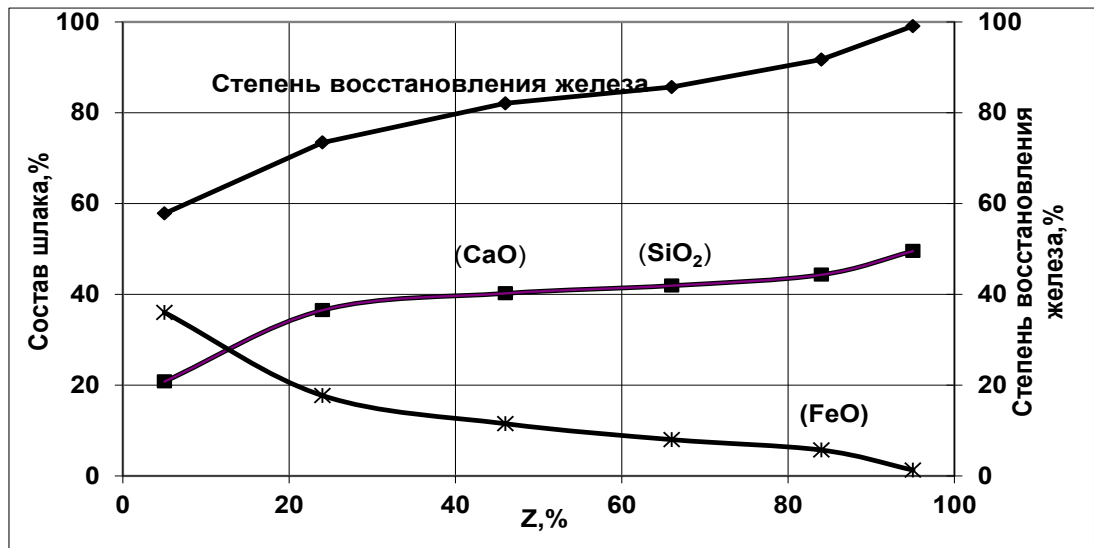


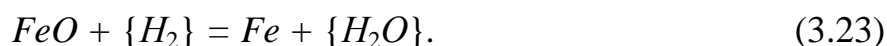
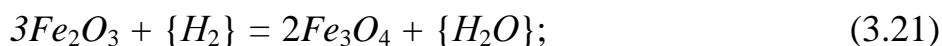
Рисунок 3.9 – Зависимости показателей процесса восстановления железа в системе $Fe_2O_3 + CaO + SiO_2 + nC + mO_2$ от восстановительного потенциала газовой фазы Z

3.2.2 Моделирование условий и режимов восстановления железа в системе $Fe-C-O-H$

В процессах восстановления металлов в качестве топлива и восстановителя возможно применение природного газа. Восстановительные синтетические газы CO и H_2 являются продуктами воздушной, кислородной или паровой конверсии метана.

Возможность восстановления железа продуктами кислородной конверсии природного газа рассматривалось на примере элементарной системы $C-Fe-O-H$. Количество железа p задано 1 молем оксида Fe_2O_3 . В качестве составляющей природного газа рассматривали только метан как основной углеводород, присутствующий в природном газе. Количество метана варьировали параметром k , углерода – параметром n . Количество кислорода варьировали параметром m . В качестве основных характеристик окислительно-восстановительного состояния системы также использовали показатели α , α^* , γ и Z . В соответствии с банком данных программного комплекса «АвтоАстра» в расчет были включены вещества: C , CH_4 , CO , CO_2 , O_2 , Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

В системе $pFe_2O_3 + kCH_4 + nC + mO_2$ возможны следующие реакции. Окисление углерода, а также конверсия и полное горение метана происходят в соответствии с реакциями (3.1) – (3.2) и (3.5) – (3.8). Продукты реакции участвуют в процессе восстановления оксида Fe_2O_3 . Кроме реакций прямого и косвенного восстановления железа углеродом в системе возможно восстановление железа водородом [262]:

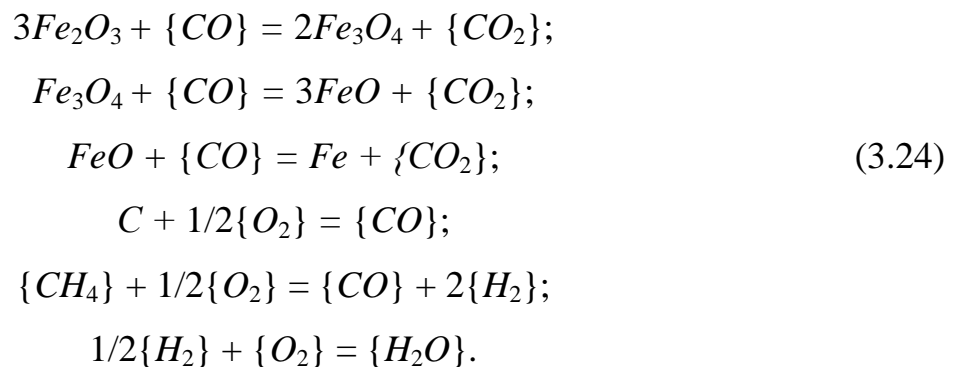


Термодинамические характеристики реакций восстановления железа водородом в диапазоне температур $1809 \div 1870$ К приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Термодинамические характеристики реакций восстановления железа водородом

| № р-ии | Реакция | $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, Дж/моль | | $\lg K_p = A/T + B$ | | K_p |
|-----------|--|--|------------------|---------------------|------|----------|
| | | ΔH° | ΔS° | A | B | T=1873 К |
| (3.21) | $3Fe_2O_3 + \{H_2\} = 2Fe_3O_4 + \{H_2O\}$ | -49350 | -58,47 | 2582,0 | 3,1 | 2,7E+04 |
| (3.22) | $Fe_3O_4 + \{H_2\} = 3FeO + \{H_2O\}$ | 162834 | -117,3 | -8519,5 | 6,1 | 3,9E+01 |
| (3.23) | $FeO + \{H_2\} = Fe + \{H_2O\}$ | -11046 | 7,39 | 577,9 | -0,4 | 8,4E-01 |

С учетом анализа возможных реакций и веществ состояние системы можно представить следующими реакциями, отражающими равновесие в системе Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO - Fe - C - CO - CO_2 - CH_4 - H_2 - H_2O - O_2 :



Исследование условий восстановления железа газами, полученными в результате конверсии метана, включает следующие этапы:

- определение в диапазоне изменения параметра α необходимых для реализации процесса восстановления железа и достижения заданной температуры расходов метана, твердого углерода и кислорода;
- определение в диапазоне изменения показателя Z расходов твердого углерода, метана и кислорода;
- обоснование возможности снижения расходных показателей при выводе системы из состояния равновесия.

Определение расходов метана, твердого углерода и кислорода при различных значениях параметра α , необходимых для реализации процесса восстановления железа и достижения заданной температуры, осуществляли с использованием метода исследования пространства параметров путем последовательных расчетов конечного равновесного состояния системы $pFe_2O_3 + kCH_4 + nC + mO_2$ при количествах твердого углерода $n = 0; 1,5; 3,0; 4,5$ молей.

Для различных значений α были определены расходы метана и кислорода при фиксированном количестве углерода, обеспечивающие достижение температуры 1873 К. Зависимости параметров процесса восстановления железа при отсутствии твердого углерода приведены на рисунке 3.10. Полное восстановление железа происходит при $\alpha = 0,7$ при высоких расходах метана и кислорода. Увеличение значений α приводит к значительному снижению расходов газов, уменьшению массы металла и увеличению массы шлака.

При значениях $\alpha > 0,95$ восстановления железа не происходит. Дальнейшее увеличение параметра α приводит к уменьшению концентраций CO и H_2 , увеличению CO_2 и H_2O и появлению кислорода. Зависимости параметров процесса восстановления железа от показателя α при различном количестве углерода приведены на рисунке 3.11. Из рисунка видно, что при добавлении в систему твердого углерода наблюдается смещение восстановительной зоны в сторону увеличения параметра α . Так, при значениях n , равных 1,5, 3,0 и 4,5 молям максимальная величина α , при которой происходит полное восстановление железа, соответственно составляет 0,85, 0,95 и 1,30, что соответствует максимальному значению параметра Z , и, соответственно, максимальной концентрации CO в газовой фазе. Результаты исследований показали, что для эффективного осуществления процессов жидкофазного восстановления железа продуктами конверсии природного газа необходимы максимальная степень конверсии метана и присутствие в системе твердого углерода. На рисунке 3.12 приведены зависимости массы металла, а также расходов метана и кислорода от показателя α при различных значениях расхода углерода и суммарного количества углерода в системе – от параметра α . Выделенными линиями показаны расходы метана, кислорода и суммарного углерода, которые соответствуют степени восстановления железа 100 % при максимальной степени конверсии. При отсутствии углерода максимально возможная степень конверсии, обеспечивающая восстановление железа, составляет 0,7. Этому значению соответствуют высокие расходы метана и кислорода – 12 и 8,5 моль, которые необходимы для обеспечения температуры порядка 1873 К.

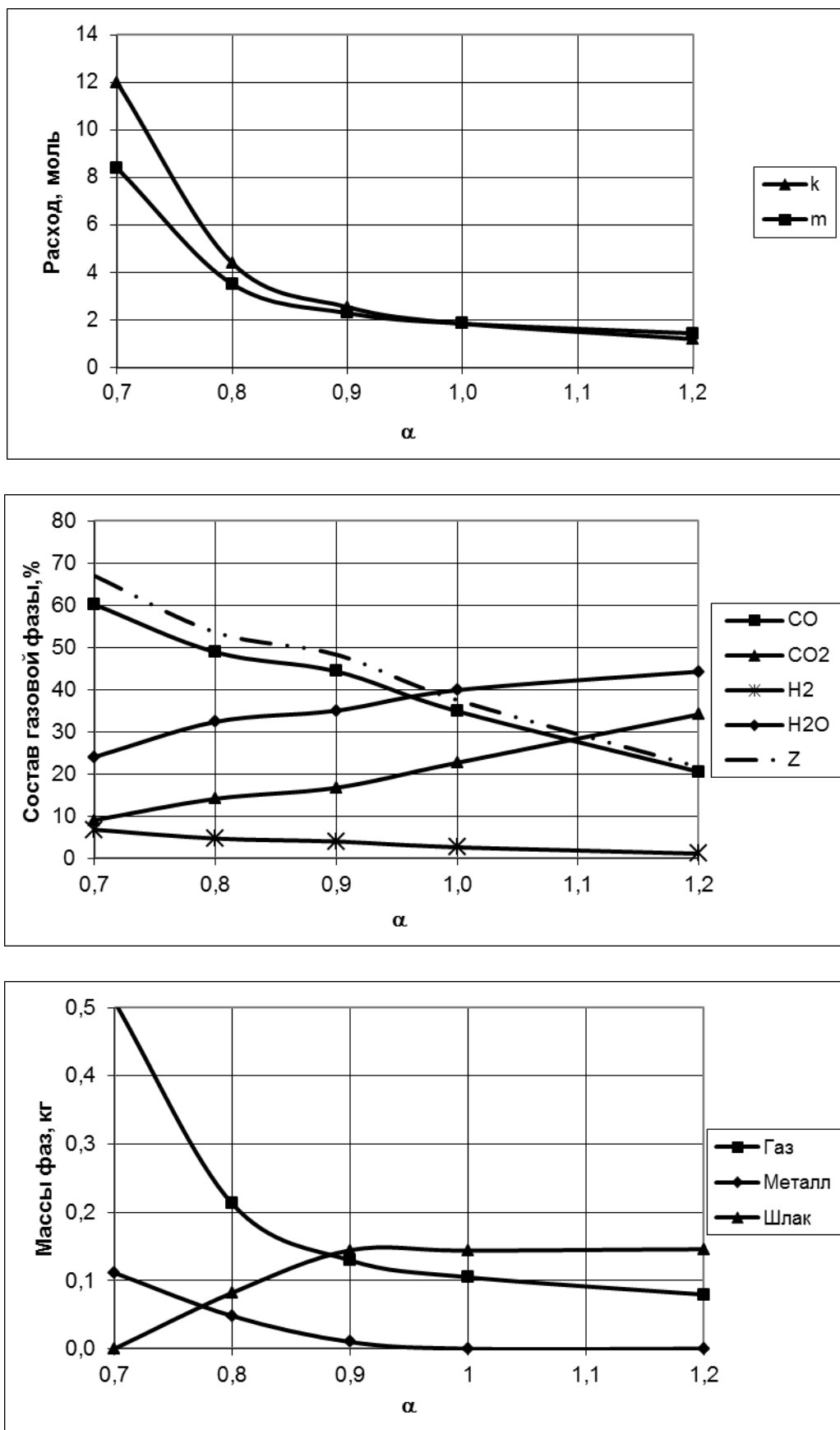
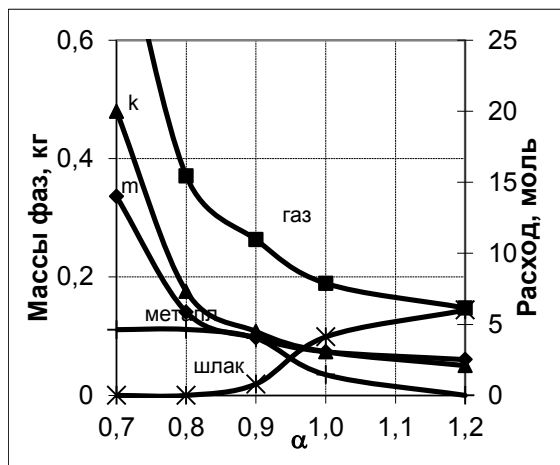
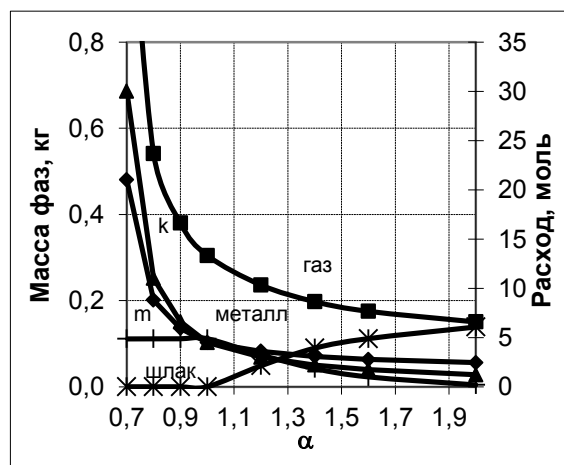


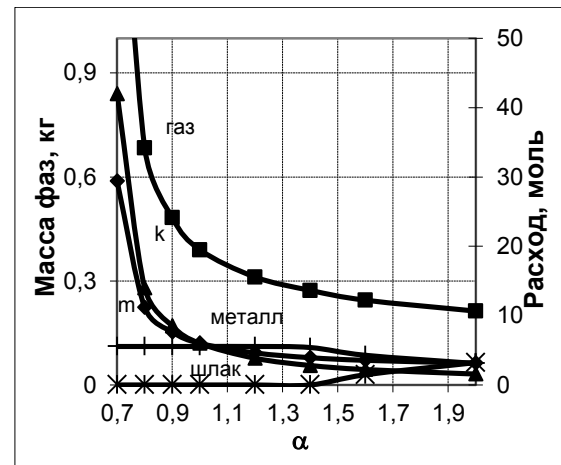
Рисунок 3.10 – Зависимости параметров равновесного состояния системы $pFe_2O_3 + kCH_4 + mO_2$ от окислительного потенциала газовой фазы α



а) $n = 1,5$ моля



б) $n = 3,0$ моля



в) $n = 4,5$ моля

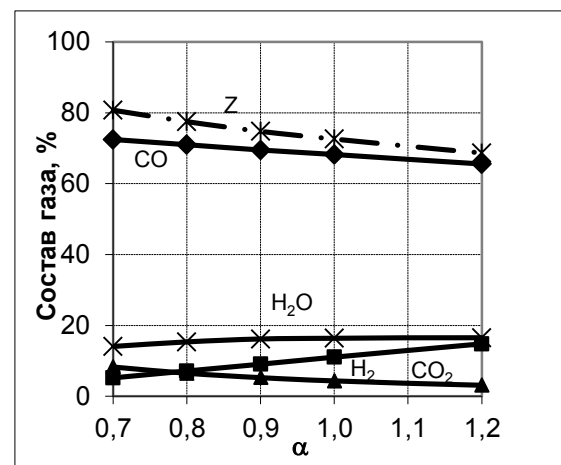
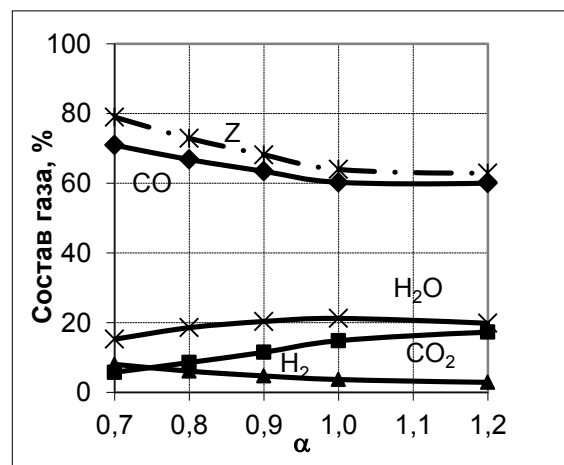
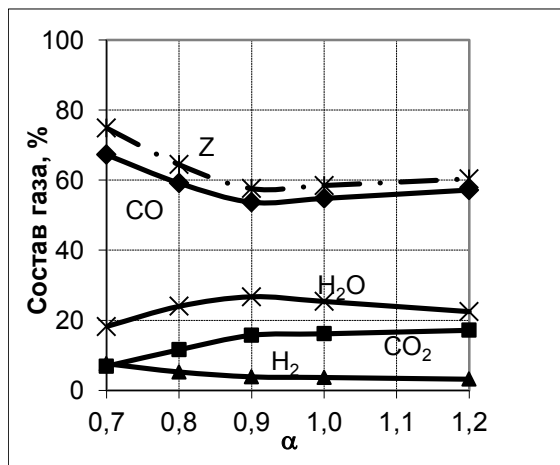


Рисунок 3.11 – Зависимости параметров равновесного состояния системы $pFe_2O_3 + kCH_4 + nC + mO_2$ от окислительного потенциала газовой фазы α при различных расходах углерода n

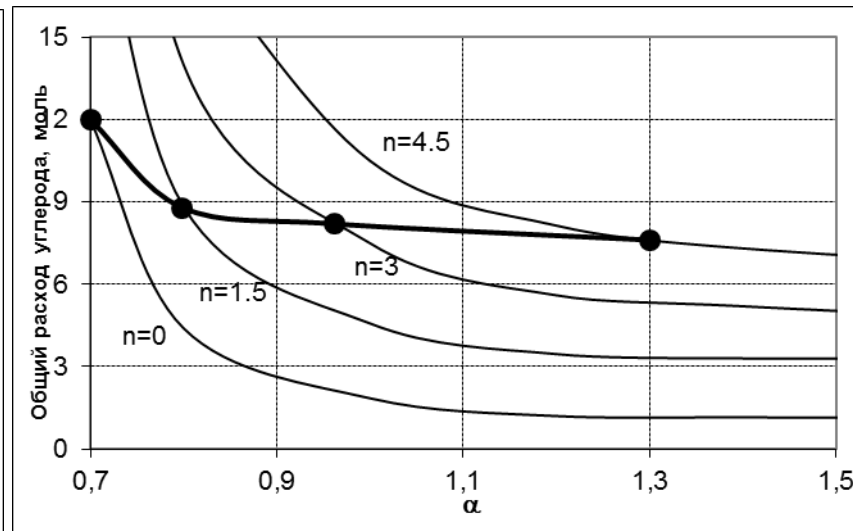
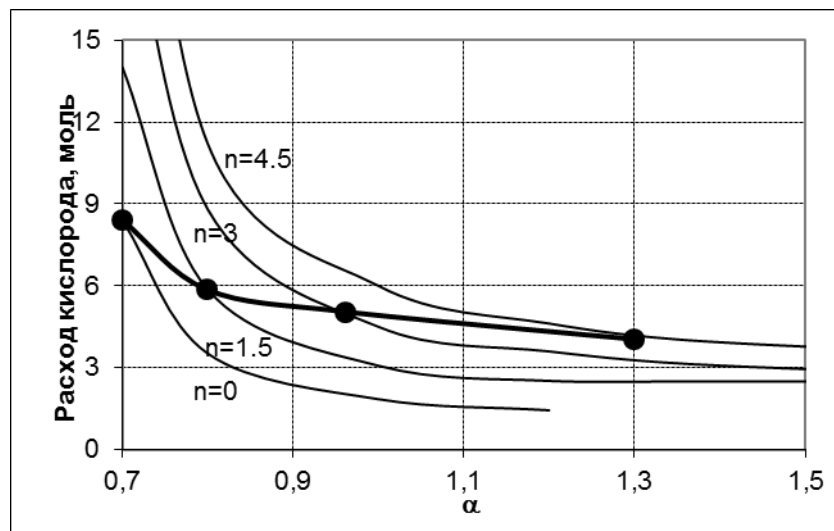
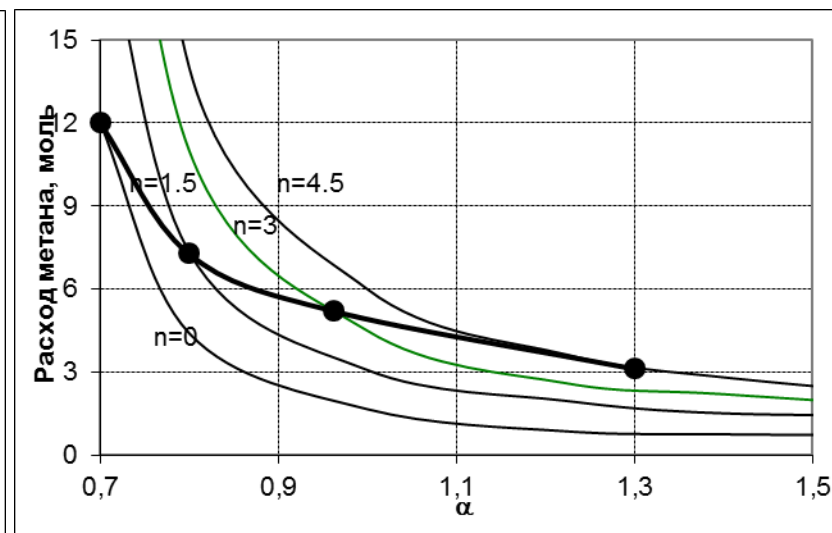
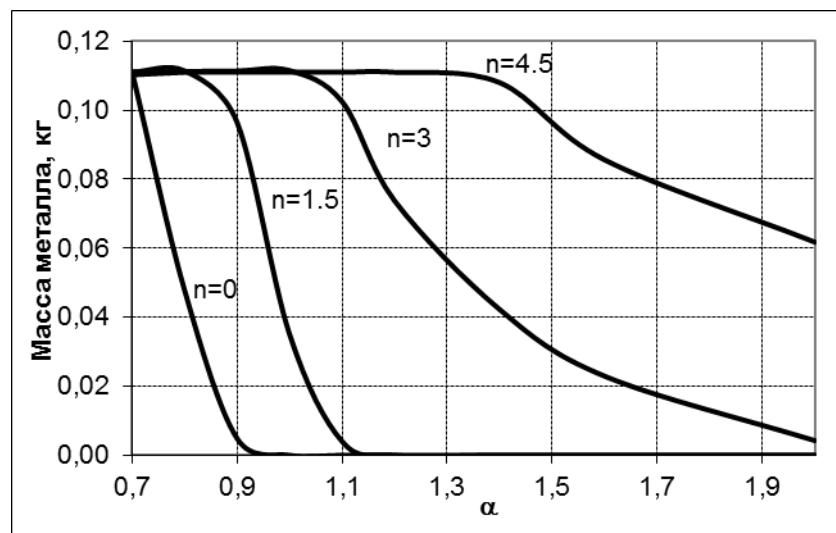


Рисунок 3.12 – Зависимости параметров процесса восстановления железа в системе



Присутствие углерода смещает восстановительную зону в сторону увеличения степени конверсии, значительно снижая расходные показатели. Оптимальным диапазоном изменения α является диапазон значений от 1,1 до 1,3, при более высоких значениях происходит накопление углерода в системе.

Определение расходов углерода, метана и кислорода при различных значениях показателя Z осуществлялось путем последовательных расчетов конечных неравновесных состояний при различной степени фиксации CO в газовой фазе с помощью модифицированной программы «АвтоАстра». На рисунке 3.13 приведены зависимости параметров k , n и m от показателя α при равновесии и при содержании CO в газовой фазе 30, 40 и 50 % соответственно.

Из рисунка следует, что уменьшение концентрации CO за счет вывода системы из состояния термодинамического равновесия обеспечивает в области значений α от 0,8 до 1,3 лишь незначительное снижение расходов суммарного углерода, метана и кислорода. Так, при значении показателя $\alpha = 1,3$ при концентрации $CO = 30$ % расходы метана, кислорода и суммарного углерода соответственно равны 2,4, 3,12 и 5,5 молям, а в равновесии – 2,55, 4,043 и 7,61. Поэтому снижение концентрации CO в газовой фазе не дает значительных преимуществ. Резкое увеличение расходных показателей происходит при значении параметра $\alpha < 0,8$. Оптимальная область соответствует значениям показателя Z 30 – 40 % в диапазоне изменения значений α от 1,0 до 1,3.

3.2.3 Моделирование условий и режимов восстановления железа и марганца в системе $Fe-C-O-Mn$

Модельная система с поэлементным составом $Fe-C-O-Mn$ также формировалась путем задания исходного состава смеси в числах молей. Количество железа p задано 0,1 моля Fe_2O_3 , количество марганца l – 1 молем MnO . Такие параметры соответствуют примерному соотношению железа и марганца в ферромарганце. Количество углерода и кислорода варьировали параметрами n и m .

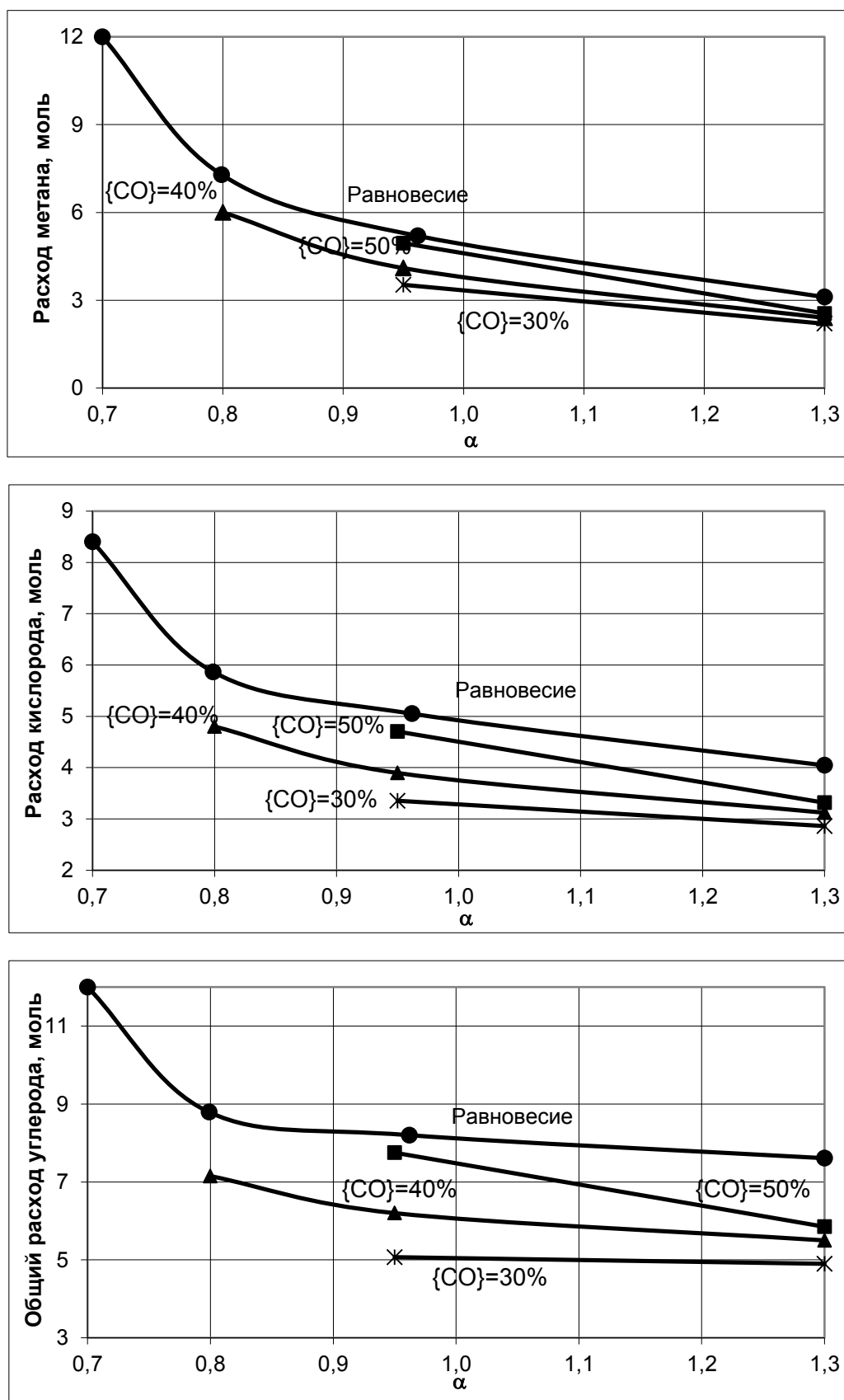
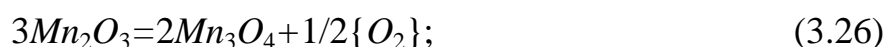


Рисунок 3.13 – Зависимости параметров процесса восстановления железа в системе $Fe_2O_3 + kCH_4 + nC + mO_2$ от окислительного потенциала газовой фазы α при различном содержании CO

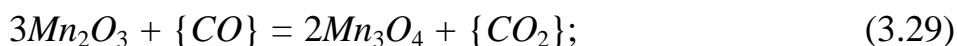
Результаты расчетов равновесных составов на всем диапазоне изменения параметров m и n в интервале температур от 473 до 1973 К показали, что в соответствии с выбранным уровнем значимости 10^{-4} моль/кг в газовой фазе могут присутствовать O_2 , CO_2 , CO , в конденсированной фазе – C , Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Mn , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 .

В рассматриваемой системе протекают следующие химические реакции. Разложение высших оксидов марганца термодинамически возможно при невысоких температурах и протекает с большими скоростями [267 – 273]:

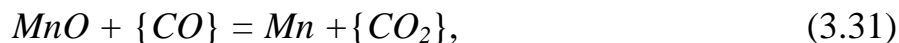


Термическая диссоциация MnO_2 в атмосфере воздуха начинается при $T \sim 763$ К, а при $T > 812$ К диоксид марганца полностью разлагается [267 – 268]. Оксид Mn_2O_3 становится неустойчивым при $T > 1137$ К, оксид Mn_3O_4 устойчив до 1995 К, MnO – до 4643 К при внешнем давлении 101,3 кПа, таким образом, его термическое разложение невозможно [269].

Косвенное восстановление оксида MnO_2 возможно уже при незначительном количестве CO . Этот процесс начинается при комнатной температуре и протекает с большой скоростью и полным использованием монооксида углерода. Восстановление оксида Mn_2O_3 начинается при 500 К и также может протекать при невысоком содержании CO . Восстановление оксида Mn_3O_4 термодинамически возможно после завершения восстановления высших оксидов при $T = 800 - 1300$ К:



Восстановление MnO возможно либо косвенным путем в присутствии углерода



либо прямым путем [269 – 273]:

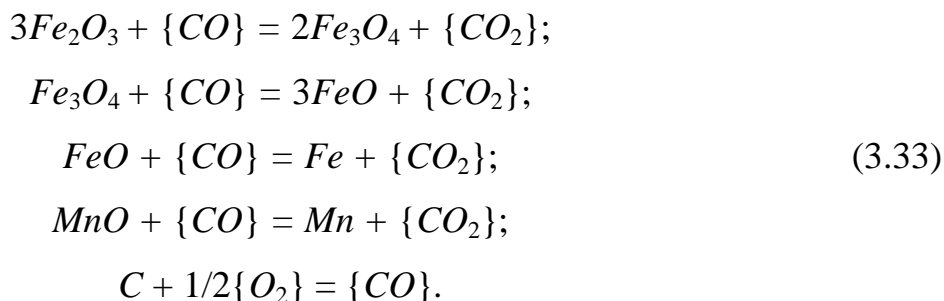


Термодинамические характеристики вышеперечисленных реакций восстановления марганца приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Термодинамические характеристики реакций восстановления марганца

| № реак- ции | Реакция | T, К | $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, Дж/моль | | $\lg K_p = A/T + B$ | |
|-------------------|---|-----------|---|------------------|---------------------|------|
| | | | ΔH° | ΔS° | A | B |
| (3.25) | $2MnO_2 = Mn_2O_3 + 1/2\{O_2\}$ | 298÷1516 | 79086 | -95,1 | -4137,8 | 5,0 |
| (3.26) | $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + 1/2\{O_2\}$ | 298÷1516 | 106722 | -77,7 | -5583,7 | 4,1 |
| (3.27) | $Mn_3O_4 = 3MnO + 1/2\{O_2\}$ | 298÷1516 | 230580 | -129,8 | -12064 | 6,8 |
| (3.28) | $2MnO_2 + \{CO\} = Mn_2O_3 + \{CO_2\}$ | 298÷1516 | -201411 | -10,3 | 10537,9 | 0,5 |
| (3.29) | $3Mn_2O_3 + \{CO\} = 2Mn_3O_4 + \{CO_2\}$ | 298÷1516 | -173775 | 7,2 | 9092,0 | -0,4 |
| (3.30) | $Mn_3O_4 + \{CO\} = 3MnO + \{CO_2\}$ | 298÷1516 | -49917 | -45,0 | 2611,7 | 2,4 |
| (3.31) | $MnO + \{CO\} = Mn + \{CO_2\}$ | 1516÷2058 | 125139 | -1,85 | -6547,3 | 0,1 |
| (3.32) | $MnO + C = Mn + \{CO\}$ | 1516÷2058 | 293202 | -175 | -15340 | 9,1 |

В результате анализа всех возможных реакций и получаемых в различных термодинамических условиях веществ определили перечень независимых реакций в системе *Fe-C-Mn-O*. Поскольку восстановление высших оксидов марганца твердым углеродом протекает практически полностью уже при низких температурах, то термодинамическое состояние системы *Fe-C-O-Mn* можно описать пятью реакциями, отражающими равновесие *Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO-Fe-Mn-MnO-C-CO-CO₂-O₂*:



При исследовании процессов, протекающих в элементарной системе *Fe-Mn-C-O*, были поставлены и решены следующие задачи:

– определение температуры и количества углерода, соответствующие наилучшим условиям восстановления марганца и железа;

- нахождение параметров m и n , обеспечивающих достижение заданной температуры процесса восстановления;
- исследование влияния состава газовой фазы системы на условия восстановления марганца и железа;
- определение оптимальных значений параметров m и n , соответствующих наилучшим условиям восстановления железа и марганца.

Исследование влияния температуры и расхода углерода на условия восстановления марганца проводили на модельной системе $pFe_2O_3 + nC + lMnO$. При $T = 1873$ К в диапазоне изменения n от 0 до 4 молей рассчитали равновесные составы. Результаты расчетов приведены на рисунке 3.14, из которого следует, что содержание марганца в металле достигает максимального значения при $n = 1,5$ моля. При этом количестве углерода железо и марганец полностью восстанавливаются, дальнейшее увеличение параметра n нецелесообразно, так как приводит к накоплению углерода в системе. При $n = 1,5$ моля были рассчитаны равновесные составы системы в диапазоне температур T от 1073 до 1973 К. Результаты представлены на рисунке 3.15, из которого следует, что наилучшим условиям восстановления марганца соответствует температура $T = 1873$ К, при которой исчезают оксиды марганца, и его степень восстановления максимальна.

При более высоких температурах количество восстановленного марганца уменьшается из-за его испарения в газовую фазу. Низкая температура не обеспечивает восстановления марганца, и в системе накапливается углерод. Таким образом, количество углерода, необходимое для полного восстановления железа и марганца в системе $0,1Fe_2O_3 + nC + MnO$, составляет 1,5 моля. Это количество углерода обеспечит только процесс восстановления железа и марганца, а для реализации же температурного режима необходимы дополнительные расходы углерода и кислорода для осуществления экзотермических реакций (3.1) – (3.2). Значения параметров m и n определили путем исследования пространства параметров при последовательных расчетах равновесных составов и температур системы с использованием программы «АвтоАстра».

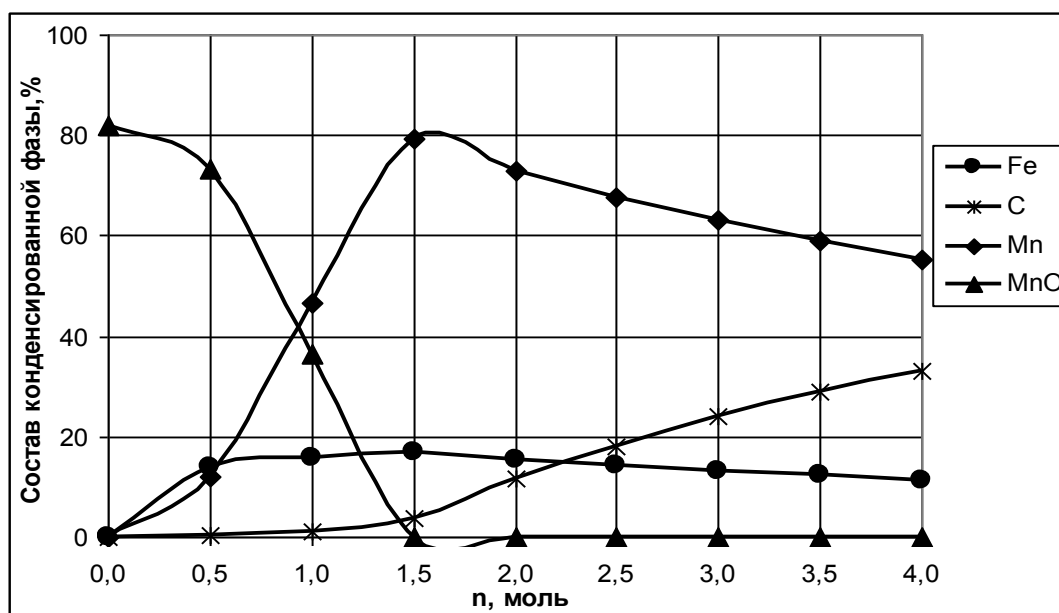


Рисунок 3.14 – Зависимости параметров процесса восстановления железа и марганца при $T=1873$ К в системе $0,1Fe_2O_3 + nC + mO_2 + MnO$ от количества углерода n

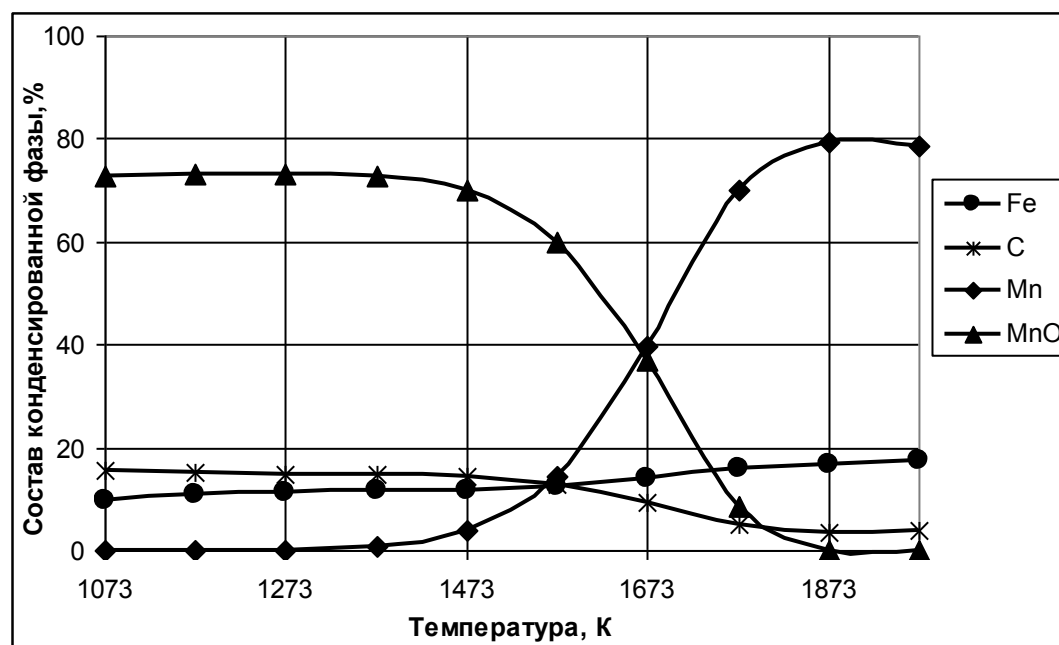


Рисунок 3.15 – Зависимости параметров процесса восстановления железа и марганца в системе $0,1Fe_2O_3 + 1,5C + mO_2 + MnO$ от температуры

На рисунке 3.16 приведены зависимости количества и состава фаз от показателя α^* . Температура $T = 1873$ К достигается при значениях $\alpha^* = 0,421$, $n = 8,67$ и $m = 3,60$ молей, степень восстановления марганца при этих значениях равна 91 %, содержание углерода в металле составляет 1,5 % и содержание CO в газовой фазе – 94,64 %. Таким образом, для достижения температуры 1873 К в систему, состоящую из 0,1 моля Fe_2O_3 и 1 моля MnO , следует добавить 8,67 молей углерода и 3,6 молей кислорода. Рассмотрим возможность снижения этих показателей за счет уменьшения концентрации CO в газовой фазе в результате вывода системы из состояния термодинамического равновесия.

Исследование влияния параметра Z на условия восстановления марганца осуществлялось при различной степени фиксации CO в газовой фазе. При значениях показателя Z в диапазоне от 5 до 100 % рассчитывали параметры системы $0,1Fe_2O_3 + 8,67C + MnO + 3,65O_2$.

На рисунке 3.17 представлены зависимости количества и состава фаз системы при $T = 1873$ К от показателя Z . По мере уменьшения концентрации CO в газовой фазе возрастает количество свободного углерода в системе. При снижении значения показателя Z до 90 % степень восстановления марганца уменьшается до 37 % и далее при уменьшении Z меняется незначительно.

С целью экономии расходов углерода и кислорода при различной степени фиксации CO также была реализована процедура подбора параметров m и n , обеспечивающих полное восстановление железа, содержание углерода в металле от 1,5 до 3,0 % и достижение температуры 1873 К. На рисунке 3.18 представлены зависимости параметров m , n , а также состава и массы фаз при температуре 1873 К от показателя Z . При концентрациях CO в газовой фазе ниже 90% марганец восстанавливается незначительно. Поэтому для обеспечения восстановительных условий для марганца необходимо поддерживать значение параметра Z более 90 %, что согласуется с литературными данными [269].

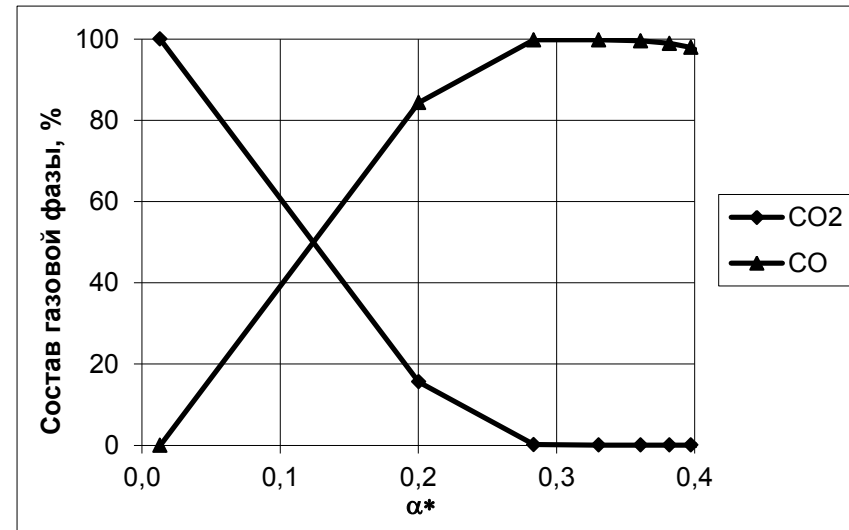
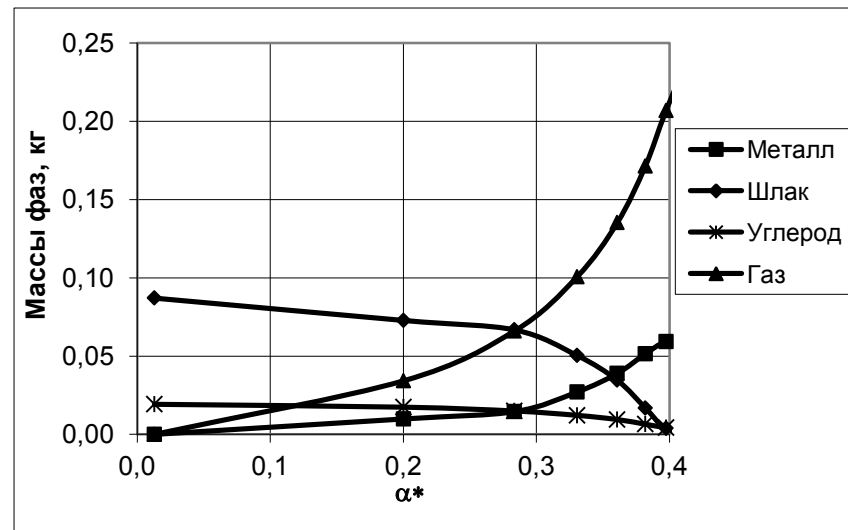
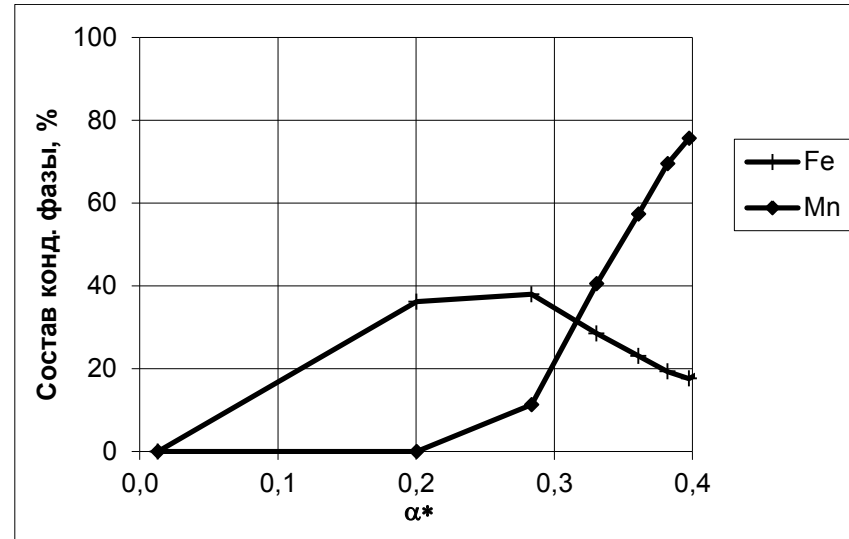
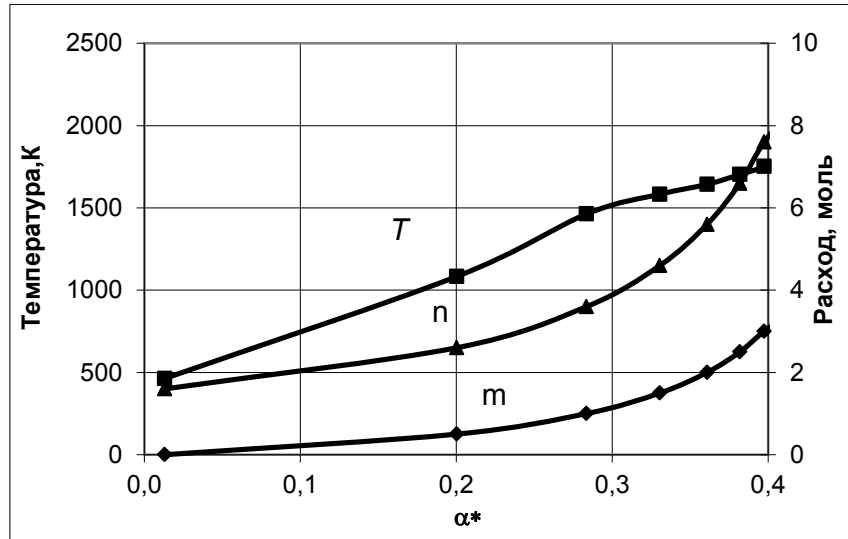


Рисунок 3.16 – Зависимости параметров процесса восстановления марганца и железа в системе $0,1Fe_2O_3 + nC + mO_2 + MnO$ от окислительного потенциала системы α^*

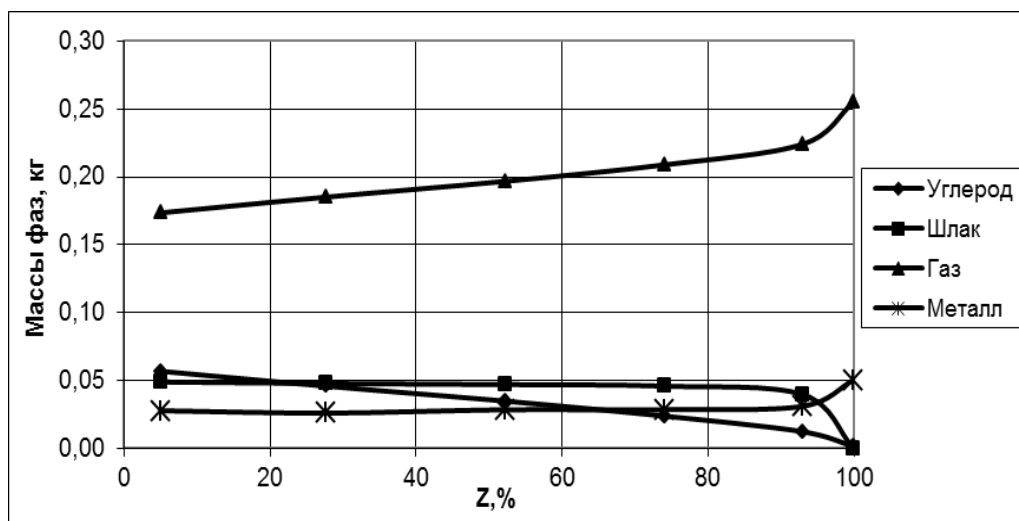
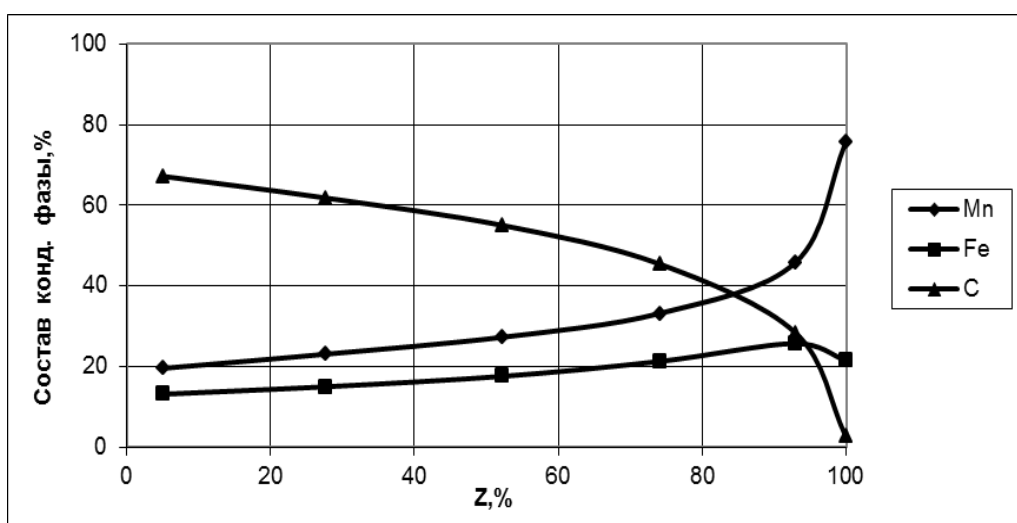
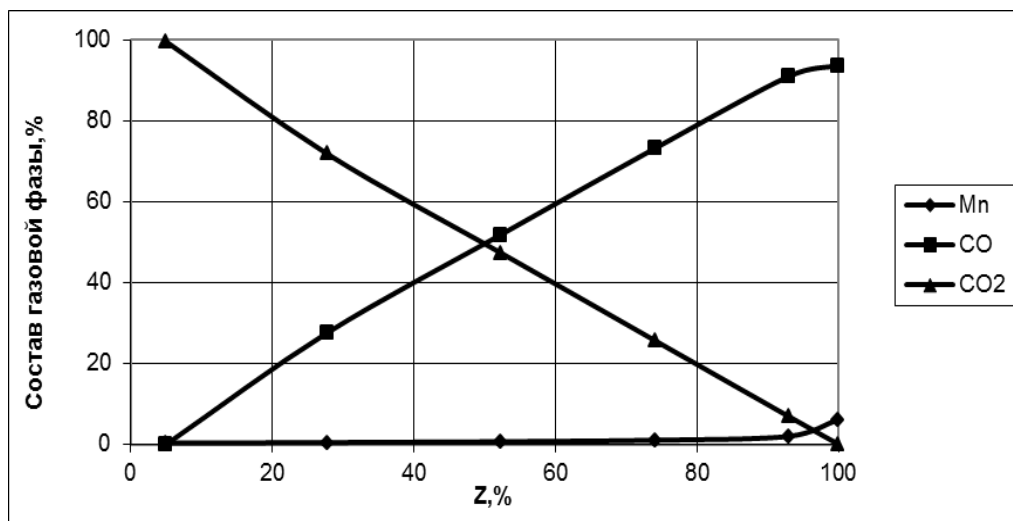


Рисунок 3.17 – Зависимости параметров процесса восстановления марганца и железа в системе $0,1Fe_2O_3 + 8,67C + 3,6O_2 + MnO$ от восстановительного потенциала газовой фазы Z

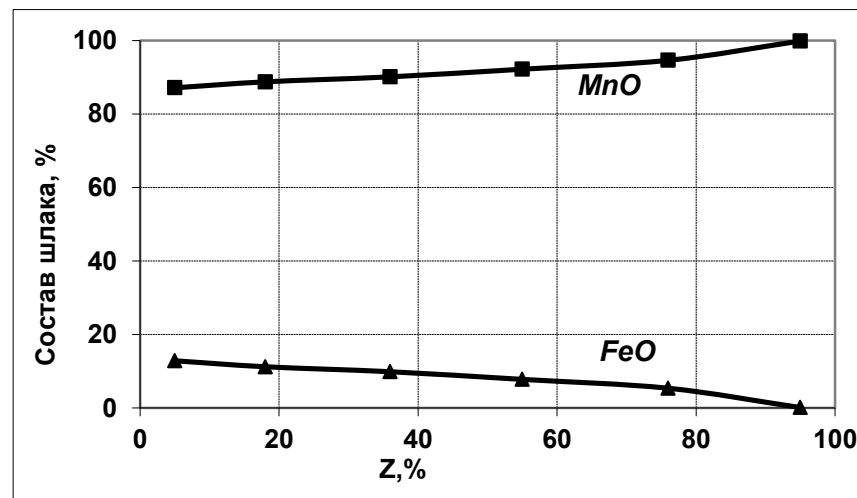
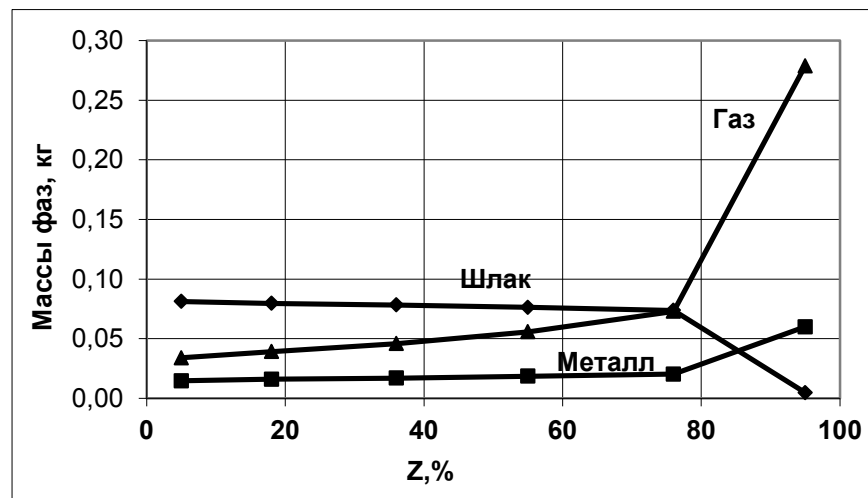
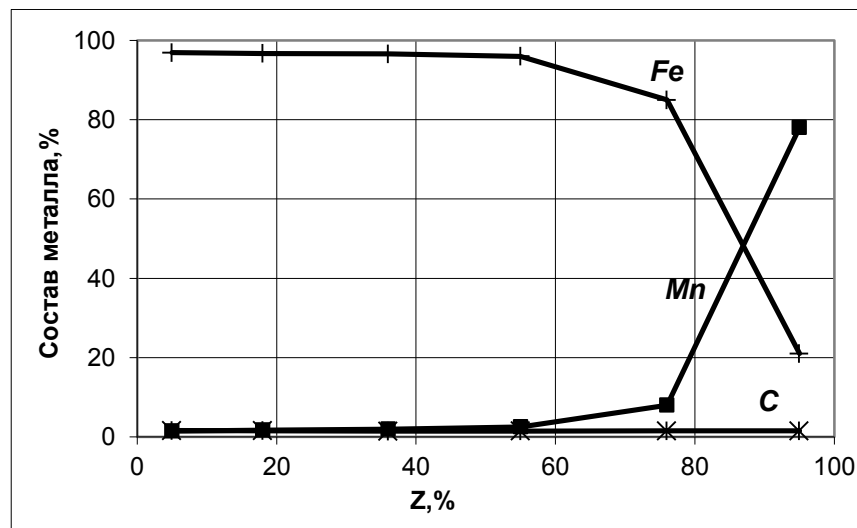
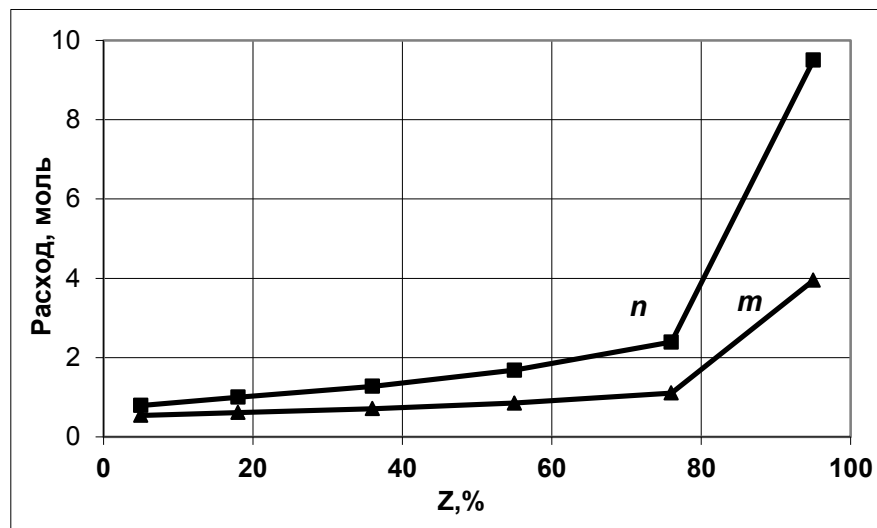


Рисунок 3.18 – Зависимости параметров процесса восстановления марганца и железа в системе $0,1Fe_2O_3 + nC + mO_2 + MnO$ от восстановительного потенциала газовой фазы Z

Таким образом, при исследовании условий восстановления марганца на модельной системе $pFe_2O_3 + lMnO + nC + mO_2$ выявлено, что минимально возможные расходы углерода и кислорода при $p = 0,1$ и $l = 1$ составляют $n = 8,5$ и $m = 3,5$ молей при значении показателя $Z = 99 \%$.

При выводе системы из равновесия за счет снижения концентрации CO в газовой фазе резко уменьшается степень восстановления марганца. Так, при уменьшении Z от 99 до 80 % степень восстановления марганца снижается с 90 до 30 %.

Результаты расчетов показателей процессов для рассмотренных трех типов термодинамических модельных систем представлены в итоговой таблице 3.6.

Термодинамическое моделирование в элементарных системах позволило выделить оптимальные режимы протекания процессов и применить результаты исследований при разработке нового непрерывного металлургического процесса и агрегата типа СЭР.

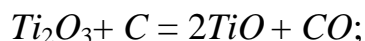
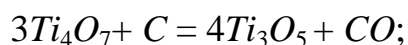
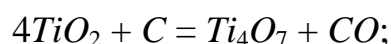
Таблица 3.6 – Результаты исследования процессов в элементарных термодинамических системах $Fe-O-C$, $Fe-O-H-C$ и $Fe-Mn-O-C$.

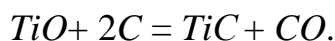
| Тип системы | $Fe-O-C$ | $Fe-O-H-C$ | $Fe-Mn-O-C$ |
|---------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Состав | $1Fe_2O_3 + nC + mO_2$ | $1Fe_2O_3 + kCH_4 + nC + mO_2$ | $1MnO + 0,1Fe_2O_3 + nC + mO_2$ |
| Температура, К | 1873 | 1873 | 1873 |
| Равновесные условия | | | |
| n , моль | 13,125 | 3,0 | 8,67 |
| m , моль | 5,063 | 5,1 | 3,60 |
| k , моль | – | 5,2 | – |
| Z , % | 99,5 | 64,0 | 99,9 |
| α | – | 0,96 | – |
| α^* | 0,35 | 0,62 | 0,421 |
| γ | 0,50 | 0,80 | 0,49 |
| Оптимальные условия | | | |
| n , моль | от 4,2 до 5,0 | от 1,9 до 3,2 | 8,67 |
| m , моль | от 1,9 до 2,3 | от 2,7 до 3,2 | 3,60 |
| k , моль | – | от 2,2 до 3,6 | – |
| Z , % | от 30,0 до 40,0 | от 30,0 до 40,0 | 99,9 |
| α | – | от 0,9 до 1,3 | – |
| α^* | от 0,45 до 0,50 | от 0,55 до 0,65 | 0,421 |
| γ | от 0,7 до 0,9 | от 0,7 до 0,9 | 0,49 |

3.3 Исследование процесса восстановления титана

Как правило, исходными материалами для производства титана служат руды и концентраты, содержащие диоксид титана и сравнительно небольшое количество примесей. В частности, это может быть рутиловый концентрат, получаемый при обогащении титановых руд. Однако запасы рутила в мире весьма ограничены, и чаще применяют так называемый синтетический рутил или титановый шлак, получаемые при переработке ильменитовых концентратов [274]. Для получения титанового шлака ильменитовый концентрат восстанавливают в электродуговой печи, при этом железо отделяется в металлическую фазу (чугун), а невосстановленные оксиды титана и примесей образуют шлаковую фазу. Богатый шлак перерабатывают хлоридным или серноокислотным способами [275]. Как будет показано в главе 5, на основе процесса и агрегата типа СЭР предлагается более дешевая безотходная технология переработки титанового концентрата, которая основана на практически полном восстановлении железа и переводе оксидов титана в шлак с целью его дальнейшей переработки. Поэтому при термодинамическом моделировании была поставлена задача определения таких расходов восстановителя, при которых происходит только восстановление железа и высших оксидов титана без образования его карбида, который имеет высокую температуру плавления [276]. Условия достижения нужного температурного режима процесса восстановления железа подробно исследованы в пунктах 3.1 и 3.2, поэтому в настоящем параграфе основное внимание уделено определению границ областей протекания окислительно-восстановительных реакций для различных условий восстановления титана и железа.

Восстановление оксидов титана углеродом происходит последовательно в соответствии с реакциями [274 – 277]:





Восстановление титана углеродом возможно только до образования карбида, процесс протекает через образование ряда промежуточных оксидов, которые в свою очередь образуют непрерывный ряд твердых растворов с карбидом титана. Из работ [274 – 277] известно, что кремний вытесняет углерод, аналогичным образом влияет добавка алюминия. Это используют при выплавке низкоуглеродистых титановых сплавов.

При исследовании процессов восстановления титана на модельных элементарных системах были поставлены и решены следующие задачи:

- определение количества углерода, соответствующего наилучшим условиям восстановления титана;
- исследование процессов восстановления титана углеродом в присутствии железа;
- исследование процесса восстановления титана в присутствии железа, кремния и алюминия.

Исследование условий восстановления оксидов титана углеродом осуществлялось с использованием программного комплекса «Терра» на модельной системе $TiO_2 + nC$. Количество титана задано 1 молем, количество углерода варьировали в диапазоне от 0 до 1 моля, при температуре 1873 К рассчитывали равновесные составы. Для рассматриваемой системы в равновесии могут присутствовать следующие вещества: TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , TiC , C , CO , CO_2 . Результаты расчетов представлены на рисунке 3.19, на котором приведены зависимости состава конденсированной фазы от расхода углерода. На рисунке можно выделить несколько областей. Первая область соответствует значениям n в диапазоне от 0 до 0,25 моля, в этом диапазоне происходит снижение концентрации TiO_2 от 100 % до полного исчезновения и увеличение концентрации Ti_4O_7 от 0 до 100 %. Затем в диапазоне изменения параметра n от 0,25 до 0,35 молей происходит снижение концентрации Ti_4O_7 из-за роста концентрации Ti_3O_5 . Этот оксид появляется в системе при $n = 0,35$ моля и исчезает при $n = 0,50$ моля. В диапазоне значений n от 0,35 до 0,50 молей увеличивается концентрация Ti_2O_3 .

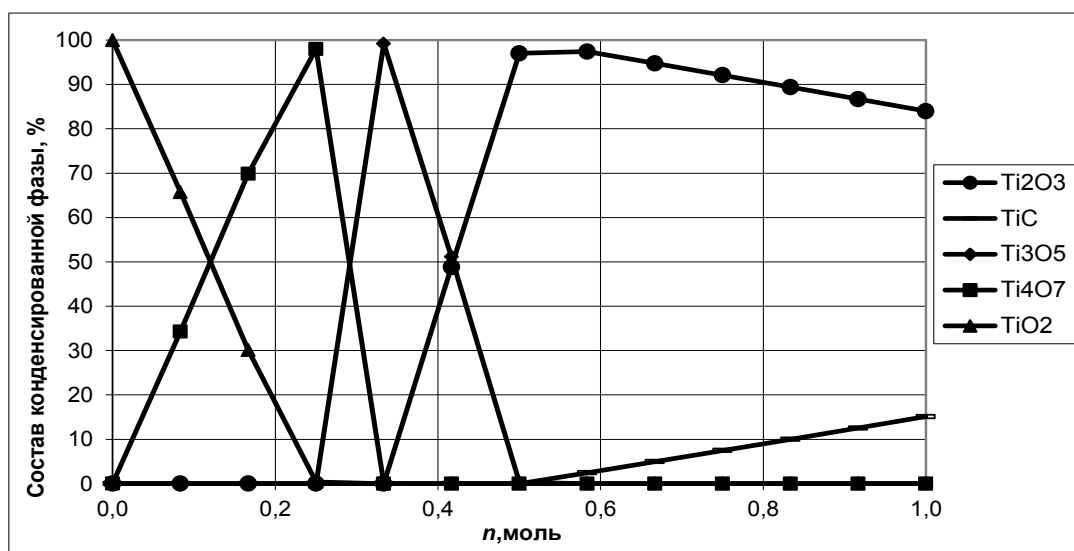


Рисунок 3.19 –Зависимости параметров процесса восстановления титана в системе $TiO_2 + nC$ от расхода углерода n

При значениях $n > 0,50$ моля концентрация оксида Ti_2O_3 снижается, так как в системе появляется карбид титана. Расчеты равновесных составов в диапазоне температур от 1673 до 2073 К при $n = 0,5$ моля показали, что в заданном интервале процесс не зависит от температуры.

Процессы восстановления титана в присутствии железа исследовали на модельной системе $TiO_2 + Fe_2O_3 + nC$ при $T = 1873$ К. В результате расчета был определен перечень возможных веществ: конденсированная фаза – TiO_2 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , TiC , C , Fe_3O_4 , FeO , Fe , Fe_3C , газовая – CO , CO_2 . На рисунке 3.20 приведены зависимости состава фаз от расхода углерода. На рисунке 3.20, а представлены концентрации соединений железа и чистого углерода, на рисунке 3.20, б – концентрации соединений титана в конденсированной фазе, на рисунке 3.20, в приведен состав газовой фазы в зависимости от расхода углерода. Из рисунков видно, что в диапазоне изменения значений n от 0 до 0,33 моля происходит снижение концентрации Fe_3O_4 с 61,5 % до 0 и увеличение концентрации FeO от 0 до 61,2 %. Концентрация оксида TiO_2 незначительно увеличивается на 1,5 %, соотношение CO и CO_2 в газовой фазе остается постоянным. Далее в диапазоне значений n от 0,33 до 0,60 молей содержание всех веществ в конденсированной фазе не меняется, а в газовой фазе происходит снижение концентрации CO с 95,2 до 23,0 % и увеличение содержания CO_2 с 4,8 до 77,0 %.

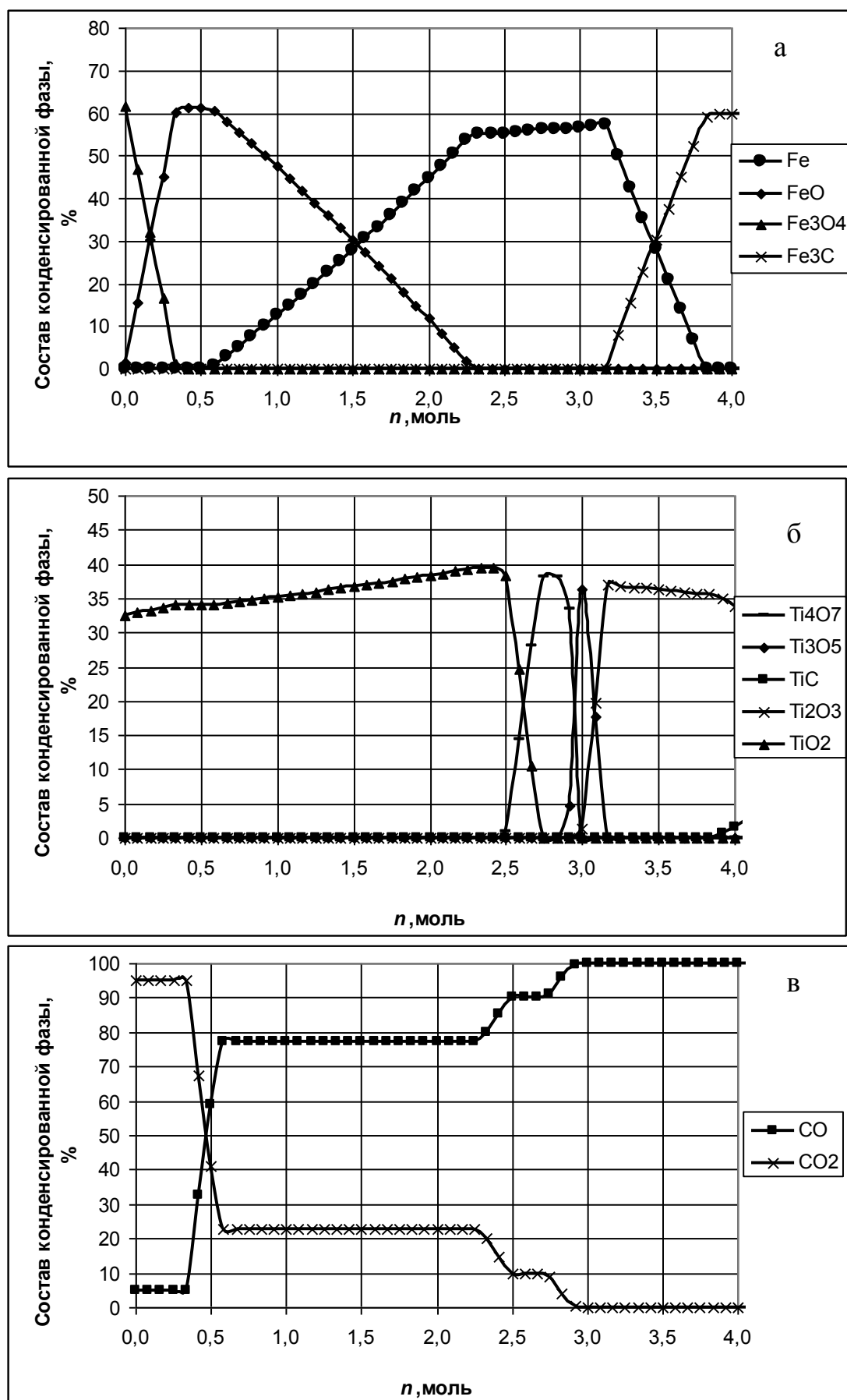


Рисунок 3.20 –Зависимости параметров процесса восстановления титана в системе $TiO_2 + Fe_2O_3 + nC$ от расхода углерода n

Затем, при увеличении расхода углерода от 0,60 до 2,33 моля происходит исчезновение оксида FeO и рост концентрации железа от 0 до 55,2 %, содержание TiO_2 в системе увеличивается с 34,1 до 39,4 %. Соотношение содержания CO и CO_2 в газовой фазе в этом интервале постоянно и составляет 77 и 23 % соответственно. В диапазоне значений n от 2,33 до 3,20 моля концентрация железа практически не меняется, однако происходит последовательное превращение оксидов титана $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3$, что соответствует росту концентрации CO в газовой фазе до 100 % и снижению концентрации CO_2 до 0. При значениях $n > 3,2$ моля концентрация оксида Ti_2O_3 практически постоянна. В системе исчезает чистое железо и появляется его карбид, содержание которого при $n = 3,85$ моля составляет 60,0 %, и оно не меняется при дальнейшем увеличении расхода углерода. Содержание оксида титана Ti_2O_3 при $n > 3,85$ моля начинает снижаться из-за появления карбида титана. Газовая фаза представлена 100 % CO . Исходя из результатов расчета, оптимальный расход углерода для системы $TiO_2 + Fe_2O_3 + nC$ находится в пределах от 3,20 до 3,85 моля. В этом диапазоне железо полностью восстановлено, а титан находится в виде оксида Ti_2O_3 , карбид титана в системе отсутствует.

Исследование процесса восстановления оксидов титана в присутствии железа, кремния и алюминия осуществлялось на модельной системе $Ti-Fe-C-O-Si-Al$. Добавление в систему $TiO_2 + Fe_2O_3 + nC$ по 0,1 моля алюминия и кремния изменило границы областей протекания восстановительных реакций (рисунк 3.21). Превращение оксида Fe_3O_4 в FeO происходит в диапазоне значений n от 0,00 до 0,35 моля, $FeO \rightarrow Fe$ – при $n = 0,35 \div 1,33$ моля, $Fe \rightarrow Fe_3C$ – при изменении n от 1,75 до 2,08 моля. Последовательное превращение TiO_2 в Ti_2O_3 происходит в диапазоне значений n от 1,33 до 1,75 моля. В газовой фазе зона 100 %-ой концентрации CO смещается влево, как и зона восстановления оксидов титана. Таким образом, добавление в систему алюминия и кремния привело к уменьшению расходов углерода от $n = 3,20 \div 3,85$ до $n = 1,75 \div 2,08$ моля. Варьирование температуры в пределах от 1673 до 2073 К не изменило характера зависимостей и границ областей протекания реакций.

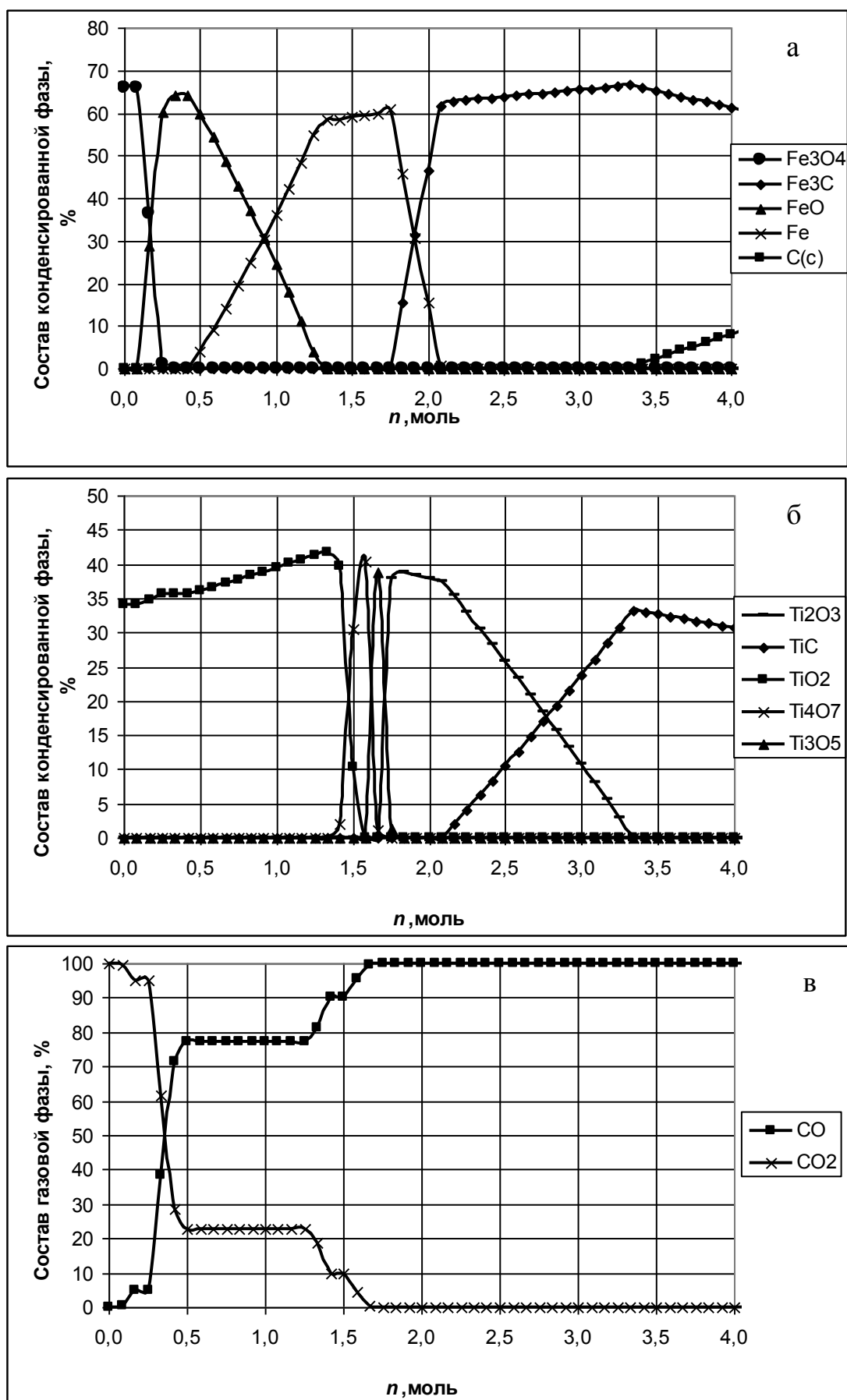


Рисунок 3.21 –Зависимости параметров процесса восстановления титана в системе $TiO_2 + Fe_2O_3 + 0,1Al + 0,1Si + nC$ от расхода углерода n

3.4 Исследование процесса восстановления никеля

3.4.1 Моделирование условий и режимов восстановления никеля

в модельной системе $Ni-Fe-C-O$

В работе проведены термодинамические исследования процесса углеродо-термического восстановления никеля из его оксида, с целью подтверждения возможности прямого легирования металла с использованием никелевого концентрата [278]. Процесс восстановления никеля из его оксида углеродом происходит в соответствии с реакцией [279]:



$$\Delta G_{(3.35)}^0 = 331630 - 9,56T \text{ Дж.} \quad (3.36)$$

Задачами термодинамического моделирования в данном случае является исследование влияния температуры и расхода углерода на процесс восстановления никеля. Исследование проводили с использованием программного комплекса «Терра» на модельной системе $NiO+nC$. Количество молей оксида никеля задано 1 молем, количество углерода варьировали параметром n . В диапазоне температур от 573 до 1973 К рассчитывали равновесные составы. В результате расчетов определен перечень возможных веществ для заданной системы: газовая фаза – CO , CO_2 ; конденсированная фаза – C , Ni , NiO .

Результаты исследования (рисунок 3.22) показали, что никель полностью восстанавливается при расходе углерода в количестве 0,6 моля на всем температурном интервале. При больших расходах восстановителя в системе накапливается углерод. Газовая фаза представлена только диоксидом углерода CO_2 , испарения никеля не происходит. Зависимости равновесных составов в системе $NiO+nC$ от расхода углерода при $T = 1873$ К представлены на рисунке 3.23. Добавление в систему 134 молей железа (для соблюдения соотношения 1 кг NiO : 100 кг Fe) не внесло изменений в процесс восстановления. Никель также полностью восстанавливается, его максимальная концентрация составляет 1,34 % при расходе углерода 0,6 моля в заданном температурном интервале.

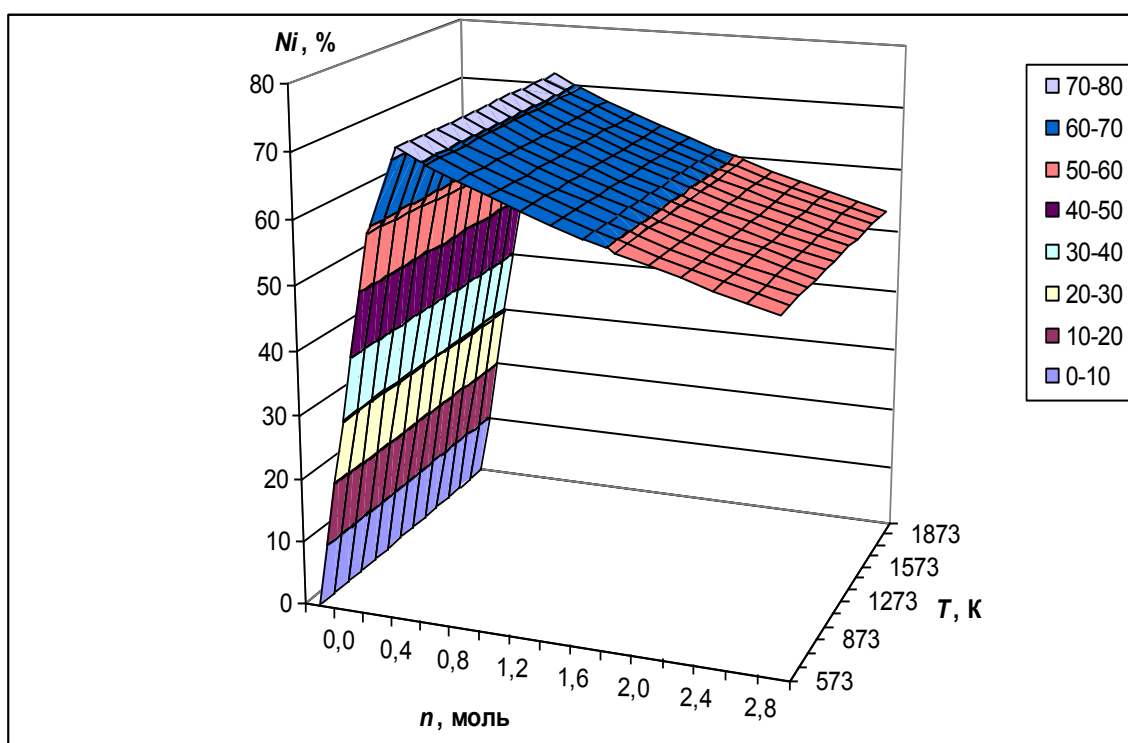


Рисунок 3.22 – Зависимость содержания восстановленного никеля в системе $NiO+nC$ от температуры и расхода углерода

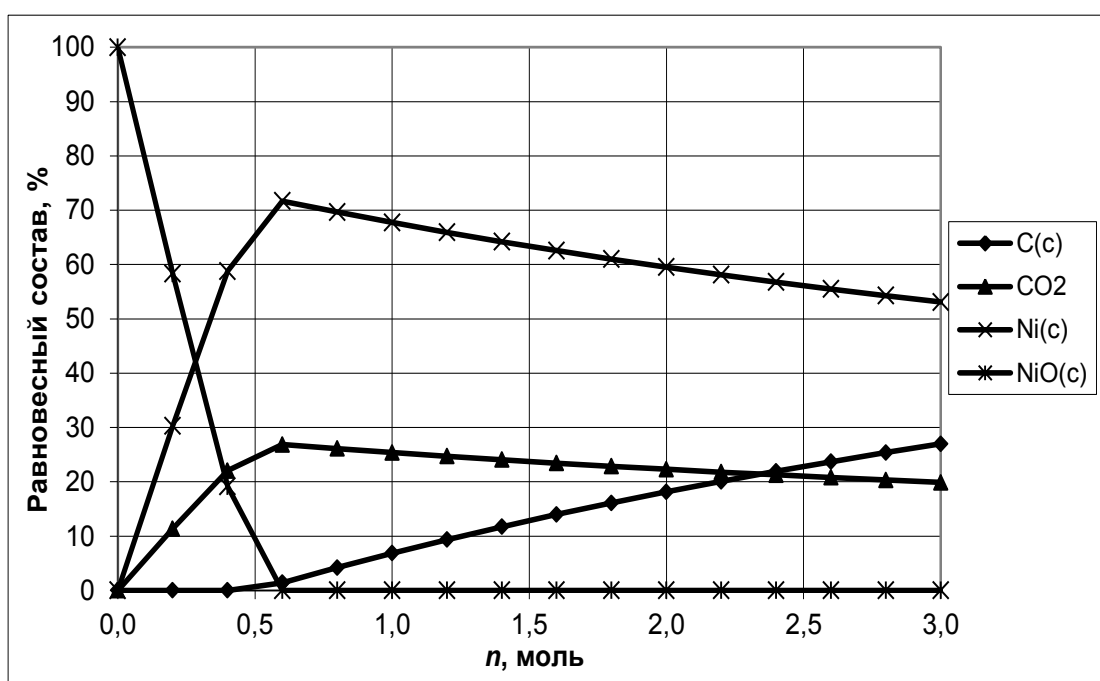


Рисунок 3.23 – Зависимость равновесных составов в системе $NiO+nC$ от расхода углерода при $T = 1873$ К

Так как результаты термодинамического моделирования показали реализуемость процесса восстановления никеля углеродом (никель полностью восстанавливается уже при низких температурах), то возможность его восстановления более дорогими материалами, такими как кремний и алюминий, не рассматривалась. В расчете для модельной элементарной системы $NiO+134Fe+0,6C$ максимальная концентрация никеля составила 1,34 %, однако для реального процесса в результате варьирования расходом никелевого концентрата при использовании в качестве восстановителя углеродосодержащих материалов можно получать различные концентрации никеля в металле.

3.4.2 Моделирование условий и режимов восстановления никеля коксиком из никелевого концентрата

Результаты термодинамического моделирования в элементарных системах, а также исследования, проведенные в работах [279 – 282], позволили спроецировать полученные результаты на процесс восстановления никеля в окатышах, изготовленных из никелевого концентрата и коксика, которые предполагается использовать при прямом легировании стали никелем в дуговой электропечи.

Для определения оптимального расхода восстановителя при изготовлении никельсодержащих окатышей было проведено теоретическое исследование с использованием программного комплекса «Терра». Термодинамическое моделирование проводили в системе, входной поток которой состоит из 1 кг никелевого концентрата и коксика, количество которого варьировали в диапазоне от 0 до 0,5 кг. Никелевый концентрат, полученный при комплексном обогащении железомарганцевых конкреций и полиметаллического марганцевого сырья, имеет следующий состав [281]: 42 % Ni , 2 % Mn , 1 % Fe , 0,3 % Co . Химический состав коксика приведен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Состав коксика, %

| W | A | L | Состав золы, % | | | | | | | | |
|------|-----|-----|----------------|-----------|---------|-------|-------|-----------|----------|--------|---------|
| | | | SiO_2 | Al_2O_3 | MnO_2 | MgO | CaO | Fe_2O_3 | P_2O_5 | K_2O | Na_2O |
| 13,6 | 2,0 | 2,0 | 51,1 | 23,3 | 0,16 | 1,58 | 1,2 | 17,46 | 0,5 | 1,2 | 0,2 |

При температуре 1873 К рассчитывали равновесные составы. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.24. Из рисунка следует, что в системе, состоящей из Ni , Mn , Fe , Co , C , O приоритетно восстанавливается никель. Его полное восстановление происходит при расходе коксика 0,07 кг/кг никелевого концентрата, содержание никеля в системе составляет 40,25 %, незначительная часть никеля (0,004 %) испаряется в газовую фазу. Газовая фаза в диапазоне расхода коксика от 0,00 до 0,05 кг/кг представлена только CO_2 , затем при увеличении расхода коксика от 0,05 до 0,10 кг/кг в системе появляется CO . При расходе коксика более 0,10 кг/кг концентрата CO_2 исчезает. Таким образом, для восстановления никеля не требуется поддерживать восстановительную атмосферу. После полного восстановления никеля восстанавливаются железо, кобальт и марганец. Железо находится в виде карбида, марганец частично испаряется. Дальнейшее увеличение расхода коксика приводит к накоплению в системе углерода и разбавлению компонентов системы. Исследование влияния температуры на восстановление никеля, которое проводили при расходе коксика 0,1 кг/кг, показало, что его полное восстановление возможно уже при $T = 473$ К, восстановление кобальта происходит при $T = 573$ К, восстановление марганца начинается при $T > 1573$ К (рисунок 3.25).

3.4.3 Лабораторные исследования процесса восстановления никелевого концентрата

Результаты термодинамического моделирования подтверждаются лабораторным исследованием кинетики восстановления никеля, которое заключалось в следующем: шихту, состоящую из никелевого концентрата и коксика в соотношении 7:1, а также связующего (жидкое стекло) тщательно перемешивали и прессовали; брикет помещали в алундовый тигель, который в свою очередь устанавливали в графитовый тигель и подвешивали на специальной подвеске в предварительно нагретую печь Таммана [280, 281].

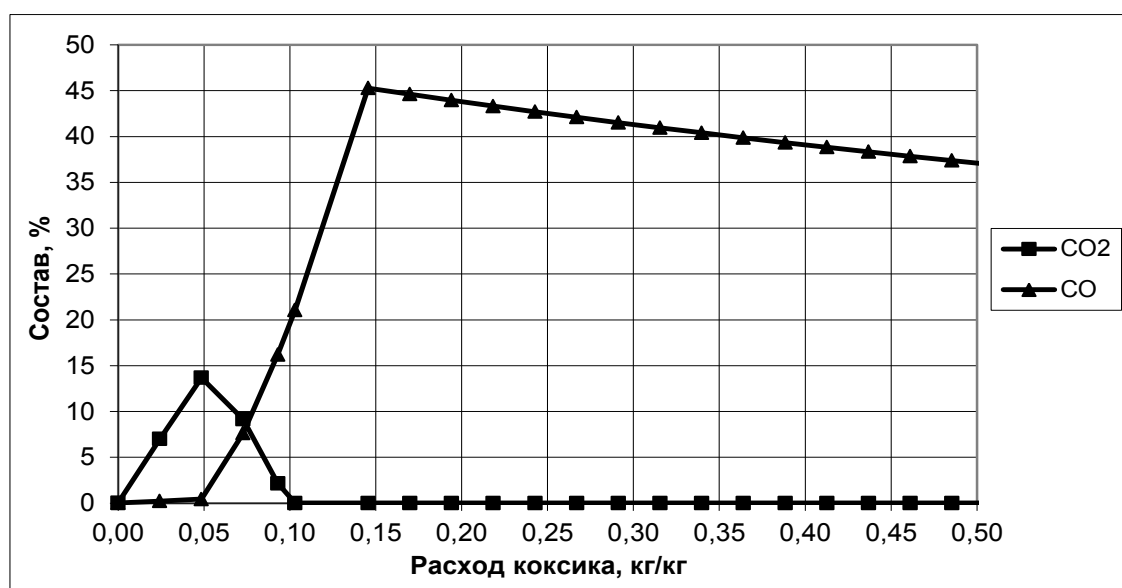
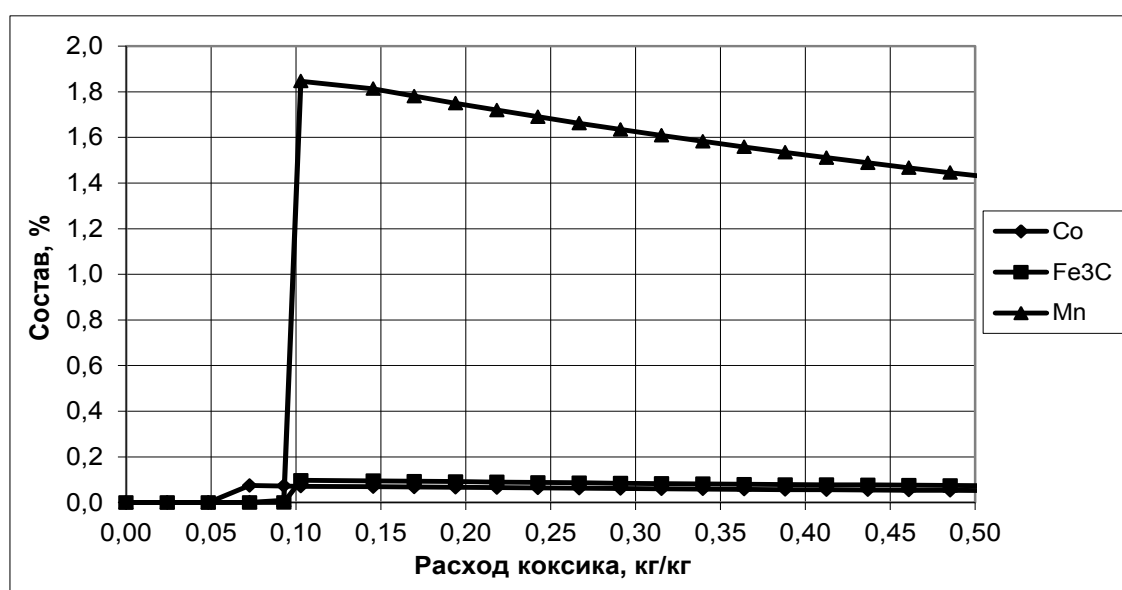
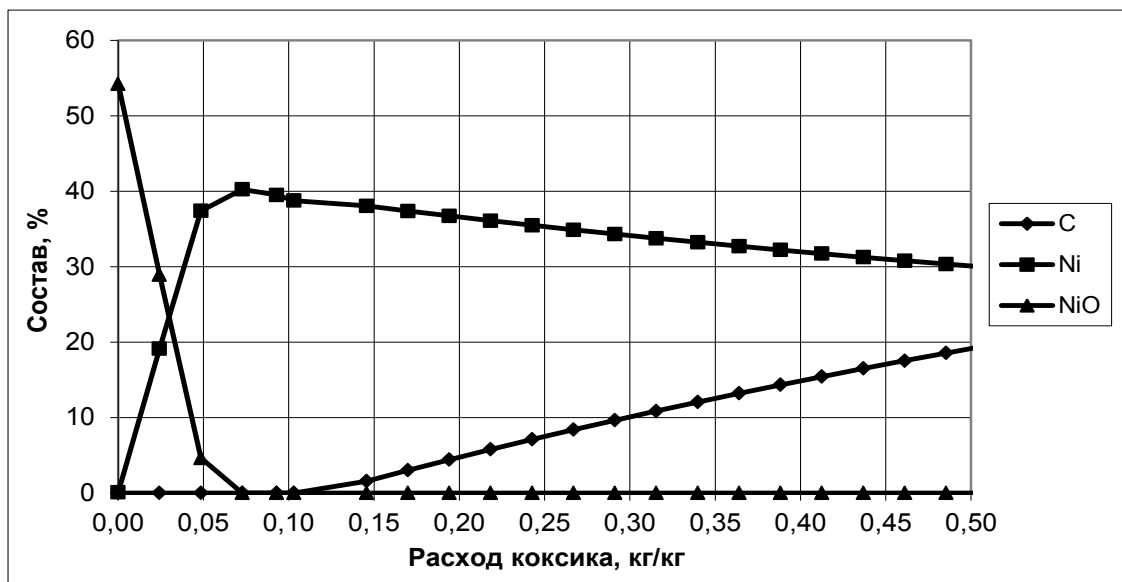


Рисунок 3.24 – Зависимости параметров процесса восстановления никелевого концентрата от расхода коксика

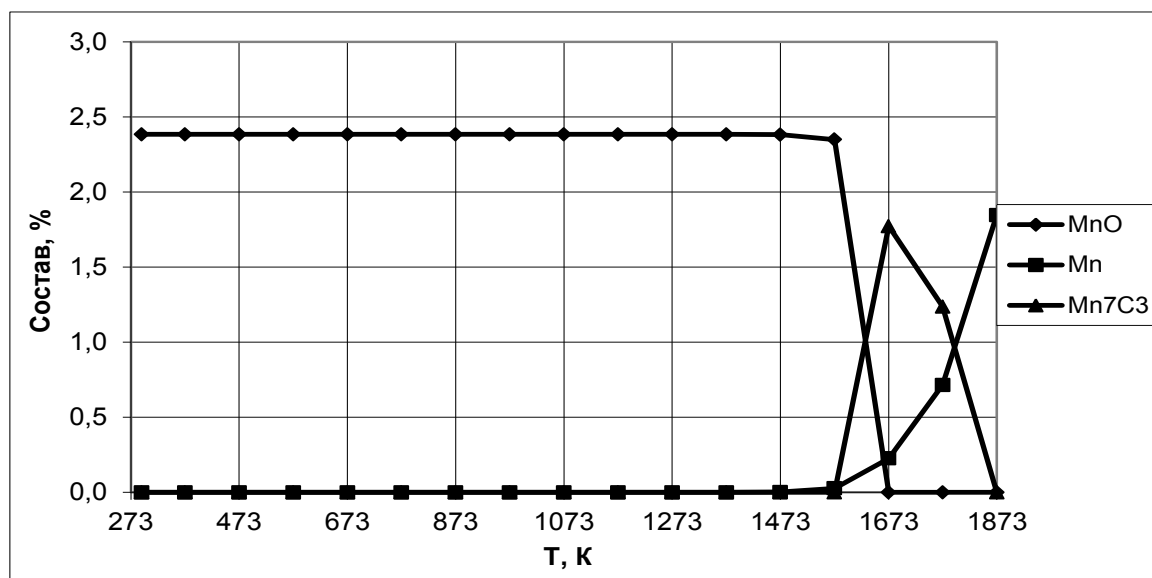
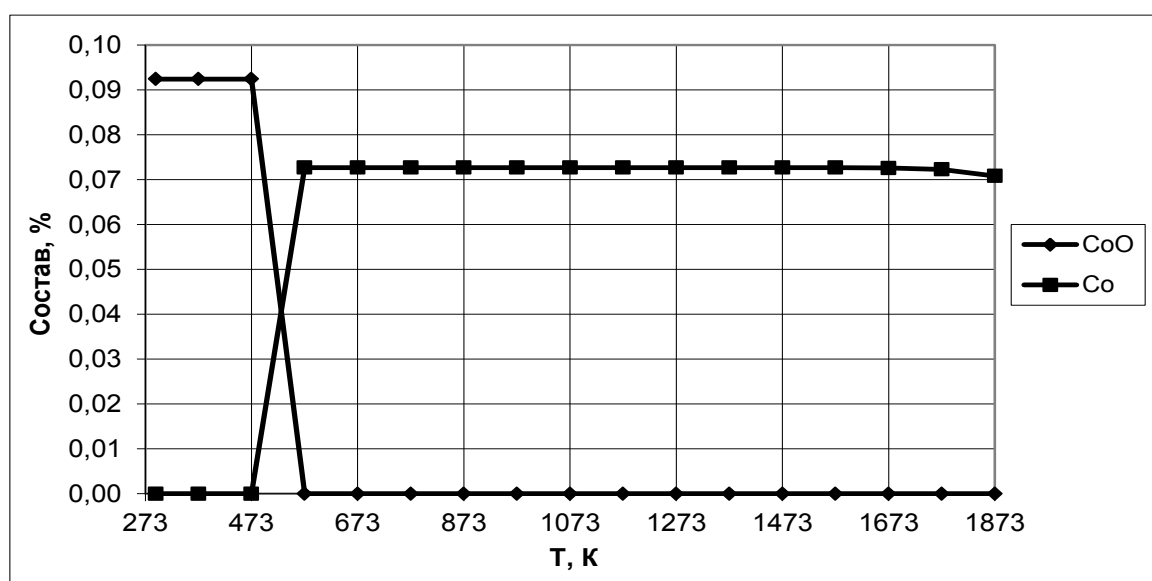
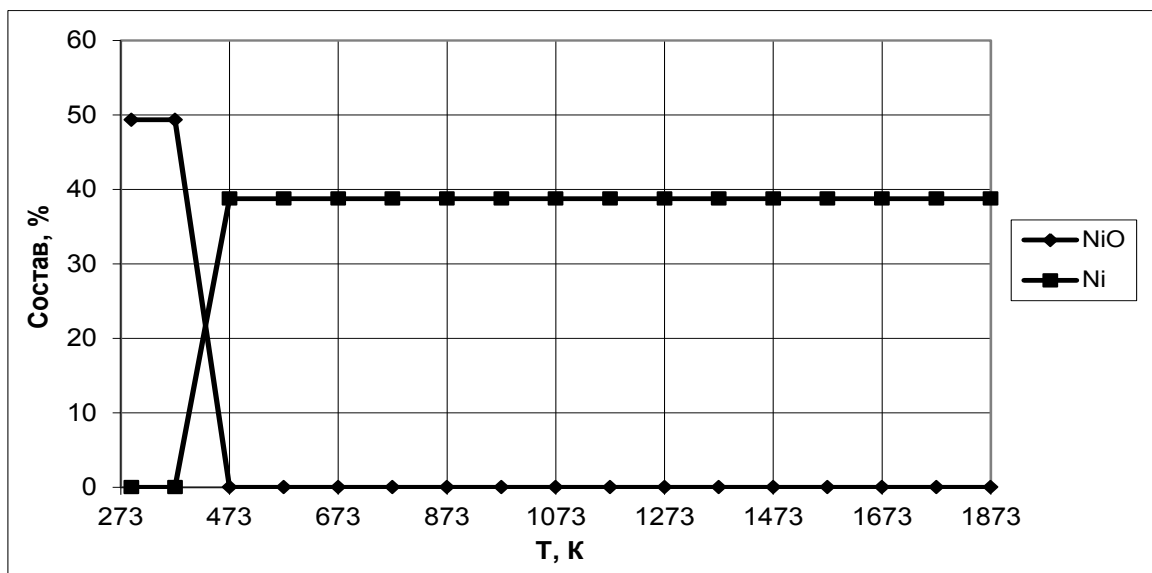


Рисунок 3.25 – Зависимости параметров процесса восстановления никелевого концентрата коксиком от температуры

Изотермическую выдержку проводили при температурах 1073, 1173, 1273 и 1473 К, которые измеряли термопарой ВР 5/20, с помощью электронных весов фиксировали изменение массы пробы в процессе восстановления никеля из монооксида через с интервалом в 60 с [281]. Как только прекращалось уменьшение массы, брикеты извлекали, после чего проводился рентгенофазный анализ. В результате экспериментов установлено, что никель полностью восстанавливается углеродом коксика, однако время выдержки брикетов в печи, необходимое для полного восстановления никеля, пропорционально температуре (рисунок 3.26). Из рисунка следует, что в диапазоне температур от 1173 до 1473 никель восстанавливается в течение 20 – 25 минут, а при $T = 1073$ К для полного восстановления требуется более длительное время. В целом, результаты экспериментальных исследований показали, что восстановление никеля из его оксида углеродом коксика в печи протекает уже при $T = 1073$ К, но процесс протекает медленно, при более высоких температурах процесс значительно интенсифицируется. Таким образом, в условиях электросталеплавильного процесса при температурах порядка 1873 К к концу плавки никель будет полностью восстановлен, и никелевый концентрат в виде окатышей можно использовать для прямого легирования стали в печи.

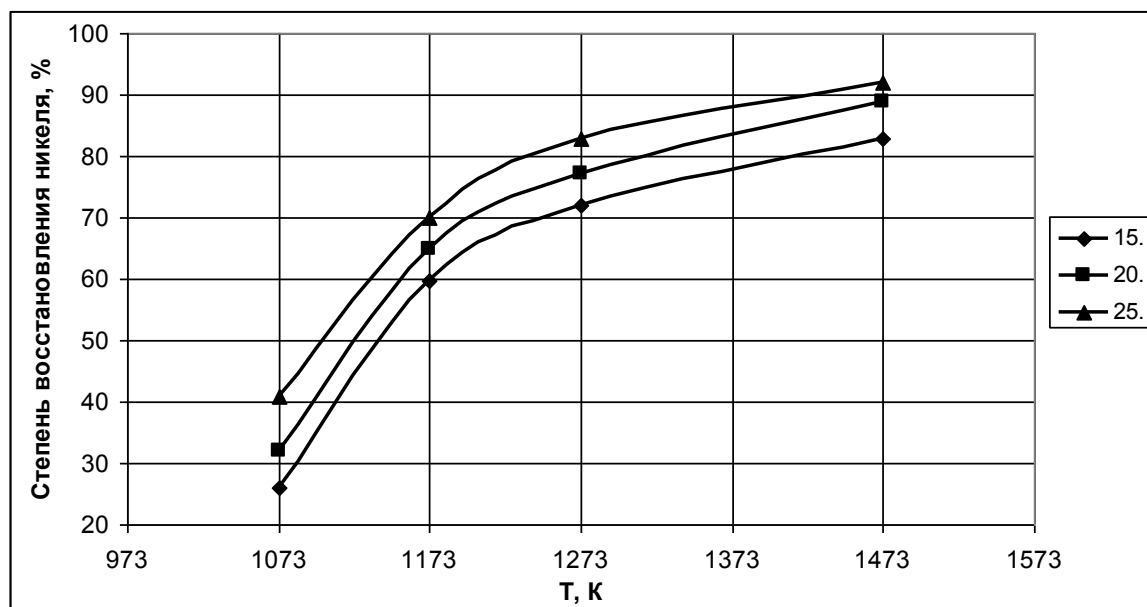


Рисунок 3.26 – Зависимости степени восстановления никеля из его оксида от температуры при различном времени выдержки в печи

3.5 Исследование процесса восстановления ванадия

Ванадий относится к числу наиболее востребованных легирующих элементов [1]. Основным легирующим материалом при производстве ванадийсодержащих сталей является феррованадий, который имеет высокую стоимость, поэтому большую значимость имеет разработка способа легирования, основанного на обработке металла оксидными ванадийсодержащими материалами, в частности конвертерным ванадиевым шлаком [283], при этом в качестве восстановителей применяют алюминий, кальций и кремний. Для решения задачи по выбору подходящего более дешевого восстановителя также были проведены исследования процесса восстановления ванадия из оксидов методом термодинамического моделирования, целью которых явилось определение возможности использования углерода и кремния в качестве элементов-восстановителей при прямом легировании стали ванадиевым конвертерным шлаком [226 – 241]. Взаимодействие оксидов ванадия с углеродом происходит в соответствии с реакциями [284]:



Восстановление ванадия кремнием также проходит с последовательным восстановлением высших оксидов до низших [51, 52]



Изменения энергии Гиббса реакций (3.37) и (3.41) представлены уравнениями [51, 52]

$$\Delta G_{(3.37)}^0 = 326508 - 162T \text{ Дж}; \quad (3.45)$$

$$\Delta G_{T(3.41)}^0 = 199463 + 30T \text{ Дж}. \quad (3.46)$$

3.5.1 Моделирование условий и режимов восстановления ванадия в системе $V-O-Fe-C-Si$

Исследования проводили на модельной системе $V-O-Fe-C-Si$, количество ванадия задано 1 молем оксида V_2O_5 , количество углерода и кремния варьировали параметрами n и q . Для определения условий восстановления ванадия в присутствии железа в систему добавляли 325 молей Fe , что соответствует соотношению 100 кг Fe : 1 кг V_2O_5 . В результате расчетов определили, что в равновесии могут присутствовать следующие вещества: газовая фаза – CO , CO_2 ; конденсированная фаза – C , V , VC , VO , V_2O_4 , V_2O_3 , V_2O_5 , Fe , Fe_3C , Fe_2O_3 , FeO , Si , SiO_2 , SiC , V_5Si_3 , VSi_2 .

С использованием методов термодинамического моделирования решалась задача определения оптимальных температур и расходов углерода и кремния, в том числе при совместном восстановлении и в присутствии железа, обеспечивающих максимальную степень восстановления ванадия.

Исследование влияния температуры и расхода углерода на процесс восстановления ванадия проводили на модельной системе $V_2O_5 + nC$. Параметр n меняли в диапазоне от 0 до 10 молей. Равновесные составы рассчитывали в температурном интервале от 1573 до 1973 К. Результаты расчетов показали, что полное восстановление ванадия происходит при расходе углерода более 6 молей. Содержание конденсированного ванадия при $n = 6$ молей незначительно и не превышает 5 % при температуре 1973 К (рисунок 3.27), с понижением температуры это значение уменьшается. Концентрация карбида ванадия не зависит от температуры и при расходе углерода 6,4 моля достигает максимального значения 46 % (рисунок 3.28). Определенный интерес представляет поведение оксидов ванадия. На рисунке 3.29 приведены зависимости состава конденсированной фазы системы $V_2O_5 + nC$ от расхода углерода при температуре 1873 К. При изменении расхода углерода в диапазоне от 0 до 0,4 моля наблюдается снижение концентрации V_2O_5 и рост концентрации V_2O_4 , при $n = 0,4$ моля оксид V_2O_5 полностью исчезает, концентрация V_2O_4 в системе максимальна и составляет 88 %. При увеличении расхода углерода в системе появляется оксид V_2O_3 .

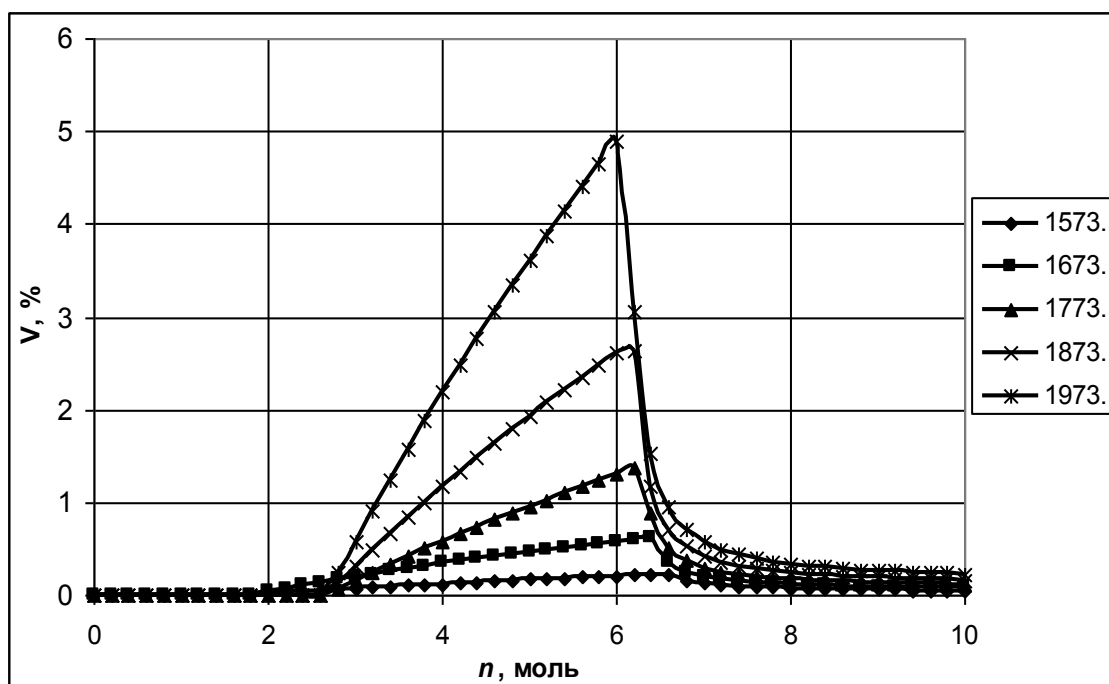


Рисунок 3.27 – Зависимость содержания восстановленного ванадия в системе $V_2O_5 + nC$ от расхода углерода при различных температурах

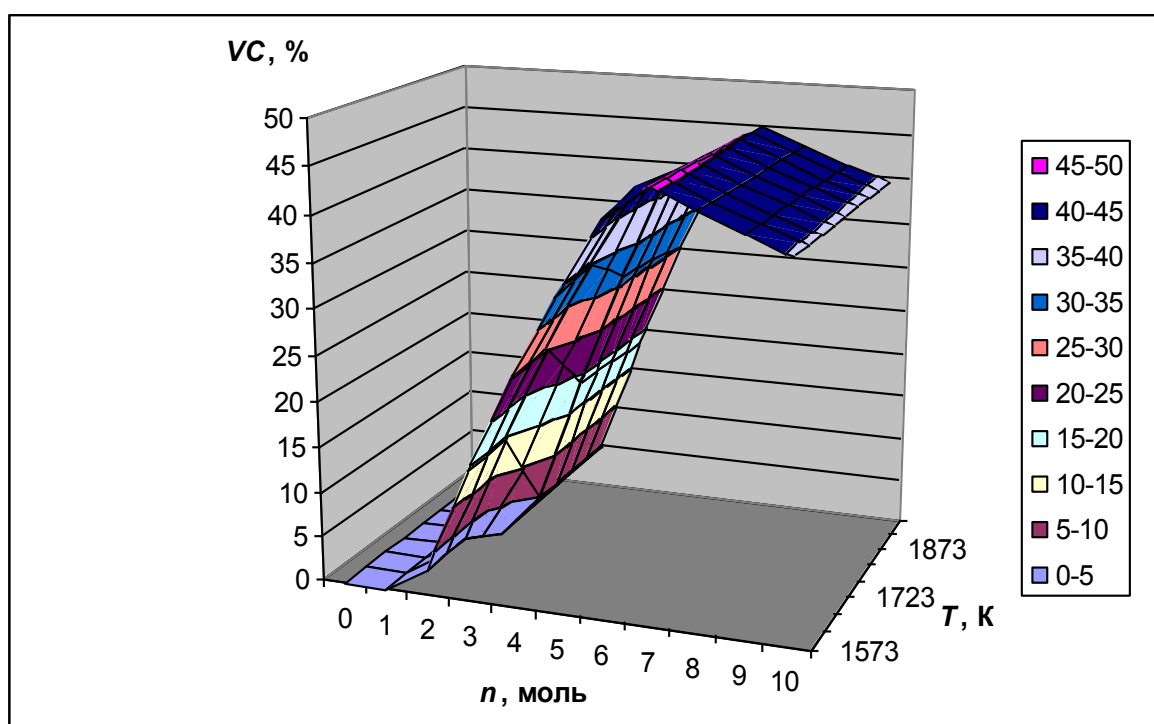


Рисунок 3.28 – Зависимость содержания карбида ванадия в системе $V_2O_5 + nC$ от температуры и расхода углерода

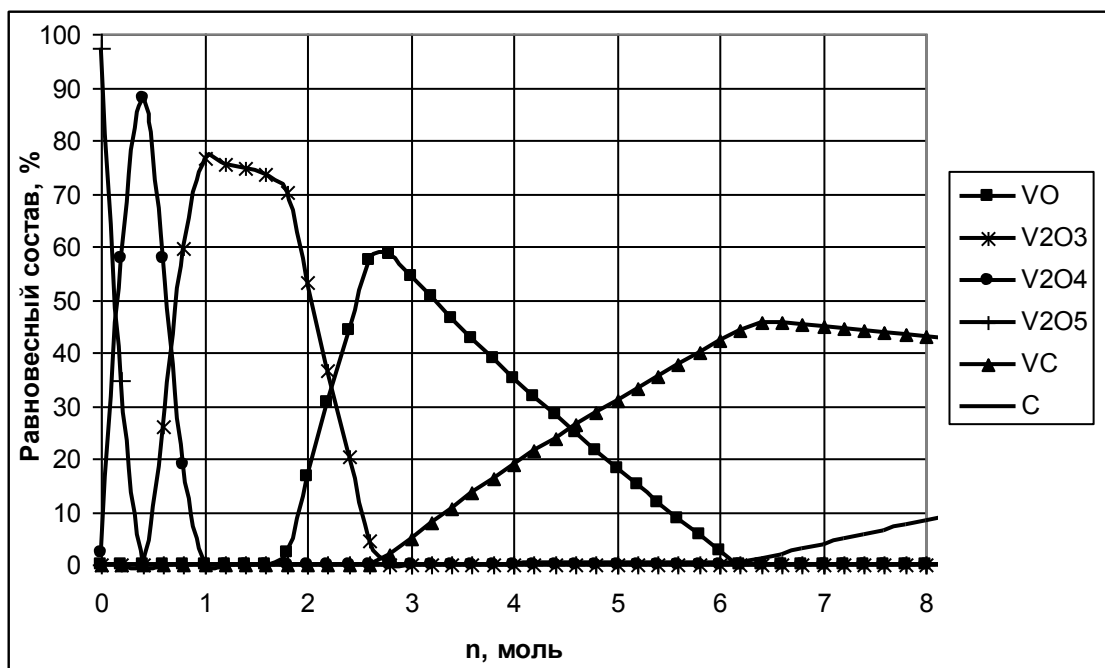


Рисунок 3.29 – Зависимость параметров процесса восстановления ванадия в системе $V_2O_5 + nC$ от расхода углерода при $T=1873$ К

Максимальное значение концентрации V_2O_3 соответствует расходу углерода 1 моль, оксид V_2O_4 полностью исчезает. Далее в диапазоне значений n от 1 до 1,8 моля в системе присутствует только оксид V_2O_3 . При увеличении расхода углерода в пределах от 1,8 до 2,8 молей количество V_2O_3 снижается до полного исчезновения, при этом растет концентрация VO , которая достигает максимального значения 58,6 % при значении $n = 2,8$ моля. При дальнейшем увеличении расхода углерода появляется карбид ванадия, максимальное количество которого соответствует расходу углерода 6,4 молей, при этом значении оксиды ванадия полностью отсутствуют. Последующее увеличение расхода углерода приводит к накоплению его в системе.

Результаты исследования процесса восстановления ванадия в присутствии железа на модельной системе $V_2O_5 + 325Fe + nC$ (1 кг V_2O_5 : 100 кг Fe) также показали возможность его восстановления углеродом. Максимальное содержание ванадия соответствует расходу углерода $n = 6$ молей, карбида ванадия – $n = 7$ молей (рисунок 3.30). Однако для осуществления восстановительного процесса необходима температура не ниже 1773 К (рисунок 3.31).

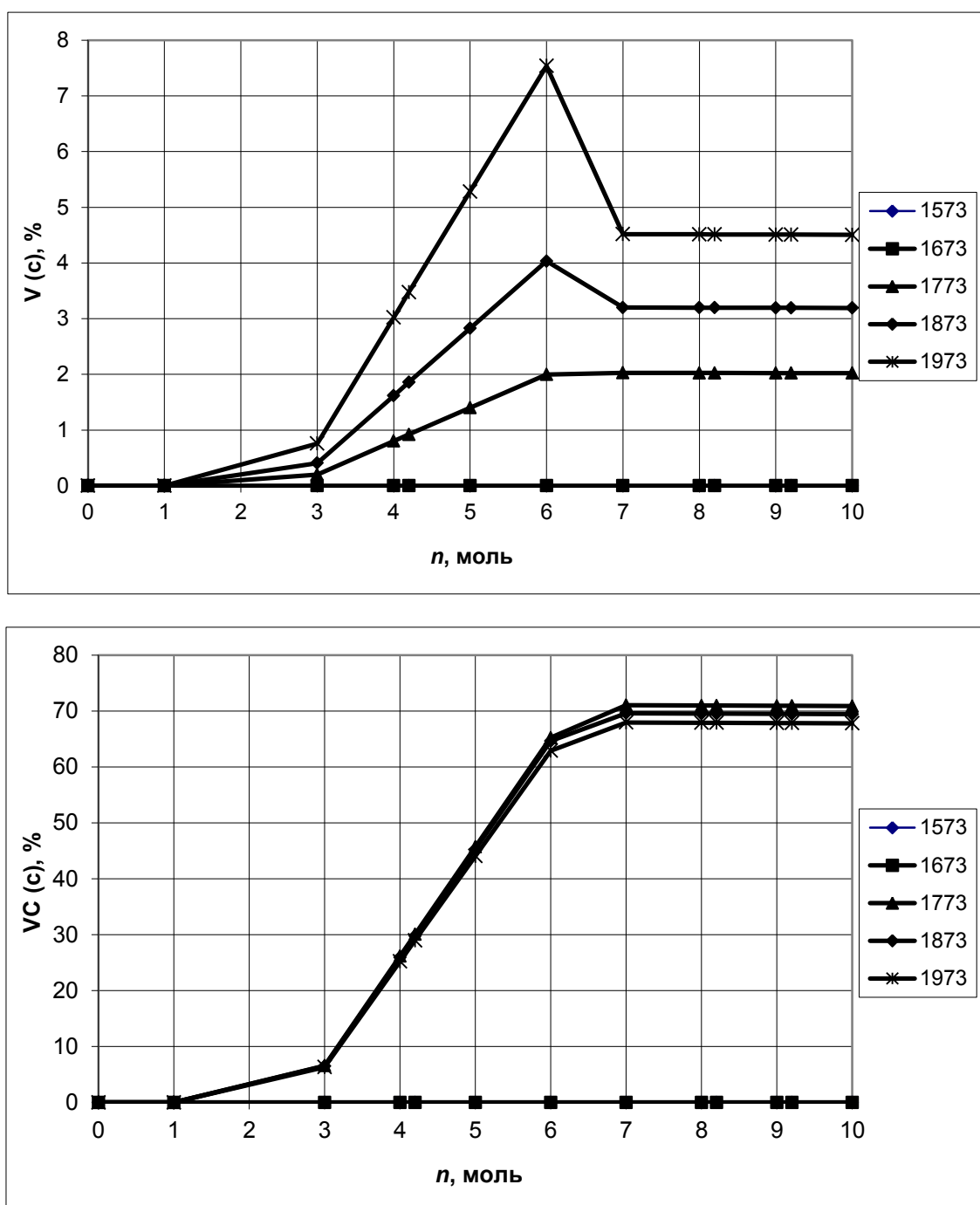


Рисунок 3.30 – Зависимость содержания ванадия и его карбидов в системе $V_2O_5 + 325Fe + nC$ от расхода углерода при температурах 1573 ÷ 1973 К

Исследование процесса восстановления ванадия кремнием проводили на модельной системе $V_2O_5 + qSi$. Равновесные составы рассчитывали в температурном интервале от 1573 до 1973 К при изменении параметра q от 0 до 10 молей. Результаты расчетов показали, что восстановление ванадия кремнием происходит с образованием силицидов VSi_2 и V_5Si_3 .

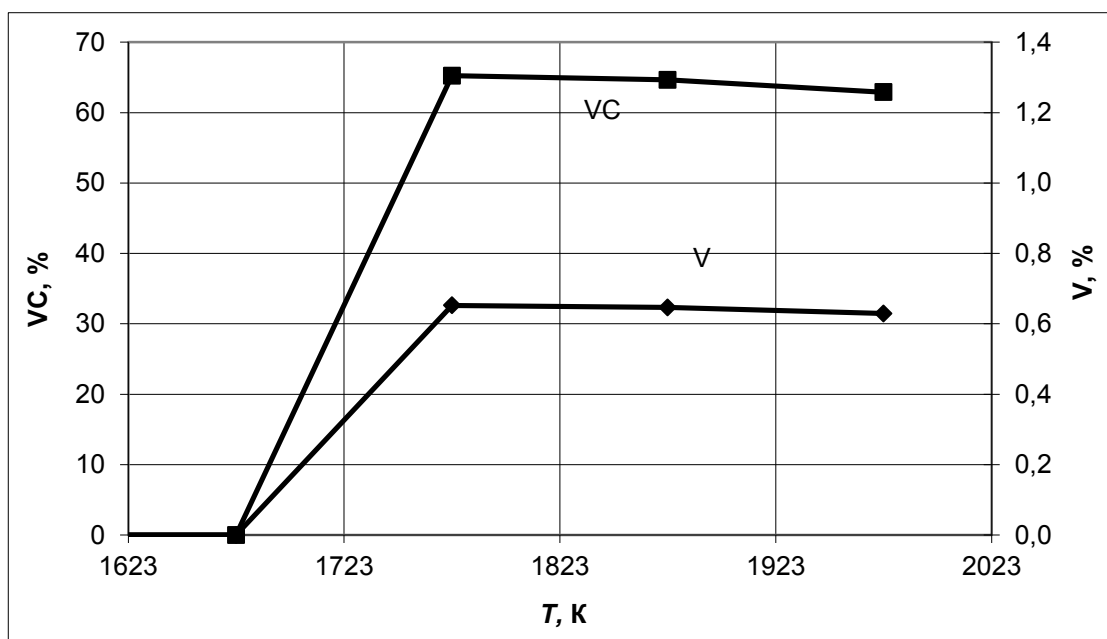


Рисунок 3.31 – Зависимости параметров процесса восстановления ванадия в системе $V_2O_5 + 325Fe + 7C$ от температуры

Зависимости состава конденсированной фазы от расхода кремния представлены на рисунке 3.32. Из рисунка видно, что оксид V_2O_5 присутствует в системе при значениях параметра $q = 0 \div 0,6$ моля, V_2O_4 – при $q = 0 \div 1,0$ моля, V_2O_3 – при $q = 0,4 \div 1,4$ моля, VO – при $q = 0,8 \div 3,4$ моля, V_5Si_3 – при $q = 1,2 \div 6,0$ молей и VSi_2 – от $q = 3,2$ моля и выше. Максимальная концентрация VSi_2 58 % соответствует расходу кремния 5,8 моля. Дальнейшее увеличение расхода кремния приводит к его накоплению в системе. На рисунке 3.33 представлена зависимость концентраций силицидов кремния V_5Si_3 и VSi_2 от расхода кремния и температуры. Добавление в систему 325 молей железа не привело к изменению характера зависимостей. Процесс также не зависит от температуры, максимальная концентрация 1,24 % VSi_2 соответствует расходу кремния 5,8 моля (рисунок 3.34). Концентрация чистого восстановленного ванадия в системе не превышает 0,008 %, процесс не зависит от температуры.

Результаты расчета процесса совместного восстановления ванадия углеродом и кремнием в системе $V_2O_5 - nC - qSi$ при $T = 1873$ К показали, что ванадий при углеродосиликотермическом восстановлении также находится в виде карбида и силицидов ванадия (рисунок 3.35).

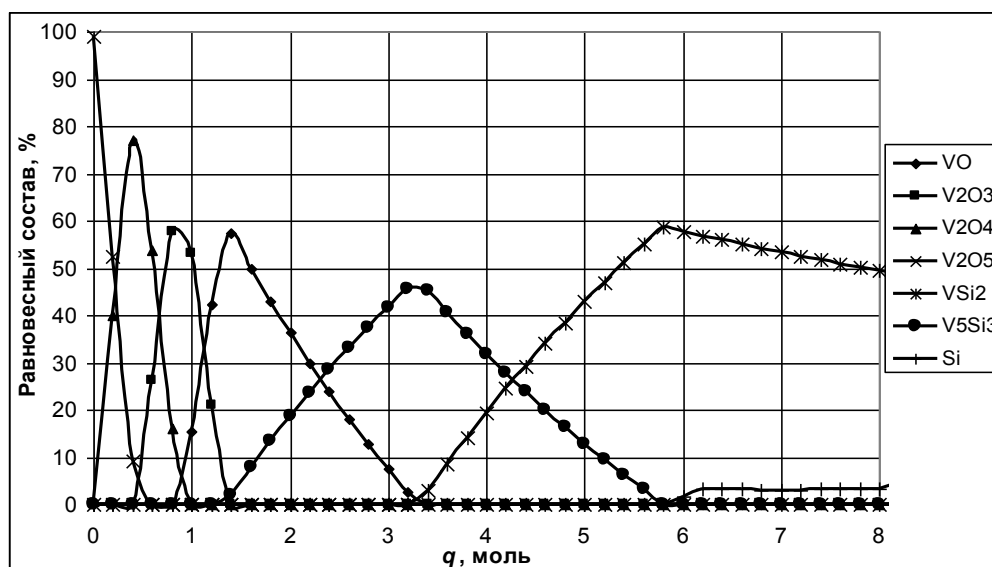


Рисунок 3.32 – Зависимость параметров процесса восстановления ванадия в системе $V_2O_5 + qSi$ от расхода кремния при $T = 1873$ К

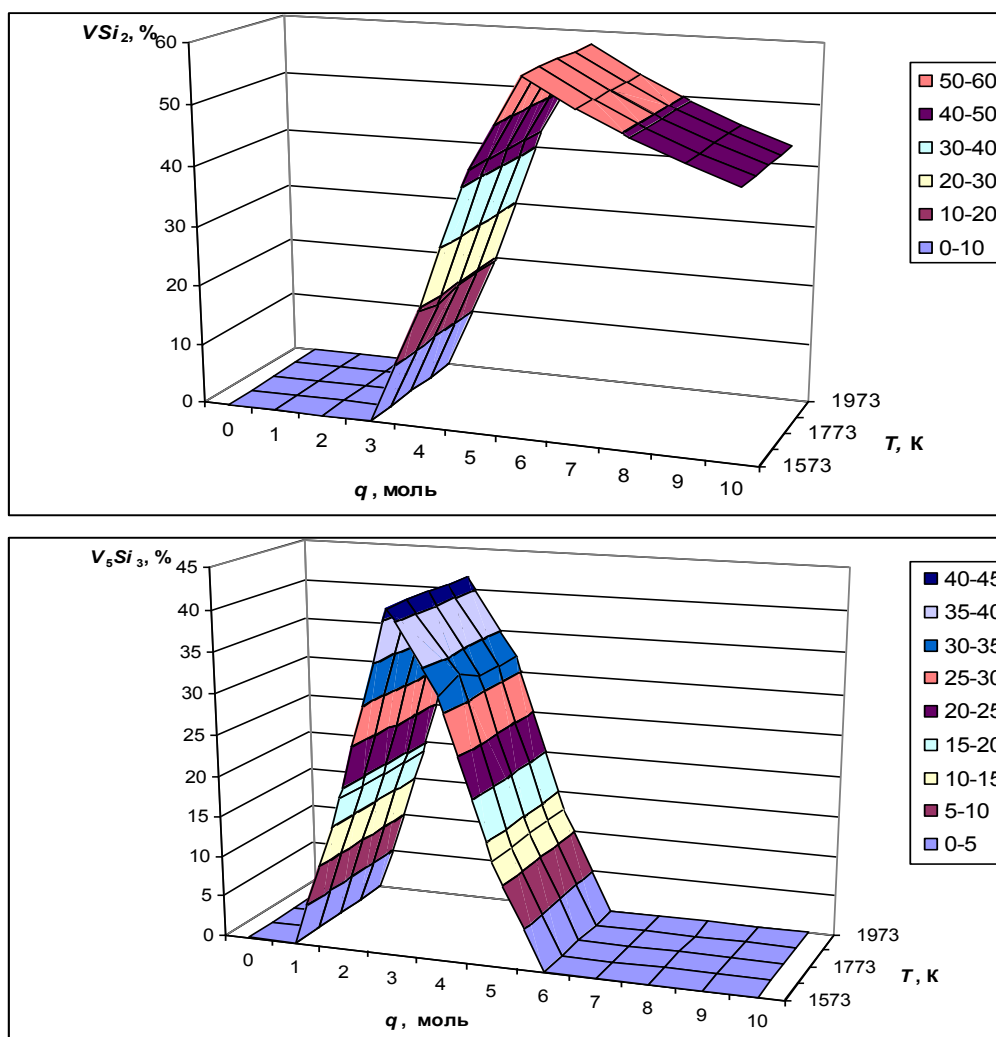


Рисунок 3.33 – Зависимость содержания силицидов ванадия в системе $V_2O_5 + qSi$ от температуры и расхода кремния

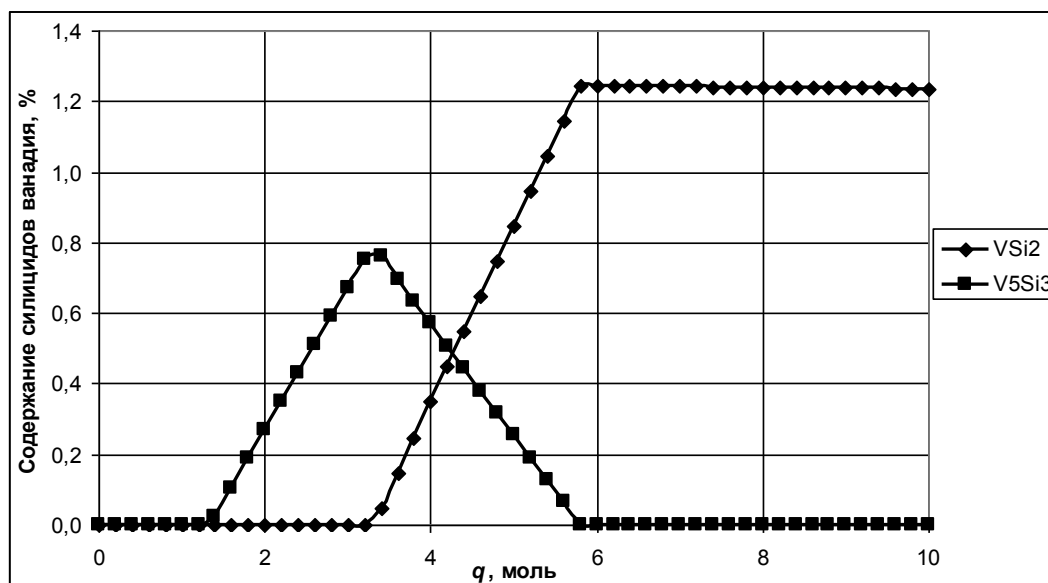


Рисунок 3.34 – Зависимость содержания силицидов ванадия в системе $V_2O_5 + 325Fe + qSi$ от расхода кремния

Восстановление первоначально проходит с образованием карбида, а далее при увеличении расхода кремния образуются силициды ванадия VSi_2 , V_5Si_3 , силицид VSi_2 образуется при расходе кремния более 4 молей, V_5Si_3 – более 2 молей. В продуктах восстановления также присутствует карбид кремния, концентрация которого пропорционально возрастает при увеличении расходов углерода. Таким образом, из результатов термодинамического моделирования следует, что при углеродосиликотермическом восстановлении ванадия углерод является преобладающим восстановителем.

Определенный интерес представляют результаты расчетов равновесных составов в системе $V_2O_5 + 325Fe + nC + qSi$ (рисунок 3.36). При добавлении в систему 325 молей железа карбиды ванадия присутствуют только при расходе кремния менее 4 молей. Максимальная концентрация 0,68 % VC соответствует расходам углерода 1, 3, 5 и 7 молей при расходах кремния 3, 2, 1 и 0 молей соответственно. Содержание силицидов ванадия не зависит от расхода углерода. Концентрация V_5Si_3 снижается при увеличении расхода кремния, при значении параметра $q > 6$ молей V_5Si_3 полностью исчезает. Силицид VSi_2 появляется только при значениях $q > 4$ молей. При $q > 6$ молей его концентрация стабилизируется и составляет 1,15 %.

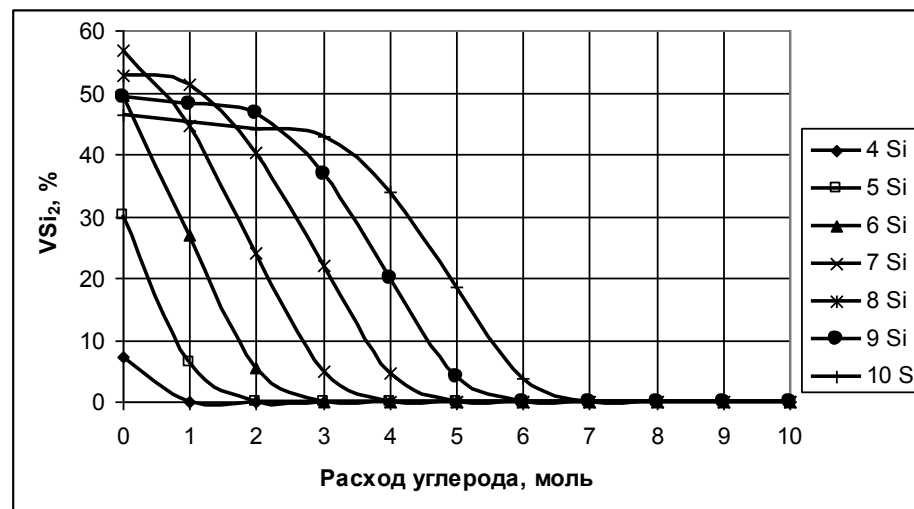
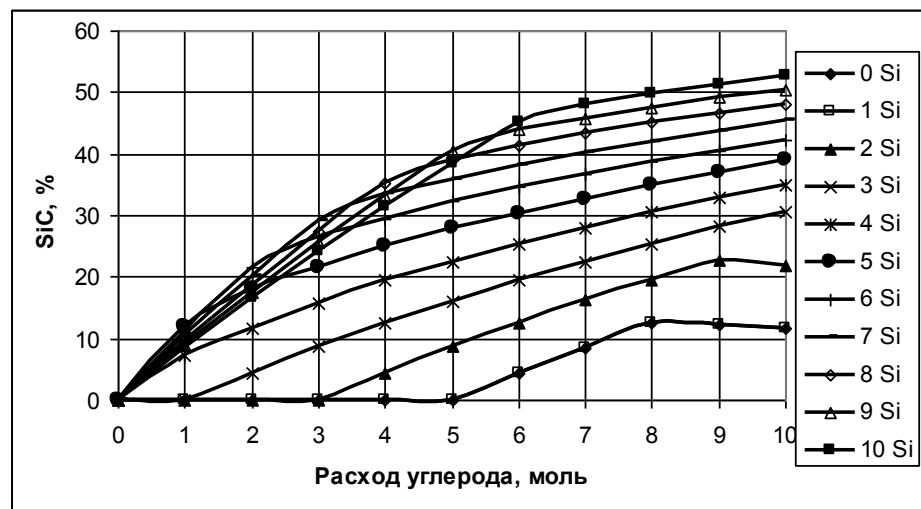
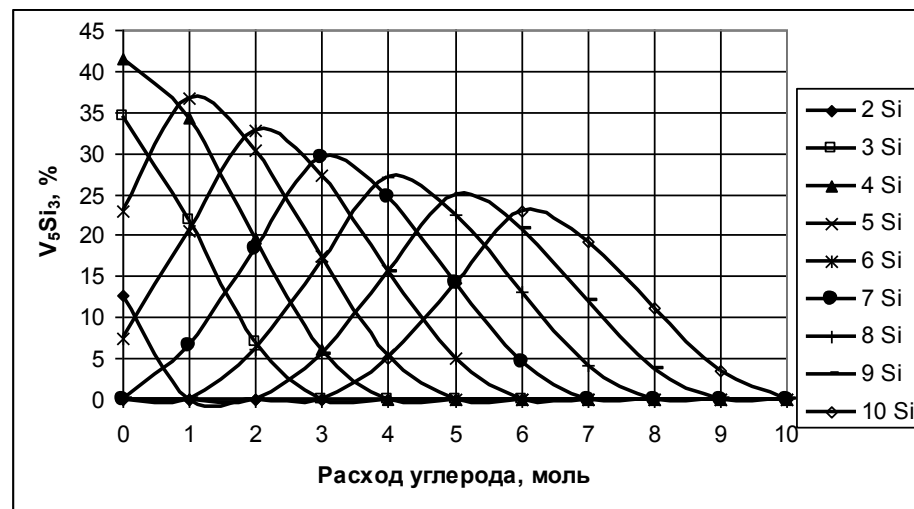
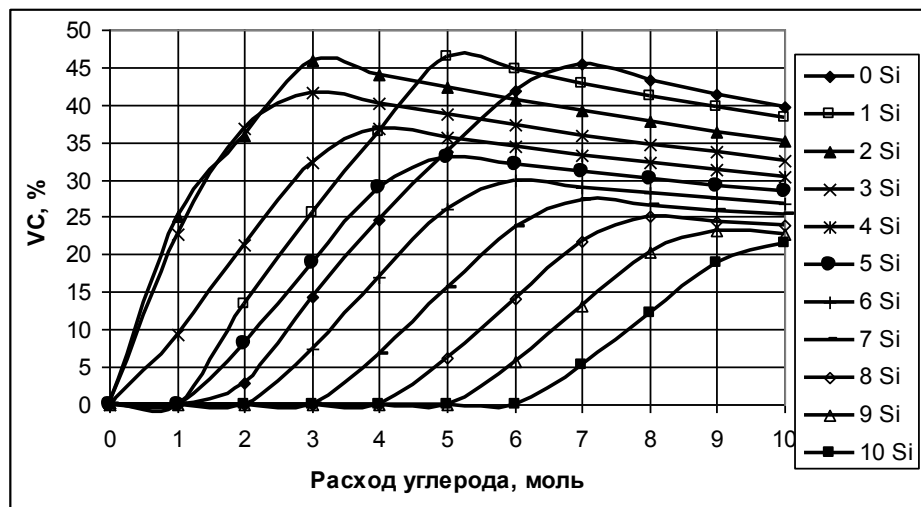


Рисунок 3.35 – Зависимость равновесных составов в системе $V_2O_5+nC+qSi$ от расхода углерода при различном расходе кремния

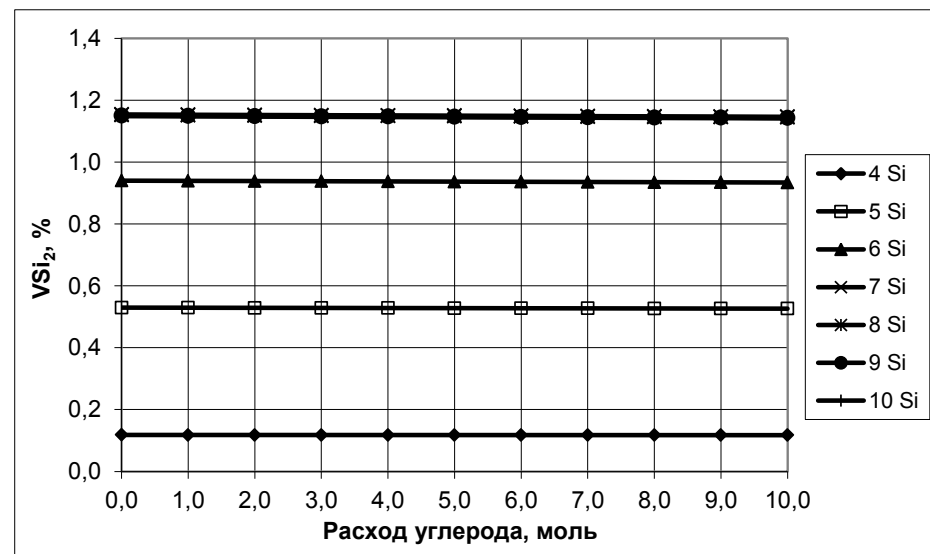
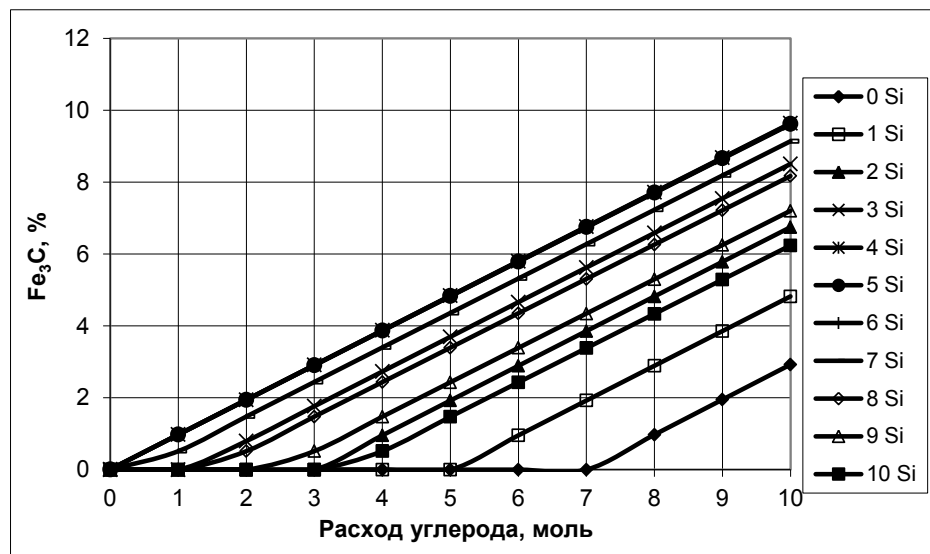
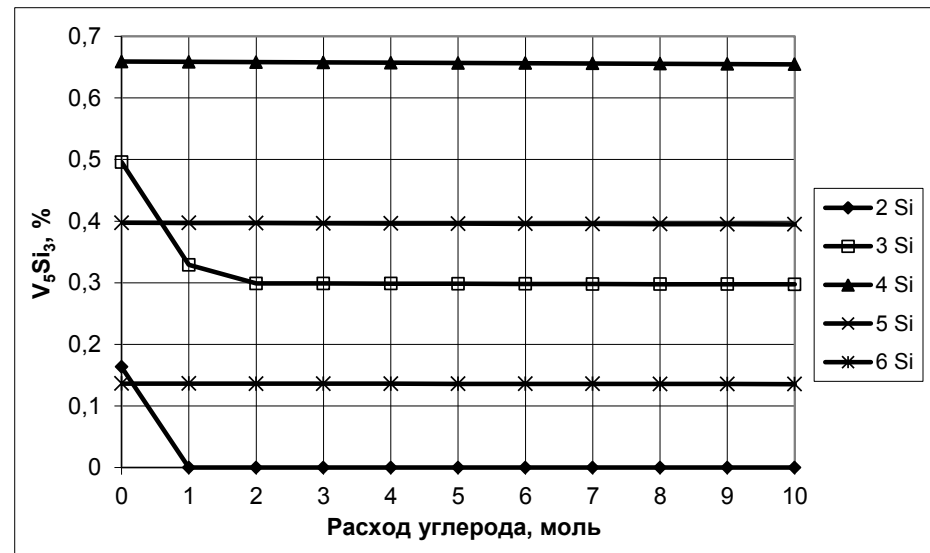
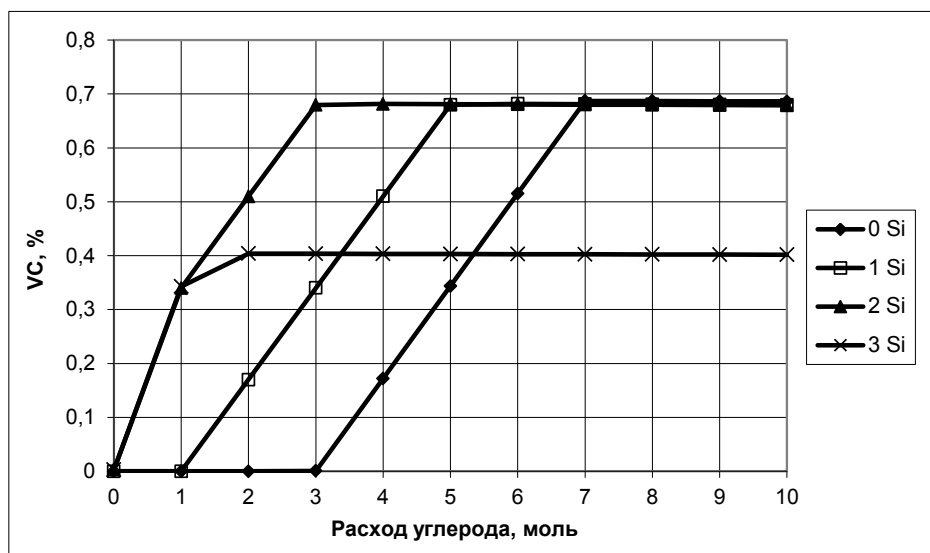


Рисунок 3.36 – Зависимость равновесных составов в системе $V_2O_5+325Fe+nC+qSi$ от расхода углерода при различном расходе кремния

Содержание карбидов железа линейно растет с увеличением расхода углерода, оно также увеличивается и при повышении расхода кремния. Карбиды кремния в системе с железом отсутствуют. Таким образом, результаты исследования процесса восстановления ванадия в присутствии железа также показали возможность его восстановления углеродом и кремнием. Восстановление происходит до карбида ванадия при расходе кремния менее 4 молей, до силицидов – при расходе кремния более 2 молей.

3.5.2 Моделирование условий и режимов процесса восстановления ванадия из конвертерного ванадиевого шлака

Исследования процесса восстановления ванадиевого шлака углеродом коксика и кремнием ферросилиция проводили с использованием программного комплекса «Терра» для 1 кг шлака при температуре 1873 К [285]. Количество ферросилиция ФС 75 варьировали в пределах от 0 до 0,6 кг/кг и коксика от 0,0 до 0,5 кг/кг. В расчетах принят следующий состав ванадиевого шлака: 17 % V_2O_5 , 20 % SiO_2 , 3 % CaO , 3 % MgO , 12 % MnO , 30 % Fe_2O_3 , 12 % TiO_2 , 3 % Al_2O_3 .

На рисунке 3.37 приведены зависимости равновесного состава системы, состоящей из конвертерного ванадиевого шлака и ферросилиция, от расхода последнего. Из рисунка следует, что ванадий в системе присутствует в следующих соединениях: V_2O_5 и V_2O_4 при расходах ферросилиция от 0 до 0,05 кг/кг, V_2O_3 – при 0,05 ÷ 0,20 кг/кг, VO – при 0,15 ÷ 0,30 кг/кг, V_5Si_3 – при 0,25 ÷ 0,6 кг/кг и VSi_2 – при расходе ферросилиция более 0,55 кг/кг. Ванадий начинает восстанавливаться при расходе ферросилиция 0,15 кг/кг, максимальное его концентрация составляет 2 % при расходах ферросилиция 0,25 – 0,30 кг/кг. При расходе восстановителя 0,35 кг/кг содержание ванадия снижается до 0,35% и до 0,6 кг/кг больше не меняется. Титан полностью восстанавливается до силицида при расходе восстановителя более 0,4 кг/кг. Кремний в системе появляется при расходе ферросилиция более 0,35 кг/кг. Марганец начинает восстанавливаться при расходе ферросилиция 0,15 кг/кг и полностью восстанавливается при 0,25 кг/кг.

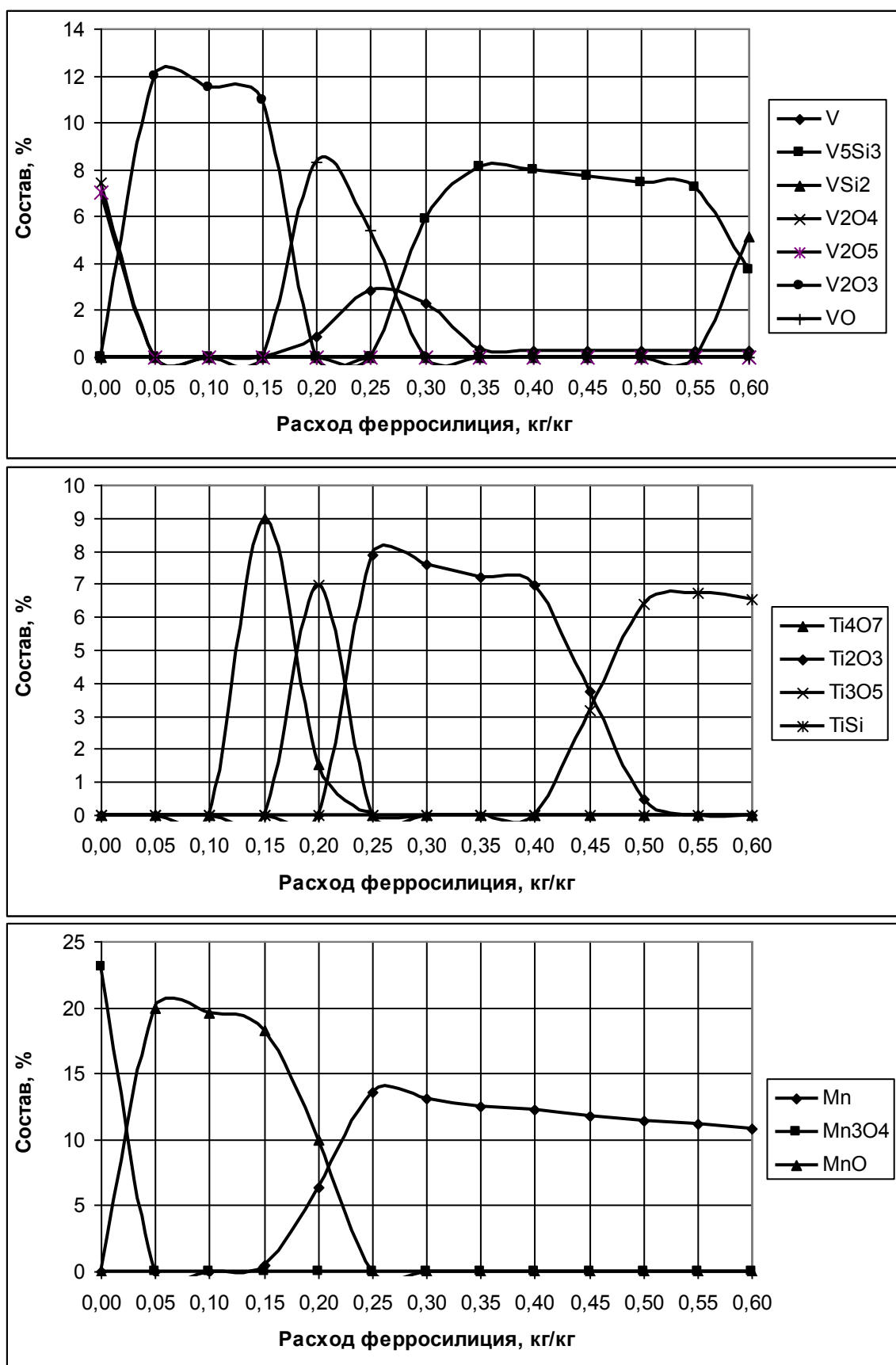


Рисунок 3.37 – Зависимости равновесного состава системы
ванадиевый шлак – ферросилиций от расхода ферросилиция

Таким образом, оптимальный расход ферросилиция для восстановления 1 кг ванадиевого шлака составляет 0,25 – 0,30 кг. Если ставится задача восстановления оксидов титана, то расход восстановителя составит 0,5 кг/кг шлака.

На рисунке 3.38 приведены зависимости равновесного состава системы, состоящей из конвертерного ванадиевого шлака и коксика, от расхода последнего. Состав коксика представлен таблице 3.6.

Из рисунка видно, что железо, титан и ванадий восстанавливаются из конвертерного ванадиевого шлака до карбидов: ванадий полностью восстанавливается до карбида при расходе коксика 0,2 кг/кг, титан – при 0,32 кг/кг, марганец – при 0,22 кг/кг шлака.

Результаты расчетов совместного восстановления шлака углеродом коксика и кремнием ферросилиция, приведенные на рисунке 3.39, показали, что восстановление ванадия происходит преимущественно до карбида. Силициды ванадия образуются только при расходах ферросилиция более 0,3 кг/кг.

Марганец полностью восстанавливается при расходах ферросилиция более 0,3 кг/кг при отсутствии коксика. При расходах ферросилиция 0,2; 0,1 и 0 кг/кг в системе марганец восстанавливается при расходах коксика 0,08, 0,14 и 0,22 кг/кг соответственно (рисунок 3.40). Титан восстанавливается до карбида, концентрация чистого титана не превышает 0,06 %. По результатам расчета построена номограмма расходов коксика и ферросилиция, необходимых для полного восстановления ванадия (рисунок 3.41) из конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании пентаоксида ванадия в шлаке.

Зависимость расхода коксика от расхода ферросилиция и содержания пентаоксида ванадия в шлаке, построенная с использованием метода наименьших квадратов с величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,9879$, имеет следующий вид:

$$G_{\text{кокс}} = -0,01436 - 0,58148 G_{\text{ФС}} + 0,01156 \cdot (\% V_2O_5), \quad (3.47)$$

где $G_{\text{кокс}}$ – удельный расход кокса, кг/кг ванадиевого шлака;

$G_{\text{ФС}}$ – удельный расход ферросилиция, кг/кг;

$(\% V_2O_5)$ – содержание пентаоксида ванадия в шлаке, %.

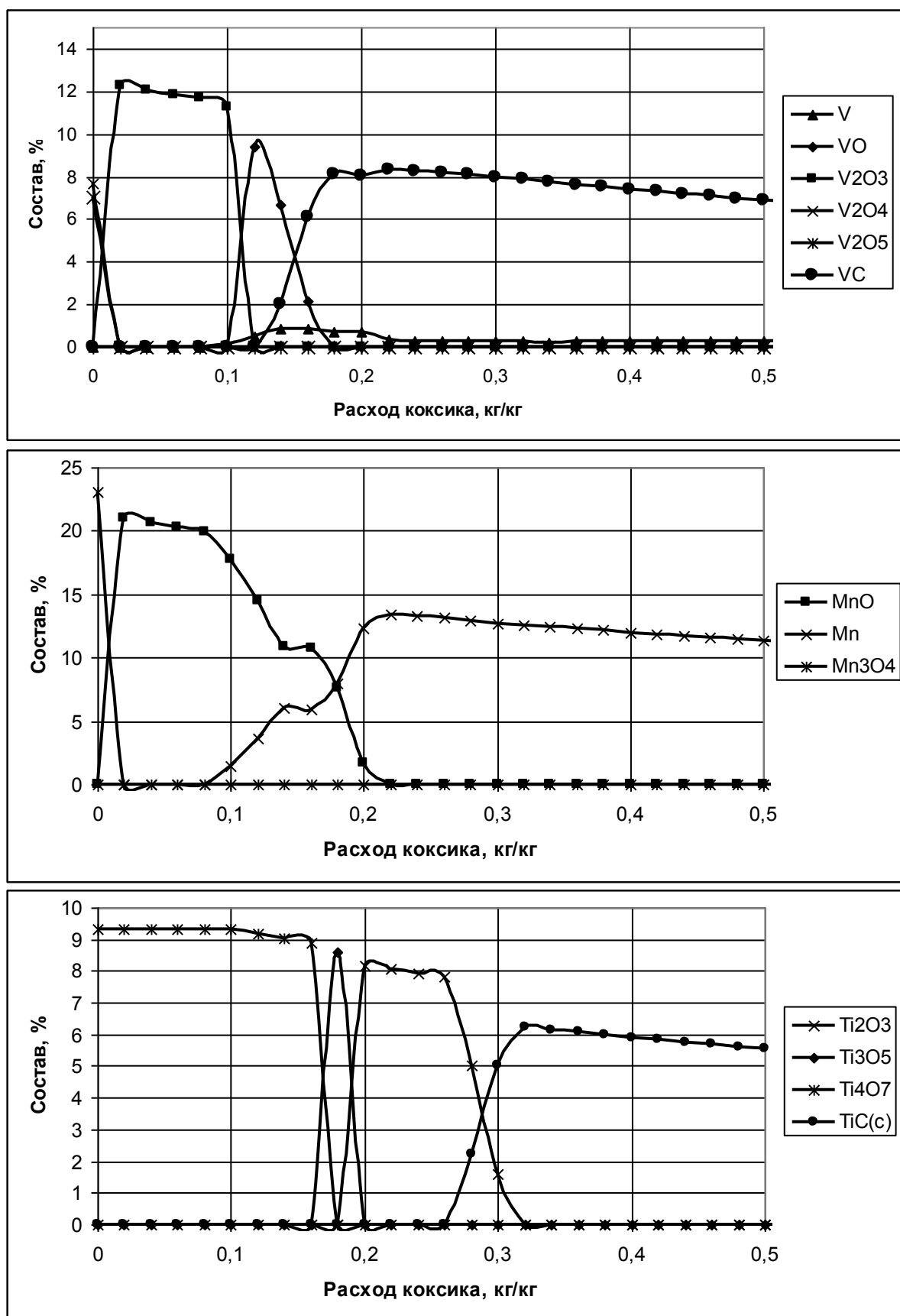


Рисунок 3.38 – Зависимости равновесного состава системы
ванадиевый шлак – коксик от расхода коксика

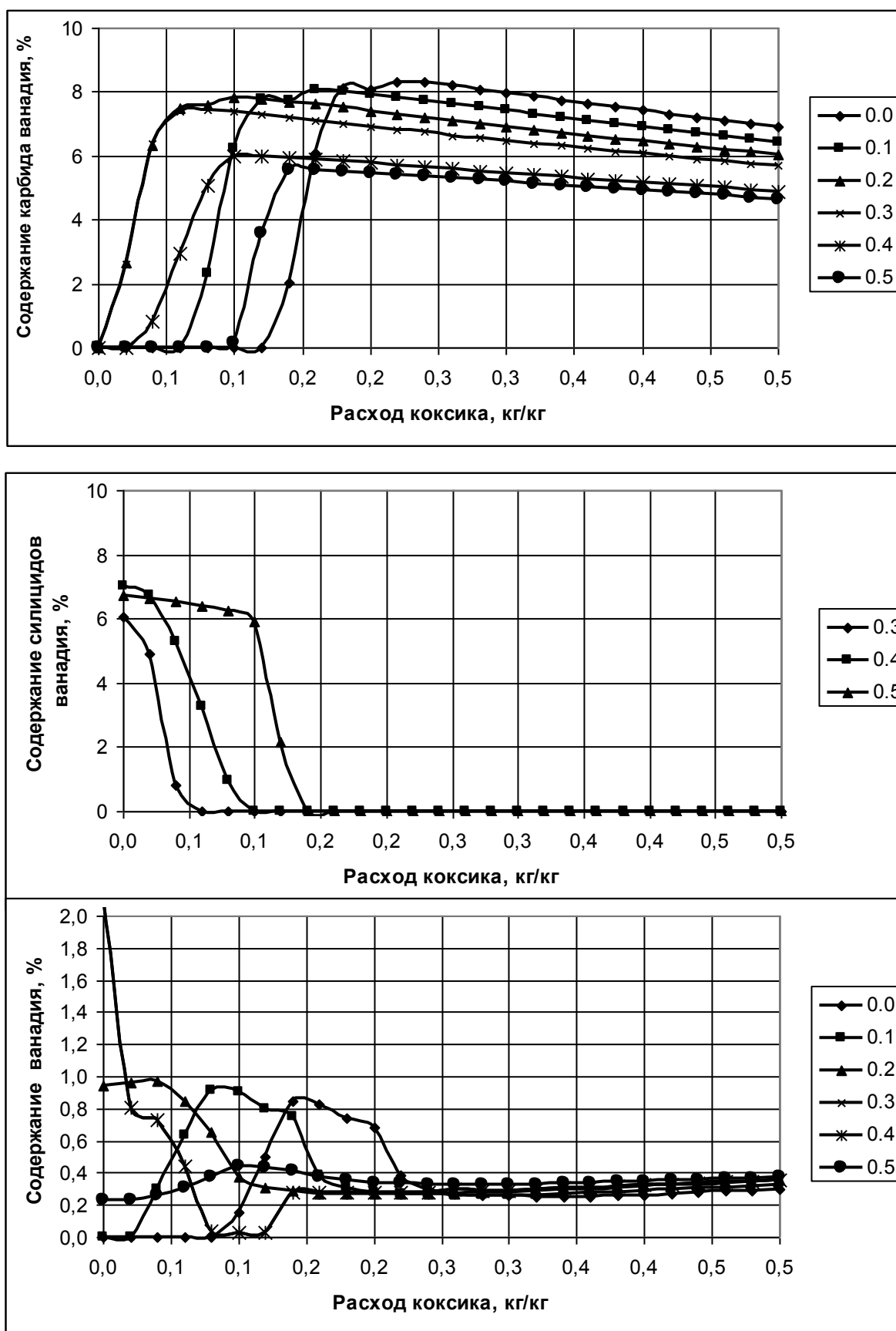


Рисунок 3.39 – Зависимости содержания соединений ванадия от расхода коксика при различном расходе ферросилиция в системе ванадиевый шлак-кокстик-ферросилиций

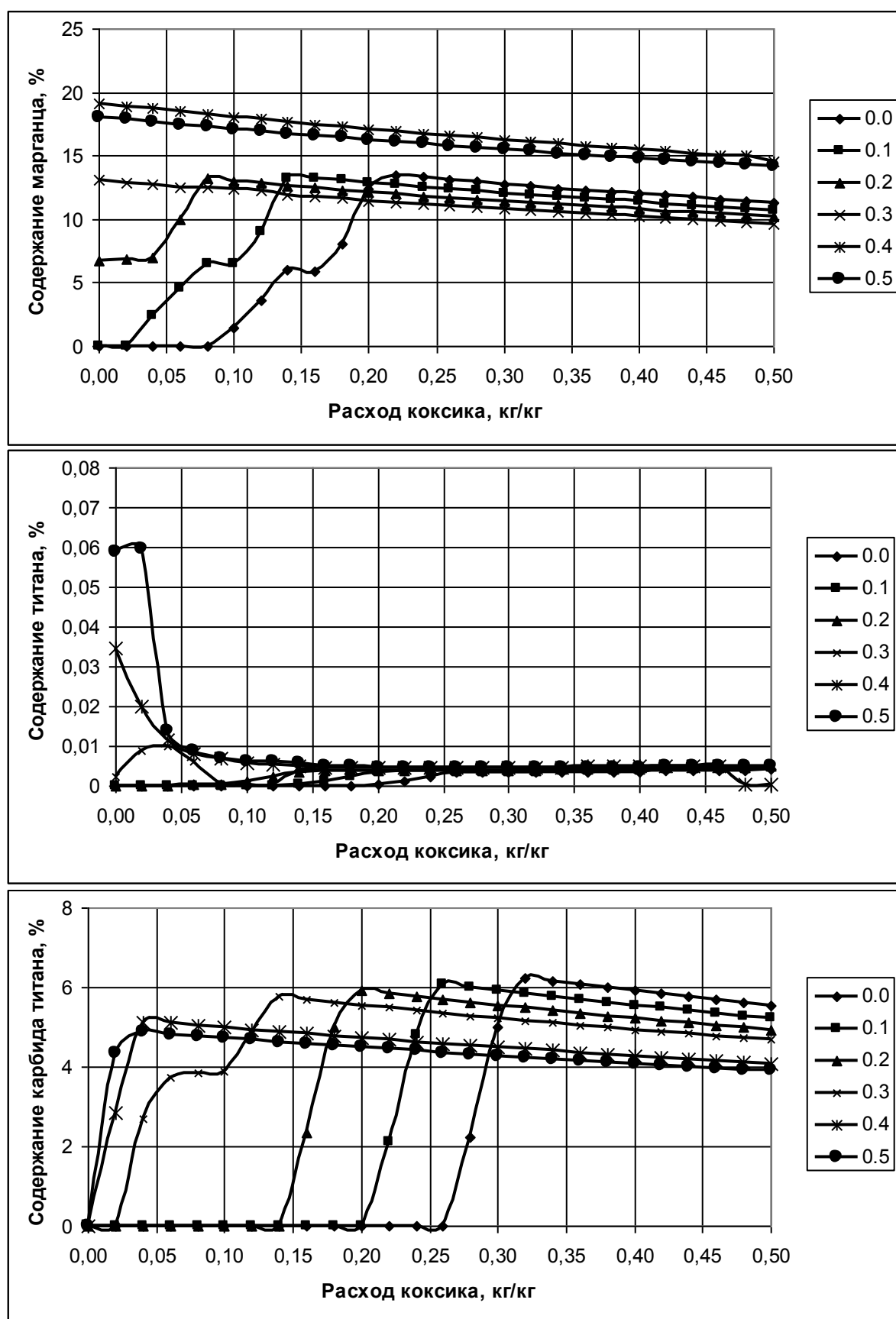


Рисунок 3.40 – Зависимости содержания марганца и соединений титана от расхода коксика при различном расходе ферросилиция в системе ванадиевый шлак-кокшик-ферросилиций

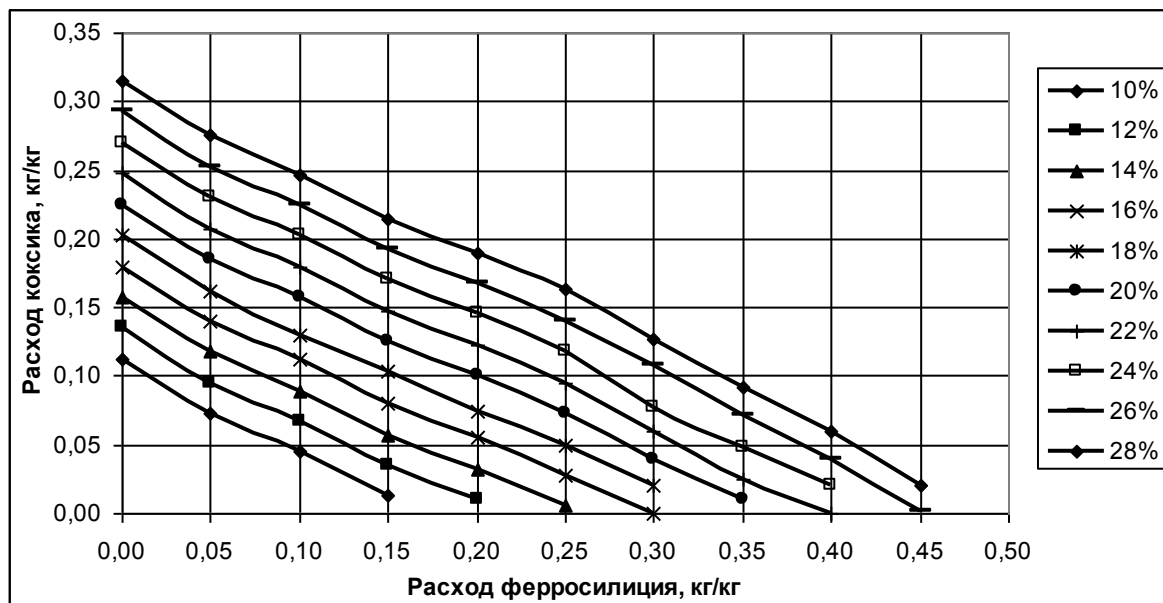


Рисунок 3.41 – Номограмма расходов коксика и ферросилиция для восстановления ванадия из конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании пентаоксида ванадия в шлаке

3.5.3 Лабораторные исследования процесса восстановления конвертерного ванадиевого шлака

С целью подтверждения результатов термодинамического моделирования были проведены экспериментальные исследования процесса восстановления ванадия из оксидных материалов путем изотермической выдержки подготовленных проб при температуре 1873 К [286].

В качестве исходных материалов для экспериментального исследования использовали брикеты, изготовленные из конвертерного ванадиевого шлака, содержащего 16,0 % V_2O_5 , 20 % SiO_2 , 5,0 % TiO_2 , 10,0 % MnO , 25,0 % $Fe_{общ}$, графита и кристаллического кремния, состав брикетов приведен в таблице 3.8.

Подготовленные брикеты помещали в алундовых тиглях в предварительно нагретую до температуры 1873 К печь сопротивления с графитовым нагревателем и выдерживали после достижения стабилизации температуры в течение 60 минут [286].

Таблица 3.8 – Состав ванадийсодержащих брикетов

| № опыта | Масса шлака, кг | Масса углерода, кг | Масса кремния, кг |
|---------|-----------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 0,02 | 0,0034 | 0,000 |
| 2 | 0,02 | 0,0030 | 0,0004 |
| 3 | 0,02 | 0,0024 | 0,0008 |
| 4 | 0,02 | 0,0015 | 0,0012 |
| 5 | 0,02 | 0,0010 | 0,0016 |
| 6 | 0,02 | 0,0000 | 0,0020 |
| 7 | 0,02 | 0,0020 | 0,0012 |
| 8 | 0,02 | 0,0024 | 0,0012 |
| 9 | 0,02 | 0,0026 | 0,0012 |
| 10 | 0,02 | 0,0030 | 0,0012 |

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при изотермической выдержке конвертерного ванадиевого шлака с восстановителями, приведенные в таблице 3.9 [286], показали, что при углеродосиликотермическом восстановлении при всех соотношениях расходов восстановителей происходит практически полное восстановление ванадия с образованием карбида состава V_xC_y , что хорошо согласуется с результатами термодинамического моделирования.

Таблица 3.9 – Результаты рентгенофазного анализа

| № опыта | Свойства фракции | Фазовый состав |
|---------|------------------|---|
| 1 | слабо магнитная | аморфная фаза, V_8C_7 , $\alpha-Al_2O_3$ |
| | сильно магнитная | V_8C_7 , $\alpha-Fe$, Fe_3C , рентгеноаморфное вещество, немного примесей |
| 2 | магнитная | $\alpha-Fe$, VC , шпинель, рентгеноаморфное вещество, примеси |
| 3 | металл | много $\alpha-Fe$, присутствует VC |
| | среднемагнитная | $\alpha-Al_2O_3$, рентгеноаморфное вещество, немного гематита (титанистый), $\alpha-Fe$, вероятно присутствие Si_3V_5 , графита, примесей |
| 4 | магнитная | рентгеноаморфное вещество, V_8C_7 , $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-Fe$, феррошпинель, примеси |
| 5 | металл | много $\alpha-Fe$, присутствует VC , немного примесей (вероятно V_8C_7) |
| | магнитная | много муллита, присутствует $\alpha-Fe$, вероятен $\alpha-Al_2O_3$, рентгеноаморфное вещество, примеси |
| 6 | металл | много $\alpha-Fe$ |
| | слабо магнитная | много рентгеноаморфного вещества, присутствует кульсонит, $VO_{0,9}$, немного феррошпинели, гематита, шпинели (глиноземистый), $\alpha-Fe$ |
| 7 | магнитная | V_8C_7 , $\alpha-Fe$, шпинель, рентгеноаморфное вещество |
| 8 | сильно магнитная | VC , $\alpha-Fe$, шпинель (глиноземистый со структурой близкой к $MgAl_2O_3$), рентгеноаморфное вещество |
| 9 | сильно магнитная | рентгеноаморфное вещество, $\alpha-Fe$, шпинель глиноземистый, VC , вероятен FeV |
| 10 | металл | много $\alpha-Fe$, присутствует VC , V_8C_7 |

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Определен круг задач термодинамического моделирования и рассмотрено применение методики для определения оптимальных условий протекания восстановительных процессов в модельных системах, входной поток которых состоит из совокупности элементов *Fe, Mn, C, O, H, Ti, V, Si, Al, Ni*.

2. Проведены исследования условий формирования газовой фазы при горении различных видов топлива.

3. Для трех типов модельных систем *Fe-O-C*, *Fe-O-H-C* и *Fe-Mn-O-C* выделены границы областей протекания окислительно-восстановительных реакций, получены количественные зависимости параметров системы от температуры и расходов восстановителя, определены оптимальные значения показателей n , m , α^* , γ и Z , обеспечивающие полное восстановление железа и марганца и достижение температур, необходимых для реализации восстановительных процессов.

4. Рассчитаны оптимальные условия для процесса восстановления оксидов титана углеродом в модельной системе *Ti-Fe-C-O-Si-Al*. Определено предельное значение расхода восстановителя, которому соответствует полное восстановление железа, максимальная концентрация оксида титана и отсутствие его карбидов.

5. Проведены теоретические и экспериментальные исследования процесса восстановления никеля углеродом, определены температуры и расход восстановителя, необходимые для полного восстановления никеля.

6. Реализованы теоретические и экспериментальные исследования процесса восстановления ванадия из оксидов кремнием и углеродом, а также совместного углеродосиликотермического восстановления, определены температуры, необходимые для реализации процесса и оптимальные расходы восстановителей, обеспечивающие максимальную степень извлечения ванадия.

4 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НОВОГО НЕПРЕРЫВНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СЭР

4.1 Принципы создания процесса СЭР

Создание этого процесса оказалось возможным благодаря плодотворному взаимодействию творческого коллектива научной школы СибГИУ, возглавляемой заслуженным деятелем науки РФ, д.т.н., профессором В.П. Цымбалом, и специалистов Западно-Сибирского металлургического комбината (в настоящее время АО «ЕВРАЗ ЗСМК»). В разработке процесса и реализации крупномасштабной опытной установки участвовало более 50 человек. Опыт создания СЭР обобщен в коллективной монографии «Процесс СЭР – струйно-эмульсионный реактор» [2]. Автору диссертации в монографии принадлежит большая часть материалов в главах 6, 13, 14, а также все расчеты планов экспериментов в главе 8.

В основу нового непрерывного металлургического процесса струйно-эмульсионного типа (СЭР) положена идея реализации принципов синергетики и неравновесной термодинамики [287 – 298], позволившая создать теоретические основы процесса и универсальную конструкцию агрегата, в котором возможно осуществление различных вариантов технологий: получение металла из чугуна с добавлением твердых окислителей; прямое получение металла из руд и пылевидных железосодержащих материалов; получение сплавов и прямое легирование металла; попутное получение синтез-газа [2, 37 – 42, 299 – 311]. Процесс, запатентованный в России, США и ряде Европейских стран [312 – 320], реализован в виде опытной установки на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», акт о внедрении представлен в ПРИЛОЖЕНИИ В.

Можно выделить следующие основные принципы создания непрерывного металлургического процесса СЭР [2]. Для реализации задачи образования большой реакционной поверхности был использован принцип диспергации шихты встречными струями газа с последующей организацией вынужденного движения образовавшейся газовой взвеси под давлением (рисунок 4.1).

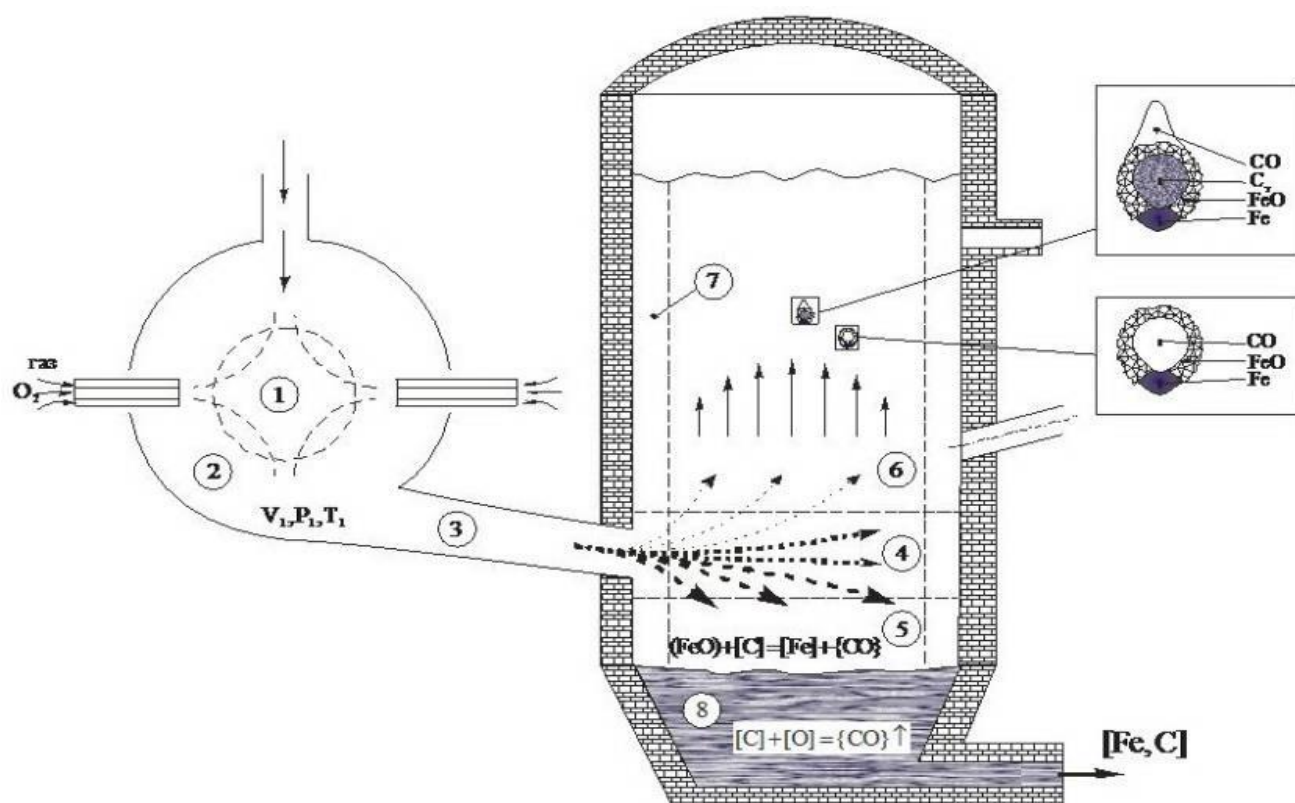


Рисунок 4.1 – Зонная модель струйно-эмульсионного агрегата

Скорость вынужденного течения двухфазной среды в канале находится в существенно нелинейной зависимости от газосодержания [321]. Это явление было использовано для создания газодинамического запирания выходного канала в разработанном на основе этой идеи реакторе-осцилляторе, в котором реализована внутренняя обратная связь за счет критического истечения двухфазной среды и влияния давления (по принципу Ле-Шателье-Брауна) на протекание химических реакций с газовыделением [322]. Это приводит к изменению в реакторе объемного газосодержания, а затем к изменению скорости истечения двухфазной среды в соединительном канале, что в свою очередь, приводит к изменению давления в шарообразном реакторе, при этом скорость истечения двухфазной среды из соединительного канала может изменяться в несколько раз [2].

В результате получена возможность создания стационарного колебательно-го режима на любом заданном уровне давления. За счет изменения расходов потоков вещества на входе и выходе, а также изменения диаметра соединительного канала (рисунок 4.1) можно задавать стационарный уровень поддержания давления в реакторе. Таким образом, с помощью реактора-осциллятора оказалось воз-

можным транспортировать рабочую смесь через все элементы агрегата, что позволило создать условия для глубокого использования энергии исходного топлива. Повышенное давление и изоляция процесса от атмосферы позволили полностью использовать также энергию расширения рабочей смеси, что дало возможность совершать различные технологические операции и создать универсальный агрегат.

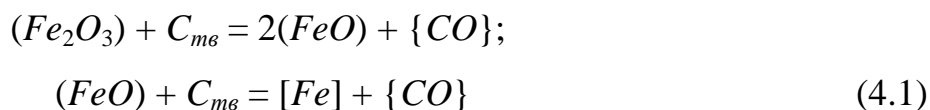
Еще одним важным решением является нижняя подача приготовленной в реакторе-осцилляторе рабочей смеси в колонный реактор на границу шлак-металл. При этом кинетическая энергия вылетающей из соединительного канала струи затрачивается на интенсивный барботаж газошлаковой эмульсии вместе с внедренными в нее частицами рудных материалов и, превращаясь в потенциальную энергию давления, образует решетку, которая поддерживает высокий столб газо-шлако-металлической эмульсии и газовзвеси (зоны 6 и 7 на рисунке 4.1). В зоне 6 происходят преимущественно восстановительные процессы, протекающие на больших поверхностях взаимодействия – на пленках оксидов железа, на пузырьках CO и на поверхностях шлак-твердый углерод.

Благодаря переходу в область газовзвеси и эмульсии, нижней подачи рабочей смеси, а также поддержанию большого отклонения от термодинамического равновесия, удалось создать определенные зоны в виде динамических диссипативных структур, которые существуют только при условии протекания процесса в определенном кинетическом режиме [2]. При этом задача десульфурации решается за счет наличия большой реакционной поверхности на газовых пузырьках, а задача дефосфорации может решаться за счет управления гранулометрическим составом шихтовых материалов, подаваемых на границу металл-шлак [2].

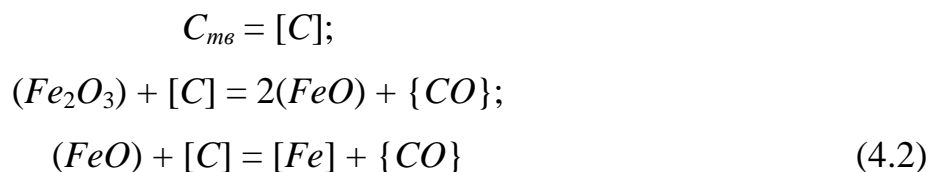
Еще одним важным моментом является образование в верхней половине колонного реактора (зоны 6 и 7 на рисунке 4.1) гравитационного сепаратора металла, шлака и газа [293]. Из-за влияния гравитационной составляющей и близкого к параболическому распределения вектора скорости движения эмульсии в поперечном сечении колонного реактора в нем имеет место сепарация частиц в зависимости от их плотности. Вследствие этого явления частицы восстановленного железа,

имеющие плотность в два-три раза большую, чем частицы оксидов железа, попадают на периферию потока и образуют около стенок слой с отрицательной (обратной) скоростью (зона 7). С учетом противодействия гравитационных и аэродинамических сил в верхней половине колонного реактора (зона 6) происходит сепарация металла и шлака, а также образуется неравномерное (по плотности, газосодержанию и химическому составу) распределение параметров по высоте агрегата. Распределенность содержания оксидов железа по высоте обуславливается также термодинамически неравновесным характером процессов, в том числе интенсивными потоками вещества и энергии, поступающими снизу через соединительный канал из реактора-осциллятора 2 [2].

Все химические реакции в агрегате протекают с большими скоростями. Реакции восстановления твердым углеродом



протекают преимущественно в зоне 6, а реакции жидкофазного восстановления



протекают на границе зон 5 и 8 (турбулентный слой на границе металл-шлак) и имеют скорость на порядок большую, чем реакции (4.1) [323].

При этом зоны 5 и 8 отделены зоной 4 от зоны 6. Долю оксидов железа, перерабатываемых на границе шлак-металл (зоны 5 и 8), можно увеличивать за счет повышения доли более крупных рудных материалов и дополнительного индукционного подогрева копильника, а в зоне 6 повышать восстановительный потенциал за счет подачи коксика или угля в колонный реактор на верхний уровень газошлаковой эмульсии. Таким образом, вышеперечисленные принципы создания струйно-эмульсионного процесса и агрегата при определенных газодинамических режимах позволяют отдельно управлять соотношением скоростей восстановительных и окислительных процессов, а, следовательно, и содержанием углерода в получаемом металле.

4.2 Конструктивные, технологические особенности и сущность нового непрерывного металлургического процесса

Непрерывный струйно-эмульсионный процесс реализуется в технологическом модуле, схема которого приведена на рисунке 4.2. Основными конструктивными элементами агрегата являются система шихтоподачи 1, 2; реакционная камера сферической формы 3, соединенная цилиндрическим каналом 4 с рафинирующим отстойником 5, представляющим агрегат вертикального колонного типа, и шлакоприемник-гранулятор 6, 7. Также имеются гидравлическая система обеспечения гарнисажного охлаждения с полной утилизацией тепла, система утилизации энергии отходящих газов; система контроля и автоматического управления; система доводки металла и система разливки.

Реакционная камера 3 представляет самоорганизующийся реактор струйного типа под давлением, в котором в зависимости от вида технологии происходят следующие процессы: горение топлива, нагрев компонентов шихты, диспергирование потоков металла и шихтовых материалов, окислительные реакции и твердофазное восстановление [2]. Кислород подается в реакционную камеру посредством установленных в диаметральной направленности фурм. Для создания высоких удельных поверхностей контакта фаз металл-газ и наилучших условий взаимодействия сыпучих материалов с кислородом, а также снижения температуры в пределах первичной зоны взаимодействия каналы подачи сыпучих материалов и жидкого металла установлены в одной плоскости с устройством для подачи газообразного кислорода [2]. Из реакционной камеры по соединительному каналу двухфазный поток продуктов реакций поступает в нижнюю часть рафинирующего отстойника выше границы раздела фаз металл-шлак [2].

Рафинирующий отстойник 5 представляет собой эмульсионный реактор в виде высокой вертикальной колонны, заполненной газо-шлако-металлической эмульсией и шлаковой пеной, в котором протекают окислительно-восстановительные реакции, реакции жидкофазного восстановления, дожигания оксида углерода в объеме шлаковой пены, технологическая очистка отходящих

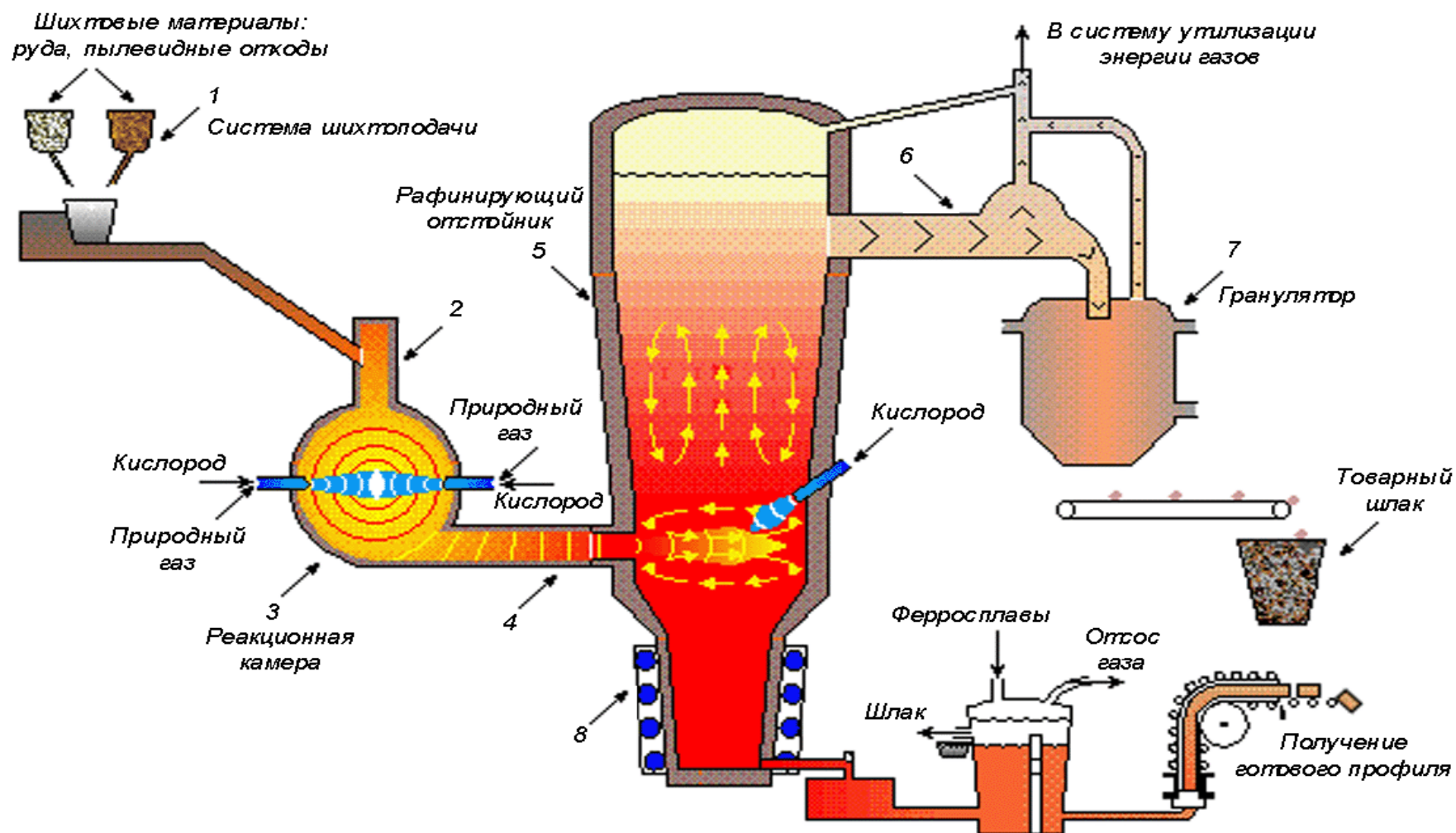


Рисунок 4.2 – Схема процесса и агрегата СЭР

газов и разделение металла, шлака и газа [2]. В рафинирующем отстойнике на оси, совпадающей с осью соединительного канала, установлена фурма, направление которой противоположно выходу эмульсии из соединительного канала, которая необходима для подачи кислорода в нижнюю часть рафинирующего отстойника с целью дожигания оксида углерода в объеме агрегата и гашения кинетической энергии потока, выходящего из реакционной камеры [2].

В куполе рафинирующего отстойника также установлена фурма для подачи кислорода с целью регулирования температурного режима и канал для подачи шлакообразующих смесей, необходимых для доведения состава и физических свойств шлака с целью последующей его грануляции в устройстве и получения, например, цемента [2]. Шлак и газ отводятся из рафинирующего отстойника через горизонтальный канал и два вертикальных канала, при этом происходит частичная очистка отходящих газов. Выпуск металла и шлака осуществляется через летку.

Как было отмечено выше, самоорганизация работы реакторов достигается за счет накачки высокого энергетического потенциала в реакционной камере, реализации механизма «самозапираания» соединительного канала при критическом течении в нем двухфазного потока и использования свойств саморегулирования химических реакций, протекающих с выделением газообразных продуктов в системе под давлением [2].

Основными преимуществами нового процесса по сравнению с существующими являются:

- высокие скорости протекания физико-химических процессов;
- экологичность и безотходность технологии;
- малая энерго- и материалоемкость;
- возможность использования в шихте пылевидных руд и различного рода отходов;
- высокая степень извлечения железа (до 98 %);
- возможность реализации технологий получения металла путём прямого легирования;

- возможность реализации в агрегате различных вариантов технологий получения металла;
- низкий расход огнеупоров;
- малые размеры агрегата;
- низкие капитальные затраты;
- возможность реализации новой концепции проектирования металлургических цехов.

Процесс обладает малой инерционностью и является гибким и быстротечным. Система управления агрегатом может работать полностью в автоматическом режиме, что было подтверждено опытом проведения экспериментов на пилотной установке, которая была реализована в ККЦ № 2 ОАО «ЗСМК» с целью отработки конструкции и экспериментальной проверки различных вариантов технологий получения металла [324 – 331].

4.3 Разработка математической модели

При разработке математической модели непрерывный процесс струйно-эмульсионного типа представили как сложную неравновесную стационарную систему, в которой устанавливаются постоянные по времени скорости химических (фазовых) превращений, что приводит к постоянным значениям параметров и концентраций компонентов в системе и в выходном потоке. Такая система является открытой и в стационарном режиме находится в текущем равновесии. Обоснованность возможности расчета процессов для такого режима по информации о входных и выходных потоках вытекает из следующих особенностей процесса [2]:

- высокие скорости тепло-массообменных процессов, окислительно-восстановительных реакций и фазовых превращений;
- средой взаимодействия являются дисперсные системы струйного и эмульсионного типов, в которых в соизмеримых массовых соотношениях присутствуют металлическая, шлаковая и газовая фазы;

– теплообмен с окружающей средой протекает значительно медленнее всех остальных процессов в сопоставлении со временем пребывания компонентов в агрегате, поэтому систему можно считать условно изолированной;

– рабочим режимом вследствие непрерывности процесса является текущее стационарное состояние.

В общем виде математическая модель реактора текущего равновесия можно представить следующим образом [287]:

$$\frac{\partial p_j}{\partial t} = -\operatorname{div} J_j + \sum_p \nu_{jp} w_p, \quad (4.3)$$

где p_j – поверхностная концентрация j -го вещества;

J_j – диффузионный поток;

ν_{jp} – стехиометрический коэффициент;

w_p – скорость реакции в единице объема;

t – время.

Эта модель может быть дополнена дифференциальным уравнением Гиббса, которое можно использовать при решении задач минимизации производства энтропии в моделируемой проточной системе

$$\frac{\partial S_v}{\partial t} = -\sum_j \frac{\mu_j}{T} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial t}, \quad (4.4)$$

где μ_j – химический потенциал единицы массы j -го компонента;

S_v – плотность энтропии;

T – температура.

Для случая равновесия это уравнение имеет следующий вид:

$$TdS = dU + PdV - \sum_j \mu_j dm_j, \quad (4.5)$$

где U – полная внутренняя энергия;

P – давление;

V – объем;

m – масса.

Входными конденсированными потоками, поступающими в струйно-эмульсионный агрегат, в зависимости от варианта технологии, могут быть: окалина, шлам, железная руда, железорудный, марганцевый и титаномagnetитовый концентраты, чугун, кокс, уголь, отработанное масло, ферросилиций (отходы), алюминий (отходы), известь и другие материалы, газообразными входными потоками являются кислород, природный газ и азот [2].

Общая масса вещества R , поступающего в систему с конденсированными и газообразными входными потоками, равна:

$$G_{R/}^{ex} = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + \sum_{k=1}^{K^g} \sum_{m=1}^{N_k^g} \frac{G_k^g \{R_m\}_k}{100}, \quad (4.6)$$

где K^f, K^g – количество конденсированных и газообразных входных потоков;

G_k^f, G_k^g – массовый расход k -го конденсированного и газообразного входных потоков, кг/с;

N_k^f, N_k^g – количество веществ в k -ом конденсированной и газообразном входных потоках;

$/R_m/k \{R_m\}_k$ – содержание вещества R_m в k -ом конденсированном и газообразном входных потоках, %.

Масса поступающего в агрегат с входными потоками элемента E_i , находящегося в разных фазах в виде различных соединений, определяется следующим образом:

$$E_i = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^g} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^g}} \frac{G_k^g \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}}, \quad (4.7)$$

где $/E_{ix_m} E_{jy_m} /$, $\{E_{ix_m} E_{jy_m}\}$ – концентрация m -го вещества, содержащего элемент E_i в k -ом конденсированном либо газообразном входном потоке соответственно, %;

$N_k^{E_i^f}, N_k^{E_i^g}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i , в k -ом конденсированном и газообразном входном потоках;

x_m, y_m – стехиометрические коэффициенты m -го соединения элемента E_i ;

$M_{Ei}, M_{E_{ix_n}E_{jy_n}}$ – молярные массы элемента E_i и его соединений, кг/моль.

Элементы, поступающие в печь с входными потоками, распределяются по фазам в соответствии с коэффициентами распределения L :

$$G_{[Ei]} = G_{Ei}^{ex} L_{[Ei]}; \quad (4.8)$$

$$G_{(E_{ix_n}O_{jy_n})} = G_{Ei}^{ex} L_{(Ei)} \frac{M_{E_{ix_n}O_{jy_n}}}{x_n M_{E_i}}, \quad (4.9)$$

где $L_{[Ei]}, L_{(Ei)}$ – коэффициенты распределения элемента E_i в металл и шлак;

$M_{E_i}, M_{E_{ix_n}O_{jy_n}}$ – молярные массы элемента E_i и его оксида, кг/моль;

x_n, y_n – стехиометрические коэффициенты.

В работе предлагается следующий механизм газообразования.

Разложение летучих компонентов шихты происходит по следующей схеме:

$$\begin{aligned} G_{\{CO\}}^{л.к.} &= G_O^{л.к.} \cdot 2/3 \cdot \frac{0,028}{0,016}; \\ G_{\{CO_2\}}^{л.к.} &= G_O^{л.к.} \cdot 1/3 \cdot \frac{0,044}{0,032}; \\ G_{\{CH_4\}}^{л.к.} &= (G_C^{л.к.} - G_{\{CO\}}^{л.к.} \cdot \frac{0,012}{0,028} - G_{\{CO_2\}}^{л.к.} \cdot \frac{0,012}{0,044}) \cdot \frac{0,016}{0,012}; \\ G_{\{H_2\}}^{л.к.} &= G_H^{л.к.} - G_{\{CH_4\}}^{л.к.} \cdot \frac{0,004}{0,016}; \\ G_{\{N_2\}}^{л.к.} &= G_N^{л.к.}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где $G_O^{л.к.}, G_C^{л.к.}, G_H^{л.к.}, G_N^{л.к.}$ – скорости поступления кислорода, углерода, водорода и азота из летучих компонентов шихты, кг/с.

Природный газ подвергается кислородной конверсии, при этом образуются CO и H_2 :

$$\begin{aligned} G_{\{CO\}}^{конв} &= G_{\{CH_4\}}^{ex} \cdot \eta_{конв} \cdot \frac{0,028}{0,016}; \\ G_{\{H_2\}}^{конв} &= G_{\{CH_4\}}^{ex} \cdot \eta_{конв} \cdot \frac{0,004}{0,016}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

при полном горении природного газа образуются CO_2 и H_2O :

$$G_{\{CO_2\}}^{zop} = G_{\{CH_4\}}^{6x} \cdot (1 - \eta_{конв}) \cdot \frac{0,044}{0,016};$$

$$G_{\{H_2O\}}^{zop} = G_{\{CH_4\}}^{6x} \cdot (1 - \eta_{конв}) \cdot \frac{0,018}{0,016}, \quad (4.12)$$

где $\eta_{конв}$ – степень конверсии природного газа.

Предполагается, что весь углерод шихтовых материалов окисляется до CO , тогда его количество можно определить следующим образом:

$$G_{\{CO\}}^{zop} = \left(\sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / C / k}{100} - G_{[C]} \right) \cdot \frac{0,028}{0,012}. \quad (4.13)$$

С учетом процессов горения общее количество CO , образовавшегося в струйно-эмульсионном агрегате, равно

$$G'_{\{CO\}} = G_{\{CO\}}^{6x} + G_{\{CO\}}^{конв} + G_{\{CO\}}^{zop}. \quad (4.14)$$

Частично оксид углерода расходуется на восстановление железа, количество CO , затраченное на восстановление, равно

$$G_{\{CO\}}^{восст} = G'_{\{CO\}} \cdot \eta_{исп}^{CO}, \quad (4.15)$$

где $\eta_{исп}^{CO}$ – степень использования CO при восстановлении железа.

Кроме того, часть CO дожигается до CO_2 кислородом дутья в объеме шлаковой пены рафинирующего отстойника:

$$G_{\{CO\}}^{дож} = (G'_{\{CO\}} \cdot (1 - \eta_{исп}^{CO})) \eta_{дож}^{CO}, \quad (4.16)$$

где $\eta_{дож}^{CO}$ – степень дожигания CO .

С учетом этого, общее количество CO в отходящих газах будет равно

$$G_{\{CO\}}^{6yx} = G'_{\{CO\}} \cdot (1 - \eta_{исп}^{CO}) (1 - \eta_{дож}^{CO}), \quad (4.17)$$

Количество CO_2 определяется как сумма следующих составляющих:

$$G_{\{CO_2\}}^{6yx} = G_{\{CO_2\}}^{6x} + G_{\{CO_2\}}^{zop} + G_{\{CO_2\}}^{восст} + G_{\{CO_2\}}^{дож}, \quad (4.18)$$

где $G_{CO_2}^{6x}$ – количество CO_2 во входных потоках, кг/с;

$G_{CO_2}^{zop}$ – количество CO_2 , образующееся при полном сгорании природного газа, кг/с;

$G_{CO_2}^{восст}$ – количество CO_2 , образующееся в результате восстановления железа оксидом углерода, кг/с;

$G_{CO_2}^{дож}$ – количество CO_2 , образующееся при дожигании CO , кг/с;

$$\begin{aligned} G_{\{CO_2\}}^{восст} &= G_{\{CO\}}^{восст} \cdot \frac{0,044}{0,028}; \\ G_{\{CO_2\}}^{дож} &= G_{\{CO\}}^{дож} \cdot \frac{0,044}{0,028}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Общее количество водорода, образующегося в струйно-эмульсионном агрегате, равно

$$G'_{\{H_2\}} = G_{\{H_2\}}^{вх} + G_{\{H_2\}}^{конв}. \quad (4.20)$$

Частично водород расходуется на восстановление железа

$$G_{\{H_2\}}^{восст} = G'_{\{H_2\}} \cdot \eta_{исп}^{H_2}, \quad (4.21)$$

где $\eta_{исп}^{H_2}$ – степень использования водорода при восстановлении железа.

С учетом того, что оставшееся количество водорода

$$G''_{\{H_2\}} = G'_{\{H_2\}} \cdot (1 - \eta_{исп}^{H_2}) \quad (4.22)$$

частично дожигается в реакторе до H_2O кислородом дутья, общее количество водорода в отходящих газах равно

$$G_{\{H_2\}}^{вых} = G'_{\{H_2\}} \cdot (1 - \eta_{дож}^{H_2}) (1 - \eta_{исп}^{H_2}), \quad (4.23)$$

где $\eta_{дож}^{H_2}$ – степень дожигания водорода.

Количество водяных паров определяется как сумму следующих составляющих:

$$G_{\{H_2O\}}^{вых} = G_{\{H_2O\}}^{вх} + G_{\{H_2O\}}^{гор} + G_{\{H_2O\}}^{восст} + G_{\{H_2O\}}^{дож}, \quad (4.24)$$

где $G_{H_2O}^{вх}$ – количество H_2O во входных потоках, кг/с;

$G_{H_2O}^{гор}$ – количество H_2O , образующегося при полном сгорании природного газа, кг/с;

$G_{H_2O}^{восст}$ – количество H_2O , образующегося в результате восстановления железа водородом, кг/с;

$G_{H_2O}^{дож}$ – количество H_2O , образующегося в результате дожигания H_2 до H_2O ;

$$G_{H_2O}^{восст} = G_{H_2}^{восст} \cdot \frac{0,018}{0,002}, \quad (4.25)$$

$$G_{\{H_2O\}}^{дож} = G_{\{H_2\}}'' \cdot \eta_{дож}^{H_2} \cdot \frac{0,018}{0,002}.$$

Количество азота в отходящих газах равно количеству азота, поступающего с входными потоками в единицу времени:

$$G_{\{N_2\}}^{вх} = G_{\{N_2\}}^{вх}. \quad (4.26)$$

Количество SO_2 в отходящих газах определяется количеством серы в восстановителях и топливе:

$$G_{\{SO_2\}}^{вх} = G_S^{топл} \cdot \frac{0,064}{0,032}. \quad (4.27)$$

Общая масса газа равна:

$$G_z = G_{\{CO\}}^{вх} + G_{\{CO_2\}}^{вх} + G_{\{H_2\}}^{вх} + G_{\{H_2O\}}^{вх} + G_{\{SO_2\}}^{вх} + G_{\{N_2\}}^{вх}. \quad (4.28)$$

Основными статьями приходной части теплового баланса являются физическое тепло шихтовых материалов (чугуна), тепло от горения топлива (кокса, угля и отработанного масла), тепло от горения и конверсии природного газа, горения газов (горение летучих, дожигание отходящих газов), тепло экзотермических реакций окисления компонентов шихты газообразным кислородом и тепло реакций шлакообразования [210, 211].

$$Q_{прих} = Q_{физ}^{исх} + Q_{гор}^{топл} + Q_{гор}^{прир.г} + Q_{гор}^{газ} + Q_{окисл.} + Q_{шл.обр.}, \quad (4.29)$$

где $Q_{физ}^{исх}$ – физическое тепло исходных материалов, кДж/с;

$Q_{гор}^{топл}$ – тепло от горения углерода угля, кокса и отработанного масла, кДж/с;

$Q_{гор}^{прир.г.}$ – тепло от горения и конверсии природного газа, кДж/с;

$Q_{гор}^{газ}$ – тепло от горения газов, кДж/с;

$Q_{окисл.}$ – тепло экзотермических реакций окисления компонентов шихты газообразным кислородом, кДж/с;

$Q_{шл.обр}$ – тепло шлакообразования, кДж/с.

К расходной части теплового баланса относятся затраты тепла на нагрев металла, шлака, газа, на разложение оксидов руды, карбонатов, испарение влаги и тепловые потери в окружающую среду.

$$Q_{расх} = Q_{мет} + Q_{шл} + Q_{г} + Q_{восст}^{окс} + Q_{исп}^{влаги} + Q_{разл}^{карб} + Q_{пот}, \quad (4.30)$$

где $Q_{мет}$, $Q_{шл}$, $Q_{г}$ – физическое тепло металла, шлака и газа, кДж/с;

$Q_{восст}^{окс}$ – тепловой эффект реакций восстановления оксидов, кДж/с;

$Q_{исп}^{влаги}$, $Q_{разл}^{карб}$ – тепло на испарение влаги и разложение карбонатов, кДж/с;

$Q_{пот}$ – тепловые потери в окружающую среду, кДж/с.

Энтальпия k -го нагретого шихтового материала определяется как сумма энтальпий нагрева составляющих веществ:

$$Q_{физ}^{исх} = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m / k}{100 \cdot M_{R_m}}, \quad (4.31)$$

где $(\Delta H_T^0)_m$ – энтальпия нагрева m -го вещества R в k -ом входном потоке, кДж/моль.

Тепло от горения углерода угля, кокса и отработанного масла можно определить следующим образом:

$$Q_{гор}^{топл} = \Delta H_{CO}^0 (G_{[C]}^{6x} - G_{[C]}^{6blx}) / 0,012, \quad (4.32)$$

где ΔH_{CO}^0 – тепловой эффект реакции горения углерода до CO , кДж/моль.

Суммарный тепловой эффект реакций горения и конверсии природного газа рассчитывается по формуле:

$$Q_{гор}^{прир.г.} = \Delta H_{конв}^0 G_{\{CH_4\}}^{6x} \eta_{конв} / 0,016 + \Delta H_{CH_4}^0 G_{\{CH_4\}}^{6x} (1 - \eta_{конв}) / 0,016, \quad (4.33)$$

где $\Delta H_{конв}^0$, $\Delta H_{CH_4}^0$ – тепловые эффекты реакций конверсии и полного горения метана, кДж/моль.

Тепло от горения газов включает тепловые эффекты реакций горения летучих компонентов шихты и дожигания отходящих газов в рафинирующем отстойнике:

$$Q_{дож}^{CO,H_2} = \Delta H_{H_2O}^0 (G_{\{H_2O\}}^{блх} - G_{\{H_2O\}}^{сх}) / 0,018 + \Delta H_{CO_2}^0 (G_{\{CO_2\}}^{блх} - G_{\{CO_2\}}^{сх}) / 0,044, \quad (4.34)$$

где $\Delta H_{H_2O}^0, \Delta H_{CO_2}^0$ – тепловые эффекты реакций горения H_2 до H_2O и CO до CO_2 , кДж/моль.

Суммарный тепловой эффект реакций окисления компонентов шихты газообразным кислородом можно определить следующим образом:

$$Q_{окисл.} = \sum_{w=1}^{W_{окисл}} \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100 M_{R_w}} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100 M_{R_w}} \right), \quad (4.35)$$

где ΔH_w^0 – тепловой эффект w -ой реакции окисления k -го компонента шихты газообразным кислородом, кДж/моль.

Тепло шлакообразования рассчитывается по формуле [80]:

$$Q_{шл.обр} = (628 G_{(CaO)}^{блх} + 1464 G_{(SiO_2)}^{блх} + 4148 G_{(P_2O_5)}^{блх}). \quad (4.36)$$

Тепло на нагрев металла, шлака и газа определяется по формулам:

$$\begin{aligned} Q_{мет} &= \sum_{n=1}^{N_m} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_m [R_n]}{100 \cdot M_{R_n}}; \\ Q_{шл} &= \sum_{n=1}^{N_{шл}} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_{шл} (R_n)}{100 \cdot M_{R_n}}; \\ Q_z &= \sum_{n=1}^{N_z} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_z \{R_n\}}{100 \cdot M_{R_n}}, \end{aligned} \quad (4.37)$$

где $(\Delta H_T^0)_n$ – энтальпия нагрева n -го вещества R в l -ом выходной потоке, кДж/моль.

Затраты тепла на разложение оксидов можно определить следующим образом:

$$Q_{восст}^{окс} = \sum_{w=1}^{W_{восст}} \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100 M_{R_w}} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100 M_{R_w}} \right), \quad (4.38)$$

где ΔH_w^0 – тепловой эффект w -ой реакции восстановления k -го компонента шихты из его оксида, кДж/моль.

Тепловой эффект от реакций разложения карбонатов и испарения влаги рассчитывается по формулам [80]:

$$Q_{разл}^{карб} = 4038 \sum_{k=1}^{K_1} G_k \{CO_2\}_k / 100;$$

$$Q_{исп}^{влаги} = (1,88t_z - 2485) \sum_{k=1}^{K_1} G_k / H_2O /_k / 100. \quad (4.39)$$

Энтальпии веществ и тепловые эффекты химических реакций определяются по формулам, приведенным в главе 2.

С учетом вышеизложенного уравнение теплового баланса имеет вид:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} (\Delta H_T^0)_m \frac{G_k^f / R_m /_k}{100 \cdot M_{R_m}} + \Delta H_{CO}^0 (G_{/C/}^{ex} - G_{[C]}^{ex}) / 0,012 + \Delta H_{конв}^0 G_{\{CH_4\}}^{ex} \eta_{конв} / 0,016 + \\ & + \Delta H_{CH_4}^0 G_{\{CH_4\}}^{ex} (1 - \eta_{конв}) / 0,016 + \Delta H_{H_2O}^0 (G_{\{H_2O\}}^{ex} - G_{/H_2O/}^{ex}) / 0,018 + \\ & + \Delta H_{CO_2}^0 (G_{\{CO_2\}}^{ex} - G_{[CO_2]}^{ex}) / 0,044 + \sum_{w=1}^{W_{оокис}} \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100 M_{R_w}} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100 M_{R_w}} \right) + \\ & + (628 G_{(CaO)}^{ex} + 1464 G_{(SiO_2)}^{ex} + 4148 G_{(P_2O_5)}^{ex}) = \quad (4.40) \\ & = \sum_{n=1}^{N_M} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_M [R_n]}{100 \cdot M_{R_n}} + \sum_{n=1}^{N_{шл}} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_{шл} (R_n)}{100 \cdot M_{R_n}} + \sum_{n=1}^{N_z} (\Delta H_T^0)_n \frac{G_z \{R_n\}}{100 \cdot M_{R_n}} + \\ & + \sum_{w=1}^W \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100 M_{R_w}} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100 M_{R_w}} \right) + 4038 \sum_{k=1}^{K_1} G_k \{CO_2\}_k / 100 + \\ & + (1,88t_z - 2485) \sum_{k=1}^{K_1} G_k / H_2O /_k / 100 + Q_{ном}. \end{aligned}$$

Разработанная математическая модель нового непрерывного металлургического процесса реализована в инструментальной системе, принципы создания которой рассмотрены в главе 2.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Рассмотрены теоретические, технологические и конструктивные особенности нового непрерывного металлургического процесса струйно-эмульсионного типа, связанные с использованием ряда принципов синергетики и неравновесной термодинамики, важнейшими из которых являются: создание большой реакционной поверхности с последующей организацией вынужденного движения образовавшейся газовой взвеси под давлением; реализация принципа газодинамического запирания выходного канала в разработанном на основе этой идеи реакторе-осцилляторе; создание неравновесного стационарного колебательного режима на заданном уровне давления; нижняя подача подготовленной в реакторе-осцилляторе двухфазной рабочей смеси в вертикальный колонный реактор.

2. Исходя из рассмотрения агрегата СЭР в виде реактора текущего равновесия, для которого основные допущения равновесной термодинамики выполняется с достаточно большим приближением, разработана и реализована в инструментальной системе математическая модель нового непрерывного металлургического процесса, описывающая текущее равновесие входных и выходных потоков.

5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В АГРЕГАТЕ СТРУЙНО-ЭМУЛЬСИОННОГО ТИПА

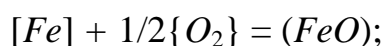
5.1 Определение оптимальных режимов технологии получения стали из чугуна и окалины

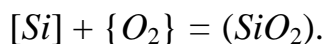
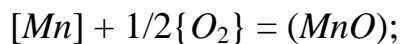
Технология получения стали из чугуна и окалины была разработана по заданию руководства АО "ЕВРАЗ ЗСМК" с целью переработки в струе чугуна порядка 25 % техногенных железосодержащих отходов производства – конвертерных шламов и прокатной окалины.

Технология получения металла из чугуна и окалины заключается в следующем. Жидкий чугун из расходного ковша с помощью устройства для подачи металла непрерывно по каналу поступает в реакционную камеру, где взаимодействует с газообразным кислородом и сыпучими материалами, поступающими из системы шихтоподачи, газообразный кислород поступает через встречно-направленные фурмы [2, 130, 210, 211].

В реакционной камере образуется газовзвесь, которая по соединительному каналу поступает в рафинирующий отстойник, в нижнюю часть которого подается кислород для регулирования температурного режима путем дожигания CO до CO_2 . Образующийся газ проходит через слой шлаковой пены, в результате чего происходит его предварительная очистка. В общем случае в конденсированном входном потоке присутствуют жидкий чугун, окалина прокатного производства, отработанное масло, коксик и известь, газообразный входной поток состоит из технического кислорода. Для данного варианта технологии можно выделить следующие реакции: прямого и косвенного окисления примесей чугуна, взаимодействия твердых оксидов шихтовых материалов с компонентами системы, горения топлива, дожигания отходящих газов.

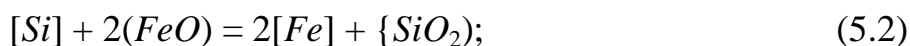
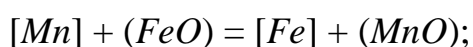
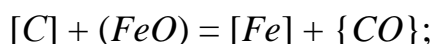
В результате взаимодействия с кислородом в реакционной камере протекают процессы прямого окисления компонентов чугуна в соответствии с реакциями



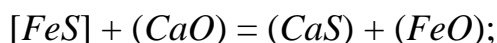


Здесь же происходит горение углерода кокса и отработанного масла, а также выделение и горение летучих компонентов топлива по схеме, рассмотренной в пункте 2.2.

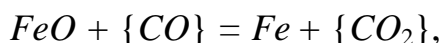
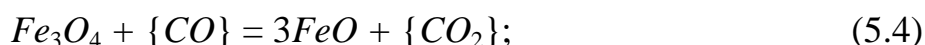
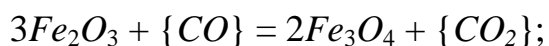
В зоне объема реакционной камеры происходит косвенное окисление компонентов чугуна:



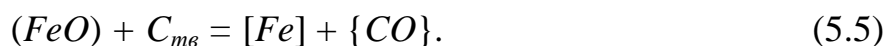
и процессы десульфурации и дефосфорации:



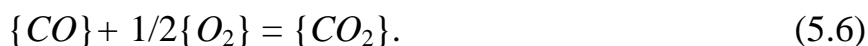
В рафинирующем отстойнике имеют дальнейшее развитие реакции (5.2) – (5.3), кроме того, протекают процессы взаимодействия оксидной фазы с компонентами системы, представленные реакциями твердофазного восстановления оксидов железа:



нагрев и плавление твердых материалов, испарение влаги, разложение карбонатов, формирование шлака, а также жидкофазное восстановление FeO твердым углеродом:



В объеме шлаковой пены рафинирующего отстойника происходит дожигание CO до CO_2 по реакции



Расчет расходов шихтовых материалов для процесса получения металла из окалины и чугуна осуществляется на основе совместного решения системы урав-

нений материального и теплового балансов с помощью инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия» для заданного состава металла, параметров шлака и температуры при минимизации стоимости шихтовых материалов. Материальный баланс процесса приведен в таблице 5.1, тепловой – в таблице 5.2, состав фаз выходных потоков – в таблице 5.3.

Таблица 5.1 – Материальный баланс процесса получения металла из чугуна и окалины

| Входные потоки | кг/с | % | Выходные потоки | кг/с | % |
|---------------------------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|
| Конденсированные входные потоки | 17,76 | 87,47 | 1. Металл | 13,685 | 67,40 |
| 1. Окалина | 6,00 | 29,55 | 2. Шлак | 0,813 | 4,01 |
| 2. Жидкий чугун | 10,00 | 49,25 | 3. Газ | 5,806 | 28,59 |
| 3. Коксик | 0,20 | 0,99 | | | |
| 4. Отработанное масло (мазут) | 1,35 | 6,65 | | | |
| 5. Известь (известняк) | 0,21 | 1,03 | | | |
| Газообразные входные потоки | 2,54 | 12,53 | | | |
| 1. Кислород | 2,54 | 12,53 | | | |
| Расход материалов | 20,304 | 100,00 | Выход продуктов | 20,304 | 100,00 |

Таблица 5.2 – Тепловой баланс процесса получения металла из окалины и чугуна

| Приход | кДж/с | Расход | кДж/с |
|------------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| 1. Физическое тепло чугуна | 12226,97 | 1. Тепло металла | 18477,34 |
| 2. Тепло горения кокса | 1632,51 | 2. Тепло шлака | 1168,21 |
| 3. Тепло горения отработ. масла | 10867,50 | 3. Тепло газа | 13835,02 |
| 4. Тепло дожигания CO до CO_2 | 25229,43 | 4. Разложение карбонатов | 33,74 |
| 5. Тепло шлакообразования | 642,73 | 5. Испарение влаги | 14,99 |
| 6. Тепло окисления примесей чугуна | 6878,32 | 6. Диссоциация оксидов железа | 21958,96 |
| $[C] + 1/2\{O_2\} = \{CO\}$ | 4582,71 | $FeO = Fe + 1/2O_2$ | 10704,82 |
| $[Mn] + 1/2\{O_2\} = (MnO)$ | 160,19 | $Fe_2O_3 = 2Fe + 3/2O_2$ | 11254,14 |
| $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$ | 1701,30 | 7. Потери тепла | 2000,00 |
| $2[P] + 5/2\{O_2\} = (P_2O_5)$ | 434,12 | | |
| | | Невязка | 0,019% |
| Итого | 57477,5 | Итого | 57488,3 |

Таблица 5.3 – Состав металла, шлака, газа

| Металл | Fe | C | Mn | Si | S | P | | | | Итого |
|--------|-------|-----------|-------|---------|-----------|-------|-------|----------|------|-------|
| кг/с | 13,59 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | 0,003 | 0,004 | | | | 13,69 |
| % | 99,29 | 0,50 | 0,21 | 0,00 | 0,02 | 0,03 | | | | 100,0 |
| Шлак | FeO | Fe_2O_3 | CaO | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | MnO | P_2O_5 | S | Итого |
| кг/с | 0,18 | 0,00 | 0,24 | 0,16 | 0,06 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,81 |
| % | 21,69 | 0,00 | 29,36 | 19,57 | 6,75 | 4,13 | 6,76 | 7,63 | 4,11 | 100,0 |
| Газ | CO | CO_2 | N_2 | H_2 | H_2O | | | | | Итого |
| кг/с | 1,66 | 3,93 | 0,01 | 0,12 | 0,08 | | | | | 5,81 |
| % | 28,66 | 67,72 | 0,22 | 2,08 | 1,32 | | | | | 100,0 |

Для исследования возможности переработки различного количества окалина в шихте были проведены расчеты процесса для расхода чугуна 10 кг/с при изменении расхода окислителя в пределах от 1 до 10 кг/с и степени дожига CO до CO_2 50 %. Расход отработанного масла в расчете составил 0,9 кг/с на 4 кг/с окислителя. В принятом диапазоне изменения расхода окислителя параметры α^* и γ менялись в пределах от 0,547 до 0,495 и от 0,693 до 0,669 соответственно, значение показателя Z (восстановительный потенциал газовой фазы) составило 40 %. При увеличении расхода твердого окислителя в шихте (рисунок 5.1) удельные расходы кокса, извести и кислорода, а также массы фаз выходных потоков линейно увеличиваются. Энергоемкость процесса снижается с 24,5 до 18,5 ГДж/т, что позволило сделать вывод о возможности исключения из процесса жидкого чугуна и перехода к технологии переработки железосодержащих пылевидных материалов, в том числе отходов производства. Для исследования влияния степени дожига отходящих газов на показатели процесса были проведены расчеты технологических параметров при расходе чугуна 10 кг/с, окислителя – 6 кг/с и различной степени дожига CO до CO_2 . На рисунке 5.2 приведены зависимости расходов кокса, извести и кислорода, массы фаз и энергоемкости процесса от восстановительного потенциала газовой фазы Z , из которых видно, что наилучшие технико-экономические показатели достигаются при значениях показателя Z от 40 до 50 %. Этому диапазону также соответствуют минимальные удельные расходы материалов, значения показателей α^* и γ при $Z = 50$ % составляют 0,479 и 0,639 соответственно, энергоемкость равна 21,2 ГДж/т. По результатам исследований можно сделать вывод, что для данного процесса с учетом технологических возможностей оптимальным является расход окислителя 6 кг/с при степени дожига CO до CO_2 50 %.

5.2 Определение оптимальных режимов технологии прямого получения металла из железосодержащих материалов и отходов производства

Процесс прямого получения металла из железосодержащих материалов реализуется путем подачи в реакционную камеру по центральному патрубку потока

пластифицированных железосодержащих, шлакообразующих материалов, топлива и восстановителей с одновременной продувкой кислородом [2, 130, 210, 211].

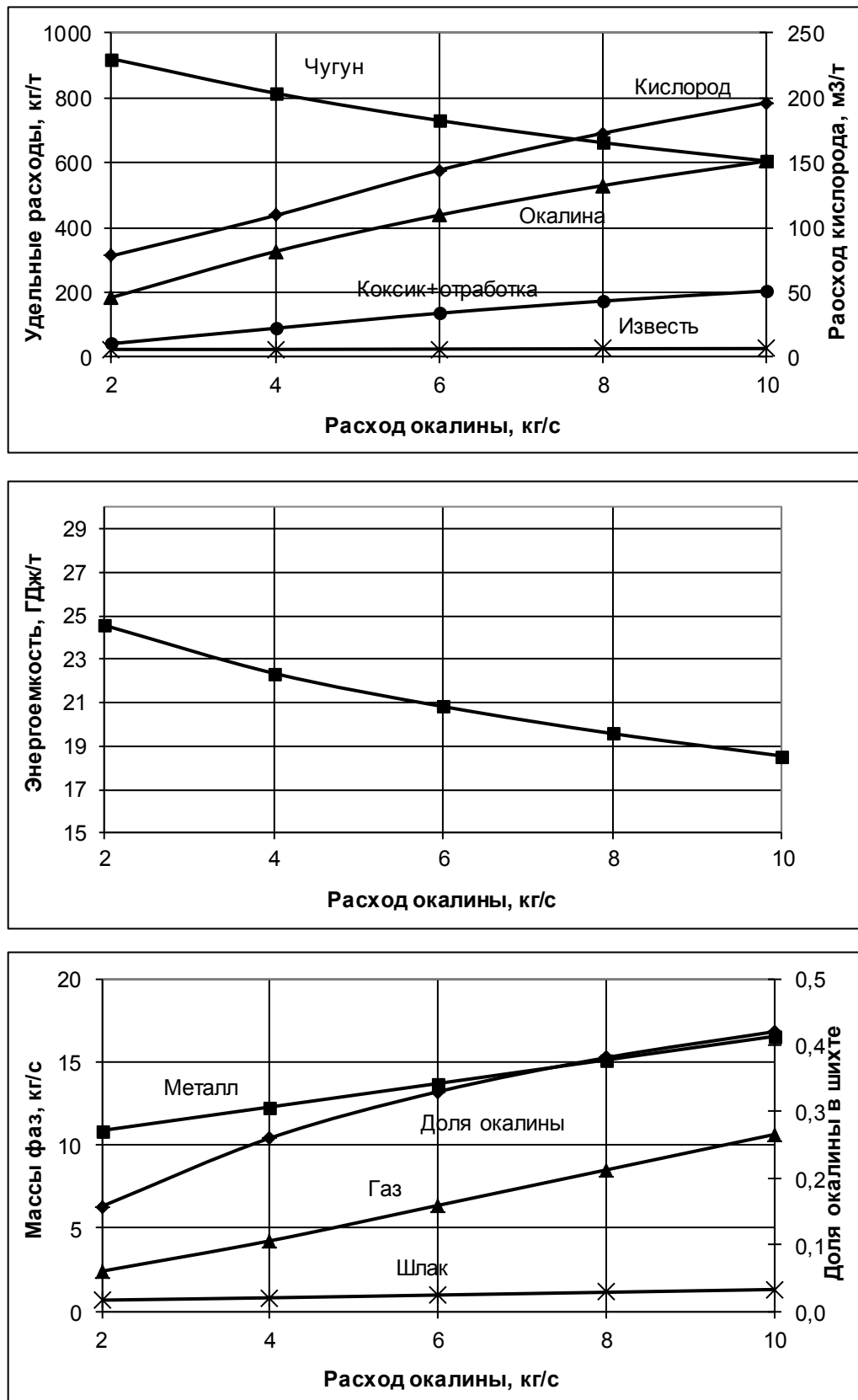


Рисунок 5.1 – Зависимости параметров процесса получения металла из чугуна и окалины от расхода окалины

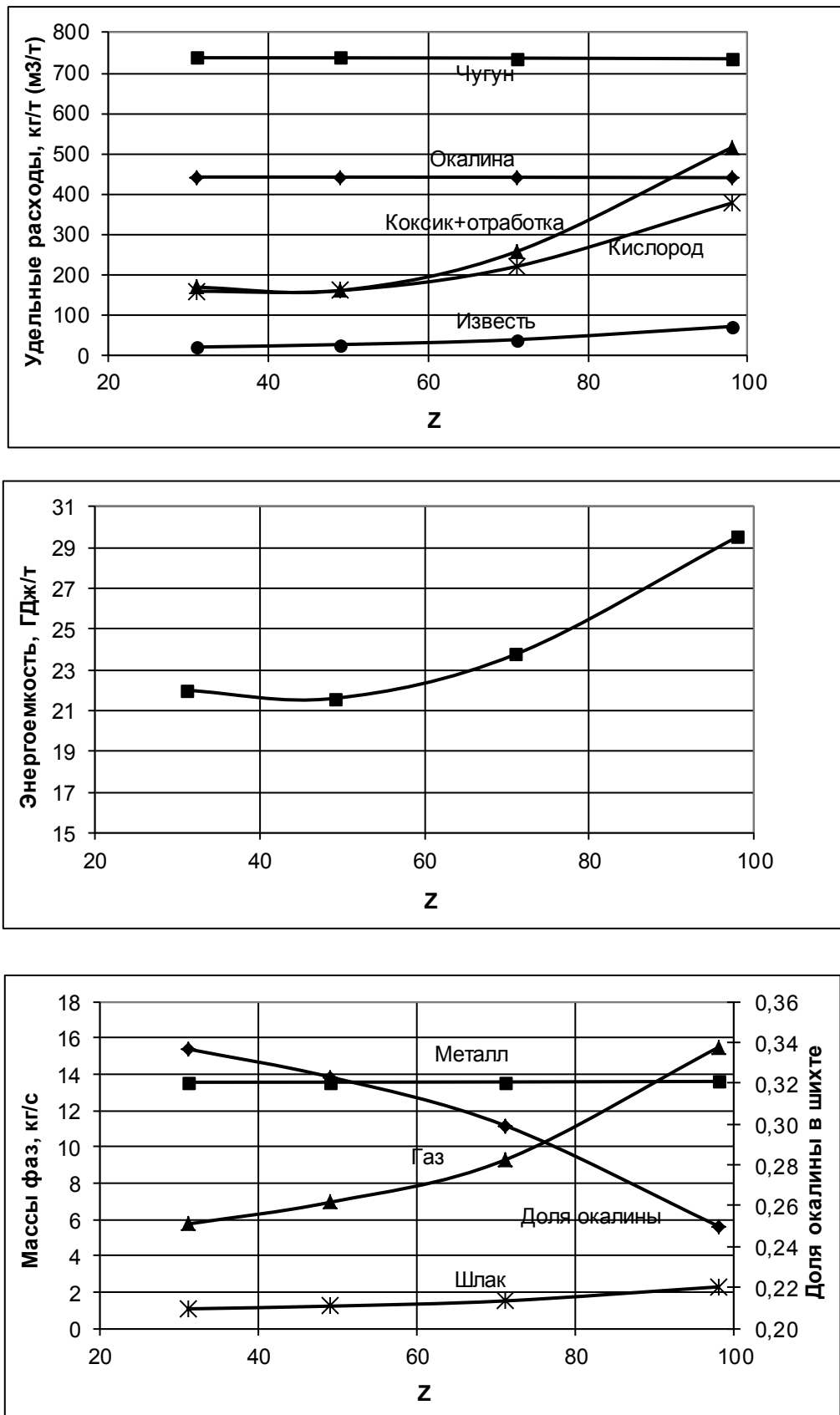
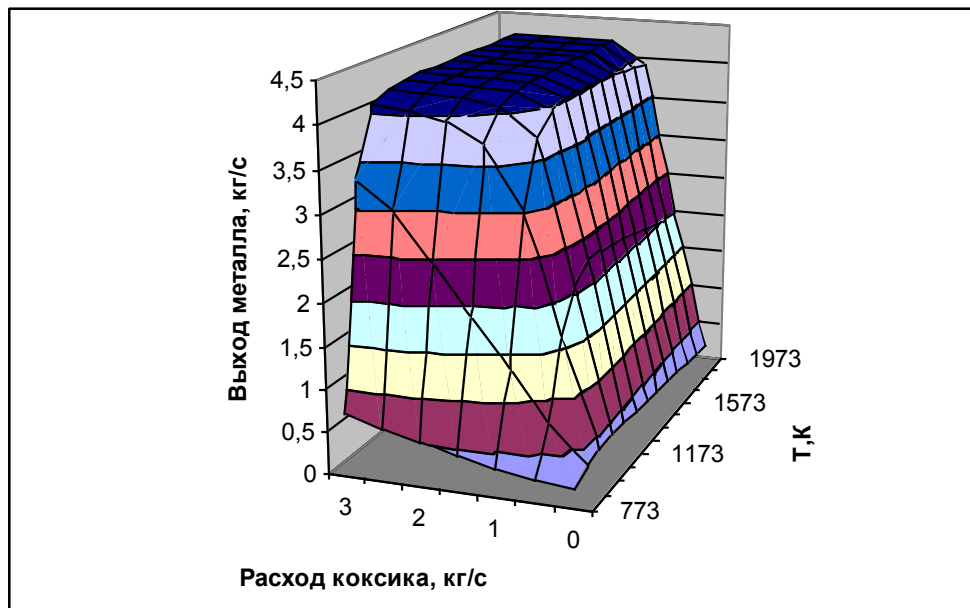


Рисунок 5.2 – Зависимости параметров процесса получения металла из чугуна и окалины от восстановительного потенциала газовой фазы Z

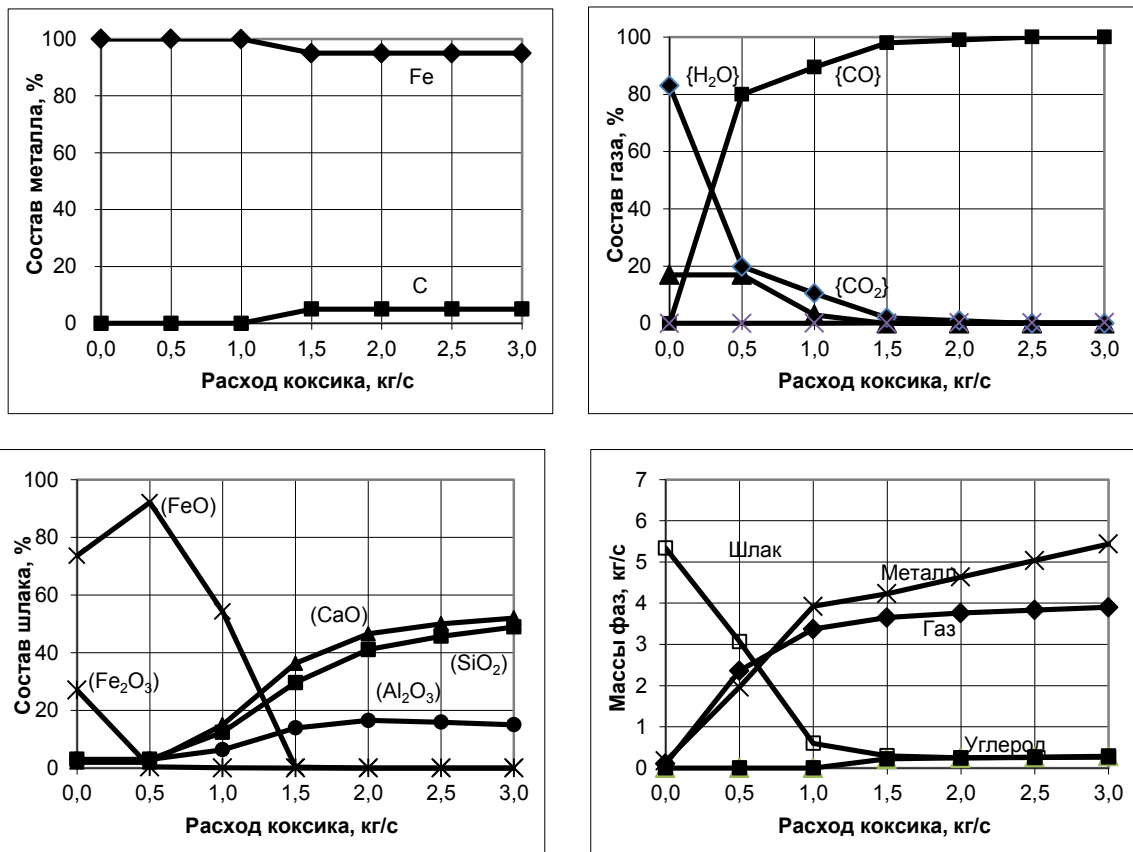
От предыдущего варианта технология отличается отсутствием во входном потоке жидкого чугуна. В состав железосодержащих материалов входят железная руда, шлак конвертерного производства и прокатная окалина. Газообразный поток состоит из кислорода, который так же, как и в предыдущем случае, подается по встречным фурмам. В качестве пластификатора шихты используется отработанное масло. Расход железорудных материалов составляет $4 \div 6$ кг/с. Расходы восстановителей и кислорода рассчитываются из условий достижения заданного состава металла и температуры путем решения оптимизационной задачи [211]. Технология в агрегате СЭР осуществляется следующим образом. Для зажигания пластифицированной шихты в реакционной камере в агрегат подается $10 \div 20$ кг гранулированного алюминия. После зажигания начинается подача пластифицированной шихты в реакционную камеру, ее диспергирование струями кислорода, и процесс постепенно выходит на стационарный режим. В реакционной камере происходит первичное взаимодействие компонентов шихты. Затем газовзвесь поступает в рафинирующий отстойник, где протекают основные восстановительные процессы, разделение фаз, дожигание отходящих газов, выпуск металла, шлака и отвод газов [2].

В реакционной камере протекают процессы горения углерода кокса и отработанного масла, выделение и горение летучих компонентов шихты, нагрев шихтовых материалов, испарение влаги, разложение карбонатов и процессы твердофазного восстановления оксидов железа [2]. В рафинирующем отстойнике имеют дальнейшее развитие вышеперечисленные реакции, кроме того, происходит донагрев и плавление компонентов шихты, также протекают процессы взаимодействия оксидной фазы с компонентами системы, представленные реакциями жидкофазного восстановления оксидов железа, растворения элементов в жидком железе и восстановления железа растворенными веществами, процессы шлакообразования, коагуляция полученных капель металла и накопление металла в нижней части отстойника, в куполе рафинирующего отстойника происходит дожигание отходящих газов [2, 130, 210, 211].

Для исследования влияния режимных условий на процесс прямого получения железа были рассчитаны параметры восстановления углеродом кокса железосодержащей смеси окалина – шлам – руда в количестве 6 кг/с при расходе кокса от 0 до 3 кг/с в диапазоне температур от 373 до 1973 К. На рисунке 5.3 представлены зависимости параметров процесса от температуры и расхода кокса. Максимальная степень восстановления железа достигается при расходе коксика 1,5 кг/с. Однако коксика в количестве 1,5 кг/с недостаточно для достижения высоких температур, необходимых для реализации восстановительных процессов. Поэтому были определены оптимальные расходы кокса (6,03 кг/с) и кислорода (5,74 кг/с (4,02 м³/с)), обеспечивающие достижение температуры 1873 К. При этих условиях содержание углерода в металле составляет 0,5 %, содержание оксида железа в шлаке – 9,47 %, что соответствует степени восстановления железа 96 % при основности шлака 2. Снижение расходных показателей возможно при реализации дожигания отходящих газов. При различной степени дожигания CO до CO_2 были рассчитаны расходы кокса, кислорода и извести, обеспечивающие содержание углерода в металле 0,5 %, степень восстановления железа 0,96, основность шлака 1,5 и температуру металла 1873 К. На рисунке 5.4 приведены зависимости расходов входных потоков, массы фаз выходных потоков и энергоемкости процесса от величины восстановительного потенциала Z . Расчеты показали, что увеличение степени дожигания CO приводит к снижению абсолютных расходов материалов, и соответственно, к уменьшению масс шлака и газа, а также к существенному снижению энергоемкости процесса. Показатель α^* равен 0,41 при отсутствии дожигания и 0,55 при полном дожигании отходящих газов. Значение показателя γ в этих условиях меняется в пределах от 0,46 до 0,81. Однако, как было показано в главе 3, оптимальной является область ведения процесса в диапазоне значений Z от 30 до 50 %. В области более низких значений Z наблюдается незначительное уменьшение расходных показателей, поэтому снижение восстановительного потенциала газовой фазы ниже 30 % является нецелесообразным.



а)



б)

Рисунок 5.3 – Зависимости параметров процесса прямого восстановления железа от режимных условий:

- а) – зависимость выхода металла от температуры и расхода коксика;
- б) – влияние расхода коксика на параметры металла, шлака и газа

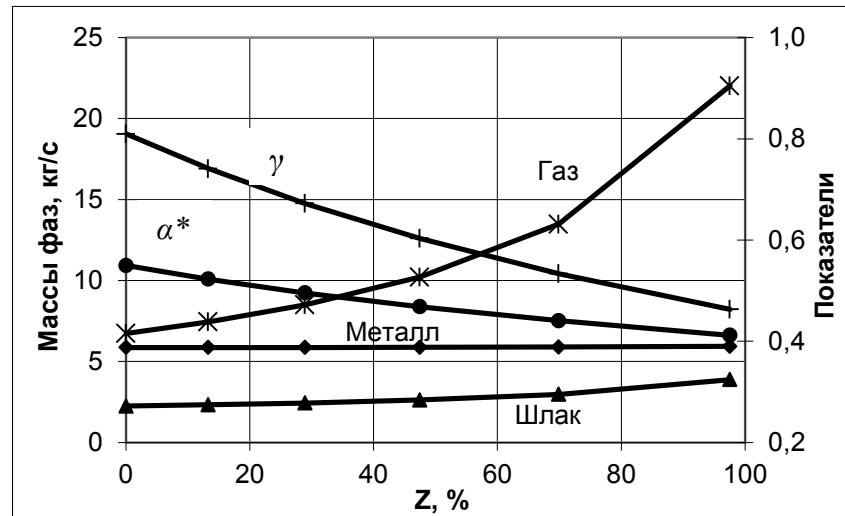
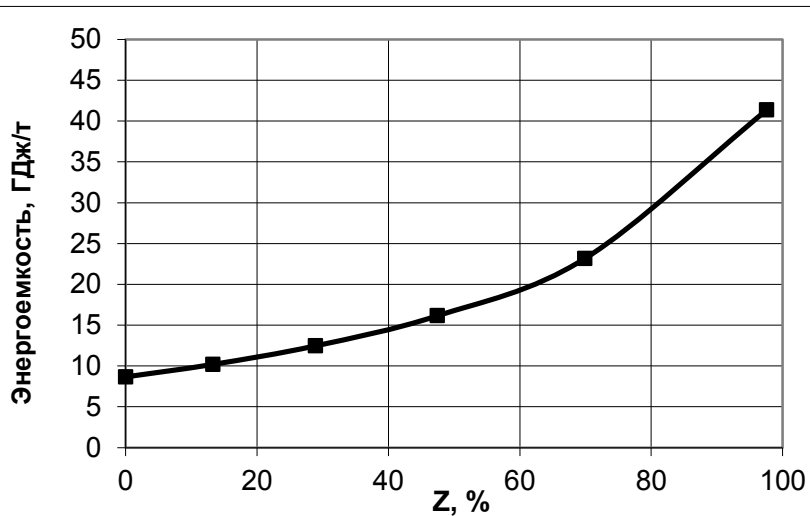
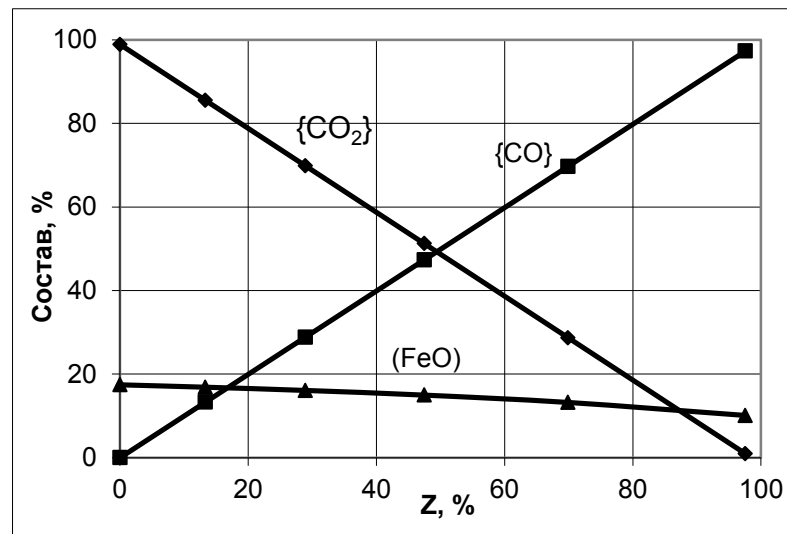
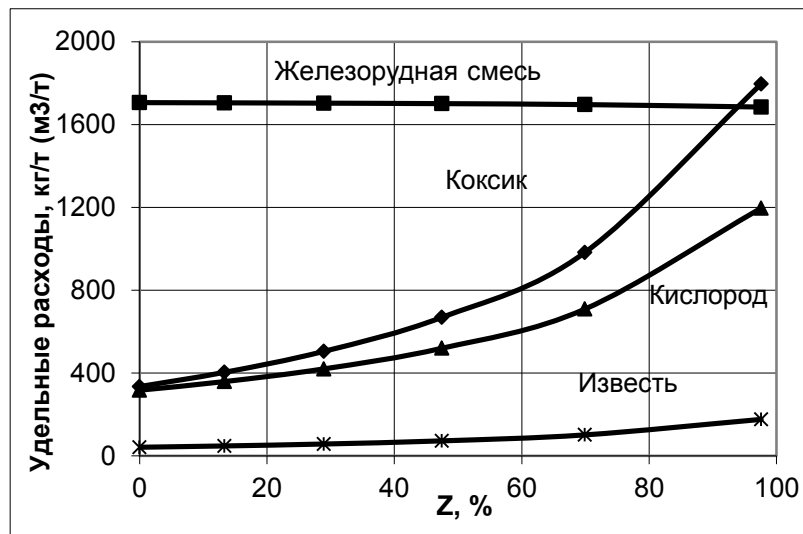


Рисунок 5.4 – Зависимости параметров процесса прямого восстановления железа
от восстановительного потенциала газовой фазы Z

С учетом результатов исследования в соответствии с возможностями опытной установки путем решения оптимизационной задачи были получены следующие значения расходов материалов: расход железосодержащей смеси окалина – шлам – руда составляет 6 кг/с, расход пластификатора – 1,35 кг/с на 6 кг/с смеси железосодержащих материалов, ферросилиция 0,27 кг/с и алюминия 0,07 кг/с [211]. Расчетный расход коксика в ориентации на получение металла с содержанием углерода 0,5 % составил 0,83 кг/с, кислорода 2,62 кг/с. Энергетические балансы процесса прямого получения металла представлены в таблицах 5.4, 5.5, состав фаз выходного потока – в таблице 5.6.

Таблица 5.4 – Материальный баланс процесса прямого получения металла

| Входные потоки | кг/с | % | Выходные потоки | кг/с | % |
|-------------------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|
| 1. Окалина | 2,00 | 18,00 | 1. Металл | 3,58 | 32,20 |
| 2. Шлам | 2,00 | 18,00 | 2. Шлак | 1,52 | 13,64 |
| 3. Железная руда | 2,00 | 18,00 | 3. Газ | 6,02 | 54,16 |
| 3. Коксик | 0,83 | 7,46 | | | |
| 4. Отработанное масло (мазут) | 1,35 | 12,15 | | | |
| 5. Известь | 0,21 | 1,92 | | | |
| 6. Алюминий | 0,07 | 0,63 | | | |
| 7. Ферросилиций | 0,27 | 0,24 | | | |
| 8. Кислород | 2,62 | 23,58 | | | |
| Расход материалов | 11,11 | 100,00 | Выход продуктов | 11,11 | 100,00 |

Таблица 5.5 – Тепловой баланс процесса прямого получения металла

| Приход | кДж/с | Расход | кДж/с |
|-----------------------------------|----------|--------------------------|----------|
| 1. Тепло горения кокса | 7313,39 | 1. Тепло металла | 4829,28 |
| 2. Тепло горения отработ. масла | 10867,50 | 2. Тепло шлака | 2191,14 |
| 3. Тепло дожигания CO до CO_2 | 22392,25 | 3. Тепло газа | 14475,67 |
| 4. Тепло шлакообразования | 1029,60 | 4. Разложение карбонатов | 34,39 |
| 5 Тепло экзотермических реакций | 3334,02 | 5. Испарение влаги | 26,14 |
| $Si + O_2 = SiO_2$ | 597,58 | 6. Диссоциация оксидов | 20899,35 |
| $2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$ | 2211,87 | $FeO = Fe + 1/2O_2$ | 6502,27 |
| | | $Fe_2O_3 = 2Fe + 3/2O_2$ | 14350,26 |
| | | $Mn + 1/2O_2 = MnO$ | 47,12 |
| | | 7. Потери тепла | 2000,00 |
| | | Невязка | -0,011% |
| Итого | 44936,76 | Итого | 44455,97 |

Таблица 5.6 – Состав металла, шлака, газа

| Металл | <i>Fe</i> | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | | | | Итого |
|--------|------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------------------|----------|-------|
| кг/с | 3,554 | 0,018 | 0,006 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | | | | 3,58 |
| % | 99,31 | 0,50 | 0,18 | 0,00 | 0,025 | 0,025 | | | | 100 |
| Шлак | <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>P₂O₅</i> | <i>S</i> | Итого |
| кг/с | 0,142 | 0,000 | 0,600 | 0,400 | 0,252 | 0,065 | 0,000 | 0,000 | 0,00 | 1,52 |
| % | 9,31 | 0,00 | 39,46 | 26,30 | 16,57 | 4,29 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 100 |
| Газ | <i>CO</i> | <i>CO₂</i> | <i>N₂</i> | <i>H₂</i> | <i>H₂O</i> | | | | | Итого |
| кг/с | 2,216 | 3,571 | 0,014 | 0,121 | 0,095 | | | | | 6,02 |
| % | 36,83 | 59,36 | 0,23 | 2,01 | 1,58 | | | | | 100 |

Результаты исследования и оптимизации технологии легли в основу при проведении экспериментов на крупномасштабной опытной установке.

5.3 Определение оптимальных режимов технологии получения марганцевых сплавов из бедных карбонатных и оксидных руд

5.3.1 Описание технологии и конструкции агрегата

В настоящее время ферромарганец получают, в основном, в шахтных руднотермических печах. Эти технологии достаточно хорошо отработаны [332 – 334], однако они являются энергозатратными.

Получить высокое извлечение марганца из относительно бедных руд достаточно сложно в связи со значительными затратами на их обогащения. Особенно высокзатратной является технология переработки карбонатных руд [269]. В связи с этим предлагается технология прямого получения ферромарганца и марганцевых сплавов из пылевидных и мелкофракционных материалов в агрегате СЭР, направленная, прежде всего, на переработку карбонатных руд и пылевидных окисленных концентратов [335].

Эксперименты по отладке технологии получения марганцевых сплавов проводились на опытной установке. Первый эксперимент проводился с использованием жидкого чугуна. Пластифицированная шихта, состоящая из пылевидного Казахстанского марганцевого концентрата (29 % *Mn*) и отработанного масла, подавалась в агрегат с расходом 6 кг/с, расход чугуна составил 13 кг/с, кислорода – 4600 м³/ч, или 1,28 м³/с. За 5 минут было получено 3050 кг металла и 1500 кг

шлака. Состав металла по содержанию марганца оказался неравномерным: 4% в нижней части пробы и 18 – 23 % в верхней. Содержание углерода находилось в пределах $2 \div 3$ %. Таким образом, была показана возможность получения металла, природнолегированного марганцем.

Следующий эксперимент был проведен на опытной установке после ее реконструкции без использования чугуна. Пластифицированная шихта подавалась по центральному каналу, там, где ранее подавался жидкий чугун, а в освободившийся патрубок, по которому ранее подавалась пластифицированная шихта, вставлялся запальник в виде нагреваемой спирали и термopара. После зажигания алюмотермической смеси, предварительно помещенной в агрегат, процесс путем постепенного увеличения расхода шихты и кислорода был выведен на рабочий режим. Секундный расход пластифицированной шихты согласно проведенным предварительным расчетам в инструментальной системе составил $5,5 \div 6,0$ кг, в том числе: марганцевый концентрат 3,5 кг, коксик 0,2 кг, отработанное масло 1,4 кг, алюминиевая дробь 0,35 кг, пылевидные отходы производства ферросилиция 0,55 кг. Расход кислорода составил $3000 \div 3500$ м³/ч. Продувка продолжалась 9 минут, в результате был получен металл с содержанием марганца 25,9 % и кремния 33,5 %, т.е. нестандартный силикомарганец.

Далее был проведен еще ряд экспериментов по переработке марганецсодержащих материалов, которые подтвердили принципиальную возможность получения марганцевых сплавов в агрегате СЭР.

Однако при переработке марганцевых руд возникают трудности, связанные с тем, что в агрегате необходимо поддерживать восстановительную атмосферу. Как было показано в пункте 3.2, величина восстановительного потенциала Z должна быть не менее 90 %. Кроме того, для реализации технологии необходимо точно поддерживать соотношение коксик – кислород для достижения заданной температуры таким образом, чтобы не перейти в окислительную область. Поэтому был сделан вывод о необходимости использования индуктора для создания заданного теплового режима. В связи с этим была разработана модернизированная конструкция агрегата СЭР, которая представлена на рисунке 5.5.

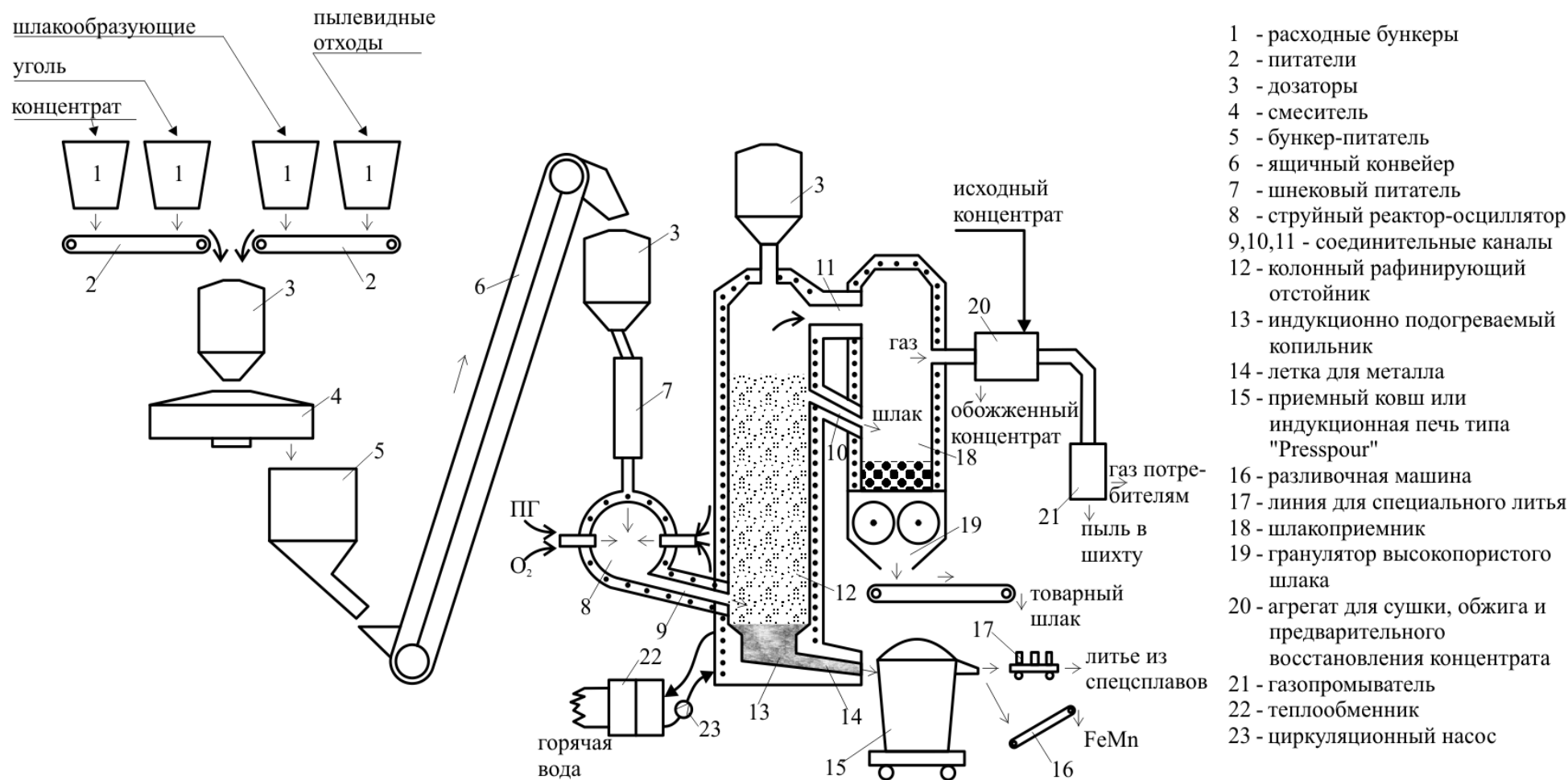


Рисунок 5.5 – Технологическая схема переработки мелкофракционных марганцевых концентратов

Шихтовые материалы (марганцевый концентрат, уголь, пылевидные отходы, шлакообразующие) из системы подготовки шихты, которая на рисунке не показана, подаются в расходные бункеры 1, из которых через питатели 2 и дозатор 3 попадают в смеситель 4, а затем, через бункер-питатель 5, ящичный конвейер 6 и шнековый питатель 7 подаются под давлением в реактор-осциллятор агрегата СЭР, где на встречных струях кислорода или воздуха осуществляется диспергация и неполное сжигание топлива до CO . Приготовленная в этом реакторе газовзвесь через газодинамически запираемый канал подается в нижнюю часть колонного реактора 12 под высокий слой газошлаковой эмульсии, где происходит газификация и дожигание более крупных частиц твердого топлива и восстановление оксидов.

К нижней части колонного реактора пристыковывается индукционно подогреваемый копильник 13, в котором накапливаются восстановленные из оксидов железо, марганец и другие металлы, а обедненный, сильно вспененный шлак выталкивается под давлением из верхней части колонного реактора в шлакоприемник 18 с гранулятором 19 и может использоваться в качестве стройматериалов, адсорбентов и т.п.

Реакционный газ, состоящий преимущественно из оксида углерода и являющийся очень эффективным восстановителем, из верхней части шлакоприемника, который также играет роль сепаратора газа и шлака, подается под давлением в агрегат кипящего слоя 20 с марганцевым концентратом для предварительного восстановления до MnO оксидного концентрата или обжига карбонатного. Реализация этапа предварительной обработки марганцевого концентрата восстановительным газом из агрегата СЭР позволяет резко снизить энергоемкость производства ферромарганца. Разработка конструкции агрегата обжига в кипящем слое является отдельной задачей и в данном случае не рассматривается.

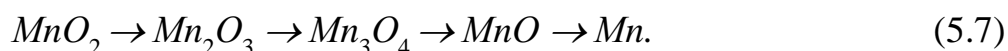
Восстановленные в колонном реакторе 12 железо и марганец, собираются в индукционно подогреваемом копильнике 13 и через летку 14 выпускаются (непрерывно или периодически) в ковш или индукционную печь 15, где происходит усреднение металла, а в случае реализации технологии получения марган-

цовистых сталей – доводка металла до заданного состава, из которого можно получать специальное литье, например, износостойкие детали. Задача обеспечения стойкости элементов агрегата решается с помощью автоматизированной системы формирования и поддержания гарнисажа [336], включающей теплообменники высокого давления 22, средства контроля и управления. Тепло гарнисажного охлаждения можно полностью утилизировать в виде товарной горячей воды для отопления и других нужд.

Рассмотренная выше технология может быть применена для переработки марганцевых концентратов, например Селезеньского месторождения в Кемеровской области, особенно для переработки бедных пылевидных фракций ($14 \div 24\% \text{ Mn}$), которых в этих концентратах почти половина. Это позволит уменьшить количество хвостов, увеличить степень извлечения марганца и продлить срок эксплуатации месторождения.

5.3.2 Расчеты оптимальных режимов технологии переработки марганцевых руд

Восстановление оксидов марганца в соответствии с принципом А.А. Байкова, происходит по схеме [218, 219]:



Термическое разложение высших оксидов марганца термодинамически возможно при невысоких температурах и протекает реакциям 3.29 – 3.31. Косвенное восстановление с использованием CO происходит в соответствии с реакциями 3.32 – 3.34. Восстановление MnO косвенным путем возможно только в присутствии углерода по реакции 3.35, прямое – по реакции 3.36.

Как следует из данных работы [269], если углеродно-термическое восстановление протекает при высоких температурах, то продуктом восстановления будет либо карбид, либо металл, насыщенный углеродом:



По данным источника [269] растворимость углерода в сплавах $\text{Mn} - \text{Fe} - \text{C}$ при $T = 1573 \div 1973 \text{ К}$ ($10 \div 80\% \text{ Mn}$) зависит от температуры и концентрации железа в расплаве:

$$C = 3,865 + 0,00205T - 0,02085[Fe] + (1515 - 1,32T) \cdot 10^{-8}[Fe]^{2,42}. \quad (5.9)$$

Активности марганца рассчитываются по формулам [269]:

$$\lg a_{Mn(80\%)} = -3356/T + 2,3; \quad (5.10)$$

$$\lg a_{Mn(76\%)} = -2806/T + 1,96; \quad (5.11)$$

$$\lg a_{Mn(70\%)} = -2256/T + 1,59. \quad (5.12)$$

Реакции углеродотермического восстановления являются эндотермическими и требуют подвода тепла в реагирующую систему.

Как прямое, так и не прямое восстановление марганца из оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 протекает в твердых фазах. Восстановление MnO возможно при $T > 1596$ К, что значительно ниже температуры плавления оксидов MnO и Mn_3O_4 . Однако эта температура заметно выше температуры плавления шлаков, которая вследствие высокого содержания SiO_2 в рудах составляет $1500 \div 1530$ К, поэтому на ход восстановления MnO большое влияние оказывает шлакообразование.

В соответствии с данными источника [269], основные реакции шлакообразования представлены реакциями взаимодействия основных оксидов, содержащихся в марганцевых рудах, с SiO_2 :



Все реакции экзотермические, что приводит к интенсивному нагреву руды, ее плавление начинается при температурах от 1470 до 1500 К [269].

Восстановление оксидов марганца из шлака затруднено. Это связано, во-первых, с тем, что происходит сегрегация шихты по плотности, что уменьшает поверхность и время взаимодействия восстановителя с расплавом, во-вторых, что активность MnO в шлаке понижается, в-третьих, из расплава могут восстанавливаться другие элементы, в-четвертых, плавление руды понижает температуру системы [269].

Как было отмечено выше, для предварительного восстановления марганца и удаления влаги из руды предлагается использовать восстановительный газ, который является продуктом реализации технологии восстановления марганца в агрегате СЭР, и таким образом замкнуть процесс, то есть создать согласованный поток вещества и энергии, проходящий через основной и подготовительный (второй) агрегаты. Схема материальных и энергетических потоков для предлагаемой технологии приведена на рисунке 5.6.

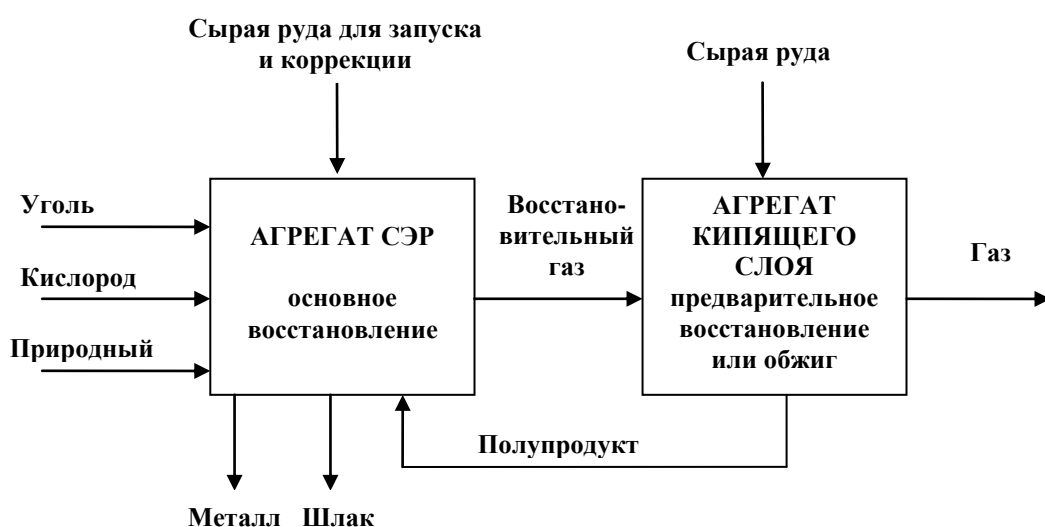


Рисунок 5.6 – Схема реализации технологии переработки марганцевых руд

Основная задача расчета предлагаемой технологии заключалась в определении такого расхода сырой руды в агрегате кипящего слоя, чтобы получить заданный выход полупродукта (в расчете выход полупродукта принят 1 кг/с) и одновременно обеспечить возможность полного перевода высших оксидов или карбонатов сырой руды в низшие оксиды восстановительным газом, получаемым в основном агрегате.

Для решения этой проблемы была поставлена и реализована задача оптимизации, состоящая из двух этапов. На первом этапе решалась задача подбора состава и расхода восстановительного газа, необходимого для полного восстановления высших оксидов марганца или разложения карбонатов, и определялся расход ис-

ходной марганцевой руды, обеспечивающий выход заданного количества полупродукта. При этой производительности осуществлялся расчет процесса в основном агрегате СЭР и определялся состав продуктов. При этом решалась задача оптимизации по выходу и составу газа, который должен обеспечивать процесс восстановления во втором агрегате. Определялись такие расходы угля и кислорода, при которых состав отходящего газа соответствовал необходимому, при выполнении ограничений на условия материального и теплового баланса при заданной температуре и условия реализации восстановительных процессов при заданной степени восстановления железа и марганца.

Для рассматриваемой технологии переработки марганцевых руд в агрегате типа СЭР с использованием инструментальной системы был проведен расчет на примере оксидной селезеньской и карбонатной усинской марганцевых руд.

Расчет технологии переработки руды Селезеньского месторождения
Мелкофракционная (фракции $2,5 \div 8$ мм) марганцевая руда Селезеньского месторождения имеет химический состав, представленный в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Химический состав селезеньской марганцевой руды, %

| MnO | MnO_2 | SiO_2 | CaO | $Fe_{общ}$ | P | S | MgO | BaO | Cu | Zn | Pb | ППП |
|-------|---------|---------|-------|------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 5,68 | 31,66 | 31,46 | 0,20 | 14,30 | 0,12 | 0,10 | 0,33 | 3,00 | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 8,20 |

Поскольку большая часть марганца в руде находится в виде MnO_2 , предлагается перевести его в низший оксид MnO в агрегате кипящего слоя путем использования восстановительного газа (таблица 5.8), который является продуктом реализации технологии восстановления марганца в основном агрегате СЭР. Полученный в результате решения задачи оптимизации расход окисленной руды составил 1,26 кг для получения 1 кг полупродукта.

Таблица 5.8 – Химический состав восстановительного газа на выходе из агрегата СЭР

| Содержание | CO | CO_2 | N_2 | H_2 | H_2O | Итого |
|------------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|
| кг/с | 0,939 | 0,007 | 0,008 | 0,022 | 0,096 | 1,074 |
| % | 87,69 | 0,62 | 0,75 | 2,01 | 8,93 | 100,00 |

После предварительного восстановления исходной руды в агрегате кипящего слоя получается полупродукт следующего химического состава (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Химический состав полупродукта

| Содержание | <i>MnO</i> | <i>FeO</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>MgO</i> | <i>P</i> | <i>S</i> | Итого |
|------------|------------|------------|------------|------------------------|------------|----------|----------|--------|
| кг/с | 0,380 | 0,222 | 0,240 | 0,391 | 0,350 | 0,012 | 0,010 | 1,000 |
| % | 38,02 | 22,18 | 0,24 | 39,10 | 0,35 | 0,06 | 0,05 | 100,00 |

Этот полупродукт подается в первый реактор основного агрегата СЭР, где осуществляется восстановление оксидов марганца и железа. Баланс потоков для этого процесса представлен в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Материальный баланс технологии переработки селезеньских руд

| Входные потоки | кг/с | % | Выходные потоки | кг/с | % |
|-------------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|
| Полупродукт | 1,000 | 47,94 | Металл | 0,448 | 21,48 |
| Уголь | 0,477 | 22,85 | Шлак | 0,566 | 27,05 |
| Силикомарганец (отходы) | 0,050 | 2,40 | Газ | 1,071 | 51,47 |
| Кислород | 0,508 | 24,42 | | | |
| Природный газ | 0,050 | 2,40 | | | |
| Расход материалов | 2,085 | 100,00 | Выход продуктов | 2,085 | 100,00 |

Тепловой баланс приведен в таблице 5.11, состав продуктов – в таблице 5.12. В таблице 5.13 представлены технико-экономические показатели процесса в сравнении с технологией без предварительного восстановления руды.

Таблица 5.11 – Тепловой баланс технологии переработки селезеньских руд

| Приход | кДж/с | ГДж/т | Расход | кДж/с | ГДж/т |
|----------------------------------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|
| 1. Тепло экзотермических реакций | 5540,6 | 12,364 | 1. Тепло металла | 657,9 | 1,468 |
| 2. Тепло индуктора | 1500,0 | 3,347 | 2. Тепло шлака | 620,9 | 1,386 |
| | | | 3. Тепло газа | 2645,4 | 5,904 |
| | | | 4. Тепло энд. реакций | 2516,3 | 5,615 |
| | | | 5. Потери тепла | 600,0 | 1,339 |
| Итого: | 7040,6 | 15,712 | Итого | 7040,6 | 15,712 |

Таблица 5.12 – Состав металла, шлака, газа

| Металл | <i>Fe</i> | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | | | | Итого |
|--------|------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------------------|----------|-------|
| кг/с | 0,132 | 0,013 | 0,297 | 0,006 | 0,0006 | 0,0003 | | | | 0,448 |
| % | 29,37 | 3,00 | 66,17 | 1,42 | 0,025 | 0,015 | | | | 100 |
| Шлак | <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>P₂O₅</i> | <i>S</i> | Итого |
| кг/с | 0,056 | 0,000 | 0,006 | 0,441 | 0,012 | 0,005 | 0,043 | 0,000 | 0,003 | 0,566 |
| % | 9,97 | 0,00 | 1,02 | 77,97 | 2,12 | 0,91 | 7,52 | 0,01 | 0,48 | 100 |
| Газ | <i>CO</i> | <i>CO₂</i> | <i>N₂</i> | <i>H₂</i> | <i>H₂O</i> | | | | | Итого |
| кг/с | 0,939 | 0,007 | 0,008 | 0,022 | 0,096 | | | | | 1,074 |
| % | 87,69 | 0,62 | 0,75 | 2,01 | 8,93 | | | | | 100 |

Таблица 5.13 – Техничко-экономические показатели процесса

| Вид технологии | Расход кислорода, м ³ /т | Расход угля, кг/т | Производительность, кг/с | Энергоемкость, ГДж/т |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| С предварительным восстановлением | 793,8 | 1063,4 | 0,45 | 43,1 |
| Без предварительного восстановления | 2184,3 | 2917,2 | 0,34 | 97,6 |

Из таблицы 5.13 видно, что при переработке бедных пылевидных фракций Селезенского месторождения может быть получен ферромарганец с энергозатратами 43,1 ГДж/т. При этом попутно в замкнутой системе получается горячий газ, который далее может быть использован для выработки тепла. В этом случае энергоемкость получения ферромарганца еще дополнительно снизится. Результаты расчета технологии с предварительным восстановлением показали значительное улучшение технико-экономических показателей по сравнению с обычной технологией: увеличение производительности на 0,11 кг/с, уменьшение расхода угля почти в 3 раза, снижение энергоемкости в 2,3 раза.

Расчет технологии переработки руды Усинского месторождения

Специфической особенностью карбонатных марганцевых руд является многообразие минеральных форм марганца и гранулометрия от долей миллиметров до нескольких сантиметров. Главные рудные минералы – карбонаты марганца: родохрозит, манганокальцит и марганцовистый кальцит. Химический состав марганцевой руды Усинского месторождения представлен в таблице 5.14 [337].

Таблица 5.14 – Химический состав карбонатной марганцевой руды Усинского месторождения, %

| <i>Mn</i> | <i>P</i> | <i>Fe</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>MgO</i> | <i>S</i> | ППП |
|-----------|----------|-----------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|----------|-------|
| 19,33 | 0,18 | 5,96 | 16,33 | 1,67 | 14,84 | 3,17 | 0,06 | 24,98 |

Результаты исследования процесса восстановления карбонатной марганцевой руды углем в инструментальной системе приведены на рисунке 5.7. Расчет реализован для 1 кг марганцевой руды. Из рисунка следует, что наилучшие условия для восстановления марганца соответствуют расходу угля от 0,40 до 0,45 кг. При этих условиях содержание восстановленного марганца составляет 60 %, его оксида от 8 до 12 %.

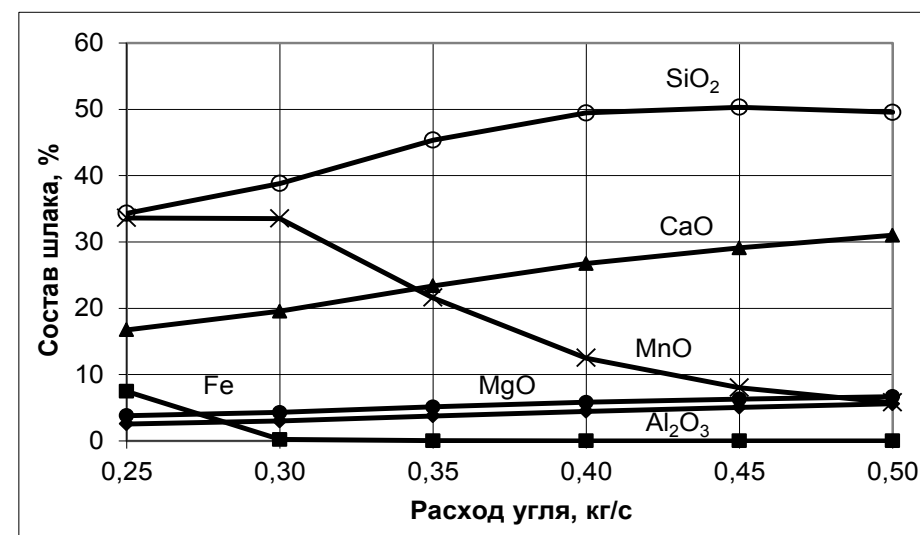
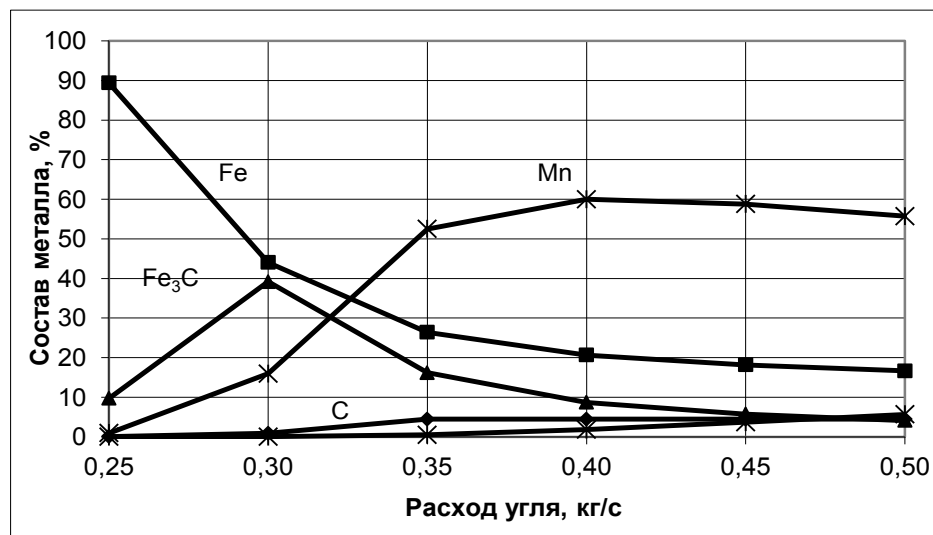
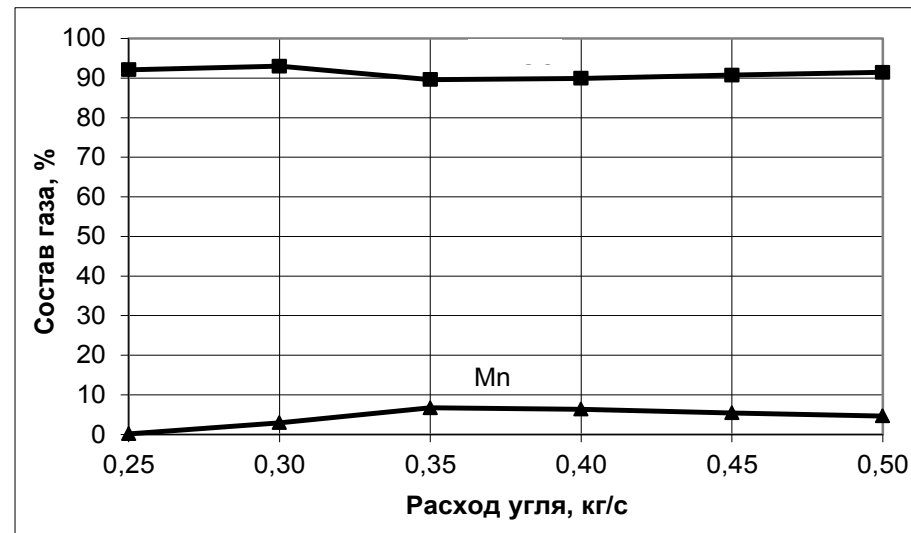
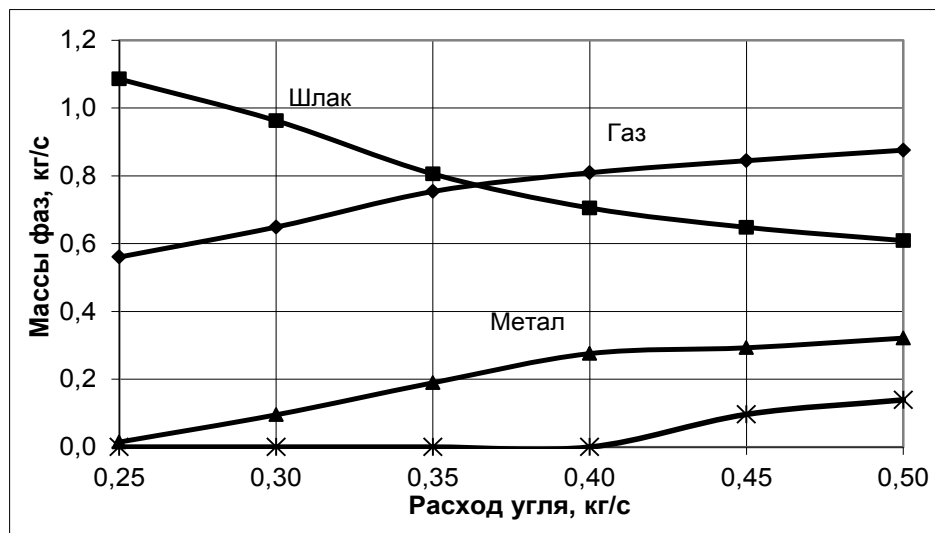


Рисунок 5.7 – Зависимости параметров процесса восстановления марганца из усинской марганцевой руды от расхода угля

Газовая фаза состоит из 90 % CO , 6 % испарившегося марганца и 4 % водорода. Восстановление возможно при большом избытке углерода в системе (порядка $10 \div 12$ %).

Технология получения марганцевого сплава из усинской руды аналогична предыдущей технологии переработки селензеньской руды. Отличие заключается в том, что в усинской руде большинство соединений находится в виде карбонатов. Для их разложения также предлагается использовать восстановительный газ, состав которого приведен в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Химический состав восстановительного газа на выходе из струйно-эмульсионного агрегата

| Состав | CO | CO_2 | N_2 | H_2 | H_2O | Итого |
|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|
| кг/с | 0,984 | 0,007 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | 1,099 |
| % | 89,58 | 0,63 | 0,76 | 2,26 | 6,78 | 100,00 |

После предварительного восстановления получается полупродукт, представленного в таблице 5.16 химического состава. Расход карбонатной руды для получения 1 кг полупродукта составляет 1,406 кг. Состав отработанного газа на выходе из агрегата кипящего слоя приведен в таблице 5.17.

Таблица 5.16 – Химический состав полупродукта

| Состав | MnO | P_2O_5 | FeO | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | MgO | S | Итого |
|--------|-------|----------|-------|---------|-----------|-------|-------|-------|--------|
| кг/с | 0,361 | 0,006 | 0,111 | 0,238 | 0,024 | 0,214 | 0,046 | 0,001 | 1,00 |
| % | 36,05 | 0,59 | 11,07 | 23,77 | 2,41 | 21,44 | 4,58 | 0,09 | 100,00 |

Таблица 5.17 – Химический состав газа на выходе из агрегата кипящего слоя

| Состав | CO | CO_2 | N_2 | H_2 | H_2O | Итого | Энтальпия, МДж/с |
|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|---------------------|
| кг/с | 0,984 | 0,413 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | 1,505 | |
| % | 65,42 | 27,43 | 0,55 | 1,65 | 4,95 | 100,00 | 1,035 |

Полупродукт подается в первый реактор агрегата СЭР, где осуществляется восстановление оставшегося оксида. Материальный баланс для этого процесса приведен в таблице 5.18. Тепловой баланс процесса представлен в таблице 5.19, состав продуктов – в таблице 5.20, технико-экономические показатели процесса в сравнении с безобжиговой технологий приведены в таблице 5.21.

Таблица 5.18 – Материальный баланс технологии переработки усинских руд

| Входные потоки | кг/с | % | Выходные потоки | кг/с | % |
|----------------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|
| 1. Полупродукт | 1,000 | 43,37 | 1. Металл | 0,365 | 15,83 |
| 2. Уголь | 0,531 | 23,03 | 2. Шлак | 0,770 | 33,39 |
| 3. Силикомарганец (отходы) | 0,050 | 2,17 | 3. Газ | 1,171 | 50,78 |
| 4. Известь | 0,098 | 4,25 | | | |
| 5. Кислород | 0,577 | 25,02 | | | |
| 6. Природный газ | 0,050 | 2,17 | | | |
| Расход материалов | 2,306 | 100,00 | Выход продуктов | 2,306 | 100,00 |

Таблица 5.19 – Тепловой баланс технологии переработки усинских руд

| Приход | кДж/с | ГДж/т | Расход | кДж/с | ГДж/т |
|----------------------------------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|
| 1. Тепло экзотермических реакций | 5412,4 | 14,823 | 1. Тепло металла | 545,2 | 1,493 |
| 2. Тепло индуктора | 1500,0 | 4,108 | 2. Тепло шлака | 902,1 | 2,471 |
| | | | 3. Тепло газа | 2728,3 | 7,472 |
| | | | 4. Тепло эндотермических реакций | 2136,7 | 5,852 |
| | | | 5. Потери тепла | 600,0 | 1,643 |
| Итого: | 6912,4 | 18,931 | Итого | 6912,4 | 18,931 |

Таблица 5.20 – Состав металла, шлака, газа

| Металл | <i>Fe</i> | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | | | | Итого |
|--------|------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------------------|----------|-------|
| кг/с | 0,067 | 0,011 | 0,283 | 0,004 | 0,0001 | 0,0001 | | | | 0,365 |
| % | 18,33 | 3,00 | 77,47 | 1,16 | 0,021 | 0,022 | | | | 100 |
| Шлак | <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>P₂O₅</i> | <i>S</i> | Итого |
| кг/с | 0,029 | 0,000 | 0,218 | 0,293 | 0,037 | 0,047 | 0,041 | 0,006 | 0,004 | 0,674 |
| % | 4,26 | 0,00 | 32,35 | 43,52 | 5,44 | 6,98 | 6,02 | 0,88 | 0,56 | 100 |
| Газ | <i>CO</i> | <i>CO₂</i> | <i>N₂</i> | <i>H₂</i> | <i>H₂O</i> | | | | | Итого |
| кг/с | 0,984 | 0,007 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | | | | | 1,099 |
| % | 89,58 | 0,63 | 0,76 | 2,26 | 6,78 | | | | | 100 |

Результаты расчета технологии с предварительным обжигом также показали значительное улучшение технико-экономических показателей по сравнению с безобжиговой технологией (таблица 5.21): увеличение производительности на 0,12 кг/с, снижение удельных расходов угля и кислорода в 2 раза, уменьшение энергоемкости процесса почти в 2 раза. Сравнительный анализ двух вариантов переработки марганцевых руд Селезеньского и Усинского месторождений по предлагаемой технологии и по технологии без предварительного восстановления и обжига приведен в таблице 5.22. Сравнительный анализ энергоемкости техно-

гий переработки марганцевых руд в агрегате СЭР с традиционной технологий в руднотермической печи [269] представлен в таблице 5.23.

Таблица 5.21 – Техничко-экономические показатели процесса переработки усинских руд

| Вид технологии | Расход кислорода, м ³ /т | Расход угля, кг/т | Производительность, кг/с | Энергоемкость, ГДж/т |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|
| Без предв. обжига | 2012,6 | 2488,8 | 0,25 | 94,1 |
| С предв. обжигом | 1035,1 | 1363,82 | 0,37 | 54,6 |

Таблица 5.22 – Сравнительный анализ показателей технологии переработки марганцевых руд Селезенского и Усинского месторождений

| Показатель | Селезенская руда | | Усинская руда | |
|---|--------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|
| | С предв. восстановлением | Без предв. восстановления | С предв. обжигом | Без предв. обжига |
| Удельные расходы материалов, кг/т (м ³ /т) | | | | |
| 1. Марганцевая руда | 2811,12 | 2969,04 | 3850,7 | 4062,2 |
| 2. Уголь | 1063,42 | 2917,22 | 1363,82 | 2488,8 |
| 3. Силикомарганец (отходы) | 111,55 | 148,45 | 136,94 | 203,1 |
| 4. Кислород | 793,8 | 2184,30 | 1035,1 | 2012,6 |
| 5. Природный газ | 151,99 | 202,27 | 186,58 | 276,7 |
| Показатели | | | | |
| Производительность, кг/с | 0,45 | 0,34 | 0,37 | 0,25 |
| Энергоемкость, ГДж/т | 43,1 | 97,6 | 54,6 | 94,1 |
| Содержание марганца, % | 66,17 | 66,00 | 77,47 | 72,15 |

Таблица 5.23 – Сравнительный анализ разработанной и традиционной технологий переработки марганцевых руд

| Технологии | Энергозатраты, ГДж/т металла | | | |
|---|------------------------------|-------------|--------|-------|
| | Обжиг | Агломерация | Плавка | Итого |
| Традиционная технология | | | | |
| Плавка в руднотермической печи (карбонатный концентрат 28,7 % <i>Mn</i>) | 5,1 | 13,4 | 72,0 | 90,5 |
| Технологии на основе агрегата типа СЭР | | | | |
| Сырая усинская карбонатная руда (19 % <i>Mn</i>) | Энергия отх. газов | – | 54,6 | 54,6 |
| Мелкофракционная обогащенная селезенская руда (24 % <i>Mn</i>) | Энергия отх. газов | – | 43,1 | 43,1 |

Таким образом, предложенная технология переработки марганцевых руд в агрегате типа СЭР с замкнутым циклом позволяет значительно улучшить показатели: снизить удельные расходы материалов, повысить производительность и

значительно уменьшить энергоемкость процесса по сравнению с технологией переработки бедных марганцевых руд без предварительного восстановления и обжига. Также из таблицы 5.23 можно видеть значительное преимущество по энергозатратам предложенной технологии переработки марганцевых руд в агрегате СЭР по сравнению с традиционной технологией выплавки ферромарганца в руднотермической печи. Результаты исследования и оптимизации процессов переработки марганцевых руд Селезеньского месторождения использовались при отладке технологий получения марганцевых сплавов на ООО УК «СГМК», о чем имеется справка (ПРИЛОЖЕНИЕ Г). Пример расчета восстановления усинской карбонатной марганцевой руды в инструментальной системе «Инжиниринг-Металлургия» представлен в ПРИЛОЖЕНИИ Д.

5.4 Разработка оптимальных режимов технологии переработки титано-магнетитовых концентратов

Одним из возможных вариантов технологии нового непрерывного металлургического процесса СЭР является безотходная технология переработки титано-магнетитового концентрата, обеспечивающая одновременно с выплавкой природно-легированного металла также получение товарного титанистого шлака с содержанием оксидов титана $45 \div 50 \%$ и более [300, 305, 335, 338, 339].

В варианте технологии переработки титанового концентрата шихта с добавлением мелкого коксика в качестве восстановителя пластифицируется в смесителе путем добавления отработанного масла и с помощью бетононасоса подается под давлением в реакционную камеру на встречные струи кислорода, в результате чего происходит образование больших поверхностей взаимодействия. При этом за счет неполного сжигания в реакционной камере углерода топлива в соответствии с долей поданного кислорода происходит нагрев и частичное восстановление оксидов с образованием газовой взвеси, которая затем поступает в нижнюю часть рафинирующего отстойника по соединительному каналу. В рафинирующем отстойнике происходят процессы жидкофазного восстановления, разделение фаз, дожигание отходящих газов, выпуск металла, шлака и отвод газов.

Соотношение восстановителей и кислорода, подаваемых в реакционную камеру и рафинирующий отстойник, рассчитывается из условий получения в газошлаковой эмульсии, находящейся в рафинирующем отстойнике с содержанием оксидов железа в пределах 5 – 8 % от массы шлака, и корректируется путем дополнительной подачи коксика или угля на верхний слой эмульсии. Такое содержание оксидов железа обусловлено необходимостью устранения сворачивания шлака. Кроме вышеперечисленных в параграфе 2.1 реакций горения топлива и восстановления железа, в различных зонах агрегата протекают также реакции восстановления высших оксидов титана углеродом, кремнием и алюминием.

Большая часть восстановительных процессов завершается в рафинирующем отстойнике. Здесь же осуществляется частичное дожигание CO до CO_2 , которое происходит внутри газошлаковой эмульсии путем подачи кислорода. Расход кислорода выбирается в соответствии с тепловым балансом и составляет 0,2 – 0,3 м³/с. Первая основная задача – разделение железосодержащей и титаносодержащей (вместе со всеми остальными оксидами) составляющих – решается в рафинирующем отстойнике следующим образом. Поднимающийся сквозь высокий (порядка 4 ÷ 5 метров) слой газошлаковой эмульсии газ по высоте теряет вертикальную составляющую скорости. При этом возрастает гравитационная составляющая, действующая на частицы конденсированной фазы. Вследствие этого содержание более тяжелых оксидов, в первую очередь оксидов железа, уменьшается по высоте снизу вверх, что позволяет выдавать обедненные оксидами железа верхние слои газошлаковой эмульсии в шлакоприемник через наклонный канал.

Для обеспечения удовлетворительной текучести титанистого шлака содержание оксидов железа поддерживается в пределах 5 ÷ 8 %, что достигается путем выбора углеродосодержащих восстановителей в соотношении 0,95 от стехиометрически необходимого для реакций восстановления оксидов железа, корректировка степени восстановления которых в верхних слоях шлака, в случае необходимости, осуществляется подачей мелкого коксика. Восстановленное железо, имеющее плотность большую, чем оксиды, опускается в первый копильник через периферию рафинирующего отстойника.

С целью выяснения принципиальной возможности реализации процесса были проведены расчеты для аналога Медведевского титано-магнетитового аглоконцентрата. Были рассчитаны показатели процесса для секундного расхода шихты, кислорода и углеродосодержащих материалов, в целом представляющих собой газовзвесь с объемным газосодержанием порядка 99 % и секундным расходом металлической части шихты 4 кг. В металлошихту входят титано-магнетитовый концентрат, окалина и шлам конвертерного производства. В разбавленном таким образом концентрате содержится 26,8 % FeO , 46,1 % Fe_2O_3 и 17,5 % TiO_2 . Характер изменения составляющих металла и шлака в зависимости от расхода углеродосодержащего материала показан на рисунке 5.8, из которого можно видеть, что оптимальным является секундный расход кокса порядка $1,4 \div 1,5$ кг/с. Содержание оксида титана в шлаке при этом расходе составляет 43 % (при 30 % CaO и 15 % Al_2O_3). Дальнейшее повышение расхода кокса приводит к появлению карбидов железа и титана. Подобные расчеты были также проведены для неразбавленного ильменитового концентрата с содержанием 44,9 % TiO_2 и 36,4 % железа. Предельно возможное содержание оксида титана в шлаке для этого концентрата составило $78 \div 79$ %.

Далее были осуществлены расчеты непосредственно для проведения экспериментов на опытной установке. Аналог медведевского аглоконцентрата с содержанием TiO_2 порядка $18 \div 20$ % был получен разбавлением некондиционного ильменитового концентрата с содержанием 38 % TiO_2 смесью прокатной окалины и шлама конвертерной газоочистки. Состав и расходы железорудной части шихты приведены в таблице 5.24.

Таблица 5.24 – Состав железорудных материалов

| Материал | Состав, % | | | | | | | |
|---------------|-----------|-----------|-------------------|-------|---------|-------|-------|--------------|
| | FeO | Fe_2O_3 | $Fe_{\text{общ}}$ | MnO | SiO_2 | CaO | MgO | Al_2O_3 |
| 1. Окалина | 30,40 | 67,55 | 70,94 | 1,00 | 1,00 | - | - | - |
| 2. Шлам | 24,00 | 50,00 | 56,17 | 0,60 | 2,20 | 14,00 | 0,90 | 0,70 |
| 3. Концентрат | 24,30 | 17,42 | 31,10 | 0,60 | 8,40 | 2,46 | 3,60 | - |
| Материал | TiO_2 | P_2O_5 | $Fe_{\text{мет}}$ | C | S | P | | Расход, кг/с |
| 1. Окалина | - | 0,05 | - | - | - | - | | 0,75 |
| 2. Шлам | - | 0,50 | 2,50 | 4,50 | 0,10 | - | | 0,75 |
| 3. Концентрат | 38,00 | - | - | 0,08 | 0,17 | 0,02 | | 2,50 |

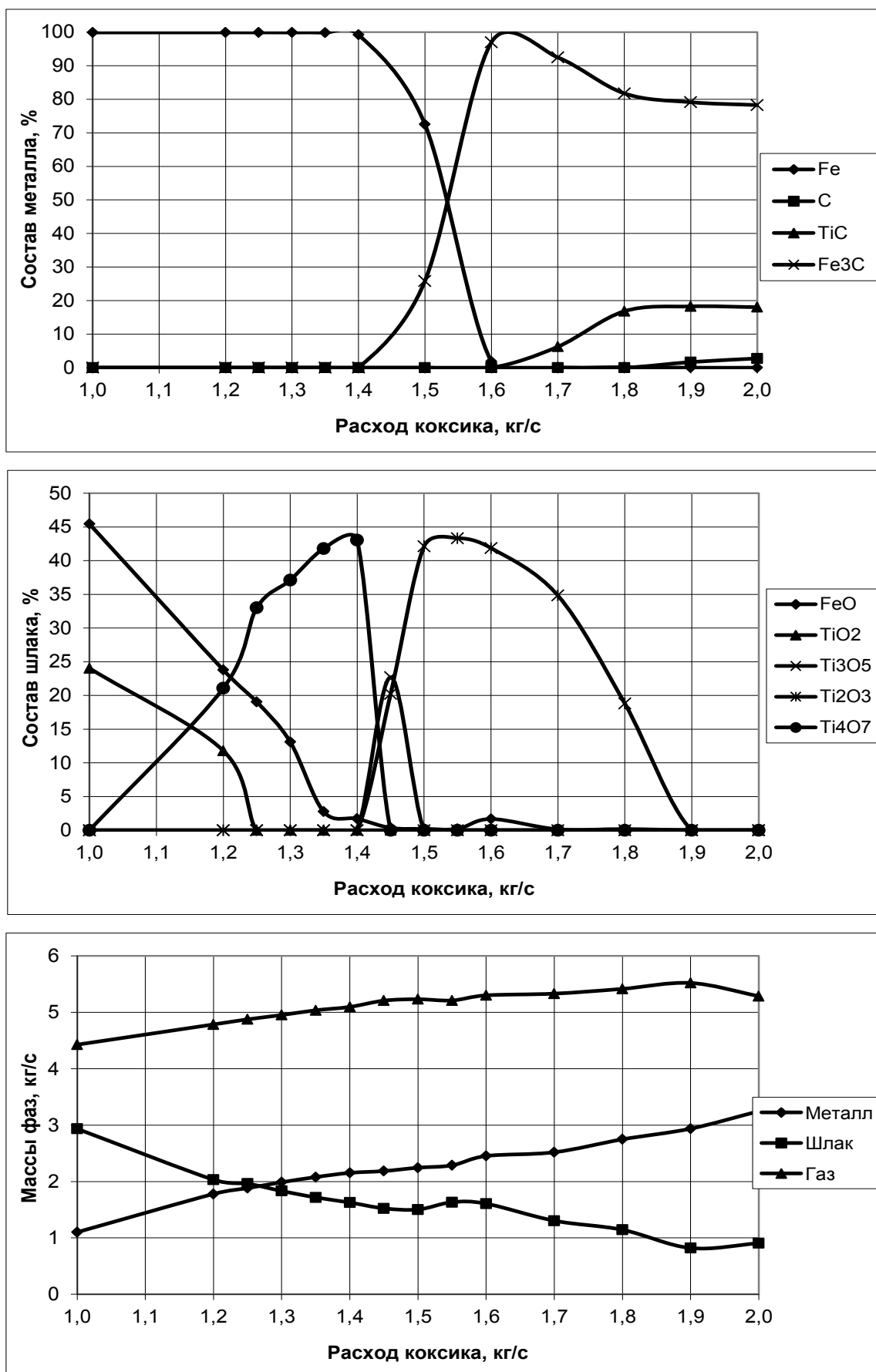


Рисунок 5.8 – Результаты исследования процесса переработки разбавленного титаномагнетитового концентрата

Для заданной производительности опытной установки (0,75 кг/с окалина, 0,75 кг/с шлама, 2,5 кг/с некондиционного титаномагнетитового концентрата) были определены следующие расходы шихтовых материалов: 0,27 кг/с извести, 1,96 кг/с кислорода, 0,10 кг/с алюминия, 0,10 кг/с ферросилиция. Были проведены исследования влияния расхода кокса, который варьировали в пределах от 0 до 2,4 кг/с, на параметры процесса при температуре 1873 К. На рисунке 5.9 приведены основные результаты, анализ которых показал наличие трех областей в диапазоне изменения расхода восстановителя. Первая область – окислительная, существует при значениях расхода кокса до 0,8 кг/с. Для нее характерно отсутствие восстановленной фазы и наличие кислорода в газе. Оксидная фаза представлена высшими оксидами железа и титана. При дальнейшем увеличении количества кокса до 1,2 кг/с в шлаке наблюдается исчезновение оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 и появление оксида FeO и низших оксидов титана, также появляется металлическая фаза, состоящая из железа и его карбида. В газе исчезает кислород, растет содержание CO и уменьшается CO_2 . Дальнейшее увеличение расхода кокса до 2,0 кг/с приводит к исчезновению FeO в шлаке и появлению TiO . В металле появляются свободный углерод и карбид титана. Система переходит в восстановительную область. Газовая фаза в этой области полностью состоит из CO . Таким образом, в результате термодинамических исследований были определены границы окислительной, переходной и восстановительной областей и диапазоны изменения состава фаз для данного варианта технологии. На следующем этапе решалась задача расчета определения оптимальных расходов шихтовых материалов, восстановителей и топлива с учетом заданного температурного состояния процесса при различной степени фиксации CO в газовой фазе. Определение расходов кокса, извести и кислорода осуществляли для содержания FeO в шлаке от 5 до 30 % при следующих параметрах: температура металла – 1873 К, основность шлака – 1. Основные результаты расчетов приведены в таблицах 5.25 – 5.27.

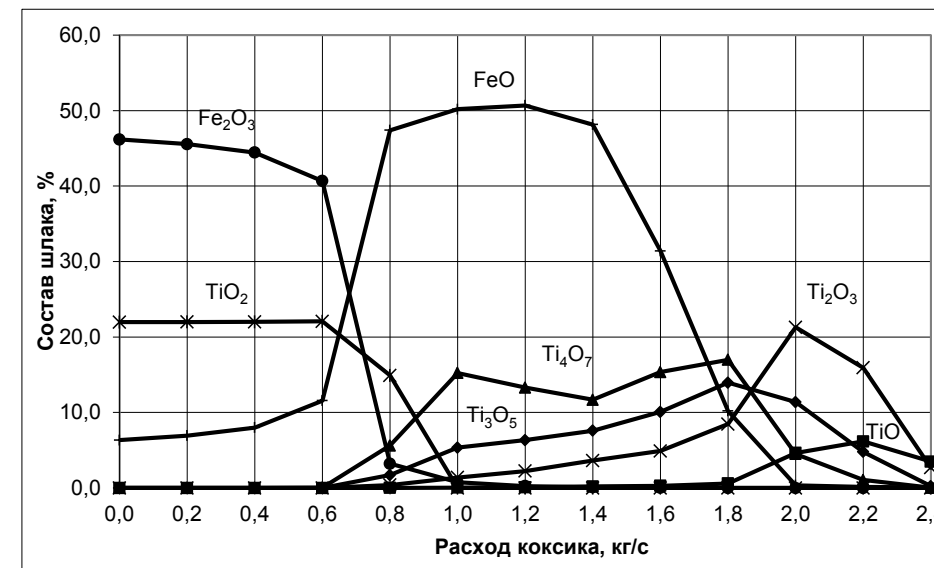
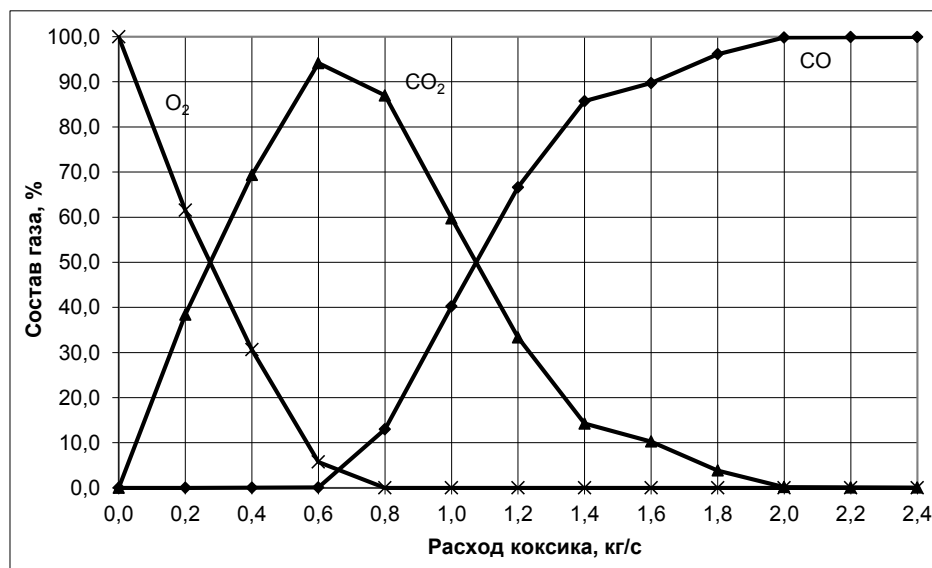
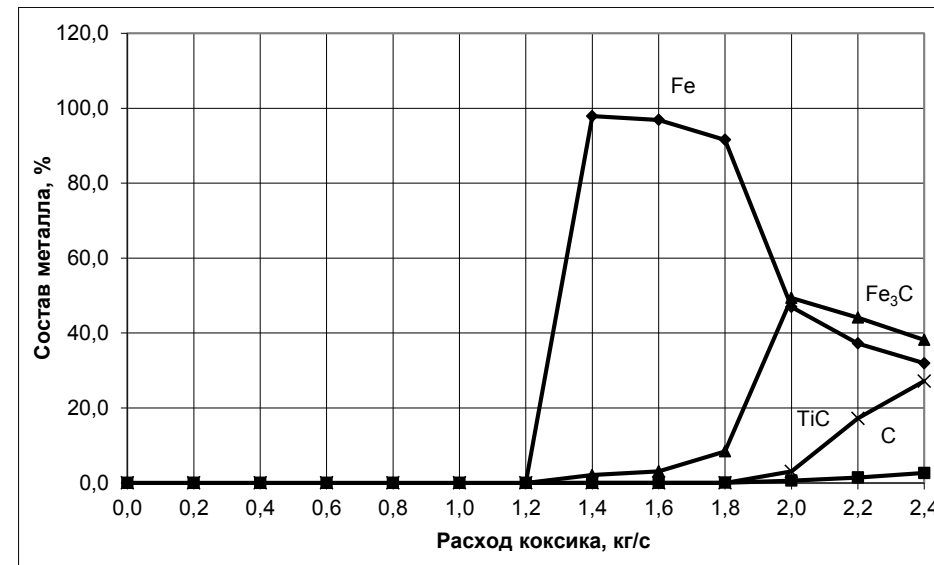
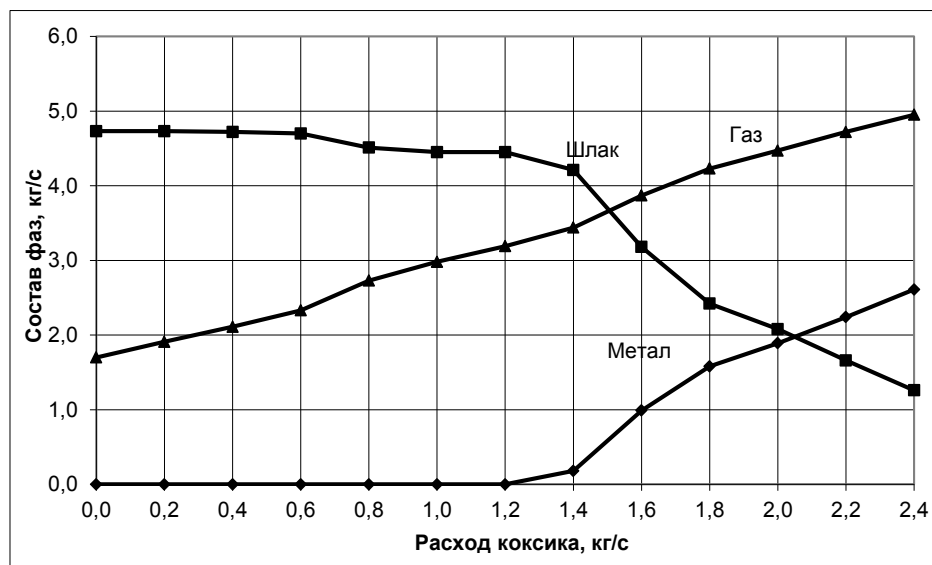


Рисунок 5.9 – Результаты исследования процесса переработки некондиционного ильменитового концентрата

Таблица 5.25 – Расходы материалов

| FeO , % | Расход кокса при различном содержании CO в газе, кг/с | | | Расход кислорода при различном содержании CO в газе, кг/с | | |
|-----------|--|--------|--------|--|-------|-------|
| | 30 % | 50 % | 70 % | 30 % | 50 % | 70 % |
| 5 | 0,3392 | 0,8729 | 1,6623 | 1,867 | 2,335 | 3,027 |
| 10 | 0,3166 | 0,8397 | 1,6115 | 1,845 | 2,305 | 2,981 |
| 15 | 0,2906 | 0,8037 | 1,5543 | 1,821 | 2,271 | 2,929 |
| 20 | 0,2615 | 0,7633 | 1,4971 | 1,793 | 2,234 | 2,876 |
| 25 | 0,2323 | 0,7183 | 1,4273 | 1,766 | 2,192 | 2,813 |
| 30 | 0,1967 | 0,6645 | 1,3511 | 1,732 | 2,142 | 2,743 |

Таблица 5.26 – Массы фаз

| FeO , % | Выход металла, кг/с | | | Выход шлака, кг/с | | | Выход газа, кг/с | | |
|-----------|-----------------------------------|------|------|-------------------|------|------|------------------|------|------|
| | Содержание CO в газовой фазе, % | | | | | | | | |
| | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 |
| 5 | 1,86 | 1,86 | 1,86 | 1,52 | 1,61 | 1,74 | 3,82 | 4,77 | 6,16 |
| 10 | 1,79 | 1,79 | 1,78 | 1,60 | 1,70 | 1,83 | 3,76 | 4,68 | 6,05 |
| 15 | 1,72 | 1,71 | 1,70 | 1,69 | 1,79 | 1,93 | 3,69 | 4,60 | 5,92 |
| 20 | 1,63 | 1,62 | 1,61 | 1,80 | 1,89 | 2,03 | 3,61 | 4,50 | 5,79 |
| 25 | 1,54 | 1,53 | 1,50 | 1,91 | 2,01 | 2,15 | 3,54 | 4,39 | 5,64 |
| 30 | 1,44 | 1,41 | 1,39 | 2,03 | 2,14 | 2,29 | 3,44 | 4,26 | 5,47 |

Таблица 5.27 – Состав шлака

| <i>FeO</i> , % | <i>TiO</i> ₂ , % | | | <i>SiO</i> ₂ , % | | | <i>FeO</i> , % | | |
|----------------|--|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | Содержание <i>CO</i> в газовой фазе, % | | | | | | | | |
| | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 | 30 | 50 | 70 |
| 5 | 50,00 | 47,48 | 43,85 | 14,51 | 15,64 | 17,16 | 4,82 | 5,01 | 4,94 |
| 10 | 47,58 | 44,90 | 41,94 | 13,69 | 14,74 | 16,15 | 9,90 | 10,09 | 10,06 |
| 15 | 44,64 | 42,59 | 39,50 | 12,85 | 13,86 | 15,12 | 15,11 | 15,04 | 15,25 |
| 20 | 42,33 | 40,02 | 37,31 | 12,00 | 12,98 | 14,20 | 20,32 | 20,03 | 19,92 |
| 25 | 39,75 | 37,74 | 35,36 | 11,25 | 12,10 | 13,20 | 24,95 | 24,97 | 25,03 |
| 30 | 37,46 | 35,70 | 33,30 | 10,43 | 11,18 | 12,22 | 29,97 | 30,19 | 29,96 |

Графические зависимости представлены на рисунках 5.10, 5.11. На основании полученных результатов были оценены технологически допустимые расходы углеродосодержащих материалов, а также зависимости масс металла и шлака от возможного содержания оксидов железа в шлаке при различном содержании CO в газовой фазе (рисунок 5.10), а также предельно возможное содержание оксидов титана в шлаке в зависимости от доли титанового концентрата в шихте (рисунок 5.11). Как видно из рисунка 5.11, оптимальная доля титано-магнетитового концентрата в металлошихте составляет 50 %. При большем расходе концентрата не происходит существенного снижения расходов кокса и кислорода.

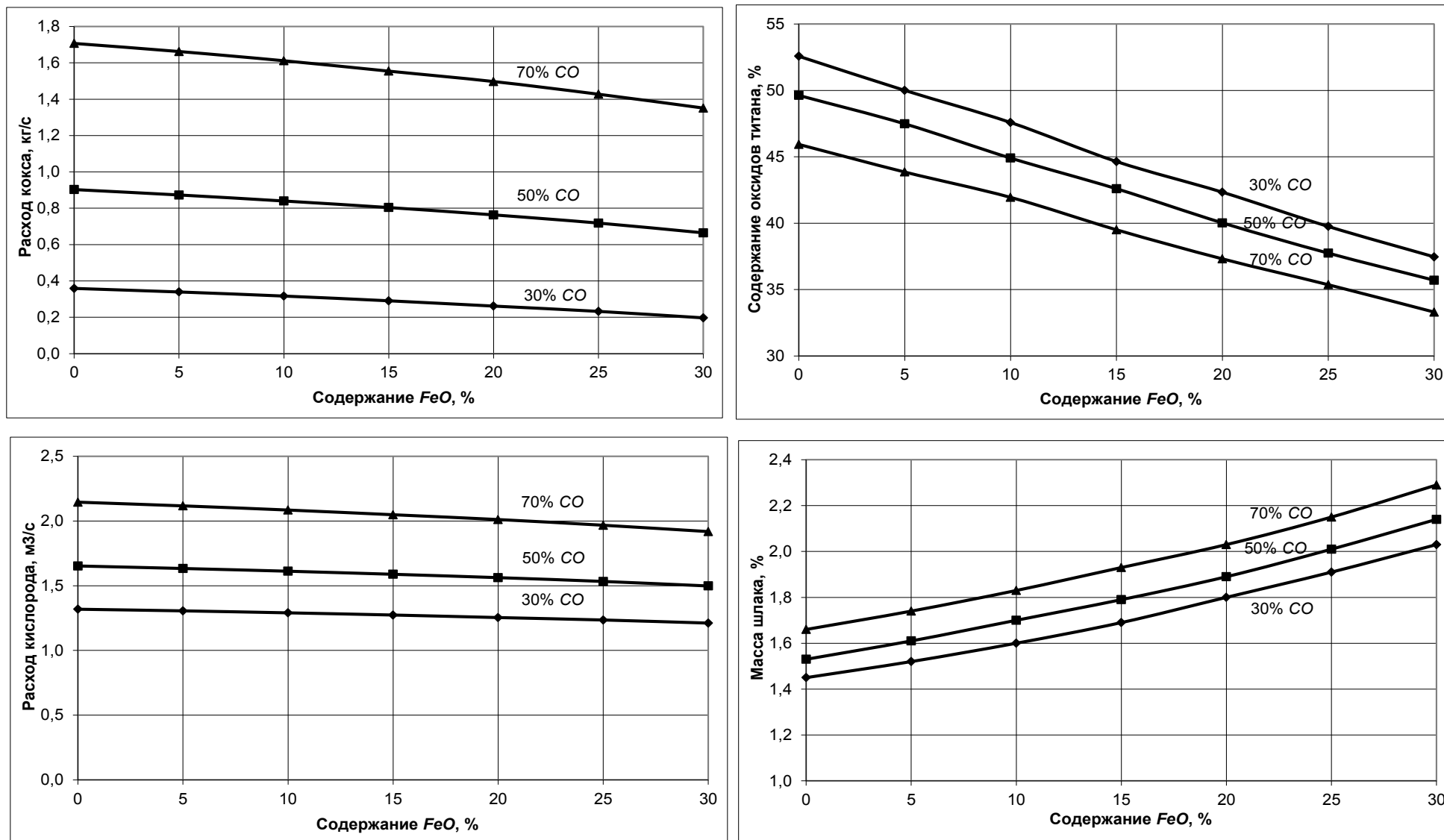


Рисунок 5.10 – Зависимости параметров процесса переработки титаномагнетитового концентрата от содержания FeO в шлаке при различном составе газовой фазы

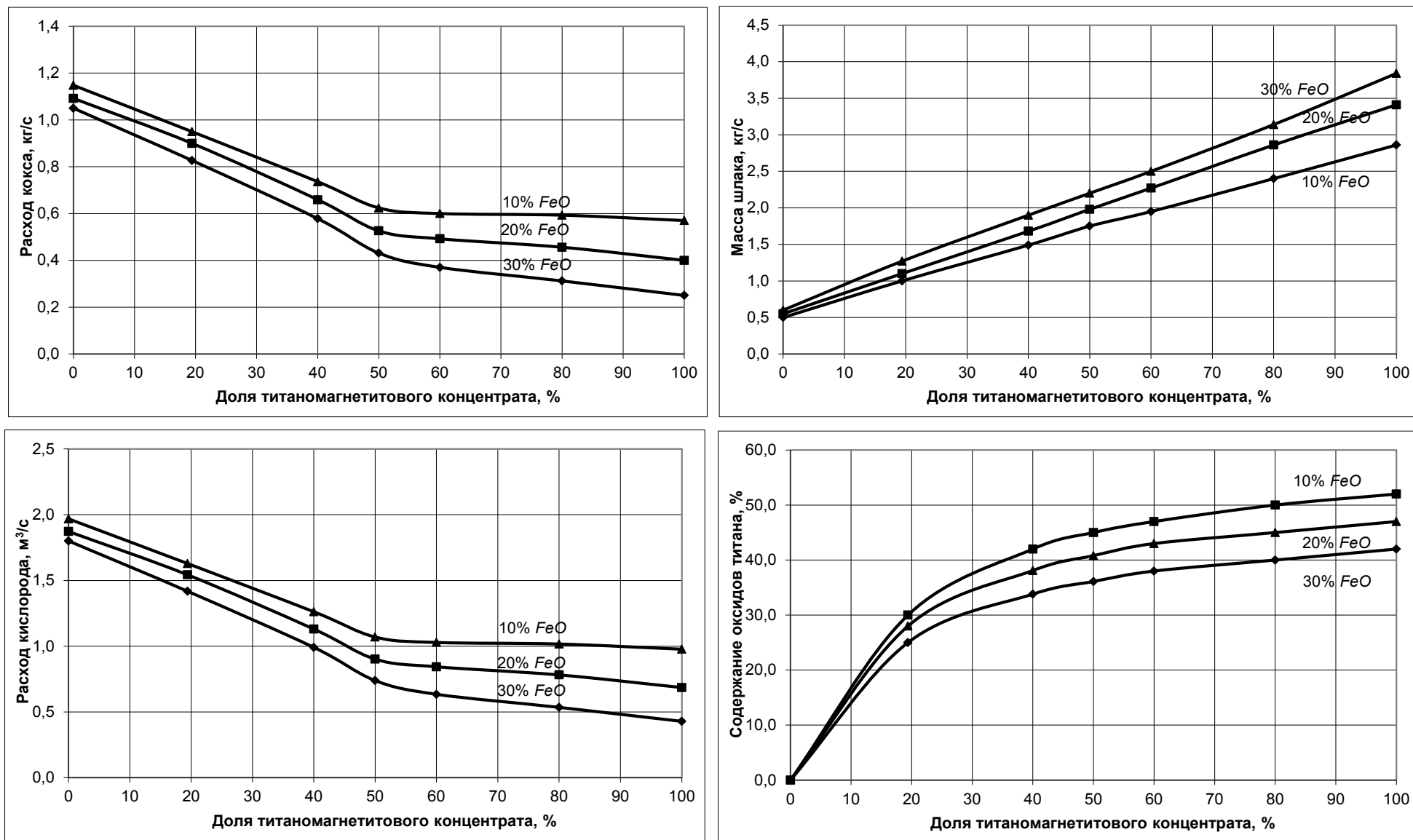


Рисунок 5.11 – Зависимости параметров процесса переработки титаномагнетитового концентрата от доли титаномагнетитового концентрата в шихте

Результаты исследования технологии, полученные с использованием методики и системы расчета, легли в основу при выборе состава шихтовых материалов и энергоносителей при реализации процесса на опытной установке агрегата СЭР. Было проведено четыре эксперимента с постепенным повышением углеродного потенциала системы. Во всех экспериментах наблюдался большой смыв футеровки, что вместе с повышенным содержанием оксидов железа приводило к снижению содержания оксидов титана в шлаке.

В таблице 5.28 приведен состав шлака, рассчитанный на модели перед экспериментом, фактический, полученный в эксперименте № 3, и пересчитанный после эксперимента на возможное содержание TiO_2 с устранением эффекта разбавления шлака смытой футеровкой. Как видно из таблицы, фактическая масса шлака оказалась в 2,3 раза больше расчетного значения.

Таблица 5.28 – Расчетный и фактический составы шлака

| FeO | Fe_2O_3 | CaO | SiO_2 | Al_2O_3 | MgO | MnO | V_2O_5 | S | TiO_2 | Масса, кг |
|--|-----------|-------|---------|-----------|-------|-------|----------|------|---------|-----------|
| Расчетный, % | | | | | | | | | | |
| 20,7 | 0,00 | 5,71 | 14,60 | 19,59 | 3,60 | 0,00 | 0,30 | 0,01 | 35,8 | 706 |
| Фактический, % | | | | | | | | | | |
| 23,70 | 4,44 | 5,00 | 19,80 | 27,90 | 3,60 | 0,00 | 0,30 | 0,02 | 13,8 | 1650 |
| Пересчитанный без балластных составляющих, % | | | | | | | | | | |
| 28,6 | 7,18 | 4,06 | 10,28 | 13,93 | 2,48 | 0,00 | 0,40 | 0,01 | 32,9 | 893 |

Таким образом, дальнейшее продолжение экспериментов на существующей опытной установке с футерованным колонным реактором из-за недопустимо большего смыва футеровки было признано нецелесообразным, и задача реализации технологии перешла в плоскость создания системы формирования и поддержания устойчивого слоя гарнисажа [336].

В целом полученные результаты реализации варианта технологии в агрегате СЭР следует считать положительными, так как на качественном уровне показана возможность переработки в этом агрегате титано-магнетитовых руд с полным переводом оксидов титана в шлак. В таблице 5.29 приведены результаты модельной оптимизации технологии в предположении ее реализации в агрегате с гарнисажным охлаждением.

Таблица 5.29 – Результаты модельной оптимизации технологии переработки титано-магнетитовых концентратов

| Состав шлака, % | | | | | | | | | |
|-----------------|------------------------------------|------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------------------|----------|------------------------|
| <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>P₂O₅</i> | <i>S</i> | <i>TiO₂</i> |
| 15,02 | 0,00 | 4,15 | 24,09 | 6,87 | 4,62 | 0,96 | 0,27 | 1,10 | 42,93 |
| 9,55 | 0,00 | 4,43 | 25,76 | 7,41 | 4,90 | 1,02 | 0,29 | 1,18 | 45,47 |
| 5,00 | 0,00 | 4,65 | 27,16 | 7,85 | 5,14 | 1,06 | 0,31 | 1,25 | 47,59 |

Результаты модельной оптимизации показали, что для шихты с содержанием TiO_2 порядка 18 % за счет повышения массы кокса в шихте до 1,8 кг/с возможно снижение содержания оксидов железа в шлаке до 5 % с повышением содержания TiO_2 в шлаке до 47,6 %. Технологически оптимальным по содержанию оксидов железа в шлаке и практически реализуемым в условиях гарнисажного охлаждения является диапазон от 5 до 10 %. Шлак такого состава может служить ценным сырьем для титановой промышленности, поскольку он близок по составу к ильменитовому концентрату. Поэтому, если ставится задача выдачи этого шлака как товарного продукта, то к нижней части шлакоприемника предлагается пристыковать валковый гранулятор с конвейером, превращающий этот шлак в конечный продукт. Если же ставится задача получения из этого шлака ферротитана, то к нижней части шлакоприемника вместо гранулятора пристыковывается второй копильник. Тогда шлак из рафинирующего отстойника поступает по наклонному каналу из шлакоприемника в центр верхнего среза второго копильника. Сюда же подаются мелкий коксик, ферросилиций и алюминий. Порядок подачи и соотношение указанных восстановителей зависит от состава получаемого ферросплава и от теплового баланса системы металл-шлак во втором копильнике. Восстановленный комбинированным углеродотермическим и металлотермическим методами ферротитан с массовым выходом 0,53 кг/с имеет состав, представленный в таблице 5.30.

Таблица 5.30 – Расчетный состав ферротитана

| Содержание компонентов, % | | | | | | | |
|---------------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| <i>Fe</i> | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | <i>Ti</i> | <i>Al</i> |
| 23,45 | 0,20 | 0,99 | 0,97 | 0,00 | 0,02 | 74,38 | 0,00 |

Расчетные расходы коксика, ферросилиция и алюминия составляют соответственно 0,014, 0,21 и 0,14 кг/с. Состав образующегося при этом алюмосиликатного шлака с массовым расходом 1,25 кг/с представлен в таблице 5.31.

Таблица 5.31 – Расчетный состав шлака

| Содержание компонентов, % | | | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------------------|----------|------------------------|
| <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>P₂O₅</i> | <i>S</i> | <i>TiO₂</i> |
| 0,05 | 0,01 | 14,75 | 37,55 | 32,15 | 6,90 | 0,81 | 0,14 | 1,81 | 5,83 |

Таким образом, разработана комплексная технология переработки титано-магнетитового концентрата, в которой осуществляется сначала практически полное разделение железосодержащей и титаносодержащей составляющих, а затем производится углеродотермическое, силикотермическое или алюмотермическое восстановление расплавленного горячего шлака. Подобная же технология может быть использована для извлечения марганца, ванадия и других элементов. Принципиальная возможность реализации технологии подтверждена на опытной установке СЭР [338, 339].

5.5 Разработка технологии прямого восстановления железа с одновременным получением высококалорийного синтез-газа

На базе нового непрерывного металлургического процесса разработаны технология прямого восстановления железа с попутным получением синтез-газа и агрегат для ее осуществления [320, 335]. Основной задачей разработки явилось создание условий для более гибкого управления составом отходящих газов с малой зависимостью от технологии получения металла за счет разделения потоков металла, шлака и газа, а также обеспечение коррекции состава газа, отходящего из технологического агрегата, до параметров кондиционного синтез-газа и снижение энергетических затрат за счет последовательного соединения в единый технологический поток металлургического агрегата, шлакоприемника и камеры коррекции состава газа.

Способ реализуется в представленном на рисунке 5.12 агрегате следующим образом.

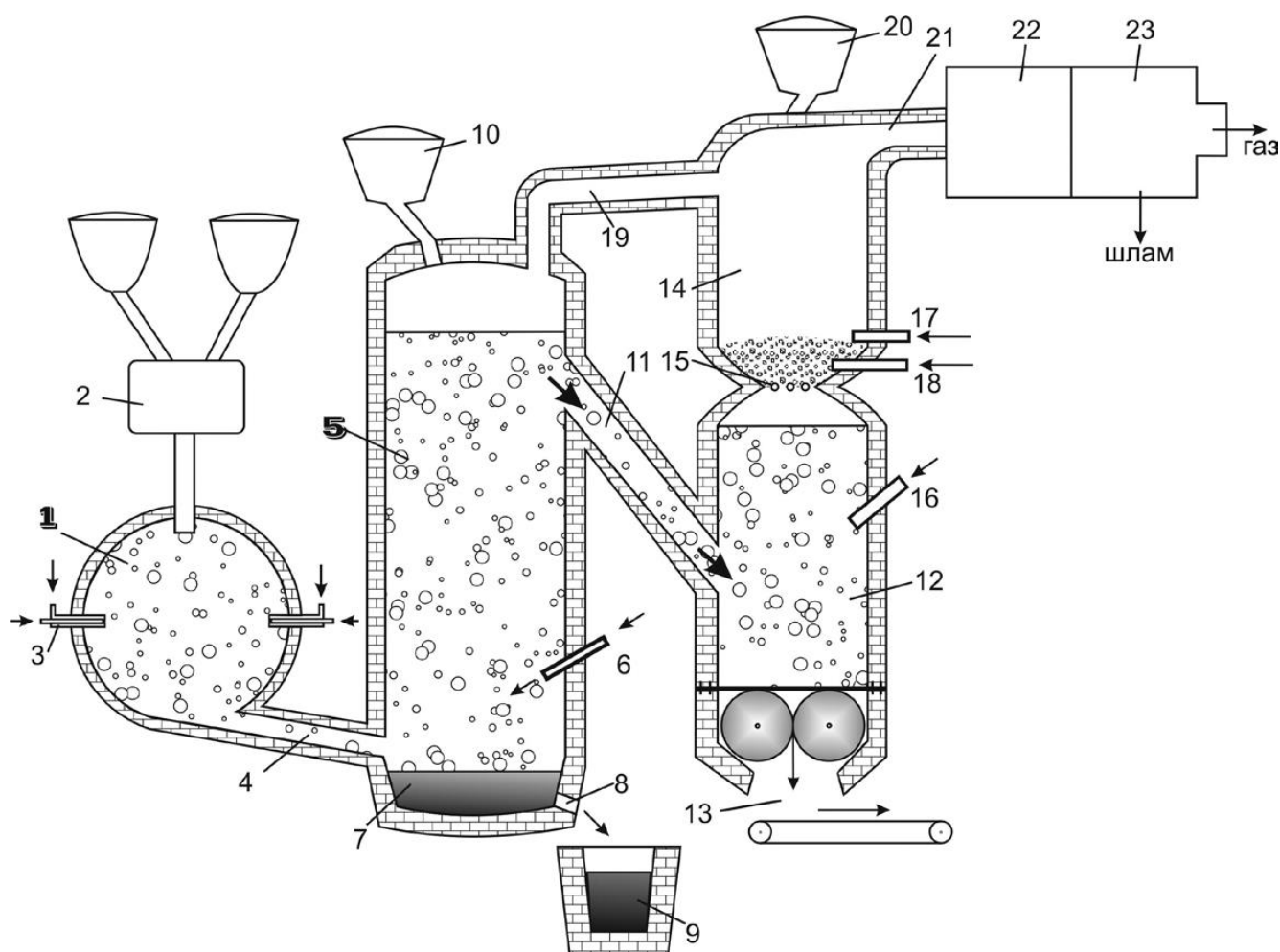


Рисунок 5.12 – Технологическая схема агрегата для прямого восстановления металлов с получением синтез-газа

Порошкообразная шихта, состоящая из смеси оксидов железа и других металлов, вместе с углем, являющимся топливом и восстановителем, подается с помощью дозирующего питателя 2 в центральную зону реакционной камеры 1, где в месте встречи потоков кислорода и природного газа, подаваемых через устройства 3, образуется диск уплотнения, на котором в результате динамического взаимодействия струй происходит интенсивная турбулизация потока шихты и образование больших поверхностей для гетерогенного химического взаимодействия. При этом за счет неполного сжигания в реакционной камере 1 части угля, природного газа или другого восстановителя в соответствии с долей поданного кислорода происходит нагрев и частичное восстановление оксидов. Общее соотношение восстановителей и кислорода, подаваемых в реакционную камеру 1 и рафинирующий отстойник 5, рассчитывали из условия получения в верхней части

рафинирующего отстойника 5 состава газа с суммарным содержанием CO и H_2 в пределах $70 \div 90 \%$, что обусловлено тепловым балансом, связанным с химическим составом металлической руды и ее относительным количеством в шихте, а также необходимой полнотой восстановления. Коррекция состава газа осуществляется путем дополнительной подачи угля или кокса из устройства 10 на верхний слой эмульсии. В данном агрегате, как отдельная задача, возможна переработка, то есть газификация, одного угля, без добавки руды или с минимальной добавкой ее лишь с целью снижения температуры процесса и получения пенистой шлаковой эмульсии. При таком варианте технологии осуществляется восстановление металлов из золы угля. В этом случае состав газа по сумме концентраций CO и H_2 приближается к 90% , и предлагаемый агрегат превращается в газификатор, имеющий существенное преимущество перед известными газификаторами в том, что в нем, наряду с газификацией, осуществляется извлечение металлов из золы угля и составляющих шлаковой эмульсии, и получается высокопористый легко гранулируемый шлак, который может использоваться в качестве сырья, например, для производства цемента.

Использование в качестве рафинирующего отстойника вертикального колонного реактора 5 с нижней подачей реакционной газовзвеси в сочетании с существенным отклонением процессов от термодинамического равновесия является важным фактором, который обуславливает возможность разделения потока металла, оседающего в копильнике 7, и потока газошлаковой эмульсии, отводимой по наклонному каналу 11 в шлакоприемник 12, где осуществляется разделение шлака и газа. Для доведения состава попутного технологического газа, поступающего из шлакоприемника 12 через охлаждаемую решетку 15 в камеру 14 коррекции состава газа, до кондиционного состава синтез-газа, под решетку 15, с расположенным на ней постоянно пополняемым с помощью устройства 20 слоем кокса или угля, подают пар, а над решеткой 15 в камеру 14 коррекции состава газа подают природный газ и кислород, обеспечивая при этом объемное отношение CO к H_2 в получаемом газе $2 : 3$ или $1 : 2$. Образующийся при этом синтез-газ из камеры 14 через канал 21 подается в охладитель (например, котел-утилизатор) 22,

газоочистку 23 и затем потребителю, например, в агрегат каталитического синтеза диметилового эфира или метанола или для энергетических целей. Но в последнем случае добавка природного газа в камеру 14 необязательна, так как в этом случае не требуется соблюдение объемного соотношения CO к H_2 . Шлам, образующийся в газоочистке 23, рециркулируется в технологический процесс, что позволяет получить бездымную технологию.

Преимущество данного агрегата заключается в том, что установка последовательно с рафинирующим отстойником 5 камеры 14 коррекции состава газа, совмещенной со шлакоприемником 12 и гранулятором шлака 13, дает ряд дополнительных эффектов. Прежде всего, появляется возможность гибкого управления составом газа на выходе из рафинирующего отстойника 5 и на выходе из агрегата в целом. Совмещение газификатора угля (камера 14) с металлургическим агрегатом (реакционная камера 1 и рафинирующий отстойник 5) и шлакоприемником 12 позволяет использовать физическое тепло попутного газа и шлака для увеличения калорийности и количества товарного газа. Таким образом, на основе камеры 14 получается химический регенератор (утилизатор) физического тепла. Повышенное давление, создаваемое в реакционной камере 1, позволяет проталкивать реакционный газ через все элементы агрегата, следствием чего является малый удельный объем агрегата и исключается необходимость использования дымососов.

Наиболее важным преимуществом совмещения пароугольного газификатора (камера 14) с металлургическим агрегатом является возможность превращения попутного технологического газа в кондиционный синтез-газ, пригодный для получения моторного топлива и создания бездымной энергометаллургической технологии, так как отходящий газ превращается в товарный продукт.

Вариант реализации технологии рассматривается на примере прямого восстановления железа с одновременным получением синтез-газа в пилотном образце агрегата производительностью по руде 1 кг/с. Способ реализуется в агрегате, представленном на рисунке 5.12, следующим образом. Железную руду и уголь вертикальным шнековым питателем-дозатором 2 подают в реакционную камеру

1. Массовый расход руды составляет 1 кг/с, а массовый расход твердого восстановителя – 0,4 кг/с. Химический состав руды и угля представлен в таблице 5.32.

Таблица 5.32 – Химический состав руды и угля

| Состав руды, % | | | | | | | |
|----------------|------------------------------------|------------|------------------------|------------|------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>MnO</i> | <i>SiO₂</i> | <i>CaO</i> | <i>MgO</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>P₂O₅</i> |
| 22,02 | 48,28 | 0,52 | 11,70 | 7,05 | 1,60 | 2,83 | 0,26 |
| Состав угля, % | | | | | | | |
| <i>C</i> | <i>S</i> | <i>W</i> | <i>A</i> | <i>L</i> | | | |
| 68,43 | 0,59 | 8,00 | 10,90 | 20,08 | | | |

Сжигание топлива осуществляется с недостатком кислорода в реакционной камере 1, где происходит нагрев, частичное восстановление оксидов и образование газовзвеси. Большая часть восстановительных процессов завершается в рафинирующем отстойнике 5. Здесь же путем подачи кислорода через фурму 6 осуществляется частичное дожигание *CO* и *H₂* внутри газошлаковой эмульсии. В этом случае достигаются достаточно удовлетворительные показатели по получению металла, однако отходящий газ в этом случае можно использовать только как источник физического тепла. В связи с этим была поставлена задача повышения калорийности отходящего газа путем использования его физического тепла, а также шлака, который необходимо перед грануляцией охлаждать паром или водой.

Операция коррекции состава газа осуществляется в камере 14, расположенной над шлакоприемником 12, из которого газ вместе с вдуваемым паром проходит в камеру 14 через водоохлаждаемую или керамическую решетку 15, на которой находится постоянно пополняемый слой кокса или угля.

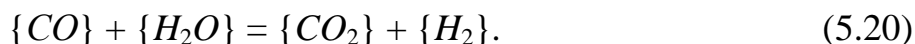
Для подтверждения возможности реализации технологии были проведены расчеты по коррекции состава попутного технологического газа с помощью инструментальной системы [257], которые осуществлялись в следующей последовательности.

Сначала были определены расходы угля и кислорода 0,674 и 0,382 кг/с, необходимые для получения металла с содержанием углерода 0,50 % и температурой 1873 К при расходе железной руды 1 кг/с. Выход газа составил 1,06 кг/с, его состав приведен в таблице 5.33.

Таблица 5.33 – Состав технологического газа

| Состав, %: | CO | CO_2 | H_2 | H_2O | N_2 | CH_4 | Выход, кг/с (m^3/c) |
|------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------------------------|
| по массе | 92,83 | 3,21 | 2,14 | 1,74 | 0,02 | 0,00 | 1,06 |
| по объему | 72,78 | 1,60 | 23,49 | 2,13 | 0,01 | 0,00 | 1,41 |

Этот газ в виде газошлаковой эмульсии по каналу 11 поступает в шлакоприемник 12, куда навстречу шлаковому потоку через фурму 16 вдувается пар. За счет тепла шлака пар нагревается с 423 до 973 К и через решетку 15 вместе с технологическим газом, отсепарированным от шлака и имеющим температуру 1773 К, непрерывно поступает в слой угля или кокса в камере 14. В этом слое в условиях избытка углерода протекают следующие реакции

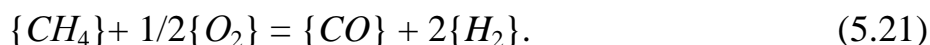


В таблице 5.34 приведены варианты расчета коррекции состава газа за счет его взаимодействия с углем и паром.

Таблица 5.34 – Варианты расчета коррекции состава технологического газа

| Вариант | Управляющие воздействия | | Т, К | Масса газа, кг/с | Объемный состав газа, % | | | | | $CO:H_2$ |
|---------|-------------------------|-----------|------|------------------|-------------------------|-------|--------|-------|--------|----------|
| | Уголь, кг/с | Пар, кг/с | | | CH_4 | CO | CO_2 | H_2 | H_2O | |
| 1 | 0,20 | 0,300 | 1100 | 1,53 | 0,42 | 60,47 | 3,18 | 34,11 | 1,82 | 1,77:1 |
| 2 | 0,25 | 0,375 | 1065 | 1,65 | 0,62 | 56,16 | 5,08 | 35,27 | 2,87 | 1,59:1 |
| 3 | 0,30 | 0,450 | 1042 | 1,73 | 0,81 | 52,32 | 6,79 | 36,21 | 3,87 | 1,44:1 |

Управление процессом осуществляется изменением количества угля и подаваемого пара. Как видно из таблицы 5.34, в третьем варианте управления удалось повысить содержание водорода с 23,49 до 36,21 % и снизить содержание CO с 72,78 до 52,32 %. Однако коррекция состава газа за счет угля и пара не является эффективной, поскольку, из-за снижения температуры в камере 14 повышается содержание CO_2 и H_2O . Поэтому дальнейшая коррекция осуществлялась за счет конверсии метана, подаваемого в камеру 14 через фурму 17, путем взаимодействия с кислородом, подаваемым через фурму 18, по реакции



Результаты расчетов в случае применения природного газа представлены в таблице 5.35, из которой следует, что в газовой фазе растет содержание H_2 , и одновременно повышается температура газовой смеси.

Таблица 5.35 – Результаты расчетов состава газа с применением природного газа

| Вариант | Управляющие воздействия, кг/с | | | | T, K | Масса газа, кг/с | Объемный состав газа, % | | | | | $CO:H_2$ |
|---------|-------------------------------|------|---------|----------|--------|------------------|-------------------------|-------|--------|-------|--------|----------|
| | Уголь | Пар | Пр. газ | Кислород | | | CH_4 | CO | CO_2 | H_2 | H_2O | |
| 1 | 0,3 | 0,45 | 0,20 | 0,20 | 1051 | 2,12 | 1,09 | 46,88 | 4,56 | 43,83 | 3,64 | 1,07:1 |
| 2 | 0,3 | 0,45 | 0,25 | 0,25 | 1053 | 2,22 | 1,13 | 45,95 | 4,22 | 45,13 | 3,57 | 1:1 |
| 3 | 0,3 | 0,45 | 0,45 | 0,25 | 1056 | 2,22 | 2,37 | 34,13 | 5,82 | 51,4 | 6,26 | 2:3 |

Как видно из таблицы, во втором варианте получено объемное соотношение $CO : H_2$ 1:1, что уже является приемлемым результатом для превращения этого газа в моторное топливо. Однако, для оптимального использования синтез-газа необходимо повысить это соотношение в сторону увеличения объемного содержания водорода до 2:3.

Это можно сделать путем повышения расхода природного газа без увеличения расхода кислорода. При этом будет происходить температурный реформинг метана в соответствии с реакцией



В третьем варианте при расходе природного газа 0,45 кг/с получено соотношение $CO : H_2$, равное 2 : 3.

Таким образом, на основе методов термодинамического моделирования в сочетании с вариативными расчетами в инструментальной системе «Инжиниринг-металлургия» показана принципиальная возможность реализации данного варианта технологии в агрегате струйно-эмульсионного типа. В результате осуществления процесса получается удвоенное количество синтез-газа (2,20 кг/с вместо 1,06 кг/с) по сравнению с полученным технологическим. Его калорийность возрастает с 12089 до 16525 кДж/кг. При этом расход природного газа составляет 20,7 % от полученного количества синтез-газа. Для получения технологического газа требуется в два раза меньше газообразного кислорода, чем при обычной газификации, так как половина кислорода высвобождается из оксидов металлов.

Совмещение прямого восстановления металлов из оксидов с газификацией угля с учетом предложенного способа и конструкции агрегата позволяет создать энергометаллургический агрегат, в котором отходящий газ представляет собой высококалорийный продукт для последующего использования либо в качестве энергетического топлива, либо для последующей переработки в моторное топливо. При этом возможно почти полное использование химической и физической энергии попутного технологического газа, путем создания на основе камеры 14 химического утилизатора энергии.

5.6 Отладка технологий на опытной установке и проверка адекватности моделей

5.6.1 Реализация экспериментов на опытной установке

Результаты математического моделирования и оптимизации вариантов непрерывного получения металла в агрегате типа СЭР использовались при проведении экспериментов на опытной установке, созданной в ККЦ-2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК» [324 – 331]. Внешний вид установки представлен на рисунках 5.13, 5.14. Схема установки приведена на рисунке 5.15. Основным ее технологическим оборудованием являются технологический агрегат, система подачи шихты, система подачи технологических газов, система управления и система автоматизированного эксперимента. Вспомогательные системы состоят из системы охлаждения корпуса агрегата и отвода продуктов.

Технологический агрегат включает реакционную камеру диаметром 1,8 м, соединительный канал длиной 2,7 м и рабочим диаметром 0,23 м, рафинирующий отстойник, выполненный на основе 73-тонного литейного ковша диаметром 2,3 м и высотой 7,5 м.

Система шихтоподачи, состоящая из расходных бункеров, дозаторов, течки, смесителя, емкости для отработанного масла, насосов, приемного бункера и системы трубопроводов, предназначена для подачи пластифицированной шихты в реакционную камеру.



Рисунок 5.13 – Общий вид опытной установки СЭР на переднем плане заливочного пролета конвертерного цеха № 2 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»



Рисунок 5.14 – Общий вид агрегата после очередной реконструкции

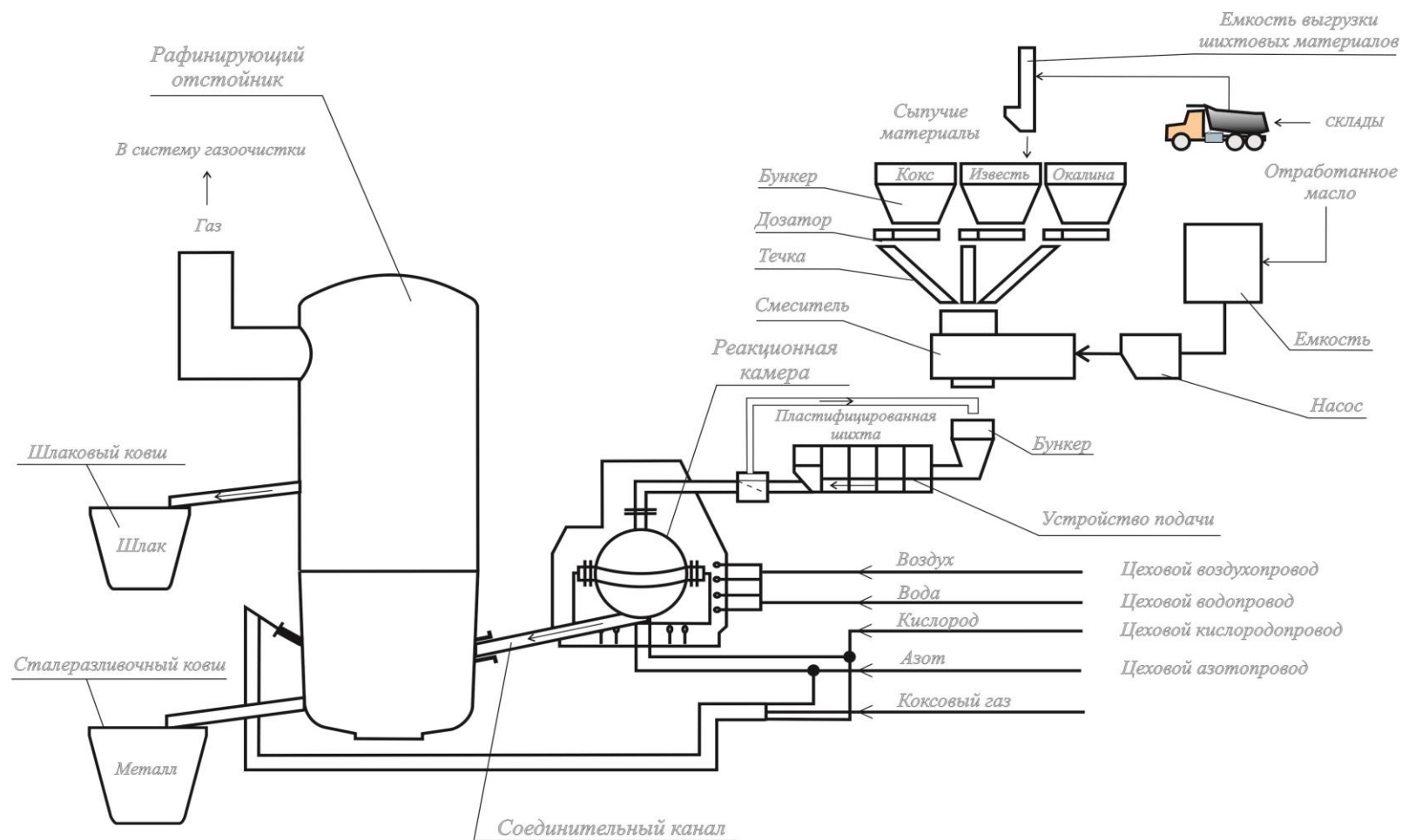


Рисунок 5.15 – Технологическая схема опытной установки

Шихтовые материалы поступают в расходные бункера, емкость каждого из которых составляет $2,3 \text{ м}^3$, затем дозируются и подаются в смеситель шихты порционными дозаторами. В смесителе шихта смешивается и пластифицируется отработанным маслом, после чего поступает в промбункер насоса, который подает ее в реактор с производительностью от 1,5 до 3 л/с.

Система подачи газов обеспечивает контроль давления и расхода, регулирование и подачу в агрегат кислорода и азота. Кислород подается в реакционную камеру через две встречные фурмы, а в рафинирующий отстойник – через фурму для дожигания газов в объеме шлаковой пены [2].

Система охлаждения реактора состоит из воздушных и водяных трубопроводов, форсунок и соединительного канала.

Система отображения информации приведена на рисунке 5.16.



Рисунок 5.16 – Система отображения информации

На созданной в ККЦ-2 ОАО «ЗСМК» опытной установке был проведен ряд экспериментов. Первый автоматизированный эксперимент, направленный на получение стали из чугуна с использованием газообразного кислорода, состоялся только с первым реактором без рафинирующего отстойника.

Этот эксперимент подтвердил правильность основных концептуальных представлений о возможности запираания первого реактора и создания в нем давления за счет критической скорости истечения двухфазного потока.

После присоединения к первому реактору рафинирующего отстойника были проведены еще два эксперимента с подачей двухфазной струи из первого реактора во второй. Вид газшлакометаллической струи представлен на фотографии (рисунок 5.17).



Рисунок 5.17 – Газошлакометаллическая струя, исходящая из первого реактора

В последнем эксперименте за 90 секунд была израсходована вся приготовленная шихта, получено 1500 кг металла с содержанием углерода 1,07 % и 750 кг шлака, то есть была подтверждена возможная производительность 60 т/ч. После доработки конструкции установки были проведены еще два аналогичных экспе-

римента с подмешиванием пластифицированной окалины в струю жидкого чугуна. В эксперименте № 4 за 45 секунд было получено 1030 кг металла с содержанием углерода 3,54 %, что было связано с большим расходом чугуна и относительно небольшим ($1,22 \text{ м}^3/\text{с}$ или $4400 \text{ м}^3/\text{ч}$) расходом кислорода.

В следующем 5-м эксперименте расход кислорода был повышен до $5700 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($1,58 \text{ м}^3/\text{с}$) и в результате был получен низкоуглеродистый металл: $0,03 \div 0,09 \% \text{ C}$. За 3,5 минуты было получено 2060 кг металла. Затем были сделаны попытки прямого восстановления марганца из пылевидного концентрата путем его добавления к струе чугуна в первом реакторе [2]. Такая попытка была предпринята в эксперименте № 6. Пластифицированная шихта, состоящая из пылевидного Казахстанского марганцевого концентрата (29 % Mn) и отработанного масла, подавалась с расходом 6 кг/с, расход чугуна составил 13 кг/с, кислорода – $4600 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $1,28 \text{ м}^3/\text{с}$. За 5 минут было получено 3050 кг металла и 1500 кг шлака. Состав металла по содержанию марганца по ходу выпуска оказался неравномерным, максимальное его содержание составило от 18 до 23 %. Содержание углерода находилось в пределах от 2 до 3 %. Внешний вид образцов металла и шлака приведен на рисунке 5.18.



Рисунок 5.18 – Образцы металла и шлака, полученные на опытной установке

Таким образом, была показана возможность получения металла, природно-легируемого марганцем [2, 299].

Последующие эксперименты после конструктивных изменений в системе подачи шихты в первый реактор проводились без использования чугуна. 7-й и 8-й эксперименты подтвердили принципиальную возможность реализации такого варианта технологии. В восьмом эксперименте секундный расход пластифицированной шихты составил от 5,5 до 6,0 кг, в том числе: марганцевый концентрат – 3,5 кг, коксик – 0,2 кг, отработанное масло – 1,4 кг, алюминиевая дробь – 0,35 кг, пылевидные отходы производства ферросилиция – 0,55 кг.

Расчетный по модели расход кислорода составил от 3000 до 3500 м³/ч (от 1,4 до 1,6 кг/с). В результате эксперимента был получен металл с содержанием марганца 25,9 % и кремния 33,5 %, т.е. нестандартный силикомарганец. Таким образом, в этом эксперименте впервые была показана возможность прямого восстановления пылевидного марганцевого концентрата без использования жидкого чугуна. Всего было проведено 6 экспериментов по освоению технологии прямого восстановления пылевидных материалов, в качестве которых использовались: марганцевый концентрат, марганцевый концентрат – окалина, окалина.

В эксперименте № 9 из-за большого расхода кислорода от 3000 до 3500 м³/ч металл получить не удалось. В успешно проведенном эксперименте № 10 с той же шихтой за 5 минут было получено 400 кг металла (1,39 % C; 0,90 % Mn; 0,20 % Si) и 840 кг шлака. Эксперимент № 11 также оказался успешным.

В эксперименте № 12 была предпринята попытка прямого восстановления только одной прокатной окалины. Путем модельных расчетов с использованием инструментальной системы были получены рациональный состав шихты и дутьевой режим. Пластифицированная шихта с расходом 6,2 кг/с состояла из окалины (4 кг/с), отработанного масла (1,2 кг/с), коксика (0,2 кг/с), ферросилиция (0,3 кг/с), алюминия (0,1 кг/с) и извести (0,4 кг/с). В результате был получен металл с содержанием углерода 0,55 % и низким содержанием фосфора (0,009 %) и серы (0,010 %).

Задачей эксперимента № 13 было повторение предыдущего эксперимента для воспроизводимости опытов. В результате был получен металл следующего состава: 0,56 % *C*; 3,53 % *Mn*; 7,5 % *Si*, 0,07 % *P*; 0,023 % *S*.

Следующий эксперимент №14 был проведен после изменений в конструкции агрегата, которые заключались в том, что соединительный канал между первым и вторым реактором был наклонен на 20 градусов по отношению к горизонту, чтобы вылетающая из первого реактора высокоскоростная двухфазная струя попадала на зеркало металла и врезалась в относительно плотный слой шлака, прилегающий к металлу, что позволило гасить кинетическую энергию двухфазного потока.

В следующей серии экспериментов 15 – 22 основное внимание было уделено отработке технологии прямого восстановления смеси шлама и окалины. При этом в качестве главной задачи был поставлен расчетный и экспериментальный выбор оптимальных соотношений рудной части шихты и восстановителей. Эти эксперименты позволили получить определенный опыт управления процессом и подтвердить его реальность. Оказалось, что при подаче пластифицированной шихты наиболее рациональным соотношением для рудной части является 50% окалины и 50% конвертерного шлама. В дальнейших экспериментах чаще всего использовалось именно такое соотношение.

В эксперименте № 23 были целенаправленно реализованы режимы с холодным первым реактором. Этот режим удалось создать, и в ряде последующих экспериментов он был повторен.

Серия успешных экспериментов 27 – 32 подтвердила реализуемость технологии прямого восстановления окалины и шлама.

Перед экспериментом № 29 в кладку второго реактора был встроен экспериментальный охлажденный змеевик для целей исследования и проектирования гарнисажного охлаждения. Как показали испытания этого элемента, на нем образуется высокопористый шлаковый гарнисаж толщиной порядка 10 мм, который может обеспечивать перепад температур порядка $50 \div 100^{\circ}\text{C}$ на 1 мм. Эти ре-

зультаты были использованы в дальнейшем при создании математической модели и автоматизированной системы формирования и поддержания гарнисажа.

Также были проведены эксперименты по переработке титано-магнетитовых концентратов.

В целом на опытной установке было проведено 40 экспериментов, каждый из которых являлся ступенью по совершенствованию конструкции агрегата и технологии процесса. Основные результаты проведения экспериментов на УНПС приведены в таблицах 5.36, 5.37.

Результатами экспериментов на опытной установке подтверждены преимущества процесса и агрегата струйно-эмульсионного типа: высокие скорости тепломассообменных процессов (от 100 до 200 раз выше, чем в конвертере); малые размеры и материалоемкость агрегатов (от 10 до 20 раз меньше, чем в традиционной металлургии); низкие сквозные энергозатраты (от 15 до 18 ГДж/т); высокая экологичность и безотходность технологий; управляемость, универсальность и мобильность, возможность реализации различных вариантов технологий [2].

5.6.2 Проверка адекватности моделей

Одной из важных задач реализации экспериментов является проверка адекватности моделей. Управляющие воздействия для каждого эксперимента рассчитывались с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-металлургия». В таблице 5.38 и на рисунке 5.19 представлен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных для наиболее показательных экспериментов [340].

Относительная ошибка рассчитывалась как отношение среднеквадратичного отклонения фактического содержания углерода и марганца в металле и FeO в шлаке и рассчитанного по модели к среднему значению содержания углерода, марганца и FeO .

Таблица 5.36 – Результаты проведения экспериментов № 1 – 32 на УНПС

| технология | Расход материалов | | | Давление в реакторе атм | продолжительность с:мин | Получено, кг | |
|--|-------------------|---------------------------------|---|-------------------------|-------------------------------|--------------|------|
| | Чугун кг/с | Шихта кг/с л/с (количество) | Кислород (м³/ч м³/с) | | | металл | шлак |
| чугун кислород | 20 | ----- | 1300 0.36 | | | Σ 730 | |
| чугун окалина кислород | 14 | 4.0 2.9 | 6400 1.78 | 2.2 | 60:1 | | |
| чугун окалина кислород | 20 | 4.0 3.6 | 4600 1.28 | 1.4 | 90:1.5 | 1500 | 750 |
| чугун окалина кислород | | | 4400 1.22 | 1.2 | 45:0.75 | 1030 | 520 |
| чугун окалина кислород | 20 | 1.9 | 5700 1.58 | 2.1 | 210:3.5 | 2060 | 1230 |
| чугун Мп концентрат кислород | | | 4.600 1.28 | 1.6 | 300:5 | 3050 | 1500 |
| Мп концентрат кислород | | 6.5 | 3800 1.06 | 1.8 | 150:2.5 | | |
| Мп концентрат (алюмотермия) кислород | | 5.06 | 2400 0.67 | 1.6 | 540:9 (5 4) | 105 | 380 |
| смесь (Мп и окалина) кислород | | 4.9 | 3300 0.92 | 0.9 | 450:7.5 | | |
| Смесь (Мп и окалина) кислород | | 5.9 (1760) | 3300 0.92 | 1.8 | 300:5 | 400 | 840 |
| Мп концентрат кислород | | 3.4 (2000) | 2800 0.78 | 2.0 | 630:10.5 (7 3.5) | | |
| окалина кислород | | 4.5 (1300) | 3500 0.97 | 1.0 | 300:5 (2.5 1.5 1.0) | 110 | 565 |
| Мп шихта | | 4.8 (1820 450) | 3200 0.89 | | 470:7.8 (1.3 1.5 5.0) | 200 | 620 |
| 1)окалина кислород 2)Мп концентрат кислород | | 1) 3,47 (625) 2) 3,92 (2000) | 3400 0.94 | | 690:11.5 | | 600 |
| окалина кислород торкретирование | | 625 | 2700 0.75 | | 600:10 | | 50 |
| окалина кислород | | 5,45 (2125) | 2600 0.72 1000 0.28 | | 390:6.5 | 50 | 450 |
| окалина кислород | | 3,8 (2750) | 2750 0.76 450 0,125 | | 720:12 | | 1500 |
| окалина кислород | | 6,06 (4000) | 2700 0.75 2600 0.72 2700 0.75 | | 150:2.5 150:2.5 360:6.0 | 20 | 100 |

Продолжение таблицы 5.36

| | | | | | | | |
|--|--|--------------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------|-----|------|
| окалина Mn концентрат кислород | | 1) 5,1 (125) 2) 5,2 (3400) | 2700 0.75 2500 0.69 нет | | 810:13,5 660:11 | | 200 |
| окалина кислород | | 5.4 2250 3.5 625 | 2800 0.78 2800 0.78 нер | 2 | 420:7.0 180:3.0 | 100 | 400 |
| окалина кислород | | 6,70 (4000) 7,20 (2375) | 2700 0.75 2800 0.72 нет | 2 | 600:10 300:5.0 | | 1000 |
| окалина шлам кислород | | 6.70 (2100) 3.40 (1260) | 2700 0.75 2300 0.64 | 2 | 270:4.5 480:7.8 | | 2400 |
| окалина шлам кислород | | 4.90 (2940) 5,60 (3800) | 2900 0.83 3250 0.81 | 2 | 600:10 660:11 | | 4000 |
| окалина шлам кислород | | 4,8 (2310) | 3400 (900) | | 480:8 | 183 | 1000 |
| окалина шлам Mn-концентрат кислород | | 5,2 (4330) | 3250 (700) | | 840:14 | | |
| окалина шлам окалина шлам+Mn | | 7.95 3.18 | 2800 | | 240:4 | 180 | 1450 |
| окалина шлам | | 3.14/1.34 (345) | 3000 (580) | | 110:1.83 | | |
| окалина шлам | | 3.5/1.5 (1516) | 4500 (570) | | 432:7.2 | 100 | 1100 |
| окалина шлам | | 3.4/1.4 (2767) | 4000 (480) | | 822:13.7? | 300 | 1500 |
| окалина шлам | | 5.9/2.5 (2535) | 4500 (650) | | 480:8 | 30 | ~800 |
| окалина шлам | | 5.2/2.2 (2856) 2385 | 3700 (680) | | 450:7.5 | 320 | 1400 |
| окалина шлам | | 5.95/2.38 (2500) | 3900 (570) | | 420:7 | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Результаты расчетов показали, что относительные ошибки по содержанию углерода, марганца в металле и FeO в шлаке равны 15,5, 21,1 и 18,4 %, что соответствует отклонению от реальных значений по концентрации углерода 0,13 %, марганца – 0,14 %, FeO – 3,44 %, что можно считать достаточно приемлемых в условиях отладки вариантов технологий при наличии большого количества помех, технических и технологических ограничений.

Таблица 5.37 – Результаты проведения экспериментов № 16 – 36 на УНПС

| Вид материала | Сотноше материалов на 6 кг шихты | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | №16 | №17 | №18 | №19 | №20 | №21 | №22 | №23 | №24 | №26 | №27 | №28 | №29 | №30 | №31 | №32 | №33 | №34 | №35 | №36 |
| Окалина | 3.80 | 3.76 | 3.80 | 3.10 | 3.80 | 3.89 | 1.87 | 2.64 | 1.77 | 1.92 | 1.71 | 1.62 | 1.83 | 1.92 | 1.88 | 1.82 | 0.68 | 0.75 | 0.71 | 1.85 |
| Шлам | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.86 | 1.10 | 1.76 | 1.94 | 1.71 | 1.62 | 1.84 | 1.92 | 1.88 | 2.01 | 0.68 | 0.75 | 0.71 | 1.85 |
| Кокс | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.40 | 0.45 | 0.50 | 0.51 | 0.52 | 0.81 | 0.52 | 0.43 | 0.52 | 0.48 | 0.48 | 0.47 | 0.47 | 0.72 | 0.76 | 0.79 | 0.58 |
| Известь | 0.48 | 0.47 | 0.43 | 0.39 | 0.48 | 0.40 | 0.36 | 0.39 | 0.34 | 0.40 | 0.43 | 0.41 | 0.47 | 0.48 | 0.47 | 0.45 | 0.27 | 0.28 | 0.28 | 0.46 |
| Отработка | 0.91 | 0.97 | 0.91 | 1.04 | 0.91 | 0.89 | 1.15 | 1.06 | 1.08 | 0.94 | 1.46 | 1.59 | 1.11 | 0.87 | 1.02 | 0.94 | 0.95 | 0.99 | 0.97 | 0.97 |
| Ферросилиций | 0.28 | 0.27 | 0.27 | 0.28 | 0.28 | 0.25 | 0.19 | 0.23 | 0.18 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.24 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.21 |
| Алюминий | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.07 |
| Mn концентрат | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.67 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ti концентрат | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.26 | 2.29 | 2.36 | 0.00 |
| Расход, кг/с | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 5.95 | 6.00 | 6.00 | 5.74 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Шлам+окалина | 3.80 | 3.76 | 3.80 | 3.10 | 3.80 | 3.89 | 3.73 | 3.74 | 3.53 | 3.86 | 3.43 | 3.25 | 3.67 | 3.83 | 3.75 | 3.84 | 1.35 | 1.49 | 1.42 | 3.70 |
| Кокс+отработка | 1.36 | 1.42 | 1.36 | 1.44 | 1.36 | 1.39 | 1.66 | 1.58 | 1.89 | 1.46 | 1.89 | 2.11 | 1.59 | 1.35 | 1.49 | 1.42 | 1.67 | 1.75 | 1.76 | 1.55 |

| Параметры | Расход материалов во время эксперимента | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | №16 | №17 | №18 | №19 | №20 | №21 | №22 | №23 | №24 | №26 | №27 | №28 | №29 | №30 | №31 | №32 | №33 | №34 | №35 | №36 |
| Время эксперимента, с | 390 | 720 | 660 | 1470 | 600 | 900 | 750 | 1260 | 480 | 240 | 110 | 432 | 822 | 480 | 450 | 420 | 330 | 600 | 300 | 450 |
| Общий расход, кг | 2125 | 2875 | 4000 | 7525 | 2875 | 6375 | 3360 | 6740 | 2310 | 1910 | 345 | 1516 | 2767 | 2855 | 2386 | 2500 | 2286 | 2530 | 2173 | 2836 |
| Расход, кг/с | 5.45 | 4.00 | 6.06 | 5.12 | 4.79 | 7.08 | 4.48 | 5.35 | 4.81 | 7.96 | 3.14 | 3.51 | 3.37 | 5.95 | 5.30 | 5.95 | 6.93 | 4.22 | 7.24 | 6.30 |
| Материалы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Окалина | 3.45 | 2.39 | 3.84 | 2.65 | 3.03 | 4.59 | 1.40 | 2.35 | 1.42 | 2.54 | 0.90 | 0.95 | 1.03 | 1.90 | 1.66 | 1.81 | 0.82 | 0.78 | 0.85 | 1.94 |
| Шлам | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.39 | 0.98 | 1.41 | 2.57 | 0.90 | 0.95 | 1.03 | 1.90 | 1.66 | 2.00 | 0.82 | 0.78 | 0.85 | 1.94 |
| Кокс | 0.41 | 0.28 | 0.45 | 0.34 | 0.36 | 0.60 | 0.38 | 0.46 | 0.65 | 0.69 | 0.22 | 0.30 | 0.27 | 0.48 | 0.42 | 0.47 | 0.87 | 0.80 | 0.96 | 0.61 |
| Известь | 0.43 | 0.30 | 0.48 | 0.33 | 0.38 | 0.47 | 0.27 | 0.34 | 0.28 | 0.53 | 0.22 | 0.24 | 0.26 | 0.48 | 0.42 | 0.44 | 0.33 | 0.30 | 0.34 | 0.49 |
| Отработка | 0.83 | 0.62 | 0.92 | 0.89 | 0.73 | 1.05 | 0.86 | 0.94 | 0.87 | 1.24 | 0.76 | 0.93 | 0.62 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 1.15 | 1.04 | 1.17 | 1.02 |
| Ферросилиций | 0.25 | 0.17 | 0.28 | 0.24 | 0.22 | 0.29 | 0.14 | 0.20 | 0.14 | 0.28 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.22 | 0.19 | 0.24 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.22 |
| Алюминий | 0.08 | 0.05 | 0.09 | 0.10 | 0.07 | 0.09 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.09 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.07 |
| Mn концентрат | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.57 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ti концентрат | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.73 | 2.40 | 2.85 | 0.00 |
| Расход шихты (б/отр.), кг/с | 4.62 | 3.20 | 5.14 | 4.23 | 4.07 | 6.03 | 3.62 | 4.41 | 3.95 | 6.71 | 2.37 | 2.58 | 2.75 | 5.04 | 4.40 | 5.01 | 5.78 | 5.26 | 6.07 | 5.28 |
| Кислород | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O ₂ в реактор, м ³ /с | 0.72 | 0.76 | 0.75 | 0.72 | 0.78 | 0.74 | 0.68 | 0.82 | 0.94 | 0.78 | 0.83 | 1.25 | 1.11 | 1.25 | 1.03 | 1.08 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.11 |
| O ₂ в ковш, м ³ /с | 0.28 | 0.125 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.19 | 0.17 | 0.25 | 0.20 | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.18 | 0.19 | 0.16 | 0.17 | 0.19 | 0.15 | 0.15 |
| Общий расход O ₂ , м ³ /с | 1.00 | 0.89 | 0.95 | 0.92 | 0.98 | 0.94 | 0.87 | 0.99 | 1.19 | 0.98 | 0.99 | 1.41 | 1.24 | 1.43 | 1.22 | 1.24 | 1.22 | 1.25 | 1.21 | 1.26 |
| Соотношение парам. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Шлам+окалина | 3.45 | 2.39 | 3.84 | 2.65 | 3.03 | 4.59 | 2.79 | 3.33 | 2.83 | 5.11 | 1.79 | 1.90 | 2.06 | 3.80 | 3.32 | 3.81 | 1.64 | 1.57 | 1.71 | 3.89 |
| Кокс+отработка | 1.24 | 0.90 | 1.38 | 1.23 | 1.09 | 1.64 | 1.24 | 1.41 | 1.52 | 1.93 | 0.99 | 1.23 | 0.89 | 1.34 | 1.32 | 1.40 | 2.02 | 1.84 | 2.13 | 1.63 |
| Материалы/(кокс+отр.) | 2.79 | 2.66 | 2.79 | 2.15 | 2.79 | 2.79 | 2.25 | 2.37 | 1.86 | 2.64 | 1.82 | 1.54 | 2.31 | 2.84 | 2.52 | 2.71 | 0.81 | 0.85 | 0.80 | 2.38 |
| O ₂ /(шлам+окалина) | 0.29 | 0.37 | 0.25 | 0.35 | 0.32 | 0.20 | 0.31 | 0.30 | 0.42 | 0.19 | 0.55 | 0.74 | 0.60 | 0.38 | 0.37 | 0.33 | 0.75 | 0.80 | 0.71 | 0.33 |
| O ₂ /(кокс+отработка) | 0.81 | 0.99 | 0.69 | 0.75 | 0.90 | 0.57 | 0.71 | 0.70 | 0.79 | 0.51 | 1.01 | 1.14 | 1.40 | 1.07 | 0.92 | 0.88 | 0.61 | 0.68 | 0.57 | 0.77 |
| Результаты экспер. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Металл, кг | 50 | | 20 | | 100 | | | | 183 | 180 | Пробы не брали | 100 | 300 | 30 | 320 | 100 | 220 | 400 | 270 | |
| Шлак, кг | 450 | 1500 | 100 | 200 | 400 | 1000 | 2400 | 4000 | 1000 | 1450 | | 1100 | 1500 | 800 | 1400 | 1500 | 2060 | 2000 | 1650 | |
| [C], % | 0.218 | | 0.69 | | 0.44 | | | | 1.57 | <0.01 | | 0.04 | 1.72 | 0.03 | 0.06 | 0.62 | 1.42 | 0.79 | 1.51 | |
| Металл+шлак/шлам+ок. | 0.37 | 0.87 | 0.05 | 0.05 | 0.27 | 0.24 | 1.15 | 0.95 | 0.87 | 1.33 | | 1.46 | 1.06 | 0.46 | 1.15 | 1.00 | 4.22 | 2.56 | 3.74 | 0.00 |
| FeO | 17.90 | 30.15 | 28.35 | 8.05 | 37.84 | 36.31 | 43.03 | 35.53 | 9.46 | 37.60 | | 25.00 | 6.56 | | 18.70 | 39.80 | | 15.47 | 41.5 | |
| Fe ₂ O ₃ | 9.15 | 5.86 | 18.45 | 32.71 | 8.36 | 9.87 | 8.95 | 12.65 | 9.76 | 8.90 | | | 2.83 | | 4.64 | | | 6.73 | 6.27 | |
| Fe _{0.6} | | | | | | | | | | | | 27.50 | | 35.90 | | | 42 | | 36.6 | |
| CaO | 4.40 | 5.26 | 9.95 | 10.73 | 6.74 | 3.72 | 9.98 | 7.75 | | 14.00 | | 20.00 | 11.20 | 18.00 | 12.30 | 23.80 | 9.9 | 4.8 | 3.7 | |
| SiO ₂ | 23.92 | 22.11 | 15.73 | 20.12 | 20.50 | 22.98 | 14.39 | 20.84 | | 23.40 | | 20.30 | 37.80 | 24.90 | 29.50 | 19.10 | 16.1 | 23.5 | 13.5 | |
| Al ₂ O ₃ | 20.40 | 14.10 | 11.74 | 9.94 | 12.03 | 16.78 | 8.37 | 17.17 | | 8.40 | | 11.56 | 28.00 | 17.90 | 21.90 | 13.40 | 18.6 | 27.6 | 21 | |
| MnO | 2.35 | 2.86 | 2.26 | 6.47 | 1.00 | 1.17 | 1.58 | 0.80 | | 1.70 | | 2.27 | 0.25 | 0.50 | 0.70 | 2.30 | 0.6 | 3.1 | | |
| TiO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | | | 10.2 | 14.8 | 11.2 | |
| время стационара | 6' | 12' | 6'30" | 13'30" | 6'30" | 9' | 6' | 11' | 5'30" | 3'15" | | 6'30" | 6' | 6' | 3' | 5' | 4' | 7' | 3'30" | 4' |
| Q _{O2} ¹ | 2500 | 2700 | 287 | 585 | 2800 | 2750 | 2400 | 3250 | 3800 | 3200 | | 4700 | 4500 | 4800 | 4000 | 4000 | 3800 | 4100 | 3500 | 3800 |
| ΣQ _{O2} ¹ | 250 | 540 | 2650 | 2600 | 303 | 413 | 240 | 296 | 336 | 173 | | 509 | 450 | 480 | 200 | 333 | 253 | 478 | 204 | 253 |
| Q _{O2} ² | 1000 | 400 | | | | | 900 | | 800 | 800 | | 560 | 550 | 680 | 670 | 600 | 550 | 750 | 650 | 450 |
| ΣQ _{O2} ² | 100 | 80 | | | | | 90 | | 73 | 43 | | 61 | 55 | 68 | 33.5 | 50 | 37 | 87.5 | 38 | 30 |
| Q _ш | 6.4 | 4 | 4.2 | 5.1 | 6.8 | 6.7 | 3.4 | 5.8 | 4.8 | 7.3 | | 3.3 | 4.7 | 5.8 | 5.3 | 5.1 | 6 | 3.6 | 7.2 | 6.2 |
| ΣQ _ш | 2300 | 2875 | 1625 | 4125 | 2250 | 3600 | 1217 | 3800 | 1600 | 1433 | | 1291 | 1699 | 2097 | 950 | 1533 | 1430 | 1495 | 1521 | 1478 |

Таблица 5.38 – Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных

| № эксп. | Техно- логия | Расход, кг/с (м ³ /с) | | | Данные | Состав металла, % | | | | | | Состав шлака, % | | | | | | | |
|------------|---------------------|----------------------------------|-------|--------|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------------------|
| | | Чугун | Шихта | Кисл-д | | C | Mn | Si | P | S | Al | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ |
| 3 | чугун+окалина | 20 | 4 | 1,78 | факт. | 1,03 | 0,03 | 0,03 | 0,13 | 0,045 | - | 28,0 | 5,4 | 6,7 | 15,0 | 11,9 | 21,0 | 10,0 | 1,7 |
| | | | | | расч. | 1,15 | 0,05 | 0,02 | 0,023 | 0,018 | - | 25,00 | 5,85 | 6,49 | 16,26 | 12,48 | 20,8 | 12,11 | 1,01 |
| 7 | Mn кон- центрат | - | 6,5 | 1,06 | факт. | 1,6 | 20,0 | 20,4 | - | - | 3,5 | 11,8 | 2,5 | 30,0 | - | 38,0 | - | - | - |
| | | | | | расч. | 1,43 | 21,13 | 22,2 | 0,021 | 0,02 | - | 11,85 | 2,91 | 31,43 | 22,45 | 30,19 | 1,13 | 0,02 | 0,01 |
| 8 | Mn кон- центрат | - | 5,06 | 0,67 | факт. | 0,11 | 25,9 | 33,5 | - | - | 0,94 | 2,6 | - | 42,0 | - | 27,5 | 13,0 | - | - |
| | | | | | расч. | 0,51 | 29,1 | 34,5 | 0,018 | 0,019 | - | 1,19 | - | 38,92 | 24,21 | 23,71 | 11,95 | 0,01 | 0,01 |
| 10 | Mn конц. окалина | - | 5,9 | 0,92 | факт. | 0,3 | 9,0 | 6,5 | - | - | 8,0 | 4,5 | 1,51 | 24,5 | 4,3 | 25,0 | 12,2 | - | - |
| | | | | | расч. | 0,55 | 11,44 | 7,98 | 0,019 | 0,021 | - | 3,98 | 1,18 | 25,43 | 31,55 | 24,78 | 12,93 | 0,09 | 0,06 |
| 11 | Mn кон- центрат | - | 3,4 | 0,78 | факт. | 2,57 | 9,6 | 5,8 | - | - | 2,7 | 12,0 | - | 27,0 | 3,8 | 18,8 | 12,0 | 22,2 | - |
| | | | | | расч. | 2,21 | 10,11 | 6,19 | 0,023 | 0,021 | - | 12,8 | - | 23,65 | 13,9 | 17,6 | 13,15 | 18,89 | 0,01 |
| 12 | окалина | - | 4,5 | 0,97 | факт. | 0,55 | 0,03 | 0,01 | 0,013 | 0,01 | - | 38,0 | - | 9,0 | 5,4 | 25,8 | 10,3 | 9,6 | 0,03 |
| | | | | | расч. | 1,00 | 0,1 | 0,06 | 0,015 | 0,013 | - | 31,0 | - | 8,41 | 16,19 | 24,64 | 9,29 | 10,33 | 0,14 |
| 13 | Mn шихта | - | 4,5 | 0,89 | факт. | 0,56 | 3,53 | 7,5 | 0,070 | 0,023 | - | 6,76 | 3,63 | 11,25 | 7,8 | 25,5 | 28,76 | 11,33 | 1,12 |
| | | | | | расч. | 0,40 | 4,19 | 8,3 | 0,029 | 0,021 | - | 5,34 | 4,17 | 12,03 | 14,14 | 24,29 | 26,98 | 12,01 | 1,04 |
| 16 | окалина | - | 5,45 | 0,72 | факт. | 0,22 | 6,91 | 15,37 | 0,085 | - | - | 17,9 | 9,15 | 2,35 | 4,4 | 23,92 | 20,4 | 19,63 | 1,92 |
| | | | | | расч. | 0,58 | 7,44 | 18,53 | 0,025 | 0,024 | - | 16,89 | 10,12 | 3,47 | 5,23 | 24,16 | 19,77 | 19,35 | 1,01 |
| 18 | окалина | - | 6,06 | 0,75 | факт. | 0,69 | 0,26 | 0,3 | 0,1 | - | - | 28,35 | 18,45 | 2,26 | 9,95 | 15,73 | 11,74 | 8,19 | 5,7 |
| | | | | | расч. | 1,03 | 0,31 | 0,34 | 0,026 | 0,022 | - | 27,13 | 17,24 | 2,15 | 10,01 | 16,26 | 12,14 | 9,04 | 6,03 |
| 20 | окалина | - | 5,4 | 0,78 | факт. | 0,44 | 0,02 | 0,06 | 0,03 | - | - | 37,84 | 8,36 | 1,00 | 6,74 | 20,5 | 12,03 | 9,45 | 4,67 |
| | | | | | расч. | 0,77 | 0,031 | 0,076 | 0,023 | 0,022 | - | 33,15 | 7,24 | 2,03 | 10,86 | 19,6 | 11,99 | 10,02 | 5,11 |
| 24 | окалина +шлам | - | 4,8 | 0,81 | факт. | 1,57 | 0,025 | 0,12 | - | - | 0,01 | 19,46 | 9,76 | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | расч. | 1,19 | 0,031 | 0,14 | 0,02 | 0,021 | - | 20,12 | 10,43 | 1,98 | 22,53 | 18,9 | 11,3 | 9,73 | 5,01 |

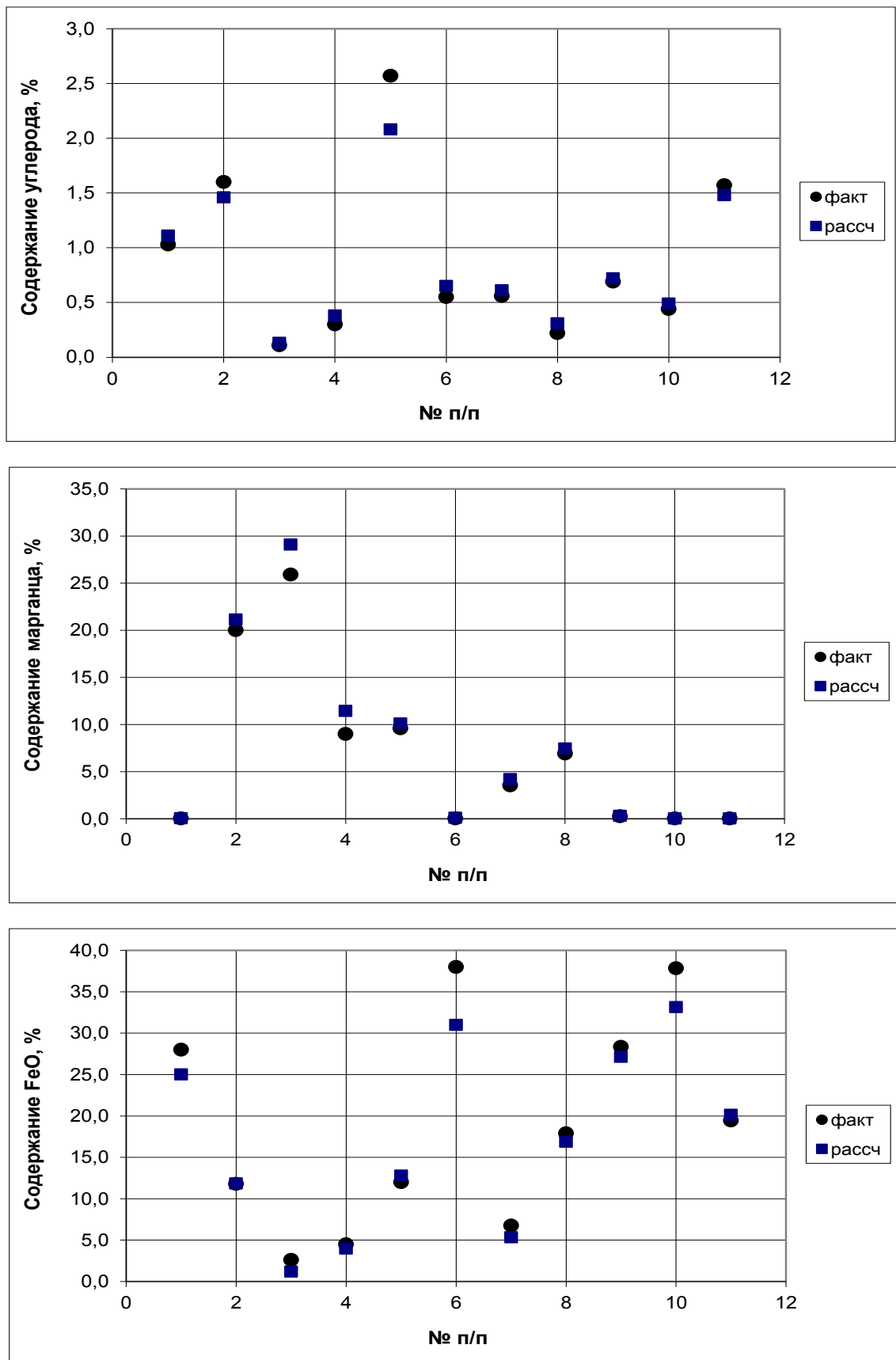


Рисунок 5.19 – Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. Определены оптимальные режимы двух вариантов технологий в агрегате струйно-эмульсионного типа: получения металла из жидкого чугуна и окалины и прямого получения металла из пылевидных железосодержащих материалов, которые легли в основу при проведении экспериментов на крупномасштабной опытной установке.

2. Разработана энергосберегающая технология прямого восстановления марганца из бедных пылевидных оксидных и карбонатных руд, особенностью которой является предварительное восстановление или обжиг руды в агрегате кипящего слоя за счет потока технологического газа, отходящего из агрегата СЭР. При этом решена оптимизационная задача согласования производительности основного и обжигового агрегатов при условии получения восстановительного газа определенного состава, позволившая почти в два раза снизить энергозатраты.

3. Показана принципиальная возможность реализации в агрегате типа СЭР технологии практически полного разделения железосодержащей и титансодержащей составляющих из титано-магнетитового концентрата. На модельной задаче показана возможность получения титанистого шлака с содержанием Ti_2O_5 46 % и более, при условии реализации гарнисажного охлаждения агрегата СЭР.

4. Разработана технология прямого восстановления металла с получением попутного высококалорийного синтез-газа, основным преимуществом которой является совмещение пароугольного газификатора с металлургическим агрегатом, что дает возможность превращения попутного технологического газа в кондиционный синтез-газ, пригодный для получения моторного топлива. Определены оптимальные расходы угля, водяного пара, кислорода и природного газа, обеспечивающие объемное соотношение CO к H_2 2:3.

5. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных на крупномасштабной опытной установке, и результатов моделирования технологий в агрегате типа СЭР, подтвердивший адекватность модели.

6 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

6.1 Электросталеплавильный процесс как объект моделирования

В инструментальной системе реализована модель электросталеплавильного процесса применительно к газокислородной технологии с использованием фурм-горелок [341, 342]. Применение кислорода позволяет значительно интенсифицировать процесс, так как в результате продувки происходит более быстрое окисление примесей, образование жидкого шлака, и соответственно, увеличение производительности печи. Кроме того, каждая фурма-горелка используется как дополнительный энергоноситель для нагрева шихты, что позволяет снизить электрические затраты. Каждая горелка может использовать и вводить все формы химической энергии, требуемые для дуговой сталеплавильной печи.

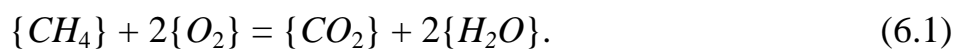
Горелки устанавливаются на боковых стенах печи по её периметру. В процессе работы используются различные виды пламени горелок [341, 342]:

- режим «Малое пламя» – режим, при котором горелки работают для поддержания пламени;
- режим «Горелка» – режим, при котором вся энергия горелок расходуется на нагрев металла;
- режим «Горелка + Продувка» – режим, при котором энергия горелок расходуется как на нагрев металла, так и на окисление;
- режим «Продувка» – режим, при котором энергия горелок расходуется на окисление металла.

Основное преимущество газокислородной технологии – использование различных видов пламени каждой горелки на различных этапах работы печи.

Технология выплавки стали в электропечи включает следующие стадии [341, 342]: завалка шихты, расплавление, подвалка и добавление жидкого чугуна, доплавление и выпуск металла. Для интенсификации процесса проплавления

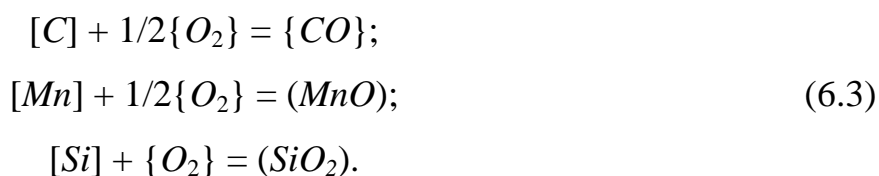
шихты после завалки газокислородные горелки применяют в режиме «Горелка». На этой стадии происходит интенсивный нагрев шихты за счет тепла, которое выделяется в результате полного сгорания природного газа:



При отработке определенного количества электроэнергии горелки переходят в режим «Горелка + Продувка». В этот момент происходит донагрев металла для расплавления и начинается стадия окисления. За счет избытка кислорода в системе начинается процесс окисления железа по реакции

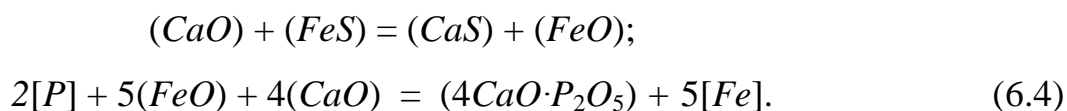


После расплавления шихты производится подвалка, которая осуществляется одновременно с заливкой жидкого чугуна. После заливки чугуна, которая происходит в течение $3 \div 10$ минут, как только зажигается дуга, горелки включаются в режим «Продувка». Если подвалка производилась без жидкого чугуна, при включении дуги горелки работают последовательно в режимах «Горелка», «Горелка + Продувка», «Продувка». В этот период, происходит интенсивное окисление компонентов металла по реакциям



Применение газообразного кислорода обеспечивает высокие скорости окисления примесей. Это объясняется тем, что кислород вводится непосредственно в металл, при этом металл дробится на капли, и увеличивается поверхность взаимодействия металла с кислородом. Другое преимущество использования газообразного кислорода связано с меньшими энергозатратами на его подготовку по сравнению с энергозатратами на подготовку руды. При окислении всех примесей металла и железа газообразным кислородом суммарный тепловой эффект процесса является положительным. Это обстоятельство обеспечивает быстрый нагрев ванны. В случае же использования агломерата окисление всех примесей протекает с затратами тепла.

В конце процесса расплавления производится обновление шлака, для чего осуществляется его спуск через порог рабочего окна. Одновременно добавляют присадки извести в количестве не менее 2000 т порциями 200 кг через сводовое окно. Для разжижения шлака присаживают плавиковый шпат. В этот период протекают реакции десульфурации и дефосфорации:



Количество и свойства шлака в печи должны обеспечивать работу с максимальным заглублением дуг в шлак, для чего в течение всего периода шлак поддерживается во вспененном состоянии. Для этого используется вдувание коксового порошка системой «Карб-Джет».

Вдувание коксового порошка оказывает большое влияние на расплавление и нагрев металла, вызывает вспенивание шлака, что приводит к экранированию дуг и интенсивному нагреву металла.

Вспенивание шлака происходит за счет интенсивного выделения CO , образующегося в результате окисления углерода:



Выделение большого количества CO вызывает интенсивное перемешивание металла и шлака. Это усиливает массоперенос между этими фазами, увеличивая, таким образом, скорость конвективной диффузии растворённых в них компонентов и соответственно скорость реакций, лимитируемых диффузионными процессами. Перемешивание интенсифицирует также конвективную теплопередачу в ванне и улучшает усвоение ею тепла. Всплывающие пузырьки CO абсорбируют из металла растворённые в нём водород и азот и уносят эти газы из стали. Вызываемое всплывающими пузырьками перемешивание способствует удалению из стали неметаллических включений. Вдувание коксового порошка начинается после отработки определенного количества электроэнергии и далее продолжается непрерывно до выпуска металла.

Моментом расплавления металла считается достижение температуры 1520 °С. Горелки переходят в режим малого пламени, после чего производятся

технологические операции по отбору пробы и замера температуры. Содержание углерода по расплавлению должно быть на 0,10 % выше верхнего предела содержания его в готовой стали.

После этого вновь включается дуга, горелки переходят в режим «Продувка» до выпуска металла.

Выпуск осуществляется с полной отсечкой печного шлака, при этом в начале выпуска в ковш присаживают твердую шлакообразующую смесь, состоящую из извести и плавикового шпата, для повышения степени десульфурации и необходимого рафинирования стали от неметаллических включений. Также при выпуске в ковш присаживают раскислители, легирующие и шлакообразующую смесь, состоящую из извести и плавикового шпата. Далее ковш с металлом направляют на обработку на установку ковш - печь.

На установке ковш-печь проводят усреднительную продувку и отбирают пробы металла и шлака. После получения анализов проводят окончательное легирование металла, по ходу обработки шлак периодически раскисляют присадками 75% ферросилиция и коксового порошка, при необходимости металл науглероживают вдуванием коксовой пыли [341, 342]. Продолжительность внепечной обработки составляет в среднем 40 мин [341, 342].

6.2 Разработка математической модели электросталеплавильного процесса

Математическая модель процесса разработана для процессов выплавки стали в печи и раскисления и легирования металла в ковше.

При разработке математической модели приняли, что с конденсированными входными потоками применительно к технологии выплавки стали в электропечи поступают следующие материалы: металлошихта (жидкий или чушковый чугун, металлический лом), известь, плавиковый шпат, искусственный графит, ферросплавы и легирующие [341, 342]. Газообразный входной поток состоит из кислорода и природного газа. Определяющие параметры входных потоков подробно рассмотрены в главе 2. Входные потоки включают следующие вещества: конден-

сированная фаза – $Fe, C, Mn, Si, S, P, Al, Ni, Mo, W, V, VC, VSi_2, V_5Si_3, Ti, Ba, Cr, B, Cu, FeO, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, SiO_2, MgO, MnO, P_2O_5, CaS, CaF_2, NiO, BaO, CrO, V_2O_5, Cr_2O_3, TiO_2, MoO_2, WO_2, CuO, B_2O_3$; газовая фаза – $H_2O, CO_2, O_2, CH_4, CO, N_2, H_2, SO_2$. Элементами, образующими эти вещества, являются: $Fe, C, O, Mn, Si, S, P, Al, Ca, Mg, H, F, Ni, Ti, V, Ba, Cr, Cr, N, B, Cu, Mo, W$.

В качестве параметров процесса приняты: $t_m, t_{шл}, t_z$ – температура фаз, °C; $Q_{ном}$ – тепловые потери в окружающую среду, МДж; $\eta_{кор}$ – доля потерь металла с корольками; $\eta_{шл}$ – доля шлака, попадающего в ковш при сливе металла; η_{CO} – степень окисления углерода до CO ; η_{FeO} – степень окисления железа до FeO ; η_O – степень усвоения кислорода; $L_{[E]}, L_{(E)}, L_{\{E\}}$ – коэффициенты распределения элементов по фазам. Коэффициенты распределения элементов по фазам определены на основании экспериментальных данных в заданных диапазонах изменения параметров входных-выходных потоков.

Масса конденсированного вещества, поступающего в электропечь с входными потоками, определяются по формуле

$$G_{/R/}^{ex(печь)} = \sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100}, \quad (6.6)$$

где K^f – количество конденсированных входных потоков;

G_k^f – масса k -го конденсированного входного потока, кг;

$/R_m/k$ – содержание вещества R_m в k -ом конденсированном входном потоке, %.

Соответственно масса газообразного вещества, поступающего в печь, будет равна

$$G_{\{R\}}^{ex(печь)} = \sum_{k=1}^{K^z} \frac{G_k^z \{R_m\}_k}{100}, \quad (6.7)$$

где K^z – количество газообразных входных потоков;

G_k^z – масса k -го газообразного входного потока, кг;

$\{R_m\}_k$ – содержание вещества R_m в k -ом газообразном входном потоке, %.

Количество элемента E_i , поступающего в печь с конденсированными и газообразными входными потоками, определяется следующим образом:

$$G_{[E_i]} = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} E_{jy_m} / k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}} + \sum_{k=1}^{K^z} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^z}} \frac{G_k^z \{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k}{100} \cdot \frac{x_m M_{E_i}}{M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}}, \quad (6.8)$$

где $/E_{ix_m} E_{jy_m} / k$, $\{E_{ix_m} E_{jy_m}\}_k$ – концентрация m -го вещества, содержащего элемент E_i в k -ом конденсированном либо газообразном входном потоке соответственно, %;

$N_k^{E_i^f}$, $N_k^{E_i^z}$ – количество веществ, содержащих элемент E_i в k -ом конденсированном и газообразном входном потоке;

x_m, y_m – стехиометрические коэффициенты соединений элемента E_i ;

M_{E_i} , $M_{E_{ix_m} E_{jy_m}}$ – молярные массы элемента E_i и его соединений, кг/моль.

Элементы, поступающие в печь с входными потоками, распределяются по фазам в соответствии с коэффициентами распределения L . Количество элемента E_i в металле определяется по формуле

$$G_{[E_i]} = G_{E_i}^{ex} L_{[E_i]}, \quad (6.9)$$

где $L_{[E_i]}$ – коэффициент распределения элемента E_i в металл.

Количество оксида элемента E_i в шлаке соответственно равно

$$G_{(E_{ix_n} O_{jy_n})} = G_{E_i}^{ex} L_{(E_i)} \frac{M_{E_{ix_n} O_{jy_n}}}{x_n M_{E_i}}, \quad (6.10)$$

где $L_{(E_i)}$ – коэффициент распределения элемента E_i в шлак;

M_{E_i} , $M_{E_{ix_n} O_{jy_n}}$ – молярные массы элемента E_i и его оксида, кг/моль;

x_n, y_n – стехиометрические коэффициенты.

Количество кислорода, которое остается в системе после окисления всех компонентов, определяется по формуле:

$$G_O = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^{E_i^f}} \frac{G_k^f / E_{ix_m} O_{y_m} / k}{100} \cdot \frac{y_m \cdot 0,016}{M_{E_{ix_m} O_{jy_m}}} - \sum_{n=1}^{N_{шт}^{E_i}} \frac{G_{(E_{ix_n} O_{jy_n})}}{100} \cdot \frac{y_n \cdot 0,016}{M_{E_{ix_n} O_{jy_n}}}. \quad (6.11)$$

Оставшийся в системе кислород расходуется на окисление железа:

$$\begin{aligned} G_{(FeO)} &= G_O \cdot \eta_{FeO}; \\ G_{(Fe_2O_3)} &= G_O \cdot (1 - \eta_{FeO}), \end{aligned} \quad (6.12)$$

где η_{FeO} – степень окисления железа до оксида FeO .

Количество железа в металле определяется следующим образом:

$$G_{[Fe]} = G_{Fe}^{Bx} - G_{(FeO)} \frac{0,056}{0,072} - G_{Fe_2O_3}^{Bx} \frac{0,112}{0,160}. \quad (6.13)$$

Соответственно массы металла и шлака в печи будут равны:

$$\begin{aligned} G_{Me} &= \sum_{i=1}^{N_{Me}} G_{[E_i]} \cdot (1 - \eta_{кор}); \\ G_{шл} &= \sum_{i=1}^{N_{шл}} G_{(E_{i,ш} E_{i,м})} + G_{Me} \cdot \eta_{кор}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

где $\eta_{кор}$ – доля потерь металла с корольками.

Для расчета состава и масс компонентов газовой фазы в печи предложен следующий механизм образования отходящих газов в электропечи. В технологии с применением природного газа предполагается его полное сгорание. При этом образуются CO_2 и H_2O , количество которых можно рассчитать по формулам:

$$\begin{aligned} G_{\{CO_2\}}^{зоп} &= G_{\{CH_4\}}^{вх} \cdot \frac{0,044}{0,016}; \\ G_{\{H_2O\}}^{зоп} &= G_{\{CH_4\}}^{вх} \cdot \frac{0,018}{0,016}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Количество CO , образующееся при горении углерода шихты, можно определить следующим образом:

$$G_{\{CO\}} = \eta_{CO} \left(\sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / C / k}{100} - \frac{G_m[C]}{100} \right) \cdot \frac{0,028}{0,012}, \quad (6.16)$$

где η_{CO} – степень окисления углерода до CO .

С учетом горения природного газа количество CO_2 в отходящих газах определяется по формуле

$$G_{\{CO_2\}} = (1 - \eta_{CO}) \left(\sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / C / k}{100} - \frac{G_m[C]}{100} \right) \cdot \frac{0,044}{0,012} + G_{\{CO_2\}}^{зоп}. \quad (6.17)$$

Общее количество водорода в отходящих газах определяется его количеством во входном потоке с учетом выделения летучих компонентов шихты:

$$G_{\{H_2\}} = G_{\{H_2\}}^{ex}. \quad (6.18)$$

Количество водяных паров определяется суммой следующих составляющих:

$$G_{\{H_2O\}} = G_{\{H_2O\}}^{ex} + G_{\{H_2O\}}^{zop}, \quad (6.19)$$

Количество азота рассчитывается по формуле:

$$G_{\{N_2\}} = G_{\{N_2\}}^{ex}. \quad (6.20)$$

Количество SO_2 в отходящих газах определяется в соответствии с коэффициентом перехода серы в газовую фазу:

$$G_{\{SO_2\}} = G_S^{ex} \cdot L_{\{S\}} \frac{0,064}{0,032}. \quad (6.21)$$

Масса газа определяется суммой всех составляющих компонентов:

$$G_g = G_{\{CO\}} + G_{\{CO_2\}} + G_{\{H_2\}} + G_{\{H_2O\}} + G_{\{SO_2\}} + G_{\{N_2\}}. \quad (6.22)$$

Аналогично рассчитывается материальный баланс в ковше. Входными потоками в данном случае являются металл, полученный в печи, шлак, попадающий в ковш, науглероживатели, шлакообразующие материалы, ферросплавы и легирующие материалы.

Масса вещества R , поступающего в ковш с входными потоками, определяется по формуле

$$G_R^{ex} = \sum_{k=1}^{K^f} \sum_{m=1}^{N_k^f} \frac{G_k^f / R_m / k}{100} + G_{mem}[R] + G_{шл}(R) \eta_{шл}, \quad (6.23)$$

где $\eta_{шл}$ – доля шлака, попадающего с металлом в ковш.

Далее производится пересчет веществ на элементы в ковше в соответствии со стехиометрическими коэффициентами соединения элемента E , образующего вещество R .

Перераспределение элементов по фазам в ковше определяется по формулам (5.9) – (5.10). Образующийся в ковше газ представлен только продуктами окисления углерода, количество CO и CO_2 рассчитывается следующим образом:

$$G_{\{CO\}}^{ковш} = \eta_{CO} \left(\sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / C /_k}{100} - \frac{G_m[C]}{100} \right) \cdot \frac{0,028}{0,012};$$

$$G_{\{CO_2\}}^{ковш} = (1 - \eta_{CO}) \left(\sum_{k=1}^{K^f} \frac{G_k^f / C /_k}{100} - \frac{G_m[C]}{100} \right) \cdot \frac{0,044}{0,012}. \quad (6.24)$$

Баланс кислорода и железа в ковше определяется по формулам (5.11) – (5.12) так же, как и в печи. Массы фаз металла, шлака и газа рассчитываются как сумма составляющих их веществ:

$$G_{Me}^{ковш} = \sum_{i=1}^{N_{Me}} G_{[E_i]};$$

$$G_{шл}^{ковш} = \sum_{i=1}^{N_{шл}} G_{(Ei_{xn}Ei_{yn})}; \quad (6.25)$$

$$G_z^{ковш} = G_{\{CO\}}^{ковш} + G_{\{CO_2\}}^{ковш}.$$

При выводе уравнений теплового баланса принято, что основными статьями приходной части являются: физическое тепло чугуна, теплообмен с окружающей средой, тепло от горения электрической дуги и экзотермические реакции с соответствующими тепловыми эффектами, к расходной части теплового баланса относятся затраты на нагрев продуктов плавки, реализацию эндотермических реакций и потери тепла. Расчет энтальпий чугуна и продуктов плавки осуществляется в соответствии с формулами, приведенными в главе 2. Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$G_{чуг} \sum_{m=1}^N \left(\Delta H_T^0 \right)_m \frac{[R]_{mчуг}}{M_{R_m}} / 100 + \sum_{w=1}^{W_{ЭК}} \Delta H_w^0 \left(\sum_{k=1}^K \frac{G_k R_{kw}}{100 M_{R_w}} - \sum_{l=1}^L \frac{G_l R_{lw}}{100 M_{R_w}} \right) +$$

$$+ G_{шл} (628 G_{(CaO)}^{6blx} + 1464 G_{(SiO_2)}^{6blx} + 4148 G_{(P_2O_5)}^{6blx}) + Q_{дуг} = G_m \sum_{n=1}^{N_m} \left(\Delta H_T^0 \right)_n \frac{[R_n]}{M_{R_n}} / 100 + \quad (6.26)$$

$$+ G_{шл} \sum_{n=1}^{N_{шл}} \left(\Delta H_T^0 \right)_n \frac{(R_n)}{M_{R_n}} / 100 + G_z \sum_{n=1}^{N_z} \left(\Delta H_T^0 \right)_n \frac{\{R_n\}}{M_{R_n}} / 100 + 4038 \sum_{k=1}^{K_1} G_k \{CO_2\}_k / 100 +$$

$$+ (1,88 t_z - 2485) \sum_{k=1}^{K_1} G_k / H_2O /_k / 100 + \Delta H_{FeO}^0 (G_{(FeO)}^{6blx} - G_{(FeO)}^{6x}) / 0,072 +$$

$$+ \Delta H_{Fe_2O_3}^0 (G_{(Fe_2O_3)}^{6blx} - G_{(Fe_2O_3)}^{6x}) / 0,160 + Q_{ном}.$$

6.3 Определение оптимальных режимов технологии прямого легирования стали в электропечи никелем с использованием никелевого концентрата

6.3.1 Теоретические исследования

Никель обладает рядом специфических свойств, что обуславливает его использование в качестве легирующего элемента при производстве высококачественных сталей [46]. Никель не образует в сталях карбидов, способствует образованию и сохранению аустенита и повышает прочность стали. Увеличивая пластичность и вязкость стали, никель снижает температуру порога хладноломкости и уменьшает чувствительность стали к концентраторам напряжений, перечисленные факторы способствуют повышению сопротивления стали хрупкому разрушению. В качестве примера можно отметить, что введение в сталь 1% никеля приводит к снижению порога хладноломкости на 60 – 80 °С, а легирование стали 3 – 4 % никеля обеспечивает ей глубокую прокаливаемость [46 – 50].

В настоящее время легирование стали никелем в дуговой электросталеплавильной печи осуществляют введением никеля или ферроникеля в завалку [341, 342]. Исследования, проведенные в работах [278 – 280, 282, 343 – 345], и результаты термодинамического моделирования в элементарных системах (параграф 3.4) позволили спроецировать полученные результаты на технологию прямого легирования стали никелем путем присадок в завалку окатышей, изготовленных из никелевого концентрата и коксика.

Моделирование процесса прямого легирования стали никелем в печи проводилось в системе, входной поток которой состоит из следующих компонентов: металлический лом, агломерат металлургический, никельсодержащие окатыши, известь, плавиковый шпат, графит искусственный. Никельсодержащие окатыши состоят из смеси коксика, никелевого концентрата и связующего, составы и соотношения расходов материалов для окатышей приведены в параграфе 3.4. Расчет реализован на 100 кг металлошихты. Исследование и оптимизация технологии проводились с использованием аппарата математических моделей в инструментальной системе «Инжиниринг-Металлургия». В результате решения задачи оп-

тимизации получены расходы шихтовых материалов (таблица 6.1) для целевого критерия – минимальной сумме удельных расходов на 1 тонну металла при достижении содержания никеля в металле 1 %, получении температуры 1873 К и равенстве нулю невязки материального и теплового балансов. Состав металла представлен в таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Оптимальные расходы шихтовых материалов для технологии выплавки стали с никельсодержащими окатышами

| Материал | Расход, кг |
|--------------------------|------------|
| Металлический лом | 100,00 |
| Никельсодержащие окатыши | 1,32 |
| Агломерат | 1,86 |
| Известь | 3,56 |
| Плавиковый шпат | 0,22 |
| Графит искусственный | 0,16 |
| Итого расход: | 107,12 |

Таблица 6.2 – Состав металла

| Состав металла, % | | | | | | Масса металла, кг |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-------------------|
| <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Ni</i> | <i>Cr</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | |
| 0,21 | 0,26 | 1,00 | 0,09 | 0,019 | 0,022 | 99,04 |

На рисунках 6.1 – 6.3 приведены экранные формы расчета материального, теплового баланса и итоговых результатов.

Для полученных условий по расходам материалов были проведены исследования влияния расхода окатышей на параметры продуктов плавки. Количество окатышей варьировали в диапазоне от 0 до 17 кг/т металла. Результаты исследований приведены в таблицах 6.3 – 6.4 и на рисунке 6.4.

Таблица 6.3 – Исследование влияния расхода никельсодержащих окатышей на состав металла

| Расход окатышей, кг/т | Состав металла, % | | | | | |
|-----------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Ni</i> | <i>Cr</i> | <i>S</i> | <i>P</i> |
| 0,00 | 0,16 | 0,25 | 0,08 | 0,09 | 0,018 | 0,023 |
| 4,25 | 0,18 | 0,25 | 0,37 | 0,09 | 0,019 | 0,023 |
| 8,48 | 0,20 | 0,25 | 0,65 | 0,09 | 0,020 | 0,024 |
| 12,73 | 0,23 | 0,25 | 0,93 | 0,09 | 0,021 | 0,024 |
| 17,00 | 0,23 | 0,25 | 1,21 | 0,09 | 0,022 | 0,024 |

| МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|--------------|---------------|---------------|--|
| Приходная часть | | | | | | | | |
| Наименование | Расход, кг | | | Наименование | Расход, кг | | | |
| | печь | ковш | Всего | | печь | ковш | Всего | |
| Шихтовые материалы | | | | Раскислители и легирующие | | | | |
| Металлический лом | 100,00 | 0,00 | 100,00 | Ферросилиций ФС65 | 0,00 | 0,20 | 0,20 | |
| Агломерат металлургический | 1,86 | 0,00 | 1,86 | Ферросилиций ФС75 | 0,00 | 0,06 | 0,06 | |
| Никельсодержащие окатыши | 1,32 | 0,00 | 1,32 | Силикомарганец | 0,00 | 0,58 | 0,58 | |
| Известь | 3,56 | 0,59 | 4,15 | | | | | |
| Плавиковый шпат | 0,22 | 0,26 | 0,48 | | | | | |
| Графит искусственный | 0,16 | 0,38 | 0,54 | | | | | |
| Итого шихтовых материалов: | 107,12 | 1,24 | 108,36 | Итого материалов: | 107,1 | 2,1 | 109,2 | |
| Расходная часть | | | | | | | | |
| Продукты плавки | | | | | Печь | Ковш | Всего | |
| 1. Металл | | | | | 99,04 | 100,22 | 100,22 | |
| 2. Шлак | | | | | 6,95 | 1,00 | 7,60 | |
| 3. Газ | | | | | 0,33 | 0,25 | 0,58 | |
| 4. Потери металла с корольками | | | | | 0,69 | - | 0,69 | |
| Итого: | 107,02 | 101,47 | 109,10 | | | | | |

Рисунок 6.1 – Экранная форма результатов расчета материального баланса процесса выплавки в электропечи с применением никельсодержащих окатышей

| ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС | | | | | | | | |
|--|-------------|---------------|---------------|--|------------|----------|---------------|--|
| ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС В ПЕЧИ | | | | | | | | |
| Приход | Расход, кг | кДж/кг | МДж | Расход | Расход, кг | кДж/кг | МДж | |
| 1. Энтальпия материалов | | | 0,00 | 1. Энтальпия продуктов | | | 132,13 | |
| | | | | металл | 99,0 | 1202,5 | 119,10 | |
| | | | | шлак | 6,9 | 1826,2 | 12,69 | |
| | | | | газ | 0,3 | 1018,0 | 0,34 | |
| 2. Экз-кие реакции | | | 16,76 | 2. Энд-кие реакции | | | 25,29 | |
| $\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}$ | 1,70 | 4299,00 | 7,30 | разложение карбонатов | 0,15 | 4038,00 | 0,59 | |
| $2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,38 | 7369,50 | 2,78 | испарение влаги | 0,11 | 5493,00 | 0,63 | |
| $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$ | 0,19 | 9579,50 | 1,78 | восстановление оксидов | 0,00 | | | |
| $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ | 0,02 | 33164,25 | 0,69 | $(\text{FeO}) = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2$ | 0,30 | 5527,29 | 1,68 | |
| $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ | 0,20 | 15878,31 | 3,16 | $(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2$ | 1,61 | 10527,86 | 16,92 | |
| $\text{Mn} + 1/2\text{O}_2 = \text{MnO}$ | 0,14 | 7421,02 | 1,05 | $\text{NiO} = \text{Ni} + \text{O}$ | 1,27 | 4317,46 | 5,47 | |
| 3. Шлакообразование | 6,95 | 396,26 | 2,75 | 3. Тепловые потери | | | 1,59 | |
| 4. Тепло дуги | | | 139,50 | | | | | |
| | | | | Невязка | | | 0,000% | |

Рисунок 6.2 – Экранная форма расчета теплового баланса процесса выплавки стали в электропечи с применением никельсодержащих окатышей

Microsoft Excel - Никель1

ФайлПравкаВидВставкаФорматСервисДанныеОкноСправка

Введите вопрос

J22

=J21*\$B\$22

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------------------------------|---------|-----------|--------------------------------|----------------|------------------|------------------|---|----------------|------------------|-------------------------------|---|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------|------------------|-----------------|--------|-------------------------------|---|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R | S | T | U |
| 2 | Исходные материалы | | | | | | | | | | Тепловой баланс в печи | | | | | | | | | | |
| 3 | Наименование | | Расход,кг | Наименование | | Расход,кг | | Приход | | МДж | % | Расход | | МДж | % | | | | | | |
| 4 | Металлошихта | | | Раскислители и легирующие | | | | 1. Энтальпия материала | | 0,00 | 0,00% | 1. Энтальпия продуктов | | 132 | 83,09% | | | | | | |
| 5 | 1. Металлический лом | | 100,00 | 1. Ферросилиций ФС65 | | 0,20 | | | | | | металл | | 119,10 | 74,90% | | | | | | |
| 6 | 2. Агломерат металлургический | | 1,86 | 2. Ферросилиций ФС75 | | 0,06 | | | | | | шлак | | 12,69 | 7,98% | | | | | | |
| 7 | 3. Окатыши | | 1,32 | 3. Силикомарганец | | 0,58 | | 2. Экз-кие реакции | | 16,76 | 10,54% | газ | | 0,34 | 0,21% | | | | | | |
| 8 | 4. Известь | | 4,15 | | | | | Fe+1/2O ₂ =FeO | | 7,30 | | 2. Энд-кие реакции | | 25,29 | 15,91% | | | | | | |
| 9 | 5. Плавиковый шпат | | 0,48 | Итого раскислителей: | | 0,84 | | 2Fe+3/2O ₂ =Fe ₂ O ₃ | | 2,78 | | разложение карбонатов | | 0,59 | | | | | | | |
| 10 | 6. Графит искусственный | | 0,54 | Итого шихты: | | 100,01 | | C+1/2O ₂ =CO | | 1,78 | | испарение влаги | | 0,63 | | | | | | | |
| 11 | | | | Итого материалов: | | 100,01 | | C+O ₂ =CO ₂ | | 0,69 | | восстановление оксидов | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | Si+O ₂ =SiO ₂ | | 3,16 | | (FeO)=Fe+1/2O ₂ | | 1,68 | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | Mn+1/2O ₂ =MnO | | 1,05 | | (Fe ₂ O ₃)=2Fe+3/2O ₂ | | 16,92 | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | NiO= Ni+O | | 5,47 | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | 3. Шлакообразование | | 2,75 | 1,73% | 3. Тепловые потери | | 1,59 | 1,00% | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | 4. Тепло дуги | | 139,50 | 87,73% | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | Итого приход тепла: | | 159,01 | | Итого затраты тепла: | | 159,01 | | | | | | | |
| 19 | Параметры металла | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | Печь | Итого | Fe | C | Mn | Si | S | P | Ti | Cr | V | Ni | Mo | W | Cu | B | Al | Mg | Ca | O | |
| 21 | % | 99,71% | 98,313% | | 0,258% | 0,000% | 0,019% | 0,022% | 0,000% | 0,090% | 0,008% | 1,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | |
| 22 | кг | 99,04 | 97,37 | 0,00 | 0,26 | 0,00 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,09 | 0,01 | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 23 | Вся плавка | Итого | Fe | C | Mn | Si | S | P | Ti | Cr | V | Ni | Mo | W | Cu | B | Al | Mg | Ca | O | |
| 24 | % | 100,00% | 97,038% | 0,495% | 0,642% | 0,312% | 0,021% | 0,024% | 0,000% | 0,095% | 0,007% | 0,987% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,000% | 0,004% | 0,007% | 0,368% | 0,000% | |
| 25 | кг | 100,22 | 97,25 | 0,50 | 0,64 | 0,31 | 0,02 | 0,02 | 0,00 | 0,10 | 0,01 | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,37 | 0,00 | |
| 26 | Параметры шлака | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 27 | Печь | Итого | FeO | Fe ₂ O ₃ | CaO | CaF ₂ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | MnO | P ₂ O ₅ | CaS | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | NiO | MoO ₃ | WO ₃ | CuO | B ₂ O ₃ | |
| 28 | % | 100,00% | 8,76% | 2,16% | 62,71% | 3,19% | 9,92% | 0,86% | 1,44% | 3,15% | 0,62% | 6,97% | 0,00% | 0,00% | 0,23% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | |
| 29 | кг | 6,95 | 0,609 | 0,150 | 4,357 | 0,221 | 0,689 | 0,060 | 0,100 | 0,219 | 0,043 | 0,484 | 0,000 | 0,000 | 0,016 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| 30 | Вся плавка | Итого | FeO | Fe ₂ O ₃ | CaO | CaF ₂ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | MnO | P ₂ O ₅ | CaS | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | NiO | MoO ₃ | WO ₃ | CuO | B ₂ O ₃ | |
| 31 | % | 100,00% | 31,89% | 0,00% | 23,86% | 28,15% | 9,65% | 1,17% | 0,51% | 1,11% | 0,00% | 3,58% | 0,00% | 0,00% | 0,08% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | |
| 32 | кг | 7,60 | 2,423 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |
| 33 | Параметры газа | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 34 | Печь | Итого | CO | CO ₂ | N ₂ | H ₂ | H ₂ O | SO ₂ | O ₂ | Вся плавка | | | | | | | | | | | |
| 35 | % по массе | 89,81% | 51,99% | 24,86% | 0,30% | 0,00% | 12,66% | 0,00% | 10,19% | Итого | | | | | | | | | | | |
| 36 | кг | 0,333 | 0,173 | 0,083 | 0,001 | 0,000 | 0,042 | 0,000 | 0,034 | CO | | | | | | | | | | | |
| 37 | м³ | 0,234 | 0,138 | 0,042 | 0,001 | 0,000 | 0,052 | 0,000 | 0,024 | CO ₂ | | | | | | | | | | | |
| 38 | % по об. | 100,00% | 59,19% | 18,01% | 0,35% | 0,05% | 22,41% | 0,00% | 10,15% | N ₂ | | | | | | | | | | | |
| 39 | | | | | | | | | | H ₂ | | | | | | | | | | | |
| 40 | | | | | | | | | | H ₂ O | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | SO ₂ | | | | | | | | | | | |

Исх / Расчеты / Балансы / ТЭП / Итого / Графика / Энтальпии / Реакции / Для Графики / Исследования /

Действия / Автофигуры /

Готово

DELL

Рисунок 6.3 – Экранная форма вывода итоговых результатов расчета

Таблица 6.4 – Расчет коэффициента извлечения никеля

| Расход окатышей, кг | Расход окатышей, кг/т | Поступило никеля, кг | Количество никеля в металле, кг | Коэффициент извлечения никеля, % |
|---------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0,00 | 0,000 | 0,086 | 0,081 | 94,3 |
| 4,25 | 4,247 | 0,365 | 0,360 | 98,5 |
| 8,48 | 8,484 | 0,644 | 0,638 | 99,2 |
| 12,73 | 12,734 | 0,922 | 0,911 | 98,8 |
| 17,00 | 16,987 | 1,201 | 1,183 | 98,5 |

Из таблиц и рисунка 6.4 видно, что содержание никеля в стали увеличивается пропорционально расходу окатышей. Коэффициент извлечения никеля в среднем составляет 98,5 % (таблица 6.4), максимальное его значение составляет 99,2 % при расходе никельсодержащих окатышей 8,5 кг/т металла.

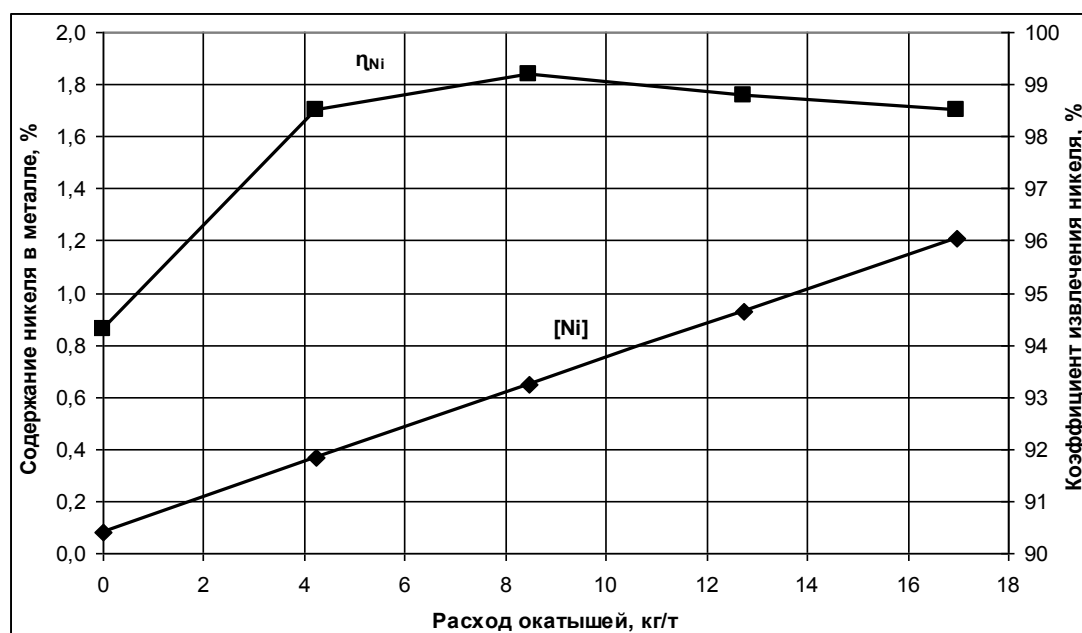


Рисунок 6.4 – Зависимости коэффициента извлечения и содержания никеля в металле от расхода никельсодержащих окатышей

При увеличении расхода окатышей это значение незначительно снижается. Таким образом, варьируя расходом окатышей, при прямом легировании в электропечи, можно получать различные концентрации никеля в металле.

Результаты моделирования использовались при разработке технологии, которая была реализована в лабораторных и промышленных условиях.

6.3.2 Реализация лабораторных и промышленных экспериментов

Лабораторные эксперименты проводили на лабораторной печи емкостью 2 кг с магнезитовой футеровкой. Из никелевого концентрата, состав которого приведен в разделе 3.4 и коксовой мелочи в соотношении 1 : 0,07 были изготовлены окатыши. Такое соотношение было получено в результате термодинамического моделирования процесса восстановления никелевого концентрата углеродом коксика. В качестве связующего использовали жидкое стекло. Масса брикетов составила 0,05 кг, исходя из условий получения содержания никеля в металле 1 %. Полученные окатыши загружали в печь в завалку. Шихта состояла из металлического лома следующего состава – 0,27 % C, 0,49 % Mn, 0,02 % Si, окатышей и извести. Расход лома на плавку составил 1,8 кг, извести – 0,025 кг.

Всего было проведено 3 плавки. Период плавления длился 20 минут. К концу этого периода в печь присаживали железную руду, затем через 15 минут скачивали шлак, после чего проводилось предварительное раскисление стали ферросилицием, после раскисления присаживали известь и кварцит в количестве 3 % от массы металла и после образования шлака металл раскисляли молотым коксом и ферросилицием и выпускали металл [281]. Температуру проведения экспериментов контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20.

Результаты анализа полученных проб металла показали, что степень извлечения никеля из его концентрата составляет $94 \div 98$ %, что полностью подтверждает результаты математического моделирования и исследований, проведенных с использованием инструментальной системы.

Результаты расчетов в инструментальной системе и экспериментальных исследований использовались при разработке технологии, которая была опробована в промышленных условиях при выплавке рельсовой стали 08(12)X18H10T в 40-тонной электропечи на ОАО «Сталь НК» [281].

6.4 Определение оптимальных режимов внепечной обработки стали ванадием с использованием конвертерного ванадиевого шлака

6.4.1 Теоретические исследования

В настоящее время при производстве стали применяют следующие основные способы легирования ванадием: получение природнолегированной стали из ванадиевого чугуна; использование ванадийсодержащих сплавов; легирование с применением ванадиевого чугуна; легирование ванадием за счет восстановления его из оксидных материалов [346 – 356].

В качестве ванадийсодержащих материалов используют феррованадий, комплексные ванадийсодержащие ферросплавы, ванадиевый чугун, ванадиевый шлак, металлизированные ванадийсодержащие окатыши, ванадийсодержащий металлопродукт и пентаоксид ванадия технический [350 – 356]. Феррованадий вводят в печь в виде кусков или печь-ковш в виде проволоки. Стали, обработанные феррованадием, имеют высокое качество [352], однако, сам он имеет высокую стоимость из-за многоступенчатого сложного производства. Лигатуры, содержащие наряду с ванадием другие раскисляющие и легирующие элементы (кремний, кальций, марганец), имеют пониженные по сравнению с феррованадием температуру плавления и плотность, что способствует их быстрому растворению в металле. Однако многокомпонентные комплексные ванадийсодержащие ферросплавы (лигатуры) из-за наличия этих раскисляющих и легирующих элементов имеют пониженное содержание ванадия, что приводит к увеличению расхода лигатур и повышению стоимости стали [356].

Более дешевыми материалами являются промежуточные продукты ванадиевого передела (ванадиевый чугун, пентаоксид ванадия, ванадиевый шлак, металлизированные ванадийсодержащие окатыши, ванадийсодержащий металлопродукт).

Ванадиевый чугун используется, в первую очередь, как составляющая шихты для выплавки стали. Его применение позволяет снизить загрязненность стали примесями цветных металлов и повысить степень сквозного извлечения ванадия. Но его использование оправдано только на предприятиях, перерабатывающих ти-

таномagnetитовое сырье с получением природнолегированного ванадием чугуна [356]. В настоящее время чаще всего применяется легирование ванадием из оксидных ванадийсодержащих материалов, которое заключается во введении материалов в состав шихты, во время плавки, в ковш или во время внепечной обработки стали с последующим восстановлением. В качестве восстановителей используют сплавы кремния, алюминия, кальция. Достаточно широко для легирования стали применяют конвертерный ванадиевый шлак, который используют как во время плавки, так и в ковше и на установках внепечной обработки стали [354, 356]. Для восстановления ванадия из любых ванадийсодержащих материалов во всех технологиях используются сплавы кремния, алюминия, кальция. Применение углеродосодержащих материалов рассматривается только для науглероживания металла [354 – 356].

В связи с тем, что большинство технологий легирования с использованием ванадиевого шлака разработаны для выплавки стали без последующей ее внепечной обработки, актуальной задачей является разработка технологии легирования стали в ковше с использованием в качестве восстановителей более дешевых материалов, например коксика [282, 343 – 345].

Для решения поставленной задачи с использованием результатов исследования условий восстановления ванадия из ванадиевого конвертерного шлака (пункт 3.5), были проведены исследования и оптимизация процесса микролегирования стали ванадием на выпуске металла из печи и в агрегате «ковш-печь» с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия». Пример расчета материального баланса и состава металла в печи и ковше с использованием инструментальной системы приведен в таблицах 6.5, 6.6.

Таблица 6.5 – Пример расчета материального баланса в печи и ковше процесса получения металла, легированного ванадием из конвертерного ванадиевого шлака

| Приход, кг | Печь | Ковш | Всего | Приход, кг | Печь | Ковш | Всего |
|--------------------------------|--------|------|--------|---------------------------|--------|--------|--------|
| Шихтовые материалы | | | | Раск-ли и легирующие | | | |
| 1. Жидкий чугун | 0 | 0 | | 1. Ферросилиций ФС75 | 0 | 35 | 35 |
| 2. Металлический лом | 120000 | 0 | 120000 | 2. Ферросилиций ФС65 | 0 | 200 | 200 |
| 3. Агломерат | 3000 | 0 | 3000 | 3. Силикомарганец | 0 | 1700 | 1700 |
| 4. Известь | 6000 | 1100 | 7100 | 4. Ванадиевый шлак | 0 | 500 | 500 |
| 5. Плавиковый шпат | 250 | 0 | 250 | 5. Алюминий | 0 | 40 | 40 |
| 6. Графит искусственный | 200 | 100 | 300 | Итого раскислителей: | 0 | 2475 | 2475 |
| 7. Коксик | 0 | 100, | 100 | Итого шихты: | 129450 | 1200 | 130650 |
| Дутье | | | | Итого шихты и дутья: | 132305 | 1200 | 133505 |
| 1. Технический кислород | 2678 | 0 | 2678 | Итого материалов: | 129450 | 3675 | 133125 |
| 2. Прир.газ | 177 | 0 | 177 | Итого материалов и дутья: | 132305 | 3675 | 135980 |
| | | | | | | | |
| Расход, кг | | | | | Печь | Ковш | Всего |
| 1. Металл | | | | | 109677 | 112617 | 112617 |
| 2. Шлак | | | | | 14291 | 1870 | 14870 |
| 3. Газ | | | | | 6908 | 156 | 7064 |
| 4. Потери металла с корольками | | | | | 1429 | - | 1429 |
| Итого: | | | | | 132305 | 114644 | 135980 |

Таблица 6.6 – Расчетный состав металла в печи и ковше

| Содержание, % | <i>C</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>S</i> | <i>P</i> | <i>Ti</i> | <i>V</i> |
|---------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| в печи | 0,265 | 0,213 | 0,000 | 0,019 | 0,023 | 0,000 | 0,000 |
| в ковше | 0,281 | 1,320 | 0,310 | 0,019 | 0,023 | 0,002 | 0,052 |

Исследования процесса обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком на выпуске металла в ковш проводились при температуре 1873 К, различном содержании углерода в стали и расходах конвертерного ванадиевого шлака. Количество печного шлака, попадающего в ковш, составило 1 кг/т металла, присадки извести и ферросилиция ФС 75 приняты равными 2 кг/т соответственно, расход конвертерного ванадиевого шлака варьировали в пределах от 0 до 30 кг/т металла. В расчетах были приняты следующие составы исходных материалов [357]:

- конвертерный ванадиевый шлак: 16 % V_2O_5 , 25 % $Fe_{\text{общ}}$, 8 % MnO , 15 % SiO_2 , 4 % TiO_2 ;
- известь: 85 % CaO , 2 % SiO_2 , 1 % Al_2O_3 , 2 % MgO , 9 % $CaCO_3$;
- электропечной шлак: 25 % FeO , 8 % MnO , 45 % CaO , 15 % SiO_2 , 2 % MgO , 2 % Al_2O_3 , 2 % P_2O_5 ;
- металл, выпускаемый из дуговой электропечи: 0,2 % Mn , 0,02 % S , 0,02 % P , от 0,1 % до 0,7 % C [357].

Результаты исследования влияния расхода конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании углерода на выпуске на составы металла и шлака в ковше после выпуска плавки приведены на рисунках 6.5 и 6.6. Результаты расчетов показали, что содержание ванадия и марганца в металле увеличивается пропорционально расходу конвертерного ванадиевого шлака при содержании углерода на выпуске металла 0,5 и 0,7 %. При содержании углерода в металле 0,3 % максимальные концентрации ванадия 0,097 % и марганца 0,29 % соответствуют расходу конвертерного ванадиевого шлака 22 кг/т металла. Для низкоуглеродистой стали максимальные концентрации ванадия 0,038 % и марганца 0,22 % достигаются при расходе конвертерного ванадиевого шлака 8 кг/т металла. Затем концентрация ванадия в металле снижается. Также для низкоуглеродистых сталей наблюдается значительное увеличение в шлаке оксидов ванадия, железа, марганца и титана (рисунок 6.6). Для металла с содержанием углерода на выпуске более 0,5 % изменение содержания оксидов в шлаке незначительно и не превышает 4 % для оксидов ванадия, 3,5 % для оксидов железа, 4,3 % для оксидов марганца на всем диапазоне изменения расхода конвертерного ванадиевого шлака.

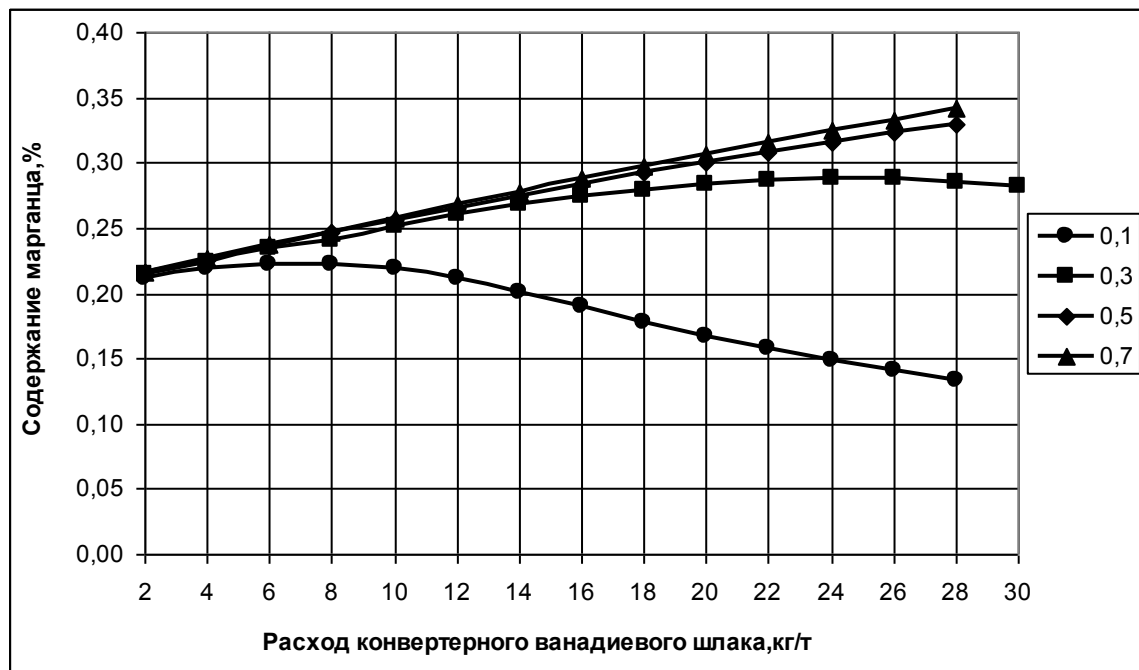
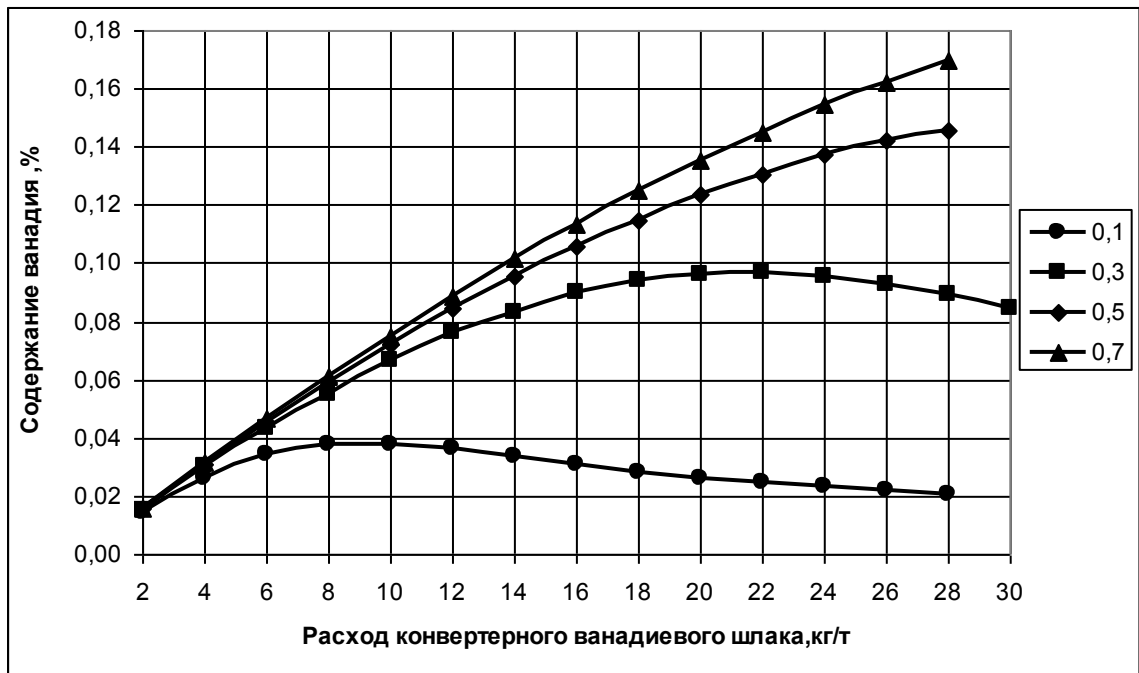


Рисунок 6.5 – Зависимости содержания ванадия и марганца и металле от расхода конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании углерода на выпуске

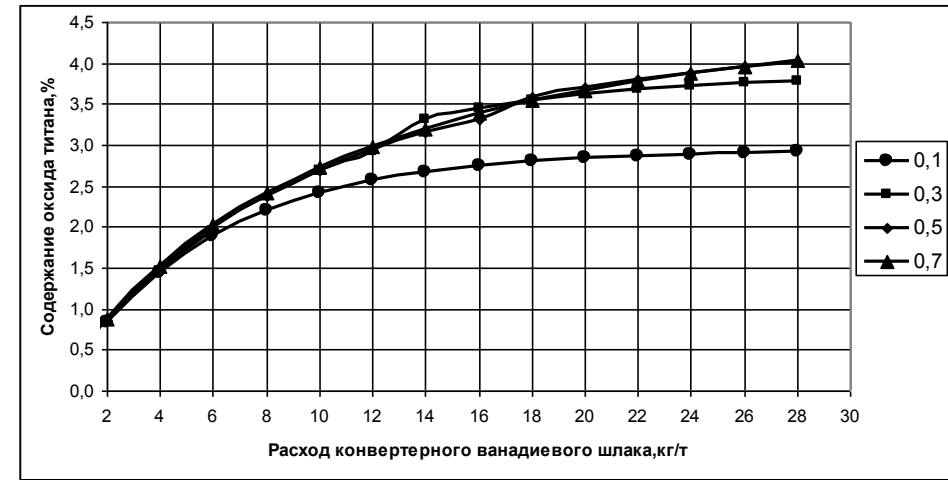
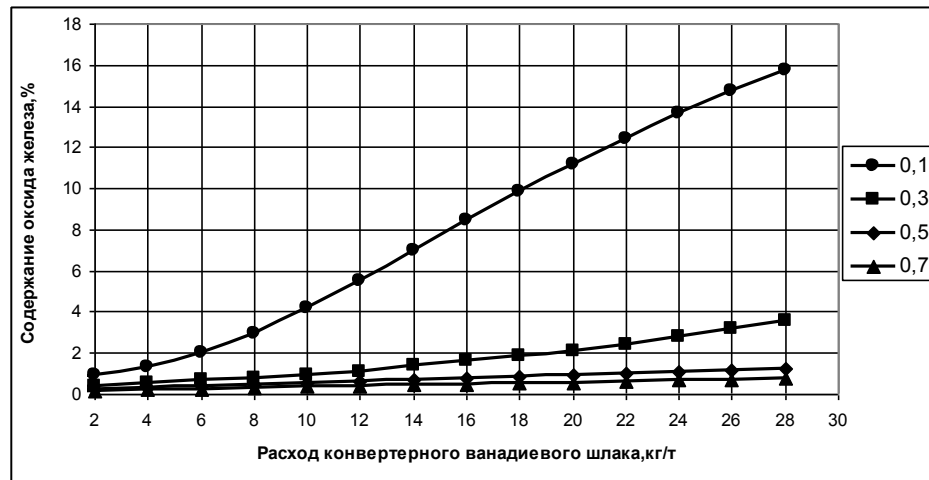
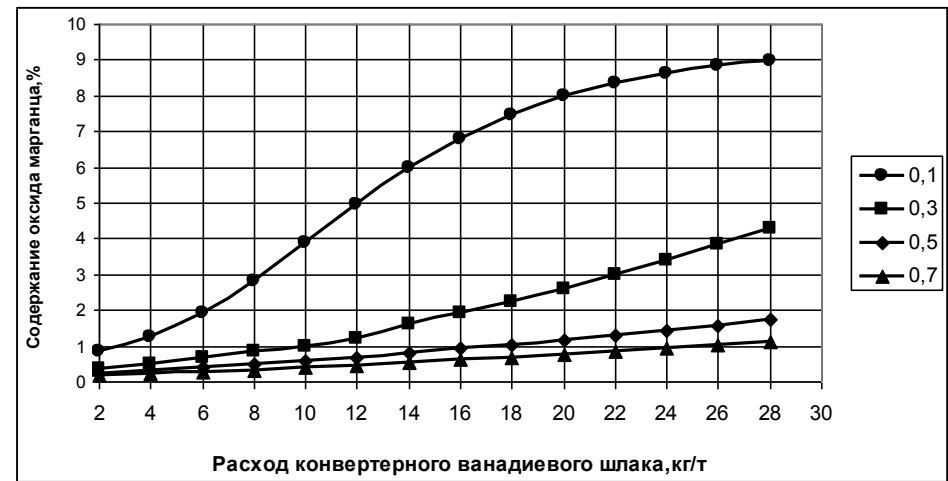
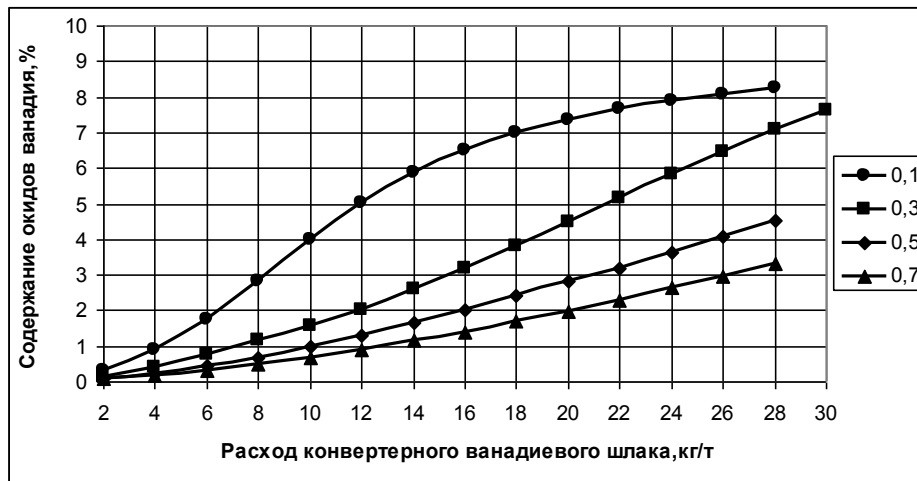


Рисунок 6.6 – Зависимости состава ковшевого шлака от расхода конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании углерода в металле на выпуске

Изменение содержания оксидов титана в ковшевом шлаке увеличивается пропорционально расходу конвертерного ванадиевого шлака независимо от содержания углерода в металле.

Дополнительные исследования влияния расхода извести на процесс восстановления ванадия показали, что с увеличением расхода извести содержание ванадия в металле с низким содержанием углерода на выпуске уменьшается, для высокоуглеродистых сталей содержание ванадия в металле от количества извести практически не зависит [286].

Исследование влияния на процесс восстановления ванадия количества печного шлака, попадающего в ковше, показало, что содержание ванадия в стали уменьшается с увеличением количества печного шлака для всех расходов конвертерного ванадиевого шлака независимо от содержания углерода в металле [286].

В результате проведенных исследований определен коэффициент извлечения ванадия из конвертерного ванадиевого шлака во время выпуска стали и формирования ковшевого шлака (рисунок 6.7).

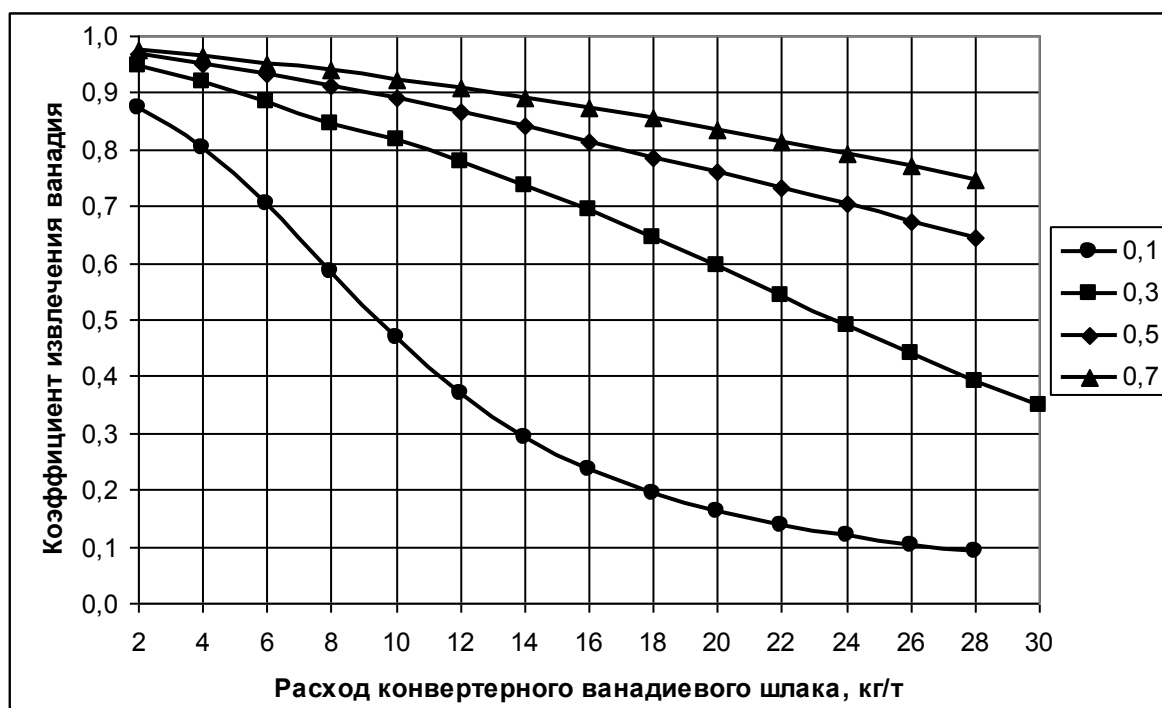


Рисунок 6.7 – Зависимость коэффициента извлечения ванадия от количества конвертерного ванадиевого шлака при различном содержании углерода на выпуске

Из рисунка следует, что степень извлечения ванадия снижается с увеличением расхода конвертерного ванадиевого шлака. Максимальное извлечение ванадия возможно при легировании высокоуглеродистых сталей. Варьирование расхода конвертерного ванадиевого шлака в пределах от 0 до 28 кг/т при различном содержании углерода в металле на выпуске позволит получить содержание ванадия в стали до 0,16 % при $[C] = 0,7$ % с коэффициентом извлечения η_V от 0,75 до 0,98; до 0,14 % при $[C] = 0,5$ % в диапазоне η_V от 0,64 до 0,96 и 0,097 % при $[C] = 0,3$ % с $\eta_V = 0,54$; 0,038 % при $[C] = 0,1$ % с $\eta_V = 0,58$.

Для оценки конечного результата внепечной обработки стали на установке «ковш-печь» были проведено исследование процесса восстановления ванадия из конвертерного ванадиевого шлака с учетом внесения восстановителей (углерод коксика и кремний ферросилиция) [357].

Расчеты проведены при температуре 1873 К для среднеуглеродистой стали при расходах ванадиевого конвертерного шлака от 4 до 16 кг/т стали в диапазоне изменения расхода коксика от 0 до 2 кг/т металла при расходе ферросилиция 2 кг/т. Количество печного шлака, попадающего в ковш составило 1 кг/т. Результаты исследования, приведенные на рисунке 6.8, показали, что в указанном диапазоне расходов конвертерного ванадиевого шлака при расходе коксика более 0,6 кг/т стали, содержание ванадия в металле не меняется (рисунок 6.8), а коэффициент извлечения ванадия составляет примерно 90 % при любых расходах конвертерного ванадиевого шлака. Марганец восстанавливается полностью, его концентрация в металле увеличивается пропорционально расходу конвертерного ванадиевого шлака. Содержание углерода в стали в зависимости от расхода коксика изменяется в пределах от 0,2 до 0,8 % независимо от расхода конвертерного ванадиевого шлака. Шлак представлен оксидами кальция, магния, титана, алюминия и кремния. Оксиды ванадия исчезают при расходах коксика от 0,5 до 0,6 кг/т стали в диапазоне изменения расхода конвертерного ванадиевого шлака от 4 до 16 кг/т.

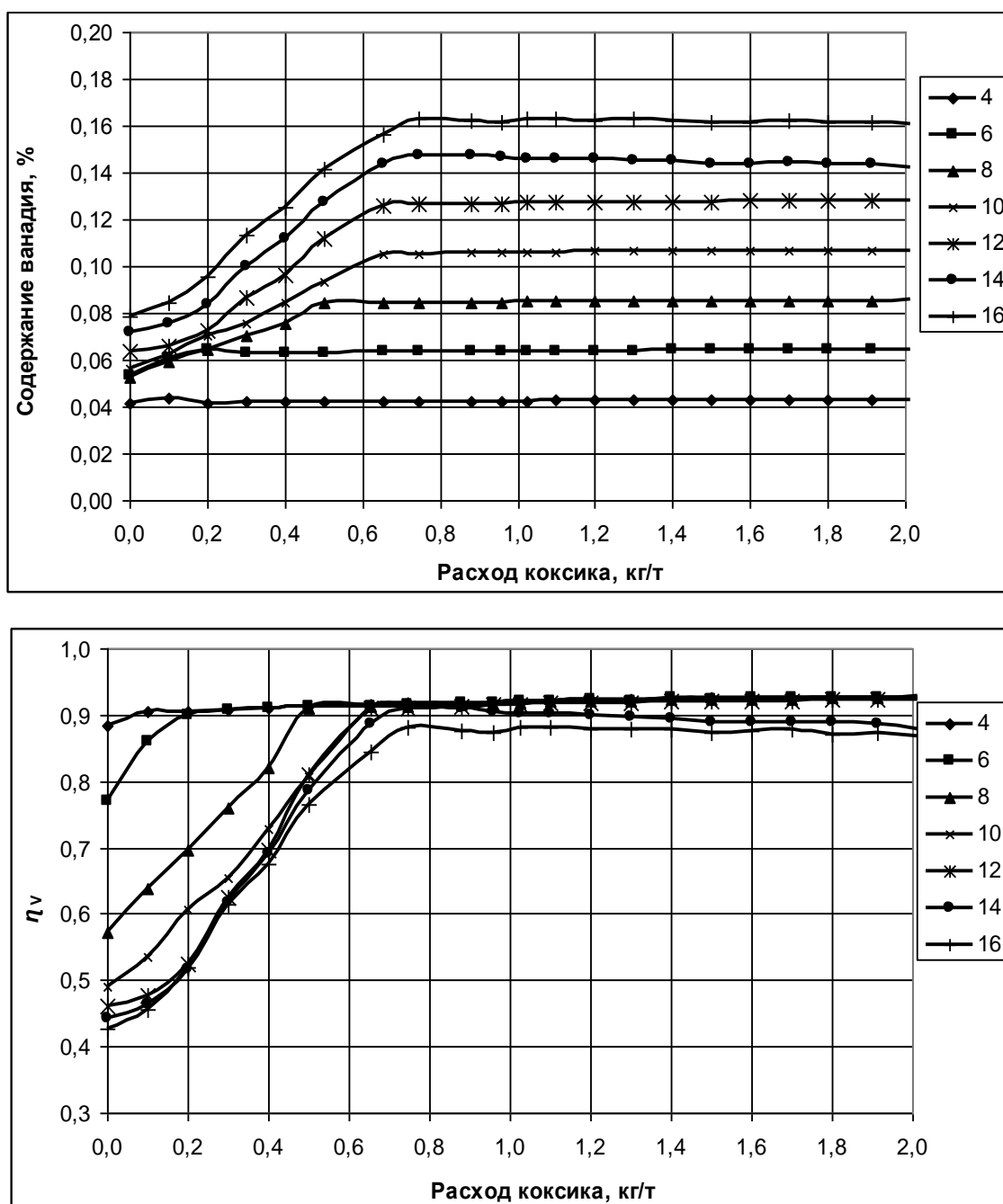


Рисунок 6.8 – Зависимости параметров процесса восстановления ванадия в агрегате «ковш-печь» от расхода коксика при различных расходах конвертерного ванадиевого шлака

Таким образом, результаты исследований показали возможность микролегирования стали ванадием с использованием конвертерного ванадиевого шлака в ковше с применением коксика и ферросилиция. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными, полученными на этапе термодинамического моделирования.

6.4.2 Реализация лабораторных и промышленных экспериментов, проверка адекватности моделей

С целью подтверждения результатов исследования процесса легирования стали ванадием из конвертерного ванадиевого шлака была проведена серия опытных плавов на лабораторной двухкилограммовой дуговой печи с магнезитовой футеровкой при температуре 1873 К. В состав исходных материалов входили углеродистая сталь следующего состава 0,27 % *C*, 0,49 % *Mn*, 0,02 % *Si*, 0,02 % *V*, конвертерный ванадиевый шлак, восстановители и известь, в качестве восстановителей использовали кристаллический кремний и графит [357].

Из предварительно измельченных и тщательно перемешанных конвертерного ванадиевого шлака и восстановителей были сформированы брикеты с различным соотношением восстановителей, в качестве связующего использовалось жидкое стекло [357]. Подготовленные брикеты высушивались на воздухе.

Расходы материалов приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Расходы исходных и вводимых по ходу плавки материалов

| № | Состав брикета, % | | | Масса брикета, г | Масса металла г | Масса извести, г | Масса кремния (дополн.), г |
|---|-------------------|--------|---------|------------------|-----------------|------------------|----------------------------|
| | шлак | графит | кремний | | | | |
| 1 | 85,5 | 14,5 | 0,0 | 25 | 1840 | 25 | 10 |
| 2 | 84,7 | 12,7 | 2,5 | 15 | 1650 | 15 | 15 |
| 3 | 85,5 | 10,3 | 5,1 | 20 | 1675 | 20 | 10 |
| 4 | 85,5 | 6,8 | 7,7 | 25 | 1945 | 25 | 15 |
| 5 | 87,0 | 4,3 | 10,4 | 25 | 1845 | 25 | 25 |
| 6 | 84,7 | 0,0 | 12,7 | 25 | 1695 | 25 | 10 |

В печь загружались углеродистая сталь и шлакообразующие. После расплавления материалов и формирования шлака подавались брикеты и дополнительно кремний в количестве, указанном в таблице 6.7. Эффект процесса выпуска металла в ковш достигался активным перемешиванием металла механическим способом. Температуру проведения экспериментов контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20.

После окончания процесса металл разливался в изложницу и охлаждался на воздухе. После чего проводился спектральный анализ металла, результаты которого представлены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Результаты спектрального анализа полученного металла

| № | Массовая доля элемента, % | | | | | | | | | |
|---|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| | <i>C</i> | <i>Ni</i> | <i>Mn</i> | <i>Ti</i> | <i>Mo</i> | <i>Si</i> | <i>W</i> | <i>V</i> | <i>Al</i> | <i>Nb</i> |
| 1 | 0,412 | 0,098 | 0,456 | не обн. | 0,014 | 0,353 | 0,004 | 0,126 | 0,002 | |
| 2 | 0,309 | 0,094 | 0,515 | 0,06 | 0,015 | 0,380 | 0,006 | 0,100 | 0,002 | 0,001 |
| 3 | 0,254 | 0,078 | 0,388 | не обн. | 0,013 | 0,333 | 0,005 | 0,114 | 0,001 | |
| 4 | 0,337 | 0,086 | 0,424 | не обн. | 0,013 | 0,332 | 0,004 | 0,111 | 0,002 | |
| 5 | 0,242 | 0,092 | 0,421 | не обн. | 0,014 | 0,508 | 0,005 | 0,118 | 0,002 | |
| 6 | 0,166 | 0,072 | 0,461 | 0,054 | 0,013 | 1,051 | 0,004 | 0,108 | 0,002 | |
| Погрешность результатов анализа по ГОСТ 18895 – 97, % | | | | | | | | | | |
| | ± 0, 003 | | ± 0, 012 | ± 0, 008 | | ± 0, 015 | | ± 0, 008 | | |

Спектральный анализ показал содержание ванадия в металле в пределах $0,10 \div 0,126$ %, марганца $0,388 \div 0,515$ %. Максимальное содержание кремния отмечено в пробах 2 и 6 из-за высокого расхода кремния в шихте. Титан обнаружен только в двух пробах при маленьком расходе извести.

Расчетные значения коэффициента извлечения ванадия по данным лабораторных плавов приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Значения коэффициента извлечения ванадия

| № | Масса брикета, г | Масса металла, г | Масса ванадия в исходном металле, г | Масса ванадия в брикете, г | Масса ванадия в металле, г | η_v |
|---|------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|
| 1 | 25 | 1840 | 0,37 | 1,91 | 2,32 | 0,99 |
| 2 | 15 | 1650 | 0,33 | 1,14 | 1,65 | 0,99 |
| 3 | 20 | 1675 | 0,34 | 1,51 | 1,91 | 0,99 |
| 4 | 25 | 1945 | 0,39 | 1,81 | 2,15 | 0,98 |
| 5 | 25 | 1845 | 0,37 | 1,91 | 2,17 | 0,95 |
| 6 | 25 | 1695 | 0,34 | 1,91 | 1,83 | 0,96 |

Таким образом, экспериментальные исследования на лабораторной электродуговой печи подтвердили результаты термодинамического моделирования и показали возможность обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком.

Результаты моделирования и оптимизации использовались при опробовании ресурсосберегающей технологии в ЭСПЦ АО «ЕВРАЗ ЗСМК» [286], о чем имеется акт, представленный в ПРИЛОЖЕНИИ Е. Экономический эффект от внедрения технологии составил 200 – 250 руб /т металла.

Технология осуществлялась в два этапа. На первом этапе после выплавки металла в 100-т электропечи по технологии, рассмотренной в пункте 6.1, на выпуске металла с отсечкой печного шлака в ковш присаживали раскислители, из-

весть, плавиковый шпат и конвертерный ванадиевый шлак в количестве, полученным расчетным путем. После чего ковш отправляли на установку ковш – печь, где после усреднительной продувки отбирали пробы металла и шлака, после чего проводили окончательное легирование металла [341]. Шлак раскисляли присадками ферросилиция, металл науглероживали присадками коксовой пыли. Для микролегирования использовали ванадиевый шлак марки ШИВд-1 (ТУ 14-11-178-86) с содержанием V_2O_5 17,6 % [341].

Всего по данной технологии было проведено 23 экспериментальные плавки, по которым была произведена оценка адекватности математических моделей.

В таблице 6.10 приведены экспериментальные и расчетные с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия» данные по химическому составу металла после раскисления и легирования в ковше для выборки из плавов, в которых применялся конвертерный ванадиевый шлак. Корреляционные поля экспериментальных и расчетных данных по содержанию углерода, марганца, кремния и ванадия в металле представлены на рисунке 6.9. По этим параметрам была проведена проверка адекватности модели. Относительная ошибка рассчитывалась как отношение среднеквадратичного отклонения по химическому составу для каждого элемента к среднему значению содержания элемента в металле.

Сравнительный анализ расчетных и опытных показал, что относительные ошибки по содержанию углерода, марганца, кремния и ванадия в металле равны 2,99, 3,39, 8,5 и 12,6 %, что соответствует отклонению от реальных значений по концентрации углерода 0,0027 %, марганца – 0,007 %, кремния – 0,0048 % и ванадия 0,0016 % и не превышает погрешности измерения при проведении химического анализа состава металла.

Таблица 6.10 – Сравнительный анализ экспериментальных и модельных данных технологии микролегирования стали ванадием с использованием конвертерного ванадиевого шлака

| № плавки | Масса металла, т | Состав металла на выпуске, % | | Присадки в ковш, кг | | | | | | | Состав металла фактический, % | | | | Состав металла расчетный, % | | | |
|----------|------------------|------------------------------|------|---------------------|-----|---------|------|---------|---------|----|-------------------------------|------|------|-------|-----------------------------|------|------|-------|
| | | C | Mn | SiMn | ВКШ | Известь | Кокс | FeSi-65 | FeSi-75 | Al | C | Mn | Si | V | C | Mn | Si | V |
| 6171 | 106,8 | 0,21 | 0,2 | 1658 | 500 | 745 | 80 | 215 | 35 | 60 | 0,26 | 1,37 | 0,32 | 0,050 | 0,27 | 1,30 | 0,33 | 0,055 |
| 6179 | 108,1 | 0,22 | 0,18 | 1913 | 500 | 706 | 80 | 190 | 35 | 20 | 0,30 | 1,39 | 0,29 | 0,050 | 0,31 | 1,43 | 0,26 | 0,042 |
| 6180 | 104,9 | 0,12 | 0,14 | 1750 | 490 | 966 | 90 | 189 | 35 | 40 | 0,28 | 1,29 | 0,27 | 0,050 | 0,28 | 1,33 | 0,25 | 0,044 |
| 6181 | 110,3 | 0,3 | 0,17 | 1609 | 484 | 683 | 150 | 275 | 20 | 50 | 0,26 | 1,36 | 0,28 | 0,050 | 0,27 | 1,31 | 0,31 | 0,053 |
| 6182 | 110,5 | 0,19 | 0,19 | 2172 | 489 | 898 | 270 | 215 | 20 | - | 0,29 | 1,41 | 0,32 | 0,045 | 0,30 | 1,44 | 0,35 | 0,041 |
| 6183 | 110,5 | 0,28 | 0,26 | 1954 | 493 | 825 | 70 | 285 | 10 | - | 0,30 | 1,38 | 0,30 | 0,048 | 0,30 | 1,32 | 0,34 | 0,040 |
| 6190 | 107,8 | 0,1 | 0,16 | 1690 | 500 | 989 | 160 | 263 | 30 | - | 0,28 | 1,40 | 0,28 | 0,050 | 0,29 | 1,44 | 0,29 | 0,058 |
| 6191 | 112,2 | 0,24 | 0,24 | 1854 | 500 | 1228 | 170 | 302 | 50 | - | 0,29 | 1,39 | 0,32 | 0,046 | 0,30 | 1,35 | 0,32 | 0,049 |
| 6192 | 115,7 | 0,18 | 0,2 | 2038 | 500 | 1027 | 220 | 251 | 50 | 25 | 0,27 | 1,32 | 0,31 | 0,040 | 0,26 | 1,38 | 0,28 | 0,048 |
| 6193 | 112,2 | 0,24 | 0,16 | 1810 | 500 | 1179 | 85 | 162 | 40 | 25 | 0,28 | 1,24 | 0,26 | 0,042 | 0,28 | 1,28 | 0,29 | 0,049 |
| 6195 | 110,4 | 0,31 | 0,22 | 1939 | 500 | 1041 | 10 | 295 | 40 | 25 | 0,30 | 1,36 | 0,31 | 0,043 | 0,31 | 1,33 | 0,30 | 0,048 |
| 6196 | 113 | 0,24 | 0,21 | 1974 | 500 | 174 | 90 | 193 | 40 | 35 | 0,28 | 1,33 | 0,27 | 0,044 | 0,27 | 1,29 | 0,28 | 0,050 |
| 6197 | 116,2 | 0,22 | 0,18 | 2000 | 500 | 1000 | 110 | 245 | 50 | 40 | 0,26 | 1,24 | 0,28 | 0,038 | 0,26 | 1,28 | 0,26 | 0,035 |
| 6198 | 115,4 | 0,29 | 0,17 | 2051 | 500 | 1098 | 30 | 145 | 30 | 30 | 0,30 | 1,34 | 0,27 | 0,040 | 0,30 | 1,37 | 0,29 | 0,039 |
| 6199 | 106,4 | 0,18 | 0,17 | 1710 | 500 | 1111 | 160 | 260 | 30 | 40 | 0,25 | 1,37 | 0,30 | 0,050 | 0,26 | 1,33 | 0,33 | 0,056 |
| 6200 | 109 | 0,18 | 0,19 | 1700 | 500 | 1143 | 160 | 254 | 30 | 30 | 0,26 | 1,32 | 0,31 | 0,040 | 0,27 | 1,28 | 0,34 | 0,040 |
| 6202 | 111,4 | 0,21 | 0,26 | 1700 | 500 | 1327 | 170 | 294 | 40 | 30 | 0,27 | 1,35 | 0,32 | 0,040 | 0,28 | 1,31 | 0,35 | 0,038 |
| 6203 | 107,6 | 0,22 | 0,23 | 1600 | 500 | 1202 | 60 | 412 | 50 | 40 | 0,27 | 1,28 | 0,29 | 0,040 | 0,27 | 1,25 | 0,28 | 0,044 |
| 6204 | 110,6 | 0,2 | 0,24 | 1852 | 500 | 1325 | 200 | 271 | 40 | 40 | 0,28 | 1,37 | 0,34 | 0,040 | 0,33 | 1,42 | 0,31 | 0,048 |
| 6205 | 105 | 0,24 | 0,23 | 1400 | 500 | 1169 | 60 | 244 | 50 | 40 | 0,28 | 1,40 | 0,30 | 0,050 | 0,27 | 1,35 | 0,28 | 0,058 |
| 6206 | 104,1 | 0,33 | 0,2 | 1528 | 500 | 1109 | 40 | 215 | 50 | 40 | 0,30 | 1,33 | 0,31 | 0,050 | 0,31 | 1,37 | 0,30 | 0,056 |
| 6207 | 109,4 | 0,23 | 0,24 | 1697 | 500 | 1157 | 80 | 189 | 40 | - | 0,29 | 1,36 | 0,30 | 0,046 | 0,29 | 1,29 | 0,28 | 0,042 |
| 6208 | х | 0,34 | 0,24 | 1750 | 499 | 1143 | 60 | 154 | 30 | 50 | 0,20 | 1,35 | 0,22 | 0,046 | 0,23 | 1,33 | 0,26 | 0,043 |

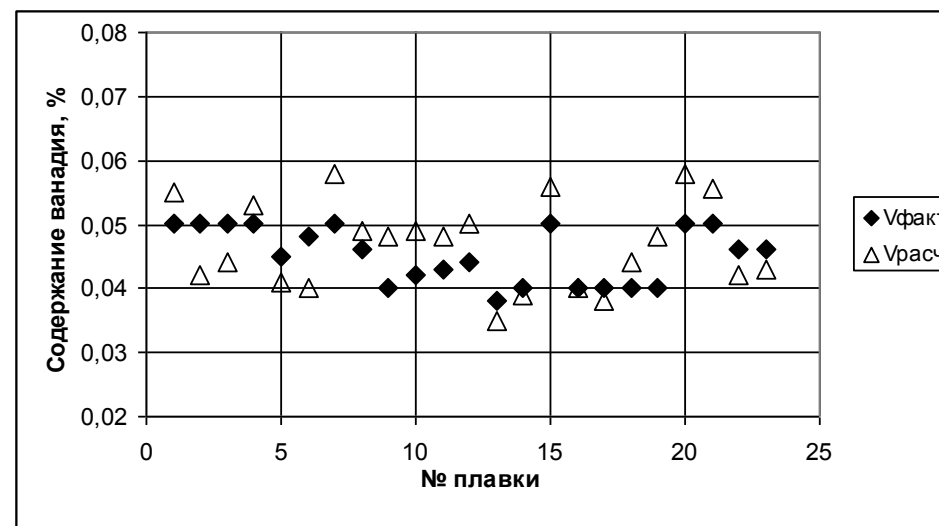
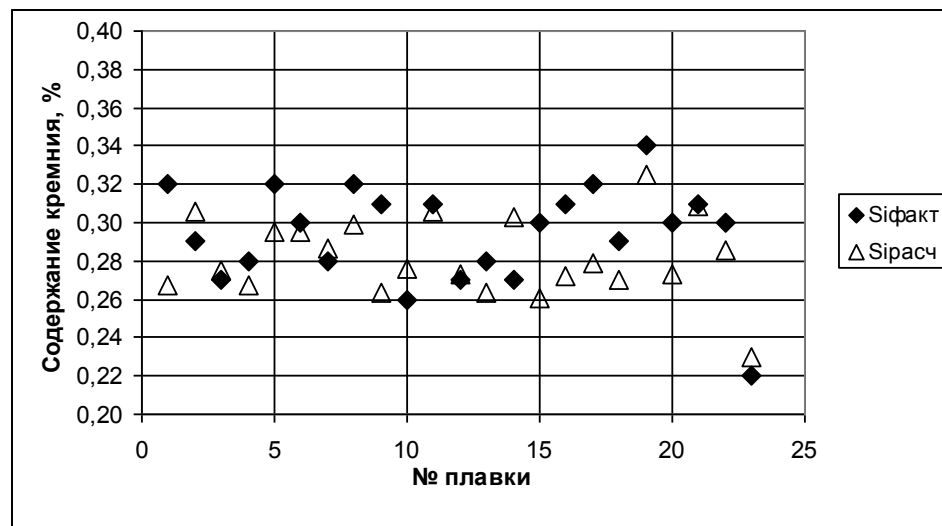
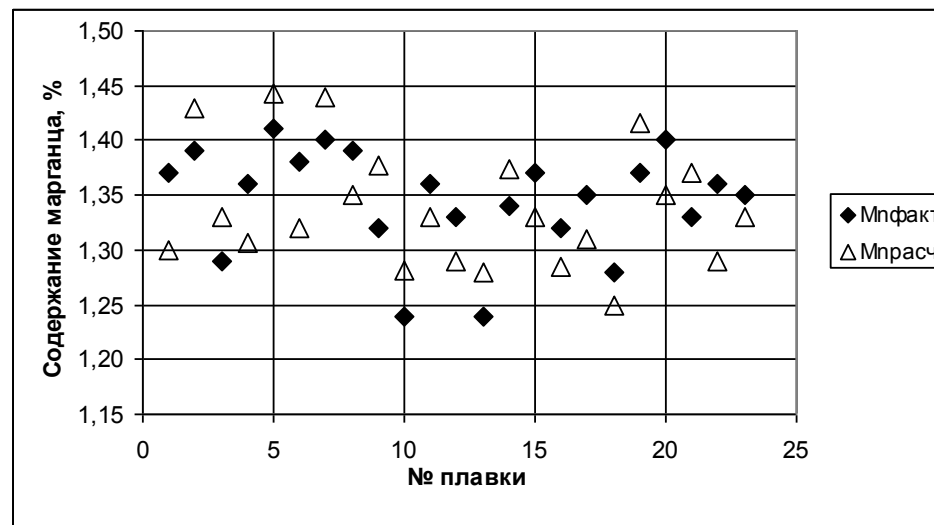
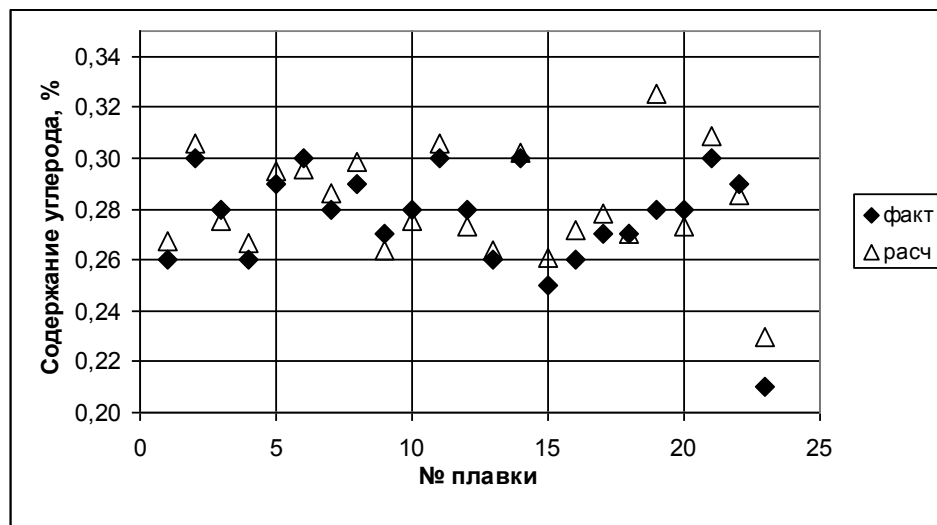


Рисунок 6.9 – Корреляционные поля экспериментальных и расчетных данных по химическому составу металла после обработки стали в ковше конвертерным ванадиевым шлаком

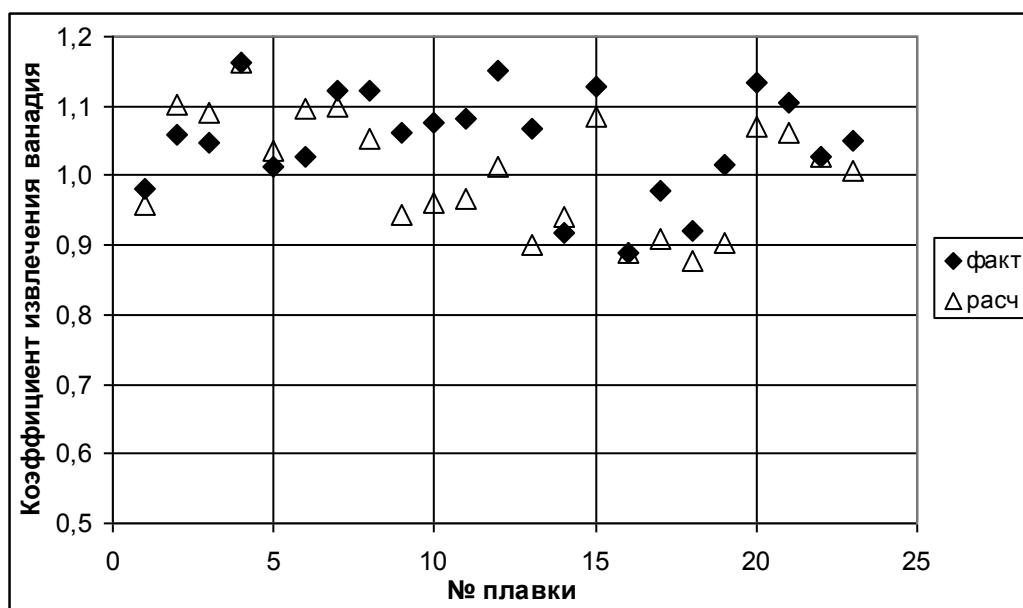


Рисунок 6.10 – Корреляционное поле расчетных значений коэффициента извлечения ванадия по результатам экспериментальных и модельных данных

Среднее значение коэффициента извлечения ванадия, полученное по результатам экспериментальных плавов, равно 1,007, модельное – 1,049. Относительная ошибка составляет 4,2 %. Корреляционные поля расчетных и фактических значений коэффициента извлечения ванадия приведены на рисунке 6.10. Значение коэффициента извлечения ванадия на ряде плавов больше 1 объясняется наличием остаточного содержания ванадия в металле перед легированием, который не определяли в рамках химического анализа. Таким образом, результаты промышленных испытаний подтвердили адекватность моделей, реализованных в инструментальной системе «Инжиниринг-Металлургия». Разработанная технология обеспечивает полное извлечение ванадия из конвертерного ванадиевого шлака со средним коэффициентом извлечения близким к 1. Качество металла, изготовленного по данной технологии, не уступает показателям, полученным при реализации стандартной технологии микролегирования металла ванадием с применением ванадийсодержащих ферросплавов.

6.5 Взаимосвязь задач, подходов и полученных результатов

Таким образом, с целью снижения энергоемкости и материалоемкости металлургической продукции в работе была поставлена и решена задача совершенствования существующих и создания принципиально новых технологий прямого восстановления металлов. Для решения этой задачи разработан метод, особенностью которого является системное решение комплекса взаимосвязанных оптимизационных задач по определению оптимальных условий протекания процессов в металлургической системе и оптимальных режимов реализации технологий. В рамках метода использованы следующие средства повышения эффективности расчетов (рисунок 6.11): методики исследования процессов в термодинамических системах и определения оптимальных режимов металлургических технологий, термодинамическое моделирование процессов в сложных системах с использованием современных инструментальных систем, математические модели, осуществляющие взаимосвязь параметров потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате, разработанная инструментальная система «Инжиниринг-металлургия», представляющая комплекс программ и баз данных и позволяющая проводить многовариантные расчеты и решать различные оптимизационные задачи. С использованием вышеперечисленных средств проведены модельные исследования и оптимизация процессов в термодинамических системах и определены оптимальные условия восстановления металлов с максимальным извлечением элементов. Разработаны малоэнергоемкие технологии в струйно-эмульсионном агрегате: получения металла из чугуна и окалины; прямого восстановления металла из пылевидных руд и отходов производства; получения марганцевых сплавов из бедных оксидных и карбонатных марганцевых руд, переработки титано-магнетитовых концентратов, прямого восстановления железа с попутным синтез-газом. В результате проведенных исследований получены оптимальные режимы технологий легирования стали с использованием оксидных материалов: никелевого концентрата и конвертерного ванадиевого шлака.



Рисунок 6.11 – Взаимосвязь задач, подходов и полученных результатов

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

1. Рассмотрены особенности технологии электросталеплавильного процесса в дуговой электропечи с использованием газокислородных горелок, выделены основные параметры и стадии, разработана и реализована в инструментальной системе математическая модель процесса выплавки стали в электропечи, раскисления и легирования металла в ковше.

2. С использованием методов и инструментов математического моделирования определены оптимальные расходы материалов для технологии прямого легирования металла никелем в электропечи с применением никелевого концентрата. Максимальный коэффициент извлечения никеля составил 99,2 % при расходе никельсодержащих окатышей 8,5 кг/т металла. Результаты расчетов подтверждены лабораторными экспериментами. Технология опробована в промышленных условиях на АО «Сталь-НК».

3. Проведены исследования и определены оптимальные условия микролегирования стали в ковше ванадием с использованием конвертерного ванадиевого шлака для сталей с различным содержанием углерода на выпуске, а также в агрегате «ковш-печь». Оптимальный расход коксика, обеспечивающий максимальную степень извлечения ванадия 90 %, составил 6 кг/т стали.

4. Реализованы лабораторные и промышленные эксперименты, по результатам которых проведена оценка адекватности моделей. Сравнительный анализ расчетных и опытных показал, что относительные ошибки по содержанию углерода, марганца, кремния и ванадия в металле равны 3,8, 3,3, 3,5 и 3,6 %, что соответствует отклонению от реальных значений по концентрации углерода 0,0029 %, марганца – 0,011 %, кремния – 0,015 % и ванадия 0,0025 % и не превышает погрешности измерения при проведении химического анализа состава металла.

5. Технология обработки стали в ковше конвертерным ванадиевым шлаком внедрена в производство на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», экономический эффект от внедрения составил 200 – 250 руб/т металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создан метод системного решения комплекса взаимосвязанных задач по определению оптимальных условий протекания процессов восстановления металлов в термодинамических системах и оптимальных режимов ресурсосберегающих металлургических технологий прямого получения металлов в агрегате СЭР и легирования стали с использованием оксидных материалов.

2. Разработаны методика термодинамического моделирования по определению оптимальных условий восстановления металлов из оксидных систем и система показателей, отражающих окислительно-восстановительный потенциал не только расплава, но и объемлющей системы, в том числе газовой фазы рабочего пространства металлургического агрегата.

3. Разработан комплекс математических моделей, описывающих на основе фундаментальных законов термодинамики взаимосвязь параметров входных-выходных потоков и физико-химических процессов в металлургическом агрегате струйно-эмульсионного типа, представленном как реактор текущего равновесия.

4. Создана инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия», представляющая взаимосвязанную систему математических моделей, методов оптимизации и баз данных, реализованная в виде комплекса программ применительно к решению широкого круга оптимизационных задач ряда металлургических технологий (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2017617445).

5. В инструментальной системе поставлена и решена оптимизационная задача по определению управляющих воздействий на процесс путем поиска экстремума требуемого критерия, в качестве которого могут быть выбраны суммарный расход шихтовых материалов на единицу продукции, себестоимость, энергоемкость или производительность агрегата, при соблюдении ограничений на состав и температуру получаемых продуктов, диапазоны изменения расходов компонентов входных потоков и параметров состояния системы, соблюдение закона сохранения массы на уровне потоков, веществ и элементов, соблюдение закона сохранения энергии и выполнение целевых условий по остальным критериям.

7. С использованием термодинамического моделирования определены:

- оптимальные соотношения компонентов в термодинамических системах $Fe-O-C$, $Fe-O-H-C$, $Fe-Mn-O-C$, обеспечивающие необходимый температурный режим и максимальную степень восстановления металлов;
- оптимальные термодинамические условия и соотношения компонентов в системе $Ti-Fe-C-O-Si-Al$, обеспечивающие полное восстановление железа и перевод высших оксидов титана в низшие без образования карбидов;
- тип, расходы восстановителей и температуры для реализации процессов восстановления никеля и ванадия из оксидов в модельных термодинамических системах.

6. С использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия» разработаны оптимальные режимы энерго- и ресурсосберегающих технологий для нового непрерывного металлургического процесса струйно-эмульсионного типа в агрегате СЭР:

- получения металла из чугуна и прокатной окалины с энергоемкостью 21,2 ГДж/т при расходе окалины 6 кг/с и степени дожигания отходящих газов 50 %;
- прямого восстановления металла из пылевидных руд и железосодержащих техногенных материалов без агломерации с энергоемкостью процесса 14 – 16 ГДж/т при степени дожигания отходящих газов от 50 до 70 %;
- получения марганцевых сплавов из карбонатных и оксидных руд, особенностью которой является предварительное восстановление или обжиг руды в агрегате кипящего слоя в потоке технологического газа, отходящего из агрегата СЭР, в результате чего достигается снижение энергоемкости процесса – с 97,6 до 43,1 ГДж/т для оксидной селезеньской марганцевой руды и с 94,1 до 54,6 ГДж/т для карбонатной усинской руды;
- переработки титано-магнетитовых концентратов с практически полным разделением железосодержащей и титансодержащей (с содержанием оксидов титана 46 %) составляющей.

7. Технологии опробованы на крупномасштабной опытной установке, созданной в ККЦ–2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Результаты экспериментов подтвержде-

ны преимущества процесса и агрегата струйно-эмульсионного типа: высокие скорости тепломассообменных процессов (от 100 до 200 раз выше, чем в конвертере); малые размеры и материалоемкость агрегатов (от 10 до 20 раз меньше, чем в традиционной металлургии); низкие сквозные энергозатраты (от 15 до 18 ГДж/т); высокая экологичность и безотходность технологий; управляемость, универсальность и мобильность, возможность реализации различных технологий.

8. Разработана технология прямого восстановления железа с попутным получением высококалорийного синтез-газа в агрегате струйно-эмульсионного типа, которая в результате совмещения пароугольного газификатора с металлургическим агрегатом позволяет использовать химическую и физическую энергию отходящего технологического газа и дает возможность получения удвоенного количества кондиционного синтез-газа с калорийностью 16525 кДж/кг, являющегося товарным продуктом для последующей его переработки в моторное топливо (патент № 2371482).

9. На основе теоретических и экспериментальных исследований определены оптимальные параметры процессов восстановления никеля из никелевого концентрата и ванадия из конвертерного ванадиевого шлака, обеспечивающие максимальную степень извлечения металлов. Технология прямого легирования стали никелем с использованием никелевого концентрата в дуговой электропечи опробована в промышленных условиях на АО «Сталь-НК». Технология обработки стали в ковше на выпуске металла конвертерным ванадиевым шлаком и в агрегате «ковш-печь» с использованием коксика и ферросилиция внедрена в производство в ЭСПЦ на АО «ЕВРАЗ ЗСМК», экономический эффект от внедрения составил 200 – 250 руб/т металла.

10. Результаты теоретических, экспериментальных исследований и разработанные математические модели внедрены и используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 22.03.02, 22.04.02 – Металлургия, 09.03.02, 09.04.02 – Информационные системы и технологии, 09.03.01, 09.04.01 – Информатика и вычислительная техника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисиенко, В. Г. Альтернативная металлургия: проблема легирования, модельные оценки эффективности [текст] / В. Г. Лисиенко, Н. В. Соловьева, О. Г. Трофимова. – М. : Изд. Теплотехник, 2007. – 440 с.
2. Процесс СЭР – металлургический струйно-эмульсионный реактор : монография [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, И. А. Рыбенко [и др.]. – М. : Металлургиздат, 2014. – 488 с.
3. Кожевников, И. Ю. Бескоксовая металлургия железа [текст] / И. Ю. Кожевников. – М. : Металлургия, 1970. – 336 с.
4. Богданди, Л. Ф. Восстановление железных руд [текст] / Л. Ф. Богданди, Г. Ю. Энгель. – М. : Металлургия, 1971. – 519 с.
5. Похвистнев, А. Н. Внедоменное получение железа за рубежом [текст] / А. Н. Похвистнев. – М. : Металлургия, 1964. – 469 с.
6. Юсфин, Ю. С. Новые процессы получения металла [текст] / Ю. С. Юсфин, А. А. Гиммельфарб, Н. Ф. Пашков. – М. : Металлургия, 1994. – 320 с.
7. Князев, В. Ф. Бескоксовая металлургия железа [текст] / В. Ф. Князев, А. И. Гиммельфарб, А. М. Неменов. – М. : Металлургия, 1972. – 272 с.
8. Лисин, В. С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия [текст] / В. С. Лисин, Ю. С. Юсфин. – М. : Высшая школа, 1998. – 447 с.
9. Проссер, Г. Анализ состояния технологий прямого получения железа [текст] / Г. Проссер, Б. Холмс // Тр. 1-ой Балканской конференции по металлургии. Варна, 28 – 30 мая, 1996. – С. 198 – 205.
10. COMSIGUA officially inaugurates its new US\$271 million MIDREX megamod in Venezuela [text] // Skill. Mining Rev. – 1998. – 87. - № 46. – С. 4 – 5.
11. Штеффен, Р. Технический уровень процесса прямого восстановления железа [текст] / Р. Штеффен, Г. Б. Люнген // Черные металлы. – 1994. - № 10. – С. 9 – 19.

12. Hassan, A. The FINMET process – a technology development update [text] / A. Hassan, R. Whipp // Iron and Steelmaker. – 1995. - Vol. 22. № 4. – PP. 35 – 40.
13. Allmet Technologies to build oxide recycling facility [text] // Met. Plant and Techol. – 1997. - Vol. 20. № 1. – P. 14.
14. Jimbo, J. Fastmet – a new process for direct extraction of iron [text] / J. Jimbo [at all] // Kobe seiko giho = Kobe Steel Eng. Repts. – 1996. – 46. № 1. – PP. 14 – 17.
15. Elsenheimer, G. SL/RN plant for Prakash Industries Ltd, India [text] / G. Elsenheimer, R. Wiechmann, K. Sood // Iron and Steelmaker. – 1994. – Vol. 21. - № 8. – PP. 27 – 29.
16. Изменения развития черной металлургии при использовании процессов FASTMELT и ITmk3 с применением угля [текст] // Новости черной металлургии за рубежом. ОАО «Черметинформация». – 2009. - № 5. – С. 23 – 26.
17. Прямое восстановление железной руды углем [текст] // Новости черной металлургии за рубежом. ОАО «Черметинформация». – 2010. - № 6. – С. 20 – 25.
18. Karleinz, S. Stand der Entwicklung zur Direct-reduktion und Schmelzreduktion von Eisenerz [text] / S. Karleinz, H. B. Lungen, S. Rolf // Stahl und Eisen. – 1995. - Vol. 115. № 11. – PP. 112 – 113.
19. Результаты двухлетней эксплуатации установки COREX в Южной Корее [текст] / К. Беем [и др.] // Черные металлы. – 1998. – Ноябрь-декабрь. – С. 20 – 26.
20. Способ «Корекс» – первые промышленные результаты производства чугуна [текст] // Металлургическое производство и технология металлургических процессов. – 1991. – С. 4 – 11.
21. Третья установка Finex расширяет производственные мощности металлургического завода компании Posco в Пхохане, Южная Корея [электронный ресурс] // Производство чугуна. URL: <http://www.rudmet.ru/media/articles/Article>.
22. Роменец, В. А. Процесс жидкофазного восстановления железа: разработка и реализация [текст] / В. А. Роменец // Сталь. – 1990. - № 8. – С. 20 – 27.

23. Роменец, В. А. Процесс Ромелт [текст]. – М. : МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 400 с.
24. Вегман, Е. Ф. Теоретические и лабораторные исследования вариантов выплавки чугуна в печи Romelt на железобитом [текст] / Е. Ф. Вегман, А. Р. Жак, О. С. Давыдова // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1996. - № 9. – С. 4 – 8.
25. Роменец, В. А. Процесс жидкофазного восстановления [текст] / В. А. Роменец, Е. Ф. Вегман, Н. Ф. Сакир // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1993. - № 7. – С. 9 – 19.
26. Роменец, В. А. «Ромелт» полностью жидкофазный процесс получения металла [текст] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1999. - № 11. – С. 13 – 23.
27. Соловьев, А. Н. Инженерные аспекты установок РОМЕЛТ [текст] / Н. А. Соловьев [и др.] // Сталь. – 2001. – № 2. – С. 60 – 64.
28. Sherrington, D. The Ausiron® Direct Smelting Technology [text] / D. Sherrington, R. McClelland, G. Campbell // AISE 2002 Pittsburgh, Pennsylvania, USA, September 2002.
29. Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use [text] / J. Feinman [et al.] // Iron and Steel Society, Warrendale, Pa., 1999.
30. Черная металлургия Северной Америки в 1994 г. [текст] // Новости черной металлургии за рубежом. – 1995. - № 3. – С. 15 – 22.
31. Процессы преимущественно жидкофазного восстановления железа [электронный ресурс] // Технические науки. Металлургия и обработка металлов. URL: <http://knigi.link/obrabotka-metallov-metallurgiya/protsessyi-preimushchestvenno-jidkofaznogo-12575.html>.
32. Альтернативные процессы выплавки чугуна в доменных печах // Новости черной металлургии за рубежом. – 1997. - № 3. – С. 38 – 43.
33. Bates, P. HIs melt – low cost iron making [text] / P. Bates, A. Muir // International conf. «Commercializing new hot metal processes beyond the blast furnace», 2000, Atlanta, Georgia, USA. June 5 – 7. – PP. 1 – 12.

34. Люнген, Х. Б. Современное состояние процессов прямого и жидкофазного восстановления железа [текст] / Х. Б. Люнген, К. Кноп, Р. Стеффен // Черные металлы. – 2007. – № 2. – С. 13 – 25.

35. Баптизманский, В. И. Анализ энергоемкости технологической цепи металлургического производства / В. И. Баптизманский, Ю. С. Папитов, В. Д. Зеликман // Труды 3-го конгресса сталеплавателей. Москва, 10-15 апреля 1995. – С. 61 – 63.

36. Непрерывный процесс [электронный ресурс] // Металлургия. URL: <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z00000007/st056.shtml>.

37. Новый экологически безопасный металлургический процесс и агрегат на принципах самоорганизации и комплекс безотходных технологий [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, И. А. Рыбенко [и др.] // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе : сб. докл. первой междун. науч.-практ. конф., посвященной 75-летию СибГИУ. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2005. – С. 252 – 261.

38. Процесс и агрегат типа самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор и технологии комплексной переработки пылевидных руд и отходов [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, В. В. Соколов [и др.] // Металлургия России на рубеже XXI века : сб. науч. тр. междун. науч.-практ. конф. ; под общ. ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2005. – С. 1 – 7.

39. Процесс и агрегат типа самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор как пример наукоемкой технологии в металлургии [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 60 – 65.

40. Синергетический процесс и агрегат типа струйно-эмульсионный реактор и возможные направления структурных изменений в металлургии [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, В. И. Кожемяченко [и др.] // Современная металлургия начала нового тысячелетия : сб. науч. тр. Ч. 2. – Липецк : Изд. ЛГТУ, 2005. – С. 1 – 7.

41. Разработка новых наукоемких металлургических процессов и агрегатов струйно-эмульсионных типа на принципах самоорганизации [текст] / В. П. Цымбал [и др.] // Новые промышленные технологии и материалы : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2000. – С. 299 – 308.

42. Особенности струйно-эмульсионного реактора СЭР и возможности создания мини-металлургии полного цикла на его основе [текст] / В. П. Цымбал, И. А. Рыбенко, В. И. Кожемяченко [и др.] // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. с межд. участием и элементами школы молодых ученых. – Екатеринбург : Уральский рабочий, 2015. – С. 563 – 568.

43. Корчинский, М. М. Передовые металлические конструкционные материалы и новая роль микролегированных сталей [текст] / М. М. Корчинский // Сталь. – 2005. - № 6. – С. 124 – 130.

44. Панфилова, Л. М. Влияние нитридов ванадия на повышение прочности и сопротивление хрупким разрушением конструкционных сталей [текст] / Л. М. Панфилова, Л. А. Смирнов // Химия, технология и применение ванадия : тез. докл. IX всерос. конф. / ОАО «Тулачермет». – Тула, 2004. – С. 39 – 40.

45. Микролегирование литой конструкционной стали / В. А. Коровин, Р. Н. Палавин, И. О. Леушин [и др.] // тр. Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева. – Вып. 2. – Нижний Новгород, 2011. – С. 199 – 207.

46. Пашинский, В. В. Структура и свойства высокоуглеродистой инструментальной стали с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита [текст] / В. В. Пашинский, В. В. Горбатенко // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. Вып. 26, Ч. 2. – Днепропетровск : Изд. «Днепр – VAL». – 2004. – С. 90 – 95.

47. Дерябин, А. А. Использование ванадия для повышения эксплуатационной стойкости рельсов при отрицательных температурах [Текст] / А. А. Дерябин,

И. Г. Горшенин, В. В. Могильный [и др.] // Химия, технология и применение ванадия: тез. докл. IX всерос. конф. – Тула, 2004. – С. 27 – 28.

48. Митчелл, П. С. Использование ванадия в высокопрочных сталях [Текст] / П. С. Митчелл // Проблемы производства и применения стали с ванадием: мат. межд. науч.-техн. семинара (Екатеринбург, 26-27 сентября 2007 г.). – Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – С. 53 – 80.

49. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка [текст] / И. Артингер ; пер. с венгер. – М. : Metallurgia, 1982. – 312 с.

50. Материаловедение и технологии металлов : учебник для студентов машиностроит. спец. вузов [текст] / Г. П. Фетисов, М. Г. Карпман, В. М. Матюнин и [др.] ; под ред. Г. П. Фетисова – 3-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 2005. – 862 с.

51. Термодинамический анализ силикотермического восстановления ванадия и титана из известковистых расплавов [текст] / Г. А. Топорищев, С. Г. Меламуд, В. П. Зайко [и др.] // сб. тр. ЧМЭК. Вып. 4. – М., 1975. – С. 77 – 82.

52. Кинетический анализ силикотермического восстановления ванадия и титана из известковистых расплавов [текст] / Г. А. Топорищев, С. Г. Меламуд, В. А. Ровнушкин [и др.] // сб. тр. ЧМЭК. Вып. 4. – М., 1975. – С. 83 – 89.

53. Попель, С. И. Теория металлургических процессов [текст] / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. – М. : Metallurgia, 1986. – 463 с.

54. Теория металлургических процессов : учебник для вузов [текст] / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев [и др.] – М. : Metallurgia, 1989. – 392 с.

55. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [электронный ресурс] / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М. : Изд. МГТУ имени Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с.

56. Цымбал, В. П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: учебник для вузов [текст] / В. П. Цымбал. – М. : Издательское объединение «Российские университеты», 2006. – 431 с.

57. Меджибожский, М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов : учеб. пособие для вузов [текст] / М. Я. Меджибожский. – Киев : Вища школа, 1979. – 277 с.

58. Кудрин, В. А. Металлургия стали [текст] / В. А. Кудрин. – М. : Металлургия, 1981. – 488 с.

59. Воскобойников, В. Г. Общая металлургия : учебник для вузов; 6-изд., перераб и доп. [текст] / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев – М. : Академкнига, 2005. – 768 с.

60. Баптизманский, В. И. Теория кислородно-конвертерного процесса [текст] / В. И. Баптизманский. – М. : Металлургия, 1975. – 376 с.

61. Григорян, В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов [текст] / В. А. Григорян, Л. П. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – М. : Металлургия, 1974. – 254 с.

62. Бигеев, А. М. Металлургия стали. [текст] / А. М. Бигеев. – М. : Металлургия, 1977. – 440 с.

63. Явойский, В. И. Металлургия стали [текст] / В. И. Явойский, Г. Н. Ойкс. – М. : Металлургия, 1973. – 816 с.

64. Разработка непрерывного сталеплавильного процесса [текст] / В. И. Баптизманский, И. В. Лысенко, Ю. С. Паниотов [и др.] // Непрерывные процессы выплавки металлов. – М. : Наука, 1975. – С. 160 – 163.

65. Иванцов, Г. П. Непрерывный сталеплавильный процесс [текст] / Г. П. Иванцов, А. В. Василивицкий, В. И. Смирнов. – М. : Металлургия, 1967. – 147 с.

66. Казаков, А. А. Непрерывные сталеплавильные процессы [текст] / А. А. Казаков. – М. : Металлургия, 1977. – 272 с.

67. Технология и установки непрерывного способа производства стали [текст] / Баптизманский В. И. [и др.]. – Киев : Техника, 1978. – 192 с.
68. Metallurgiya chuguna [текст] / Е. Ф. Вегман [и др.]. – М. : Академкнига, 2004. – 774 с.
69. Дюдкин, Д. А. Производство стали. Т. 1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки [текст] / Д. А. Дюдкин, В. В. Киселенко. – М. : Теплотехник, 2008. – 528 с.
70. Дюдкин, Д. А. Современная технология производства стали [текст] / Д. А. Дюдкин, В. В. Киселенко. – М. : Теплотехник, 2007. – 528 с.
71. Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали [текст] / В. А. Кудрин. – М. : Мир, АСТ, 2003. – 528 с.
72. Электрометаллургия стали и ферросплавов [текст] / Д. Я Поволоцкий [и др.]. – М. : Metallurgiya, 1974. – 551 с.
73. Бигеев, А. М. Непрерывные сталеплавильные процессы [текст] / А. М. Бигеев – М. : Metallurgiya, 1986. – 136 с.
74. Рожков, И. М. Математические модели конвертерного процесса [текст] / И. М. Рожков, О. В. Травин, Д. И. Туркенич. – М. : Metallurgiya, 1978. – 184 с.
75. Максимов, Ю. М. Математическое моделирование металлургических процессов [текст] / Ю. М. Максимов. – М. : Metallurgiya, 1976. – 288 с.
76. Сургучев, Г. Д. Математическое моделирование сталеплавильных процессов [текст] / Г. Д. Сургучев. – М. : Metallurgiya, 1978. – 224 с.
77. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии [текст] / В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 496 с.
78. Ойкс, Г. Н. Производство стали (расчеты) [текст] / Г. Н. Ойкс, Х. М. Иоффе. – М. : Metallurgizdat, 1964. – 552 с.
79. Бигеев, А. М. Основы математического моделирования и расчеты кислородно-конвертерных процессов производства стали [текст] / А. М. Бигеев, Ю. А. Колесников. – М. : Metallurgiya, 1970. – 232 с.

80. Бигеев, А. М. Математическое описание и расчеты сталеплавильных процессов [текст] / А. М. Бигеев. – М. : Metallurgiya, 1982. – 160 с.
81. Бигеев, А. М. Расчет непрерывных сталеплавильных процессов : учеб. пособие [текст] / А. М. Бигеев. – Свердловск : УПИ, 1979. – 81 с.
82. Бигеев, А. М. Расчеты мартеновских плавов [текст] / А. М. Бигеев. – М. : Metallurgiya, 1966. – 387с.
83. Вегман, Е. Ф. Краткий справочник доменщика [текст] / Е. Ф. Вегман. – М. : Metallurgiya, 1981. – 240 с.
84. Рамм, А. Н. Современный доменный процесс [текст] / А. Н. Рамм. – М. : Metallurgiya, 1986. – 303 с.
85. Вегман, Е. Ф. Метод расчета состава шихты для ПЖВ [текст] / Е. Ф. Вегман, А. Р. Жак, О. С. Давыдов // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1995. - № 5. С. 6 – 10.
86. Расчет материального и теплового балансов ПЖВ Ромелт [текст] / В. С. Валавин [и др.] // Сталь. – 1996. - № 7. – С. 59 – 63.
87. Вегман, Е. Ф. Метод расчета состава шихты при выплавке чугуна в печах Romelt и COREX [текст] / Е. Ф. Вегман, А. Р. Жак, О. С. Давыдов // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1996. - № 5. – С. 6 – 10.
88. Гранковский, В. И. Оптимизация подового сталеплавильного процесса [текст] / В. И. Гранковский, В. Н. Погорелов, В. Н. Быткин. – К. : Техніка, 1980. – 191 с.
89. Советов Б. Я. Моделирование систем: учебник для вузов [текст] / Б. Я. Советов, С. А. Яковлев : 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 2001. – 343 с.
90. Введение в математическое моделирование: учебное пособие [текст] / В. Н. Ашихмин [и др.] ; под ред. П. В. Трусова. – Москва : ЛОГОС, 2005. – 440 с.
91. Штерензон В. А. Моделирование технологических процессов : конспект лекций [текст] / В. А. Штерензон. – Екатеринбург : Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2010. – 66 с.

92. Дулов В. Г. Математическое моделирование в современном естествознании: учебное пособие [текст] / В. Г. Дулов, В. А. Цибаров ; под ред. В. Г. Дулова. – Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001. – 244 с.

93. Математическое моделирование в технике : учебник для вузов [текст] / В. С. Зарубин [и др.] ; под ред. В. С. Зарубина. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 496 с.

94. Роль теплофизики металлургических процессов в решении проблем энерго- и ресурсосбережения в металлургии [текст] / Г. М. Дружинин, Л. А. Зайнуллин, М. Д. Казяев [и др.] // Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 1 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 340 – 348.

95. Математическое моделирование металлургических процессов в АСУ ТП: учебное пособие [текст] / Н. А. Спирин, В. В. Лавров, В. Ю. Рыболовлев [и др.] ; под ред. Н. А. Спирина. – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – 558 с.

96. Расчет процесса обжига рудоугольных окатышей на конвейерной машине [текст] / В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко, Н. А. Спирин [и др.] // Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 1 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 49 – 54.

97. Компьютерные методы моделирования доменного процесса [текст] / О. П. Онорин, Н. А. Спирин, В. Л. Терентьев [и др.] ; под ред. Н. А. Спирина. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2005. – 301 с.

98. Модельные системы поддержки принятия решений в АСУ ТП доменной плавки металлургии [текст] / Н. А. Спирин, В. В. Лавров, В. Ю. Рыболовлев [и др.] ; под ред. Н. А. Спирина. – Екатеринбург : УрФУ, 2011. – 462 с.

99. Спирин, Н. А. Оптимизация и идентификация технологических процессов в металлургии / Н. А. Спирин, В. В. Лавров, С. И. Паршаков, С. Г. Денисенко. – Екатеринбург, УГТУ–УПИ, 2006. – 307 с.

100. Использование динамических моделей доменного процесса в задачах повышения квалификации технологического персонала [текст] / Л. Ю. Гилева, С. В. Мясоедов, С. А. Загайнов [и др.] // *Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2* / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 92 – 97.

101. Информационные системы в металлургии [текст] / Н. А. Спирин, Ю. В. Ипатов, В. Н. Лобанов [и др.] ; под ред. Н. А. Спирина. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2001. – 617 с.

102. Разработка методов и алгоритмов системы оценки параметров режимов обезуглероживания и дожигания горючих газов в дуговой сталеплавильной печи [текст] / Э. Э. Меркер [и др.] // *Вестник Донского государственного технического университета*. – 2017. Т. 17. - № 2 (89). – С. 99 – 107.

103. Меркер, Э. Э. Разработка математической модели и алгоритма расчета процесса обезуглероживания в дуговой сталеплавильной печи [текст] / Э. Э. Меркер, Л. Н. Крахт, Е. А. Черменев // *Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах: тр. IV всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. В 2-х ч. Ч. I.* ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 215 – 222.

104. Исследование процесса плавления окатышей при дуговом нагреве с анализом угара металла в подэлектродном пространстве сталеплавильной ванны [текст] / Э. Э. Меркер [и др.] // *Электromеталлургия*. – 2016. - № 1. – С. 2 – 10.

105. Кожухов, А. А. Энергосберегающие технологии выплавки стали на основе вспенивания сталеплавильных шлаков: монография [текст] / А. А. Кожухов. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 357 с.

106. Кожухов, А. А. Оценка коэффициента использования тепла электрических дуг при плавке под вспененным шлаком в современных ДСП [текст] / А. А. Кожухов // *Электromеталлургия*. – 2015. - № 6. – С. 3 – 9.

107. Оценка устойчивости процесса вспенивания сталеплавильного шлака с точки зрения теории протекания и фрактальной геометрии : сборник трудов XIII

Международного конгресса сталеплавателей 12 – 18 октября 2014 г. / А. А. Кожухов. – Москва - Полевской, 2014. – С. 939 – 947.

108. Исследование химических равновесий [текст] ; под ред. А. В. Николаева. – Новосибирск : Наука, 1974. – 350 с.

109. Морачевский, А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии [текст] : справ. изд. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Металлургия, 1985. – 136 с.

110. Гиббс, Д. В. Термодинамика. Статистическая механика [текст] : пер. с англ. / Д. В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 582 с.

111. Ван-дер-Ваальс, И. Д. Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем [текст] : пер с нем. Ч.1. / И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм ; под ред. А. В. Раковского. – М. : ОНТИ, 1936. – 452 с.

112. Сторонин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем [текст] / А. В. Сторонин. – Л. : ЛГУ, 1967. – 448 с.

113. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики [текст] / Н. В. Карякин. – М. : АСАДЕМА, 2003. – 462 с.

114. Пригожин, И. Химическая термодинамика [текст] / И. Пригожин, Р. Дефей. – М. : Бином, 2009. – 533 с.

115. Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы [текст] / Г. В. Белов. – М. : Научный Мир, 2002. – 184 с.

116. Кириллин, В. А. Техническая термодинамика [текст] / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин : 5-е изд. – М. : Издательский дом МЭИ, 2008. – 496 с.

117. Сурис, А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов [текст] / А. Л. Сурис. – М. : Металлургия, 1985. – 568 с.

118. Глазов, В. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия [текст] / В. М. Глазов, Л. М. Павлов. – М. : Металлургия, 1981. – 336 с.

119. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах [текст] / А. И. Казаков [и др.] – М. : Металлургия, 1987. – 136 с.

120. Трусов, Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах [текст] / Б. Г. Трусов // III межд. симпозиум «Горение и плазмохимия». 24 – 26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы : Казак университеті, 2005. – С. 52 – 57.

121. Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах [текст] / Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов, Г. К. Моисеев. – М. : Metallurgiya, 1994. – 175 с.

122. Синярев, Г. Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов [текст] / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов. – М. : Наука, 1982. – 132 с.

123. Синярев, Г. Б. Принципы и метод определения параметров равновесного состояния [текст] / Г. Б. Синярев, Л. Е. Слынько, Б. Г. Трусов. – М. : Труды МВТУ, 1978. - № 268. – С. 4 – 21.

124. Рузинов, Л. П. Равновесные превращения металлургических реакций [текст] / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М. : Metallurgiya, 1975. – 416 с.

125. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций [текст] / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 547 с.

126. Владимиров, Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций [текст] / Л. П. Владимиров. – М. : Metallurgiya, 1970. – 528 с.

127. Жуховицкий, А. А. Краткий курс физической химии [текст] / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgiya, 1979. – 387 с.

128. Борнацкий, И. И. Основы физической химии [текст] / И. И. Борнацкий. – М. : Metallurgiya, 1989. – 320 с.

129. Краткий курс физической химии [текст] : учеб. пособие для вузов / С. М. Кочергин [и др.] ; под. общ. ред. С. Н. Кондратьева. – 2-е изд, перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1978. – 312 с.

130. Рыбенко, И. А. Разработка методики и системы расчета вариантов технологий непрерывного получения металла в агрегатах струйно-эмульсионного

типа [текст] : дис. канд. техн. наук : спец. 05.16.02 : защищена 28.03.00 : утв. 14.06.00 / И. А. Рыбенко. – Новокузнецк, 2000. – 165 с.

131. Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов [текст] / И. Пригожин. – М. : Мир, 1960. – 280 с.

132. Пригожин, И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур [текст] / И. Пригожин, Д. Кондепудис. – М. : Мир, 2002. – 462 с.

133. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1 [текст] / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин [и др.]. – М. : АН СССР, 1977. – 266 с.

134. White, W. B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures [text] / W. B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig // J. Chem. Phys, 1958. – Vol. 28. - № 5. – PP. 751 – 755.

135. Boynton, F. P. Chemical equilibrium multicomponent poliphase system [text] // J. Chem. Phys, 1960. – Vol. 32. - № 6. – PP. 1880 – 1881.

136. Eriksson, G. Thermodynamic Study of Hite Temperature Equilibria [text] / G. Eriksson // Acta Chem. Scand, 1971. – Vol. 25. - № 7. – PP. 2651– 2658.

137. Smith, W. R. Chemical reaction equilibrium analysis. Theory and algorithms [text] / W. R. Smith, R.W. – Missen Willey – Interscience : New York, 1982.

138. Zeleznik, F. J. IBM 704 or 7090 Computer Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, and Chapman-Jouget Detonations [text] / F. J. Zeleznik, S. A. Gordon. – General NASA TN D-1454, 1962.

139. Gordon, S. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouget detonations [text] / S. Gordon, B. J. McBride. – NASA, 1971, SP-273.

140. Рождественский, Н. Б. Алгоритм программы химической термодинамики высокотемпературных гетерогенных систем / теплофизические свойства химически реагирующих гетерогенных систем [текст] / Н. Б. Рождественский, К. К. Олевинский, В. И. Гутов. – М. : ЭНИИН, 1975. – С. 107 – 144.

141. Недоспалов, А. В. Состав и свойства рабочих тел МГД-генераторов открытого цикла [текст] / А. В. Недоспалов, Л. П. Побережский, Ю. Г. Чернов. – М. : Наука, 1977. – 240 с.

142. Калмыков, В. В. Термодинамический расчет высокометаллизированных конденсированных систем [текст] / В. В. Калмыков, Климов В. Л. / II Всес. конф. по технологическому горению. – М. : Черноголовка, 1978. – С. 49 – 50.

143. Бугаевский, А. А. Расчет химических равновесий в растворах [текст] / А. А. Бугаевский. – Харьков : Высшая школа, 1980. – 136 с.

144. Китаин, М. М. Об определении равновесных составов продуктов сгорания [текст] / М. М. Китаин, Е. И. Катин // Физика горения и взрыва. – 1984. Т. 20. - № 2. – С. 44 – 53.

145. Воронин, Г. Ф. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах [текст] / Г. Ф. Воронин // Физическая химия. Современные проблемы. – М. : Химия, 1984. – С. 112 – 143.

146. Eriksson, G. Thermodynamic Study of Hite Temperature Equilibria [text] / G. Eriksson, E. Rosen // Chem. Scripta. – 1975. - Vol. 4. № 5. – PP. 193 – 194.

147. Eriksson, G. Thermodynamic Study of Hite Temperature Equilibria [text] / G. Eriksson // Chem. Scripta. – 1975. - Vol. 8. № 3. – PP. 100 – 103.

148. Speak, K. F. Application of non Phase Diagrams and Thermodynamics for CVD [text] / K. F. Speak // Proceeding of Seventh Intern. Conference on CVD. – N.Y. : Electrochem. Soc, 1979. – PP. 1 – 16.

149. Wan, C. F. CVD of Niobium Germanides from partially reacted input Gases [text] / C. F. Wan, E. K. Speak // CALPHAD. – 1983. - Vol. 7. № 2. – PP. 149 – 155.

150. Turnbull, A.G. A general computer Programm for the Calculation of chemical Equilibria and heat Balances [text] / A.G. Turnbull // CALPHAD. – 1983. - Vol. 7. № 2. – PP. 137 – 147.

151. On Calculation and Representation on Multicomponents System [text] / P. Dorner, L. J. Ganckler, H. Krieg [et al.] // CALPHAD. – 1979. - Vol. 3. № 5. – PP. 241 – 257.

152. The Stability of SiC – based Ceramics containing ZrO_2 and other Oxides [text] / J. Lorens, H. L. Lucas, E. E. Huckel [et al.] // CALPHAD. – 1983. – Vol. 7. № 2. – PP. 125 – 135.

153. Van Zeggeren, F. The Computation of Chemical Equilibria [text] / F. Van Zeggeren, S. H. Storey. – Oxford : Cambridge Univ., 1970.

154. Holub, R. The Chemical Equilibria of Gaseous Systems [text] / R. Holub, P. Vonka. – Dordrecht : Reidel Pub. Comp., 1976.

155. Smith, W. R. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms [text] / W. R. Smith, R. W. Missen. – NY, John Wiley, 1982.

156. Thermodynamic Properties of Individual Substances [text] / L. V. Gurvich [et al.] ; Fourth edition in 5 volumes, Hemisphere Pub. Co. NY, L., Vol. 1 in 2 parts, 1989.

157. JANAF Thermochemical Tables [text] / M. W. Chase [et al.] ; Third Edition, 1985.

158. Barin, I. Thermochemical Properties of Inorganic Substances [text] / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin : Springer-Verlag, 1977.

159. Iorish, V. S. On Quality of Adopted Values in Thermodynamic Databases [text] / V. S. Iorish, G. V. Belov // Netsu Sokutei. – 1997, – 24 (4), – PP. 199 – 205.

160. Belov, G. V. Influence of Thermodynamic and Thermochemical Data Errors on Calculated Equilibrium Composition [text] / G. V. Belov, B. G. Trusov // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – Vol. 102 № 12. – PP. 1874 – 1879.

161. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения [text] / К. В. Чудненко ; отв. ред. В. Н. Шарапов ; РАН, Сиб. отд., ин-т геохимии им. А. П. Виноградова. – Новосибирск : «Гео», 2010. – 287 с.

162. Храпко, С. А. Описание термодинамических свойств металлических растворов [текст] / С. А. Храпко, А. Г. Пономаренко // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий : тез. докл. VI всес. школы-семинара. Ч. 1. – Новосибирск, 1989. – С. 73 – 74.

163. Chemical WorkBench : [site]. URL : <http://www.kintech.ru/>.
164. NIST-JANAF : [site]. URL : <http://webbook.nist.gov>.
165. NASA CEA : [site]. URL : <http://www.lerc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>.
166. MTDATA:[site]. URL: <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/mtdata.htm>.
167. Thermo-Calc : [site]. URL : <http://www.thermocalc.se>.
168. MALT2 : [site]. URL : (<http://www.kagaku.com/malt>.
169. HSC Chemistry : [site]. URL : (<http://www.outokumpu.fi/hsc/>.
170. EQS4WIN : [site]. URL : <http://www.mathtrek.com/>.
171. ThermoChemical Calculator: [site]. URL : <http://blue.caltech.edu/tcc/index.html>).
172. F*A*C*T : [site]. URL : <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>.
173. ChemSage : [site]. URL : <http://gttserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt>.
174. Соколов, А. В. Методы оптимальных решений: в 2-х томах. Т.1 Общие положения. Математическое программирование [Электронный ресурс]. – 2-е изд., испр. и доп. / А. В. Соколов, В. В. Токарев. – М. : Изд. Физматлит, 2011. – 496 с.
175. Федунец, Н. И. Исследование операций и численные методы оптимизации : учебн. пособие для вузов [текст] / Н. И. Федунец, Ю. Г. Черников. – М. : Изд. МГГУ, 2009. – 375 с.
176. Агеев, Н. Г. Моделирование процессов и объектов в металлургии : учеб. пособие [текст] / Н. Г. Агеев. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 108 с.
177. Аттеков, А. В. Введение в методы оптимизации : уч. пособие для вузов [текст] / А. В. Аттеков, В. С. Зарубин, А. Н. Канатников. – М. : Финансы и статистика, : ИНФРА-М, 2008. – 269 с.
178. Ширяев, В. И. Методы оптимизации : уч. пособие для вузов [текст] / В. И. Ширяев. – М. : КомКнига, 2007. – 211 с.
179. Соколов, А. В. Методы оптимальных решений: в 2-х томах. Т. 1 Общие положения. Математическое программирование [Электронный ресурс]. – 2-е изд., испр. и доп. / А. В. Соколов, В. В. Токарев. – М. : Физматлит, 2011. – 496 с.

180. Пантелеев, А. В. Методы оптимизации: Практический курс с мультимедиа сопровождением [Электронный ресурс] / А. В. Пантелеев, Т. А. Летова – М. : Высшая школа, 2011. – 424 с.

181. Токарев В. В. Методы оптимальных решений: в 2-х томах. Т. 2 Многокритериальность. Динамика. Неопределенность [Электронный ресурс].– 2-е изд., испр. и доп. / В. В. Токарев. – М. : Физматлит, 2011. – 420 с.

182. Цырлин, А. М. Математические модели и оптимальные процессы в макросистемах [текст] / А. М. Цырлин. – М. : Наука, 2006. – 540 с.

183. Таха, Хемди А. Введение в исследование операций – Operations Research: An Introduction [text] / Таха А. Хемди, – 8 изд. – М. : Вильямс, 2007. – 912 с.

184. Ковалев, М. М. Дискретная оптимизация. Целочисленное программирование. – 3-е изд. [текст] / М. М. Ковалев. – Едиториал УРСС2011, 2011. – 192 с.

185. Гончаров, В. А. Методы оптимизации: учеб. пособие [текст] / В. А. Гончаров. – М. : Высшее образование, 2009. – 244 с.

186. Рейзлин, В. И. Численные методы оптимизации: учебн. пособие [текст] / В. И. Рейзлин; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 105 с.

187. Мочалов, С. П. Оптимизация технологий получения металла в струйно-эмульсионных системах на основе принципов самоорганизации [текст] : дис. докт. техн. наук : спец. 05.16.02 : защищена 30.06.98: утв. 11.12.98 / С. П. Мочалов – Новокузнецк, 1998. – 415 с.

188. Роменец, В. А. Новые процессы производства металла [текст] / В. А. Роменец // Металлург. – 2001. - № 11. – С. 30 – 38.

189. Лебедев, А. А. Экономическая эффективность бескоксовых схем производства металла в различных ценовых условиях [текст] / А. А. Лебедев, В. И. Галкин, В. И. Роменец // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2003. - № 9. – С. 73 – 78.

190. Лисиенко, В. Г. Совершенствование и повышение эффективности энерготехнологий и производств (интегрированный энерго-экологический анализ:

теория и практика) : в 2-х томах. Т. 1 [текст] / В. Г. Лисиенко. – М. : Теплотехник, 2010. – 688 с.

191. Лисиенко, В. Г. Методология и информационное обеспечение сквозного энергетического анализа [текст] / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, С. Е. Розин. – Екатеринбург : УГТУ, 2001. – 98 с.

192. Лисиенко, В. Г. Энерго-экологический анализ, программное обеспечение и снижение эколого-экономического ущерба [текст] / В. Г. Лисиенко, О. Г. Дружинина, Б. Б. Зобнин ; под ред. В. А. Морозовой. – Екатеринбург : УГТУ, 2005. – 310 с.

193. Лисиенко, В. Г. Хрестоматия энергосбережения [текст] / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. Кн. 1. – М. : Теплотехник, 2005. – 688 с.

194. Лисиенко, В. Г. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование / В. Г. Лисиенко, Я. М. Щелоков, М. Г. Ладыгичев ; под ред. В. Г. Лисиенко. Кн. 2. – М. : Теплотехник. 2004. – 832 с.

195. Глишков, М. А. Топливо-энергетические затраты на производство металлургической продукции и к.п.д. сталеплавильных процессов [текст] / М. А. Глишков, Г. М. Глишков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1977. - № 7. – С. 168 – 171.

196. Глишков, Г. М. Энергосберегающие режимы работы мартеновских и двухванных печей [текст] / Г. М. Глишков. – М. : Москва, 1991. – 128 с.

197. Затраты первичной энергии на получение стали различными способами [текст] / В. И. Баптизманский [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1984. - № 8. – С. 47 – 55.

198. Баптизманский, В. И. Анализ энергоемкости технологической цепи металлургического производства [текст] / В. И. Баптизманский, Ю. С. Паниотов, В. Д. Зеликман // тр. III конгресса сталеплавильщиков. – М., 1996. – С. 16 – 23.

199. Юзов, О. В. Об энергоемкости сталеплавильных процессов [текст] / О. В. Юзов, Н. И. Перлов // Сталь. – 1984. - № 4. – С. 18 – 21.

200. Шалимов, А. Г. Энергосберегающие технологические процессы сталеплавленного производства [текст] / А. Г. Шалимов А. Ф. Каблуковский // Сталь. – 1984. - № 1 – С. 17 – 20.

201. Степанов, В. С. Эффективность использования энергии [текст] / В. С. Степанов, Т. Б. Степанова. – Новосибирск : ВО «Наука», 1994. – 256 с.

202. Лотов, В. А. Многокритериальные задачи принятия решений: учебное пособие [текст] / В. А. Лотов, И. И. Поспелова. – М. : МАКС Пресс, 2008. – 197 с.

203. Подиновский, В. В. Введение в теорию важности критериев в многокритериальных задачах принятия решений [текст] / Подиновский В. В. – М. : Физматлит, 2007. – 64 с.

204. Трифонов, А. Г. Многокритериальная оптимизация [Электронный ресурс] / А.Г. Трифонов. – М. : Издательский центр «Академия», 2013. – 320 с.

205. Штойер, Р. Многокритериальная оптимизация [текст] / Р. Штойер : пер. с англ. – М. : Радио и связь, 1992. – 504 с.

206. Соболев, И. М. Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями [текст] / И. М. Соболев, Р. Б. Статников. – М.: Дрофа, 2006. – 176 с.

207. Подиновский, В. В. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач [текст] / В. В. Подиновский, В. Д. Ногин. – М. : Наука, 1982. – 64 с.

208. Мочалов, С. П. Методы оптимизации металлургических процессов : учеб. пособие / С. П. Мочалов. – Кемерово, 1989. – 109 с.

209. Рыбенко, И. А. Метод и инструмент разработки оптимальных технологических режимов при совершенствовании существующих и создании новых металлургических процессов [текст] / И. А. Рыбенко // Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 107 – 113.

210. Рыбенко, И. А. Моделирование и оптимизация стационарных режимов металлургических процессов [текст] : монография / И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2015. – 168 с.

211. Рыбенко, И. А. Применение методики и инструментальной системы расчета металлургических процессов для разработки теоретических основ ресурсосберегающих технологий [текст]: монография / И. А. Рыбенко ; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2016. – 187 с.

212. Рыбенко, И. А. Методика и система расчета и оптимизации статических стационарных режимов технологических процессов [текст] / И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов, П. С. Мочалов // Металлургия: технологии, управление, инновации, качество: тр. XVII всерос. науч.-практ. конф. ; под ред. Е. В. Протопопова : Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2013. – С. 29 – 32.

213. Рыбенко, И. А. Разработка оптимальных технологических режимов получения металлов с использованием методов математического моделирования и инструментальных систем [текст] / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2018. - № 2. – С. 57 – 61.

214. Технологическое сжигание и использование топлива [текст] / А. А. Винтовкин [и др.]. – М. : Металлургия, 1998. – 286 с.

215. Вильямс, Ф. А. Теория горения [текст] / Ф. А. Вильямс. – М. : Наука, 2001. – 615 с.

216. Математическое моделирование процессов горения суспензионного водоугольного топлива в вихревой топке [текст] / И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов, П. С. Мочалов [и др.] // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2012. - № 1. – С. 52 – 57.

217. Рыбенко, И.А. Моделирование процессов горения суспензионного водоугольного топлива [текст] / И. А. Рыбенко, Л. А. Ермакова // Научные технологии разработки и использования минеральных ресурсов : науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под общ. ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. - № 2. – С. 487 – 493.

218. Труды в области металлографии (металловедение), теории металлургических процессов, общей и физической химии в 2 т. [текст] ; под ред. А. А. Байкова. – М. : Изд-во АН СССР, 1948. – Т. 2. – 546 с.

219. Физико-химические основы процессов восстановления окислов [текст] / И. С. Куликов [и др.]. – М. : Наука, 1978. – 136 с.

220. Бондаренко, Б. И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах [текст] / Б. И. Бондаренко – Киев : Наукова Думка, 1980. – 388 с.

221. Взаимодействие окислов металлов с углеродом [текст] / В. П. Елютин [и др.] – М. : Metallurgia, 1976. – 360 с.

222. Аллюминотермия [текст] / Н. П. Лякишев [и др.] – М. : Metallurgia, 1978. – 424 с.

223. Рыбенко, И. А. Термодинамическое моделирование процессов в элементарных системах [текст] : монография / И. А. Рыбенко ; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2016. – 98 с.

224. Рыбенко, И. А. Моделирование условий и режимов восстановления железа и марганца в элементарной системе Fe-Mn-C-O [текст] / И. А. Рыбенко, В. Н. Буинцев // Наука и образование в современной конкурентной среде : мат. межд. науч.-практ. конф. – Уфа, 2014. – С. 142 – 145.

225. Рыбенко, И. А. Моделирование условий и режимов восстановления железа в элементарной системе Fe-C-O [текст] / И. А. Рыбенко, В. И. Кожемяченко, С. Ю. Красноперов // Междисциплинарные исследования в области математического моделирования и информатики : мат. 3-ей науч.-практ. конф. – Ульяновск : Изд. SIMJET, 2014. – С. 339 – 343.

226. Исследование условий процесса восстановления ванадия в системе V-O-C-Fe-Si [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Рожихина, В. И. Дмитриенко, И. А. Рыбенко // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Сибресурс 15 – 2009) : сб. докл. 15-ой междунар. науч.-практ. конф. – Томск, 2010. – С. 247 – 250.

227. Исследование условий и режимов процесса восстановления ванадия в элементарных системах [текст] / М. А. Голодова, В. И. Дмитриенко, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2010. - № 4. – С. 7 – 11.

228. Исследование процесса восстановления ванадия и железа из многокомпонентной оксидной системы [текст] / М. А. Голодова, В. И. Дмитриенко,

И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Сибресурс 17 – 2012) : докл. 17 междунар. науч.-практ. конф. – Томск, 2011, 2012. – С. 57 – 60.

229. Исследование восстановления марганца и титана из конвертерного ванадиевого шлака [текст] / М. А. Голодова, В. И. Дмитриенко, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // Металлургия: Технологии, управление, качество : сб. науч. тр. всеросс. науч.-практ. конф. 9-11 ноября 2011г. ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2011. – С. 95 – 98.

230. Исследование условий процесса восстановления ванадия и железа из конвертерного ванадиевого шлака [текст] / И. А. Рыбенко [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2011. - № 4. – С. 3 – 5.

231. Термодинамическая оценка возможности легирования стали при обработке ее ванадийсодержащим шлаком [текст] / О. И. Норхина, В. И. Дмитриенко, И. Д., Рожихина, И. А. Рыбенко // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2010. - № 10. – С. 17 – 20.

232. Исследование влияния температуры на процесс восстановления ванадия из оксидных систем [текст] / М. А. Голодова, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // Технические науки – от теории к практике. – 2015. - № 48 – 49. – С. 70 – 77.

233. Рыбенко, И. А. Термодинамическое моделирование процесса горения топлива [текст] / И. А. Рыбенко // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. - № 2 (8). – С. 48 – 50.

234. Рыбенко, И. А. Термодинамическое моделирование условий и режимов восстановления железа в системе Fe-C-O-H [текст] / И. А. Рыбенко // Международный научный журнал "СИМВОЛ НАУКИ". – 2015. - № 3. – С. 60 – 64.

235. Моделирование твердофазного восстановления железа каменными углями [текст] / И. Е. Ходосов, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // Современные проблемы электрометаллургии стали : мат. XVI междунар. конф. :

в 2-х ч. – Магнитогорск : Изд. Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), 2015. – С. 210 – 214.

236. Исследование процессов восстановления элементов в системе V_2O_5 – C – Si [текст] / М. А. Голодова, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // *Металлургия: технологии, инновации, качество* : тр. XIX междунар. науч.-практ. конф. : в 2-х ч. Ч. 1 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2015. – С. 62 – 66.

237. Redaction of vanadium in elementary systems [text] / I. A. Rybenko, M. A. Golodova, V. I. Dmitrienko, I. D. Rozhikhina // *Steel in Translation*. – 2010. - Vol. 40. № 4. – PP. 310 – 313.

238. Термодинамическое моделирование процесса восстановления элементов из конвертерного ванадиевого шлака [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. А. Рыбенко // *Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах*: тр. IV всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. В 2-х ч. Ч. I. ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 112 – 117.

239. Использование методов термодинамического моделирования для описания процессов восстановления элементов из чистых оксидных систем [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. А. Рыбенко // *Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах*: тр. IV всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. В 2 ч. Ч. I. ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 117 – 123.

240. К вопросу о термодинамическом моделировании процесса восстановления элементов конвертерного ванадиевого шлака [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. А. Рыбенко // *Бюл. Черная Metallургия*. – 2016. - № 10. – С. 27 – 34.

241. Экспериментальное исследование восстановления ванадия в системе $V_2O_5 - C - Si$ [текст] / М. А. Голодова, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина, И. А. Рыбенко // *Металлургия: технологии, инновации, качество* : тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 35 – 39.

242. A study on reduction processes of elements in the system V_2O_5-Si [text] / M. A. Golodova, I. D. Rozhihina, O. I. Nakhrina, I. A. Rybenko // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 150 (2016) 012006 doi:10.1088/1757-899X/150/1/012006.

243. Thermodynamic modeling of restoring items converter vanadium slag [text] / M. A. Golodova, I. D. Rozhihina, O. I. Nakhrina, I. A. Rybenko // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 150 (2016) 012016 doi:10.1088/1757-899X/150/1/012016.

244. Климов, В. Ю. Разработка и применение компьютерной инструментальной системы для термодинамических расчетов на базе программного комплекса "Астра" [текст] / В. Ю. Климов, И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов // *Изв. вуз. Черная металлургия*. – 2006. - № 4. – С. 55 – 64.

245. Шендриков, А. Е. Принципы и структура построения программных приложений при создании инструментальных систем анализа и моделирования стационарных режимов технологических объектов [текст] / А. Е. Шендриков, С. П. Мочалов, И. А. Рыбенко // *Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии* : тр. 2-ой всерос. науч.-практ. конф. ; под общ. ред. С. П. Мочалова. – Новокузнецк : СибГИУ, 2006. – С. 274 – 278.

246. Мочалов, С. П. Математические основы построения инструментальных систем расчета вариантов технологий получения металла в агрегате типа СЭР [текст] / С. П. Мочалов, И. А. Рыбенко, А. Е. Шендриков // *Металлургия: новые технологии, управление, инновации и качество*: тр. всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк, 2006. – С. 218 – 222.

247. Термические константы веществ [текст] : справочник ; под ред. В. П. Глушко. – Вып. 1 – 10. – М. : ВИНТИ, 1965 – 1982.

248. Рыбенко, И. А. Технология моделирования и оптимизации стационарных режимов производственных процессов [текст] / И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов // Векторы развития современной науки : мат. межд. науч.-практ. конф. Ч. II. – Уфа : РИО ИЦИПТ, 2014. – С. 145 – 150.

249. Вагнер, К. Термодинамика сплавов [текст] / К. Вагнер. ; пер. с англ. – М. : Metallurgizdat, 1957. – 312 с.

250. Григорян, В. А. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов [текст] / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко. – М. : Metallurgiya, 1989. – 288 с.

251. Пономаренко, А. Г. [текст] // ЖФХ. – 1972. - Т. 48, № 8, – С. 1950 – 1958.

252. Пономаренко, А. Г. [текст] // ЖФХ. – 1974. - Т. 48, № 7, – С. 1668 – 1971.

253. Кожеуров, В. А. Термодинамика металлургических шлаков [текст] / В. А. Кожеуров. – М. : Metallurgizdat, 1955. – 230 с.

254. Леоненков, А. В. Решение задач оптимизации в среде MS Excel [текст] / А. В. Леоненков. – СПб. : Изд. БХВ-Петербург, 2005. – 690 с.

255. Метод обобщенного приведенного градиента : [электронный ресурс]. URL : <http://iasa.org.ua/lections/iso/6/6.7.htm>.

256. Рыбенко, И. А. Инструментальная система «Инжиниринг-Металлургия» для широкого круга оптимизационных задач [текст] / И. А. Рыбенко // Металлургия: технологии, инновации, качество : тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 75 – 82.

257. Рыбенко, И. А. Решение задач оптимизации с использованием инструментальной системы «Инжиниринг-Металлургия» [текст] / И. А. Рыбенко // Си-

стемы автоматизации в образовании, науке и производстве : тр. всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2017. – С. 400– 405.

258. Рыбенко, И. А. Инструментальная система моделирования и оптимизации металлургических процессов [текст] / И. А. Рыбенко // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: тр. VI Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с межд. участием (ТИМ-17). – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 248 – 252.

259. Рыбенко, И. А. Математическое моделирование процессов горения метана [текст] / И. А. Рыбенко, В. Н. Буинцев // Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах: тр. IV всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. В 2 ч. Ч. I. ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 325 – 329.

260. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции [текст] / Ю. Д. Третьяков. – М. : Химия, 1978. – 357 с.

261. Ванюков, А. В. Теория пирометаллургических процессов [текст] / А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев. – М. : Металлургия, 1973. – 504 с.

262. Богданди, Л. Ф. Восстановление железных руд [текст] / Л. Ф. Богданди, Г. Ю. Энгель. – М. : Металлургия, 1971. – 320 с.

263. Бондаренко, Б. И. Восстановление железа в пульсирующем режиме [текст] / Б. И. Бондаренко, А. М. Святенко. – Киев : Наукова думка, 1983. – 150 с.

264. Физико-химия восстановления железа из оксидов [текст] / Ю. С. Карabasов, В. Т. Чижикова. – М. : Металлургия, 1986. – 200 с.

265. Теория и практика прямого получения железа : сборник статей [текст] / Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР ; отв. ред. А. И. Манохин . – М. : Наука, 1986 . – 272 с.

266. Рыбенко, И. А. Использование принципов неравновесной термодинамики для повышения эффективности металлургических процессов [текст] / И. А. Рыбенко // Моделирование и наукоемкие информационные технологии в

технических и социально-экономических системах : тр. IV всерос. науч.-прак. конф. с межд. участием. В 2 ч. Ч. I. ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 36 – 41.

267. Куликов, И. С. Термическая диссоциация соединений [текст] / И. С. Куликов. – М. : Metallurgia, 1969. – 576 с.

268. Куликов, И. С. Раскисление металлов [текст] / И. С. Куликов. – М. : Metallurgia, 1975. – 504 с.

269. Толстогузов, Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов [текст] / Н. В. Толстогузов. – М. : Metallurgia, 1992. – 239 с.

270. Хитрик, С. И. Электрометаллургия марганцевых ферросплавов [текст] / С. И. Хитрик, М. И. Гасик, А. Г. Кучер. – Киев : Техника, 1971. – 187 с.

271. Совершенствование технологии выплавки ферромарганца [текст] / Котельников И. В. [и др.] // Metallurg. – 1976. - №5. – С. 11 – 13.

272. Извлечение марганца из шлаков ферросплавного производства [текст] / Л. А. Смирнов [и др.] // Metallurgia марганца: тез. докл. IV всес. совещания. – Тбилиси, 1986. – С. 120 – 121.

273. Гасик, М. И. Электротермия марганца [текст] / М. И. Гасик. – Киев : Техника, 1979. – 166 с.

274. Дуррер, Р. Metallurgia ферросплавов [текст] / Р. Дуррер, Г. Фолькерт ; пер. с нем. – М. : Metallurgia, 1976. – 480 с.

275. Химическая энциклопедия Т. 4 [текст] / И. Л. Кнунянц [и др.]. – М. : Советская энциклопедия, 1995. – 639 с.

276. Кипарисов, С. С. Карбид титана [текст] / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. – М. : Metallurgia, 1987. – 218 с.

277. Гудима, Н. В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов [текст] / Н. В. Гудима, Я. П. Шейн. – М. : Metallurgia, 1975. – 536 с.

278. Резник, И. Д. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд [текст] /

И. Д. Резник, Г. П. Ермаков, Я. М. Шнеерсон. – М. : Изд. ООО «Наука и технологии», 2001. – 468 с.

279. Кичигина, О. Ю. Восстановление никеля из его оксида углеродом [текст] / О. Ю. Кичигина // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2010. - № 10. – С. 20 – 23.

280. Кичигина, О. Ю. Изучение кинетики восстановления оксида никеля углеродом [текст] / О. Ю. Кичигина // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : тр. междунар. науч.-практ. конф. – Томск. : Изд. ТПУ, 2010. – С. 170 – 174.

281. Кичигина, О. Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии получения и использования никелевого концентрата из полиметаллического марганецсодержащего сырья [текст] : дис. канд. техн. наук : спец. 05.16.02 : защищена 11.04.12 / О. Ю. Кичигина. – Новокузнецк, 2012. – 143 с.

282. Разработка ресурсосберегающих технологий прямого легирования стали на основе методов термодинамического моделирования процессов восстановления металлов в элементарных системах [текст] / И. А. Рыбенко [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2017. - № 2. – С. 91 – 98.

283. Эффективность использования ванадийсодержащих конвертерных шлаков для прямого легирования рельсовой стали ванадием в ковше [текст] / А. А. Дерябин, Н. А. Козырев, В. В. Могильный [и др.] // Сталь. – 1998. - № 2. – С. 19 – 21.

284. Есин, О. А. Высокотемпературные процессы восстановления [текст] / О. А. Есин, П. В. Гельд. – Свердловск : Металлургиздат, 1957. – 646 с.

285. Восстановление элементов конвертерного ванадиевого шлака при внепечной обработке [текст] / М. А. Голодова, И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. А. Рыбенко // Современные проблемы электрометаллургии стали : мат. XVII междунар. конф. : в 2 ч. Ч.1 / ЮУрГУ ; под ред. В. Е. Рощина. – Челябинск, 2017. – С. 133- 139.

286. Голодова, М. А. Исследование процессов восстановления ванадия и оптимизация технологии обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком [текст] : дис. канд. техн. наук : спец. 05.16.02 : защищена 16.10.12 : утв. 10.01.13 / М. А. Голодова. – Новокузнецк, 2012. – 151 с.

287. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах [текст] / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1979. – 512 с.

288. Хакен, Г. Синергетика [текст] / Г. Хакен. – М. : Мир, 1980. – 406 с.

289. Цымбал, В. П. К вопросам использования идей неравновесной термодинамики в металлургии [текст] / В. П. Цымбал // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1986. - № 12. – С. 110 – 115.

290. Цымбал, В. П. О механизме и циклах самоорганизации применительно к металлургическим процессам [текст] / В. П. Цымбал // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1991. - № 12. – С. 1 – 7.

291. Цымбал, В. П. Введение в теорию самоорганизации. С примерами из металлургии : учеб. пособие [текст] / В. П. Цымбал. – изд. 2-е, доп. : Изд. центр СибГИУ. – Новокузнецк, 2001. – 251 с.

292. Цымбал, В.П. Модели и механизмы самоорганизации в технике и технологиях. В 3-х частях : Ч. III. Примеры реализации идей и принципов синергетики : учеб. пособие [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, С. Н. Калашников; под ред. В. П. Цымбала. : Изд. центр СибГИУ – Новокузнецк, 2005. – 264 с.

293. Использование принципов самоорганизации и диссипативных структур при создании нового струйно-эмульсионного металлургического процесса [текст] / В. П. Цымбал, В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2015. - Т. 58, № 8. – С. 572 – 577.

294. Использование принципов самоорганизации и диссипативных структур при создании нового струйно-эмульсионного металлургического процесса [текст] / В. П. Цымбал, В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко [и др.] // тр. XIII Международного конгресса сталеплавыльщиков, Полевской, 13 – 18 октября 2014 г. – М. : Полевской, 2014. – С. 472 – 477.

295. Предпосылки и принципы создания самоорганизующегося струйно-эмульсионного реактора [текст] / В. П. Цымбал, В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко [и др.] // Моделирование и наукоемкие информационные технологии в технических и социально-экономических системах: тр. IV всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием. В 2 ч. Ч. I. ; под общ. ред. В. П. Цымбала, Т. В. Киселевой. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2016. – С. 27 – 36.

296. Неравновесные диссипативные структуры и управление содержанием углерода в струйно-эмульсионном агрегате [текст] / В. П. Цымбал, П. А. Сеченов, И. А. Рыбенко, А. А. Оленников // Metallurgy: technologies, innovations, quality: tr. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 61 – 67.

297. Разработка новых наукоемких металлургических процессов и агрегатов струйно-эмульсионных типа на принципах самоорганизации [текст] / В. П. Цымбал [и др.] // Новые индустриальные технологии и материалы. Посвящается 70-летию Сибирского государственного индустриального университета, под ред. В. Е. Громова, С. М. Кулакова. – Новосибирск, 2000. – С. 299 – 308.

298. Реализация стационарных колебательных режимов в струйно-эмульсионном металлургическом процессе и расчет конструктивных параметров с использованием свойства критического истечения двухфазного потока [текст] / В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко, В. П. Цымбал [и др.] // Математическое моделирование, создание прикладных инструментальных систем и новых металлургических процессов и агрегатов на принципах самоорганизации: науч.-спр. изд. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2015. – С. 97 – 100.

299. Нетрадиционный подход к переработке железомарганцевых руд [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, В. В. Павлов, И. А. Рыбенко // Metallurgy : Technologies, management, quality : sb. науч. тр. всерос. науч.-практ. конф. 9-11 ноября 2011г. ; под ред. Е. В. Протопопова – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2011. – С. 139 – 145.

300. Цымбал, В. П. Нетрадиционный подход к переработке титано-магнетитовых и железомарганцевых руд [текст] / В. П. Цымбал, В. В. Павлов, И. А. Рыбенко // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР : тр. науч.-практ. конф. с межд. участием и элементами школы молодых ученых. – Екатеринбург : Уральский рабочий, 2015. – С. 91 – 96.

301. Математические модели для оптимизации технологий металлургических процессов на основе принципов самоорганизации [текст] / С. П. Мочалов, В. И. Кожемяченко, С. Н. Калашников [и др.] // Современные проблемы и пути развития металлургии: тез. докл. междунар. науч.-практ. конф., Новокузнецк, 16-19 сентября 1997 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 1997. – С. 112.

302. Automated systems and information science self-organizing jet-emulsion reactor [text] / V.P.Tsymbal [at all] // Steel in Translation, 2005. - Vol. 35 № 6. – PP. 79 – 85.

303. Процесс и агрегат типа самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор позволяет снизить требования к уровню обогащения руд [текст] / В. П. Цымбал [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 2009. - № 4. – С. 44 – 48.

304. Ore Enrichment Required for a Self-Organizing Jet-Emulsion Reactor [text] / V.P.Tsymbal [at all] // Steel in Translation, 2009. - Vol. 39. № 4. – PP. 310 – 312.

305. Цымбал, В. П. Нетрадиционный подход к переработке титано-магнетитовых и железомарганцевых руд [текст] / В. П. Цымбал, И. А. Рыбенко, В. В. Павлов // Бюл. Черная металлургия. – 2015. - № 10. – С. 90 – 94.

306. A new jet-emulsion metallurgical process [text] / V. P. Tsymbal // Steel in Translation, 2015. - Vol. 45, Issue 8, – PP. 550 – 554.

307. Математическая модель для совместного расчета конструктивных параметров реактора-осциллятора процесса СЭР [текст] / В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов [и др.] // Творческое наследие В. Е. Грум-

Гржимайло: докл. межд. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд. УрФУ, 2014. – С. 282 – 289.

308. Исследование взаимосвязи между режимными и конструктивными параметрами процесса и агрегата типа самоорганизующийся струйно-эмульсионный реактор [текст] / В. И. Кожемяченко, И. А. Рыбенко, С. П. Мочалов [и др.] // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве: тр. VIII всерос. науч.-практ. конф. ; под ред. С. М. Кулакова, Л. П. Мышляева. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2011. – С. 19 – 26.

309. Efficient utilization of fuel energy in the steel industry using a spray-emulsion reactor within a new structure of energy and metallurgical units [text] / V. P. Tsymbal, A. A. Olennikov, V. I. Kozhemyachenko [at all] // 2015 SUSTAINABLE INDUSTRIAL PROCESSING SUMMIT : Canada: Gudenau Intl. Symp. On Iron and Steel Making. ; Edited by F. Kongoli, G. Kleinschmidt, H. Pook, K. Ohn, 2016. – PP. 259 – 265.

345. Basic Principles And Features Of Self-Organizing Jet-Emulsion Technology (SER) [text] / V. Tsymbal, A. Olennikov, I. Rybenko, V. Kozhemyachenko, E. Protopopov, F. Kongoli // Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition SIPS 2016 Volume 1: D'Abreu Intl. Symp. / Iron and Steel Making. Volume 1. Montreal (Canada) : FLOGEN Star Outreach, 2016. – PP. 214 – 227.

311. Background and principles of self-organizing jet-emulsion metallurgical unit [text] / V. P. Tsymbal, V. I. Kozhemyachenko, I. A. Rybenko [at all] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 150 (2016) 012018 doi:10.1088/1757-899X/150/1/012018.

312. Пат. 1835173 СССР АЗ, МКИ С21С1/00. Способ непрерывного рафинирования металла и агрегат для его осуществления [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, К. М. Шакиров [и др.] ; заявлено 01.01.1988 ; опубл. 24.11.1988. – 11 с.

313. European Patent EPO 691411A1. Intentional application number: PCT/RU93/00325. Process for the continuous refining of metal and a facility for

carrying out said process/V.P. Tsymbal, S.P. Mochalov, K.M. Shakirov a.e.// International publication number WO 95/18238 (06.07.1995 Gazette 1995/29).

314. Пат. 5,558,695 USA. Process and unit for continuous metal refinement [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, К. М. Шакиров [и др.] ; 1996.

315. Пат. PCT/RU93/00325 European patent. Process for the continuous refining of metal and a facility for carrying out said process [текст] / V. P. Tsymbal, S. P. Mochalov, K. M. Shakirov [и др.] ; 2000, Bulletin 2000/22.

316. Пат. DE 693 28 791 Europaischen Patentschrift. Process for the continuous refining of metal and a facility for carrying out said process [текст] / V. P. Tsymbal, S. P. Mochalov, K. M. Shakirov ; 2000.

317. Пат. AT E 193 562 T1 Patentschrift. Process for the continuous refining of metal and a facility for carrying out said process [текст] / V. P. Tsymbal, S. P. Mochalov, K. M. Shakirov ; 2001.

318. Пат. 311121 LETTERS PATENT. Process for the continuous refining of metal and a facility for carrying out said process [текст] / V. P. Tsymbal, S. P. Mochalov, K. M. Shakirov ; 2001.

319. Пат. 2272849 Россия, МПК C22 B5/00. Способ получения металлов из рудных материалов и агрегат для его осуществления [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов. – 2004122183/02 ; заявлено 19.07.2004 ; опубл. 27.03.2006, Бюллетень РСТ, Бюл. 9 ; приоритет 19.07.2004. – 12 с. : ил.

320. Пат. 2371482 Россия, МПК C21 B13/14. Способ прямого восстановления металлов с получением синтез-газа и агрегат для его осуществления [текст] / В.П. Цымбал, С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко, [и др.]. № 2007144892/02 ; заявлено 03.12.2007 ; опубл. 27.10.2009. – 12 с.

321. Накоряков, В. Е. Волоновая динамика газо- и парожидкостных сред [текст] / В. Е. Накоряков, Б. Г. Покусаев, И. Р. Шрейбер. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 248 с.

322. Непрерывные процессы выплавки металлов [текст] // сб. тр. совещания «Непрерывные процессы выплавки черных и цветных металлов». – М. : Наука, 1975. – 167 с.

323. Экспериментальные исследования кинетики совместно протекающих реакций в системе железоуглеродистый расплав-шлак-газ [текст] / И. А. Телегин, К. М. Шакиров, С. П. Мочалов [и др.] // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1993. - № 6. – С. 10 – 14.

324. Некоторые результаты экспериментов по разработке новых технологий непрерывного получения металла на опытной установке [текст] / В. П. Цымбал, Р. С. Айзатулов, В. В. Соколов [и др.] // Структурная перестройка металлургии: экономика, экология, управление, технология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Новокузнецк, 22-25 октября 1996 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 1996. – С. 98.

325. Процесс отладки технологии и элементов конструкции нового металлургического процесса и агрегата [текст] / Р. С. Айзатулов, В. В. Соколов, В. П. Цымбал [и др.] // Структурная перестройка металлургии: экономика, экология, управление, технология: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Новокузнецк, 22-25 октября 1996 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 1996. – С. 97.

326. Системы автоматизированного эксперимента для исследований и отработки новых технологий непрерывных металлургических процессов [текст] / С. Ю. Красноперов, С. П. Мочалов, В. П. Цымбал [и др.] // Структурная перестройка металлургии: экономика, экология, управление, технология : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Новокузнецк, 22-25 октября 1996 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 1996. – С. 56.

327. Экспериментальная проверка новых технологий получения металла на крупномасштабной опытной установке [текст] / Р. С. Айзатулов, В. П. Цымбал, С. П. Мочалов [и др.] // Современные проблемы и пути развития металлургии : тез. докл. междунар. науч.-практ. конф., Новокузнецк, 16-19 сентября 1997 г. – Новокузнецк, 1997. – С. 107 – 108.

328. Автоматизированная система управления технологическими режимами получения металла на опытной установке в ККЦ №2 ОАО "ЗСМК" [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, А. Г. Падалко [и др.] // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии : тр. всерос. науч.-практ. конф., посвященной 20-летию кафедры "Информационные технологии в металлургии", 2-5 апреля 2001 г. – Новокузнецк: Изд. СибГИУ, 2001. – С. 362 – 365.

329. Результаты отладки технологии и элементов конструкции нового металлургического процесса и агрегата на опытной установке [текст] / Р. С. Айзатулов, В. П. Цымбал, С. П. Мочалов [и др.] // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии : тр. всерос. науч.-практ. конф., посвященной 20-летию кафедры "Информационные технологии в металлургии", 2-5 апреля 2001 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2001. – С. 320 – 321.

330. Автоматизированный эксперимент на опытно-промышленной установке нового непрерывного металлургического процесса восстановления типа СЭР [текст] / С. Ю. Красноперов, А. Г. Падалко, С. П. Мочалов [и др.] // Металлургия России на рубеже XXI века : сб. науч. тр. междунар. науч.-практ. конф. ; под общ. ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2005, Т. II. – С. 224 – 228.

331. Цымбал, В. П. О создании пилотного образца струйно-эмульсионного агрегата типа СЭР и полигона для отладки комплексных технологий [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов // Управление отходами – основа восстановления экологического восстановления в Кузбассе : сб. докл. ; под. ред. Е. П. Волинкиной. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2008. – С. 18 – 20.

332. Смирнов, Л. А. Марганец в своем отечестве [текст] / Смирнов Л. А., Л. П. Тигунов // Металлы Евразии. – 1999. - № 6. – С. 20 – 23.

333. Емлин, Б. И. Справочник по электротермическим процессам [текст] / Б. И. Емлин., М. И. Гасик. – М. : Металлургия, 1978. – 288 с.

334. Дедов, П. И. Обоганительная фабрика карбонатных марганцевых руд [текст] / П. И. Дедов, В. С. Свитов. – Свердловск : Изд. Уралмеханобр, 2004. – 400 с.

335. Рыбенко, И. А. Оптимизация технологий в струйно-эмульсионном металлургическом агрегате с использованием методики и инструментальной системы моделирования [текст] / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2017. - № 3. – С. 60 – 65.

336. Цымбал, В. П. Содержательная модель формирования гарнисажа в струйно-эмульсионном технологическом процессе [текст] / В. П. Цымбал, А. М. Огнев, И. А. Рыбенко // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: тр. 2-ой всерос. науч.-практ. конф. ; под общей ред. С. П. Мочалова. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 2006. – С. 107 – 115.

337. Быч, А. Ф. Марганцевые месторождения Кемеровской области [текст] / А. Ф. Быч, А. И. Батырев // Руды и металлы. – 1998. - № 2. – С. 22 – 28.

338. О возможности комплексной безотходной переработки титано-магнетитовых руд в новом непрерывном агрегате струйно-эмульсионного типа [текст] / В. П. Цымбал, Р. С. Айзатулов, С. П. Мочалов [и др.] // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы : мат. всерос. науч.-практ. конф., Новокузнецк, 28 сентября – 1 октября 1999 г. – Новокузнецк : Изд. СибГИУ, 1999. – С. 48 – 50.

339. Математическое моделирование и экспериментальная проверка принципиальной возможности переработки титано-магнетитовых руд в агрегате типа СЭР [текст] / В. П. Цымбал, С. П. Мочалов, И. А. Рыбенко [и др.] // Производственные технологии – 2001 : мат. отчетной конференции-выставки. – Москва : Изд. МГУП, 2002. – С. 300 – 302.

340. Рыбенко, И. А. Экспериментальная проверка адекватности математических моделей нового непрерывного металлургического процесса СЭР [текст] / И. А. Рыбенко, В. П. Цымбал // Металлургия: технологии, инновации, качество: тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 2 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 97 – 101.

341. Выплавка и разливка стали в ЭСПЦ [текст]: Технологическая инструкция ТИ 126–ЭС–007–2011.

342. Производство рельсового металла в ЭСПЦ [текст]: Технологическая инструкция ТИ 126–ЭС–004–2011.

343. Рыбенко, И. А. Применение инструментальной системы моделирования и оптимизации для разработки теоретических основ технологий легирования и модифицирования стали [текст] / И. А. Рыбенко // Бюл. Черная металлургия. – 2017. - № 2. – С. 37 – 43.

344. Resource-saving direct alloying of steel [text] / I. A. Rybenko [at all] // Steel in Translation. – 2017. - Vol. 47, Issue 2. – PP. 85 – 90.

345. Development of resource-saving technologies of steel direct alloying on the basis of thermodynamic modeling of metals recovery processes in elementary systems [text] / I. A. Rybenko [at all] // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya. – 2017. - Vol. 60, Issue 2. – PP. 91 – 98.

346. Малахов, Н. В. Ванадий в судостроительных сталях [текст] / Н. В. Малахов, В.В. Орлов, Е. И. Хлусова // Проблемы производства и применения стали с ванадием : мат. междунар. науч.-техн. сем. (Екатеринбург, 26 – 27 сентября 2007 г.). – Екатеринбург : Изд. УрО РАН, 2007. – С. 252 – 256.

347. Филиппенков, А. А. Экономичные способы производства ванадиевых сталей [текст] / А. А. Филиппенков, В. Г. Цикарев, А. В. Климов // Химия, технология и применение ванадия : тез. докл. IX всерос. конф. – Тула : Изд. ОАО «Тулачермет», 2004. С. 41 – 42.

348. Арзамасцев, Е. И. Исследование особенностей выплавки конструкционных сталей в 100-т дуговых печах с применением ванадийсодержащих металлизированных окатышей [текст] / Е. И. Арзамасцев, В. И. Довгопол, Э. В. Ткаченко [и др.] // Сталь. – 1980. - № 11. – С. 968 – 972.

349. Соловьев, С. А. Полупрямое легирование стали ванадийсодержащими экзотермическими брикетами [текст] / С. А. Соловьев // Изв. вуз. Черная металлургия. – 1995. - № 12. – С. 61 – 62.

350. Прямое легирование стали известково-магнезиальным ванадиевым шлаком [текст] / С. Б. Батуев, В. В. Петренев, А. А. Чернушевич [и др.] // Сталь. – 1995. - № 1. – С.15 – 16.

351. Анализ и оптимизация внепечной обработки рельсовой стали в условиях ОАО НТМК [текст] / К. В. Григорович, А. К. Гербер, А. В. Кушнарев [и др.] // Сталь. – 2008. - № 10. – С.73 – 78.

352. Технология легирования стали ванадием из порошковой проволоки [текст] / А. Д. Дюдкин, В. В. Кисленко, В. П. Онищук [и др.] // Бюл. Черная металлургия. – 2002. - № 2. – С. 40 – 42.

353. Использование стабилизированных шлаков производства феррованадия для обработки стали в агрегате «ковш-печь» [текст] / В. И. Сулацков, А. Н. Шаманов, В. Е. Рощин [и др.] // Современные проблемы электрометаллургии стали: мат. XII междунар. конф. – Челябинск : Изд. ЮУрГУ, 2004. – С. 123 – 124.

354. Ровнушкин, В. А. Технологические особенности ковшевого легирования сталей с применением ванадиевого шлака [текст] / В. А. Ровнушкин // тр. II Конгресса сталеплавателей. – Москва, 1994. – С. 250 – 251.

355. Применение ванадиевого конверторного шлака при выплавке малоуглеродистой низколегированной стали в 100-т электропечах [текст] / Е. И. Арзамасцев, В. А. Ровнушкин, С. А. Тютюков [и др.] // Сталь. – 1985. - № 2. – С. 35–37.

356. Ровнушкин, В. А. Легирование стали промежуточными продуктами ванадиевого передела [текст] / В. А. Ровнушкин, Л. А. Смирнов // Проблемы производства и применения стали с ванадием : мат. межд. науч.-техн. семинара (Екатеринбург, 26 – 27 сентября 2007г.). – Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – С. 95 – 121.

357. Рыбенко, И. А. К вопросу о совершенствовании технологии обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком [текст] / И. А. Рыбенко, М. А. Голодова, О. И. Нохрина, И. Д. Рожихина // Металлургия: технологии, инновации, качество : тр. XX междунар. науч.-практ. конф. : В 2-х ч. Ч. 1 / Сиб. гос. индустр. ун-т ; под ред. Е. В. Протопопова. – Новокузнецк, 2017. – С. 114 – 118.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации
программы «Инжиниринг-Металлургия»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2017617445
Инжиниринг-Металлургия

Правообладатель: **Рыбенко Инна Анатольевна (RU)**

Авторы: **Рыбенко Инна Анатольевна (RU),**
Олепников Алексей Александрович (RU)

Заявка № **2017611249**
Дата поступления **15 февраля 2017 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **04 июля 2017 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности


 **Г.Н. Изrael**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт об использовании результатов диссертации в учебном процессе

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный индустриальный университет»

Утверждаю:
Ректор СибГИУ, профессор
Е. В. Протопопов
10 марта 2017 г.



об использовании в учебном процессе результатов научных разработок
по теме диссертации доцента кафедры прикладных информационных технологий
и программирования Рыбенко И.А.


Результаты: математические модели, методика и комплекс программ, созданные доцентом кафедры ПИТиП Рыбенко И. А. при выполнении диссертации

внедрены в учебный процесс на основании решения кафедры прикладных информационных технологий и программирования.

Указанные результаты используются в дисциплинах «Моделирование систем», «Математические модели и автоматизированные технологии», «Оптимизация в технике и технологиях» «Научно-производственная работа», «Научно-исследовательская работа» при подготовке бакалавров и магистров по направлениям подготовки 09.03.02, 09.04.02 Информационные системы и технологии и 09.03.01, 09.04.01 Информатика и вычислительная техника при чтении лекций, проведении лабораторных занятий, курсовом и дипломном проектировании, для чего разработано соответствующее методическое обеспечение.


Проректор по учебной – первый проректор,
к.т.н., доцент

А. В. Феоктистов



Директор ИИТиАС,
д.т.н., доцент

Л. Д. Павлова



Зав. кафедрой ПИТиП,
к.т.н., доцент

С. П. Огнев



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт о внедрении в производство результатов исследования и оптимизации технологий получения металлов в агрегате струйно-эмульсионного типа



Акт о внедрении в производство результатов научных разработок диссертации Рыбенко И. А.

С целью проверки реализуемости теоретических и конструктивных разработок нового непрерывного металлургического процесса струйно-эмульсионного типа (СЭР) на территории второго кислородно-конверторного цеха ОАО «ЗСМК» (в настоящее время АО «ЕВРАЗ ЗСМК») была создана крупномасштабная опытная установка.

На опытной установке был проведен ряд экспериментов, в которых использовались научные результаты диссертационной работы Рыбенко И. А. по исследованию и оптимизации различных вариантов технологий на основе разработанного комплекса математических моделей и созданных методики и инструментальной системы моделирования, позволивших осуществить автоматизированное проектирование нового металлургического процесса.

Результаты научных разработок диссертации использовались при отладке следующих вариантов технологий: получение металла из чугуна и окалины, прямое получение металла из пылевидных руд и отходов, переработка титано-магнетового концентрата с получением кондиционного титанистого шлака, получение марганцевых сплавов из бедных пылевидных марганцевых руд.

Первый автоматизированный эксперимент состоялся в 1992 году и был направлен на получение стали из чугуна с использованием газообразного кислорода только с первым реактором без рафинирующего отстойника. После присоединения к первому реактору рафинирующего отстойника в 1993 году были проведены еще два эксперимента с подачей двухфазной струи из первого реактора во второй. После доработки конструкции опытной установки были проведены еще два аналогичных эксперимента с подмешиванием пластифицированной окалины в струю жидкого чугуна, в результате которых был получен низкоуглеродистый металл с содержанием углерода $0,03 \div 0,09$ %. За 3,5 минуты было получено 2060 кг металла.

В 1994-95 годах на опытной установке была сделана попытка прямого восстановления марганца из пылевидного концентрата путем его добавления в струю чугуна в первом реакторе. За 5 минут было получено 3050 кг металла и 1500 кг шлака, содержание марганца составило $18 \div 23$ %, углерода – $2 \div 3$ %.

Последующие эксперименты после конструктивных изменений в системе подачи шихты в первый реактор проводились без использования чугуна. В одном из них был получен металл с содержанием марганца 25,9 % и кремния 33,5 %, т.е. нестандартный силикомарганец.

Всего в 1995 году было проведено 6 экспериментов по освоению технологии прямого восстановления пылевидных материалов, в качестве которых использовались: марганцевый концентрат, марганцевый концентрат – окалина, окалина.

При попытке прямого восстановления только одной прокатной окалины был получен металл с содержанием углерода 0,55 % и низким содержанием фосфора (0,009 %) и серы (0,010 %).

Следующий эксперимент был проведен в октябре 1995 года после изменений в конструкции агрегата, которые заключались в том, что соединительный канал между первым и вторым реактором был наклонен на 20 градусов по отношению к горизонту, чтобы вылетающая из первого реактора высокоскоростная двухфазная струя попадала на зеркало металла и врезалась в относительно плотный слой шлака, прилегающий к металлу, что позволило гасить кинетическую энергию двухфазного потока.

В следующей серии экспериментов основное внимание было уделено отработке технологии прямого восстановления железа из смеси шлака и окислы. При этом в качестве главной задачи был поставлен расчетный и экспериментальный выбор рациональных соотношений рудной части шихты и восстановителей. Эти эксперименты позволили получить определенный опыт управления процессом и подтвердить его реальность. Оказалось, что при подаче пластифицированной шихты наиболее рациональным соотношением для рудной части является 50 % окислы и 50 % конвертерного шлака, что подтвердило правильность результатов расчета с использованием инструментальной системы.

В 2000 году были успешно проведены эксперименты по переработке титано-магнетитовых концентратов с получением кондиционного титанистого шлака.

Всего за период с декабря 1992 года по ноябрь 2001 года на опытной установке было проведено сорок серий экспериментов, результаты которых подтвердили преимущества нового процесса и агрегата: высокие скорости тепломассообменных процессов (в 100 ÷ 200 раз выше, чем в конвертере); малые размеры и материалоемкость агрегата (в 10 ÷ 20 раз меньше, чем в традиционной металлургии); низкие сквозные энергозатраты (15 ÷ 18 ГДж/т); высокая экологичность и безотходность технологий; управляемость, универсальность и мобильность, возможность реализации в одном агрегате различных вариантов технологий.

Работа выполнена под руководством технического управления комбината при участии кафедры информационных технологий в металлургии (в настоящее время кафедра прикладных информационных технологий и программирования) СибГИУ.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости разработок диссертационной работы и не является основанием для финансовых претензий.

Начальник сталеплавильного производства

АО «ЕВРАЗ ЗСМК»



С.С. Щипанов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Справка

о внедрении в производство результатов исследования и оптимизации технологий
получения марганцевых сплавов



Общество с ограниченной ответственностью
Управляющая компания
«Сибирская Горно-Металлургическая компания»
654041, Россия, г. Новокузнецк,
ул. Кутузова, 37а
ИНН 4220031509 КПП 421701001

тел. (3843) 74-90-77
факс (3843) 74-90-58
e-mail: info@sgmk-group.ru
www.sgmkgroup.ru

Справка

об использовании результатов научных разработок по теме диссертации
Рыбенко И. А.

При выполнении научно-исследовательской работ по разработке технологий переработки пылевидных руд Селезельского месторождения и отладки технологий получения марганцевых сплавов, проводимых в ООО УК «СГМК», использованы следующие результаты диссертации Рыбенко И.А.

1. Методика термодинамического моделирования с использованием инструментальных средств «Терра» и «АвтоАстра».
2. Результаты исследования и оптимизации процессов восстановления железа и марганца в модельных элементарных системах.
3. Система «Инжиниринг-Металлургия», включающая комплекс моделей, программ и баз данных, предназначенная для моделирования, исследования и оптимизации металлургических процессов, позволяющая осуществлять многовариантные расчеты, решать задачу оптимизации и значительно сократить затрачиваемое на расчет время.
4. Результаты исследования и оптимальные режимы технологий переработки бедной пылевидной марганцевой руды Селезеньского месторождения.
5. Разработка, исследование и оптимизация технологии получения силикомарганца с использованием оксидных концентратов Селезеньского месторождения и марганцевого малофосфористого шлака.

Заместитель генерального директора ООО УК «СГМК»
по производственно-техническим вопросам



В.В. Павлов

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Пример расчета процесса восстановления усинской карбонатной марганцевой руды в инструментальной системе «Инжиниринг-Металлургия»

Microsoft Excel - Восстановление

ФайлПравкаВидВставкаФорматСервисДанныеОкноСправка

Введите вопрос

U71100%Анал.Сур8

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | S | T | U | V | W | X |
|----|----------------------------------|--------|--------------------------------|--------|------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|---|---|---|---|---|---|
| 60 | Состав шихтовых материалов | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 61 | Железорудные материалы | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | CaS | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | MnO ₂ | | | | | | |
| 62 | 1. Окалина | 30,40% | 67,55% | 1,00% | 1,00% | - | - | - | - | 0,05% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 63 | 2. Шлам | 24,00% | 50,00% | 0,60% | 2,20% | 14,00% | 0,90% | 0,70% | - | 0,50% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 64 | 3. Железная руда | 22,02% | 48,28% | 0,52% | 11,70% | 7,05% | 1,60% | 2,83% | - | 0,26% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 65 | 4. Марганцевый концентрат | 11,07% | - | 36,05% | 23,77% | 21,44% | 4,58% | 2,41% | - | 0,59% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 66 | 5. Титаномагнетитовый концентрат | 24,30% | 17,42% | - | 8,40% | 2,46% | 3,60% | - | - | - | 38,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | | | | | | |
| 67 | Итого, % | 11,07% | - | 36,05% | 23,77% | 21,44% | 4,58% | 2,41% | 0,00% | 0,59% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | | | | | | |
| 68 | Итого, кг/с | 0,111 | 0,000 | 0,361 | 0,238 | 0,214 | 0,046 | 0,024 | 0,000 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | | | | | |
| 69 | Металлошлак | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 70 | 1. Жидкий чугун | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | CaS | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | MnO ₂ | | | | | | |
| 71 | 2. Чугунный чугун | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 72 | 3. Металлический лом | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 73 | 4. Окашки мет | 1,00% | 2,40% | - | 5,00% | 3,50% | - | 2,00% | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 74 | 5. Металлодобавки | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 75 | Итого, % | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 76 | Итого, кг/с | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | | | | | |
| 77 | Твердые восстановители и топливо | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 78 | 1. Кокс | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | CaS | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | MnO ₂ | | | | | | |
| 79 | 2. Золы кокса | - | - | 10,00% | 0,75% | 49,00% | 5,00% | 2,00% | 25,00% | - | 0,60% | - | - | - | - | | | | | | |
| 80 | 3. Отработанное масло (мазут) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 81 | 4. Уголь | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 82 | 5. Золы угля | - | 7,97% | 0,08% | 57,59% | 6,21% | 2,17% | 22,29% | - | 0,38% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 83 | 6. Ферросилиций (отходы) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 84 | 7. Алюминий (отходы) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 85 | Итого, % | - | 0,82% | 0,01% | 5,90% | 0,64% | 0,22% | 2,28% | - | 0,04% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 86 | Итого, кг/с | 0,000 | 0,004 | 0,000 | 0,032 | 0,003 | 0,001 | 0,013 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | | | | | |
| 87 | Шлакообразующие | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 88 | 1. Известь | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | CaS | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | MnO ₂ | | | | | | |
| 89 | 2. Боксит | - | - | 32,00% | 0,30% | 2,00% | 90,00% | 1,80% | 1,00% | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 90 | 3. Известняк | - | - | 1,44% | 0,89% | 54,23% | 1,05% | 0,65% | - | 0,07% | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 91 | 4. Футеровка | - | - | 3,00% | - | 3,00% | 3,00% | 89,00% | 2,00% | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 92 | Итого, % | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | | | |
| 93 | Итого, кг/с | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | | | | | |
| 94 | Шихта | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 95 | Итого, % | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | CaS | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | H ₂ O | MnO ₂ | | | | | | |
| 96 | Итого, кг/с | 7,15% | 0,29% | 23,29% | 17,44% | 14,08% | 3,04% | 2,37% | 0,00% | 0,39% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | | | | | | |
| 97 | Итого, кг/с | 0,111 | 0,004 | 0,361 | 0,270 | 0,218 | 0,047 | 0,037 | 0,000 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | | | | | |

Иск / ТЭП / Балансы / Граф. анализ / Итог табл. / Энтальпии / Реакции / Б

ДействияАвтофигуры

Готово

RU

8:5312.06.2018

Рисунок Д.1 – Экранная форма задания химического состава шихтовых материалов

Microsoft Excel - Затраты на материалы

ФайлПравкаВидВставкаФорматСервисДанныеОкноСправка

Введите вопрос

100%Arial Cyr10

ЖАУ

%000%

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|---|-------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------|----------------------|---------------|----------|----------|---|-------------|---|---|---|---|
| 1 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | M | N | O | P | Q | R |
| 18 | Расчет материального и теплового балансов процесса обжига | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | Исходный химический состав карбонатной руды | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | Mn | P | Fe | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | S | nnn | Всего | | | | | | | | |
| 21 | 19,33% | 0,18% | 5,96% | 16,33% | 1,67% | 14,84% | 3,17% | 0,06% | 24,98% | 86,52% | | | | | | | |
| 49 | Состав и расход восстановительного газа, поступающего из агрегата СЭР | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 50 | CO | CO ₂ | N ₂ | H ₂ | H ₂ O | SO ₂ | Итого | Тепл. хим. потенциал | | | | | | | | | |
| 51 | % | 89,58% | 0,63% | 0,76% | 2,26% | 6,78% | 0,00% | 100,00% | 2728,34 КДж/с | | | | | | | | |
| 52 | кг/с | 0,984 | 0,007 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | 0,000 | 1,099 | | | | | | | | | |
| 53 | Материальный баланс | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 54 | Сырье, кг/с | | | | Продукт, кг/с | | | | Приход | | | | Расход | | | | |
| 55 | | | | | | | | | кг/с | | | | кДж/с | | | | |
| 56 | Руда | 1,406 | Концентрат | 1,000 | Энтальпия газа при 1500 С | | | | 1,099 | 2728,34 | 2728,343 | | | | | | |
| 57 | Восстановительный газ | 1,099 | Полученный газ | 1,505 | | | | | | | | | | | | | |
| 58 | Всего: | 2,505 | Всего: | 2,505 | | | | | | | | | | | | | |
| 59 | Тепловой баланс | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | | кг/с | | | | кДж/кг конц | | | | |
| 61 | | | | | | | | | кДж/с | | | | кДж/кг конц | | | | |
| 62 | | | | | | | | | 1407,218 | | | | 1407,218 | | | | |
| 63 | | | | | | | | | 0,373 | | | | 669,743 | | | | |
| 64 | | | | | | | | | 0,094 | | | | 164,485 | | | | |
| 65 | | | | | | | | | 0,569 | | | | 572,990 | | | | |
| 66 | | | | | | | | | 1,000 | | | | 286,03 | | | | |
| 67 | | | | | | | | | 1,505 | | | | 1035,10 | | | | |
| 68 | | | | | | | | | 2728,343 | | | | 2728,343 | | | | |
| 109 | Состав и выход концентрата | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 110 | MnO | P ₂ O ₅ | FeO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | S | Mn | Итого | | | | | | | |
| 111 | 36,05% | 0,59% | 11,07% | 23,77% | 2,41% | 21,44% | 4,58% | 0,09% | 27,93% | 100,00% | | | | | | | |
| 112 | 0,361 | 0,006 | 0,111 | 0,238 | 0,024 | 0,214 | 0,046 | 0,001 | 0,279 | 1,00кг/с | | | | | | | |
| 113 | Состав и выход газа из агрегата кипящего слоя | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 114 | CO | CO ₂ | N ₂ | H ₂ | H ₂ O | Итого | | | | | | | | | | | |
| 115 | % | 65,42% | 27,43% | 0,55% | 1,65% | 4,95% | 100,00% | | | | | | | | | | |
| 116 | кг/с | 0,984 | 0,413 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | 1,505 | | | | | | | | | | |

Расчет

ДействияАвтофигуры

Готово

RU

15:5115.06.2018

Рисунок Д.2 – Экранная форма расчета процесса предварительного обжига руды

Microsoft Excel - Восстановление

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Введите вопрос

О18

А В С D E F G H I J K L M N O P Q R S T U

1 **Расчет материального и теплового балансов получения ферромарганца из обожженной Усинской руды в агрегате типа СЭР**

2 Расчет выполнен на 1 кг/с обожженной руды

3 **Характеристика исходных потоков**

4 **Тепловой баланс**

| Наименование | кг/с | кг/т | Наименование | кг/с | кг/т | Приход | кДж/с | ГДж/т | Расход | кДж/с | ГДж/т |
|---------------------------------|-------------|----------------|---------------------------|-------------|----------------|-------------------|--------|--------|------------------------|---------------|---------------|
| Железистые материалы | | | Шлакообразующие | | | | | | | | |
| 1. Окалина | 0,00 | 0,000 | 1. Известь (известняк) | 0,00 | 0,00 | 1. Тепло исх. м-в | 0,000 | 0,000 | 1. Тепло металла | 545,2 | 1,493 |
| 2. Шлам | 0,00 | 0,000 | 2. Боксит | 0,00 | 0,00 | 2. Тепло экз. р-й | 5412,4 | 14,023 | 2. Тепло шлага | 902,1 | 2,471 |
| 3. Железная руда | 0,00 | 0,000 | 3. Пламенный шпат | 0,00 | 0,00 | 3. Тепло инд-ра | 1500 | 4,108 | 3. Тепло газа при 1600 | 2728,3 | 7,472 |
| 4. Обожженная руда | 1,00 | 2738,74 | 4. Футеровка | 0,00 | 0,00 | | | | 4. Тепло экз. р-й | 2136,7 | 5,852 |
| 5. Титановалетитовый концентрат | 0,00 | 0,000 | Итого: | 0,00 | 0,00 | Итого: | 6912,4 | 18,931 | 7. Потери тепла | 600,0 | 1,643 |
| Итого: | 1,00 | 2738,74 | Общий расход шихты | 1,55 | 4239,51 | | | | Итого: | 6912,4 | 18,931 |
| | | | | | | | | | Неявно | 0,000% | 0,000% |

12 **Твердые восст-ли и топливо**

| Наименование | кг/с | кг/т | Наименование | кг/с | кг/т | Приход | кДж/с | ГДж/т |
|-------------------------------|--------------|-----------------|--------------------------|--------------|----------------|-------------|----------------|-----------------|
| 1. Коксик | 0,0000 | 0,000 | 1. Кислород | 0,540 | 1477,85 | 0,38 | 1035,1 | 1380,67 |
| 2. Отработанное масло (мазут) | 0,0000 | 0,000 | 2. Воздух | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 3. Уголь | 0,4980 | 1363,82 | 3. Природный газ | 0,05 | 136,94 | 0,07 | 186,58 | 245,26 |
| 4. Силикомарганец | 0,0500 | 136,94 | 4. Восстановительный газ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5. Алюминий (отходы) | 0,0000 | 0,000 | Итого: | 0,59 | 1614,79 | 0,45 | 1221,72 | 1605,922 |
| Итого: | 0,548 | 1500,762 | Расход материалов | 2,138 | 5854,3 | | | |

19

20

21

22

23

24 **Характеристика сырьевых потоков**

| Металл | Итого | Fe | C | Mn | Si | S | P |
|-------------|--------------|------------|------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|
| % | 100,0% | 18,33% | 3,00% | 77,47% | 0,021% | 0,021% | 0,022% |
| кг/с | 0,365 | 0,067 | 0,011 | 0,283 | 0,004 | 0,000 | 0,000 |
| Шлак | Итого | FeO | Fe₂O₃ | CaO | SiO₂ | Al₂O₃ | MgO |
| % | 100% | 4,26% | 0,00% | 32,35% | 43,52% | 5,44% | 6,96% |
| кг/с | 0,074 | 0,029 | 0,000 | 0,218 | 0,293 | 0,037 | 0,047 |
| Газ | Итого | CO | CO₂ | H₂ | H₂O | SO₂ | Газ |
| % | 100% | 89,58% | 0,63% | 0,76% | 2,26% | 6,78% | 0,00% |
| кг/с | 1,099 | 0,984 | 0,007 | 0,008 | 0,025 | 0,074 | 0,000 |

37 **Триводительность агрегата**

| кг/с | кг/мин | т/ч | т/сут | тыс.т/год |
|------|--------|------|-------|-----------|
| 0,37 | 21,91 | 1,31 | 31,55 | 11,51 |

38

39

Исх / ТЭП / Балансы / Граф анализ / Итог табл / Энтальпии / Реакции / Б /

Действия Автофигуры

Готово

RU 9:04 12.06.2018

Рисунок Д.3 – Экранная форма расчета материального и теплового баланса процесса восстановления полупродукта в основном агрегате

Microsoft Excel - Восстановление

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Введите вопрос

К956

А В С D E F G H I J K L M N O P Q R S T U

928

929 **Конечные продукты**

930 T,K TO,K T1,K XO

931 H(T)-H(Tф.п.) H(T)-H(298) H(T)-H(298) H(T)-H(298) Шлак T,K TO,K T1,K XO

932 кДж/моль кДж/моль кДж/кг кДж/моль кДж/моль кДж/кг кДж/моль кДж/моль кДж/кг

933 **Газ**

934 O₂,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 53,9057 53,906 1684,553 FeO 298 1896,27 0,0298 0,1896 117,938 1638,030

935 H₂,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 49,0624 49,062 24531,20 Fe₃O₄ 298 1896,27 0,0298 0,1896 231,030 1443,937

936 H₂O,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 66,4376 66,438 3690,979 MnO 298 1896,27 0,0298 0,1896 87,629 1234,218

937 CO,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 51,6711 51,671 1845,396 SiO₂,cr,l 298-848 298 848 0,0298 0,0848 -16,9099 -16,910 -281,832

938 CO₂,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 82,8949 82,895 1883,976 848-1200 848 1200 0,0848 0,1200 24,3532 7,853 130,887

939 CH₄,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 112,172 112,172 7010,747 1200-1996 1200 1896,27 0,1200 0,1896 50,8202 60,933 1015,558

940 N₂ 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 50,9852 50,985 1820,899 CaO,cr,l 298-2900 298 1896,27 0,0298 0,1896 84,5112 84,511 1509,128

941 SO₂,g 500-6000 298 1873 0,0298 0,1873 82,5386 82,539 1289,666 MgO,cr,l 298-3100 298 1896,27 0,0298 0,1896 80,5146 80,515 2012,866

942 **Металл**

943 Fe 298 1896,2748 0,0298 0,1896 76,293 1362,376 500-1200 500 1200 0,0500 0,1200 84,1067 103,283 1012,578

944 C,cr,l 298-4130 298 1896,2748 0,0298 0,1896 33,0703 33,070 2755,856 1200-2327 1200 1896,27 0,1200 0,1896 92,7592 196,042 1921,982

945 Si,cr,l 298-1690 298 1896,2748 0,0298 0,1896 36,3580 36,358 1298,499 CaS,cr,l 298-2800 298 1896,27 0,0298 0,1896 88,3252 88,325 1226,738

946 1690-5500 298 1896,2748 0,0298 0,1896 5,6107 5,611 3290,166 P₂O₅,g 500-6000 298 1896,27 0,0298 0,1896 227,0092 227,009 1598,657

947 Mn 298 1896,2748 0,0298 0,1896 79,674 1448,621

948 S,g 500-6000 298 1896,2748 0,0298 0,1896 34,9323 34,932 1091,634

949 P,g 500-6000 298 1896,2748 0,0298 0,1896 32,8841 32,884 1060,778

950 Al,cr,l 298-933,61 298 933,61 0,0298 0,0934 18,1405 18,141 671,872

951 933,61-450 933,61 1896,2748 0,0934 0,1896 30,5646 59,405 2200,191

952 Ca,cr,l 298-716 298 716 0,0298 0,0716 12,0494 12,049 301,234

953 716-1115 716 1115 0,0716 0,1115 14,8563 27,836 695,891

954 1115-3300 1115 1896,2748 0,1115 0,1896 24,2195 60,595 1514,879

955 Mg,cr,l 298-923 298 923 0,0298 0,0923 17,7625 17,763 740,104

956 923-2400 923 1896,2748 0,0923 0,1896 33,3833 59,646 2485,243

957

958

959

960

Исх / ТЭП / Балансы / Граф анализ / Итог табл / Энтальпии / Реакции / Б /

Действия Автофигуры

Готово

RU 9:10 12.06.2018

Рисунок Д.4 – Экранная форма расчета удельных энтальпий продуктов восстановления в основном агрегате

Microsoft Excel - Восстановление

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Введите вопрос

100% Arial Cyr

Р47

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R |
|----|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|---|--------|--------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|---|---|---|---|
| 2 | Расчет по теории Пономаренко А.Г. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | Расчет чисел молей компонентов шлама | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | FeO | Fe2O3 | CaO | SiO2 | Al2O3 | MnO | MgO | P2O5 | S | V2O5 | Cr2O3 | TiO2 | Итого | | | | |
| 7 | % | 4,3% | 0,0% | 32,3% | 43,5% | 6,0% | 5,4% | 7,0% | 0,9% | 0,6% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 100,00% | | | | |
| 9 | n | 59,14 | 0,00 | 577,64 | 725,26 | 59,05 | 76,56 | 174,51 | 6,20 | 17,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1695,815 | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | Расчет атомных концентраций | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | Fe | Ca | Si | Mn | Mg | Al | P | S | V | Cr | Ti | O | Итого | | | | |
| 13 | n | 59,14 | 577,64 | 725,26 | 76,56 | 174,51 | 118,11 | 12,40 | 17,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2546,53 | 4307,80 | | | | |
| 14 | c | 0,014 | 0,134 | 0,168 | 0,018 | 0,041 | 0,027 | 0,003 | 0,004 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,591 | 1,000 | | | | |
| 15 | атт n-p | 336 | 105 | 172,2 | 252 | 147 | 126 | 205,8 | 793,8 | 184,8 | 252 | 134,4 | 1260 | | | | | |
| 32 | | | | | | Расчет атомных коэффициентов активности | | | | | | | | | | | | |
| 33 | | Fe | Ca | Si | Mn | Mg | Al | P | S | V | Cr | Ti | O | Ф | | | | |
| 34 | Fe | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,40 | | | | |
| 35 | Ca | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,98 | | | | |
| 36 | Si | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,80 | | | | |
| 37 | Mn | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,96 | | | | |
| 38 | Mg | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,72 | | | | |
| 39 | Al | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,77 | | | | |
| 40 | P | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,11 | | | | |
| 41 | S | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 8,94 | | | | |
| 42 | V | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,89 | | | | |
| 43 | Cr | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,96 | | | | |
| 44 | Ti | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,73 | | | | |
| 45 | O | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 1,89 | | | | |
| 46 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 47 | | | | | | Расчет атомных активностей | | | | | | | | | | | | |
| 48 | Ф | 7,40 | 2,98 | 2,80 | 3,96 | 2,72 | 2,77 | 3,11 | 8,94 | 2,89 | 3,96 | 2,73 | 1,89 | | | | | |
| 49 | a | 0,10 | 0,40 | 0,47 | 0,07 | 0,11 | 0,08 | 0,01 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,00 | | | | | |
| 53 | | FeO | Fe2O3 | CaO | SiO2 | MnO | MgO | Al2O3 | P2O5 | S | V2O5 | Cr2O3 | TiO2 | | | | | |
| 54 | a | 0,10 | - | 0,40 | 0,47 | 0,07 | 0,11 | 0,01 | 0,00 | 0,04 | - | - | - | | | | | |

Иск \ ТЭП \ Балансы \ Граф анализ \ Итог табл \ Энтальпии \ Реакции \ Активности \ Б /

Действия Автофигуры

Готово

RU 10:15 12.06.2018

Рисунок Д.5 – Экранная форма расчета активностей компонентов шлама

Microsoft Excel - Восстановление

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Введите вопрос

100% Arial Cyr

I7

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O | P |
|----|--------------------------------------|--------------|--------------|-----------------|------------------------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| | Наименование | кг/с | кг/т шлама | кг/т мет | эн-емость ГДж/т (ГДж/тисл43) | Затраты ГДж/т | руб/т материала | Затраты руб/т мет. | \$/т мет. Курс \$ 70 | | | | | | | |
| 7 | Железородные материалы | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 1. Окалина | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,25 | 0,0000 | 155,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 9 | 2. Шлам | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,25 | 0,0000 | 155,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 10 | 3. Железная руда | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,50 | 0,0000 | 505,87 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 11 | 4. Марганцевый концентрат | 1,00 | 0,646 | 2738,744 | 1,00 | 2,7387 | 2068,26 | 5664,434 | 80,920 | | | | | | | |
| 12 | 5. Титаномагнетитовый концентрат | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 0,60 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 13 | Итого: | 1,00 | 0,646 | 2738,744 | | 2,7387 | | 5664,434 | 80,920 | | | | | | | |
| 14 | Металлошхита | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | 1. Жидкий чугун | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 26,00 | 0,0000 | 3205,75 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 16 | 2. Чугунный чугун | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 4,00 | 0,0000 | 3227,89 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 17 | 3. Металлический лом | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 2,00 | 0,0000 | 2423,73 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 18 | 4. Окашки металлизированные | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 5,00 | 0,0000 | 1916,65 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 19 | 5. Металлодобавки | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 1,00 | 0,0000 | 951,70 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 20 | Итого: | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | 0,0000 | | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 21 | Восстановители и топливо | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | 1. Коксик | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 19,00 | 0,0000 | 6946,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 23 | 2. Отработанное масло (масут) | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 2,00 | 0,0000 | 50,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 24 | 3. Уголь | 0,50 | 0,322 | 1363,825 | 23,00 | 31,3680 | 1500,00 | 2045,737 | 29,225 | | | | | | | |
| 25 | 4. Силикомарганец | 0,05 | 0,032 | 136,837 | 64,00 | 8,7640 | 17000,00 | 2327,932 | 33,258 | | | | | | | |
| 26 | 5. Алюминий (отходы) | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 64,00 | 0,0000 | 31801,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 27 | Итого: | 0,55 | 0,354 | 1500,762 | | 40,1319 | | 4373,669 | 62,481 | | | | | | | |
| 28 | Шлакообразующие | | | | | | | | | | | | | | | |
| 29 | 1. Известь (известняк) | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 4,00 | 0,0000 | 420,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 30 | 2. Боксит | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 4,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 31 | 3. Пластовый шпат | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 3,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 32 | 4. Футеровка | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 1,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 33 | Итого: | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | 0,0000 | | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 34 | Общий расход шлама | 1,55 | 1,000 | 4239,505 | | 42,8707 | | 10038,103 | 143,401 | | | | | | | |
| 35 | Газообразные входные потоки | | | | | | | | | | | | | | | |
| 36 | 1. Кислород | 0,38 | 0,244 | 1035,144 | 5,00 | 5,1757 | 1090,00 | 1128,307 | 16,119 | | | | | | | |
| 37 | 2. Воздух | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 1,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 38 | 3. Природный газ | 0,07 | 0,044 | 186,581 | 35,00 | 6,5303 | 1032,69 | 192,680 | 2,753 | | | | | | | |
| 39 | 4. Восстановительный газ | 0,00 | 0,000 | 0,000 | 10,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,000 | 0,000 | | | | | | | |
| 40 | Итого: | 0,45 | 0,288 | 1221,725 | | 11,7061 | | 1320,987 | 18,871 | | | | | | | |
| 41 | Расход материалов | 2,138 | 1,381 | 5854,295 | | 54,5767 | | 11359,090 | 162,273 | | | | | | | |
| 42 | Электроэнергия | | | 75,0000 | | | 0,6980 | 52,350 | 0,748 | | | | | | | |
| 43 | Расходы по переделу и прочие расходы | | | | | | | 602,28 | 8,604 | | | | | | | |
| 44 | Ремонтный фонд | | | | | | | 74,29 | 1,061 | | | | | | | |
| 45 | Амортизация | | | | | | | 74,29 | 1,061 | | | | | | | |
| 46 | Итого: | | | | | | | 12162,30 | 173,747 | | | | | | | |

Иск \ ТЭП \ Балансы \ Граф анализ \ Итог табл \ Энтальпии \ Реакции \ Б /

Действия Автофигуры

Готово

RU 9:11 12.06.2018

Рисунок Д.6 – Экранная форма расчета технико-экономических показателей

[illegible]

Рисунок Д.8 – Экранная форма графического представления результатов

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Акт о внедрении в производство результатов исследования и оптимизации технологии обработки стали в ковше конвертерным ванадиевым шлаком

 **ЕВРАЗ**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор по рельсовому производству


 А.В. Головатенко
 « 17 » 08 2018

АКТ

о внедрении в производство результатов научно-исследовательской работы «Разработка технологии микролегирования стали ванадием из конвертерного ванадийсодержащего шлака во время выпуска из электропечи и ее обработки на установке печь-ковш»

В 2011 году на ОАО «НМК» (в настоящее время АО «ЕВРАЗ ЗСМК») после реконструкции (модернизации ДСП-2 и введения в эксплуатацию второй установки «ковш-печь») разработана и внедрена технология микролегирования стали ванадием из конвертерного ванадийсодержащего шлака.

Определен оптимальный момент ввода ванадийсодержащего шлака. Выявлены технологические параметры, определяющие извлечение ванадия в сталь, роль основных раскислителей в процессе восстановления ванадия. Изучено качество металла, полученного с применением ванадийсодержащего шлака.

Предложенная технология позволяет полностью отказаться от применения ванадиевых ферросплавов при производстве углеродистых и низколегированных сталей, содержащих до 0,1 % ванадия. Качество стали, изготовленной по данной технологии не уступает показателям, получаемым при стандартной технологии микролегирования стали ванадием из ванадиевых ферросплавов, а при производстве рельсовой стали применение ванадиевого шлака имеет ограничения из-за наличия в нем оксидов титана.

Экономический эффект от внедрения технологии складывается из разницы в цене феррованадия и конвертерного ванадиевого шлака и составляет 200 ÷ 250 руб/т для низколегированной стали.

Работа выполнена под руководством технического отдела комбината, а также Дмитриенко В. И. при участии специалистов кафедры металлургии черных металлов СибГИУ. Теоретические исследования проведены с использованием методики и инструментальной системы моделирования и оптимизации, разработанной Рыбенко И. А.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости разработок диссертационной работы и не является основанием для финансовых претензий.

Начальник технического отдела
рельсового производства



Е.П. Кузнецов