



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ"
(ДГТУ)

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2023

1. Термодинамика металлических расплавов. Энергия Гиббса химической реакции. Направление и полнота химической реакции. Растворы, состав, термодинамические функции. Идеальные разбавленные растворы. Реальные растворы. Законы Рауля и Генри.

Основные понятия физической химии и термодинамики.

Термодинамическая система - совокупность тел, находящихся во взаимодействии и мысленно или физически выделенных из окружающей среды, например система металл-шлак, футеровка - металл и т. п. При этом различают:

- *Гомогенная система* - система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела).

- *Гетерогенная система* - физико-химическая система, состоящая из разных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

Фаза - совокупность всех гомогенных частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела и одинаковых по составу и свойствам. В металлургии имеют дело со следующими фазами: металл, шлак, атмосфера агрегата и т.д.

Параметры состояния - физические величины, служащие для характеристики состояния системы (давление, объём, концентрация компонентов, температура, плотность и др.).

Параметры процесса - величины, характеризующие процесс, т. е. изменение системы, связанное с изменением параметров состояния. Сталеплавильные процессы обычно протекают при практически постоянном давлении ($p = \text{const}$), т. е. являются изобарными, поэтому для термодинамических расчётов используют следующие величины:

- **энтальпия** (H). Энтальпия – сумма внутренней энергии системы U и объемной энергии pV , передаваемой в окружающую среду:

$$H = U + pV.$$

Для твердых и жидких тел, находящихся под небольшим давлением, величина pV очень мала и, упрощая, можно принять, что $H = U$.

Изменение внутренней энергии (ΔU) можно определить по выражению: $\Delta U = c_v \cdot \Delta T$, где c_v – удельная изохорная теплоемкость системы ($c_v = c_p - R$, где R - универсальная газовая постоянная. **Помним, что молярная теплоемкость сложных соединений, находящихся в кристаллическом состоянии, равна сумме атомных теплоемкостей, входящих в них элементов, то есть подчиняется правилу аддитивности.**

Разность энтальпий (ΔH) образующихся и исходных веществ после приведения к стандартной температуре (298 К), выражается в виде теплового эффекта при постоянном давлении (Q_p):

$$H_{\text{обр.}} - H_{\text{исх.}} = \Delta H = c_v \cdot \Delta T + p(\Delta V)$$

Если $\Delta H > 0$, то в системе происходит эндотермическая реакция с поглощением теплоты.

Если $\Delta H < 0$, то в системе происходит экзотермическая реакция с выделением теплоты.

Для проведения термодинамических расчётов условились принимать энтальпию простых веществ (элементов) при 298,15 К (25 °С) равной нулю ($H_{298} = 0$). При стандартных условиях и стандартной температуре параметры процесса обозначают следующим образом: ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 .

В большинстве случаев температура металлургических процессов существенно отличается от стандартной, поэтому

величины ΔH и ΔH_{298}^0 могут существенно различаться. Изменение ΔH в зависимости от температуры связано с изменением теплоемкости.

- **тепловой эффект при постоянном давлении** $Q_p = -\Delta H$. Заметим, что тепловой эффект при постоянном объеме Q_v имеет вид $Q_p = Q_v - p(\Delta V)$; если в реакции не принимают участие газообразные вещества, то различиями между Q_p и Q_v можно пренебречь.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается **уравнением Кирхгофа**:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT,$$

где ΔH_{T_0} - тепловой эффект при температуре T_0 ; ΔH_T - тепловой эффект при температуре T ; ΔC_p - разность молярных изобарных теплоемкостей. Всё в кДж/кмоль.

- **энтропия** (S) характеризует степень необратимости физико-химических процессов. Важно помнить, что бесконечно малому тепловому эффекту соответствует бесконечно малый прирост энтропии: $dS = \frac{dQ}{T}$.

Очевидно, что величина энтропии зависит от абсолютной температуры. При этом, $dQ = dS \cdot T$. Эта величина ($dS \cdot T$) названа **связанной энергией**.

Физический смысл энтропии – емкость тела для свободной энтальпии (**энергии Гиббса***) и пропорциональна его массе. Интерес представляет приращение энтропии: $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$.

Важно, что для любого процесса в изолированной системе: $S_{\text{кон}} \geq S_{\text{нач}}$.

Зависимость изменения энтропии от температуры описывается уравнением:

$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$, где ΔC_p - разность теплоемкостей полученных и исходных веществ.

-изобарно-изотермический потенциал G. Функция, определяющая направление протекания изобарно-изотермических процессов, называется изобарно-изотермическим потенциалом (G). Общее уравнение для определения изменения (G) при температуре T:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.$$

Анализ уравнения позволяет установить, какой из факторов, составляющих энергию Гиббса, ответственен за направление протекания химической реакции, энтальпийный (ΔH_m) или энтропийный ($\Delta S \cdot T$):

-Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре.

-Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях.

-В остальных случаях ($\Delta H < 0, \Delta S < 0$ и $\Delta H > 0, \Delta S > 0$) знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$. Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала. Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществляемыми.

Стандартное изменение свободной энергии связано с константой равновесия реакции (K_p) следующим образом:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

***Примечание: -Гиббса энергия** (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия), связана с *энтальпией* соотношением $G=H-TS$.

-Гельмгольца энергия (изохорно-изотермический потенциал, свободная энергия), один из термодинамических потенциалов, обозначаемый: $F = U - TS$.

-С энергией Гельмгольца, Гиббса энергия связана соотношением: $G=F+PV$.

Константа равновесия химической реакции. *Различают реакции обратимые и необратимые.* В первом случае из зоны реакции продукты реакции не удаляются, во втором – удаляются.

Пример, разложение известняка в замкнутом пространстве – обратимая реакция. Окисление углерода в доменной печи, сопровождающееся удалением оксида углерода – необратимая реакция.

Явления конденсации и испарения паров металлов являются основой производственных процессов получения и рафинирования металлов. Эти процессы подчиняются общим закономерностям обратимых реакций. Рассмотрим их.

Если протекает обратимая реакция $A+B \leftrightarrow C+D$, то в соответствие с законом действующих масс, константа равновесия реакции K_c , зависящая от природы веществ и

температуры и не зависящая от их концентрации, определяется из выражения:

$K_c = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$, где $[A] \dots$ -концентрация вещества А и т.д.

Если в реакции участвует разное количество молей вещества, например:

$mA + nB \leftrightarrow pC + qD$, то в этом случае:

$K_c = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n$.

Пример. Для реакции $2CO + O_2 \leftrightarrow CO_2$, $K_c = [CO_2] / [CO]^2 [O_2]$.

Процессы в газовой фазе. Важно, что концентрации газообразных веществ можно заменить соответствующими парциальными давлениями (P). В этом случае константа равновесия обозначается как K_p . При этом для вышеприведенной реакции: $K_p = P_{CO_2} / P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}$.

Константы K_c и K_p не равны между собой для одной и той же реакции. Между ними существует связь типа: $K_p = K_c (RT)^{\Delta \mu}$, где $\Delta \mu$ - приращение числа молей. Для выше рассматриваемой реакции $\Delta \mu = 2 + 1 - 1 = 2$. Если же $\Delta \mu = 0$, то $K_c = K_p$.

Константа равновесия может быть определена из выражения: $\lg K_p = (\Delta H / 19,155T) + C$, где C – постоянная величина.

Процессы в растворах. В сталеплавильной ванне участвующие в реакциях компоненты находятся в виде раствора в металле (железе) и шлаке. *Раствором* называют однородную смесь, состоящую из двух или большего числа веществ, состав которой в известных пределах может непрерывно изменяться.

Для растворов, встречающихся в сталеплавильной практике, следует учитывать химическое и физическое взаимодействия компонентов раствора. В одних случаях при образовании раствора никаких химических реакций не происходит, имеет место просто *разбавление* одного компонента другим; в других случаях одновременно с разбавлением происходит *химическое взаимодействие* растворителя и растворенного вещества. При этом выделяется (или поглощается) тепло, что важно учитывать. Так, при образовании раствора кремния в железе выделяется значительное количество тепла. Это учитывается, например, при производстве кремнистой стали, плавку которой можно организовать таким образом, что перед выпуском металла ферросилиций в твердом виде можно загружать в ковш не опасаясь переохладения.

Количественной характеристикой, учитывающей как концентрацию данного компонента в растворе, так и его взаимодействие с растворителем (другими компонентами раствора), является величина, называемая *активностью* данного компонента в данном растворе.

Если p - давление пара компонента, находящегося в растворе, а p° - давление пара компонента в стандартном состоянии, то соотношение $\frac{p}{p^\circ}$ принято называть **активностью данного компонента** и обозначать a , или $\frac{p}{p^\circ} = a$. Активность вещества в стандартном состоянии принимают равной единице.

При уменьшении концентрации в растворе одного из двух компонентов давление пара этого компонента над раствором уменьшается пропорционально уменьшению его концентрации в растворе, т. е. $p = p^\circ \cdot x$, где x - мольная или атомная доля данного вещества в растворе. Это соотношение известно как **закон Рауля**, согласно которому давление пара каждого из компонентов раствора прямо пропорционально мольной доле данного компонента. В рассматриваемом случае ($p = p^\circ \cdot x$; $a = x$) **активность численно равна мольной доле компонента**. Такой раствор принят называть **идеальным**.

Большинство компонентов, встречающихся в металлургической практике, образует с железом растворы, далекие от идеальных. Положение облегчается тем, что обычно металлурги имеют дело с растворами, содержащими небольшие количества (часто $< 1\%$) компонентов. При

уменьшении концентрации растворенного вещества свойства реального раствора приближаются к свойствам идеального. Такие растворы принято называть *разбавленными*. В этих случаях принято использовать **закон Генри**, согласно которому в разбавленном растворе давление пара растворенного вещества p_j прямо пропорционально его концентрации C_j , т.е. $p_j = RC_j$, где R - коэффициент (константа Генри).

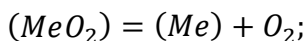
Химическое сродство. Способность веществ вступать в химическое взаимодействие называют *химическим сродством*. Изменение энергии Гиббса используют для определения меры химического сродства веществ. При производстве стали протекают процессы окисления железа и его примесей (углерода, кремния, марганца) с образованием соответствующих оксидов (CO, SiO₂, MnO). Способность железа и его примесей окисляться, т. е. химическое сродство к кислороду, часто выражают при помощи давления диссоциации оксидов. *Давление диссоциации* в данном случае представляет собой давление кислорода P_{O_2} при равновесии системы кислород - оксид:



В случае чистых металла и оксида $a_{MeO_2} = 1$ и $a_{Me} = 1$, т. е. $K_p = P_{O_2}$ и $\Delta G = \ln P_{O_2}$.

Отсюда следует, что *давление диссоциации является мерой прочности оксида: чем меньше эта величина, тем прочнее оксид*. Процессы окисления примесей в сталеплавильной

ванне с использованием понятия давления диссоциации их оксидов исследованы акад. М. М. Карнауховым. Вычисленные им давления диссоциации оксидов в зависимости от изменения температуры при различных концентрациях того или иного компонента широко используют в металлургической практике. Если металлы и их оксиды находятся в растворе, а не в свободном состоянии, то давление диссоциации зависит от активности растворенных веществ:



$$K_p = \frac{P_{O_2} \cdot a_{[Me]}}{a_{(MeO_2)}}, \quad P_{O_2} = K_p \frac{a_{(MeO_2)}}{a_{[Me]}}.$$

Если металл и его оксид находятся в стандартном состоянии, т. е. активности их могут быть приняты равными единице, то $P_{O_2} = K_p = p^0$. Таким образом, в общем случае:

$$P_{O_2} = p^0_{O_2} \frac{a_{(MeO_2)}}{a_{[Me]}},$$

т. е. давление диссоциации прямо пропорционально активности данного оксида в растворе и обратно пропорционально активности растворенного компонента.

Пример использования вышеприведённых понятий рассмотрим на следующей задаче. Требуется определить количество теплоты Q , необходимое для расплавления $M = 50$ кг меди. Известно, что $t_{пл. Cu} = 1083^0C$, а удельная теплота плавления $\lambda_{Cu} = 41,6$ кал/г.

Решение.

1. Изменение удельной величины энтропии при

плавлении 1 г меди будет равно: $\Delta S_{\text{уд}} = \frac{\lambda_{Cu}}{T} = \frac{41,6}{1083+273} = 0,03068 \text{ кал/г} \cdot \text{К}$

2. Количество теплоты определим, воспользовавшись известным выражением:

$$Q = M \cdot \Delta S_{\text{уд}} \cdot T = 50 \cdot 0,03068 \cdot 1356 \cdot 1000 = 2080104 \text{ Кал.}$$

2. Активность и коэффициент активности для различных стандартных состояний. Особенности перехода от одного стандартного состояния к другому. Активность серы и углерода в расплавах железа. Активность кислорода в жидкой стали. Расчет коэффициентов активности в многокомпонентном расплаве

Активность компонента В в растворе А–В, где А – растворитель, как правило, изменяется при добавлении в раствор других компонентов С, Д. Для учета влияния других компонентов на активность рассматриваемого, используют так называемые параметры взаимодействия.

Последние получают путем разложения в ряд Тейлора выражения для избыточной свободной энергии для рассматриваемого компонента В около точки, близкой к чистому растворителю А. В результате различают параметры взаимодействия первого порядка, параметры взаимодействия второго порядка и перекрестные параметры взаимодействия.

В параметрах взаимодействия первого порядка, предложенных К. Вагнером для многокомпонентных растворов, учтено взаимное влияние компонентов на коэффициенты их активности (в растворе).

Попробуем разобраться. Для простоты растворитель обозначим цифрой 1, а компоненты цифрами 2, 3, 4 ... Если за стандартное состояние принять 1%-ный разбавленный раствор компонента 2 в растворителе 1, то коэффициент активности определяется из выражения

$$\lg f_2 = e_2^2 [\%2] + e_2^3 [\%3] + e_2^4 [\%4] + \dots = \lg f_2^2 + \lg f_2^3 + \lg f_2^4 \dots,$$

отсюда

$$f_2 = f_2^2 \cdot f_2^3 \cdot f_2^4 \cdot \dots,$$

где e_2^2, e_2^3, e_2^4 – параметры взаимодействия. При этом e_2^2 – характеризует зависимость коэффициента активности компонента 2 в растворе 1 от собственной концентрации (раствор 1-2); e_2^3 – характеризует зависимость коэффициента активности компонента 2 в растворе 1-2-3 от концентрации компонента 3; e_2^4 – характеризует зависимость коэффициента активности компонента 2 в растворе 1-2-3-4 от концентрации компонента 4; $[\%2]$, $[\%3]$, $[\%4]$ – содержание компонентов 2, 3, 4 в растворе, %.

Параметры взаимодействия второго порядка – показывают характер изменения параметра взаимодействия первого порядка от увеличения концентрации других компонентов (C, D, \dots).

Перекрестные параметры взаимодействия учитывают связь следующего типа:
в общем виде:

$$e_i^j = e_j^i;$$

в разобранном нами варианте:

$$e_2^3 = e_3^2.$$

Важно, что параметры взаимодействия зависят от температуры расплава:

$$e_i^j = \frac{A}{T} + B.$$

где A и B – справочные коэффициенты.

При проведении инженерных расчётов обычно ограничиваются параметрами первого порядка, данные по которым наиболее представительны (табл. 1.1, Е.А. Казачков).

Таблица 1.1

Параметры взаимодействия e_i^j в растворах на основе железа (1600 °С)

i в e_i^j	j в e_i^j									
	О	С	С	Cr	Ni	Mn	Si	P	Al	Mo
О	- 0,20	- 0,13	- 0,133	- 04	0,006	- 0,021	- 0,131	0,07	- 3,9	0,004
С	- 0,34	0,14	0,046	- 0,024	0,012	- 0,012	0,08	0,051	0,043	- 0,008
С	- 0,27	0,11	- 0,028	- 0,011	0	0,026	0,063	0,29	0,035	0,003

Пример 1. Рассчитать активность серы в расплаве следующего состава, %:

С – 1,0; Cr – 2,0; S – 0,15; Ni – 10,0; Mn – 1,0; Si – 1,5.

Решение:

1. Активность серы по отношению к 1% - ному расплаву в стандартном состоянии:

$$a_s = f_s \cdot [\%S].$$

2. Коэффициент активности серы в расплаве находим из выражения

$$\lg f_s = e_s^S [\%S] + e_s^{Cr} [\%Cr] + e_s^C [\%C] + e_s^{Ni} [\%Ni] + e_s^{Mn} [\%Mn] + e_s^{Si} [\%Si] = -0,028 \cdot 0,015 - 0,011 \cdot 0,2 + 0,11 \cdot 1,0 + 0 \cdot 10,0 - 0,026 \cdot 1,0 + 0,063 \cdot 1,5 = 0,17588.$$

3. Отсюда $f_s = 1,499$.

4. Активность серы в расплаве заданного состава при заданной температуре $a_s = 1,499 \cdot 0,015 = 0,0225$.

Пример 2. По данным примера 1 рассчитать влияние повышения содержания углерода до 2,5% на активность серы.

Решение:

1. Запишем: $a_s = f_s \cdot [\%S]$;

$$2. \lg f_s = e_s^S [\%S] + e_s^{Cr} [\%Cr] + e_s^C [\%C] + e_s^{Ni} [\%Ni] + e_s^{Mn} [\%Mn] + e_s^{Si} [\%Si] = -0,028 \cdot 0,015 - 0,011 \cdot 0,2 + 0,11 \cdot 2,5 + 0 \cdot 10,0 - 0,026 \cdot 1,0 + 0,063 \cdot 1,5 = 0,34088.$$

3. $f_s = 2,192$.

4. $a_s = 2,192 \cdot 0,015 = 0,0328$.

Вывод. Увеличение концентрации углерода в расплаве с 1,0 до 2,5 % приводит к увеличению активности серы с 0,0225 до 0,0328.

3. Термодинамика металлургических шлаков. Технологические функции и характеристики шлаков. Молекулярная теория шлаков. Теория совершенных ионных растворов. Теория регулярных ионных

растворов. Термодинамические функции шлака как фазы, имеющей коллективную электронную систему.

Металлургические шлаки имеют в своем составе следующие оксиды: FeO, MnO, CaO, MgO, SiO₂, P₂O₅ и др.

Поскольку расчёт активностей компонентов расплавленного шлака проводят на основе модельных представлений о строении шлакового расплава, рассмотрим некоторые теории строения шлаков.

Согласно молекулярной теории шлак состоит из молекул свободных оксидов и соединений между оксидами различной химической природы. В реакциях с металлом принимают участие только свободные оксиды и поэтому их мольная доля принимается равной активности этих оксидов в шлаковом расплаве.

Согласно ионной теории шлак в расплавленном состоянии представляет собой ионный раствор.

Поскольку реальные расплавы шлаков показывают значительное отличие от свойств идеальных расплавов, необходимо использовать поправку в виде коэффициента активности оксида по отношению к стандартному состоянию чистого оксида:

$$a_{MeO} = \gamma_{MeO} \cdot x_{MeO},$$

где γ_{MeO} – коэффициент активности оксида; x_{MeO} – мольная доля оксида в шлаковом расплаве.

Вариант молекулярной теории строения жидких шлаков, разработанный Г. Шенком, основывается на утверждении, что единичными структурами шлака являются молекулы свободных оксидов (CaO, SiO₂, FeO...) и их соединений.

Из многообразия соединений оксидов выбраны (Е. А. Казачков): CaO·Fe₂O₃, 4CaO·2SiO₂, 4CaO·P₂O₅. Этого

достаточно для представления свойств шлаков, в том числе распределения элементов между металлом и шлаком на основе констант равновесия реакций диссоциаций приведенных соединений.

Однако главная особенность и недостаток молекулярной теории шлаковых расплавов заключается в отсутствии учета реального строения шлаковых расплавов. Тем не менее, эта теория позволяет давать оценку процессам в шлаковых расплавах.

Теория совершенных ионных растворов (Темкин М. И.) основывается на утверждении, что шлаковый расплав состоит только из ионов; ближайшими соседями являются ионы разных знаков; ионы одного знака энергетически различаются только по зарядам; ближайшими соседями у каждого иона являются ионы противоположного знака; теплота смешения при образовании расплава принимается равной нулю.

Активность компонентов такого расплава рассчитывается как произведение ионных долей тех ионов, из которых состоит данный компонент (катионов и анионов).

Например, активность FeO будет определена по соотношению:

$$a_{\text{FeO}} = x_{\text{Fe}^{2+}} \cdot x_{\text{O}^{2-}},$$

где $x_{\text{Fe}^{2+}}$, $x_{\text{O}^{2-}}$ – ионные доли катиона железа и аниона кислорода, соответственно.

Теория регулярных ионных растворов
В. А. Кожеурова предполагает полную диссоциацию компонентов шлака на одноатомные ионы. Тепловой эффект смешения компонентов учитывается, но теплота смешения считается обусловленной лишь изменением характера и энергии связи ионов по сравнению с этими характеристиками в исходных компонентах, а энтропии смешения и

концентрации рассчитываются по теории совершенных ионных растворов (по Темкину М.И.).

Расчёт активностей компонентов расплавленного шлака.

Кожеуров принял, что шлак состоит из простейших (одноатомных) катионов Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , P^{5+} , окруженных общим анионом O^{2-} .

Алгоритм расчётов по методу Кожеурова следующий:

- массовые доли, проценты оксидов, пересчитывают на число молей в 100 г шлака:

$$n_i = \frac{(\text{масс. долей, \%})}{(\text{молекул. масса})};$$

- определяют общее число катионов:

$$\Sigma n_+ = n_{\text{FeO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{P}_2\text{O}_5}.$$

Важно, что число грамм-ионов n_i равно числу молей соответствующего оксида, за исключением фосфорного ангидрида: $n_{\text{P}^{5+}} = 2n_{\text{P}_2\text{O}_5}$, поскольку известно, что $\text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{P}^{5+} + 5\text{O}^{2-}$.

- определяют ионную долю каждого катиона:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_+}.$$

Расчёт и обозначение ионных долей катионов в рамках теории Темкина - Кожеурова:

$$x_1 = x_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\Sigma n_+};$$

$$x_2 = x_{Mn^{2+}} = \frac{n_{MnO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_3 = x_{Ca^{2+}} = \frac{n_{CaO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_4 = x_{Mg^{2+}} = \frac{n_{MgO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_5 = x_{Si^{4+}} = \frac{n_{SiO_2}}{\Sigma n_+};$$

$$x_6 = x_{P^{5+}} = \frac{2n_{P_2O_5}}{\Sigma n_+}.$$

Активность любого оксида рассчитывается, как и по теории совершенных ионных растворов (произведение ионных долей катиона и кислорода), но с поправкой на коэффициент активности катиона γ_i .

Например, $a_{FeO} = x_{Fe^{2+}} \cdot x_{O^{2-}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} = x_1 \cdot \gamma_1$.

Важно. Ионная доля аниона кислорода $x_{O^{2-}} = 1$, так как других анионов в шлаке нет.

Коэффициент активности в данном случае количественно характеризует отличие "реального" раствора от "совершенного" при той же концентрации компонента. При расчете коэффициентов активностей (γ_i) теплоты смешения оксидов подобраны таким образом, чтобы получить совпадение расчётных и экспериментальных значений активностей оксидов.

Формулы Кожеурова для определения коэффициентов активностей:

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{1000}{T} \cdot [2,18 \cdot x_2 \cdot x_5 + 5,90 \cdot (x_3 + x_4) \cdot x_5 + 10,50 \cdot x_3 \cdot x_6];$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \gamma_{Mn^{2+}} = \lg \gamma_1 - \left(\frac{2180}{T} \right) \cdot x_5;$$

$$\lg \gamma_4 = \lg \gamma_{Mg^{2+}} = - \left(\frac{5900}{T} \right) \cdot (x_1 + x_2 + x_3) \cdot x_5;$$

$$\lg \gamma_6 = \lg \gamma_{P^{5+}} = \lg \gamma_1 - \left(\frac{10500}{T} \right) \cdot x_3,$$

где T - температура, К.

Пример (Е. А. Казачков). Исходные данные:

1. Состав расплава шлака:

Оксид	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Содержание, %	17	9	30	22	10	12

2. $T = 1600^\circ\text{C}$.

Определить активность FeO, MnO, P₂O₅.

Решение:

1. Определяем число молей (n_i) каждого из компонентов в 100 г шлака:

Оксид	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Число молей n_i	$17/(56+16)=0,236$	$9/(55+16)=0,127$	$30/...$	$22/...$	$10/...$	$12/...$

Примечание: $M_{Ca} = 40,08$; $M_{Si} = 28,06$; $M_{Mg} = 24,32$;
 $M_P = 30,97$;

2. Определяем общее число катионов:

$$\begin{aligned}\Sigma n_{\text{сумм}+} &= n_{FeO} + n_{MnO} + n_{CaO} + n_{MgO} + n_{SiO_2} + 2n_{P_2O_5} = \\ &= 0,236 + 0,127 + \dots + \dots = 2,0 \text{ (условно)}.\end{aligned}$$

3. Ионная доля каждого из катионов в расплаве:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_+},$$

отсюда:

$$x_{Fe} = \frac{0,236}{2} = 0,118;$$

$$x_{Mn} = \frac{0,127}{2} = 0,0635;$$

и далее по Ca, Mg

4. Определяем коэффициенты активности катионов Fe, Mn, P:

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{1000}{T} \cdot [2,18 \cdot x_2 \cdot x_5 + 5,90 \cdot (x_3 + x_4) \cdot x_5 + 10,50 \cdot x_3 \cdot x_6];$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \gamma_{Mn^{2+}} = \lg \gamma_1 - \left(\frac{2180}{T} \right) \cdot x_5;$$

$$\lg \gamma_6 = \lg \gamma_{P^{5+}} = \lg \gamma_1 - \left(\frac{10500}{T} \right) \cdot x_3,$$

Помним, обозначение ионных долей катионов:

$$x_1 = x_{Fe^{2+}} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_2 = x_{Mn^{2+}} = \frac{n_{MnO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_3 = x_{Ca^{2+}} = \frac{n_{CaO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_4 = x_{Mg^{2+}} = \frac{n_{MgO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_5 = x_{Si^{4+}} = \frac{n_{SiO_2}}{\Sigma n_+};$$

$$x_6 = x_{P^{5+}} = \frac{2n_{P_2O_5}}{\Sigma n_+}.$$

5. Определяем величины активности компонентов шлакового расплава (*расчёт проводим самостоятельно*):

$$a_{FeO} = x_{Fe} \cdot \gamma_{Fe} = 0,118 \cdot \dots =$$

$$a_{MnO} = \dots$$

$$a_{P_2O_5} = \dots$$

Выводы: Варьируя такими факторами, как, например, температура процесса и величина основности $\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right)$, можно влиять на активность шлака и, следовательно, на его десульфуризирующую способность.

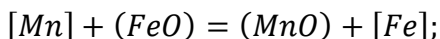
Расчёт распределения элементов между металлом и шлаком.

Используя методику В. А. Кожеурова (ТРИР) рассчитаем равновесное распределение Mn, O₂ и P между металлом и шлаком при T = 1873K. Состав шлака:

Оксид	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
содержание	6,41	6,33	36,11	33,04	14,97	1,37

Методика и результаты расчёта (на примере Mn).

Содержание марганца может быть определено из выражения для константы равновесия реакции типа (для основных шлаков):



$$\lg K_{Mn} = \lg \frac{a_{(Mn)}}{[Mn] \cdot a_{(FeO)}} = \frac{6234}{T} - 3,0263.$$

При 1873 K: $K_{Mn(1873K)} = 2,0025,$

Величины активностей $a_{(MnO)}$ и $a_{(FeO)}$ находим из выражений:

$$a_{(MnO)} = x_{Mn} \cdot \gamma_{Mn};$$

$$a_{(FeO)} = x_{Fe} \cdot \gamma_{Fe};$$

где x_{Mn} , и γ_{Mn} x_{Fe} и γ_{Fe} – соответственно ионная доля и коэффициент активности Mn и Fe.

Расчёт ионной доли проводим по методике Тёмкина:

- Определяем число молей каждого из компонентов в 100 г шлака:

Оксид	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Число молей n_i	6,41/72= 0,089	6,33/71= 0,089	36,11/56= 0,645	33,04/60= 0,551	14,97/40= 0,374	1,37/142= 0,01

- Определяем общее число катионов:

$$\begin{aligned}\Sigma n_{\text{сумм}+} &= n_{\text{FeO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{SiO}_2} + 2n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \\ &= 0,089 + 0,089 + 0,645 + 0,551 + 0,374 + 2 \cdot 0,01 = 1,768.\end{aligned}$$

- Определяем ионную долю каждого из катионов в расплаве:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_{+}},$$

отсюда:

$$x_{\text{Fe}} = \frac{0,089}{1,768} = 0,05;$$

$$x_{\text{Mn}} = \frac{0,089}{1,768} = 0,05;$$

$$x_{\text{P}} = \frac{2 \cdot 0,01}{1,768} = 0,01;$$

$$x_{Si} = \frac{0,551}{1,768} = 0,312;$$

$$x_{Mg} = \frac{0,0374}{1,768} = 0,211;$$

$$x_{Ca} = \frac{0,645}{1,768} = 0,365;$$

- Определяем коэффициенты активности Mn и Fe (используем формулы В. А. Кожеурова):

$$\lg \gamma_1 = \lg \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{1000}{T} \cdot [2,18 \cdot x_2 \cdot x_5 + 5,90 \cdot (x_3 + x_4) \cdot x_5 + 10,50 \cdot x_3 \cdot x_6];$$

$$\lg \gamma_2 = \lg \gamma_{Mn^{2+}} = \lg \gamma_1 - \left(\frac{2180}{T} \right) \cdot x_5;$$

При этом помним обозначения ионных долей катионов:

$$x_1 = x_{Fe^{2+}} = \frac{n_{FeO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_2 = x_{Mn^{2+}} = \frac{n_{MnO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_3 = x_{Ca^{2+}} = \frac{n_{CaO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_4 = x_{Mg^{2+}} = \frac{n_{MgO}}{\Sigma n_+};$$

$$x_5 = x_{Si^{4+}} = \frac{n_{SiO_2}}{\Sigma n_+};$$

$$x_6 = x_{P^{5+}} = \frac{2n_{P_2O_5}}{\Sigma n_+}.$$

Отсюда:

$$\lg \gamma_{Fe} = \frac{1000}{1873} [\cdot 2,18 \cdot 0,05 \cdot 0,312 + 5,90 \cdot (0,365 + 0,211) \cdot 0,312 +$$

$$+ 10,50 \cdot 0,365 \cdot 0,01] = 0,534[0,0034 + 1,06 + 0,038] = 0,588;$$

$$\gamma_{Fe} = 3,875.$$

$$\lg \gamma_{Mn} = 0,558 - \left(\frac{2180}{T} \right) \cdot 0,312 = 0,558 - 0,363 = 0,1948;$$

$$\gamma_{Mn} = 1,566.$$

- Определяем величины активностей $a_{(MnO)}$ и $a_{(FeO)}$:

$$a_{(MnO)} = X_{Mn} \cdot \gamma_{Mn} = 0,05 \cdot 1,566 = 0,078;$$

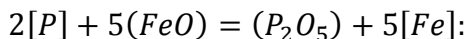
$$a_{(FeO)} = X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe} = 0,05 \cdot 3,875 = 0,194.$$

Определяем равновесную концентрацию Mn.

Для рассматриваемой реакции $K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{[Mn] \cdot a_{(FeO)}}$, отсюда

$$[Mn] = \frac{a_{(MnO)}}{a_{(FeO)} \cdot K_{Mn}} = \frac{0,078}{0,194 \cdot 2,0035} = 0,200679\%.$$

Содержание фосфора определяем по зависимости константы равновесия реакции:



$$\lg K_P = \lg \frac{a_{(P_2O_5)}}{[P]^2 \cdot a_{(FeO)}^5},$$

При этом $lgK_p = \frac{10920}{T} - 6,41$

(проводим решение самостоятельно).

Содержание кислорода определяем по зависимости константы равновесия реакции $[Fe] + [O] = (FeO)$:

$$lgK_o = \frac{a_{FeO}}{[O]} = \frac{6320}{T} - 2,734$$

(далее проводим решение самостоятельно).

3.1 Полный технологический расчёт плавки (ДСП – скрап-процесс). Определение количества шлака и установление шлакового режима. Материальный баланс периодов плавки

В окислительный период $\tau_{ок.}$ из металла удаляют фосфор, газы, происходит подогрев, выравниваются температура и состав металла по всему объёму. Для удаления газов в жидкой ванне окисляют углерод, который образует пузырьки монооксида углерода. Растворимые в металле водород и азот диффундируют в пузырьки монооксида углерода и вместе с ними выносятся наружу. Этот процесс способствует кипению (барботажу) ванны, ускоряя её подогрев и выравнивание в ней температуры. В ДСП с основной футеровкой находящийся в металле фосфор окисляется до фосфорного ангидрида, который всплывает в шлак. Для связывания фосфорного ангидрида с оксидом кальция в прочное соединение необходимо иметь высокоосновный жидкоподвижный шлак, который наводят, задавая в печь известь. Удаление из металла фосфора идёт лучше, если металл не перегрет и в нём имеется достаточное количество кислорода. Кислород вводится в жидкую ванну либо в газообразном виде, либо с железной рудой. Для лучшего удаления фосфора из металла значительная часть шлака при проведении окислительного

периода удаляется из печи самотёком или скачиванием. Для обеспечения нормального процесса дегазации и дефосфорации металла достаточно из него удалить 0,3 – 0,5% С. Продолжительность окислительного периода может быть сокращена за счёт частичного удаления фосфора в конце периода расплавления. Заканчивается окислительный период скачиванием из печи шлака начисто. Кратность шлака окислительного периода $K_{\text{шл. ок.}}$ составляет 2 – 4% массы металла.

Восстановительный период $\tau_{\text{восст.}}$ начинается с момента наведения нового шлака на зеркале металла. В ДСП с основной футеровкой наводят основной шлак из свежееобожжённой извести с использованием в качестве разжижителя плавикового шпата и шамотного боя. В этот период из металла удаляют кислород, серу, корректируют химический состав жидкого металла и подогревают его. Раскисляют металл диффузионным способом через шлак (для этого на шлак подаётся порошок кокса и ферросилиция) и глубинным методом (в металл вводят ферросилиций в кусках). Окончательное раскисление проводят введением в жидкую ванну алюминия на штанге. Для легирования стали в металл вводят такие добавки, как феррохром, ферромарганец, ферросилиций, ферровольфрам, ферротитан. Продолжительность восстановительного периода в печи зависит от сортамента выплавляемых сталей и вместимости печи. Кратность шлака восстановительного периода ($K_{\text{шл. восст.}}$) составляет 3 – 6% массы металла. При классической технологии выплавки стали в дуговой печи приходится работать с двумя – тремя шлаками разного химического состава. При этом нужно понимать, что суть диффузионного раскисления, протекающего в течение всего периода, заключается в следующем. Так как раскисляющие вещества применяют в порошкообразном виде, плотность их невелика, и они очень медленно опускаются через слой шлака. В шлаке

протекают следующие реакции раскисления: $(\text{FeO}) + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$; $2(\text{FeO}) + \text{Si} = 2\text{Fe} + (\text{SiO}_2)$ и т.д., в результате содержание FeO в шлаке уменьшается и в соответствии с законом распределения $(\text{FeO})/[\text{FeO}] = \text{const}$ кислород (в виде FeO) начинает путём диффузии переходить из металла в шлак (диффузионное раскисление). Преимущество диффузионного раскисления заключается в том, что поскольку реакции раскисления идут в шлаке, выплавляемая сталь не загрязняется продуктами раскисления – образующимися окислами. Это способствует получению стали с пониженным содержанием неметаллических включений.

По мере диффузионного раскисления постепенно уменьшается содержание FeO в шлаке, и пробы застывшего шлака светлеют, а затем становятся почти белыми. Белый шлак конца восстановительного периода электроплавки имеет следующий состав, %: 53–60 CaO; 15–25 SiO₂; 7–15 MgO; 5–8 Al₂O₃; 5–10 CaF₂; 0,8–1,5 CaS; < 0,5 FeO; < 0,5 MnO.

В высокомоощных дуговых печах получила развитие тенденция сокращения окислительного и восстановительного периодов плавки в печи с вынесением выполнения задач этих периодов в ковш. При этом в печи проводится в основном удаление фосфора, процесс плавки идёт с одним шлаком, длительность плавки составляет 1,5–2,0 ч.

В табл. 1 представлены показатели ДСП высокой мощности, по нормам Гипромеза, применительно к печам с кирпичной футеровкой стен и свода. По мере повышения удельной мощности печей, использования водоохлаждаемых элементов кладки стен и свода, обработки жидкого металла в ковше, производительность высокомоощных ДСП значительно возросла. Это нашло отражение в нормах для высокомоощных ДСП вместимостью 50, 100 и 150 т.

Таблица 3.1

Показатели ДСП высокой мощности

Вместимость печи, т	50	100	150
Мощность трансформатора, кВ·А	50000	80000	100000
Общая продолжительность плавки, ч-	1-25	1-30	1-40
В том числе продолжительность периодов плавки, ч-мин:			
Заправка	0-03	0-03	0-03
Загрузка 1-й корзины	0-03	0-03	0-03
Замена и перепуск электродов	0-04	0-04	0-04
Плавление 1-й корзины	0-20	0-20	0-20
Загрузка 2-й корзины	0-05	0-05	0-06
Доплавление	0-25	0-30	0-35
Контроль и доводка металла	0-20	0-20	0-20
Выпуск	0-05	0-05	0-06
Годовая производительность при выплавке стали, тыс.т.	270	500	650

Примечания: 1. Заправку и торкретирование длительностью 30-40 мин производят через 8-12 плавов, что составляет в среднем 3-4 мин на плавку. 2. Перепуск электродов производят при отвернутом своде во время загрузки шихты в печь.

1. Расчёт материального баланса

Материальный баланс плавки в дуговой печи записывается в следующем виде:

$$M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 = M_6 + M_7 + M_8 + M_9 + M_{10}, \quad (3.1)$$

где M_1 – расход передельного чугуна; M_2 – расход металлического лома; M_3 – расход извести свежееобожжённой;

M_4 – количество футеровки, перешедшей в шлак; M_5 – расход технического кислорода; M_6 – количество получаемой жидкой стали; M_7 – количество образующегося шлака; M_8 – количество выделяющихся газов; M_9 – потери металла с пылью; M_{10} – потери металла с выносами и выбросами.

Расчёт материального баланса ведётся на 1 т металлошихты. Расход перепельного чугуна составляет 17%, или 170 кг/т металлошихты. Расход металлического лома составляет 83%, или 830 кг/т металлошихты.

Количество футеровки, перешедшей в шлак, 3 кг/т металлошихты.

В табл. 3.2 отражается средний состав шихтовых материалов, количество удалённых примесей, состав металла перед выпуском. Данные о составе различных материалов, участвующих в шлакообразовании, приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Изменение состава при выплавке стали

Компоненты шихты	Содержание примесей, %										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	S	P	Ni	C	Другие элементы
							Не более				
Состав стали 22ХГ2А по ГОСТ 53366— 2009	0,20–0,24	0,20–0,35	1,35–1,55	0,80–1,05	0,070–0,10	Не менее 0,015	0,010	0,015	0,2	0,30	Sn≤0,022
Чугун передельный П2 по ГОСТ 805–95	4,55	0,7	0,8	–	–	–	0,04	0,04	–	–	–

Металлолом категории 3А по ГОСТ 2787–75	0,2	0,26	0,65	0,02	–	–	0,035	0,035	0,02	0,02	–
Средний состав шихты	0,9395	0,3348	0,6755	–	–	–	0,03585	0,03585	–	–	–
Состав стали перед выпуском	0,070	0,0058	0,210	0,140	–	–	0,045	0,013	0,110	0,210	Sn≤0,01; As≤0,007
Окислилось примесей	0,8695	0,329	0,4655	0,0166	–	–	0,00915	0,02285	0,0166	0,0166	–

Таблица 3.3

Состав различных материалов, принимающих участие в шлакообразовании

	Состав, %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	CO ₂	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Известь свежееобожжённая	92	2,5	1,0	3,3	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1
Футеровка ДСП	2,0	1,6	0,3	95	–	–	–	–	–
Загрязнения лома	–	65	35	–	–	–	–	–	–

2. Расчёт среднего состава шихты.

Средний состав рассчитывается по уравнению

$$C_i^{cp} = C_i^{чуг} \cdot (1 - d) + C_i^{лом} \cdot d, \quad (3.2)$$

где C_i^{cp} , $C_i^{чуг}$, $C_i^{лом}$ – средняя массовая доля i -го компонента, а также его массовая доля в чугуна и в ломе, %; d – доля лома в металлической части шихты.

$$C_c^{cp} = 4,55 \cdot (1 - 0,83) + 0,2 \cdot 0,83 = 0,9395;$$

$$C_{Si}^{cp} = 0,7 \cdot (1 - 0,83) + 0,26 \cdot 0,83 = 0,3348;$$

$$C_{Mn}^{cp} = 0,8 \cdot (1 - 0,83) + 0,65 \cdot 0,83 = 0,6755;$$

$$C_{Cr}^{cp} = 0,02 \cdot 0,83 = 0,0166;$$

$$C_S^{cp} = 0,04 \cdot (1 - 0,83) + 0,035 \cdot 0,83 = 0,03585;$$

$$C_p^{cp} = 0,04 \cdot (1 - 0,83) + 0,035 \cdot 0,83 = 0,03585.$$

3. Определение расхода извести свежееобожжённой.

Известь свежееобожжённая вводится в шихту плавки в дуговую печь с целью получения шлака необходимой основности:

$$B = \frac{(CaO)}{(SiO_2)}. \quad (3.3)$$

Источниками оксида кальция являются: известь свежееобожжённая (I_3) и материал футеровки печи (I_4).

Источниками оксида кремния являются:

- окисляющийся кремний чугуна и лома ($K_{1,2}$);
- кремнезём загрязнений металлического лома (K_2);
- кремнезём, содержащийся в извести свежееобожженной (K_3);
- кремнезём материала футеровки печи (K_4).

Поступит кремнезема из шихты за счёт окисления кремния:

$$K_{1,2} = \frac{M_1[\text{Si}]_1}{100} \cdot \frac{60}{28} + \frac{M_2[\text{Si}]_2}{100} \cdot \frac{60}{28} = \frac{2,14}{100} \cdot (M_1 \cdot [\text{Si}]_1 + M_2 \cdot [\text{Si}]_2); \quad (3.4)$$

$$K_{1,2} = \frac{2,14}{100} \cdot (170 \cdot 0,7 + 830 \cdot 0,26) = 7,16 \text{ кг.}$$

Кремнезём загрязнений металлического лома:

$$K_2 = \frac{m \cdot (M_1 + M_2)}{10^4} \cdot (\text{SiO}_2)_2, \quad (3.5)$$

где m – количество мусора в ломе, 1%; $(\text{SiO}_2)_2$ – количество кремнезёма в мусоре, 65%.

$$K_2 = \frac{1 \cdot 1000}{10000} \cdot 65 = 6,5 \text{ кг.}$$

Кремнезём, содержащийся в извести свежееобожжённой:

$$K_3 = \frac{M_3}{100} \cdot (\text{SiO}_2)_3, \quad (3.6)$$

где $(\text{SiO}_2)_3$ – массовая доля оксида кремния в известь свежееобожжённая, 2,5 %. $K_3 = 0,025 \cdot M_3$.

Кремнезём материала футеровки:

$$K_4 = \frac{M_4}{100} \cdot (\text{SiO}_2)_4, \quad (3.7)$$

где $(\text{SiO}_2)_4$ – массовая доля оксида кремния в материале футеровки, 1,6%.

$$K_4 = \frac{3}{100} \cdot 1,6 = 0,048 \text{ кг.}$$

Поступит оксида кальция из извести свежееобожжённой:

$$И_3 = \frac{M_3}{100} \cdot (\text{CaO})_3, \quad (3.8)$$

где $(\text{CaO})_3$ – массовая доля оксида кальция в извести свежееобожженной, 92%.

$$И_3 = 0,92 \cdot M_3$$

Поступит оксида кальция из материала футеровки:

$$И_4 = \frac{M_4}{100} \cdot (\text{CaO})_4, \quad (3.9)$$

где $(\text{CaO})_4$ – массовая доля оксида кальция в материале футеровки, 2%.

Основность шлака принимаем равной 2,5:

$$B = \frac{И_3 + И_4}{K_{1,2} + K_2 + K_4 + K_3} = 2,5; \quad (3.10)$$

$$B = \frac{0,92 \cdot M_3 + 0,06}{7,16 + 6,5 + 0,048 + 0,025 \cdot M_3} = 2,5.$$

Отсюда расход извести свежееобожжённой:

$$И_3 = 39,89 \text{ кг.}$$

4. Определение количества шлака.

Источниками шлака в процессе продувки кислородом являются:

- окисление шлакообразующих компонентов шихты ($Ш_{1,2}$);
- загрязнения металлического лома ($Ш_2$),
- известь свежееобожжённая, вводимая в печь ($Ш_3$),
- материал футеровки печи ($Ш_4$),
- оксиды железа ($Ш_5$).

Количество образующегося шлака:

$$M_7 = Ш_{1,2} + Ш_2 + Ш_3 + Ш_4 + Ш_5. \quad (3.11)$$

Продукты окисления металлической части шихты:

$$\text{Ш}_{1,2} = \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot (2,14 \cdot \Delta[\text{Si}] + 2,29 \cdot \Delta[\text{P}] + 1,29 \cdot \Delta[\text{Mn}]), \quad (3.12)$$

$$\text{Ш}_{1,2} = \frac{(170 + 830)}{100} \cdot (2,14 \cdot 0,329 + 2,29 \cdot 0,02285 + 1,29 \cdot 0,4655) = 13,57 \text{ кг.}$$

Загрязнения лома внесут в шлак:

$$\text{Ш}_2 = \frac{m \cdot (M_1 + M_2)}{10^4} \cdot [(\text{SiO}_2)_2 + (\text{Al}_2\text{O}_3)_2], \quad (3.13)$$

отсюда

$$\text{Ш}_2 = \frac{1 \cdot 1000}{10^4} \cdot (65 + 35) = 10 \text{ кг.}$$

Известь свежееобожённая внесёт в шлак:

$$\text{Ш}_3 = \frac{M_3}{100} \cdot [(\text{CaO})_3 + (\text{SiO}_2)_3 + (\text{Al}_2\text{O}_3)_3 + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_3 + (\text{MgO})_3 + (\text{P}_2\text{O}_5)_3], \quad (3.14)$$

После подстановки данных получим

$$\text{Ш}_3 = \frac{39,89}{100} \cdot (92 + 2,5 + 1,0 + 0,6 + 3,3 + 0,1) = 39,69 \text{ кг.}$$

Материалы футеровки внесут в шлак:

$$\text{Ш}_4 = \frac{M_4}{100} \cdot [(\text{SiO}_2)_4 + (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 + (\text{MnO})_4 + (\text{MgO})_4 + (\text{CaO})_4 + (\text{P}_2\text{O}_5)_4], \quad (3.15)$$

отсюда

$$\text{Ш}_4 = \frac{3}{100} \cdot (1,6 + 0,3 + 95 + 2) = 2,97 \text{ кг.}$$

Оксиды железа внесут в шлак:

$$\text{Ш}_5 = \frac{M_7}{100} \cdot [(\text{FeO})_7 + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_7], \quad (3.16)$$

тогда

$$\text{Ш}_5 = \frac{M_7}{100} \cdot (20 + 4) = 0,24 \cdot M_7.$$

Подставим это выражение в (11), получим, что общее количество шлака:

$$M_7 = \text{Ш}_{1,2} + \text{Ш}_2 + \text{Ш}_3 + \text{Ш}_4 + \text{Ш}_5,$$

$$M_7 = 13,57 + 10 + 39,69 + 2,97 + 0,24 \cdot M_7,$$

$$M_7 = 87,1 \text{ кг.}$$

5. Определение выхода жидкой стали.

В процессе выплавки масса жидкого расплава уменьшается за счёт окисления C, Si, Mn, P, потерь железа со шлаком в виде оксидов железа и потерь железа с пылью, выносами и выбросами.

Выход жидкой стали:

$$\begin{aligned} M_6 = M_1 + M_2 - \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot (\Delta[C] + \Delta[Si] + \Delta[Mn] + \Delta[P] - \\ - \frac{M_7}{100} \cdot [0,7 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_7 + 0,78 \cdot (\text{FeO})_7] - \frac{e \cdot M_7}{100} - \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot (b + m) - \\ - \frac{M_9}{100} \cdot 0,7 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3) + \frac{b \cdot (M_1 + M_2)}{10^4} \cdot [0,7 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_2 + 0,78 \cdot (\text{FeO})_2] - M_{10}, \quad (3.17) \end{aligned}$$

где e – массовая доля корольков железа в шлаке, 1%;
 b – количество окалины лома, 2 %; m – количество загрязнений лома, 1%; M_{10} – потери металла с выносами и выбросами, 3%.

Пыли выделяется 1% от массы шихты, что соответствует $M_9 = 10$ кг.

$$M_6 = 170 + 830 - \frac{(170 + 830)}{100} \cdot (0,8695 + 0,329 + 0,4655 + 0,02285) - \\ - \frac{87,1}{100} \cdot (0,7 \cdot 4 + 0,78 \cdot 20) - \frac{1 \cdot 87,1}{100} - \frac{(170 + 830)}{100} \cdot (1 + 2) - \\ - \frac{10}{100} \cdot 0,7 \cdot 100 + + \frac{2 \cdot (170 + 830)}{10^4} \cdot (0,7 \cdot 70 + 0,78 \cdot 30) - 30 = 913,7 \text{ кг.}$$

Таким образом, выход жидкой стали равен 91,37%.

6. Определение расхода газообразного кислорода.

Для процесса в дуговой сталеплавильной печи основным источником кислорода является технический чистый кислород, вдуваемый через фурму в ванну. Часть кислорода поступает из окалины металлолома. Кислород расходуется на окисление элементов шихты, окисление железа. Переходящего в шлак, и небольшая доля кислорода теряется с плавильной пылью. Баланс кислорода записывается следующим уравнением:

$$O_1 + O_2 = O_3 + O_4 + O_5, \quad (3.18)$$

где O_1 – количество газообразного кислорода, поступающего на продувку; O_2 – количество кислорода, поступающего из окалины скрапа; O_3 - количество кислорода, необходимое на окисление примесей; O_4 - количество кислорода, необходимое на образование оксидов железа, переходящих в шлак; O_5 - количество кислорода, теряемое в виде плавильной пыли.

Количество кислорода, поступающего из окалины металлического лома

$$O_2 = \frac{b \cdot (M_1 + M_2)}{10^4} \cdot \left[\frac{16}{72} \cdot (FeO)_2 + \frac{48}{160} \cdot (Fe_2O_3)_2 \right], \quad (3.19)$$

где b – количество окалины в ломе, 2%;
 $(FeO)_2$ $(Fe_2O_3)_2$ – массовые доли оксидов железа в окалине, 30 и 70%.

$$O_2 = \frac{2 \cdot (170 + 830)}{10^4} \cdot [0,222 \cdot 30 + 0,3 \cdot 70] = 5,5 \text{ кг.}$$

Количество кислорода необходимое на окисление элементов:

$$O_3 = \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot (1 - \eta) \cdot \Delta[C] \cdot \frac{16}{12} + \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \eta \cdot \Delta[C] \cdot \frac{32}{12} + \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \Delta[Si] \cdot \frac{32}{28} + \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \Delta[Mn] \cdot \frac{16}{55} + \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \Delta[P] \cdot \frac{80}{62}, \quad (3.20)$$

где η - доля углерода, окисляющегося до CO_2 , 0,1.

$$O_3 = \frac{(170 + 830)}{100} \cdot (1 - 0,1) \cdot 0,8695 \cdot 1,3 + \frac{(170 + 830)}{100} \cdot 1 \cdot 0,8695 \cdot 2,6 + \\ + \frac{(170 + 830)}{100} \cdot 0,329 \cdot 1,14 + \frac{(170 + 830)}{100} \cdot 0,4655 \cdot 0,29 + \\ + \frac{(170 + 830)}{100} \cdot 0,02285 \cdot 1,29 = 17,9 \text{ кг.}$$

Количество кислорода, необходимое на образование оксидов железа шлака:

$$O_4 = \frac{M_7}{100} \cdot [0,222 \cdot (FeO)_7 + 0,3 \cdot (Fe_2O_3)_7], \quad (3.21)$$

$$O_4 = \frac{87,14}{100} \cdot (0,222 \cdot 20 + 0,3 \cdot 4) = 4,88 \text{ кг.}$$

Количество кислорода, теряемое с пылью:

$$O_5 = \frac{M_9}{100} \cdot [0,3 \cdot (Fe_2O_3)] \quad (3.22)$$

где (Fe_2O_3) – массовая доля оксида железа в пыли, 100%.

$$O_5 = \frac{10}{100} \cdot (0,3 \cdot 100) = 3 \text{ кг.}$$

Количество технического кислорода, подаваемого в печь:

$$O_1 = \frac{M_5}{100} \cdot \{O_2\} \cdot K, \quad (3.23)$$

где – $\{O_2\}$ – массовая доля кислорода в технически чистом кислороде, равная 99,5%; K – коэффициент усвоения кислорода, 0,9.

$$O_1 = \frac{M_5}{100} \cdot 99,5 \cdot 0,9 = 0,8955 \cdot M_5.$$

Подставим это выражение в (18), получим баланс кислорода:

$$O_1 + O_2 = O_3 + O_4 + O_5,$$

$$0,8955 \cdot M_5 + 5,5 = 17,9 + 4,88 + 3$$

$$M_5 = 22,65 \text{ кг.}$$

$$O_1 = 0,8955 \cdot 22,64 = 20,28 \text{ кг.}$$

Тогда баланс кислорода равен:

$$O_1 + O_2 = O_3 + O_4 + O_5,$$

$$20,28 + 5,5 = 17,9 + 4,88 + 3.$$

7. Определение количества отходящих газов.

В процессе продувки в дуговой сталеплавильной печи образуются газы:

- за счёт окисления углерода шихты (Γ_1);
- за счёт разложения извести свежееобожжённой (Γ_2).

В атмосфере печи присутствуют азот и неусвоенный кислород технического кислорода (Γ_3).

Общее количество газов определяется по формуле:

$$M_8 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3. \quad (3.24)$$

При этом за счёт окисления шихты:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 2,33 \cdot \Delta[C] \cdot \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot (1 - \eta) + 3,67 \cdot \Delta[C] \cdot \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \eta = \\ &= \frac{(M_1 + M_2)}{100} \cdot \Delta[C] \cdot (2,33 + 1,34 \cdot \eta), \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\Gamma_1 = 2,33 \cdot 0,8695 \cdot 10 \cdot 0,9 + 3,67 \cdot 0,8695 \cdot 10 \cdot 0,1 = 21,42 \text{ кг.}$$

За счёт разложения извести:

$$\Gamma_2 = \frac{M_3}{100} \cdot (\{CO_2\} + \{H_2O\}); \quad (3.26)$$

$$\Gamma_2 = \frac{39,89}{100} \cdot (0,2 + 0,2) = 0,15 \text{ кг.}$$

Количество азота и неусвоенного кислорода технического кислорода определяется по формуле:

$$\Gamma_3 = \frac{M_5}{100} \cdot (1 - K) \cdot \{O_2\} + \frac{M_5}{100} \cdot N_2; \quad (3.27)$$

$$\Gamma_3 = \frac{22,65}{100} \cdot (1 - 0,9) \cdot 99,5 + \frac{22,65}{100} \cdot 0,5 = 2,37 \text{ кг,}$$

где $\{N_2\}$ – массовая доля азота в технически чистом кислороде, равная 0,5%.

Подставим это выражение в (24), получим общее количество газов:

$$M_8 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3.$$

$$M_8 = 21,42 + 0,15 + 2,37 = 23,94 \text{ кг.}$$

Тогда материальный баланс равен:

$$M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 = M_6 + M_7 + M_8 + M_9 + M_{10},$$

$$170 + 830 + 39,89 + 3 + 22,65 = 913,7 + 87,1 + 23,9 + 10 + 0,871 + 30$$

Материальный баланс плавки представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Материальный баланс плавки в ДСП-150

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Чугун	170	15,59	Сталь	913,7	85,75
Металлолом	830	77,9	Шлак	87,1	8,2
Известь свежеобожжённая	39,89	3,74	Газы	23,9	2,22
Кислород	22,65	2,13	Потери		
Футеровка	3	0,28	С пылью	10	0,94
			С корольками в шлаке	0,871	0,08
			С выносами и выбросами	30	2,81
Итого	1065,54	100	Итого	1065,54	100