МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота

рівень вищої освіти _____ перший (бакалаврський) рівень _____
(перший (бакалаврський) рівень)

на тему_____ Дослідження особливостей киснево-конверторної плавки з використанням технології ВЕЛР _____
_____
_____

Виконав: студент __4__курсу, групи *6.1363-м-с3*

_Чорний О.О._____
(ПІБ) (підпис)
спеціальності
____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)
спеціалізація
_____
(шифр і назва)
освітньо-професійна програма
____*Металургія*_____
(шифр і назва)

Керівник _Харченко О.В._____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент _Нестеренко Т.М._____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2025 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *перший (бакалаврський) рівень*
(перший (бакалаврський) рівень)

Спеціальність *136 Металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *Металургія*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*

Ю.О. Бєлоконь

"___" _____2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЄКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Чорний Олександр Олексійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проєкта) *Дослідження особливостей кисневo-конверторної плавки з використанням технології ВЕЛР*

керівник роботи (проєкту) *Харченко Олександр Вікторович к.т.н, доцент*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "27" 12 2024 року № 2031-с.

2. Строк подання студентом роботи (проєкта) *15.05.2025*

3. Вихідні дані до роботи (проєкта) *Дослідити можливості інтенсифікації кисневo-конверторної плавки з використанням технології ВЕЛР*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Реферат. Вступ. Загальна частина. Технологічна частина, Металургійна частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки, Перелік джерел посилань.*

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Презентаційний матеріал на 12 слайдах

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Загальна частина	*Харченко О.В., доцент*		
Технологічна частина	*Харченко О.В., доцент*		
Металургійна частина	*Харченко О.В., доцент*		
Охорона праці та техногенна безпека	*Харченко О.В., доцент*		
Нормоконтроль	*Воденнікова О.С., доцент*		

7. Дата видачі завдання__*29.01.2025*_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	*Вступ*	*10.02.2025*	
2	*Реферат*	*20.02.2025*	
3	*Загальна частина*	*01.03.2025*	
4	*Технологічна частина*	*30.03.2025*	
4	*Металургійна частина*	*15.04.2025*	
5	*Охорона праці та техногенна безпека*	*30.04.2025*	

Студент __ _____ *О.О. Чорний*
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник проекту (роботи) _____ *О.В. Харченко*
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ *О.С. Воденнікова*
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота бакалавра містить 89 сторінок, 34 рисунка, 10 джерел.

КИСНЕВО-КОНВЕРТЕРНА ПЛАВКА, МЕТОД ГІББСА, ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ, ЗАРЯД ШЛАКУ, ОКИСЛЮВАЛЬНЕ РАФІНУВАННЯ

Об’єкт дослідження – технологія інтенсифікації киснево-конвертерної плавки сталі з використанням негативного заряду шлаку.

Мета роботи – експериментально дослідити і обґрунтувати параметри інтенсифікації киснево-конвертерної плавки із застосуванням технології вторинного електротермічного легування і рафінування сталі (ВЕЛР).

Методи дослідження – термодинамічний аналіз системи «метал-шлак-газ» при ковшовій та позапічній обробці низьколегованих і вуглецевих сталей.

Розглянуто метод хімічних потенціалів Гіббса, термодинамічну модель конденсованої фази, електрохімічну поправку, рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії, систему рівноважних рівнянь, передумови та основи теорії ВЕЛР при виплавці сталі. В якості інструмента обчислювально-експериментального дослідження термодинамічного моделювання системи «метал-шлак-газ» використано навчально-дослідницький програмний комплекс «Excalibur».

У металургійному розділу проведено дослідження впливу питомого негативного заряду на технологічні параметри киснево-конвертерної плавки з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою, а саме тиск, кратність і склад газової фази, хімічний склад і кратність шлаку, хімічний склад металу, а також кінцеву температуру системи «метал-шлак-газ».

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» розглянуто характеристику потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів конвертерного цеху, заходи з поліпшення умов праці, електричної та пожежної безпеки.

ABSTRACT

Bachelor's qualification work contains 89 pages, 34 figures, 10 sources.

OXYGEN-CONVERTER MELTING, GIBBS METHOD, THERMODYNAMICAL ANALYSIS, SLAG CHARGE, OXIDATIVE REFINING

The object of the study is the technology of intensification of oxygen-converter steel melting using a negative slag charge.

The purpose of the work is to experimentally investigate and substantiate the parameters of intensification of oxygen-converter melting using the technology of secondary electrothermal alloying and refining of steel (SETAR).

Research methods are thermodynamic analysis of the "metal-slag-gas" system during ladle and out-of-furnace processing of low-alloy and carbon steels.

The method of Gibbs chemical potentials, the thermodynamic model of the condensed phase, the electrochemical correction, the heat balance equation, the calculation of enthalpy, the system of equilibrium equations, the prerequisites and foundations of the theory of SETAR in steelmaking are considered. The educational and research software complex "Excalibur" was used as a tool for computational and experimental research of thermodynamic modeling of the "metal-slag-gas" system.

In the metallurgical section, a study of the influence of the specific negative charge on the technological parameters of oxygen-converter smelting using high-phosphorus pig iron and scrap with a basic lining was carried out, namely the pressure, multiplicity and composition of the gas phase, the chemical composition and multiplicity of the slag, the chemical composition of the metal, as well as the final temperature of the "metal-slag-gas" system.

The section "Occupational Health and Safety" discusses the characteristics of potentially dangerous and harmful production factors in the converter shop, measures to improve working conditions, electrical and fire safety.

ЗМІСТ

ВСТУП 10

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА 11

1.1 Метод хімічних потенціалів Гіббса 11

1.1.1 Хімічний потенціал електронів, електрохімічна поправка 14

1.2 Модель конденсованої фази (металургійного розплаву) 18

1.3 Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії 19

1.3.1 Система рівноважних рівнянь 21

1.4 Передумови та основи теорії ВЕЛР при виплавці сталі 23

1.5 Електрохімічні системи 26

1.5.1 Визначення і загальні властивості електрохімічних систем 26

1.5.2 Загальні умови електрохімічної рівноваги 29

1.5.3 Розчини сильних електролітів 31

1.5.4 Мембранні рівноваги розчинів електролітів 39

1.6 Висновки 43

РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА 44

2.1 Можливість використання технології ВЕЛР в киснево-конвертерному виробництві 44

2.2 Програма «Excalibur» в дослідженні термодинамічного моделювання системи «метал-шлак-газ» 46

2.3 Експериментальні дослідження з використанням програми «Excalibur» . 49

2.4 Дослідження впливу питомого негативного заряду в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою 50

2.5 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру технології чавуну і лому з основною футерівкою 51

2.6 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу при використанні технології з чавуном і брухтом з основною футерівкою 52

2.7 Вплив питомого негативного заряду на молекулярний склад газу 53

2.8 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою 56
2.9 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою 56
2.10 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою 58
2.11 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою 59
2.12 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою 60
РОЗДІЛ 3 МЕТАЛУРГІЙНА ЧАСТИНА 61
3.1 Дослідження впливу питомого негативного заряду на технологію з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 61
3.2 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 62
3.3 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 63
3.4 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 64
3.5 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 65
3.6 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 66

3.7 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 67
3.8 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 68
3.9 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою 69
3.10 Дослідження впливу питомого негативного заряду на технологію висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 70
3.11 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 71
3.12 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 72
3.13 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 73
3.14 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 74
3.15 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в метале в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 75
3.16 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 76
3.17 Вплив питомого негативного заряду на масу метала в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 78
3.18 Вплив питомого негативного заряду на масу шлака в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою 79

РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА 80

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів конвертерного цеху 80

4.2 Заходи з поліпшення умов праці 84

4.3 Заходи з електробезпеки 85

4.4 Заходи пожежної безпеки 86

4.5 Заходи індивідуального захисту 87

ВИСНОВКИ 88

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ 89

ВСТУП

Вторинне електротермічне легування й рафінування сталі є новим процесом, що заснований на останніх здобуттях теорії металургійних процесів, яка в своєму розвитку пройшла достатньо довгий шлях, починаючи від фундаментальних робіт Дж. Гіббса і закінчуючи роботами професора А.Г. Пономаренка та його учнів. В основі цих робіт лежить метод хімічних потенціалів, що розробив Гіббс. Процес вторинного електротермічного легування та рафінування сталі надає переваги техніко-економічній стороні та екологічній безпеці, а також кінцевому складу продукту. Подання між фазної межі системи «метал-шлак» у вигляді електролітичного конденсатора дозволяє розрахувати ряд величин, необхідних для адекватного управління і проектування процесу ВЕЛР для широкого класу низько- і високолегованих сталей з особливо низьким вмістом кисню і сірки.

Мета роботи. Експериментально дослідити і обґрунтувати параметри інтенсифікації киснево-конвертерної плавки із застосуванням технології вторинного електротермічного легування і рафінування сталі.

Об'єкт дослідження. Технології, які були обрані для дослідження та проведення обчислювального експерименту із застосуванням програми «EXCALIBUR».

Предмет досліджень. Отримання залежностей температури, молекулярного складу газу, вмісту хімічних елементів в металі і шлаку від питомого негативного заряду шлаку.

Актуальність теми. Робота присвячена актуальному й важливому науково-технічному завданню – розробити базові теоретичні принципи для проведення експериментів в кисневому конвертері із застосуванням технології ВЕЛР.

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Метод хімічних потенціалів Гіббса

Для формулювання задачі про рівновагу гетерогенних і багатокомпонентних термодинамічних систем Гіббс ввів поняття фази, тобто сукупності гомогенних (однорідних) частин гетерогенної (неоднорідної) системи, однакових за всіма фізичними і хімічними властивостями незалежно від кількості речовини і існування або відсутності поділяючих поверхонь між окремими фазами. Фаза може бути охарактеризована її ентропією або внутрішньою енергією, що залежать лише від властивостей і стану фази. Речовини, з яких складається система, являються її незалежними складовими частинами - компонентами, які можуть зворотно переходити з однієї фази в іншу. Внутрішня енергія кожної фази може змінюватися не тільки за рахунок зміни її ентропії S і обсягу V, а й за рахунок змінення числа молей її компонентів.

Застосовуючи загальний критерій рівноваги при додатковій умові постійності ентропії, об'єму і маси кожного з компонентів, отримують умову повної рівноваги гетерогенної системи: рівність у всіх фазах системи температури, тиску та хімічних потенціалів для кожного компонента. Якщо хімічні потенціали не рівні, то речовина прагне перейти у фазу з більш низьким хімічним потенціалом; таким чином, хімічний потенціал відіграє таку ж роль для рівноваги фаз, як і температура для теплової рівноваги термодинамічної системи.

При цьому виявляється, що багато емпіричних законів і правил хімії (зокрема закон діючих мас) закономірно випливають з первинних постулатів термодинаміки у вигляді різних часних випадків, але вже у формі строгих математичних залежностей. Стає очевидною некоректність широко поширеної думки про те, що класична термодинаміка описує лише рівновагу,

а розрахунок швидкостей та інших характеристик процесів потребує особливої системи уявлень та понять.

Механіка виходить з положення, що стан (повна сукупність властивостей) системи взаємозалежних тіл при відсутності зовнішніх полів повністю визначена в будь-який момент її руху (існування), якщо відомий вид зв'язку між тілами, що утворюють систему, й задані значення двох параметрів, що характеризують загальну кількість речовини системи та її здатність обмінюватися роботою – в простому випадку маса m й обсяг V – в один з моментів.

Математично цей постулат виражається рівнянням

$$f(V, m) = 0. \tag{1.1}$$

При переході до більш загального випадку термодинамічних систем вводиться ентропія S як певний параметр, що характеризує здатність системи віддавати або отримувати тепло

$$f(S, V, m) = 0. \tag{1.2}$$

Цей вираз лежить в основі технічної термодинаміки, що має справу з речовиною постійного складу. Термодинаміка Гіббса стає хімічною в результаті заміни загальної маси m масами k компонентів, що утворюють систему:

$$f(S, V, m_1, m_2, ..., m_k). \tag{1.3}$$

Ентропія, обсяг і маса, що входять в ці вирази, представляють мінімально необхідний набір первинних понять, що не інтерпретуються на рівні феноменологічної (макроскопічної) теорії. Всі інші властивості, що розглядаються в термодинаміці, є їх похідними (як у звичайному, так і математичному сенсі цього слова), утворюючи специфічну мову термодинаміки з його твердою логічною структурою.

Так, внутрішня енергія системи (як і будь-яка інша її властивість) є деякою функцією цих змінних:

$$U = U(S, V, m_1, m_2, ..., m_k). \tag{1.4}$$

Диференціал внутрішньої енергії як функції декількох змінних має вигляд:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} dV + \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S,V,m_{j\neq i}} dm_i . \tag{1.5}$$

Похідні цього виразу можуть розглядатися як визначення температури, тиску і хімічних потенціалів компонентів:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{S,V,m_{j\neq i}} = \mu_i . \tag{1.6}$$

Точно так само визначається теплоємність $c_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$, модуль пружності $K_T = -V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ та інші поняття, що становлять мову термодинаміки. З урахуванням позначень (1.6) вираз (1.5) набуває вигляду:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k}\mu_i dm_i . \tag{1.7}$$

Цей вираз представляє одну із загальних форм фундаментального рівняння, яке при певному вигляді функції (1.4) дозволяє виконувати практичні розрахунки. Перетворенням рівняння (1.7) можна отримати іншу його форму:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{k} m_i d\mu_i = 0 . \tag{1.8}$$

Вирази (1.7) та (1.8) можна представити у вигляді:

$$\frac{dU}{d\tau} = T\frac{dS}{d\tau} - P\frac{dV}{d\tau} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \frac{dm_i}{d\tau}, \tag{1.9}$$

$$S\frac{dT}{dx} - V\frac{dP}{dx} + \sum_{i=1}^{k} m_i \frac{d\mu_i}{dx} = 0, \tag{1.10}$$

де τ – час; x – просторова координата.

Ці вирази пов'язують узагальнені потоки і сили, що дозволяє систематизувати завдання кінетики і термодинаміки незворотних процесів в термінах єдиної макроскопічної мови.

Щоб перейти до вирішення практичних завдань, потрібно визначити конкретний вид функцій (1.4) для фаз, що беруть участь в процесі. Для цього необхідно використати знання про властивості частинок, що утворюють речовину, хімічного зв'язку, про форми існування компонентів у металі і шлаку, дифузійної рухливості частинок і т.д. і т.п., що призводить до практично необмеженого обсягу інформації, який представляє погано організовану безліч фактів, їх тлумачень, гіпотез, специфічних понять та ін. Знову виникає проблема систематизуючої мови, оскільки поняття класичної термодинаміки (температура, тиск, ентропія тощо) у застосуванні до явищ мікросвіту, що позбавлений сенсу, а також проблема інтерпретації результатів мікроскопічного розгляду властивостей речовини на мові феноменологічної термодинаміки. Цю функцію виконує спеціально створений розділ механіки, названий статистичною механікою [1].

1.1.1 Хімічний потенціал електронів, електрохімічна поправка

В роботі [1] відзначаються особливості цього методу, враховані при отриманні конкретного виду функції (1.4) для металургійних розплавів. Значні відмінності від відомих залежностей при цьому отримані для неметалевої (наприклад, шлакової) фази. Особливості цих функцій зводяться до наступного:

1. Компонентами всіх конденсованих фаз вважаються елементи Періодичної системи.

2. При підрахунку статистичної суми одиницями теплового руху вважають атоми хімічних елементів, що утворюють фазу, і електрони.

3. Число компонентів дорівнює числу елементів, що утворюють фазу, - електрони не є незалежними компонентами, фаза в цілому залишається електронейтральною.

У неметалічних (оксидних, сольових) рідких фазах при високих температурах відсутні молекули хімічних сполук визначеного стехіометричного складу, що підтверджується експериментально, зокрема, даними рентгеноструктурного аналізу розплавів [1]. При цьому виконується принцип електронейтральності фази відповідно до атомної валентності, тобто із середньою кількістю електронів, що віддаються або приймаються атомами певного сорту. Валентність ν_i при цьому може бути дробовою і навіть змінною величиною [1], а електрони виступають в якості $k+1$ віртуального компонента фази з хімічним потенціалом μ_e, який необхідно враховувати в парціальних енергіях Гіббса у вигляді члена $\mu_e \nu_i$. В інтегральних функціях цей член зникає. Облік електронного вкладу в хімічний потенціал елементів вперше був запропонований К. Вагнером [1] і докладно обговорювався в роботах для неметаллевих фаз. У роботі [1] було встановлено, що рівняння Гіббса-Дюгема для будь-якої фази з електронним внеском вимагає виконання принципу електронейтральності, або закону «простих кратних відносин» (якщо мова йде про цілочисельні валентності). З іншого боку, при описі металевого розчину заміщення, в якому різносортні атоми є одночасно донорами та акцепторами колективізованих електронів, електронний внесок компенсується навіть у парціальних величинах.

У деяких роботах хімічний потенціал електронів вводиться як невизначений множник Лагранжа у зв'язку з мінімізацією енергії Гіббса гетерогенної системи [2], втрачаючи при цьому фізичний зміст і приналежність до якої-небудь фази.

Введення електронів в якості самостійної одиниці теплового руху дозволило виключити необхідність написання рівнянь реакцій в конденсованих фазах і одноманітно описати електрохімічні, поверхневі явища, а також явища, що вивчаються в теорії напівпровідників. При цьому вираз для хімічного потенціалу компонента конденсованої фази має наступний вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \psi_i + \nu_i \mu_e , \qquad (1.11)$$

де x_i – атомна частка елемента i; ψ_i – коефіцієнт активності елемента без урахування електронного вкладу; ν_i – валентність елемента i; μ_e – хімічний потенціал електронів в шлаку (рівень Фермі), який зручно виразити, наприклад, через активність (парціальний тиск) будь-якого елементу системи, зокрема, кисню:

$$\mu_e = \mu^0 - \frac{1}{4} RT \ln P_{O_2} . \qquad (1.12)$$

У разі металів член $\nu_i \mu_e$ у виразі (1.11) – електронний вклад – мало змінюється зі складом, тому при розрахунках рівноваги з цілком достатньою точністю можна використовувати звичайний вираз:

$$\mu_{[i]} = \mu_{[i]}^0 + RT \ln x_{[i]} \gamma_{[i]} . \qquad (1.13)$$

Тепер рівноважний коефіцієнт розподілу елемента i між металом і шлаком може бути отриманий з простого рівняння хімічних потенціалів цього елемента в обох фазах:

$$\mu_{(i)} = \mu_{[i]} . \qquad (1.14)$$

Підставивши значення для хімічних потенціалів з (1.11-1.13) у вираз (1.14), отримуємо для коефіцієнта розподілу елемента i між металом і шлаком:

$$l_i = \frac{x_{(i)}}{x_{[i]}} = K_i P_{O_2}^{\nu_i/4} = K_i'[O]^{\nu_i/2} \quad . \tag{1.15}$$

Аналогічно, розглянувши розподіл сірки між шлаком і газової фазою, приходимо до широко відомого рівняння сорбційної здатності шлаку по відношенню до сірки:

$$C_S = (\%S) P_{S_2}^{-1/2} P_{O_2}^{1/2} \quad . \tag{1.16}$$

Різко спрощується опис рівноваги в разі фаз складного складу, включаючи і виробничі розплави. Так, для розрахунку кількості і складу продуктів, які утворюються при проплавленні завалки відомого складу, записуються рівняння матеріальних балансів розподілу елементів по фазам, що утворюються (для простоти припустимо, що утворюються тільки дві фази − метал і шлак):

$$m_i = m_{[i]} + m_{(i)} , \tag{1.17}$$

де m_i – маса елемента i, що надійшла з шихтою (задана); $m_{[i]}$, $m_{(i)}$ – маси елемента i, що перейшли в метал і шлак відповідно (потрібно визначити).

Усього є k таких рівнянь за кількістю компонентів, у яких міститься $2k+1$ невідомих – маси елементів в металі, шлаку і рівень Фермі μ_e. Записуються далі k умов рівноваги (1.14) і рівняння електронейтральності шлакової фази:

$$\sum_{i=1}^{k} x_{(i)} \nu_i = 0 \quad . \tag{1.18}$$

Таким чином, отримуємо $2k+1$ рівнянь і $2k+1$ невідомих, крім того, необхідно задати температуру і тиск системи, оскільки вони входять до виразу для хімічних потенціалів. Отримані маси компонентів металу і шлаку дають повну інформацію про склад і кількість цих фаз. Облік

багатокомпонентної газової фази призведе до додавання до системи додаткових *k* рівнянь.

1.2 Модель конденсованої фази (металургійного розплаву)

Обчислення коефіцієнтів активності компонентів в металі γ_i і шлаку ψ_i, що входять у вирази для хімічних потенціалів (1.11) і (1.13), є, з одного боку, складовою частиною методу Гіббса, а з іншого боку – однією з основних задач теорії металургійних процесів. Цьому питанню присвячені тисячі експереметальних і теоретичних робіт, виконаних у XX та початку XXI століть. З точки зору точності відповідності розрахункових і експериментальних даних найбільш кращою представляється термодинамічна модель конденсованої фази, що порівняно недавно була запропонована в роботі [2]. Автори виходять із припущення про парну взаємодію в розчині і обчислюють його термодинамічні функції на підставі статистичної суми, отриманої з розподілу Гіббса:

$$Q = \exp(-\varepsilon_0 / RT)\frac{N!}{\prod_{i=1}^{k} n_i!}\prod_{i=1}^{k}\left(\sum_{j=1}^{k} x_j \exp(-\varepsilon_{ij} / RT)\right)^{n_i}, \qquad (1.19)$$

де ε_0 – мінімальна енергія, яка приймається за точку відліку всіх енергій взаємодії ε_{ij}; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; n_i – число часток (молей) i-го елемента; ε_{ij} – енергетичні параметри взаємодії i-го елемента з j-тим елементом.

З використанням відомих співвідношень між статистичною сумою і термодинамічними функціями отримують вираз для енергії Гіббса фази. Хімічний потенціал i-го компонента має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\left(\ln(x_i\psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j\psi_j\beta_{ji}\right), \qquad (1.20)$$

де x_i – мольна частка *i*-го елемента;

$$\psi_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^{k} x_j \beta_{ij}};\ \beta_{ij} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}\right);$$

μ_i^0 – хімічний потенціал *i*-го елемента в стандартному стані.

Рівняння Гіббса-Дюгема не накладає ніяких обмежень на енергетичні параметри ε_{ij} у виразі для статистичної суми (1.19), допускаючи в загальному разі їх будь-який знак і асиметрію ($\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$), однак для виконання граничного закону Рауля необхідно і достатньо, щоб, $\varepsilon_{ii} = 0$, тобто $\beta_{ii} = \exp(-\varepsilon_{ii} / RT) = 1$. З точки зору мікростану фази це означає невідличимість однойменних атомів за їх енергетичним станом. Якщо ж фаза складається з атомів різних сортів з однаковими енергетичними мікростанами ($\varepsilon_{ij} = 0$), то утворюється ідеальний розчин. В бінарних неідеальних системах з позитивною ентальпією змішання завжди $\varepsilon_{12} > 0$, а з негативною $\varepsilon_{12} < 0$.

Цікаво відзначити також, що заміна експоненти під знаком підсумовування у статистичній сумі (1.19) на перший член розкладу її в ряд Тейлора призводить до загальновідомих виразів для регулярного розчину.

У роботі [3] наведені розрахункові та експериментальні значення термодинамічних функцій змішання системи Fe-Mn, які свідчать про виняткову точність моделі багатокомпонентної конденсованої фази.

1.3 Рівняння теплового балансу, розрахунок ентальпії

Точне визначення коефіцієнтів активності та інших термодинамічних функцій поряд з вирішенням рівнянь, що визначають рівновагу в системі «метал-шлак» або «метал-шлак-газ» дає шукані величини рівноважних мас елементів у металі, шлаку і газі, якщо зафіксовані тиск і температура

системи. При цьому розподіл елементів між фазами істотно залежить від температури у відповідності з цими ж рівняннями. У свою чергу, кінцева температура системи залежить від теплових ефектів хімічних реакцій, які супроводжують перерозподіл елементів між фазами, наприклад, при додаванні в систему окислювачів або розкислювачів. Крім того, ця температура залежить від теплофізичних властивостей елементів (стандартних ентальпій і теплоємностей) і визначається рівнянням теплового балансу. Тому знайти рівноважний склад і кінцеву температуру системи можна лише шляхом спільного розв'язання рівнянь матеріального і теплового балансу.

В роботі [3] запропоновано вирішення цієї задачі шляхом додавання рівняння теплового балансу до системи рівнянь, що визначають рівновагу, що дозволяє перевести температуру T з розряду заданих в розряд шуканих величин, поряд з рівноважними масами хімічних елементів у фазах.

Рівняння теплового балансу ґрунтується на I і II початках термодинаміки, згідно з якими, зокрема, при ізобарному процесі зміна ентальпії системи дорівнює кількості теплоти Q, що поглинулася:

$$\Delta H_P = H(T) - H_0 = Q_E - Q_L, \qquad (1.21)$$

де $H(T)$ – ентальпія системи в кінцевому стані при температурі T; H_0 – ентальпія системи в початковому стані; Q_E – прихід тепла від енергоносіїв; Q_L – теплові втрати;

У всіх розрахунках ентальпія обчислюється одним з наступних еквівалентних способів:

1) За рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$H = G - T(\partial G/\partial T)_P ; \qquad (1.22)$$

2) За рівняння Вант-Гоффа:

$$H = (\partial(G/T)/\partial(1/T))_P . \qquad (1.23)$$

Крім того, парціальну мольну ентальпію змішування можна обчислити ще двома відомими способами [2]:

3) За відомою активністю:

$$h_i^M = -RT^2\left(\partial \ln a_i / \partial T\right)_P; \tag{1.24}$$

4) За відомим коефіцієнтом активності:

Теплоємності (у тому числі стандартна і змішання) обчислюються за рівнянням:

$$C_P(T) = -T\frac{\partial^2 G(T)}{\partial T^2} = \frac{\partial H(T)}{\partial T}. \tag{1.25}$$

Таким чином, ентальпійна теплова модель є невід'ємною і узгодженою частиною будь-якої термодинамічної моделі, що лежить в основі рівноважних розрахунків і заснованої на методі хімічних потенціалів Гіббса.

1.3.1 Система рівноважних рівнянь

Підсумкова система 4-х рівнянь, що описує рівноважний розподіл елементів в багатокомпонентній системі «металл-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу, отримана еквівалентними перетвореннями вище перелічених рівнянь, має такий вигляд [6]:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^{k}\frac{n_i\nu_i A_i}{1+A_i+B_i} = 0; \\ F_2 = \frac{N}{1+\exp(Y)\left[1+\exp(-Z)\right]} - \sum_{i=1}^{k}\frac{n_i A_i}{1+A_i+B_i} = 0; \\ F_3 = \frac{N}{1+\exp(Z)\left[1+\exp(-Y)\right]} - \sum_{i=1}^{k}\frac{n_i B_i}{1+A_i+B_i} = 0; \\ F_4 = H(T) - H_0 + Q_L - Q_E = 0. \end{cases} \tag{1.26}$$

де N_m, N_s, N_g, N – числа молей в металі, шлаку, газі і в системі в цілому; $A_i = \frac{n_{(i)}}{n_{[i]}} = \frac{K_{[i)}\gamma_{[i]}}{\gamma_{(i)}}\exp\left(-Y - \frac{\mu_e\nu_i}{RT}\right)$ – коефіцієнт розподілу i-го елемента між

металом і шлаком; $B_i = \dfrac{n_{\{i\}}}{n_{[i]}} = \dfrac{K_{[i\}}\gamma_{[i]}}{\gamma_{\{i\}}}\exp(-Z)$ – коефіцієнт розподілу *i*-го елемента між металом і газом; $Y = \ln(N_m / N_s)$; $Z = \ln(N_m / N_g)$; $\ln K_{(i)} = (\mu^0_{[i]} - \mu^0_{(i)})/RT$; $\ln K_{\{i\}} = (\mu^0_{[i]} - \mu^0_{\{i\}})/RT$; $\mu^0_{[i]}$, $\mu^0_{(i)}$, $\mu^0_{\{i\}}$ – стандартні хімічні потенціали (мольні енергії Гіббса) *i*-го елемента в металі, шлаку і газі; $\gamma_{[i]}$, $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{\{i\}}$ – коефіцієнти активності *i*-го елемента в металі, шлаку і газі; n_i, $n_{[i]}$, $n_{(i)}$, $n_{\{i\}}$ – числа молей *i*-го елемента в системі, в металі, шлаку і газі.

Перше рівняння в системі (1.26) є перетвореним рівнянням електронейтральності, а останнє – рівнянням теплового балансу.

Слід особливо відзначити, що можливість практичного застосування методу хімічних потенціалів Гіббса для вирішення завдання про рівноважний розподіл елементів в багатокомпонентній системі «металл-шлак-газ» з'явилася тільки після кардинального спрощення системи $3k + 2$ нелінійних рівнянь з такою ж кількістю невідомих і приведення її до системи лише чотирьох рівнянь (1.26) з чотирма невідомими *Y*, *Z*, m_e і *T*, за якими, з урахуванням виразів для коефіцієнтів розподілу A_i и B_i, знаходяться числа молей елементів в металі, шлаку і газі:

$$n_{[i]} = \frac{n_i}{1 + A_i + B_i}; \qquad (1.27)$$

$$n_{(i)} = n_{[i]}A_i = \frac{n_i A_i}{1 + A_i + B_i}; \qquad (1.28)$$

$$n_{\{i\}} = n_{[i]}B_i = \frac{n_i B_i}{1 + A_i + B_i}. \qquad (1.29)$$

На цьому завершується рішення рівноважної задачі. Розбиваючи плавку на періоди між добавками і повторюючи розрахунок, можна простежити за змінами складу металу і шлаку протягом всієї плавки в рівноважному наближенні.

1.4 Передумови та основи теорії ВЕЛР при виплавці сталі

Питання про можливість використання установок піч-ківш для вторинного легування і рафінування сталі неодноразово виникало при аналізі розподілу сірки між металом і шлаком в процесі електрошлакового переплаву постійними струмом. Так, в роботі [6] було показано, що коефіцієнт розподілу сірки (S)/[S] змінювався більш ніж у два рази при зміні полярності прикладеної до електродів напруги.

Ключовим елементом теорії ВЕЛР [6] є поняття про криву електронейтральності (КЕ), типовий вигляд якої наведено на рисунку 1.1.

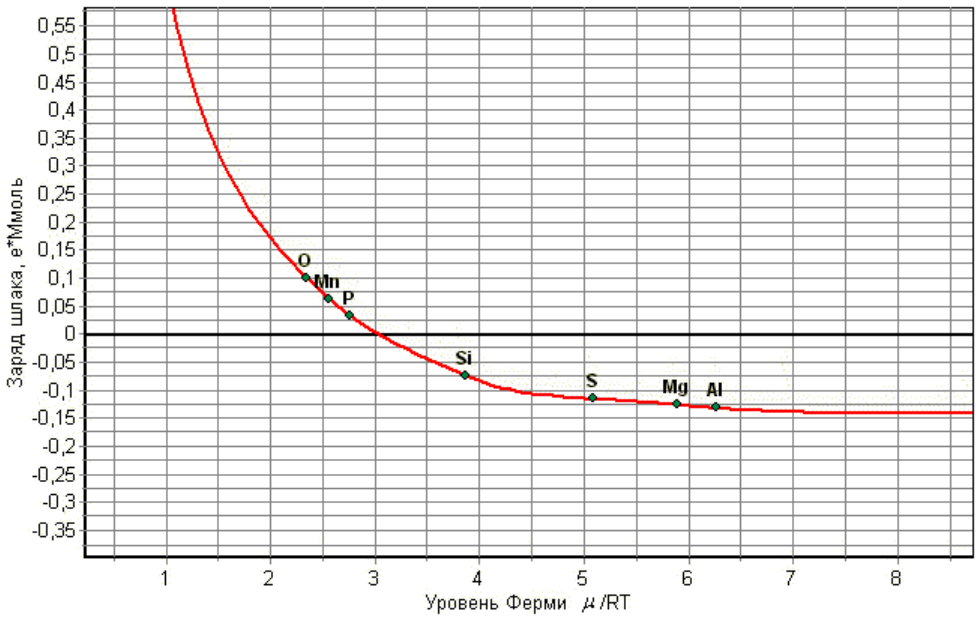


Рисунок 1.1 Фрагмент кривої електронейтральності

У координатах «Заряд шлаку, e*Ммоль» – «Рівень Фермі електронів в шлаці, од. *RT*» КЕ будується як функція $F_1(\mu_e)$ з рівнянь (1.1.26), що описують стани системи «метал-шлак-газ »:

$$F_1 = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i \nu_i A_i(\mu_e)}{1 + A_i(\mu_e) + B_i} \qquad (1.30)$$

КЕ відображає поточний рівноважний стан елементів у системі. Вона перетинає ось абсцис у точці рівноважного значення μ_e. Ця точка відповідає електрично нейтральному шлаку.

У точках перегину кривої нанесені точки, що відповідають окремим елементам. У позначеннях системи рівнянь (1.27) координати цих точок розраховується таким чином:

$$\text{Координата X:} \quad X_E = \frac{A_i - Y - \ln[1 + \exp(B_i - Z)]}{\nu_i} \tag{1.31}$$

$$\text{Координата Y:} \quad Y_E = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i \nu_i}{1 + \exp(-A_i + Y + X_E \nu_i)[1 + \exp(B_i - Z)]} \tag{1.32}$$

Положення точок окремих елементів щодо осі абсцис відображає здатність шлаку в даних умовах поглинати або віддавати елемент. Якщо точка елемента з позитивною валентністю знаходиться нижче цієї осі, то елемент прагне перейти в шлак. В іншому випадку цей елемент прагне перейти в метал або газ. Елементи з негативною валентністю переходять в шлак у випадку, якщо відповідна точка знаходиться вище осі абсцис.

Взаємне положення точок елементів на КЕ відображає черговість окислення або відновлення елементів при зміні окислювально-відновного потенціалу системи μ_e.

Графік на рис. 1.2 свідчить про те, що фосфор, марганець і сірка прагнуть в метал, тоді як кремній, магній і алюміній повинні залишатися в шлаку. При збільшенні ступеня розкислення спочатку відновиться кремній, потім сірка почне поглинатися шлаком, і, нарешті, відновляться магній і алюміній. При збільшенні ступеня окислення спочатку окислиться фосфор, а потім марганець.

Таким чином, КЕ дозволяє оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги. Знання якісних і кількісних характеристик КЕ, а також уміння управляти ними за допомогою

зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

Схема найпростішої установки ВЕЛР наведена на рис. 1.2. На графітовані електроди спеціальної форми 5 подається постійна напруга від джерела 6. Елементи на КЕ зміщуються вгору або вниз в залежності від полярності прикладеної до електродів 5 напруги. Передбачається, що метал у печі-ковші постійно перемішується шляхом продувки інертним газом. [6]

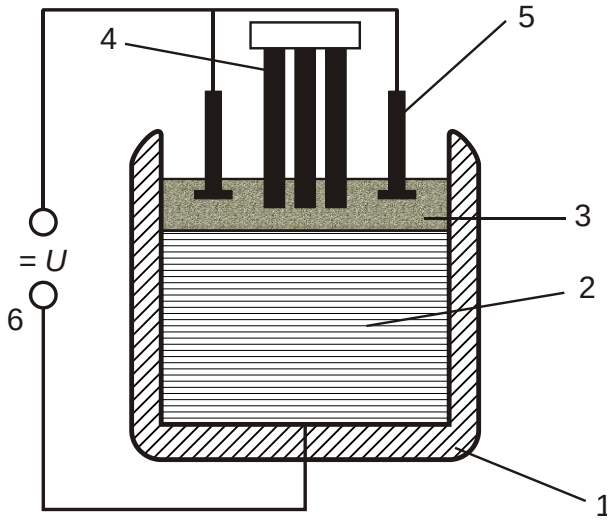


Рисунок 1.2 Принципова схема ВЕЛР

1 – кожух установки піч-ковш; 2 – розплав металу; 3 – рідкий шлак; 4 – електроди підігріву; 5 – електроди ВЕЛР; 6 – джерело постійної напруги.

Якщо додати шлаку позитивний заряд (електрод 5 - анод), то рівновага в системі зміститься в бік збільшення величини μ_e, як якщо б нульова ось абсцис на рис. 1.1 змістилася вниз. Практично це буде еквівалентно збільшенню ступеня розкислення системи, що призведе до відновлення елементів з позитивною валентністю з шлаку. Одночасно буде відбуватися десульфурація, тобто видалення сірки з металу і поглинання її шлаком, оскільки сірка має негативну валентність. Якщо ж електрод 5 є катодом, створюються умови для дефосфорації металевого розплаву.

Ординати елементів на КЕ дозволяють оцінити величину напруги, необхідну для створення відновних або окисних умов по відомій геометричній конфігурації шлакового шару і електропровідності шлаку. Оскільки електричний опір шлаку має кінцеву величину, для проведення процесу ВЕЛР необхідні певні енергетичні витрати, які в результаті теплового ефекту частково компенсують витрати електроенергії, що подається на електроди підігріву 4.

Попередні розрахунки показують, що для відновлення одного моля кремнію зі шлаку методом ВЕЛР потрібно на порядок менша кількість електроенергії, ніж її потрібно було б для виробництва такої ж кількості кремнію у вигляді феросиліцію, доставки феросплаву на завод, введення його в розплав, розплавлення і підігріву до температури розплаву, навіть з урахуванням екзотермічної реакції, що супроводжує процес. Подібний ефект досягається також при відновленні марганцю і алюмінію.

Дані базуються на роботі з програмою «Excalibur», яка призначена для розрахунків металургійних процесів на основі термодинамічного моделювання системи «метал-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу.

У програмі «Excalibur» вперше в повному обсязі реалізовані пряма та зворотні задачі, що працюють спільно. Програма дозволяє розробляти нові технології, програвати різні варіанти ведення плавки, позапічної обробки, розкислення, легування, десульфурації і дефосфорації сталі.

1.5 Електрохімічні системи

1.5.1 Визначення і загальні властивості електрохімічних систем

Досвід показує, що розчини певних речовин, які були названі електролітами, є порівняно хорошими провідниками електричного струму

[4]. Мова йде про речовини, які в хімії називають кислотами, солями і основами, а також оксидними розплавами. Електролітична електропровідність відрізняється від металевої провідності наступними характерними властивостями:

1. Проходження струму пов'язано з макроскопічним переносом матерії.

2. Проходження струму супроводжується хімічною реакцією.

3. Електричне коло, що містить електролітичний провідник, обов'язково є гетерогенною системою, що складається з декількох відкритих фаз.

Такі системи називаються електрохімічними системами, причому заради простоти в це поняття включають також гомогенні розчини електролітів.

Зазначені вище властивості електрохімічних систем вперше були пояснені в 1887 р. Арреніусом при використанні (надалі експериментально цілком підтверджений) гіпотези про те, що електроліти у розчинах дисоціюють на електрично заряджені іони. Тому електрохімічні системи можна визначити також за допомогою ствердження, що в них при проходженні струму відбувається перенесення заряду іонами, в той час як в металах і напівпровідниках − електронами.

Роз'яснимо деякі загальні властивості електрохімічних систем, які будуть важливі для подальшого розгляду. Насамперед зазначимо, що за відсутності різностей електричного потенціалу для розчину електроліту зберігається умова електронейтральності. Якщо позначити числа молей іонів через n_i, їх (позитивні або негативні) валентності через z_i, то отримаємо

$$\sum_i z_i n_i = 0 \qquad (1.34)$$

де сума береться по всім видам іонів. Якщо розчин містить тільки один бінарний електроліт, який дисоціює на ν_+ катіонів та ν_- аніонів, то маємо

$$z_+ n_+ + z_- n_- = 0 \qquad (1.35)$$

і

$$z_+\nu_+ + z_-\nu_- = 0 \qquad (1.36)$$

З наведених співвідношень (які з легкістю можна узагальнити на інші види електролітів) випливає, що розчин окремого електроліту має тільки два незалежних компонента. Тому його склад встановлюється однією концентраційною змінною. Проте доцільно ввести в якості компонентів іони (при необхідності також недисоційована частина електролітів) і нейтральний розчинник і враховувати додатково умови нейтральності.

Якщо є різниця електричних потенціалів (що можливо тільки в гетерогенних системах), то умова електричної нейтральності тепер вже виконується не чітко. Але відхилення для розглянутих різниць потенціалів настільки незначні, що вони розташовані далеко нижче межі аналітичних методів доказу. Ці факти виправдовують наближення, яке складає формальну основу термодинамічного обговорення електрохімічних систем. Якщо знехтувати зміною складу, що пов'язаний з різницею потенціалів, то змінення внутрішньої енергії при віртуальних зсувах можна розкласти на дві частини, перша з яких залежить від змінення змінних стану, в той час як друга являє собою електростатичну роботу, що здійснюються в результаті перенесення іонів через стрибок потенціалу. На противагу діелектричним системам для електрохімічних систем електростатичну роботу не можна ввести у вигляді робочої координати в сенсі визначення. Причина цього криється у тому, що тут електростатична робота обов'язково є переносом іонів між відкритими фазами, що несумісне з визначенням робочих координат.

Нарешті, для термодинаміки електрохімічних систем має значення факт, на який вперше вказав Гіббс і останнім часом знову відзначив Гуггенгейм. Різниця потенціалів електричних провідників вимірна тільки між середовищами однакового хімічного складу (наприклад, між двома частинами мідного дроту). Навпаки, різниця потенціалів між двома провідними середовищами різного хімічного складу (наприклад, між розчином електроліту і зануреним в нього електродом) не є вимірною

величиною. З цим, як буде видно, безпосередньо пов'язаний той факт, що хімічний потенціал окремих видів іонів не можна виміряти.

1.5.2 Загальні умови електрохімічної рівноваги

Щоб вивести загальні умови рівноваги для гетерогенної електрохімічної системи, необхідно провести відповідне узагальнення фундаментального рівняння. Згідно пункту 1.5.1. для варіації [7] внутрішньої енергії можна написати:

$$\delta\tilde{U} = \delta U + \delta U^{(e)}, \tag{1.37}$$

де $\tilde{U}$ – повна внутрішня енергія та $U^{(e)}$ – електрична частина її. Величина U залежить від змінних стану. Щоб виразити в явному вигляді вираз $\delta U^{(e)}$, використаємо відоме з електростатики співвідношення

$$U^{(e)} = \frac{1}{8\pi}\int \vec{E}^2 dV \tag{1.38}$$

Необхідною умовою термодинамічної рівноваги є те, що всередині провідника електричне поле дорівнює нулю, тому що в противному випадку протікав би незворотній процес електропровідності.[7] Інтеграл (1.38) поширюється тому на весь простір поза провідником, яке заради простоти будемо вважати вакуумом. З (1.38) витікає

$$\delta U^{(e)} = \frac{1}{4\pi}\int \vec{E}\cdot\delta\vec{E}dV = -\frac{1}{4\pi}\int grad\varphi\cdot\delta\vec{E}dV \tag{1.39}$$

де φ – електричний потенціал. Тоді маємо

$$\int grad\varphi\cdot\delta\vec{E}dV = \int div(\varphi\delta\vec{E})dV - \int \varphi\cdot div\delta\vec{E}dV \tag{1.39}$$

Другий інтервал правої частини дорівнює нулю, тому що для вакууму

$$div\vec{E} = 0 \tag{1.40}$$

Перший інтеграл можна перетворити за допомогою теореми Гаусса в інтеграл по поверхні провідника і нескінченно віддаленій поверхні. Останній інтеграл дорівнює нулю, так як сила поля на нескінченності досить сильно прагне до нуля. Таким чином, з рівняння (1.38), внаслідок того що φ на поверхні провідника постійно, отримуємо

$$\delta U^{(в)} = \frac{1}{4\pi}\varphi\int \delta\vec{E}\cdot d\vec{f} \tag{1.41}$$

Інтеграл правої частини дорівнює зміненню заряду провідника, помноженому на 4π . Таким чином, маємо

$$\delta U^{(в)} = \varphi\delta e \tag{1.42}$$

де e – загальний заряд провідника. Тоді

$$\mathrm{e} = \sum\nolimits_i z_i n_i F \tag{1.43}$$

де F = 96 485,3365(21) Кл/моль − константа Фарадея, тобто заряд одного моля одновалентентних іонів (заряд еквівалента), і підсумовування розповсюджуєтсья на усі електрично заряджені види часток. Тому

$$\delta U^{(в)} = F\sum\nolimits_i z_i \delta\cdot n_i \tag{1.44}$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi \tag{1.45}$$

величина названа Гуггенгеймом електрохімічним потенціалом компонента i. Для електрично нейтральних компонентів, для яких z_i=0, він зводиться до хімічного потенціалу.

Розглянемо тепер закриту систему з фіксованими робочими координатами, що складається з m компонентів і σ фаз. Припустимо, що принаймні одна фаза является розчином електроліту і що ця фаза

знаходиться в безпосередньому контакті принаймні з однією електрично зарядженою фазою. Зокрема, фази повинні бути повністю відкритими, так щоб ентропія, обсяг і числа молей кожної фази можна було варіювати, однак з тим обмеженням, що не обов'язково кожен компонент повинен бути присутнім в кожній фазі. Далі, виключаємо дисоціацію електролітів (яка, згідно припущенням, розглядається тільки як гетерогенна реакція), а також хімічні реакції у власному сенсі.

Позначимо фази малими грецькими буквами і одночасно будемо вживати α як поточний індекс. Тоді для розглянутого випадку загальна умова рівноваги буде мати вигляд

$$\sum_{\alpha} \delta \tilde{U}^{(\alpha)} = 0 \tag{1.46}$$

з додатковими умовами

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot S^{(\alpha)} = 0 \tag{1.47}$$

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot V^{(\alpha)} = 0 \tag{1.48}$$

$$\sum_{\alpha} \delta \cdot n_i^{(\alpha)} = 0 \tag{1.49}$$

З формул (1.46)−(1.49) отримуємо умови рівноваги в явному вигляді

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \ldots = T^{(\sigma)} \tag{1.50}$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \ldots = P^{(\sigma)}, \tag{1.51}$$

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_i^{(\beta)} = \ldots = \tilde{\mu}_i^{(\sigma)}. \tag{1.52}$$

1.5.3 Розчини сильних електролітів

Введемо спочатку деякі визначення, що повсюдно використовуються в сучасній термодинаміці електрохімічних систем. Хімічний потенціал розчинника (який позначаємо індексом 1) дорівнює

$$\mu_1 = RT \ln x_1 f_1 + \mu_1(T, P) \tag{1.53}$$

причому

$$\lim_{x_1 \to 1} f_1 = 1 \tag{1.54}$$

де f_1 - коефіцієнт активності розчинника в розчині і $\mu_1(T, P)$ - хімічний потенціал чистого розчинника в стандартному стані.

Для розчинених іонів рівняння (1.45) записують у вигляді

$$\tilde{\mu}_i = RT \ln x_1 f_1 + z_i F\varphi + \mu_i^0(T, P) \tag{1.55}$$

$$\mu_i^0(T, P) = \lim_{x_1 \to 1} (\mu_i - RT \ln x_1) \tag{1.56}$$

$$\lim_{x_1 \to 1} f_1 = 1 \tag{1.57}$$

Розглянемо тепер розчини електролітів ‘ і “, що знаходяться в контакті і містять вид іонів *i*. Тоді в стані рівноваги, згідно (1.52) і (1.55),

$$z_i F(\varphi'' - \varphi') = RT \ln \frac{x''_i \, f'_i}{x'_i \, f''_i} \tag{1.58}$$

Різниця потенціалів $\varphi'' - \varphi'$, як було згадано у пункті 1.5.1, не можна виміряти. Коефіцієнти активності також не можна виміряти ні поодинці, ні в комбінації Тому рівняння (1.58) не являє собою експериментально перевіряємого співвідношення між величинами, що вимірюються. Однак в принципі f_i можна розрахувати методами статистичної термодинаміки, і можна показати, що різниця потенціалів $\varphi'' - \varphi'$ визначається рівнянням (1.58) як величина, що має фізичний зміст. Правда, практично ситуація дещо інша, оскільки до цих пір точний розрахунок f_i вдається провести тільки для граничного випадку нескінченного розведення. Для розведених розчинів електролітів існують наближені формули, за допомогою яких можна приблизно визначити $\varphi'' - \varphi'$. Для концентрованих розчинів електролітів в даний час потрібно обмежуватися твердженням, що $\varphi'' - \varphi'$, принаймні в принципі, є фізично визначаємою величиною . Аналогічні міркування справедливі в особливо важливому випадку, коли одна фаза є розчином електроліту, а інша металевим провідником. Тоді різниця потенціалів називається потенціалом окремого електрода. [7]

Щоб отримати величини, що підлягають вимірюванню, розглянемо комбінацію різних видів іонів, що задовольняють умові нейтральності

$$\sum \nu_i z_i = 0 \qquad (1.59)$$

де ν_i – цілі числа. Відповідна лінійна комбінація електрохімічних потенціалів, згідно (1.56), буде мати вигляд

$$\sum \nu_I \tilde{\mu}_i = RT \sum \nu_i \ln x_i + RT \sum \nu_i \ln f_i + \sum \nu_i \mu_i^0 (T, P) \qquad (1.60)$$

Члени, що містять потенціал φ, тут випадають внаслідок (1.59). Комбінації електрохімічних потенціалів, що стоять в лівій частині рівняння (1.60), можна віднести до вимірюваних величин. Звідси випливає, що також комбінації іонних коефіцієнтів активності типу

$$\tilde{\nu}_i = \nu_i + z_i F \varphi \qquad (1.61)$$

(де ν_i задовольняють рівнянню (1.59)) можна експериментально визначити і, таким чином, можна термодинамічно визначити однозначно. На цій основі Льюїс і Рендалл вводять середні коефіцієнти активності електроліту, які позначимо через $f_{\pm}$. Заради простоти обмежимося бінарними електролітами, що дисоціюють на $\nu_{\pm}$ катіонів валентності z_+ і ν_-аніонів валентності z_-. Для цього випадку умова нейтральності (1.59) запишемо:

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0. \qquad (1.62)$$

Середній коефіцієнт активності визначається тоді по рівнянню

$$f_{\pm}^{\nu} \equiv f_{\pm}^{\nu_+ + \nu_+} = f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} \qquad (1.63)$$

где f_+ и f_- – коефіцієнти активності катіонів і відповідно аніонів, а

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \qquad (1.64)$$

Визначення (1.63) є окремим випадком (1.61). Тому середні коефіцієнти активності визначені термодинамічно однозначно. Рівняння (1.63) призводить до визначного слідства, що в розчині кількох електролітів, які мають загальними певні види іонів, середні коефіцієнти активності електролітів залежать один від одного. Якщо, наприклад, є в розчині два одновалентних катіона A^+ і B^+, а також два одновалентних аніони C^- і D^- то для середніх коефіцієнтів активності з рівняння (1.63) отримуємо

$$\frac{f_{AC}}{f_{AD}} = \frac{f_{BC}}{f_{BD}} \tag{1.65}$$

У цьому сенсі коефіцієнтам активності іонів можна приписати фізичне значення також і в рамках термодинаміки.

За аналогією з рівнянням (1.63) визначають середню мольну частку електроліту за рівнянням

$$x_{\pm}^{\nu} \equiv x_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} = x_{+}^{\nu_+} x_{-}^{\nu_-} \tag{1.66}$$

При цьому використовують мольну долю електроліту, що визначається рівнянням

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_+ + n_-}, \tag{1.67}$$

де n_2 - число молей, що розраховано з хімічної формули електроліту. При цьому слід звернути увагу на те, що $x_1 + x \neq 1$. Але (при повній дисоціації) справедливі прості співвідношення

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_+ + n_-} \tag{1.68}$$

З (1.66) і (1.68) випливає

$$x_{\pm} = \nu_{\pm} x \tag{1.69}$$

де

$$\nu_{\pm}^{\nu} = \nu_{+}^{\nu_+} \nu_{-}^{\nu_-} \tag{1.70}$$

Використовують ще стехіометричну мольну частку електроліту

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{1.71}$$

Хоча тут $x_1 + x_2 = 1$, але не справедливі співвідношення (1.68).

З рівняння $\sum \nu_i \mu_i = 0$ безпосередньо випливає, що в разі гомогенної рівноваги дисоціації хімічний потенціал електроліту μ_2, що не дісоціював пов'язаний з електрохімічними потенціалами іонів рівнянням

$$\mu_2 = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_- \tag{1.72}$$

Права частина цього рівняння є лінійною комбінацією типу, що з'являється в рівнянні (1.70). Тому можливо визначити цю лінійну комбінацію також при повній дисоціації формально як хімічний потенціал електроліту. Відповідно

$$\mu^0(T,P) = \nu_+\mu_+^0(T,P) + \nu_-\mu_-^0(T,P). \qquad (1.72a)$$

За допомогою рівнянь (1.63), (1.64), (1.66), (1.72) та (1.72a) для хімічного потенціалу електроліту з (1.60) отримаємо

$$\mu^0(T,P) = \nu_+\mu_+^0(T,P) + \nu_-\mu_-^0(T,P) \qquad (1.73)$$

Використовуючи (1.69) та (1.70), отримаємо альтернативну форму

$$\mu_2 = \nu \cdot RT \ln x_\pm f_\pm + \mu_2^{0^*}(T,P), \qquad (1.74)$$

причому

$$\mu_2^0(T,P) + \nu \cdot RT \ln \nu_\pm + \mu_2^{0^*}(T,P) \qquad (1.75)$$

Для хімічного потенціалу розчинника замість коефіцієнта активності f_1 часто використовують осмотичний коефіцієнт g, що був введений Б'єрумом. Він визначається рівнянням

$$\mu_1 = g \cdot RT \ln x_1 + \mu_{10}(T,P) \qquad (1.76)$$

з нормуванням

$$\lim_{x_1 \to 1} g = 1 \qquad (1.77)$$

Зв'язок між осмотичним коефіцієнтом і коефіцієнтом активності іонів при постійній температурі і постійному тиску надається рівнянням Б'єрума

$$-(1-\textstyle\sum_i x_i)d[(1-g)\ln(1-\sum_i x_i)] + \sum_i x_i d\ln f_i = 0 \qquad (1.78)$$

Де підсумовування проводиться по всім видам іонів. Рівняння (1.78) випливає з рівняння Гіббса-Дюгема з урахуванням (1.55) і (1.78) та умови нейтральності (1.59).

Для пояснення наведених визначень розглянемо два простих приклади гетерогенних рівноваг. Насамперед розглянемо розподіл бінарного електроліту між двома розчинниками, що не змішуються,' та ". Припустимо, що для обох фаз існують однакова температура, однаковий тиск, повна

дисоціація і електрична нейтральність. Тоді потрібно враховувати тільки варіації чисел молей іонів і умова рівноваги (1.46) зводиться до наступного виразу:

$$\sum_i (\mu_i^{'} + z_i F\varphi')\delta \cdot n_i^{'} + \sum (\mu''_i + z_i F\varphi'')\delta \cdot n_i^{''} = 0 \qquad (1.79)$$

з додатковими умовами

$$\delta \cdot n'_i + \delta \cdot n''_i = 0 \qquad (1.80)$$

$$\sum_i z_i \delta \cdot n'_i = 0; \sum_i z_i \delta \cdot n''_i = 0 \qquad (1.81)$$

З (1.81) витікає, що в рівнянні (1.79) скорочуються члени, що містять електричний потенціал φ . Далі, друге з умов (1.81) не є незалежним. Тому надалі воно не буде враховуватися. Таким чином для бінарного електроліту отримуємо

$$\mu_+ \delta \cdot n'_+ + \mu_- \delta \cdot n'_- + \mu_+ \delta \cdot n''_+ + \mu_- \delta \cdot n''_- = 0 \qquad (1.82)$$

з додатковими умовами

$$\delta \cdot n'_+ + \delta \cdot n''_+ = 0; \delta \cdot n'_- + \delta \cdot n''_- = 0$$

$$z_+ \delta \cdot n'_+ + z_- \delta \cdot n''_- = 0 \qquad (1.83)$$

Використовуємо знов метод невизначених множників Лагранжа. Помножуємо першу додаткову умову (1.83) на λ_1, друге на λ_2, третє на λ_3 і складемо ці рівняння з (1.82), тоді отримаємо

$$(\mu'_+ + \lambda_1 + z_+\chi_3)\delta \cdot n'_+ + (\mu'_- + \lambda_2 + z_-\chi_3)\delta \cdot n'_- + (\mu''_+ + \lambda_1)\delta \cdot n'_+ + (\mu''_- + \lambda_2)\delta \cdot n''_- = 0$$

(1.84)

Множники $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ підібрані таким чином, щоб вирази в перших трьох скобках дорівнювали нулю. Варіація δ [illegible] є незалежною. Таким чином

$$\mu_+^{'} + \lambda_1 + z_+\lambda_3 = 0 \qquad (1.85)$$

$$\mu_-^{'} + \lambda_2 + z_-\lambda_3 = 0 \qquad (1.86)$$

$$\mu''_+ + \lambda_1 = 0 \qquad (1.87)$$

$$\mu''_- + \lambda_2 = 0 \qquad (1.88)$$

Якщо помножити рівняння (1.85) і (1.87) на ν_+, рівняння (1.86) і (1.87) на ν_-:

$$\nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_- + \nu_+\lambda_1 + \nu_-\lambda_2 = 0 \qquad (1.89)$$

Використовуючи (87) і (88) випливає

$$\nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_- = \nu_+\mu''_+ + \nu_-\mu''_- \qquad (1.90)$$

або, якщо ввести хімічний потенціал електроліту, що визначається за рівнянням (1.72),

$$\mu'_2 = \mu''_2 \qquad (1.91)$$

Таким чином, рівновага розподілу визначена рівнянням хімічних потенціалів електроліту. Якщо навіть припустити, що фаза ‘ є дуже розведеним розчином, для якого коефіцієнти активності іонів теоретично відомі досить точно, то можна було б визначити експериментально з рівноваги розподілу тільки середній коефіцієнт активності фази " і то тільки з точністю до співмножника, що залежить від T і P . Правда останнє обмеження для нашої постановки питання не має значення, так як воно ґрунтується лише на відмінності стандартного значення для обох фаз, що з'являється в рівнянні (1.73). Це видно ще більш чітко, якщо, використовуючи (1.63), (1.66) і (1.75), написати рівняння (1.91) у вигляді де

$$\frac{(x''_+)^{\nu+}(x''_-)^{\nu-} - (f''_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}}{(x'_+)^{\nu+}(x'_-)^{\nu-} - (f'_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}} = K(T,P) \qquad (1.92)$$

$$RT \ln K(T,P) = \mu_2^{0'}(T,P) - \mu_2^{0''}(T,P) \qquad (1.93)$$

величину можна визначити екстраполяцією вимірів на нескінченне розведення.

В якості другого прикладу розглянемо рівновагу рідина − пар розчину летючого бінарного електроліту. При цьому припустимо, що електроліт в розчині, який позначимо через ‘ повністю дисоціює і що в паровій фазі, яку позначимо через “, електроліт існує тільки у вигляді нейтральних молекул. Припустимо, що в обох фазах однакова температура і однаковий загальний

тиск. Електролітична дисоціація розглядається як гетерогенна реакцію. Тоді умова рівноваги (1.46) має вигляд з додатковими умовами

$$(\mu_+^{'} + z_+F\varphi')\delta \cdot n'_+ + (\mu_-^{'} + z_-F\varphi')\delta \cdot n'_- + \mu_1^{'}\delta \cdot n'_1 + \mu_2^{''}\delta \cdot n_2^{''} + + \mu_1^{''}\delta \cdot n''_1 = 0 \qquad (1.94)$$

$$\delta \cdot n'_1 + \delta \cdot n''_1 = 0 \qquad (1.95)$$

$$\delta \cdot n'_+ + \nu_+\delta \cdot n''_2 = 0 \qquad (1.96)$$

$$\delta \cdot n'_- + \nu_-\delta \cdot n''_2 = 0 \qquad (1.97)$$

За допомогою невизначених множників Лагранжа отримуємо

$$\mu'_1 + \lambda_1 = 0 \qquad (1.98)$$

$$\mu''_1 + \lambda_1 = 0 \qquad (1.99)$$

$$\mu'_+ + z_+F\varphi' + \lambda_2 = 0 \qquad (1.100)$$

$$\mu'_- + z_-F\varphi' + \lambda_3 = 0 \qquad (1.101)$$

$$\mu''_2 + \nu_+\lambda_2 + \nu_-\lambda_3 = 0 \qquad (1.102)$$

З рівнянь (1.98), (1.99) витікає

$$\mu'_1 = \mu''_1 \qquad (1.103)$$

Якщо помножити (1.100) на ν_+, (1.101) на ν_- і скласти обидва рівняння, то внаслідок (1.62) скоротяться члени, що містять електричний потенціал. Використовуючи (1.103), отримуємо

$$\nu_+\mu'_+ + \nu_-\mu'_- = \mu''_2 \qquad (1.104)$$

Так як розчин містить тільки два незалежних компонента, то рівновага повністю визначена рівняннями (1.103) і (1.104). Лінійна комбінація, що стоїть в лівій частині рівняння (1.104), навіть у разі повної дисоціації повинна бути інтерпретована як хімічний потенціал електроліту.

Якщо парову фазу з достатньою точністю можна розглядати як ідеальний газ, то з (1.103) і (1.53) для парціального тиску розчинника випливає

$$p_1 = p_{10}x_1 f_1 \qquad (1.105)$$

де p_{10} - тиск пари чистого розчинника при тій же температурі. Тому коефіцієнт активності розчинника в розчині електроліту можна експериментально визначити, вимірюючи парціальний тиск p_1. Висновок формули для парціального тиску електроліту (внаслідок проблеми нормування, що при цьому з'являється) є дещо громіздким. Зауважимо лише, що співвідношення між парціальним тиском p_2 і середнім коефіцієнтом активності електроліту в розчині містить множник, що залежить від температури, який (як і в попередньому прикладі) можна визначити екстраполяцією вимірювань на нескінченне розведення.

1.5.4 Мембранні рівноваги розчинів електролітів

Розглянемо тепер рівноваги між двома розчинами електролітів, розділеними між собою твердої напівпроникною мембраною. Обидві фази позначимо знову через ' і ". Заради простоти припустимо, що фаза ' містить тільки бінарний електроліт, катіони і аніони якого можуть проходити через мембрану. Крім цього, нехай фаза ' містить ще поліелектроліти, катіони яких ідентичні катіонам першого електроліту. Для макромолекулярних аніонів мембрана нехай буде непроникною. Тоді із загальної теорії мембранних рівноваг і теорії електрохімічного рівноваги отримаємо умови рівноваги

$$T' = T'' \tag{1.106}$$

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i \tag{1.107}$$

причому індекс *i* відноситься тепер до всіх компонентів, які можуть проходити через мембрану. Умова (1.51) тут випадає, тобто для існування рівноваги рівняння тиску для обох фаз не є необхідним.

Неосмотична рівновага. Якщо припустити, що мембрана є непроникною також для розчинника і що тиски рівні, то в цьому випадку умови (108) візьмуть вид

$$RT \ln \mathrm{x}'_+ f'_+ + z_+ F\varphi' = RT \ln \mathrm{x}''_+ f''_+ + z_+ F\varphi'' \tag{1.108}$$

$$RT\ln x'_- f'_- + z_- F\varphi' = RT\ln x''_- f''_- + z_- F\varphi'' \qquad (1.109)$$

Члени для стандартного стану в обох фазах рівні і скорочуються. Якщо виключити члени, оj містять електричні потенціали, за допомогою умови нейтральності (1.62), то, використовуючи (1.63), одержимо

$$\frac{(x''_+)^{\nu+}(x''_-)^{\nu-} - (f''_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}}{(x'_+)^{\nu+}(x'_-)^{\nu-} - (f'_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}} = 1 \qquad (1.110)$$

Рівняння (1.110) показує, що за даних припущеннях мембранну рівновагу можливо при рівності тисків в обох фазах. Тоді говорять про неосмотичну мембранну рівновагу. Відповідно до рівняння (1.110), воно повністю визначено хімічними потенціалами проникаючих електролітів. Якщо відомий середній коефіцієнт активності для фази то для фази " його можна визначити з мембранної рівноваги по умові (1.57).

Величина $\varphi'' - \varphi'$, що дорівнює

$$\varphi'' - \varphi = \frac{RT}{z_{+F}} \ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} = \frac{RT}{z_{-F}} \ln \frac{x'_- f'_-}{x''_- f''_-} \qquad (1.111)$$

називається мембранним потенціалом. Рівняння (1.111) є природно приватним випадком (1.58), і попередні висновки справедливі в основному також для даного випадку. Тому зробимо ще лише дві доповнюючи зауваги. Перш за все мембранний потенціал, хоча його безпосередньо не можна виміряти, при відповідних умовах можна, принаймні приблизно, визначити експериментально. З іншого боку, не існує шляху, що допускає (хоча б приблизно) розрахунок коефіцієнтів активності фази ", що містить макромолекулярні аніони.

Осмотичниа рівновага (рівновага Доннана). Розглянемо систему, таку ж як і в попередньому пункті, але тепер припустимо, що в мембрану можуть проникати не тільки іоніи бінарного електроліту, але також і розчинник . В цьому випадку для рівноваги взагалі є необхідним, щоб обидві фази перебували при різних тисках. Прості приклади таких рівноваг були

розглянуті вперше Доннаном. Тому вони зазвичай називаються рівновагою Доннана. Загальна теорія їх була розроблена Доннаном і Гуггенгеймом.

З 1.5.2. одержимо умови рівноваги.

$$\Pi = -\frac{RT}{\nu_{10}} \ln \frac{x''_1 f''_1}{x'_1 f'_1} \tag{1.112}$$

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_+ \tilde{\vartheta}} \left(\ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} + \frac{\bar{\nu}_+^0 \Pi}{RT} \right) \tag{1.113}$$

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_- \tilde{\vartheta}} \left(\ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_- f''_-} + \frac{\bar{\nu}_- \Pi}{RT} \right) \tag{1.114}$$

Припустимо, що фаза знаходиться при нормальному тиску P_0 і запишемо $P''=P_0+\Pi$. Тоді

$$\bar{\nu}_\pm^0 = \nu_+ \bar{\nu}_+^0 + \nu_- \bar{\nu}_-^0 \tag{1.115}$$

де $\bar{v}_{10}$ — середнє значення парціального мольного об'єму в інтервалі різності тисків Π. Тому враховуючи (1.53), рівняння (1.112) можна записати

$$\Pi = -\frac{RT}{\nu_\pm^0} \ln \frac{(x''_+)^{\nu_+} (x''_-)^{\nu_-} (f''_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}}{(x'_+)^{\nu_+} (x'_-)^{\nu_-} (f'_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}} \tag{1.116}$$

Для проникаючих іонів

$$\frac{(x'_+)^{\nu_+} (x'_-)^{\nu_-} (f'_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}}{(x_i f_i)^r} = \frac{(x''_+)^{\nu_+} (x''_-)^{\nu_-} (f''_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}}{(x''_1 f''_1)^r} \tag{1.117}$$

де $\bar{v}_i^0$ — парціальний мольний об'єм іонів виду i в стандартному стані, що визначається рівнянням (1.56). Використовуючи (1.55), рівняння (1.112), (1.113), можна записати

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_+ \tilde{\vartheta}} \left(\ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} + \frac{\bar{v}_+^0 \Pi}{RT} \right) \tag{1.118}$$

$$\varphi'' - \varphi' = \frac{RT}{z_- \vartheta}\left(\ln \frac{x'_+ f'_+}{x''_+ f''_+} + \frac{\overline{v}^0_- \Pi}{RT}\right) \tag{1.119}$$

Якщо визначити парціальний мольний об'єм електроліту в стандартному стані по рівнянню

$$\overline{v}^0_\pm = v_+ \overline{v}^0_+ + v_- \overline{v}^0_- \tag{1.120}$$

То з (1.119) і (1.120), використовуючи (1.62) (1.63), отримаємо

$$\Pi = -\frac{RT}{v^0_\pm} \ln \frac{(x''_+)^{v_+}(x''_-)^{v_-}(f''_\pm)^{v_+ + v_-}}{(x'_+)^{v_+}(x'_-)^{v_-}(f'_\pm)^{v_+ + v_-}} \tag{1.121}$$

Виключення П з рівнянь (1.116) и (1.121) остаточно дає

$$\frac{(x'_+)^{v_+}(x'_-)^{v_-}(f'_\pm)^{v_+ + v_-}}{(x'_1 f'_1)^r} = \frac{(x''_+)^{v_+}(x''_-)^{v_-}(f''_\pm)^{v_+ + v_-}}{(x''_1 f''_1)^r} \tag{1.122}$$

$$r = v^0_\pm / v_{10} \tag{1.123}$$

В даних рівняння всі коефіцієнти активності фази " визначені для тиску $P_0+П$. Проведемо перерахунок коефіцієнтів активності на нормальний тиск на прикладі розчинника. Згідно (1.53) и (1.115), маємо

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = v_1 = v_{10} + RT \frac{\partial \ln x_1 y_1}{\partial P} \tag{1.124}$$

Різниця тиску $П$, обумовлена рівнянням (1.116) або (1.121), називається осмотичним тиском. Відповідно рівновага Доннана на противагу попередньому випадку,розглянутому раніше, називається осмотичною мембранною рівновагою. Різниця потенціалів, визначена рівнянням (1.118) або (1.119), як і для випадку, розглянутого раніше, називається мембранним потенціалом. Зауваження, які були зроблені в попередньому пункті про фізичне значення цього поняття, звичайно, справедливі також для осмотичної рівноваги.

1.6 Висновки

1. Найбільш загальні термодинамічні моделі, призначені для опису металургійних процесів, засновані на пошуку екстремуму характеристичної термодинамічної функції системи - енергії Гіббса G (ізобарно-ізотермічного потенціалу).

2. Метод хімічних потенціалів Гіббса дозволяє відмовитися при описі металургійних процесів від розгляду окремих хімічних реакцій між різними компонентами системи, включаючи численні хімічні сполуки. Замість цього в методі Гіббса в якості компоненту системи «метал-шлак-газ» розглядаються елементи періодичної системи Менделєєва, що дозволяє значно спростити як математичне формулювання термодинамічної моделі, так і її практичне використання в якості інтелектуального ядра системи управління плавкою сталі.

3. За допомогою методу хімічних потенціалів Гіббса теоретично і експериментально вдалося показати, що поряд з рафінуванням розплаву від сірки відбувається рух аніонів алюмінію, кремнію, марганцю та ін. В зворотному напрямку з шлаку в метал з одночасним їх відновленням. Тобто має місце вторинне електротермічне легування і рафінування металу (ВЕЛР).

4. Ключовим елементом теорії ВЕЛР є крива електронейтральності (КЕ). Вона дозволяє оцінювати здатність елементів до окислення і відновлення в даних умовах рівноваги. Знання якісних і кількісних характеристик КЕ, а також уміння управляти ними за допомогою зовнішнього електричного поля дозволяє організувати принципово новий процес ВЕЛР на практиці.

РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

2.1 Можливість використання технології ВЕЛР в киснево-конвертерному виробництві

Ідея впровадження процесу вторинного електротермічного легування і рафінування металу (ВЕЛР), вперше запропонована в роботі [3]. Процес отримав надійне експериментальне підтвердження і в даний час знаходиться на стадії розвитку практичних застосувань, тому як традиційними методами виплавки і розливання в ряді випадків не можливо отримати метал необхідної якості. Виходячи з цього визначена ефективність застосування шлаків і газів в якості рафінуючих реагентів для проведення реакцій дефосфорації і десульфурації та видалення з металу неметалевих включень.

Можливість десульфурации рідкій сталі і чавуну шляхом впливу на шлак електричним струмом була відома давно, проте деталі механізму рафінування не були зрозумілими до недавніх пір. Вважалося, що сірка поглинається шлаком і надалі окислюється на аноді з утворенням SO_2 .За допомогою методу хімічних потенціалів Гіббса теоретично і експериментально вдалося показати, що поряд з рафінуванням розплаву від сірки відбувається рух аніонів алюмінію, кремнію, марганцю та ін. в зворотному напрямку зі шлаку в метал з одночасним їх відновленням. Тобто має місце вторинне електротермічне легування і рафінування металу (ВЕЛР). Цей процес має дві складові - електролізну і рівноважну. При малих токах переважає рівноважна складова, а при великих - електролізна. З точки зору економічної ефективності перевагу надають проведення процесу ВЕЛР при щодо малих токах, коли має місце зміщення рівноваги в системі «метал-шлак-газ» в бік відновлення елементів з позитивною валентністю. В цьому випадку процес ВЕЛР може повністю забезпечити одночасне рафінування сталі від сірки і її легування елементами з шлаку. Оскільки таке легування є

дифузійним, сталь практично не забруднюється екзогенними неметаллическими включеннями [6].

При зміні полярності напруги на негативну за допомогою ВЕЛР можливе проведення окислювального рафінування метала, що було показано в роботі [6] стосовно киснево-конвертерному процесу. В результаті застосування постійного негативного напруги до шлаку процес плавки інтенсифікується, а термодинамічна рівновага зміщується в бік окислення заліза. При цьому спостерігається значний приріст температури (близько 12 градусів), який можливо пояснити тільки в рамках концепції хімічних потенціалів Гіббса.

В роботі [10] в якості об'єкта дослідження було обрано конвертер номер 3 металургійного комбінату "Криворіжсталь". Для продувки технічним киснем зверху з витратою 370-390 м3 / хв використовували п’ятисопловую фурму з діаметром критичного перетину сопла 30 мм.

Експерименти з використанням низьковольтних потенціалів з відпрацюванням технологічних прийомів проводили в денну зміну з регулюванням значення напруги на джерелі струму від 15 до 25 В, і інші зміни напруги становило на рівні 7,5-15 В.

Основну кількість плавок проведено при негативній полярності на продувочній фурмі. Маси і співвідношення шихтових матеріалів визначалися сортаментом сталі, що виплавляється, і якістю матеріалу.

Як показали спостереження, досліджувані плавки візуально відрізнялися від звичайних більш стабільним перебігом процесу, тобто: меншою кількістю викидів шлаку та металу, більш раннім наведенням активного рідкоподвижного шлаку. Результати експериментальних плавок, що були проведені при різному рівні напруги, свідчать про можливість збільшення температури розплаву до моменту випуску навіть в разі деякого зниження витрати теплоносія на плавку і при збільшенні кількості вапна, яке є сильним охолоджувачем. Так, при збільшення напруги на джерелі струму з 7,5-15 ДО 16-23 В приріст температури збільшився в 2 рази.

В процесі проведення досліджуваних плавок були виконані електричні виміри, які показали, що величина сили струму в колі не залежить від полярності потенціалу, але відображає динаміку положення фурми по відношенню до ванни, висота якої в процесі плавки постійно змінюється в бік збільшення або зменшення.

2.2 Програма «Excalibur» в дослідженні термодинамічного моделювання системи «метал-шлак-газ»

Використання програми «EXCALIBUR» надало можливість провести аналіз теоретичних принципів вторинного електротермічного легування та рафінування (ВЕЛР) металу. Виконати дослідження впливу питомого заряду шлаку на тиск газової фази, вміст домішок і легуючих елементів в процесі вторинного електротермічного легування та рафінування металу (ВЕЛР). Розробити технологію зменшення втрат легуючих елементів при збільшенні негативного заряду шлаку.

Програма «Excalibur» є розвитком інформаційно-технологічної системи «Форвард» [5] і програми «Оракул» [5], в створенні яких автори брали безпосередню участь. Промислова реалізація одного з варіантів програми - система управління плавкою і позапічної обробкою «Гіббс» ® [5] - впроваджена на Білоруському металургійному заводі в 2004 році.

За своїми можливостями «Excalibur» значно перевершує раніше створені програми термодинамічного моделювання системи «метал-шлак-газ». Очевидні переваги програми «Excalibur», відрізняють її від інших програмних продуктів аналогічного призначення:

• Термодинамічний розрахунок рівноваги в багатокомпонентній гетерогенній системі «метал-шлак-газ» з урахуванням тепла хімічних реакцій;

• Інтегрований термодинамічний розрахунок кінцевої температури системи на основі ентальпійного теплового балансу;

• Точний облік заданого зовнішнього тиску. Розрахунок парціальних тисків всіх атомарних і молекулярних складових газової фази;

• Обчислення і відображення всіх інтегральних та парціальних термодинамічних функцій складових системи, включаючи всі фази і окремі хімічні елементи, на основі єдиного стандарту;

• Точний облік тепла енергоносіїв і теплових втрат, температури і агрегатного стану матеріалів;

• Розрахунок і наочне відображення кінетики взаємодії фаз в сталеплавильному агрегаті на основі принципів не рівноважної термодинаміки і рішення динамічної системи диференціальних рівнянь;

• Повний розрахунок плавки в ДСП, в тому числі: динаміки плавлення брухту, мас і хімічного складу металу, шлаку і газу, температури по ходу плавки. Облік кінетичного запізнювання, скачування шлаку, теплових втрат і геометричних параметрів печі;

• Термодинамічні розрахунки в широкому діапазоні складів і температур; принципова можливість використання програми в феросплавному і доменному виробництві.

В рамках повного і точного розв'язання оберненої задачі термодинамічного моделювання програма «Excalibur» забезпечує:

• Оптимізацію мас всіляких легуючих і шихтових матеріалів (в будь-якому агрегатному стані) і витрати енергоносіїв за критеріями їх сумарної мінімальної вартості або максимальної продуктивності сталеплавильного агрегату;

• Завдання і гарантоване виконання комплексу односторонніх і двосторонніх оптимізаційних обмежень за хімічним складом і масам кінцевих металу, шлаку і газу, масам матеріалів, витраті енергоносіїв, кінцевій температурі системи;

• Застосування матричної алгебри фазових операторів і швидкодіючого алгоритму подвійного симплекс-методу;

• Розрахунок і облік перехресного впливу змісту одних елементів на засвоєння інших в кожній з фаз;

• Розрахунок консолідованої матриці впливу добавок матеріалів і енергоносіїв на масу і склад фаз, а також температуру системи;

• Облік невизначеності вихідних і розрахункових даних шляхом завдання відповідних довірчих інтервалів «нижня межа - верхня межа»;

• Практичну реалізацію принципу ситуаційного управління процесами на основі оперативної вироблення альтернативних варіантів легування, розкислення і позапічної обробки сталі при відсутності рішення оберненої задачі в початковому вигляді.

У режимі роботи «Excalibur» в редакторі завдань вказується хімічний склад і інтервал мас вихідних металу і шлаку, початкову температуру, температуру навколишнього середовища, необхідний склад металу і шлаку, необхідні маси металу, шлаку і газу, обмеження по кінцевій температурі металу.

Комп'ютерна програма «EXCALIBUR» є інтелектуальним ядром проектованих систем управління виплавкою, позапічної обробкою, легуванням і розкисленням сталі на ряді металургійних підприємств. З її допомогою з успіхом можна оптимізувати завалку, плавлення, окислення, рафінування, доведення, розкислення і легування металу. Не обмежена вона також і типом сталеплавильного агрегату, в якому реалізується процес, так як фізико-хімічні закономірності поведінки системи «метал-шлак-газ» в електродугових печах, мартенівських печах, конвертерах, ковшах і установках «ківш-піч» мають одну і ту ж природу. Крім того, в рамках запропонованого підходу представляється можливим працювати зі спокійною, напівспокійну і киплячій сталлю.

2.3 Експериментальні дослідження з використанням програми «Excalibur»

За допомогою програми «EXCALIBUR» були проведені обчислювально-експериментальні дослідження для наступних варіантів технологій:

- чавун і лом з основною футерівкою;
- високофосфористий чавун з основною футерівкою;
- висококремністий чавун з кислою футерівкою.

Зокрема досліджували вплив питомого негативного заряду шлаку на вміст елементів в металевої, шлакової і газової фазах.

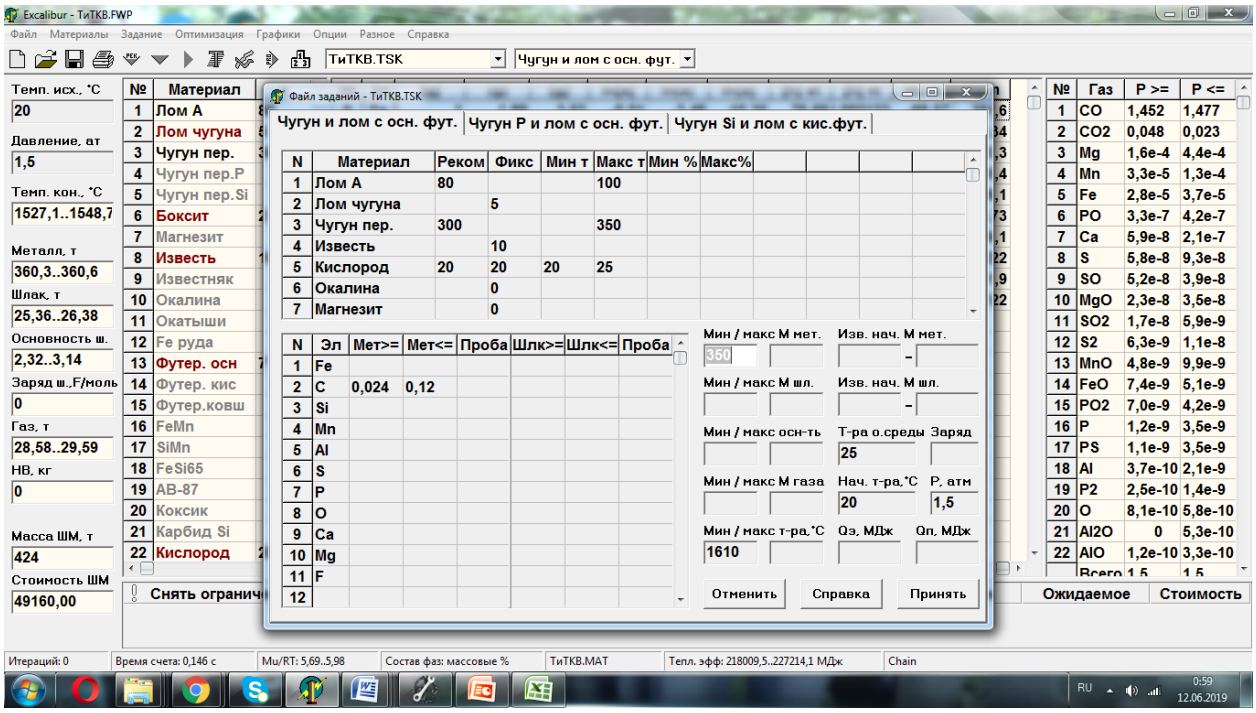


Рис. 2.1 Форма редактора завдання для налаштування технології ведення киснево-конвертерної плавки

В редакторі завдань задаються елементи технології, над якими проводилися експериментальні дослідження.

2.4 Дослідження впливу питомого негативного заряду в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою

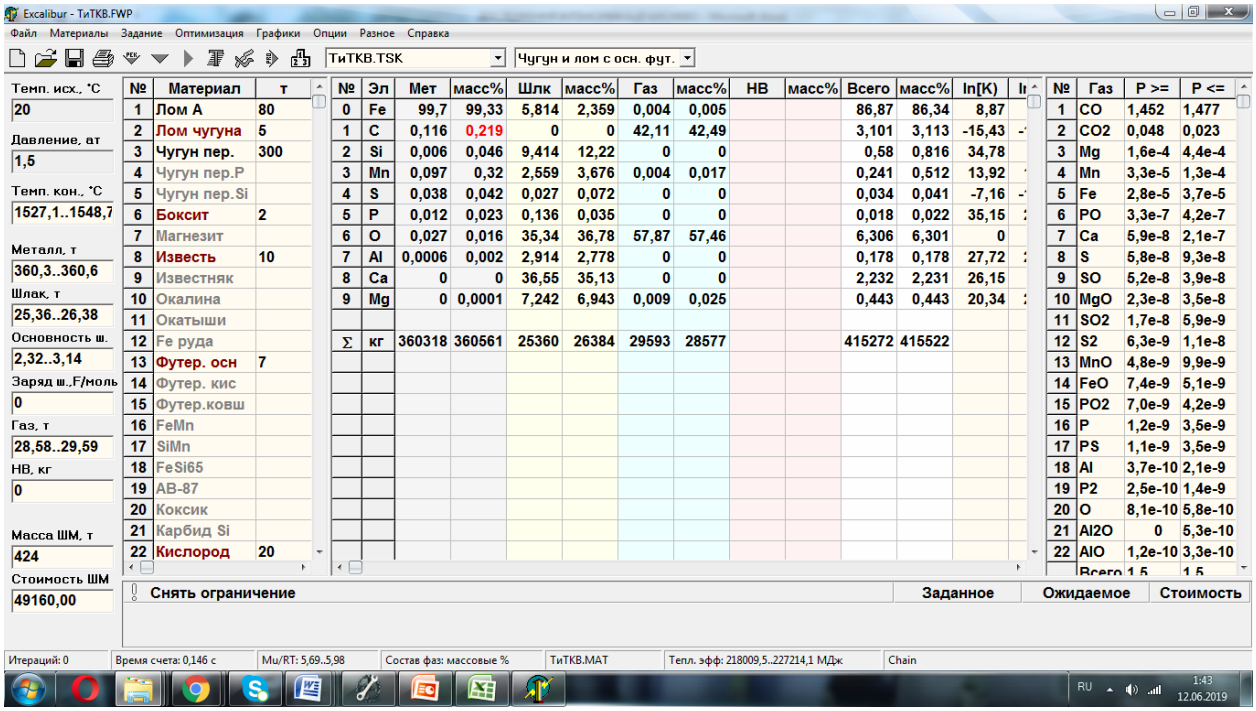


Рис. 2.2 - Загальний вигляд головної форми «Excalibur» технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою.

Для проведення експериментальних досліджень за допомогою програми «Excalibur» були застосовані її графічні функції.

За допомогою функції «Автографік» був проведений комп'ютерний експеримент за технологією з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою. Досліджувалися наступні параметри: кінцева температура, тиск газу, молекулярний склад газу, кратність газу та шлаку, вміст елементів в металі та шлаку, а також маса металу та шлаку.

2.5 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру технології чавуну і лому з основною футерівкою

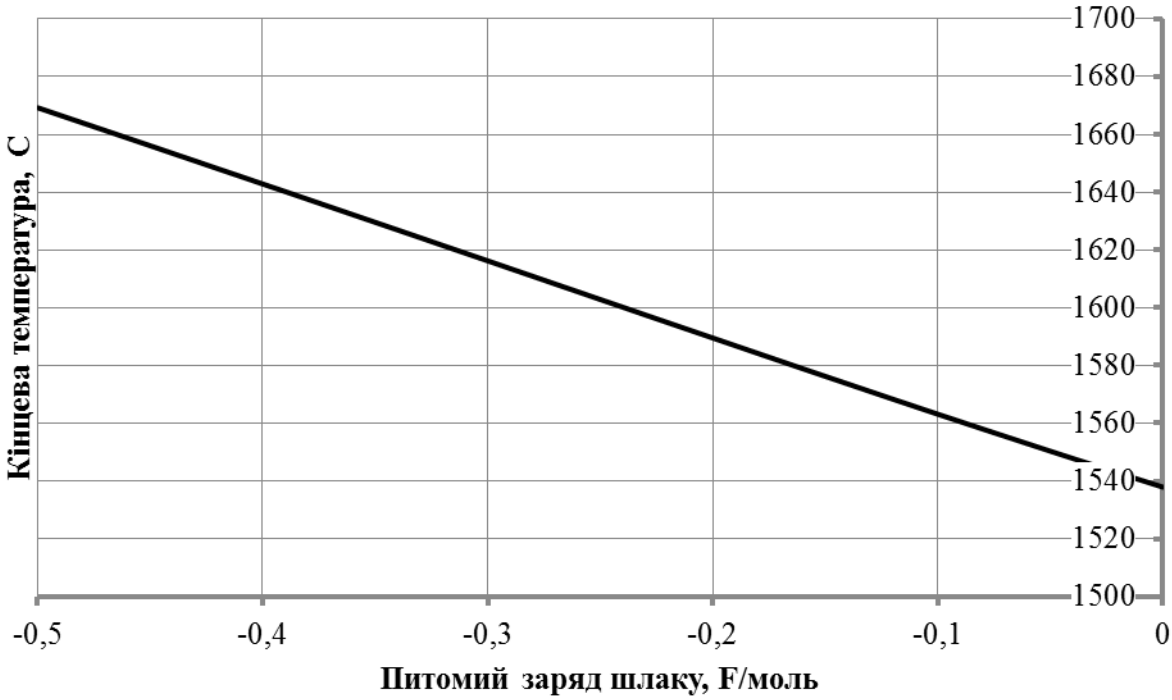


Рисунок 2.3 – Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру технології чавуну і лому з основною футерівкою

На малюнку показано вплив питомої негативного заряду на кінцеву температуру системи. Чітко спостерігається залежність зі збільшенням по лінійному закону при питомому заряду шлаку -0,5 F/моль температура досягає 1670 градусів Цельсія, що достатньо для завершення кисневоконвертерної плавки.

Ця закономірність характерна для будь-якого варіанту застосування ВЕЛР в кисневому конвертері. Вона є доказом можливості заміни часткової або повної заміни кисню на основному і/або заключному періоді плавки.

2.6 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу при використанні технології з чавуном і брухтом з основною футерівкою

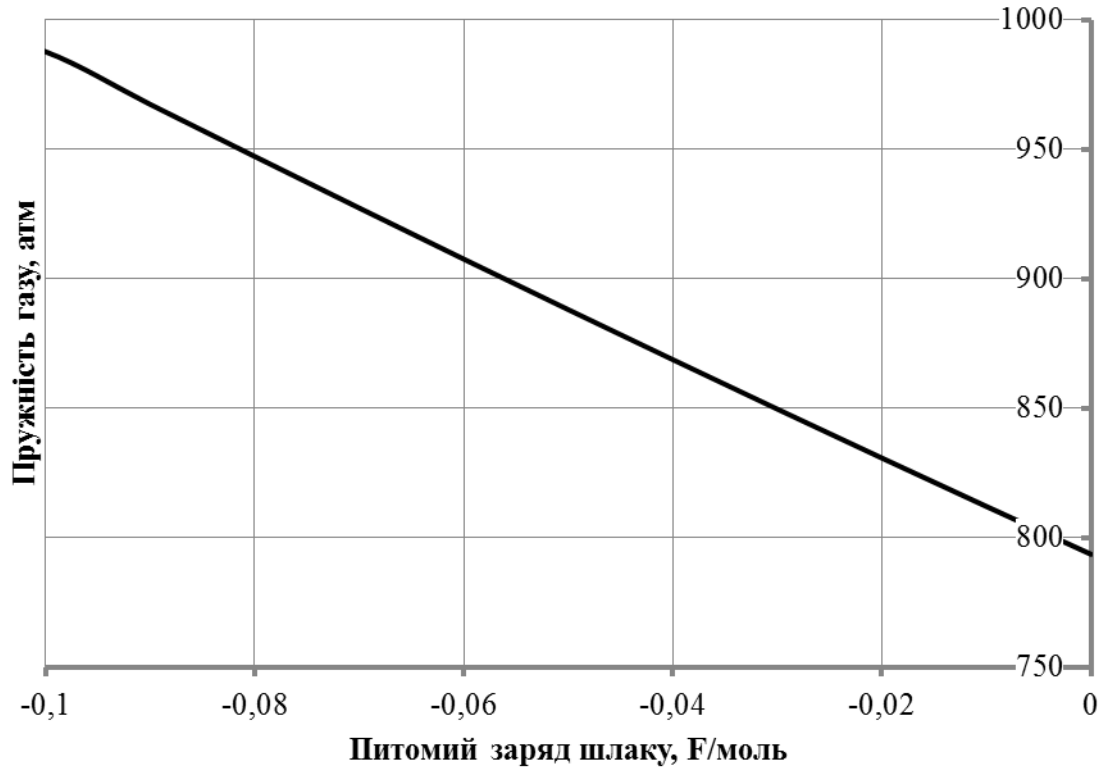
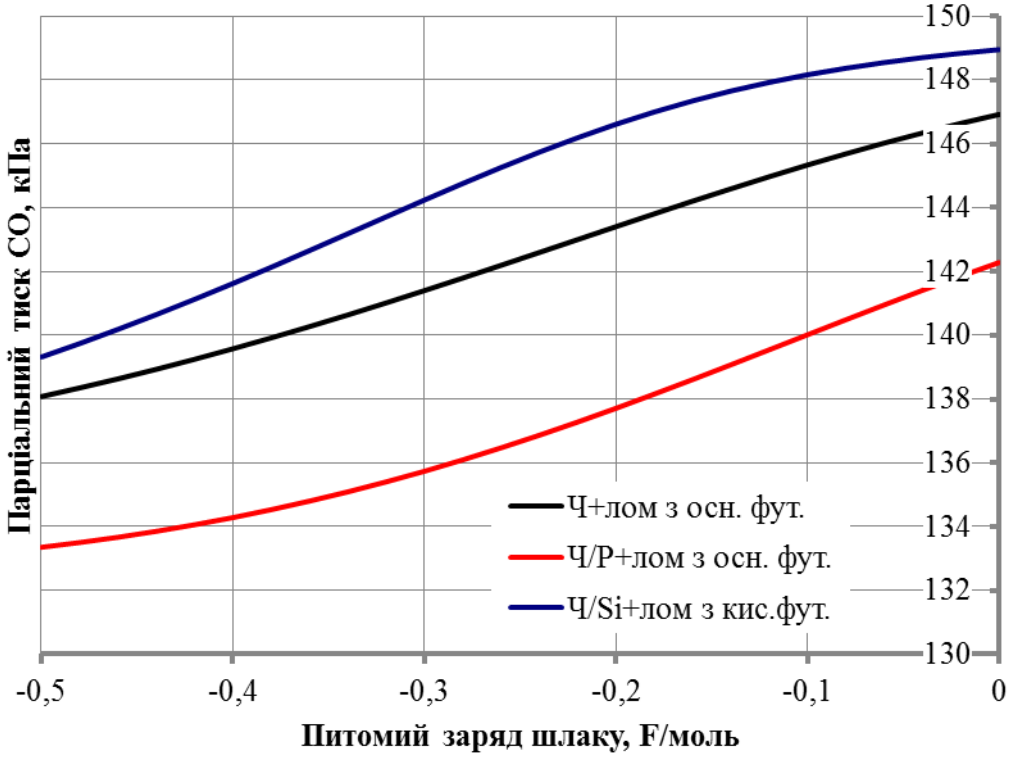


Рисунок 2.4 – Вплив питомого негативного заряду на пружність газу при використанні технології з чавуном і брухтом з основною футерівкою.

Рис. 2.4 ілюструє вплив питомого негативного заряду шлаку на пружність газової фази при використанні технології із застосуванням чавуну і брухту з основною футерівкою. Очевидно, що збільшення абсолютної величини негативного питомого заряду шлаку приводить до збільшення пружності газової фази за лінійним законом. Це явище пояснюється одночасним збільшенням температури процесу, так і зрушенням рівноваги реакції

$$[C]+[O]=\{CO\} \qquad (1.1)$$

2.7 Вплив питомого негативного заряду на молекулярний склад газу



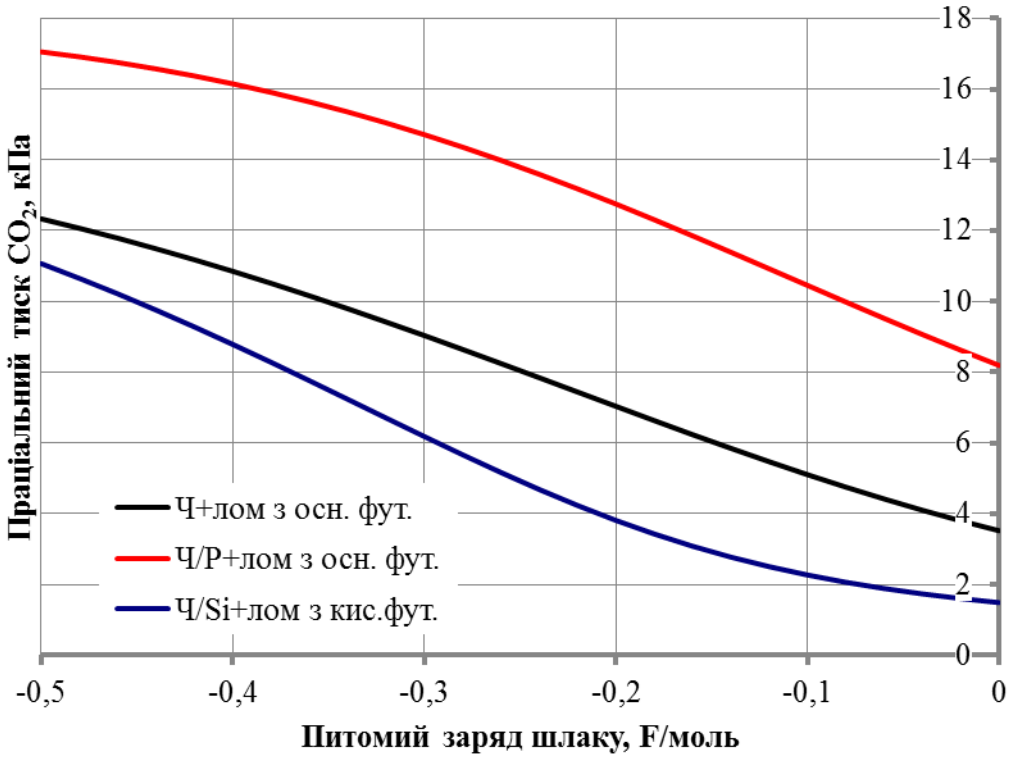


Рисунок 2.5 Вплив питомого негативного заряду на молекулярний склад газу (CO та CO_2): з використанням технології чавуну і лому з

основною футерівкою, високофосфористого чавуну і висококремністого чавуну

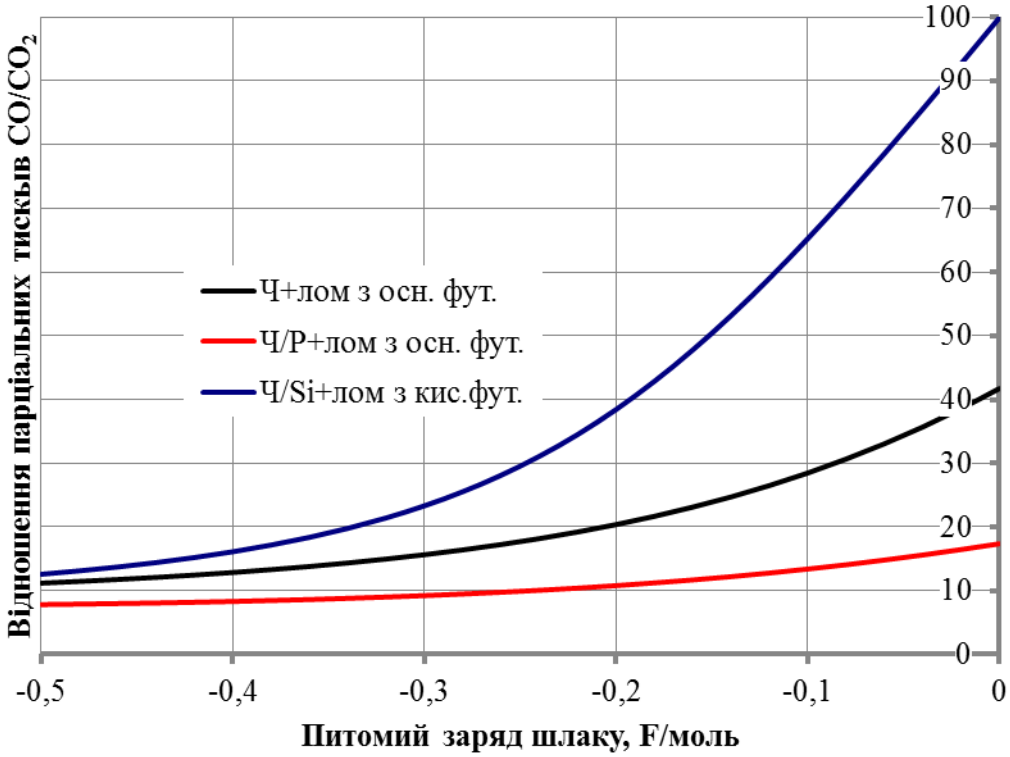


Рисунок 2.6 Вплив питомого негативного заряду на відношення парціальних тисків CO та CO_2

За всіма варіантами досліджуваних технологій спостерігається стійка тенденція зменшення співвідношення CO / CO_2 для звичайного чавуну з 100 до 13, для високофосфористого чавуну з 42 до 11, для висококремністого чавуну з 18 до 8.

Додавання шлаку негативного заряду дозволяє провести окислювальне рафінування, яке супроводжується переходом катіонів кисню в метал і зустрічним переходом аніонів, в тому числі фосфору, в шлак. При такому негативному процесі спостерігається збільшення маси шлаку за рахунок окислення заліза та інших домішок. Цей процес можна розглядати як такий, що еквівалентний до фактичного додавання кисню в метал шляхом його продування.

Для всіх досліджуваних сталей ця величина монотонно зменшується при збільшенні негативного заряду до -0,9 F / моль.

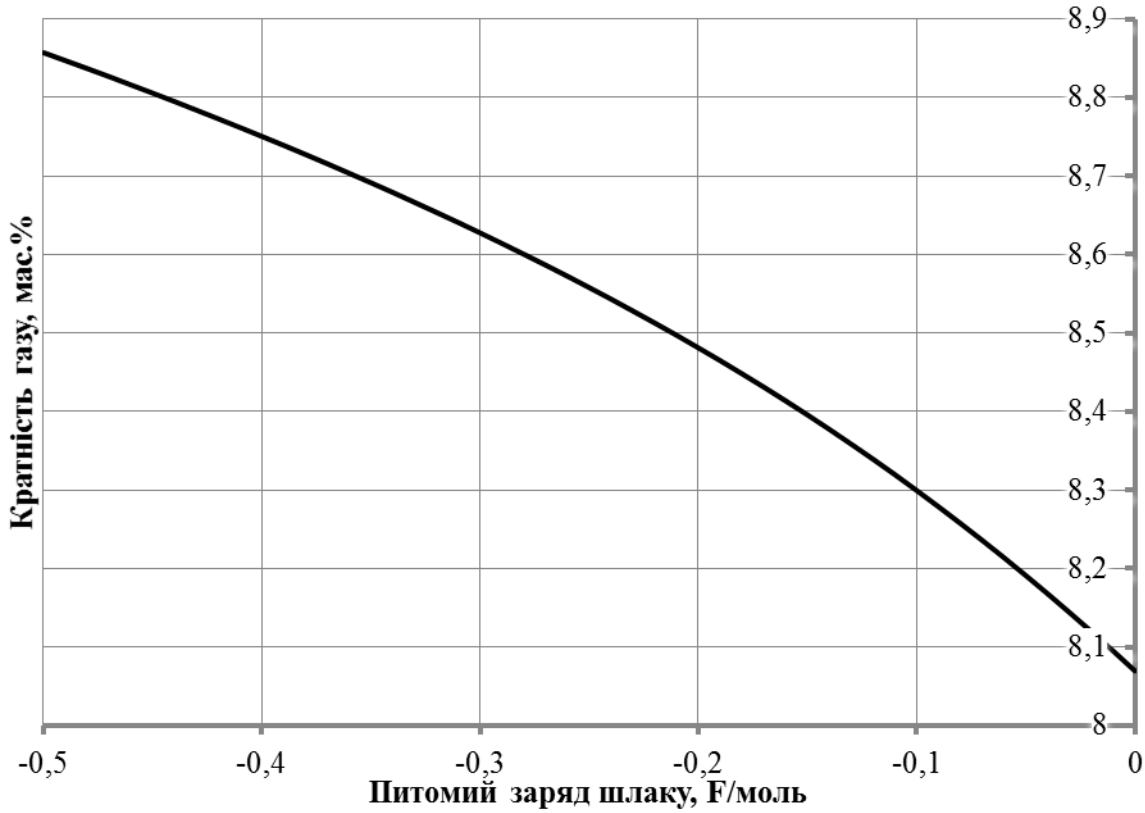


Рисунок 2.7 Вплив питомого заряду шлаку на кратність газової фази.

2.8 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою

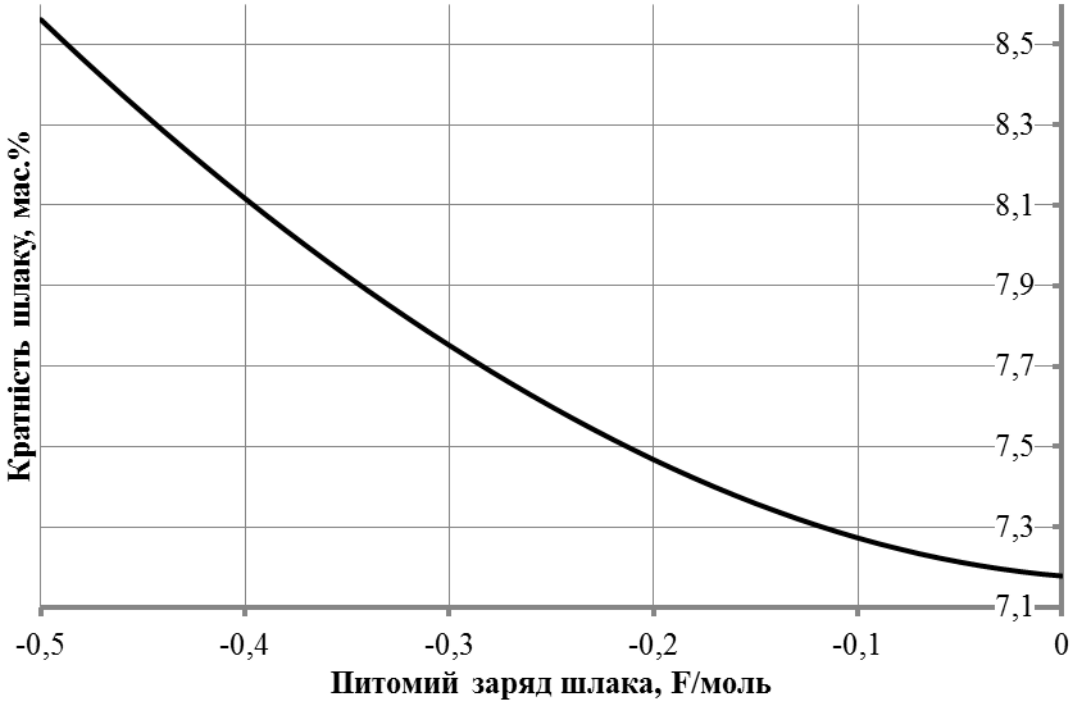


Рисунок 2.8 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою .

2.9 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою

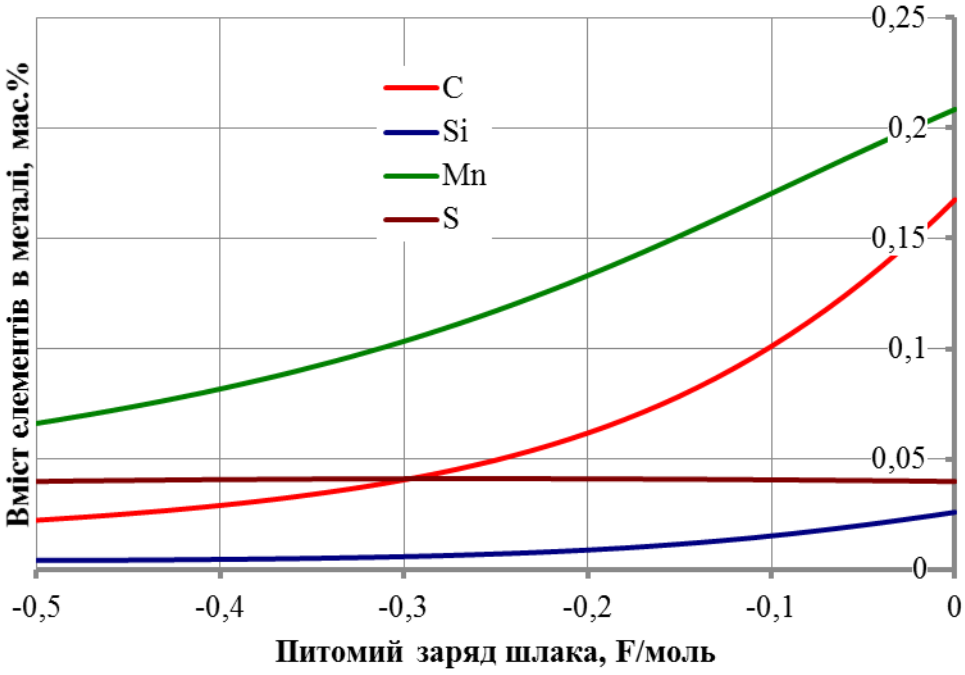
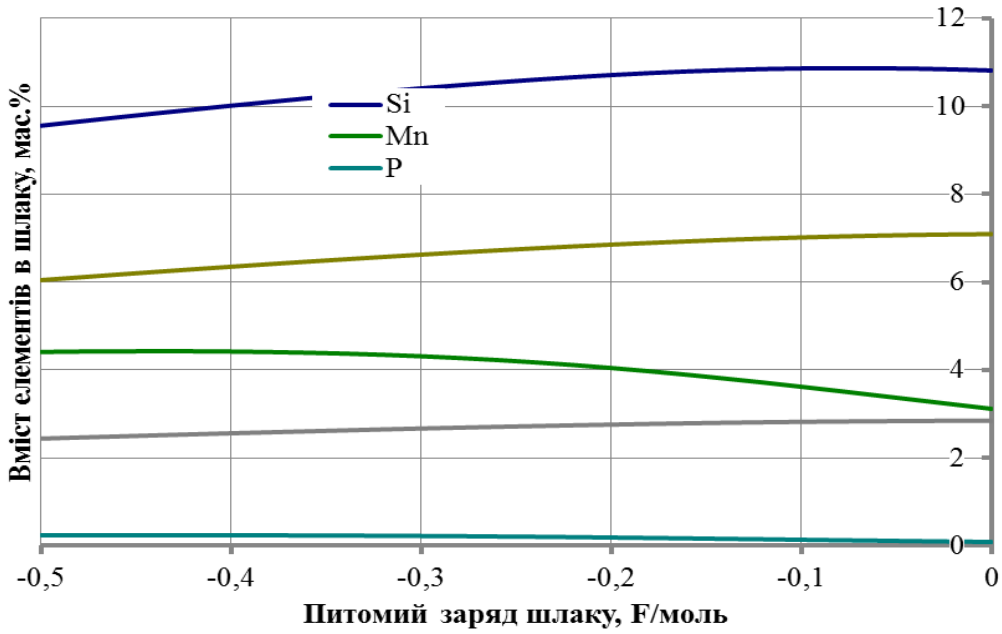


Рисунок 2.9 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою

2.10 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою



(а)

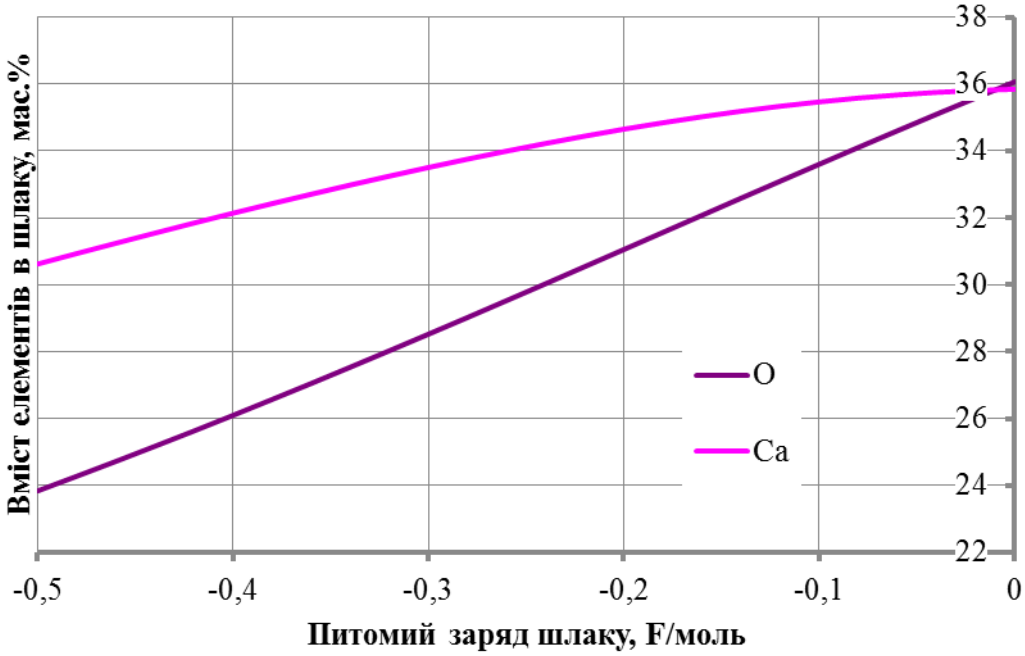


Рисунок 2.10 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням чавуну і бухту з основною футерівкою

2.11 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою

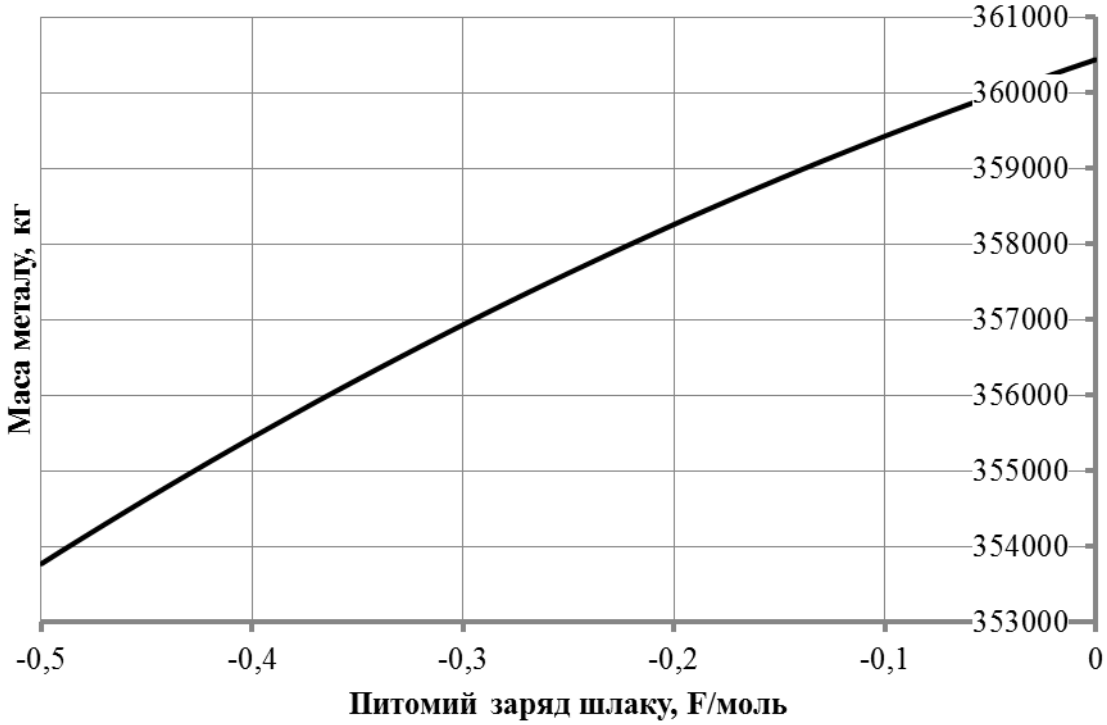


Рисунок 2.11 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою

2.12 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою

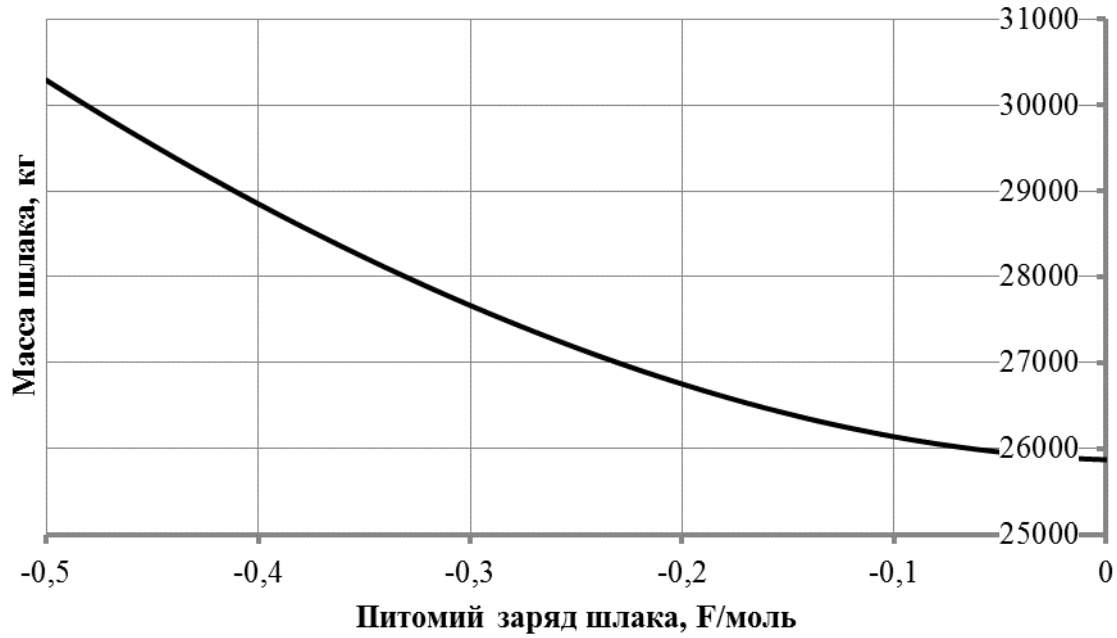


Рисунок 2.12 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою.

РОЗДІЛ 3 МЕТАЛУРГІЙНА ЧАСТИНА

3.1 Дослідження впливу питомого негативного заряду на технологію з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

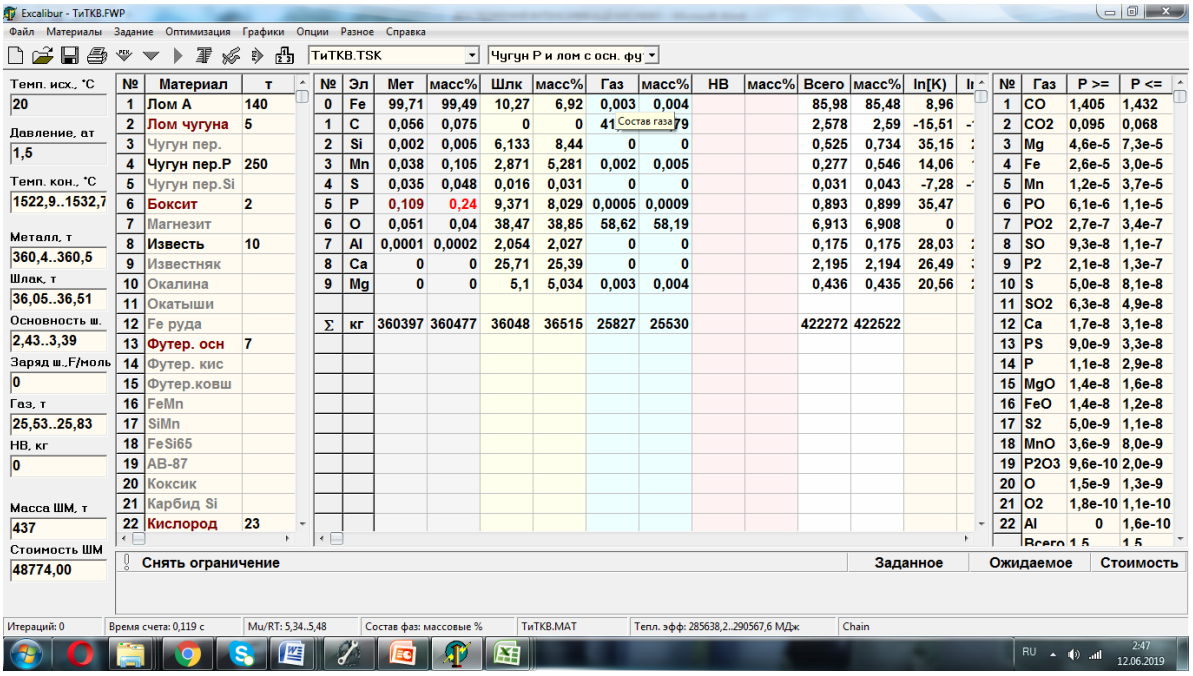


Рис. 3.1 - Загальний вигляд головної форми «Excalibur» технології високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою.

Для проведення експериментальних досліджень за допомогою програми «Excalibur» були застосовані її графічні функції.

За допомогою функції «Автографік» був проведений комп'ютерний експеримент за технологією з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою. Досліджувалися наступні параметри: кінцева температура, тиск газу, молекулярний склад газу, кратність газу та шлаку, вміст елементів в металі та шлаку, а також маса металу та шлаку.

3.2 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

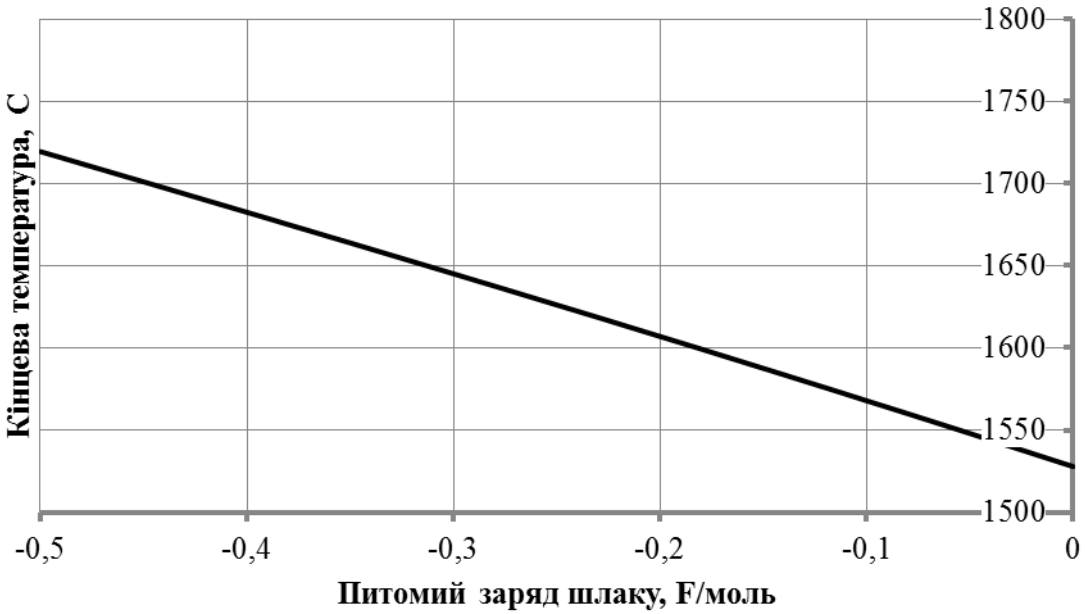


Рисунок 3.2 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

3.3 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

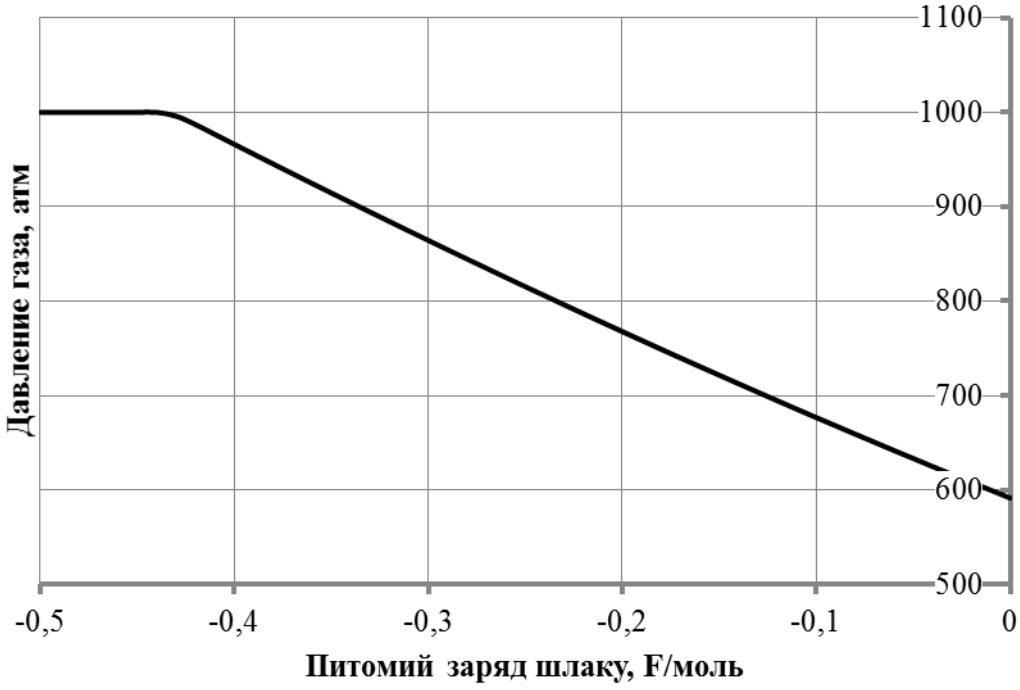


Рисунок 3.3 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.4 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

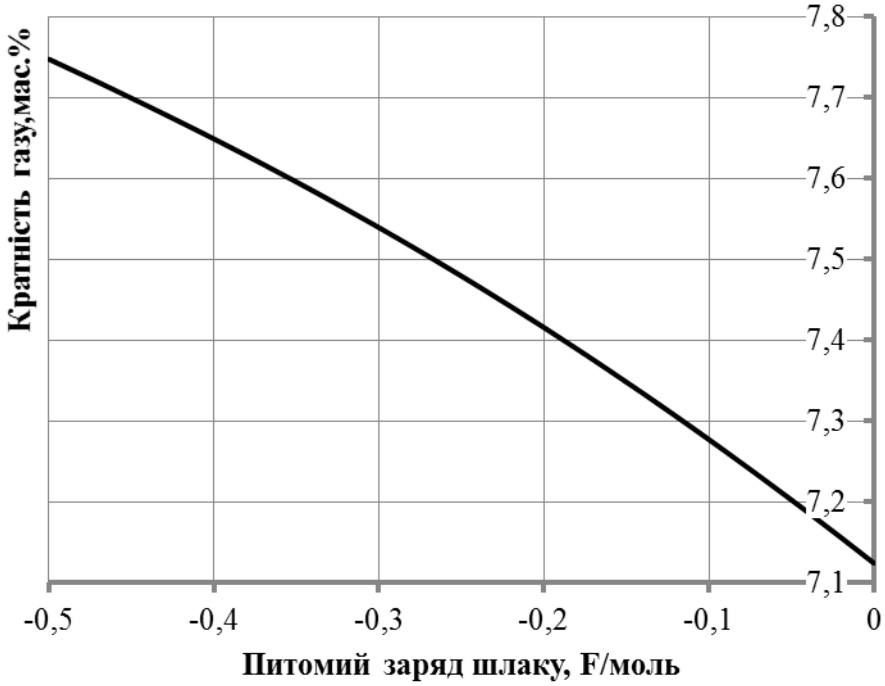


Рисунок 3.4 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою .

3.5 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

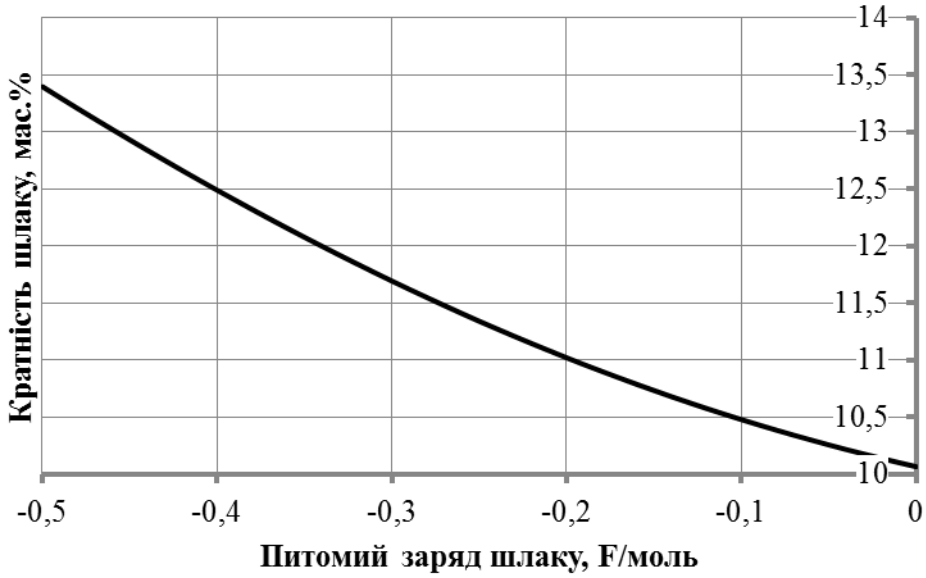


Рисунок 3.5 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою .

3.6 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

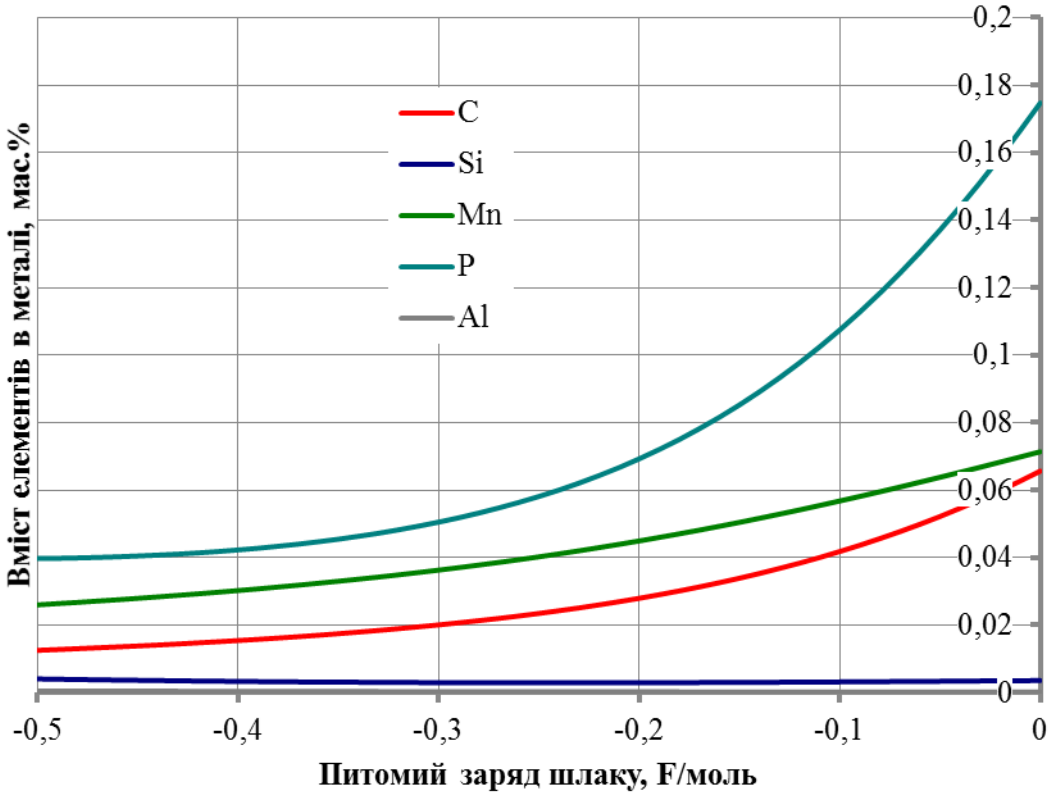


Рисунок 3.6 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в металі в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.7 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

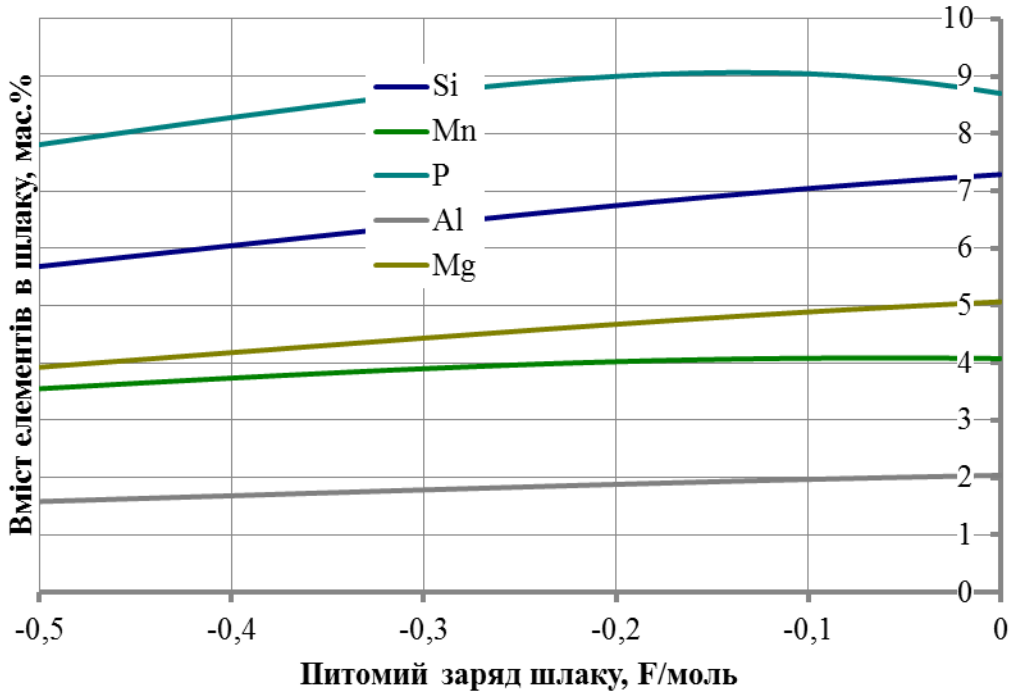


Рисунок 3.7 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

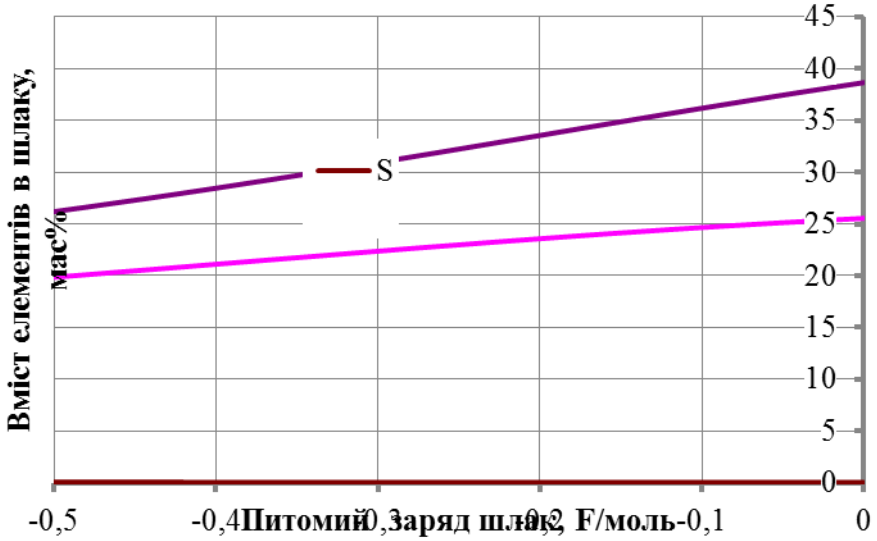


Рисунок 3.8 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

3.8 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

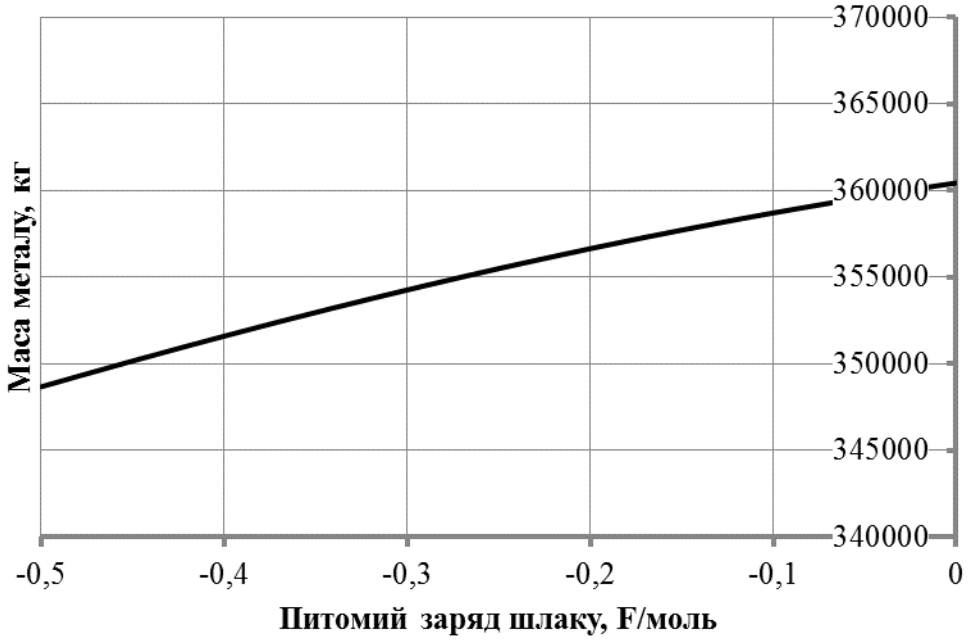


Рисунок 3.9 Вплив питомого негативного заряду на масу металу в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою .

3.9 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою

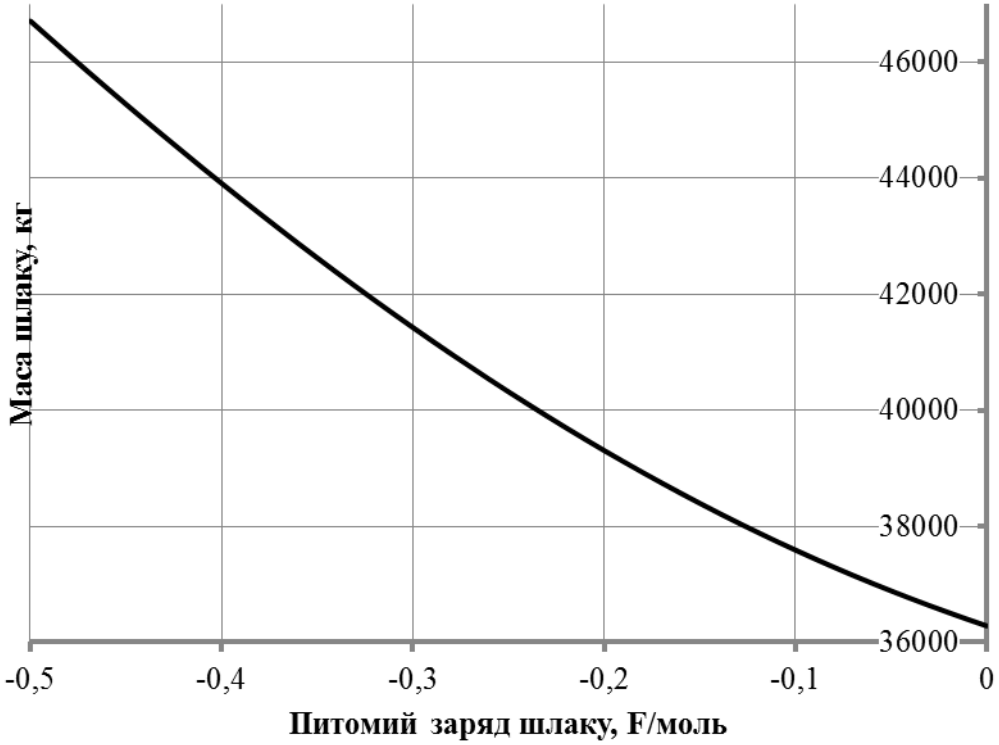


Рисунок 3.10 Вплив питомого негативного заряду на масу шлаку в технології з використанням високофосфористого чавуну і брухту з основною футерівкою .

3.10 Дослідження впливу питомого негативного заряду на технологію висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

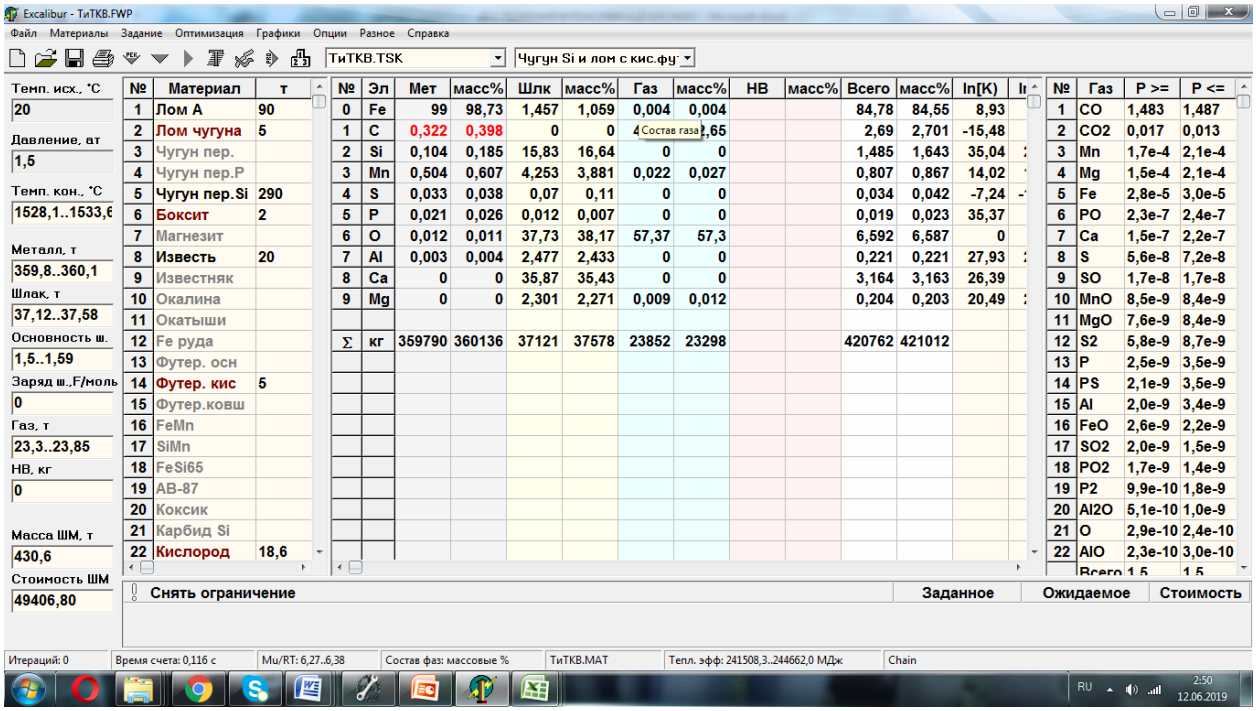


Рис. 3.11 - Загальний вигляд головної форми «Excalibur» технології висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою.

Для проведення експериментальних досліджень за допомогою програми «Excalibur» були застосовані її графічні функції.

За допомогою функції «Автографік» був проведений комп'ютерний експеримент за технологією з використанням чавуну і брухту з основною футерівкою. Досліджувалися наступні параметри: кінцева температура, тиск газу, молекулярний склад газу, кратність газу та шлаку, вміст елементів в металі та шлаку, а також маса металу та шлаку.

3.11 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

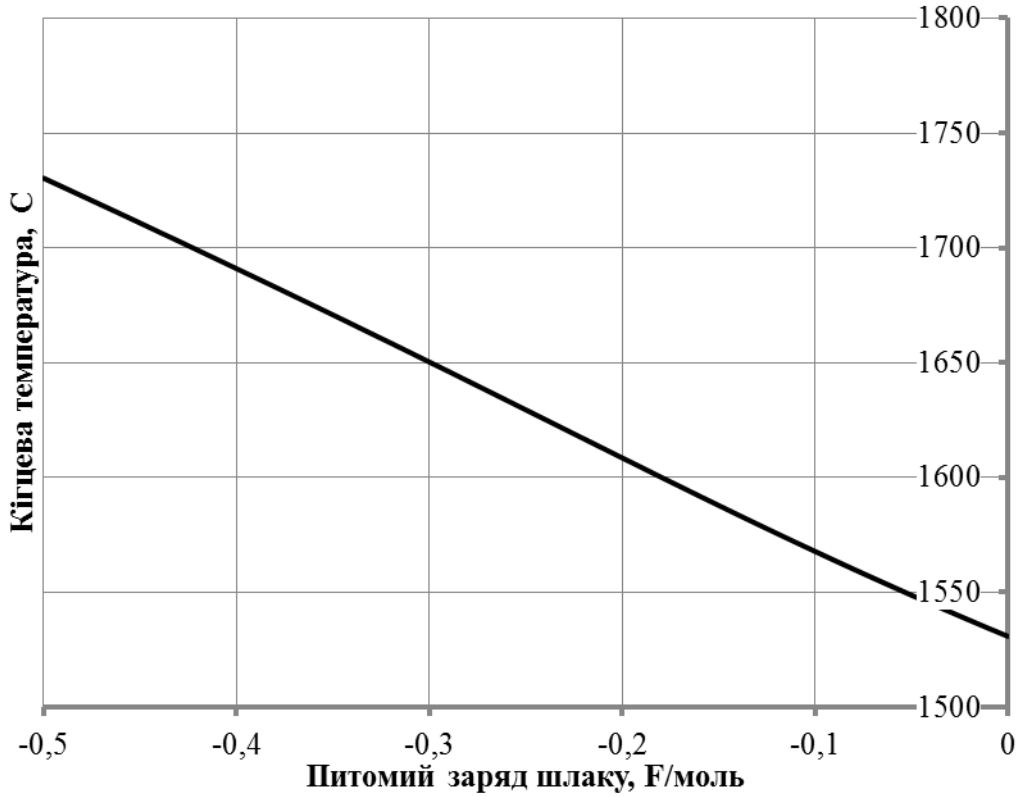


Рисунок 3.12 Вплив питомого негативного заряду на кінцеву температуру в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.12 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

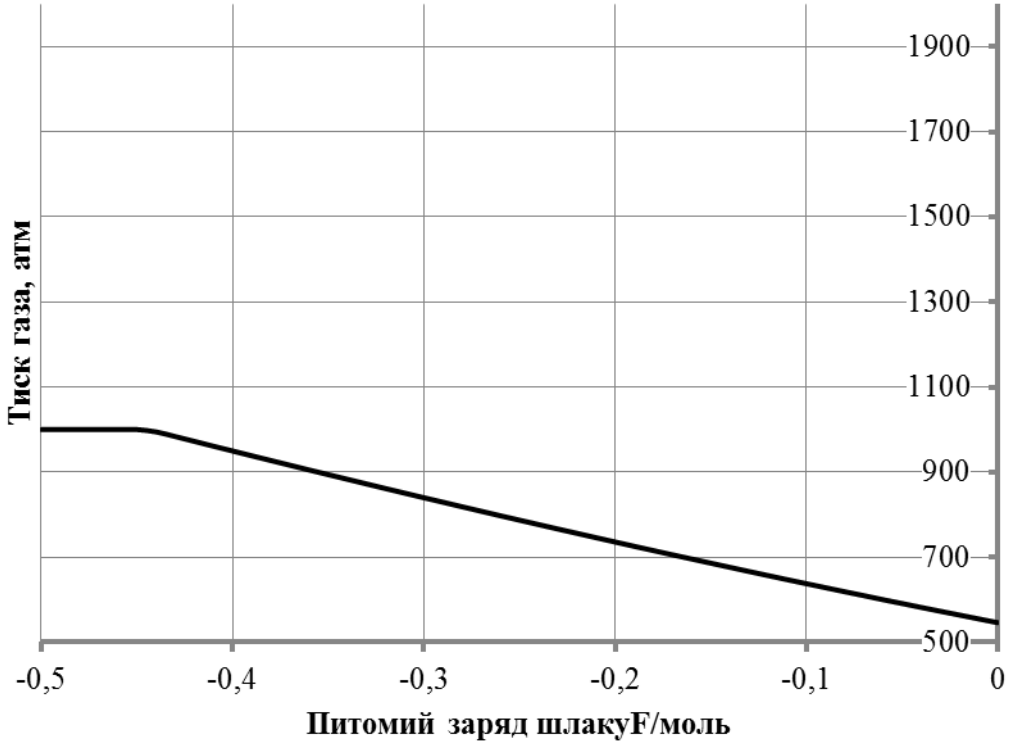


Рисунок 3.13 Вплив питомого негативного заряду на тиск газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.13 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

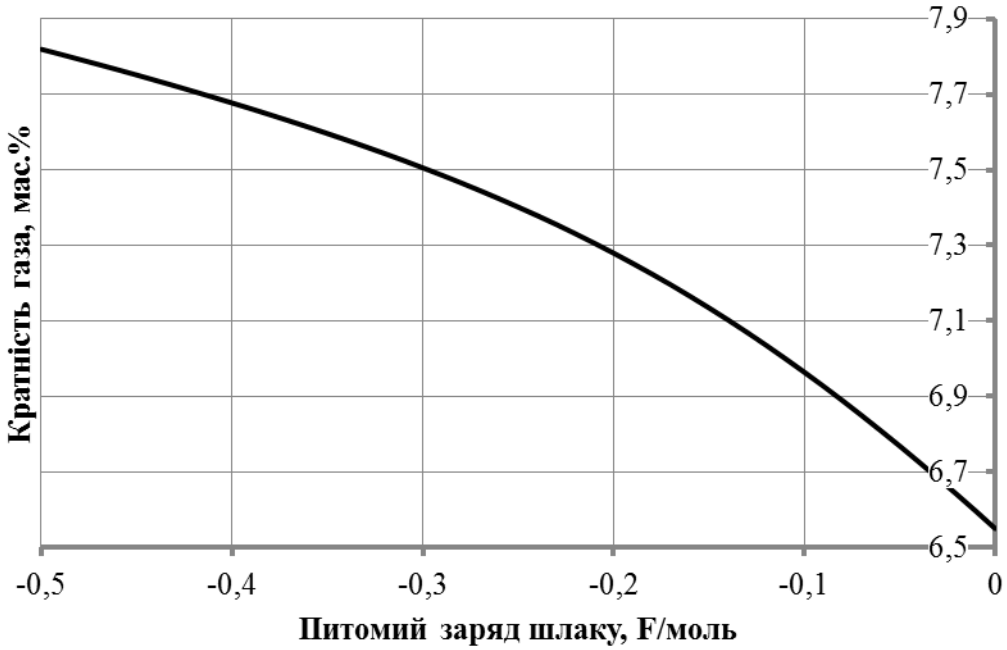


Рисунок 3.14 Вплив питомого негативного заряду на кратність газу в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

3.14 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

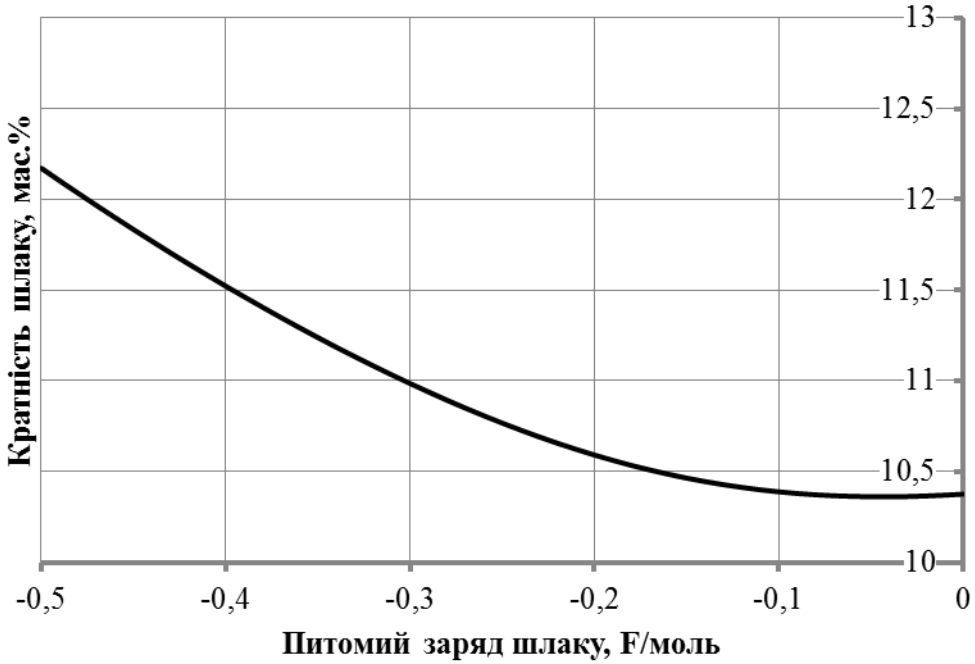


Рисунок 3.15 Вплив питомого негативного заряду на кратність шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

3.15 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в метале в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

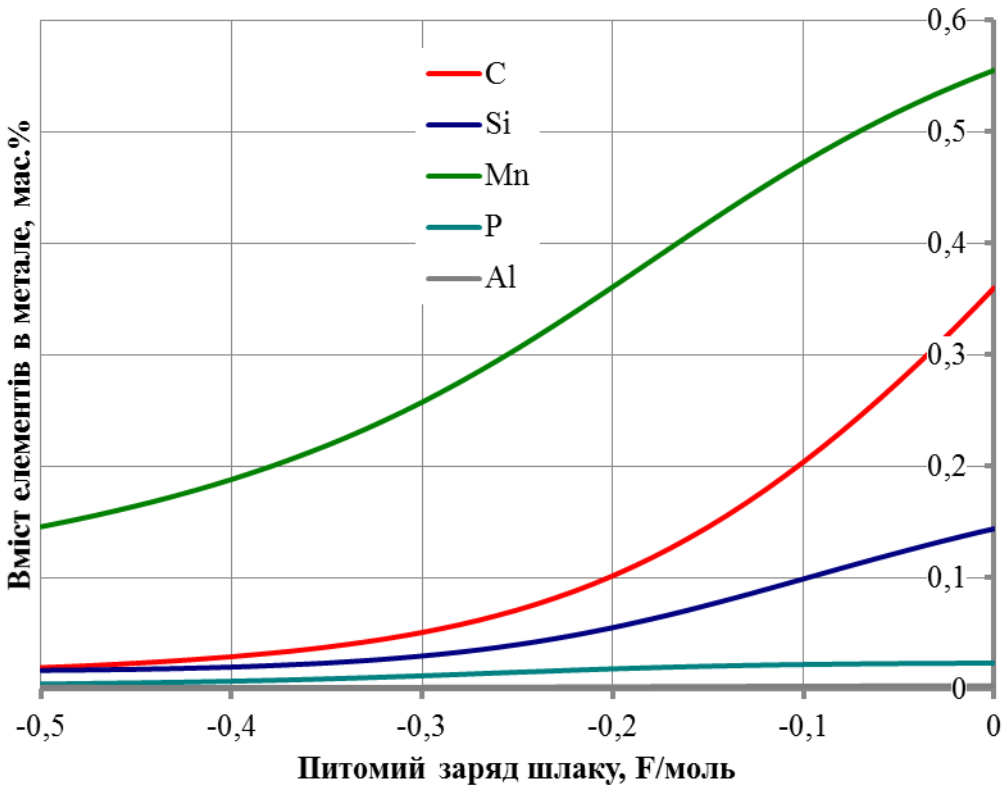


Рисунок 3.16 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в метале в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.16 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

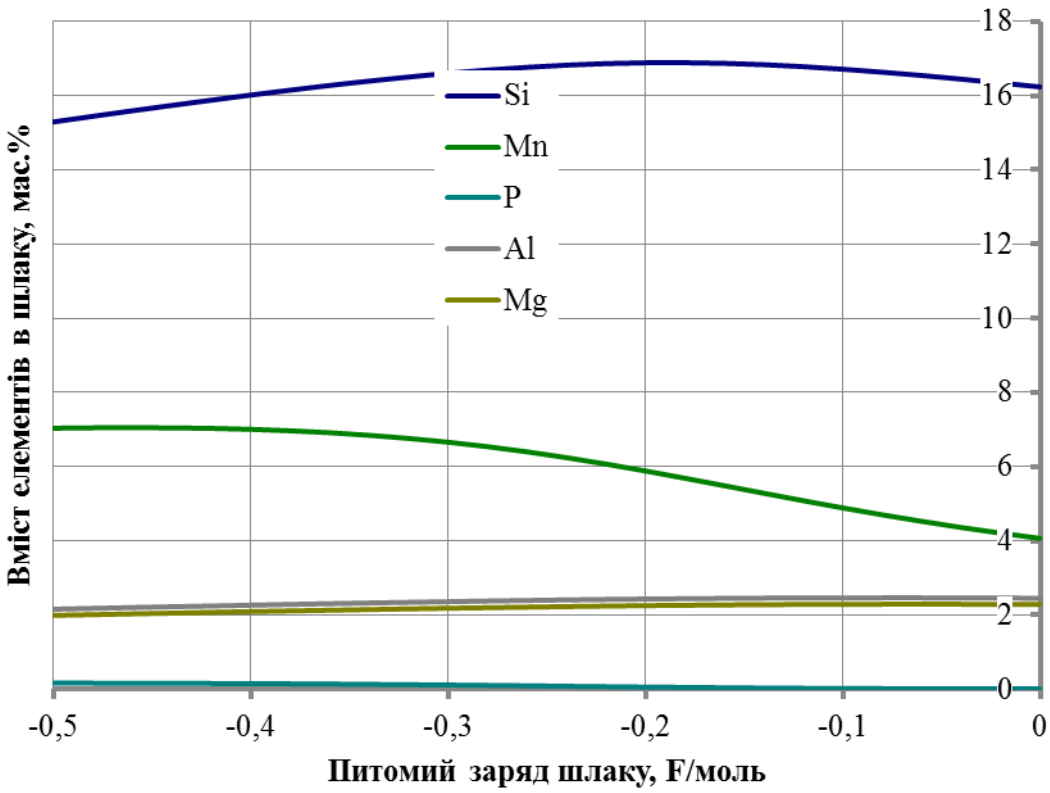


Рисунок 3.17 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

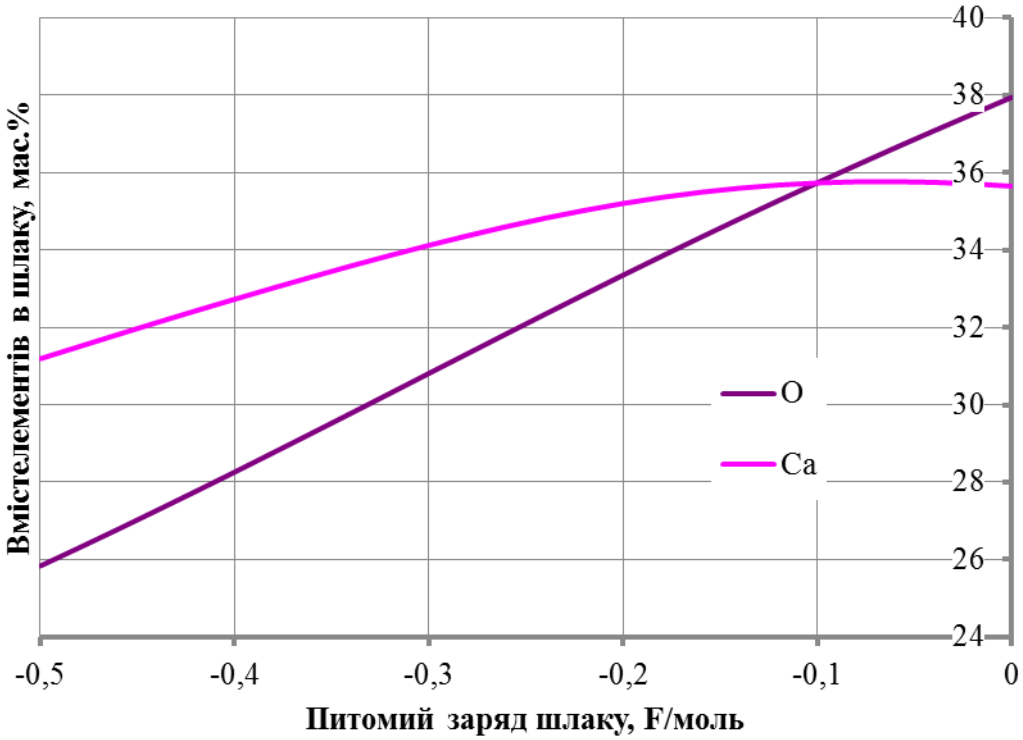


Рисунок 3.18 Вплив питомого негативного заряду на вміст елементів в шлаку в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою.

3.17 Вплив питомого негативного заряду на масу метала в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

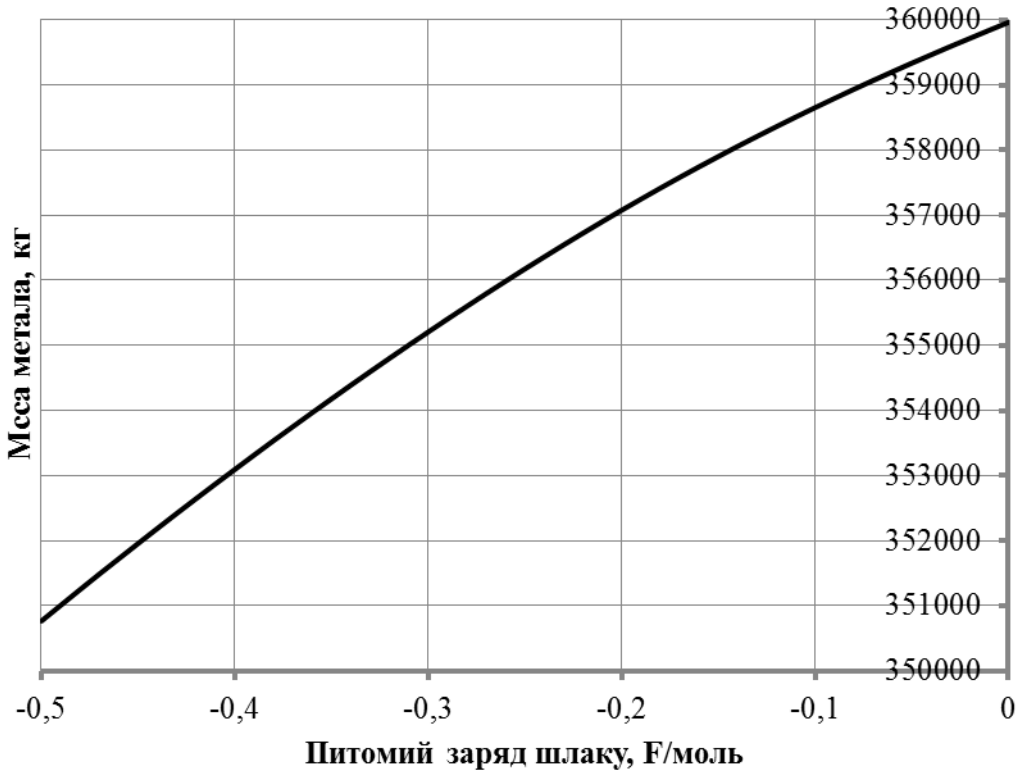


Рисунок 3.19 Вплив питомого негативного заряду на масу метала в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

3.18 Вплив питомого негативного заряду на масу шлака в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

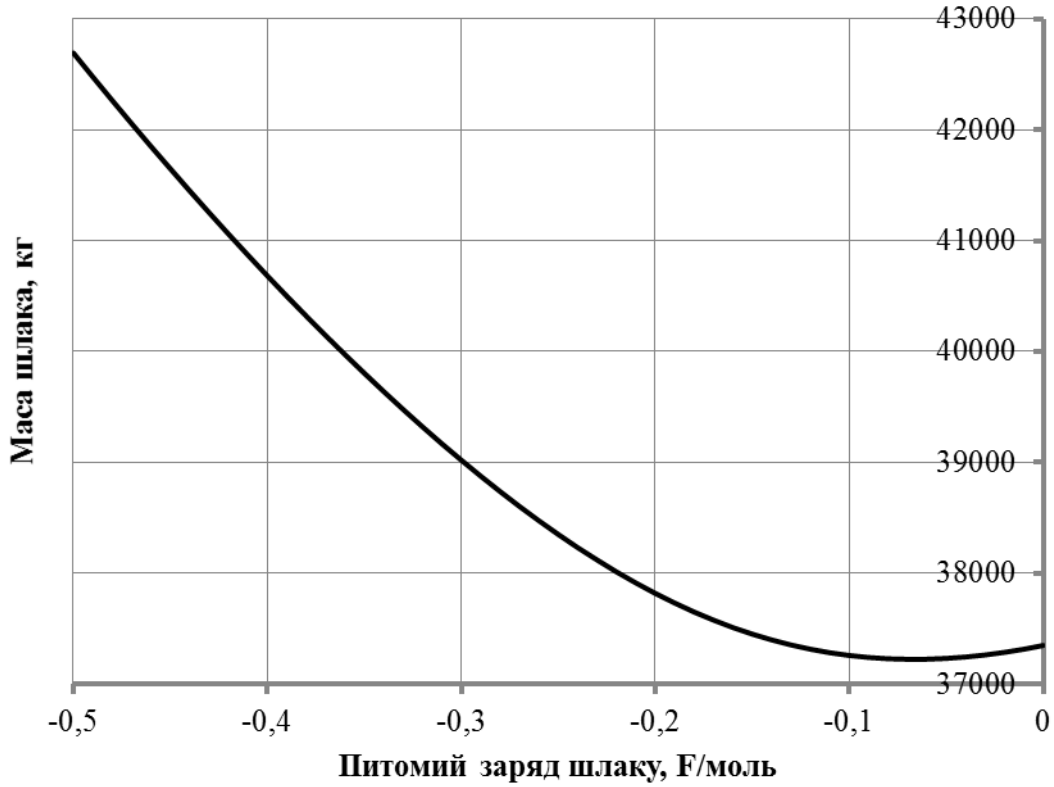


Рисунок 3.20 Вплив питомого негативного заряду на масу шлака в технології з використанням висококремністого чавуну і брухту з основною футерівкою

РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів конвертерного цеху

При проведенні киснево-конвертерного процесу мають місце наступні шкідливі виробничі фактори: тепловиділення від технічного обладнання і розплавленого металу і шлаку; гази, які утворюються при продуванні конвертора, роботі газових горілок в котлах-утилізаторах і при сушці футеровки відремонтованих конверторів і сталерозливних ковшів; пил, що утворюється при транспортуванні сипких матеріалів, продуванні конвертора, сливі чавуну з ковша в конвертор, випуску сталі і шлаку з конвертора, ломці футеровки конвертора і ковшів, шум, який утворюється вентиляційними системами в обслуговуваних приміщеннях, вібрація, яка утворюється від роботи ваговитих конструкцій, електричний струм, іонізуючі випромінювання.

Джерелами теплових виділень є кожух і розжарена горловина конвертора, гази, що відходять, розплавлений чавун, рідка сталь і шлак. У розливному прольоті велика кількість тепла і нагрітих газів виділяє розплавлений метал, що подається у виливниці. Інтенсивність випромінювання на цих ділянках складає від 300 до 9000 ккал/ ($м^2$*г). Особливо великому тепловому опроміненню піддаються конверторщики при узятті проби, вимірі температуры, огляді і ремонті горловини конвертора. Температура повітря при проведенні окремих операцій навіть на відстані від 2 до 3 м від джерела тепловипромінювання дуже висока, особливо в літній час (досягає 45-50° С) при зовнішній температурі повітря +23^0С.

Тепловий ефект дії опромінення залежить від довжини хвилі і інтенсивності потоку випромінювання, площі опромінюваної ділянки організму людини, тривалості опромінення і уривчастості його, кута падіння променів, одягу.

Променистa енергія, потрапляючи на людину, впливає, передусім, на незахищені частини тіла (обличчя, руки, шию), причому, якщо конвективне тепло впливає, головним чином, на зовнішні шкірні покриви, то променисте тепло може проникати на деяку глибину в тканині.

Теплове відчуття виникає вже при інтенсивності опромінення 0,08 Вт/м^2 (при довжині хвилі 2,9 мкм) або 1,7 Вт/м^2 (при довжині хвилі 1,3 мкм); при останній довжині хвилі опромінення інтенсивністю 5,4 Вт/м^2 викликає не приємне відчуття.

При тривалому перебуванні людини в зоні теплового променистого потоку, як і при систематичній дії високої температури, різко порушується тепловий баланс в організмі. Порушується робота терморегулировочного апарату, посилюється діяльність серцево-судинною і дихальною систем, посилюється потовиділення, відбуваються втрати потрібних організму солей, що у свою чергу викликає судорожну хворобу, теплову гіпотермію або перегрівання.

Перегрівання викликає головний біль, шум у вухах, спотворення кольорового сприйняття, нудоту, блювоту, підвищення температури тіла.

Пил, що виділяється з конвертора, має щільність 4,3 г/см^3; його кількість і хімічний склад змінюються в широких межах і залежать від багатьох чинників: від складу чавуну і присадок, об'єму конвертора, висоти фурми над рівнем металу, від витрати і тиску кисню. Середня кількість пилу, що міститься в конверторних газах, складає 25—30 кг/т.

Дослідження міри дисперсності пилу показують, що біля вісімдесяти часток мають розміри до 5 мкм. Кількість пилу з частинками більше 1 мкм складає усього 5-15%. Такий пил повітрянимі потоками відноситься від конвертора на великі відстані і довгий час не осідає.

Пил проникає в організм оператора через дихальні шляхи. Вражаюча дія пилу визначається дисперсністю частинок пилу, їх формою і твердістю. Так, пилові частки розміром від 0,1 до 5 мкм, у відмінності від частинок інших фракцій, не видаляються з організму, накопичуючись в легенях.

Шкідливість виробничого пилу обумовлена її здатністю викликати, професійні захворювання легенів, в першу чергу пневмоконіози.

Джерелами шуму в цеху є працюючий конвертер, технологічне устаткування(мостові крани, насоси, автонавантажувачі і т. ін.), сопла фурми, з яких витікає кисень із швидкістю звуку.

З фізіологічної точки зору шум визначається як відчуття, яке сприймається органами слуху під час дії на них звукових хвиль в діапазоні частот від 16 до 20000 Гц, але найбільш важливий для слухового сприйняття інтервал від 45 до 10000 Гц.

Максимальний сприйманий вухом рівень звукового тиску 130 дБА. При подальшому зростанні звукового тиску виникає больове відчуття.

Різноманіття устаткування, використовуваного в конвертерному процесі, робота печей, агрегатів, систем вентиляції, обумовлює наявність виробничого шуму.

Нормативне значення гранично допустимого рівня шуму, що впливає на оператора поста управління, складає 80 дБА, а фактичне значення - 85 дБА, що не перевищує допустиме значення.

Робота, що виконується в шумній обстановці, виявляється важчою, ніж при виконанні її в умовах відносної тиші. Шум впливає на зміну чутливості зору, перешкоджає зосередженню уваги, утрудняє виконання точних робіт і мовний обмін інформацією.

При щоденній дії це призводить до виникнення професійного захворювання - приглухуватості, основним симптомом якого є поступова втрата слуху на обидва вуха, що спочатку лежить в області високих частот, з подальшим поширенням на нижчі частоти, що визначають здатність сприймати мову.

Окрім безпосередньої дії на орган слуху, шум впливає на різні відділи головного мозку, змінюючи нормальні процеси вищої нервової діяльності. Характерними є скарги на підвищену стомлюваність, загальну слабкість, дратівливість, апатію, послаблення пам'яті і т. п.

В результаті несприятливої дії шуму на працюючу людину відбувається зниження продуктивності праці, збільшується брак в роботі, створюються передумови до виникнення нещасних випадків.

Гази - конденсаційні аерозолі з твердою дисперсною фазою, основним джерелом забруднення повітряного середовища робочої ділянки газовими виділеннями є конвертер. При порушенні газодинамічних параметрів процесу і пов'язане з цим вибивання полум'я, а також при випуску і позапічній обробці сталі, установці піч-ківш з робочого простору конвертера виділяються гази. Іноді виділення газу виникає внаслідок порушення цілісності газових комунікацій.

Повітря в конвертерному відділенні конвертерного цеху, згідно з картою умов праці, насичене оксидом вуглецю, діоксидом азоту, сірчистим і хромовим ангідридом. Фактичний зміст цих газів в повітрі перевищує гранично допустиму концентрацію у декілька разів.

Найбільш небезпечним газом є оксид вуглецю, що є продуктом неповного згорання палива і що утворюються в результаті фізико-хімічних реакцій в процесі плавки і на випуску з печі (окислення струменя металу при наповненні виливниць; введення спеціальних окисників, що інтенсифікують кипіння металу; в результаті відбувається кипіння металу у виливницях з інтенсивні.

Не менш шкідливим є насичення повітря сірчистим ангідридом і діоксидом азоту, що утворюються в робочому просторі конвертера.

Гази аналогічно пилу проникають в організм оператора поста управління, що спостерігає за виробничим процесом, через органи дихання. Залежно від їх фізіологічної дії, вони можуть робити різний вплив на організм людини.

Таким чином, проведений аналіз умов праці дозволяє зробити висновок про перевищення нормативних показників по рівню інфрачервоного випромінювання, шуму, вібрації. Перевищує допустимі концентрації також кількість пилу та оксиду марганцю у повітрі робочої

зони. Все це дозволяє віднести умови праці до III класу 3 ступеня. За показниками робоче місце слід вважати з особливо шкідливими і важкими умовами праці.

4.2 Заходи з поліпшення умов праці

Для поліпшення умов праці в цеху і захисту працюючих від теплової дії передбачені наступні заходи: теплоізоляція поверхонь, випромінюючих тепло, за допомогою водоохолоджуваних екранів, щитів, завіс і ін.; теплоізоляція і охолодження робочих місць (постів управління, кабін машиністів кранів і ін.); природна (аерація) і механічна вентиляція; повітряне охолодження замкнутих просторів печей, що знаходяться в ремонті; водорозпилення на робочих місцях і в припливних віконних отворах; спецодяг і індивідуальні захисні пристосування – щитки, екрани, окуляри, світлофільтри; раціональна організація режиму праці і відпочинку, регламентація місця і тривалості роботи в умовах опромінення; облаштування спеціальних місць, кабін і кімнат відпочинку.

Шум є загальнобіологічним подразником і в певних умовах може впливати на всі органи і системи організму людини. При дуже великому звуковому тиску може відбутися розрив барабанної перетинки. Звукоізоляція є одним з найбільш ефективних і поширених методів зниження виробничого шуму.

За допомогою звукоізолюючих перешкод можна знизити рівень шуму на 30 – 40дБ. Ефективними звукоізолюючими матеріалами є метали, бетон, дерево та ін.

Засоби індивідуального захисту від шуму підрозділяються на протишумові навушники, що закривають вушну раковину, протишумові вкладиші, що перекривають зовнішній слуховий прохід, протишумові шоломи і каски, протишумові костюми.

У конвертерному і завантажувальному прольотах передбачається природна аерація за допомогою аераційних ліхтарів і припливна вентиляція окремих ділянок. При відборі проб і вимірах температури через горловину конвертера застосовують спеціальні візки з теплозахисними екранами і обдування спеціально встановлюваними вентиляторами.

Систему подання і завантаження сипких матеріалів в конвертер зазвичай виконують з герметизацією місць запилення, відсмоктуванням і очищенням газів від пилу. У ковшовому прольоті виділяється пил(при ломці футерування), тепло і NO_2 при розігріванні ковшів. У прольоті передбачають природну аерацію і установку витяжних парасольок над стендами для розігрівання ковшів і ломки футерування.

Гази від склепіння печей очищаються установкою мокрого типу: труба Вентурі і краплевловлювач. Зонт печей має один рукавний фільтр напорного типу на два джерела викиду.

4.3 Заходи з електробезпеки

Безпека експлуатації електроустановок забезпечується наступними захисними заходами: недоступність струмоведучих частин, застосування ізоляції, блокування, застосування малої напруги, застосування трифазного струму з ізольованою нейтраллю, захисне заземлення, а для пересувних електроустановок – захисне відключення. Підлоги робочого майданчика навпроти льотки печі, а також робочих майданчиків обслуговування електродів виконують неелектропровідними.

При обслуговуванні електроустановок застосовують основні і додаткові захисні засоби. До основних відносяться захисні засоби, ізоляція яких надійно витримує робочу напругу установки і при користуванні якими допускається безпосередній дотик до струмоведучих частин, що знаходяться під напругою. До додаткових відносяться засоби захисту, що підсилюють дію основних засобів і які забезпечують безпеку при напрузі дотику і кроковій

напрузі. До засобів індивідуального захисту відносяться: ізолююча штанга, ізолюючі кліщі, діелектричні боти, діелектричні рукавички, ізолюючі підставки.

4.4 Заходи пожежної безпеки

Будівлю конвертерного цеху (пічний проліт) по вибуховій і пожежній небезпеці можна віднести до приміщення категорії Г. В цеху дуже багато джерел виникнення пожежної небезпеки: високотемпературний продукт при виході з льотки печі при розливанні, потужне електроустаткування, велике кабельне господарство і т.д. Причинами пожеж і вибухів в цеху можуть стати завалення в піч сирих матеріалів, зіткнення розплавленого металу і шлаку з водою, несправності електромереж і електроустаткування і ін.

Виробничі приміщення цеху залежно від приналежності до певної категорії пожежної небезпеки обладнані різними засобами пожежогасіння. Корпус готової продукції обладнаний пожежними щитами з інвентарем, ящиками з піском, пожежними кранами з шлангом. Шихтове відділення обладнане пожежними кранами, вогнегасниками і ящиками з піском.

Для попередження пожеж, що виникають від коротких замикань, на лініях і відгалуженнях електричних мереж послідовно включають запобіжники. При проходженні надмірно великого струму плавкі запобіжники перегорають і тим самим розривають електричний ланцюг, запобігаючи небезпечному в пожежному відношенні нагріву дротів.

Для запобігання розповсюдженню пожежі дотримуються протипожежних розривів між будівлями, установками; встановлюють пристрої автоматичного пожежогасіння; здійснюють систематичний нагляд за дотриманням заходів з пожежної безпеки, наявністю і справним станом протипожежного інвентаря і первинних засобів пожежогасіння.

У будівлі забезпечена можливість швидкої безпечної евакуації людей у разі виникнення пожежі. Допустима тривалість евакуації залежить від часу

досягнення критичних для людини умов: критичної температури (60^{o}C), зменшення концентрації кисню, втрати видимості внаслідок задимлення.

У конвертерному цеху відповідно до норм знаходяться наступні первинні засоби пожежогасіння: вогнегасники (ВВК-5, ВВК-8, ВВК-25), пожежний інвентар (покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубошерстної тканини або повсті, ящики з піском, совкові лопати); пожежний інструмент (багри, ломи, сокири та ін.).

4.5 Заходи індивідуального захисту

На роботах із шкідливими умовами праці, а також в особливих температурних умовах або пов'язаних із забрудненням тіла робітників і службовців, відповідно до встановлених норм безкоштовно видаються засоби індивідуального захисту (ЗІЗ). До таких засобів відносяться засоби захисту очей, органів дихання, органів слуху від шуму, захист від вібрації, захисні мазі і спеціальний одяг. Найбільш поширеним засобом захисту очей є запобіжні окуляри, які захищають око від шкідливого впливу і разом з тим якомога менше обмежують поле зору, не запітнівають, зберігають ясність бачення, допускають вентиляцію повітря, добре прилягають до обличчя і не роздратовують шкіру. Крім того, окуляри повинні бути міцні і легкі.

В даний час для захисту від пилу застосовують безклапанний респіратор «Пелюстка» і клапанні респіратори: з ватним фільтром, з фетровим фільтром, з паперовим фільтром. Ефективність респіратора «Пелюстка» досягає 100% за умов нормальної вологості повітря.

ВИСНОВКИ

Застосування технології ВЕЛР з негативним зарядом шлаку в кисневому конвертері дозволяє:

1. Інтенсифікувати процес окислення домішок в металі за рахунок окислювальних процесів, що виникають в результаті впливу електричного заряду шлаку на термодинамічну систему «метал-шлак-газ».

2. Точніше контролювати процес на заключних етапах киснево-конвертерної плавки.

3. Отримати суттєву економію матеріалів, що використовуються для продування рідкого металу ванни (киснем або сумішшю кисню з вуглекислим газом) за звичайною технологією.

4. Послабити вимоги до матеріалів кисневих фурм; підвищити стійкість кисневих фурм за рахунок зменшення інтенсивності продувки.

5. Зменшити викиди конвертерних газів в атмосферу на 15-20%.

6. Технологію ВЕЛР доцільно застосовувати, комбінуючи її з продувкою киснем на будь-якій стадії процесу.

7. Частково замінити кисень для досягнення еквівалентної швидкості окислення домішок. В кінці плавки ВЕЛР може повністю замінити кисень.

8. Більш точно регулювати температурно-вуглецевий режим плавки за рахунок зменшення інтенсивності або повної зупинки продувки киснем.

9. Основним варіантом технології є подавання постійної напруги негативної полярності на металогазошлакову емульсію через продувальну фурму.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Müller I. A History of Thermodynamics – the Doctrine of Energy and Entropy. Springer. 2007. ISBN 978-3-540-46226-2.

2. Гіббс Дж. У. Термодинаміка. Статистична механіка / Джозайя Віллард Гіббс. Київ : Наука, 1982. 584 с.

3. Харченко О. В. Термодинамічне моделювання системи «метал-шлак-газ» з урахуванням ентальпійного теплового балансу. Метал та лиття України. 2005. №6. С. 13–17.

4. Lupis C. H. P. Chemical Thermodynamics of Materials. Prentice Hall, 1993. 602 p. ISBN-13 978-0444007797.

5. Харченко О. В., Гогенко Д. В., Борщов О. В. Оптимізація параметрів розкислення киплячої та напівспокійної сталі за допомогою апаратно-програмного комплексу «Майстер». Праці дев'ятого конгресу сталеплавильників, 17–19 жовтня 2006 р. С. 367-371.

6. Харченко О. В., Лічконенко Н. В., Мосейко Ю. В. Вторинне легування та рафінування стали в установках піч-ківш. Зб. наукових праць ЗДІА. Металургія. 2012. С. 17–22.

7. Мюнстер А., Герасимів Я. І. Хімічна термодинаміка. Київ : Світ. 1971. С. 239–272.

8. Харченко О. В., Щетінін В. О. Економія феросплавів з використанням технології ВЕЛР. Матеріали XVIII науково-технічної конференції студ., магістр. і викл. ЗДІА. 2013. Том І. С. 12.

9. Храпко С. А. Термодинаміка та кінетика взаємодії фаз при позапечній обробці. Металургійна та гірничорудна промисловість. 2002. №10. С. 121–123.

10. Семикін С. І. Промислові дослідження застосування електричної енергії малої потужності в конвертерах комбінату «КДМК Криворіжсталь». Металургійна та гірничорудна промисловість. 2004. №6. С. 29–31.