

## БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ.

**Тема 1.** Будова металургійних розплавів у порівнянні з твердою речовиною .

**Тема 2.** Призначення і характеристика шлакових розплавів.

**Тема 3.** Молекулярна та іонна теорії будови шлаку.

**Тема 4.** Визначення активності компонентів шлаку.4.1 Шлакові розплави в металургії кольорових металів

Шлаковим розплавом називається сплав оксидів, одержуваний у результаті розплавлювання вихідної металургійної сировини. Основна функція металургійних шлаків полягає у відділенні порожньої породи і домішок від основного компонента вихідної металургійної сировини. Крім основної функції, металургійні шлаки служать середовищем, у якому завершуються основні реакції одержання коштовного компонента і відбувається поділ продуктів плавки. Шлаки, відокремлюючи коштовний продукт плавки від зовнішнього середовища, захищають його від насичення газами пічної атмосфери і окиснення. Шлаки в електротермічних пристроях використовують у якості елементів опору.

При рудних плавках, особливо руд і концентратів кольорових металів, кількість шлаків за масою і об'єму значно перевершує кількість коштовних продуктів плавки. Тому властивостями шлаків визначаються такими показники пірометалургійного процесу, як продуктивність агрегатів, витрата палива, втрати коштовного компонента і собівартість переділу. Найважливішими оксидами, що складають основу шлаків кольорової металургії, є  $\text{SiO}_2$ ,  $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Крім того, у них входять значно менші кількості оксидів лужних і лужноземельних металів  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та ін. Співвідношення найважливіших оксидів у шлаках визначає основні їхні властивості: температуру плавлення, щільність, в'язкість.

Вибір складу шлаків із заданою температурою плавлення здійснюється на основі ліній ліквідусу діаграм стану оксидів, що складають основу конкретних шлаків. Наприклад, з діаграми стану системи  $\text{SiO}_2\text{--FeO}$ , шлаки з якої широко використовують при конвертуванні штейнів, впливає, що з ростом (концентрації)  $\text{SiO}_2$  вище

41,5 % температура плавлення шлаків швидко підвищується до 1700 °С, у той час як для шлаків, що містять 60...80 % оксидів заліза, температура плавлення набагато нижче і змінюється в діапазоні 1130...1240 °С (рис. 4.1).

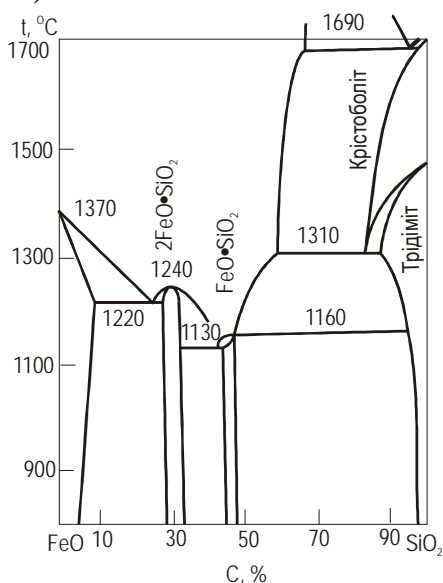


Рисунок 4.1 – Діаграма стану системи SiO<sub>2</sub>-FeO

Аналіз діаграми стану потрійної системи SiO<sub>2</sub>-FeO-CaO (рис. 4.2), шлакові розплави з якої широко використовують у пірометалургійних процесах кольорової металургії, показує, що область шлаків з найменшою температурою плавлення має координати, % (моль): 44...57 SiO<sub>2</sub>; 34...50 FeO і 6...18 CaO.

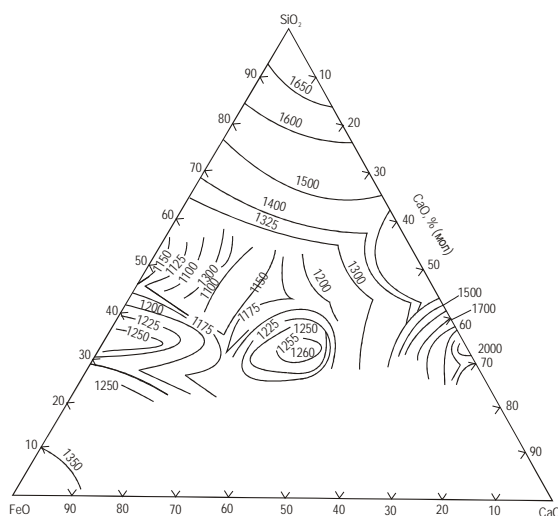
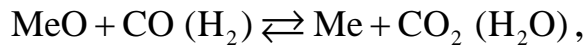


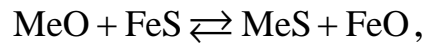
Рисунок 4.2 - Діаграма стану системи FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO

Вибір шлаків з мінімальною температурою плавлення обумовлено не тільки необхідністю звести витрати палива до мінімуму,

але й, головним чином, звести хімічні втрати коштовного компонента до мінімуму. Дійсно, хімічні втрати зобов'язані своїм походженням оборотності реакції відновлення або сульфідуювання оксидів:



або



повнота протікання яких залежить від констант рівноваги відповідних реакцій. Однак внаслідок того, що реакції відновлення і сульфідуювання основних реакцій у кольоровій металургії протікають із виділенням енергії, з ростом температури процесу їх константи рівноваги будуть зменшуватися і, отже, зростуть хімічні втрати коштовного компонента зі шлаками.

При визначенні температури плавлення шлаків по діаграмах стану слід мати на увазі, що верхня критична точка вказує тільки температуру, при якій система переходить у розплавлений стан. У шлакових системах нерідкі випадки, коли їх перехід у розплавлений стан характеризується дуже малою плинністю, яка відповідає високим значенням коефіцієнта в'язкості і супроводжується значними механічними втратами коштовних компонентів зі шлаками. Ріст механічних втрат при високих значеннях коефіцієнта в'язкості обумовлено залежністю швидкості ліквідаційного розділення продуктів плавки і, отже, утворення самостійної фази коштовного компонента від величини цього параметра. Цю залежність можна описати рівнянням Стокса з поправками Адамара і Рябчинського

$$v = \frac{2}{g} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot r^2 \cdot g}{\eta_2} \cdot \frac{3(\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1 + 2\eta_2},$$

де  $v$  – швидкість осадження рідких крапель іонного компонента, що утворюються в розплаві шлаків;

$\rho_1, \rho_2$  – щільності розплавів коштовного компонента і шлаків, відповідно;  
 $r$  – радіус крапель коштовного компонента;

$\eta_1, \eta_2$  – коефіцієнти в'язкості розплавів коштовного компонента і шлаків, відповідно;

$g$  – прискорення сили важкості.

Значення в'язкості жужільних розплавів, також як їхню температуру плавлення, можна варіювати в широких межах зміною в них основних компонентів. У цей час в'язкість шлаків вивчена досить повно і для основних шлакових систем відомі діаграми в'язкості, що дозволяють при заданій температурі процесу підібрати такий склад шлаків, в'язкість якого буде мінімальною. Наприклад, з діаграми в'язкості системи  $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$  (рис. 4.3) випливає, що шлаки з підвищеним вмістом  $\text{SiO}_2$  дуже в'язкі. Додавка в такі шлаки флюсів у вигляді залізної руди і вапняку сприяє зниженню в'язкості і, отже, підвищенню техніко-економічних показників пірометалургійного процесу.

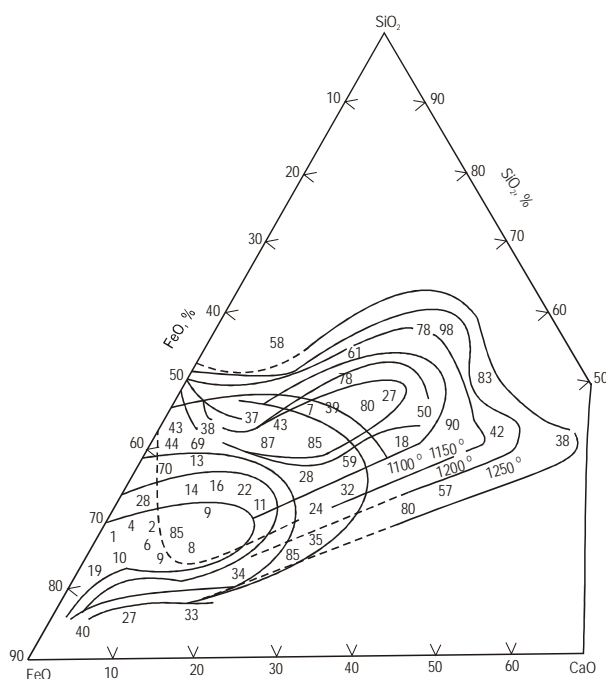


Рисунок 4.3 – Діаграма в'язкості трійної системи  $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$

Щільність шлакових розплавів також відіграє істотну роль при організації пірометалургійного процесу, тому що цей параметр визначає як об'єм металургійного апарата, так і величину механічних втрат. Щільність шлакових розплавів, також як характеристики шлаків, розглянуті раніше, залежить від співвідношенні в ньому основних оксидів. Щільність шлаків зростає при введенні в них добавок  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$  та ін. і знижується при добавці в них більш легких компонентів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  та ін.).

При плавці визначеної сировини склад шлаків вибирають із урахуванням характеру процесу, складу вихідної сировини, флюсів

і кількості припустимих втрат коштовних компонентів зі шлаками. Залежно від характеру пірометалургійних процесів звичайно використовують шлаки, склад і основні характеристики яких представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Склад С, температура t и щільність ρ шлаків деяких пірометалургійних процесів

Процес	С, % (за вагою)					t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>		
Відбивна плавка мідних концентратів	33...42	2...12	34...35	5...8	–	1200...1300	2,8...3,3
Конвертування штейнів	20...28	1...3	65...70	6...9	–	1200...1300	3,5...4,3
Шахтна плавка окиснених нікелевих руд	40...45	16...22	14...20	6...9	–	1300...1400	2,3...3,1
Шахтна плавка свинцевого агломерату	18...25	6...20	23...28	10...20	–	1200...1350	3,6...4,0
Відновна плавка титанових концентратів в електропечах	2,8...6,0	0,3...1,2	2,5...6,5	–	82...87	1550...1650	3,8...4,4

Фізико-хімічні основи пірометалургійних процесів.

Відновні процеси в пірометалургії кольорових металів широко використовують для одержання металів або їх сплавів з таких хімічних сполук як прості або складні оксиди, галогеніди, сульфіди.

При організації відновних процесів у якості відновника застосовують водень, оксид вуглецю, вуглець, продукти згоряння природного газу або вугілля, карбід кальцію, метали, у яких спорідненість до металоїду вище, чим у відновлюваного металу, а також електричний струм. Зіставлення різних способів застосування відновників указує на те, що при сучасному розвитку техніки найбільш ефективними виявилися способи хімічного відновлення. Фізико-хімічна сутність цього способу відновлення полягає в тому, що відновником служить речовина, спорідненість якої до металоїду, що зв'язує метал у хімічну сполуку, вище, чим у відновлюваного металу. Тому процес їх взаємодії буде супроводжуватися появою в системі металу у вільному виді внаслідок зменшення енергії Гіббсу. Наприклад, процес відновлення оксидів металів у присутності

твердого відновника по сучасних уявленнях описується двома реакціями, що спільно протікають,



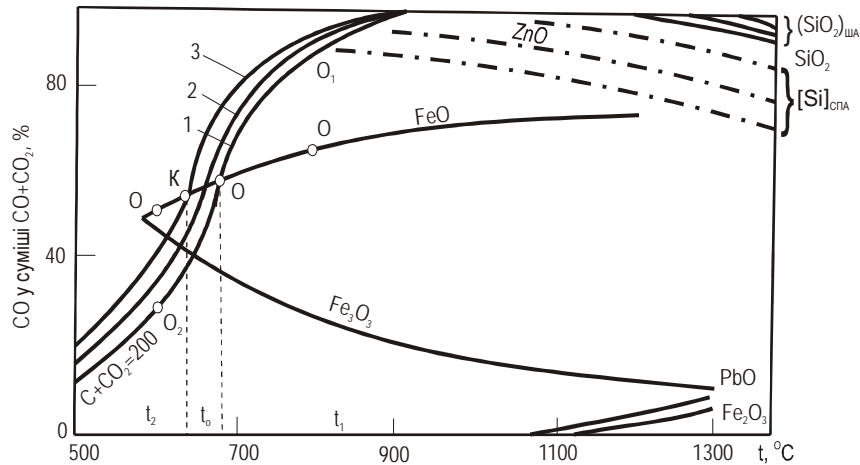
При такому механізмі реакції відновлення вибір умов, при яких реакція (4.1) буде протікати у бік утворення металу, залежить від термодинамічних характеристик як реакції газового відновлення (4.1), так і реакції Будуара (4.2). Очевидно, реакція (4.1) піде в потрібну сторону тільки тоді, коли  $P_{\text{CO}}$  газової фази буде більше  $P_{\text{CO}}$ , рівноважного для відновлюваного оксиду, але менше  $P_{\text{CO}}$ , рівноважного для реакції газифікації твердого вуглецю.

У силу того, що термодинамічні характеристики залежать від температури, мабуть, спільне протікання реакцій (4.1) і (4.2) можливо лише починаючи з певних температур, характерних для кожного з оксидів.

При аналітичному розгляді цього термодинамічного завдання і, отже, завдання з вибору температурного режиму процесу відновлення використовують два методи. Перший зводиться до складання і рішення рівнянь процесу за методикою розрахунку термодинамічних характеристик. Згідно з другим методом використовують графічне зображення залежностей термодинамічних характеристик від температури. Із цією метою, відповідно до термодинамічних даних, будують залежності рівноважних складів газової фази для реакції відновлення оксидів, які втримуються у вихідному матеріалі, і реакції газифікації твердого матеріалу (рис. 4.4).

З даних, представлених на рис. 4.4, безпосередньо впливає, що загальна сполучена рівновага системи C-CO-CO<sub>2</sub> одна для кожного з оксидів і воно графічно визначається точкою перетинання рівноважних кривих реакцій відновлення і газифікації. Цьому стану системи відповідає лише одна температура. Наприклад, для реакції відновлення FeO до металу ця температура рівна  $t_0$  і їй відповідає єдиний рівноважний склад газової фази, обумовленою точкою «0». При більш високих температурах, наприклад, при  $t_1$ , рівноважний

газовий склад суміші для реакції Будуара (точка 01) буде вище, чим для реакції відновлення (точка а).



1 – 101,3; 2 – 50,65; 3 – 20,24

Рисунок 4.4 - Поєднання кривих рівноваги реакції відновлення оксидом вуглецю і реакції  $CO_2 + C = 2CO$  і залежності від температури при різному тиску, кПа

Тому в системі при цій температурі буде протікати реакція відновлення  $FeO + C = Fe + CO_2$ , а рівноважний склад буде прагнути до точки а. У цілому реакція відновлення протриває до тих пір, поки в системі не зникне FeO або C, тобто реакція йде до зникнення однієї з фаз. При надлишку вуглецю оксид заліза весь перетвориться в залізо, а кінцевий склад газового середовища буде відповідати точці 01.

При температурах нижче  $t_0$  відновлення FeO не відбувається, тому що рівноважний вміст CO у газовій середовищі за реакцією Будуара (точка 02) нижче, чим у рівноважному складі для реакції відновлення (точка б), тобто середовище стосовно оксидів заліза буде окисним.

Таким чином, наведений аналіз показує, що вибір умов процесу відновлення системи, що полягає з оксиду одного металу і вуглецю, пов'язаний з визначенням тільки температури. Причому ця температура повинна бути вище температури, відповідної до сполученої рівноваги системи C-CO-CO<sub>2</sub>.

Якщо вихідна система складається з оксидів декількох металів і на стадії відновної плавки вирішується завдання їх розділення, внаслідок селективного відновлення одних оксидів і переведення

продуктів у металеву фазу і концентрації інших у шлаковому розплаві, то вибір температури в якості основного регулюючого параметра процесу, на відміну від розглянутого вище, виявиться недостатнім для рішення поставленого завдання.

Наприклад, основна мета, яка вирішується при відновній плаві свинцевого агломерату в шахтних печах, полягає в переведенні основної кількості свинцю з окиснених форм у метал. При цьому процес прагнуть вести таким чином, щоб залишити в шлаковому розплаві основну кількість оксидів заліза та цинку. Організація такого процесу можлива внаслідок розходження в спорідненості до кисню таких металів, як свинець, залізо та цинк. Дійсно з даних рис. 4.5 випливає, що при температурах вище 1200...1350 °С, які необхідні для одержання шлакового розплаву, створюються сприятливі умови для розвитку реакції Будуара і відновлення до металу всіх оксидів, що складають свинцевий агломерат.

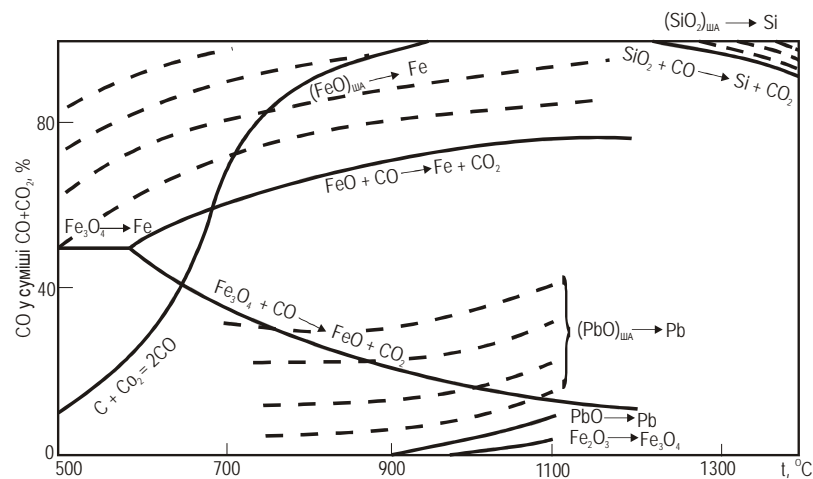


Рисунок 4.5 – Криві рівноваги реакцій відновлення оксидів металів вуглецем залежно від температури  $t$  і концентрації  $(MeO)$  в шлаку

Тому рішення основного завдання можливо тільки в умовах з регульованим складом пічних газів. Причому для розглянутого складу і діапазону температур, мабуть, концентрація  $CO$  у суміші із  $CO_2$  у пічних газах повинна перебувати в межах 20...70 %. При більш високих концентраціях  $CO$  у пічних газах відновлюються до металу  $FeO$  і  $ZnO$ , а при більш низьких – не відновлюються оксиди свинцю.



Таким чином, при організації відновної плавці свинцевого агломерату необхідно в реакційному просторі підтримувати не тільки задану температуру, але і певне співвідношення між кількістю кисню, що вдувається в піч, і вуглецю, що вводиться в піч у вигляді коксу.

*Відновна плавка свинцевих концентратів.* У промислових умовах відновну плавку свинцевого агломерату проводять у шахтних печах. Шахтна піч для плавки свинцевого агломерату звичайно прямокутного перетину довжиною від 3,0 до 8,5 м, шириною в області нижнього ряду фурм 1,1...1,6 м і висотою 5...7 м; вона складається з горна, кесонованої шахти і колошника.

Горно шахтної печі призначений для збору продуктів відновної плавки; чорного свинцю, мідного штейну і шлаків. Розмір горна відповідає розмірам області фурм. Глибина коливається від 0,4 до 1,0 м і залежить від концентрації свинцю і агломераті. Горно викладають шамотною цеглою. Для попередження роз'їдання внутрішню кладку виконують із магнезитової цегли. Під горна виконують у вигляді зворотного склепіння.

На більшості заводів свинець і шлаково-штейновий розплав випускають роздільно, причому свинець вивантажують безупинно через сифон. При одержанні чорного свинцю з високим вмістом міді його випускають через спеціальний шпуровий отвір періодично. Шлаково-штейновий розплав випускають через шпурові отвори, розташовані в торцевих стінках горна.

Шахту печі кесонують по всій довжині. У деяких печах вода циркулює в замкненому циклі з теплообмінником, що приводить до зниження витрати води, підвищенню питомої продуктивності печі і зниженню витрати коксу.

Стінки шахти роблять із невеликим ухилом (близько 10 см на 1 м висоти печі), тому у верхній частині ширина печі досягає 1,4...2,1 м.

У сучасних печах кладку із шамотної цегли роблять нижче колошникового майданчика на 1,5...3,0 м. Для її захисту від механічних руйнувань під дією шихти, що завантажується, внутрішню поверхню цегельних стінок покривають чавунними плитами.

Як показала практика роботи промислових печей, для подачі усередину печей повітря найбільше доцільно використовувати круглі фурми діаметром 63...100 мм при двох'ярусному їхньому розташуванні і фурменому відношенні, рівному 3,5...7 %.

Колошник шахтної печі призначений для завантаження матеріалів і відводу газів, що утворюються в печі .

Колошники сучасних печей мають різний пристрій. Найчастіше печі постачені центральним або бічним відводом газу. Намет виконують у вигляді металевого каркаса, внутрішня частина якого має футеровку з вогнетривкої цегли.

Завантаження печі здійснюється окремими порціями (калошами) через спеціальні вікна із заслінками, призначеними для забезпечення герметизації печі. На ряді заводів у колошниках установлені відбійні плити, що знижують сегрегацію шихти по перетину печі, що і урівноважують схід калош. По змінах, що відбуваються в шихті, і по тем процесам, які є переважним на певному температурному горизонті, шахтну піч для плавки свинцевого агломерату умовно можна підрозділити на п'ять зон.

Перша зона (підігріву шихти) характеризується температурою до 400 °С. У цій зоні шихта підсушується гарячими пічними газами, що надходять знизу, віддаючи їм гігроскопічну і частково хімічно зв'язану воду. У цій зоні починаються процеси відновлення вільних оксидів свинцю та міді і відбувається конденсація деяких парів із пічних газів.

Друга зона (верхня зона відновлення) обмежена температурою 400...700 °С. У ній триває розкладання гідратів і починаються процеси дисоціації карбонатів і деяких сульфатів. У цій зоні триває відновлення вільних оксидів і починається реакція відновлення різних сульфідів, наприклад  $PbSO_4 : PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO_2$ . Відновлений свинець у цій зоні накопичується в кількостях, достатніх для утворення великих крапель, здатних текти між шматками шихти. При омиванні шматків шихти розплавленим потоком свинцю в нього витягає основну кількість благородних металів з вихідної сировини і відновлена мідь.

Третя зона (нижня зона відновлення) з температурою 700...900 °С. У ній інтенсивно тривають і у великій своїй частині закінчуються реакції, що почалися в другій зоні. У ній енергійно дисоціюють карбонати кальцію та магнію, відбувається сульфідуювання вільних металів і деяких оксидів парами елементарної сірки, яка утворюється за реакцією:  $2\text{SO}_2 + 4\text{CO} = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$ . Крім того, у цій зоні протікають реакції утворення летучих з'єднань миш'яку  $\text{As}_2\text{O}_3$  і сурми  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а з них – нелетучих з'єднанні  $\text{As}_2\text{O}_5$  і  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . У третьої зоні з високими швидкостями протікають реакції окиснення вуглецю вуглекислим газом і утворення штейну в кількостях, достатніх для утвору крапель, здатних текти між шматками.

Четверта зона (плавлення). У ній закінчуються всі описані реакції. Досить енергійно протікають реакції шлакоутворення і розплавлювання шлаків. Найважливішим у цій зоні є процес горіння вуглецю коксу. Усі складові вихідної шихти в цій зоні переходять або в розплав, або в газ.

П'ята зона (горно печі), у якій концентрується розплав і закінчуються реакції між окремими складовими. У цій зоні остаточно формуються фази і відбувається їхній розподіл у відповідності зі значеннями щільності на чорновий свинець, штейн і шлаки (щільність яких складає 10; 5,0...5,5 і 3,2...3,5 г/см<sup>3</sup>). Таким чином, у процесі відновної плавки свинцевого агломерату утворюється, як правило, три продукти, склад яких представлений у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Хімічний склад продуктів плавки свинцевого агломерату в шахтних печах

Компоненти, %	Продукти плавки, %			
	свинцевий агломерат	чорновий свинець	штейн	шлак
Pb	36...5	92,0...98,8	7,5...29,0	1,5...25,0
Cu	0,5...1,0	0,5...7,0	7,0...37,5	0,1...0,9
As	–	0,02...0,3	–	–
Sb	–	0,1...1,3	–	–
Bi	–	0,001...0,05	–	–
Fe	10...15	0,01...0,1	7,0...45,0	–
S	1...2	0,1...0,3	15...23	3,4...10,5
Zn	5...10	5,0...8,5	5,0...8,5	1,2...5,4
SiO <sub>2</sub>	3...5	–	–	17...30
FeO	–	–	–	28...41

CaO	7...8	–	–	6,0...19,0
MgO	–	–	–	0,6...4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	3,5...7,0
ZnO	–	–	–	6...17

Інтенсифікація процесів плавки в шахтних печах проводиться в напрямку вдосконаленні конструкцій шахтних печей і технології плавки, а також створення систем оптимального керування процесом

У теперішній час на свинцевих заводах усе ширше застосовують печі складного перетину, площа верхнього перетину яких приблизно вдвічі більше площі нижнього перетину, і їх робота на високому висипі (4...5 м). Це дозволяє збільшити час перебування шихти в атмосфері відбудовних газів, внаслідок чого повніше здійснюються хімічні і термофізичні процеси, і зменшується витрата коксу.

Повітря і газів розподіляється в печі більш рівномірно, скорочується їхня швидкість і, отже, зменшується пиловиніс із печі.

Впровадження на одному вітчизняному заводі печі складного профілю із центральним завантаженням, шириною в області нижнього ряду фурм 1,5 і довжиною 5,53 м дозволило знизити (температуру газів на колошнику з 500 до 174 °С, зменшити пиловиніс в 2... 2,5 рази і скоротити витрату коксу з 14,8 до 12,5 %).

Впроваджений спільний випуск продуктів плавки із шахтної печі забезпечує безперервний випуск дозволяє збільшити проплав печі і скоротити витрату коксу, однак вміст свинцю в шлаках збільшується до 3,5...3,8%.

Важливим фактором росту питомої продуктивності шахтних печей є інтенсифікація горіння коксу. Тому підвищене вміст кисню в повітрі дуття супроводжується, як правило, ростом техніко-економічної характеристики роботи шахтних печей. Як показала практика, на ряді свинцевих заводів підвищення концентрації кисню в повітрі дуття до 30 % збільшує проплав на 20...30 % і скорочує витрату коксу на 10 %. Однак існує верхня межа за вмістом кисню в дутті. При концентрації кисню в повітрі більш 30 % показники роботи печі погіршуються. Ряд заводів використовує попередній підігрів дуття, який також зменшує витрату коксу на 5...7 %.

Розроблені і впроваджені у свинцевій промисловості локальні системи регулювання і стабілізації окремих параметрів (системи по регулюванню витрати повітря і завантаженню шихти, стабілізації температури води в кесонах, газів, що відходять) не забезпечують оптимальних умов процесу відновної плавки свинцевого агломерату в шахтних печах. Тому основні роботи з удосконалювання систем керування шахтною піччю полягають у створенні оптимальних систем керування на базі математичних моделей, наприклад, статистичних.

Завдання одержання статистичної моделі об'єкта з метою наступного використання її для оптимізації зводиться до збору статистичного матеріалу по окремих параметрах і наступної обробки цього матеріалу з використанням кореляційного аналізу. Для шахтної плавки свинцевого агломерату в промисловій печі статистична модель була отримана у вигляді наступної системи регресійних рівнянь.

$$\left. \begin{aligned}
 x_1 &= 7,51 - 0,002x_2 - 0,029x_3 - 0,01148x_4 - 0,096x_6 + 0,089x_7 + \\
 &+ 0,079x_8 - 0,005x_9 + 0,052x_{10}; \\
 x_2 &= 16,56 + 0,0698x_2 - 0,206x_3 + 0,1227x_4 - 0,256x_5 - 0,196x_6 + \\
 &+ 0,225x_7 - 0,321x_9 + 0,968x_{10}; \\
 x_9 &= 11,22 + 0,0072x_2 - 0,175x_3 - 0,00115x_4 + 0,147x_5 + 0,0246x_6 - \\
 &- 0,1337x_7 - 0,086x_8 + 0,099x_{10}; \\
 x_4 &= 32,8 - 0,565x_7; \\
 x_5 &= 26 - 0,068x_6; \\
 x_0 &= 17,14 - 0,175x_7
 \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

де  $x_1$  і  $x_2$  – відповідно, вміст свинцю у відвальному шлаку і агломераті, %;  $x_3$  – вміст сірки в агломераті, %,  $x_4$ ,  $x_5$ ,  $x_6$ ,  $x_7$  – вміст  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{ZnO}$  у відвальному шлаку, %;  $x_8$  – проплав у зміну,  $\text{т/м}^2$ ;  $x_9$  – витрата коксу, %.

Адаптація цієї моделі до нових умов може бути здійснена рішенням завдання ідентифікації по визначенню, для наступних поточних спостережень, параметрів для відомої вже структури пошуковим алгоритмом виду

$$K[n] = K[n-1] - \gamma[U] \nabla K \pm J(x[n], K[n-1], Q[n]) \quad (4.5)$$

Тут  $K[n]$  – величина кроку на  $n$ -інтервалі;  $K[n-1]$  – те ж на  $n-1$  інтервалі;  $\gamma$  – скаляр (коефіцієнт);  $(K(J - \text{градієнт функціонала якості адаптації})).$

Одним з показників роботи шахтних ночей, як показує практика діючих виробництв, є величина втрат свинцю з відвальними шлаками. Тому при розробці математичної моделі однієї з діючих шахтних печей для побудови системи оптимального керування відновної плавки свинцевого агломерату значення втрат свинцю з відвальними шлаками було обране у якості критерії оптимізації. Тоді, після уточнення коефіцієнтів системи (4) за допомогою (5) для конкретної печі, можна одержати функцію втрат свинцю з відвальними шлаками у вигляді

$$x_1 = 7,51 - 0,02x_2 - 0,029x_3 - 0,1215x_4 - 0,114x_5 - 0,09x_6 - \\ - 0,0089x_7 - 0,079x_8 - 0,005x_9 - 0,052x_{10},$$

яку необхідно мінімізувати при обмеженнях, що накладаються роботою промислової печі:

$$40,4 \leq x_2 \leq 45,6; \quad 1,9 \leq x_3 \leq 2,2 \quad x_4 = 32,8 - 0,355x_3; \quad x_5 = 26 - 0,315x_6;$$

$$x_6 = 17 - 0,284x_7; \quad 15 \leq x_7 \leq 18,4;$$

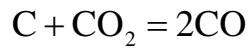
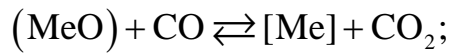
$$x_8 = 16,06 + 0,07x_2 - 0,206x_3 + 0,123x_4 - 0,265x_5 - 0,192x_6 + 0,225x_7 - \\ - 0,321x_9 + 0,097x_{10};$$

$$x_9 = 11,22 + 0,007x_2 + 0,175x_3 + 0,001x_4 + 0,148x_5 + 0,025x_6 - \\ - 0,134x_7 + 0,086x_8 + 0,1x_{10};$$

$$8,2 \leq x_{10} \leq 11,4$$

Оптимізація статичного режиму плавки, наприклад, для агломерату, що містить 45,5 % Pb і 2,2,%  $S_2$ , можлива. Для цього необхідно, як показують розрахунки, плавку вести на шлаку, що містить, %: 27,5  $SiO_2$ ; 22  $FeO$ ; 12,9  $CaO$  і 15  $ZnO$  при витраті коксу 13,1 %, питомому змінному проплаві 13,69 т/м<sup>2</sup> і витраті повітря 8500 м<sup>3</sup>/год. При таких параметрах процесу вміст синиця у відвальних ішаках складає 2,32 %, у той час як до оптимізації втрати свинцю зі шлаками в середньому минулому рівні 2,8 %.

Плавка титанових концентратів на шлаки. Відновлення оксидів, розчинених у шлакових розплавах, твердим вуглецем і продуктами його газифікації протікає по реакціях



Константа рівноваги  $K_p$  для реакції відновлення може бути представлена у вигляді

$$\left. \begin{aligned} K_p &= \frac{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeO}} \cdot P_{\text{CO}}} \\ \text{або} \quad \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} &= \frac{a_{\text{Me}}}{K_p \cdot a_{\text{MeO}}} \end{aligned} \right\}, \quad (4.6)$$

де  $a_{\text{Me}}$  і  $a_{\text{MeO}}$  – активності (концентрація) відповідно відновлюваного металу в металевій фазі і оксиду в розплаві шлаків.

Безпосередньо з вираження (4.6) випливає, що співвідношення рівноважних тисків  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  при відновленні оксидів з розплаву є не тільки функцією температури, але й функцією активностей (концентрацій)  $\text{MeO}$  в шлаках і металу в металевій фазі. Причому рівноважний тиск  $P_{\text{CO}}$  із зменшенням активності  $\text{MeO}$  в шлаковому розплаві росте і, отже, зростають труднощі, пов'язані з переведенням оксидів у металеву фазу. Цим пояснюється неможливість повного відновлення розчинених у шлаках оксидів, навіть якщо в чистому виді вони порівняно легко відновлюються. З вираження (4.6) також випливає, що зниження активності металу внаслідок його розчинення в металевому розплаві сприяє відновним процесам. Цим пояснюється присутність у металах отриманих у відновних плавках, домішок важковідновлюваних металів, оксиди яких не змогли б відновитися у випадку відсутності розчинника. Таким чином, при побудові систем керування процесом відновлення в шлакових розплавах необхідно передбачити системи регулювання не тільки співвідношення  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  у пiчній атмосфері, але і температури. Причому залежно від складу сировини і заданому ступеню добування температура процесу повинна змінюватися по алгоритмах, що передбачають підвищення температури в міру зменшення концентрації основного відновлюваного оксиду в шлаковому розплаві.

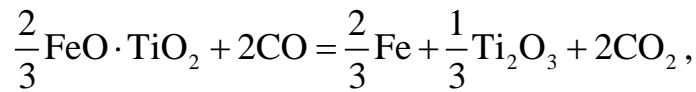
Процеси відновлення оксидів твердим вуглецем з шлакових розплавів широко використовують у металургії кольорових металів, у тому числі в металургії титану.

У цей час металевий титан одержують із тетрахлорида титану. Однак безпосереднє хлорування титанових концентратів і очищення хлоридів титану від домішок, головним чином, від великих кількостей з'єднань заліза настільки ускладнює процес, що в промислових умовах виявляється економічно доцільніше перед хлоруванням виділити з концентрату залізо. Для цього використовують плавку титанових концентратів на багатий титановий шлак (82...87 %  $\text{TiO}_2$ ) і чавун за рахунок відновлення оксидів заліза твердим відновником.

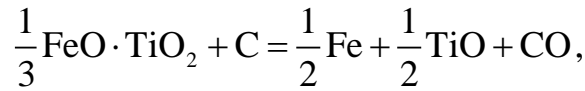
Титанові концентрати, використовувані для плавки на титановий шлак, в основному складаються з різних оксидів титану і заліза, сумарний вміст яких змінюється в діапазоні 84...95 %. Титан у цих концентратах перебуває у вигляді деяких мінералів – ільменіту  $\text{FeTiO}_3$ , аризоніту  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  і, частково, рутилу  $\text{TiO}_2$ . Залізо в концентратах представлено гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , мінерали порожньої породи – кварцом, біотитом і хлоритами. Хімічний склад вітчизняних титанових концентратів змінюється в наступних межах, %: 40...65  $\text{TiO}_2$ , 13...28  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 30...33  $\text{FeO}$ , 1,5...3,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,3...5,0  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1,1...4,2  $\text{SiO}_2$ , 0,9...2,0  $\text{MgO}$ , 0,85...1,15  $\text{MnO}$  і до 0,12  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Процеси, що протікають при відновній плавці титанових концентратів, надзвичайно складні. Це обумовлено, з одного боку, складним хімічним і мінералогічним складом вихідної сировини, з іншого тим, що при підвищених температурах, поряд з оксидами заліза, відновлюються і інші компоненти з вихідної сировини, у тому числі і вищі оксиди титану. Наприклад, при температурах вище 1300 °С, як показують термодинамічні розрахунки, можливі реакції:





$$\Delta G_{1577\text{K}}^0 = -64,77 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{1577\text{K}}^0 = -22,99 \text{ кДж/моль}.$$

оксида титану, що утворюються при цьому, здатні розчинити в себе оксиди заліза, ільменіт, а також мінерали порожньої породи. Це приводить до утворення в розплаві шламу складних оксидних з'єднань типу анасовита –  $m[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2] \cdot n[\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$ , які не дисоціюють в умовах плавки. У міру відновлення оксидів заліза основні фізичні властивості шлакового складу розплаву також суттєво міняються. Так, температура його плавлення, в'язкість і електропровідність підвищуються в міру зниження концентрації в шлаковому розплаві закису заліза. Тому при організації процесів плавки алгоритмами керування повинне передбачатися не тільки підвищення температури по ходу процесу але й зміна робочих режимів роботи електропечей.

При виплавці багатих титанових шлаків, мабуть, процес відновлення оксидів заліза зі складних шлакових складів відіграє визначальну роль. При відновленні оксидів заліза з титанових концентратів експериментально було встановлено, що цей процес, навіть при 1350...1400 °С, у твердій фазі йде лише в незначному ступені. В основному закис заліза відновлюється в середовищі розплавленого шлаку. Це положення має важливе значення для інтенсифікації процесу плавки. При проведенні плавки немає потреби затримуватися на повільній стадії відновлення заліза у твердій фазі, а доцільно форсувати його відновлення безпосереднє в рідкому шлаку. Ця особливість відновлення покладена в основу безфлюсової плавки титанових концентратів на багатий титановий шлак.

Безфлюсова плавка титанових концентратів у промисловості проводиться в руднотермічних електричних печах. Така піч, наприклад, потужністю 5000 кВа з відкритим колошником складається з

фундаменту, кожуха, подини, пристроїв для випуску чавуну і шлаків, електродних пристроїв, струмопідводів короткої мережі, систем охолодження і вентиляції. Сталевий циліндричний кожух печі діаметром 5,5 м виготовляють із двох зварених половин і встановлюють на сталеві плити, розміщені на фундаменті печі. Усередині кожух футерують магнезитовою цеглою.

Шахту печі діаметром близько 4 і висотою 1,6 м викладають уступами нагору. Випускна льотка розташована на 310 мм вище нижньої точки поду, товщина якого рівна 1,4 м. Льотка печі має шунтовий пристрій для електропропалювання.

Над колошником печі розташований завантажувальний пристрій, що складається із трьох бункерів, через які матеріал, що завантажується, подається в піч по поворотних жолобах, що дозволяють направляти шихту в потрібне місце печі. Гази виводяться через витяжний ковпак.

У процесі підготовки печі до експлуатації на її стінках наростають гарнісаж більш тугоплавкий, чим шлаки. Тому гарнісаж при нормальній експлуатації не проплавляється і охороняє футеровку шахти від роз'їдання розплавленим шлаками. Звичайно при постійному спостереженні за станом гарнісажу і підтримкою його товщини футеровка печі витримує більш 2000 плавок.

Для живлення печі електричним струмом використовують трансформатори типу ЕТЦПТ 7500/6 з п'ятьма ступенями напруги: 133,5; 118; 106; 96,5 і 89 В. Силу струму на печі підтримують постійною, а напруги змінюють за допомогою релейно-контакторних автоматичних регуляторів.

Застосовують графітовані електроди діаметром 500...610 мм, які підтримуються чотирищогоковим електродотримачами кільцевого типу, підвішеними до траверс, для підйому і опускання яких застосовують електричні лебідки. На печах більшої потужності використовують електроди, що самообпалюються, діаметром 900 мм.

Електричний струм від пічного трансформатора підводиться до печі через так званий «короткий ланцюг», що звичайно складається із трьох ділянок. Безпосередньо від трансформатора струм передається через шинний пакет, що складається з мідних пластин, далі через гнучку частину, зібрану з мідних кабелів у пакети, і від

гнучких пакетів через струмоведучі водоохолоджувані мідні трубки - до щік електродотримача.

Процес плавки складається з ряду послідовно проведених операцій. Перед завантаженням необхідно очистити колошник від сплесків застиглого шлаку. Шихту рівномірно завантажують по всій печі. Звичайно в плавку додають суміш небрикетованої і брикетованої шихти, причому частки останньої змінюються залежно від складу вихідної сировини від 50...60 до 75...90 %.

Шихту брикетують на валкових брикетних пресах. У якості сполучних використовують кам'яновугільний пек або сульфоцелюлозний луг (3...6 % маси шихти).

Після закінчення завантаження печі включають на перший ступень трансформатора (133,5 В). Перед включенням електроди встановлюють на 200...250 мм вище рівні чавунної ванни. Коли шихта, розташована біля електродів, розплавиться, включають автоматику, за допомогою якої регулюється електричне навантаження печі. На початковій стадії плавку ведуть на шлак, що містить від 10 до 20 % FeO, питомий електроопір якого досить високий і дозволяє працювати на занурених у шлак електродах.

Наприкінці цього періоду, що займає 60...70 % часу плавки, у шлаках збільшується вміст нижчих оксидів титану і, отже, підвищується його електропровідність до значень, які не дозволяють далі працювати в режимі із зануреними електродами, тому далі плавку ведуть із відкритою електричною дугою.

У цей період плавки для довідновлення шлаків у розплав завантажують відновник порціями по 40...60 кг. При зниженні вмісту в шлаках закису заліза нижче 8 % зменшують порції відновника, що завантажуються. Електропровідність шлаків у цей період досить висока і піч практично увесь час працює на відкритому дуговому режимі.

По закінченню відновлення шлаки протягом 20...30 хв відстоюються з метою осадження корольків чавуну, що залишилися в шлаках. Після відстоювання продукти плавки випускають разом через одну лютку в каскадом розташовані виливниці. Після випуску виливницю із чавуном витримують протягом 40...60 хв на стенді, потім з-під кірки шлаків, що утворилася, чавун виливають у піс-

кові форми, а шлакову кірку укладають у металевий короб для транспортування на склад.

Плавку титанових шлаків на багатий титановий шлак в цей час проводять із добавкою флюсів і без їхньої добавки. Добавка невеликих кількостей матеріалів, що флюсують, у шихту, наприклад, 4...5 % оксиду кальцію, забезпечує різке зниження електропровідності титанвмісних шлаків та їх температуру плавлення. Ці переваги, однак, необхідно оцінювати критично, коли проводять плавку на багатий титановий шлак, використовуваний для виробництва тетраоксида титану. Це пов'язане з тим, що незважаючи на ряд труднощів, що виникають у технології плавки без флюсів, вона ефективніше плавки із флюсами тому, що вміст титану в шлаках одержують більш високе. Особливість виплавки титанових шлаків без добавки флюсів полягає у використанні в якості матеріалів, що флюсують, оксидів алюмінію, кальції, магнію, хрому і закиси заліза, помітні кількості яких майже завжди присутні у вихідній шихті.

Друга особливість безфлюсової плавки полягає в тому, що протягом приблизно 70 % часу плавки необхідно підтримувати досить високу концентрацію закиси заліза в шлаках. Тому вихідну шихту складають із розрахунку одержання шлаків, що містять не менш 10 % закиси заліза. Інший відновник додають порціями після розплавлення шихти. У результаті плавки титанових концентратів одержують шлаки наступного складу, %: 82...87,5  $\text{TiO}_2$ ; 2,7...6,5  $\text{FeO}$ ; 2,7...5,2  $\text{SiO}_2$ ; 1,9...6,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,3...1,2  $\text{CaO}$ ; 2,2...5,6  $\text{MgO}$ ; 0,0...1,6  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0,14...0,6  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Звичайно до складу чавуну, крім заліза, входить, %: 1,8...2,2 C; 0,27...0,68 Si; 0,02...1,1 Cr; 0,08...0,13 Ti; 0,21...0,23 S; 0,1...0,18 P.