

С.А. Куценко, Л.Н. Курдюмова, Д.В. Цымай

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

С.А. Куценко, Л.Н. Курдюмова, Д.В. Цымай

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Рекомендовано редакционно-издательским советом ОрелГТУ
в качестве учебно-методического пособия**

ОРЕЛ 2005

УДК 669.08 (075)

ББК 34.61я7

К 95

Рецензенты:

Кандидат технических наук, директор ЗАО «Технолит»,

В.В. Замяткин,

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Автопласт» Орловского
государственного технического университета,

А.С. Тertiшников

К95 Куценко С.А. **Физико-химические основы литейного
производства:** Учебно-методическое пособие / С.А. Куценко, Л.Н.
Курдюмова,

Д.В. Цымай – Орел: ОрелГТУ, 2005. – 94 с.

В пособии рассмотрены теоретические основы составления материальных и тепловых балансов металлургических и литейных процессов. Особое внимание уделено стехиометрическим и кинетическим расчетам изменения количества вещества при протекании химических реакций в анализируемых системах. Проанализированы основные уравнения для расчета теплообмена. Приведены практические примеры расчета типовых металлургических процессов: доменной плавки литейного чугуна, кислородно-конвертерного процесса выплавки литейной стали и получения черновой меди из штейна.

Предназначается студентам, аспирантам технических вузов, обучающимся по металлургическим специальностям.

©ОрелГТУ, 2005

Куценко С.А.,

Курдюмова Л.Н.,

Цымай Д.В., 2005

Содержание

	Введение	4
1.	Основы составления материального баланса химико-металлургических процессов	5
1.1	Способ определения системы линейно-независимых реакций	5
1.2	Меры количества вещества и их расчет	7
1.3	Изменение количества вещества в ходе одной или нескольких реакций	9
1.4	Определение вида кинетических уравнений	12
1.5	Методика составления материального баланса	16
2.	Составление тепловых балансов процессов и аппаратов	18
2.1	Понятие о теплоте химической реакции и методы ее расчета	18
2.2	Уточненный расчет скорости тепловыделения	23
2.3	Теплообмен между рабочей и окружающей средами	23
2.4	Основные уравнения для расчета теплообмена	25
2.5	Методика составления теплового баланса	32
3.	Пример расчета типового химико-металлургического процесса доменной плавки с получением литейного чугуна	36
3.1	Основные теоретические сведения	36
3.2	Расчет шихты	43
3.3	Расчет состава и количества колошникового газа и количества дутья	51
3.4	Материальный баланс	55
4.	Пример расчета типового химико-металлургического процесса выплавки литейной стали кислородно-конвертерным процессом	58
4.1	Основные теоретические сведения	58
4.2	Исходные данные	62
4.3	Материальный баланс плавки	63
4.4	Тепловой баланс плавки	69
5.	Пример расчета типового химико-металлургического процесса получения черновой меди из штейна	73
5.1	Основные теоретические сведения	73
5.2	Исходные данные	76
5.3	Пример расчета	77
5.4	Расчет количества выделяющегося тепла	87
	Литература	88
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1 - Варианты заданий	89
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2 - Химический состав литейных сталей	91
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3 - Термодинамические свойства веществ	92

Введение

В учебно-методическом пособии рассматриваются теоретические и практические материалы по расчетам материальных и тепловых балансов основных металлургических процессов.

В качестве типовых процессов рассмотрены доменная плавка литейного чугуна, кислородно-конвертерная выплавка литейной стали и получение черновой меди из штейна. Значительное внимание уделено стехиометрическим и кинетическим расчетам при протекании химических реакций в указанных процессах, что позволяет грамотно составить материальный баланс.

Дано понятие о теплоте химической реакции и рассмотрены методы ее определения с учетом изменения теплоемкости при различных температурах. Проанализированы основные уравнения теплообмена между рабочей и окружающей средами. Приведен уточненный расчет скорости тепловыделения при составлении теплового баланса.

Выполнен анализ основных уравнений теплообмена между рабочей и окружающей средами при различных условиях. Дано понятие о теплоте химической реакции и рассмотрены методы её определения при различных температурах с учетом изменения теплоемкости. Приведен уточненный расчет скорости тепловыделения при составлении теплового баланса. В учебно-методическом пособии даны типовые расчеты, а также варианты заданий для выполнения курсовой работы по дисциплине: «Физико-химические основы литейного производства», читаемого для студентов специальности 120300. Приведены справочные данные, необходимые для расчетов, а также ссылки на дополнительную справочную литературу.

Учебно-методическое пособие рекомендуется для студентов специальности 120300 «Машины и технологии литейного производства», изучающих курс «Физико-химические основы литейного производства», а так же для студентов и аспирантов металлургических специальностей.

1. Основы составления материального баланса химико-металлургических процессов

1.1 Способ определения системы линейно-независимых реакций

В исследуемом процессе может протекать множество химических реакций. Для анализа процесса достаточно системы линейно-независимых реакций, число которых определяется по формуле:

$$r = m - n, \quad (1.1)$$

где r - число линейно независимых реакций;

m - число молекулярных химических веществ;

n - число базисных компонентов.

Запишем реакции окисления углерода и убедимся, что они будут линейно независимыми:



Запишем стехиометрическую матрицу для указанной системы:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} C & CO & CO_2 & O_2 & \\ \hline -1 & 0 & 1 & -1 & (1) \\ -1 & 1 & 0 & -0,5 & (2) \\ -1 & 2 & -1 & 0 & (3) \end{array} \right). \quad (1.2)$$

Умножим верхнюю строку матрицы (1.2) на -1 и прибавим к каждой из нижних строк. В результате получим:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} C & CO & CO_2 & O_2 & \\ \hline -1 & 0 & 1 & -1 & (1) \\ 0 & 1 & -1 & 0,5 & (2) \\ 0 & 2 & -2 & 1 & (3) \end{array} \right). \quad (1.3)$$

В матрице (1.3) умножим вторую строку на -2 и прибавим её к третьей.

$$\left(\begin{array}{cccc|c} \text{C} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{O}_2 & \\ \hline 1 & 0 & 1 & -1 & (1) \\ 0 & 1 & -1 & 0,5 & (2) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (3) \end{array} \right). \quad (1.4)$$

Вычеркнем третью, «нулевую», строку и тогда номера двух оставшихся линейно-независимых строк (правый отчеркнутый столбец) будут номерами линейно-независимых реакций. В данном случае для термодинамического исследования процесса окисления углерода достаточно рассмотреть две реакции:



Вышесказанное можно сформулировать в виде набора следующих правил.

1. Записать все стехиометрические коэффициенты веществ, участвующих в реакции в виде стехиометрической матрицы. Если вещество находится в правой части реакции, то его стехиометрический коэффициент положителен, если в левой – то отрицателен. В крайнем правом столбце необходимо записать номера реакций.

2. Строки матрицы можно умножать и делить на любые числа, складывать и вычитать соответствующие элементы любых двух строк, перемещать строки с перемещением элементов крайнего правого столбца.

3. Разделить первую строку матрицы на элемент матрицы A_{11} и умножить на элемент матрицы A_{21} со знаком минус. Полученную строку записать заново и сложить ее последовательно со всеми остальными строками матрицы.

4. Если среди полученных строк окажется нулевая строка, то ее необходимо вычеркнуть. Соответствующая реакция не является линейно-независимой.

5. Повторить операции 3 и 4 с элементом матрицы A_{22} во второй строке и со всеми последующими строками до предпоследней.

6. Номера оставшихся строк (правый отчеркнутый столбец) являются номерами линейно-независимых реакций.

1.2 Меры количества вещества и их расчет

Масса j -го вещества обозначается как m_j и измеряется в граммах (г) или килограммах (кг).

Количеством j -го вещества, N_j называется физическая величина, определяемая числом молекул, атомов или ионов.

Единицей количества вещества является **моль**. В 1 моле любого вещества содержится одинаковое число атомов, молекул, равное $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (число Авогадро).

Объем 1 моля называется **молярным объемом**. При нормальных условиях ($P=10^5$ Па и $T=273,15$ К) молярные объемы всех газов одинаковы:

$$V = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Молярная масса:

$$M = M_0 \cdot N_A, \quad (1.5)$$

где M_0 - масса одного атома или молекулы, кг.

Число молей можно определить:

$$N = \frac{m}{M}, \quad (1.6)$$

где m - масса вещества, кг;

M – молярная масса, кг/моль.

Молярная масса определяется по формуле:

$M = M_{\text{отн}} \cdot 10^{-3}$ кг/моль, где $M_{\text{отн}}$ относительная молекулярная масса вещества, определяемая из таблицы Менделеева.

Рассмотрим способы выражения концентраций веществ в системе.

Молярная концентрация j -го вещества в системе (фазе), c_j , моль/л – отношение количества j -го вещества в молях N_j к объему системы (фазы) V :

$$c_j = \frac{N_j}{V}. \quad (1.7)$$

Молярная концентрация численно равна количеству молей вещества, содержащихся в 1 дм³ объема, исследуемой системы.

Массовая концентрация j -го вещества в системе (фазе), ρ_j , г/л – отношение массы j -го вещества в молях m_j к объему системы (фазы) V :

$$\rho_j = \frac{m_j}{V}. \quad (1.8)$$

Массовая доля j -го вещества (массовый процент, процентная концентрация), ω в % – отношение массы j -го вещества (m_j) к общей массе системы:

$$\omega_j = \frac{m_j}{\sum_{j=1}^m m_j} \cdot 100\% \quad (1.9)$$

Мольная доля j -го вещества в системе (фазе), x_j – отношение числа молей j -го вещества к сумме молей данного вещества и всех других веществ системы (фазы):

$$x_j = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^m N_j} \cdot 100\% \quad (1.10)$$

В литературе часто встречаются и некоторые другие процентные концентрации.

объемные проценты — объем растворенного вещества в объеме раствора;

массообъемные проценты — масса вещества в объеме раствора.

Для расчетов, связанных с осмотическими явлениями, в частности при приготовлении физиологических растворов, необходимо учитывать их осмотические свойства, и поэтому их концентрацию выражают через **осмолярную концентрацию**.

Осмолярная концентрация — суммарное содержание молей всех кинетически активных частиц в 1 л раствора независимо от их формы, размера и природы.

Осмолярная концентрация взаимосвязана с молярной концентрацией следующей формулой:

$$c_{\text{осм } j} = i \cdot c_j, \quad (1.11)$$

где i — изотонический коэффициент, отражающий отношение числа частиц в растворе к числу исходных частиц. В водных растворах электролиты диссоциируют, поэтому для растворов электролитов $i > 1$, для растворов неэлектролитов $i = 1$, для растворов веществ, склонных к ассоциации, например коллоидных растворов, $i < 1$.

Активная концентрация или **активность** (a) — это эффективная концентрация, которая учитывает все виды взаимодействия между частицами в растворе. Ее используют при работе с достаточно концентрированными растворами сильных электролитов. **Активность** — функция концентрации и может рассчитываться по следующей формуле:

$$a_j = \gamma_j \cdot c_j \quad (1.12)$$

где γ_j — коэффициент активности;

c_j — молярная концентрация вещества (моль/л).

Для сильно разбавленных растворов γ_j стремится к 1, и a_j можно считать практически равной c_j .

В настоящее время способы выражения концентраций химических веществ в международной системе единиц (СИ) приводятся в соответствии с ГОСТ 8.417-81.

1.3 Изменение количества вещества в ходе одной или нескольких реакций

В качестве меры протекания реакции используется степень полноты реакции, X . Введение степени полноты реакции позволяет выразить величины мольных концентраций и количества веществ через $r = m - n$ линейно-независимых переменных, связанных не с конкретными веществами, а с реакциями согласно.

Величина X экстенсивная, измеряемая в молях. Её значение для отдельной реакции изменяется в пределах $|X| \in \left(0; \min \left| \frac{N_{0j}}{\alpha_j} \right| \right)$ при $\alpha_j < 0$ (исходные реагенты), где α_j - стехиометрический коэффициент j -го вещества в реакции. Минимальное значение $\left| \frac{N_{0j}}{\alpha_j} \right|$ будет отвечать максимально-возможному значению величины X .

Степень полноты для одной реакции определяется по формуле:

$$X = \frac{N_j - N_{0j}}{\alpha_j}, \quad (1.13)$$

где N_{0j}, N_j - начальное и конечное число молей химического вещества.

Если в системе протекает одна реакция, то для количества вещества A_j можно записать:

$$N_j = N_{0j} + \alpha_j \cdot X, \quad (1.14)$$

Обобщением формулы (1.14) для r протекающих одновременно химических реакций является формула:

$$N_j = N_{0j} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} \cdot X_i. \quad (1.15)$$

Тогда мольную долю j -го химического вещества можно определить по формуле:

$$x_j = \frac{N_j}{\sum_{j=1}^m N_j} = \frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m \left(N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i) \right)} = \frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)}. \quad (1.16)$$

Зная содержание компонента A_j в реагирующей смеси выраженное одним из вышеуказанных способов, можно всегда рассчитать его содержание в виде других мер концентрации. Например, мольная концентрация компонента A_j при сложном процессе с участием нескольких реакций связывается со степенями полноты реакций следующим уравнением:

$$c_j = c_{j0} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} \xi_i, \quad (1.17)$$

где c_{j0} – начальная концентрация A_j ;

$\xi_i = \frac{X_i}{V}$ – интенсивная степень полноты i -й реакции;

Конечное значение массы компонента A_j определяем по уравнению:

$$m_j = m_{j0} + M_j \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} X_i. \quad (1.18)$$

Введя единую меру протекания реакции, степень полноты, мы можем дать общую меру скорости реакции. Под скоростью реакции в общем случае будем понимать производную степени полноты по времени:

$$R = \frac{dX}{d\tau}. \quad (1.19)$$

Величина R измеряется в молях на единицу времени. Поскольку она характеризует изменение степени полноты во всем реакционном объеме, то чаще используется интенсивная мера скорости реакции:

$$r = \frac{R}{V}. \quad (1.20)$$

Если объем системы не меняется, то:

$$r = \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (1.21)$$

В общем случае:

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} + \xi \frac{d(\ln V)}{d\tau}. \quad (1.22)$$

Скорости R и r зависят от состава реагирующей смеси и термодинамических переменных.

1.4 Определение вида кинетических уравнений

Как показывает практика, наибольшую трудность при математическом описании химико-металлургических процессов вызывает нахождение кинетических зависимостей реакций, протекающих в системе. Поэтому до изложения методов определения вида кинетических уравнений следует остановиться на некоторых общих положениях химической кинетики.

Любой химико-металлургический процесс можно представить в виде последовательной цепи следующих взаимосвязанных стадий: подвода реагентов в зону реакции, химического взаимодействия компонентов, отвода продуктов из зоны реакции. Собственно говоря, химической здесь будет только вторая стадия, а первая и третья стадии являются физическими (массоперенос).

Наблюдаемая скорость процесса складывается из скоростей составляющих его стадий и определяется наиболее медленной, так называемой лимитирующей стадией. Принято считать, что если наиболее медленной стадией является массоперенос (или подвод реагентов или отвод продуктов), то процесс протекает в диффузионной области. Если самой медленной стадией будет химическое взаимодействие, то процесс идет в кинетической области. Если скорости массопереноса и химического взаимодействия сопоставимы, то процесс протекает в переходной области.

Следует отметить, что каждый химико-металлургический процесс можно проводить в любой из вышеуказанных областей, изменяя соответствующим образом условия его проведения.

В зависимости от того, в какой области проводят процесс, используют различные выражения для математического описания его скорости. При ведении процесса в диффузионной области кинетические зависимости определяются уравнениями массопереноса молекулярной (закон Фика) или конвективной диффузии.

В данном разделе более подробно остановимся на особенностях протекания химических процессов в кинетической области, так как только в этом случае полностью реализуются максимальные кинетические возможности химических систем.

Под математическим моделированием кинетики химических реакций обычно подразумевается анализ кинетических уравнений с помощью вычислительной техники в сопоставлении с экспериментальными данными. Однако выбор кинетических закономерностей для анализа часто носит эмпирический характер и в основном определяется предварительными исследованиями механизма процесса.

Для составления уравнений скоростей химических реакций по различным механизмам широко применяется универсальный метод Баландина, методы маршрутов и линейных последовательностей. Для упрощения получаемых кинетических зависимостей используется замена концентраций промежуточных компонентов на концентрации исходных и конечных продуктов анализируемых реакций методом Боденштейна-Семенова. Подобную замену можно также осуществить, если исходить из предположения, что скорость реакции определяется скоростью какой-либо одной стадии, а остальные стадии процесса находятся в состоянии, близком к равновесному. Этот прием используется, например, в методе Хоугена-Ватсона.

Однако большинство этих методов отличаются сложностью и не приводят к отысканию кинетических уравнений адекватных химическому процессу. В работе рассматривается более простая общая схема поиска кинетических уравнений методом математических моделей.

Сущность предлагаемого метода можно изложить на примере произвольной обратимой реакции, описываемой уравнением:

$$\sum_{j=1}^m \alpha_j A_j = 0 \quad j = 1, \dots, m. \quad (1.23)$$

Допустим, что кинетическое уравнение, составленное на основе закона действующих масс по стехиометрическому уравнению (1.23) не отвечает экспериментальным данным. Тогда можно считать, что уравнение (1.23) является линейной комбинацией относительно некоторых элементарных промежуточных стадий, скорости протекания которых различны. В этих промежуточных стадиях могут принимать участие как исходные реагенты и продукты реакции, так и промежуточные соединения и активированные комплексы. Физико-химическим исследованием рассматриваемой системы можно установить наличие и количественное изменение во времени промежуточных компонентов, общее число которых примем z . В это число включаются также и те промежуточные соединения и активированные комплексы, которые в системе экспериментально трудно определить, но их существование предполагается теоретически. Следовательно в системе будет общее количество индивидуальных компонентов $m+z$. Они могут вступать между собой в r элементарных промежуточных реакций так, что реакция (1.23) будет являться линейной комбинацией этих промежуточных стадий. Систему всевозможных последовательных и параллельных промежуточных стадий можно записать в общем виде:

$$\sum_{j=1}^{z+m} \alpha_{ij} A_j = 0 \quad i=\overline{1...n}, \quad (1.24)$$

где n – число реакций.

Система (1.24) отражает многообразие путей осуществления реакции (1.23). Следует отметить, что любая химическая система – это статистическое множество молекул, суммарный результат поведения которых определяется изменением свободной энергии. При этом переход химической системы от начального к конечному состоянию всегда осуществляется по многим маршрутам. Как правило, какой-то из маршрутов является энергетически более выгодным, и именно он будет определять наблюдаемую скорость процесса в целом.

Обычно исследователи не знают, какой из маршрутов предпочтительнее. Поэтому моделирование кинетики анализируемой реакции проводится поэтапно, по отдельным маршрутам. Отыскание любого произвольного маршрута сводится к приведению исходной системы промежуточных стадий (1.24) к линейно-независимому виду, это осуществляется довольно просто при использовании способа Жордана-Гаусса (метода исключения). Одновременно данный способ дает возможность определить коэффициенты линейной комбинации промежуточных стадий, из которых складывается анализируемая реакция. Последовательный маршрут ее протекания состоит из тех промежуточных стадий, коэффициенты линейной комбинации которых отличны от нуля. Общее число промежуточных стадий в маршруте не может превышать r , определяемого по формуле (1.1).

Скорость протекания каждой i -й стадии может быть определена на основе закона действующих масс:

$$r_i = k_i \prod_{j=1}^{m+z} a_j^{\beta_{ij}} - k_i^l \prod_{j=1}^{m+z} a_j^{\gamma_{ij}}, \quad (1.25)$$

где k_i и k_i^l – константы скорости прямой и обратной i -й реакционной стадии;

$\prod_{j=1}^{m+z} a_j^{\beta_{ij}}$ – произведение активностей j -х компонентов, принимающих

участие в данной стадии в качестве исходных реагентов, взятых в степени равной их стехиометрическим коэффициентам в данной реакции;

$\prod_{j=1}^{m+z} a_j^{\gamma_{ij}}$ – то же самое для продуктов рассматриваемой стадии.

Скорость химического процесса в целом будет характеризоваться самой медленной промежуточной стадией. Тогда выдвинув предположение о лимитирующей стадии процесса можно считать, что остальные стадии находятся в состоянии близком к равновесному, и соотношение активностей компонентов в этих стадиях будет определяться константами их равновесия. для каждой предположенной кинетической стадии находим кинетическое

уравнение, в котором активности промежуточных соединений и активированных комплексов заменяем на активности исходных реагентов и продуктов реакции (1.23), используя остальные $(r-1)$ соотношения.

Адекватность найденных кинетических уравнений проверяется по экспериментально полученным зависимостям. Удобнее всего эту проверку выполнять на компьютере. Таким образом, можно определить вид кинетического уравнения процесса, если лимитирующей является одна из стадий рассмотренного маршрута.

Если ни одно из рассчитанных кинетических уравнений не удовлетворяет опытным данным, необходимо принять в качестве лимитирующих две какие-нибудь стадии маршрута. При этом для учета взаимосвязи скоростей этих реакций определяется изменение концентрации промежуточных веществ и активированных комплексов, реагирующих на этих стадиях. При невозможности проведения такого исследования, скорости лимитирующих стадий с достаточной степенью точности можно принять равными.

1.5 Методика составления материального баланса

Основой расчетов химико-технологических процессов являются материальные балансы. К расчетам материального баланса следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью и производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса. Составление материального баланса необходимо как при проектировании нового, так и при анализе работы действующего производства.

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов,

поступающих на переработку $\sum_i G_i$, а правую - масса получаемых

продуктов $\sum_i G_i$ плюс производственные потери $G_{\text{пот}}$:

$$\sum_i G_i = \sum_i G_i + G_{\text{пот}} \quad (1.26)$$

Основой материального баланса являются законы сохранения массы вещества и стехиометрических соотношений.

Материальный баланс составляют по уравнению основной суммарной реакции с учетом побочных реакций согласно закону сохранения массы вещества. Общая масса всех поступающих в аппарат материалов, то есть приход, равен общей массе выходящих материалов, то есть расходу. Материальный баланс составляют на единицу массы основного продукта (кг, т) или единицу времени (ч, сутки).

Теоретический материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери и т.д.

Расчет **полного материального баланса** реактора представляет собой составление балансов по каждому из исходных, целевых, побочных веществ и их суммировании по приходу и расходу. Например, материальный баланс по компоненту A_j может быть описан уравнением:

$$\sum_{k=1}^n w_k g_{j0}^{(k)} + M_j \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} R_i = \sum_{l=1}^m w_l g_j^{(l)} \quad (1.27)$$

где w_k – k -й массовый входящий поток;

n – общее число входящих потоков;

$g_{j0}^{(k)}$ – начальное массовое содержание компонента A_j в k -м потоке;

w_l – l -й массовый выходящий из реактора поток;

m – общее число выходящих потоков;

$g_j^{(l)}$ – массовая доля компонента A_j в l -м выходящем потоке.

При гетерогенных процессах материальные балансы могут составляться для газообразной, жидкой и твердой фаз в отдельности. Однако из-за массообмена, а также возможного химического взаимодействия между фазами соответствующие массовые потоки могут включаться в общее уравнение материального баланса по компонентам (1.27).

2. Составление тепловых балансов процессов и аппаратов

2.1 Понятие о теплоте химической реакции и методы ее расчета

Энтальпия и энтропия химического вещества при заданной температуре рассчитываются по формулам:

$$\Delta H_j^T = \int_{T_0}^T C_{pj} dT, \quad (2.1)$$

где C_{pj} – молярная теплоемкость j -го вещества.

$$\Delta S_j^T = \int_{T_0}^T \frac{C_{pj}}{T} dT. \quad (2.2)$$

Молярную теплоемкость можно определить по следующим возможным формулам:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}, \quad (2.3)$$

$$C_p = a' + b' \cdot T - c' \cdot T^{-2}. \quad (2.4)$$

В справочниках приводятся разные способы функциональной аппроксимации экспериментальных данных по определению теплоемкости. Подставляя выражения (2.3) или (2.4) в уравнения (2.1) и (2.2) и интегрируя

полученные выражения, получаем температурные зависимости энтальпии и энтропии j -го химического вещества:

$$\Delta H_j^T = \Delta H_j^0 + a(T - T_0) + \frac{1}{2}b(T^2 - T_0^2) - c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad (2.5)$$

$$\Delta S_j^T = \Delta S_j^0 + a \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + b(T - T_0) - \frac{1}{3}c\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right). \quad (2.6)$$

или:

$$\Delta H_j^T = \Delta H_j^0 + a'(T - T_0) + \frac{1}{2}b'(T^2 - T_0^2) + c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad (2.7)$$

$$\Delta S_j^T = \Delta S_j^0 + a' \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + b'(T - T_0) + \frac{1}{3}c'\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (2.8)$$

Изменение энтальпии и энтропии i -й химической реакции определяются по формулам:

$$\Delta H_i^T = \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \Delta H_j^T, \quad (2.9)$$

$$\Delta S_i^T = \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \cdot \Delta S_j^T. \quad (2.10)$$

где α_{ij} - стехиометрический коэффициент j -го вещества в i -й реакции.

Изменение энергии Гиббса химической реакции определяется по формуле:

$$\Delta G_i^T = \Delta H_i^T - T \Delta S_i^T. \quad (2.11)$$

С учетом формул (2.9), (2.10) преобразуем формулу (2.11):

$$\Delta G_i^T = \sum_{j=1}^m \left[\alpha_{ij} \left(\Delta H_j^T - T \Delta S_j^T \right) \right]. \quad (2.12)$$

Чтобы определить начальную температуру реакции необходимо приравнять к нулю ΔG_i в формуле, решить уравнение (2.12) относительно температуры, T:

$$\Delta G_i^T = 0. \quad (2.13)$$

$$\sum_{j=1}^m [\alpha_{ij} \Delta H_j^T] + T \cdot \sum_{j=1}^m [\alpha_{ij} \Delta S_j^T] = 0. \quad (2.14)$$

Поскольку учет температурных зависимостей энтальпии и энтропии приводит к необходимости решения нелинейного алгебраического уравнения, то в большинстве случаев используются стандартные энтальпии и энтропии химических реакций, ΔH_j^0 и ΔS_j^0 . А расчет проводится по формуле:

$$T_0 = \frac{\sum_{j=1}^m [\alpha_{ij} \Delta H_j^0]}{\sum_{j=1}^m [\alpha_{ij} \Delta S_j^0]}. \quad (2.15)$$

Константа равновесия реакции рассчитывается по формуле:

$$K_i(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_i^T}{R \cdot T}\right). \quad (2.16)$$

Рассмотрим расчет теплового эффекта для реакции восстановления железа монооксидом углерода при температурах 600 °С, 800 °С и 1000 °С. А так же определим температуру начала реакции.



Рассчитаем для всех веществ, участвующих в реакции, энтальпию и энтропию при температурах 600 °С, 800 °С и 1000 °С по формулам (2.5), (2.6). Результаты расчетов сведем в табл. 2.1. Исходные данные для расчета возьмем из приложения 1.

Таблица 2.1

Термодинамические характеристики веществ

Вещество	Характеристики							
	a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	ΔH ₀	ΔS ₀	T=t+273	ΔH	ΔS
FeO	52,8	6,24	-3,19	-263700	58,79	600	-230620,50	102,98
						800	-218914,30	119,29
						1000	-206937,11	132,26
CO	28,41	4,1	-0,46	-110500	197,40	600	-92122,59	222,07
						800	-85652,55	231,05
						1000	-79015,43	238,19
Fe	27,15	0	0	0	19,25	600	16290	40,63
						800	21720	48,44
						1000	27150	54,50
CO ₂	44,17	9,04	-8,54	-393510	213,60	600	-361667,09	256,84
						800	-350891,57	271,70
						1000	-339811,74	283,52

Используя данные табл. 2.1 рассчитаем энтальпию исследуемой реакции по формуле (2.9).

$$\Delta H_{600} = \Delta H_{\text{Fe}} + \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{FeO}} - \Delta H_{\text{CO}} =$$

$$0 + (-393510) - (-263700) - (-110500) = -19310 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{600} = \Delta H_{\text{Fe}} + \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{FeO}} - \Delta H_{\text{CO}} =$$

$$16290 + (-361667,09) - (-230620,50) - (-92122,59) = -22634,01 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{800} = \Delta H_{\text{Fe}} + \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{FeO}} - \Delta H_{\text{CO}} =$$

$$= 21720 + (-350891,57) - (-218914,30) - 21720 = -24604,72 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{1000} &= \Delta H_{\text{Fe}} + \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{FeO}} - \Delta H_{\text{CO}} = \\ &= 27150 + (-339811,74) - (-206937,11) - (-79015,43) = -26709,21 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

Используя данные табл. 2.1 рассчитаем энтропию исследуемой реакции по формуле (2.10).

$$\begin{aligned}\Delta S_{600} &= \Delta S_{\text{Fe}} + \Delta S_{\text{CO}_2} - \Delta S_{\text{FeO}} - \Delta S_{\text{CO}} = \\ &= 40,63 + 256,84 - 102,98 - 222,07 = -27,58 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} \\ \Delta S_{800} &= \Delta S_{\text{Fe}} + \Delta S_{\text{CO}_2} - \Delta S_{\text{FeO}} - \Delta S_{\text{CO}} = \\ &= 48,44 + 271,70 - 119,29 - 231,05 = -30,20 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} \\ \Delta S_{1000} &= \Delta S_{\text{Fe}} + \Delta S_{\text{CO}_2} - \Delta S_{\text{FeO}} - \Delta S_{\text{CO}} = \\ &= 54,50 + 283,52 - 132,26 - 238,19 = -32,43 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}.\end{aligned}$$

По формуле (2.12) рассчитаем энергии Гиббса этой реакции при различных температурах.

$$\begin{aligned}\Delta G_{600} &= \Delta H_{600} - T\Delta S_{600} = 22634,01 - 873 \cdot (-27,58) = 1447,39 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \\ \Delta G_{800} &= \Delta H_{800} - T\Delta S_{800} = -24604,72 - 1073 \cdot (-30,20) = 7795,60 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \\ \Delta G_{1000} &= \Delta H_{1000} - T\Delta S_{1000} = -26709,21 - 1273 \cdot (-32,43) = 14579,70 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\end{aligned}$$

Рассчитаем константы равновесия реакции при различных температурах по формуле (2.16).

$$\begin{aligned}K_{600} &= \exp\left(\frac{-\Delta G_{600}}{R \cdot 600}\right) = \exp\left(\frac{-1447,39}{8,31 \cdot 873}\right) = 0,82 \\ K_{800} &= \exp\left(\frac{-\Delta G_{800}}{R \cdot 800}\right) = \exp\left(\frac{-7795,60}{8,31 \cdot 1073}\right) = 0,42 \\ K_{1000} &= \exp\left(\frac{-\Delta G_{1000}}{R \cdot 1000}\right) = \exp\left(\frac{-14579,70}{8,31 \cdot 1273}\right) = 0,25.\end{aligned}$$

Определим температуру начала реакции по формуле (2.15)

$$T_0 = \frac{\Delta H_0^{\text{Fe}} + \Delta H_0^{\text{CO}_2} - \Delta H_0^{\text{FeO}} - \Delta H_0^{\text{CO}}}{\Delta S_0^{\text{Fe}} + \Delta S_0^{\text{CO}_2} - \Delta S_0^{\text{FeO}} - \Delta S_0^{\text{CO}}} = \frac{0 + (-393510) - (-263700) - (-110500)}{19,25 + 213,60 - 58,79 - 197,40} = 827,34 \text{ K}$$

Этот расчет приближенный, так как не учитывает температурной зависимости энтальпии и энтропии. Он наиболее часто применяется в практике. Определение температуры начала реакции с учетом температурной зависимости энтальпии и энтропии требует применения численных методов.

2.2 Уточненный расчет скорости тепловыделения

Выделение тепла в результате протекания химических реакций рассчитывается как сумма произведений скоростей реакций на тепловой эффект соответствующей реакции.

$$Q = -V \cdot \sum_i r_i \Delta H_i^T. \quad (2.18)$$

Уравнения кинетики:

$$r_1 = k_1 f_1(\dot{C}), \dots, r_i = k_i f_i(\dot{C}). \quad (2.19)$$

2.3 Теплообмен между рабочей и окружающей средами

Теплопередача (теплообмен) – это процесс обмена энергией между системой и окружающими ее телами; при этом нет изменения внешних параметров состояния системы (P , V , T). Теория теплообмена изучает процессы распространения теплоты в твердых, жидких и газообразных телах.

Теплопередача осуществляется либо путем непосредственного взаимодействия частиц системы с частицами среды при их случайных столкновениях (**теплопроводность**, **конвекция**), либо путем обмена электромагнитным излучением (**радиация**). Например, при столкновении "холодного" и "горячего" газов молекулы нагретого газа передают энергию (при случайных столкновениях) молекулам холодного газа. Вода в море в

дневное время прогревается (получает энергию) за счет излучения, посылаемого Солнцем.

Процесс передачи теплоты теплопроводностью происходит при непосредственном контакте тел или частицами тел с различными температурами и представляет собой молекулярный процесс передачи теплоты. При нагревании тела, кинетическая энергия его молекул возрастает и частицы более нагретой части тела, сталкиваясь с соседними молекулами, сообщают им часть своей кинетической энергии.

Конвекция – это перенос теплоты при перемещении и перемешивании всей массы неравномерно нагретых жидкости или газа. При этом, перенос теплоты зависит от скорости движения жидкости или газа прямо пропорционально. Этот вид передачи теплоты сопровождается всегда теплопроводностью.

Одновременный перенос теплоты конвекцией и теплопроводностью называется **конвективным теплообменом**. В инженерных расчетах часто определяют **конвективный теплообмен** между потоками жидкости или газа и поверхностью твердого тела. Этот процесс конвективного теплообмена называют **конвективной теплоотдачей** или просто **теплоотдачей**.

Процесс передачи теплоты внутренней энергии тела в виде электромагнитных волн называется **излучением (радиацией)**. Этот процесс происходит в три стадии: превращение части внутренней энергии одного из тел в энергию электромагнитных волн, распространение электромагнитных волн в пространстве, поглощение энергии излучения другим телом. Совместный теплообмен излучением и теплопроводностью называют **радиационно-кондуктивным теплообменом**.

Совокупность всех трех видов теплообмена называется **сложным теплообменом**. Процессы теплообмена могут происходить в различных средах: чистых веществах и разных смесях, при изменении и без изменения агрегатного состояния рабочих сред и т.д. В зависимости от этого теплообмен протекает по разному и описывается различными уравнениями.

Процесс переноса теплоты может сопровождаться переносом вещества, **массообменом**. Например, испарение воды в воздух, движение жидкостей или газов в трубопроводах и т.д. В этом случае процесс теплообмена усложняется, так как теплота дополнительно переносится с массой движущегося вещества.

Энергия, полученная или отданная системой в процессе теплопередачи, называется количеством тепла. Количество тепла Q измеряется в Джоулях (Дж) и является величиной скалярной. $Q > 0$ (положительная величина), если система получает тепло; $Q < 0$ (отрицательная величина), если система отдает тепло.

Теплообменниками называют аппараты, предназначенные для передачи тепла от одних веществ к другим. Вещества, участвующие в процессе передачи тепла, называются **теплоносителями**. Теплоносители, имеющие более высокую температуру, чем нагреваемая среда, и отдающие тепло, называют **нагревающими агентами**. Теплоносители с более низкой температурой, чем среда, от которой они воспринимают тепло, - **охлаждающими агентами**. Вещества, получающие тепло от источников и отдающие его через стенку теплообменника нагреваемой среде, называют **промежуточными теплоносителями**.

2.4 Основные уравнения для расчета теплообмена

Количество теплоты, передаваемой от горячего теплоносителя, прямо пропорционально площади теплопередающей поверхности F , действующей средней разности температур Δt , продолжительности процесса τ и коэффициенту теплоотдачи α :

$$Q = \alpha F(t_{\text{ст}} - t_{\text{ж}})\tau = \alpha F \Delta t \tau . \quad (2.20)$$

Коэффициент теплоотдачи α показывает, какое количество теплоты передаётся от горячего теплоносителя к холодному через 1 м^2 поверхности при средней разности температур в 1 градус за 1 с :

$$\alpha = \frac{Q}{F \Delta t \tau}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}} \right], \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \right]. \quad (2.21)$$

Коэффициент теплоотдачи зависит от:

- скорости жидкости ω , её плотности ρ и вязкости μ , т.е. переменных определяющих режим течения жидкости;
- тепловых свойств жидкости (удельной теплоёмкости c_p , теплопроводности λ), а также коэффициента объёмного расширения β ;
- геометрических параметров – формы и определяющих размеров стенки (для труб – их диаметр d и длина L), а также шероховатости ε стенки.

$$\alpha = f(\omega, \rho, \mu, c_p, \lambda, \beta, d, L, \varepsilon). \quad (2.22)$$

Вследствие сложной зависимости коэффициента теплоотдачи от большого числа факторов невозможно получить расчётное уравнение, пригодное для всех случаев теплоотдачи, поэтому для расчётов используют обобщённые (критериальные) уравнения для типовых случаев теплоотдачи.

Для определения коэффициента теплоотдачи α необходимо знать температурный градиент жидкости у стенки, т.е. распределение температур в жидкости. Коэффициент температуропроводности a характеризует тепловую инерционность тела, т.е. сравнивает скорость распространения теплоты (температуры) в различных средах (при прочих равных условиях быстрее нагреется и охладится то тело, которое обладает большим коэффициентом температуропроводности).

Исходной зависимостью для обобщения опытных данных по теплоотдаче является общий закон распределения температур в жидкости, выражаемый дифференциальным уравнением конвективного теплообмена, которое носит название **уравнение Фурье-Кирхгофа**:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + \frac{\partial t}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial t}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial t}{\partial z} \omega_z = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right), \quad (2.23)$$

где $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$, м²/сек.

где λ - теплопроводность,

c – теплоёмкость,

ρ – плотность.

Для твёрдых тел $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 0$.

Следовательно, $\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \nabla^2 t$.

При установившемся процессе теплообмена $\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0$.

Для практического использования уравнения Фурье-Кирхгофа его представляют в виде функции от критерия подобия.

1. Подобие граничных условий (подобие процессов теплопереноса на границе между стенкой и потоком жидкости) характеризуется **критерием Нуссельта**:

$$\frac{\alpha l}{\lambda} = Nu. \quad (2.24)$$

Nu является мерой соотношения толщины пограничного слоя δ и определяющего геометрического размера (для трубы – её диаметр d).

2. Условие подобия в ядре потока выражает **критерий Фурье** (равенство критериев Фурье в сходственных точках тепловых потоков – необходимое условие подобия неуставившихся процессов теплообмена):

$$\frac{\alpha \tau}{l^2} = Fo. \quad (2.25)$$

3. **Критерий Фурье** является аналогом **критерия гомохронности Но** при гидродинамическом подобии (учитывает неуставившийся характер движения в подобных потоках).

$$\frac{\omega \tau}{l} = No. \quad (2.26)$$

4. **Критерий Пекле** является мерой соотношения между теплом, переносимым путём конвекции и путём теплопроводности при конвективном теплообмене:

$$\frac{\omega l}{\alpha} = Pe. \quad (2.27)$$

5. **Критерий Рейнольдса** отражает влияние силы трения на движение жидкости (характеризует отношение инерционных сил к силам трения в подобных потоках):

$$\frac{\omega l \rho}{\mu} = \text{Re} . \quad (2.28)$$

6. **Критерий Фруда** отражает влияние силы тяжести, или собственного веса, на движение жидкости (является мерой отношения силы инерции к силе тяжести в подобных потоках):

$$\frac{\omega^2}{gl} = \text{Fr} . \quad (2.29)$$

Необходимыми условиями подобия процессов переноса тепла является соблюдение **гидродинамического** (характеризуется равенством критериев **Но, Re, Fr** в сходственных точках подобных потоков) и **геометрического подобия** (характеризуется постоянством отношения основных геометрических размеров стенки $L_1, L_2, \dots L_n$ к некоторому характерному размеру $L_0 = d$ – обычно диаметру трубы).

Таким образом, **обобщённое (критериальное) уравнение конвективного теплообмена** выражается функцией вида:

$$f \left(\text{Fo}, \text{Nu}, \text{Pe}, \text{Fr}, \text{Ho}, \text{Re}, \frac{L_1}{L_0}, \frac{L_2}{L_0}, K, \frac{L_n}{L_0} \right) = 0 . \quad (2.30)$$

Для стационарного режима теплообмена применяют следующие уравнения, независимо от процесса.

Нагревание – процесс, при котором при подводе количества тепла **Q** температура вещества (твёрдого тела, жидкости или газа) линейно повышается.

Охлаждение – процесс, при котором при отводе количества тепла **Q** температура вещества линейно понижается.

В обоих случаях температура тела либо повышается, либо понижается на $\Delta t = t_2 - t_1$ градусов.

Количество тепла, необходимое для нагревания вещества массой m , определяется по формуле:

$$Q = cm(t_2 - t_1), \quad (2.31)$$

где t_1 и t_2 - начальная и конечная температуры нагрева;

c - удельная теплоемкость вещества.

Из формулы (2.31) следует

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}. \quad (2.32)$$

Удельная теплоемкость вещества – величина, равная количеству тепла, необходимому для нагревания единицы массы вещества на один градус. Удельная теплоемкость измеряется в $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ (К – градус по шкале Кельвина). Значения C для различных веществ берут из справочных данных (табл. 1.1 Приложение 1).

Плавление - процесс превращения твердого тела в жидкость. Этот процесс для разных веществ происходит при определенной температуре плавления (см. табл. 1.1 Приложение 1). Пока твердое тело не расплавится температура плавления $t_{\text{пл}}$ остается постоянной.

Обратный процесс, при котором жидкость переходит в твердую фазу, называется **кристаллизацией**. Количество тепла Q , которое нужно для плавления вещества массой m , можно рассчитать как

$$Q = Lm, \quad (2.33)$$

где L - удельная теплота плавления. Удельная теплота плавления равна количеству тепла, необходимому для расплавления единицы массы вещества. Измеряется величина L в Джоулях на килограмм $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$. Значения удельной теплоемкости для некоторых веществ даны в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Удельная теплота, теплоемкость и температура плавления основных участников теплообмена

Вещество	Удельная теплоемкость C , кДж/кгК	Удельная теплота плавления L , кДж/кг	Температура плавления $T_{пл}$, °С
Вода	4,19		
Алюминий	0,88	380	659
Свинец	0,13	23	327
Сталь	0,50	84	1500
Медь	0,38	176	1100
Железо	0,46	272	1530

Парообразование (кипение) – процесс превращения жидкости в пар. Этот процесс для разных жидкостей происходит при конкретной температуре кипения (см. табл. 2.2). Пока жидкость кипит, температура кипения $t_{кип}$ остается неизменной.

Обратный процесс, при котором пар переходит в жидкость, называют **конденсацией**.

Количество тепла, необходимое для превращения жидкости массой m в пар вычисляется по формуле:

$$Q = rm, \quad (2.34)$$

где r - удельная теплота парообразования:

$$r = \frac{Q}{m}. \quad (2.35)$$

Удельная теплота парообразования равна количеству тепла, которое нужно для превращения единицы массы жидкости в пар. Величина r

измеряется в джоулях на килограмм $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$. Значения удельной теплоты парообразования некоторых жидкостей приведены в табл. 2.2.

Количество тепла, выделяющееся при сгорании топлива массой m рассчитывается по формуле:

$$Q = qm, \quad (2.36)$$

где q – удельная теплота сгорания топлива.

$$q = \frac{Q}{m}. \quad (2.37)$$

Удельная теплота сгорания топлива q численно равна количеству тепла, выделенному при сгорании единицы массы топлива. Величина q измеряется в Джоулях на килограмм $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$. Значения q для некоторых видов топлива представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Теплофизические характеристики некоторых веществ

Вещество	Температура кипения $T_{\text{кип}}$, °C	Удельная теплота парообразования r , МДж/кг	Удельная теплота сгорания топлива q , МДж/кг
Вода	100	2,26	
Спирт	78	0,86	29
Ртуть	357	0,29	
Керосин		0,21	46
Бензин			46
Каменный уголь			29
Дерево			10

КПД нагревательных приборов определяется выражением

$$\eta = \frac{Q_{\text{пол.}}}{Q_{\text{затр.}}} \quad (2.38)$$

где $Q_{\text{пол}}$ – полезное тепло, идущее на нагревание тел, их плавление и парообразование;

$Q_{\text{затр}}$ – тепло, выделяющееся при сгорании топлива.

Если нагревательный прибор включается в электрическую сеть, то под $Q_{\text{затр}}$ понимают работу электрического тока.

2.5 Методика составления теплового баланса

Если между двумя или несколькими телами, входящими в изолированную систему, происходит теплообмен, то количество тепла, отданного всеми остывающими телами, равно количеству тепла, полученного всеми нагревающимися телами. Это положение называют уравнением теплового баланса.

При составлении уравнений теплового баланса необходимо выделить тела, участвующие в тепловом обмене, определить процессы, в которых участвует каждое тело. Затем записать уравнение теплового баланса (для конкретных тел и заданных для них процессов).

Рассмотрим следующий пример. В сосуде, изолированном в тепловом отношении от окружающей среды, смешали m_1 кг горячей воды при температуре t_1 °С с m_2 кг холодной воды при температуре t_2 °С. Найти окончательную температуру смеси θ (θ – буква греческого алфавита, читается: тэта).

Количество тепла, отданное остывающим телом (горячей водой):

$$Q_1 = cm_1(t_1 - \theta). \quad (2.39)$$

Количество тепла, полученного нагревающимся телом (холодной водой):

$$Q_2 = cm_2(\theta - t_2). \quad (2.40)$$

Уравнение теплового баланса

$$Q_1 = Q_2 \text{ или } cm_1(t_1 - \theta) = cm_2(\theta - t_2),$$

$$\text{откуда } \theta = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}.$$

Для проточных химических реакторов расчет выполняется по следующим уравнениям.

Количество теплоты (Дж/с), которое отдаёт горячий теплоноситель, вычисляется по формулам:

$$Q_1 = G_1 c_1 (t_{1н} - t_{1к}). \quad (2.41)$$

Аналогично находят количество теплоты (Дж/с), которое получит холодный теплоноситель,

$$Q_2 = G_2 c_2 (t_{2к} - t_{2н}), \quad (2.42)$$

где G – массовый расход горячего (холодного) теплоносителя, кг/с;

c – удельная теплоёмкость теплоносителя, Дж/(кгК);

$t_{2н}$ – начальная температура;

$t_{2к}$ – конечная температура теплоносителя.

Из-за потерь теплоты в окружающую среду через наружные стенки аппарата холодный теплоноситель получит не всю теплоту, отданную горячим теплоносителем, т.е.

$$Q_1 = Q_2 + Q_{\text{пот}}. \quad (2.43)$$

Уравнение теплового баланса:

$$G_1 c_1 (t_{1н} - t_{1к}) = G_2 c_2 (t_{2к} - t_{2н}) + Q_{\text{пот}}. \quad (2.44)$$

Уравнение (2.44) справедливо, если теплоносители не изменяют агрегатного состояния.

Если в качестве горячего теплоносителя используют насыщенный водяной пар, то количество теплоты, выделяющейся при конденсации пара,

$$Q = Dr, \quad (2.45)$$

где D – массовый расход пара, кг/с,

r – скрытая теплота парообразования, Дж/кг, тогда

$$Dr = G_2 c_2 (t_{2к} - t_{2н}) + Q_{\text{пот}}. \quad (2.46)$$

Если в аппарате охлаждается образовавшийся конденсат, необходимо учесть теплоту, выделяемую конденсатом:

$$Dr + Dc_{\text{кон}}(t_{2н} - t_{2\text{кон}}) = G_2 c_2 (t_{2к} - t_{2н}) + Q_{\text{пот}}, \quad (2.47)$$

где $c_{\text{кон}}$ – удельная теплоёмкость конденсата, Дж/(кгК);

$t_{2н}$ – температура греющего пара, равная температуре конденсации, °С;

$t_{2\text{кон}}$ – температура конденсата, покидающего аппарат, °С.

В современных тепловых аппаратах тепловые потери благодаря тепловой изоляции не превышают 3...5 % количества теплоты, выделяемой горячим теплоносителем, и в приближённых расчётах могут не учитываться.

Примеры решения задач

Пример 1. Сколько железа, взятого при 20 °С, можно расплавить в печи с КПД 50 %, сжигая две тонны каменного угля?

Дано:

$$m_1 = 2 \text{ т} = 2 \cdot 10^3 \text{ кг}; q = 29 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}; t_1 = 20^\circ\text{С}; t_2 = 1530^\circ\text{С}; \eta = 50 \%;$$

$$c = 460 \text{ Дж/кгК}; \lambda = 272 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$$

Найти:

m - ?

Решение:

$$\eta = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_{\text{затр}}},$$

где $Q_{\text{пол}}$ - полезное тепло идет на нагревание железа и его плавление;

$$Q_{\text{пол}} = cm(t_2 - t_1) + \lambda m.$$

Количество тепла, выделившееся при сгорании топлива, равно

$$Q_{\text{затр}} = qm_1.$$

Окончательно имеем:

$$\eta = \frac{cm(t_2 - t_1) + \lambda m}{qm_1} = \frac{m(c(t_2 - t_1) + \lambda)}{qm_1}$$

$$\text{Откуда } m = \frac{\eta q m_1}{c(t_2 - t_1) + \lambda};$$

$$m = 4 \cdot 10^3 \text{ кг.}$$

Пример 2. На сколько градусов повысится температура 10 кг воды, взятой при 12 °С, если в нее влить 5 кг расплавленного свинца при температуре плавления?

Дано:

$$m_1 = 10 \text{ кг; } c_1 = 4190 \text{ Дж/кгК; } t_1 = 12 \text{ °С; } m_2 = 5 \text{ кг; } \lambda = 2,310^4 \text{ Дж/кг;}$$

$$c_2 = 130 \text{ Дж/кгК; } t_{\text{пл}} = 327 \text{ °С.}$$

Найти: t - ?

Решение:

Построим схему происходящих тепловых процессов.

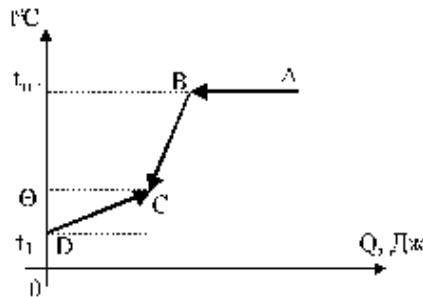


Рис. 2.1

Когда свинец в расплавленном состоянии вливают в холодную воду, то он сначала будет затвердевать (участок АВ). При этом выделится количество тепла $Q_1 = \lambda m_2$, где λ - удельная теплота плавления свинца. Затем свинец будет остывать до общей температуры θ ; при этом выделится количество тепла $Q_2 = c_2 m_2 (t_{\text{пл}} - \theta)$ (участок ВС).

Холодная вода будет нагреваться от t_1 до θ и получит количество тепла $Q_3 = c_1 m_1 (\theta - t_1)$ (участок DC).

Запишем уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 \text{ или } \lambda m_2 + c_2 m_2 (t_{\text{пл}} - \theta) = c_1 m_1 (\theta - t_1).$$

Откуда найдем θ .

$$\theta = \frac{\lambda m_2 + c_2 m_2 t_{\text{пл}} + c_1 m_1 t_1}{c_2 m_2 + c_1 m_1};$$

$$\Delta t = \theta - t_1 \text{ или } \Delta t = \frac{\lambda m_2 + c_2 m_2 t_{\text{пл}} + c_1 m_1 t_1}{c_2 m_2 + c_1 m_1} - t_1.$$

Подставим числовые значения: $\Delta t = 7,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

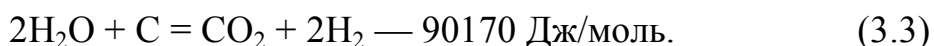
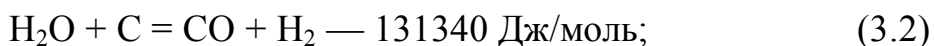
3 Пример расчета типового химико-металлургического процесса доменной плавки с получением литейного чугуна

3.1 Основные теоретические сведения

3.1.1 Нагрев шихты, удаление влаги и разложение карбонатов

Шихта, загружаемая в доменную печь, содержит гигроскопическую влагу (например, в коксе 1 - 5 %), а также гидратную влагу и карбонаты. Для удаления гигроскопической влаги достаточно тепла отходящих газов, так как температура в зоне колошника выше температуры испарения влаги.

Наличие гидратной влаги в железных рудах связано с наличием следующих соединений $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бурый железняк) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит). Эти соединения разлагаются при 400 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ и выделяющийся водяной пар взаимодействует с оксидом углерода или углеродом по следующим реакциям:



Суммарный тепловой эффект указанных реакций будет определяться кинетическими особенностями их протекания, что не имеет особого значения, так как количество выделяемого и поглощаемого тепла на колошнике невелико и мало сказывается на температуре отходящих газов.

Если в шихте находятся карбонаты CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 и MnCO_3 , то они будут разлагаться по эндотермической реакции общего вида:



С термодинамической точки зрения разложение карбонатов начинается тогда, когда упругость диссоциации карбоната соответствующего металла превысит фактическое парциальное давление CO_2 в печи, а интенсивное разложение наступает при так называемой температуре «химического кипения» ($T_{\text{х-к}}$), когда упругость диссоциации становится равной общему давлению газов.

Широкое применение офлюсованного агломерата позволяет исключить подачу карбонатов в доменную печь. Офлюсованный агломерат лучше восстанавливается по сравнению с обычным агломератом, и при его применении также заметно улучшается процесс шлакообразования. В итоге, применение офлюсованного агломерата заметно снижает расхода кокса на выплавку чугуна. Предварительное разложение 1 кг известняка доменной шихты позволяет экономить в доменной печи до 0,35 - 0,4 кг кокса. К тому же при агломерации применяется низкосортное топливо (коксик и антрацитовый штыб), а не дорогостоящий дефицитный металлургический кокс.

3.1.2 Восстановление оксидов железа

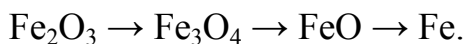
Как было установлено академиком А. А. Байковым, высший оксид железа Fe_2O_3 при восстановлении превращается в железо последовательно через ряд промежуточных оксидов. Из теории металлургических процессов известно, что оксид железа (II) неустойчив при температуре ниже 570°C и превращается в Fe и Fe_3O_4 по реакции:



При этом реакции протекают по следующей схеме:
при температуре ниже 570°C :



при температуре выше 570°C :



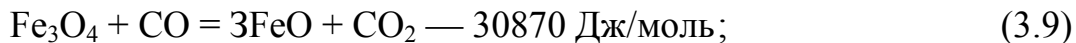
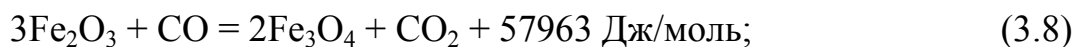
Это, конечно, не точная схема, так как фактически она не учитывает образование твердых растворов Fe_3O_4 в FeO (вюстит) и Fe_2O_3 в Fe_3O_4 .

Восстановителями оксидов железа в доменной печи являются углерод, оксид углерода (II) и водород. Восстановление углеродом обычно называют прямым восстановлением, а восстановление газами – косвенным. Однако непосредственное взаимодействие углерода с твердыми оксидами в шихте мало вероятно из-за незначительной площади контакта между кусковыми материалами. Фактически процесс восстановления протекает с участием газовой фазы и состоит из двух стадий: восстановление оксидом углерода и реакции взаимодействия диоксида CO_2 с углеродом:

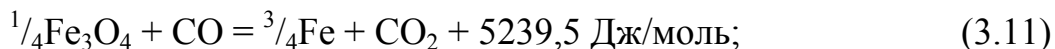
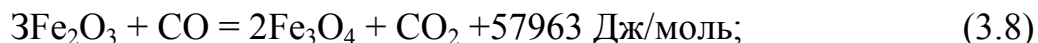


Восстановление оксидов железа оксидом углерода протекает по следующим реакциям:

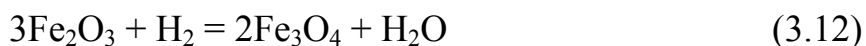
при температуре выше 570°C :



при температуре ниже 570°C



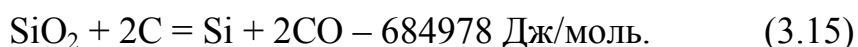
Реакции восстановления оксидов железа водородом аналогичны рассмотренным выше реакциям (3.8) – (3.11). При этом только реакция



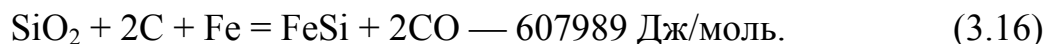
является экзотермической, а остальные три реакции эндотермические.

3.1.3 Восстановление кремния и выплавка кремнистых чугунов

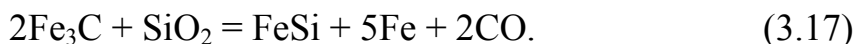
Кремний присутствует в рудах главным образом в виде кремнезема, а в агломерате – в виде силикатов. Термодинамическое сродство кремния к кислороду очень велико, поэтому он может восстанавливаться в печи только при прямом взаимодействии с углеродом:



Согласно термодинамическому анализу и экспериментальным данным протекание этой реакции в направлении слева направо возможно только при высокой температуре- выше 1500 °С. Вместе с тем установлено, что в доменной печи кремний восстанавливается при более низкой температуре, что связано с образованием силицидов FeSi, Fe₃Si, FeSi₂. Таким образом реакцию восстановления кремния можно представить в следующем виде:



Эта реакция, как показали опыты, протекает при 1050 - 1150 °С. Однако в условиях доменной печи она не получает широкого развития, так как для ее протекания необходимо, чтобы железо и кремнезем не переходили в жидкие фазы - чугун и шлак. Вероятно, при высоких температурах кремний восстанавливается углеродом карбида железа из жидкого шлака по реакции:



Для разных чугунов требования по содержанию кремния неодинаковы. Например, в передельных чугунах содержание кремния должно быть пониженным. В литейном чугуне разных марок содержится 1,75 - 3,75 % Si. Соответственно, при выплавке передельных чугунов восстанавливается

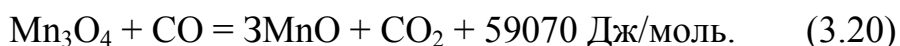
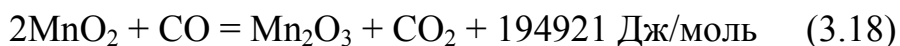
кремния только 2 - 8 %, а при выплавке литейных не менее 10 - 25 % в зависимости от теплового состояния горна, остальной кремний в виде SiO_2 остается со шлаком.

Таким образом, для повышения степени восстановления кремния с целью получения литейного чугуна, необходимо повышать расход кокса. На каждый процент кремния в чугуне расход кокса повышается на 5 - 15 %. При выплавке литейного чугуна применение дутья, обогащенного кислородом до 30 %, позволяет повысить производительность печи примерно на 40 % и снизить расход кокса на 15 - 20 %.

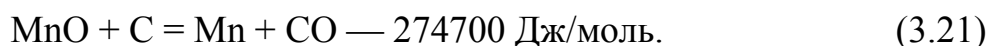
3.1.4 Восстановление марганца и выплавка марганцовистых чугунов

Марганец в железных рудах может присутствовать в виде MnO_2 , MnO и Mn_3O_4 , а в агломерате - в виде силикатов марганца $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и $(\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2$.

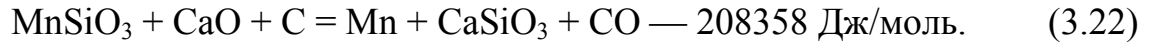
Высшие оксиды марганца легко разлагаются и восстанавливаются до монооксида марганца MnO газами при умеренных температурах (200 - 500 °C), например оксидом углерода по следующим реакциям:



При восстановлении MnO_2 до MnO , протекающем по приведенным выше реакциям, выделяется большое количество тепла - около 2870 кДж на 1 кг марганца. Дальнейшее восстановление монооксида до марганца требует уже значительного расхода тепла, что следует из приведенной ниже реакции этого процесса:



Поскольку монооксид марганца восстанавливается только при высоких температурах, значительная часть его переходит в силикаты. Восстановление марганца из силикатов облегчается при добавлении оксида кальция:



Таким образом, процесс восстановления марганца из MnO связан с большими затратами тепла. При этом не весь марганец переходит в чугун, часть его остается в виде сложных силикатов в шлаке. Степень восстановления марганца при выплавке литейных чугунов составляет 55 - 65 %. В литейных чугунах содержание марганца не очень высоко – 0,5 - 0,9 % .

Следует отметить, что снижение содержания марганца в чугуне позволяет уменьшить расход кокса на 3 - 5 %, повысить производительность печей на 4 - 7 % и снизить себестоимость чугуна примерно на 10 %. Однако, в ряде случаев необходимо получать чугуны специальных марок с повышенным содержанием марганца.

3.1.5 Восстановление других элементов

Условия возможности восстановления остальных элементов, входящих в состав доменной шихты, зависят от термодинамических характеристик их оксидов. Химические элементы в составе доменной шихты по возрастанию сродства к кислороду располагаются в следующем порядке: Cu, As, Ni, Fe, P, Zn, Mn, V, Cr, Si, Ti, Al, Mg, Ca, соответственно, степень восстановления этих элементов в доменной печи соответствует расположению их в приведенном ряду.

Легко и почти целиком восстанавливаются и переходят в чугун такие элементы, как медь, мышьяк, фосфор. Полностью восстанавливается также цинк, но он вследствие низкой температуры возгоняется, переходит в газы и отлагается в верхней части кладки шахты, вызывая ее разрушение.

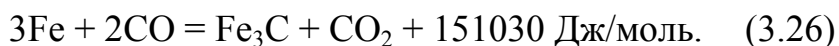
Ванадий и хром восстанавливаются аналогично марганцу - соответственно на 70 - 80 и на 80 - 90 %, а титан - аналогично кремнию, хотя его степень восстановления ниже, чем кремния. Оксиды алюминия, магния и кальция в доменной печи не восстанавливаются.

3.1.6 Науглероживание железа и образование чугуна

Железо, восстановленное в доменной печи, растворяет углерод и другие элементы, образуя чугун. Процесс насыщения углеродом начинается еще при нахождении железа в твердом состоянии, о чем можно судить по анализу проб, извлекаемых из средней и верхней частей шахты, в которых содержится до 1,0 - 1,2 % С. В этом процессе большую роль играет свежевосстановленное железо, которое служит как бы катализатором для разложения монооксида углерода на сажистый углерод и диоксид углерода по реакции:



Эта реакция протекает на поверхности металлического железа. Обладая повышенной химической активностью, сажистый углерод взаимодействует с атомами железа, образуя карбиды железа. Таким образом, процесс науглероживания железа протекает по следующим реакциям:



Этот процесс протекает с заметной скоростью уже при температуре 450 - 600 °С. По мере науглероживания железа температура его плавления понижается. Если чистое железо плавится при 1539 °С, то сплав железа с углеродом, содержащий 4,3 % С, плавится при 1135 °С. Таким образом, углерод понижает температуру плавления железа и примерно при температуре 1250 °С происходит оплавление частиц железа и образование капель чугуна.

Более интенсивное науглероживание железа происходит после перехода металла в жидкое состояние. Капли металла контактируют с раскаленным коксом и науглероживаются по реакции:



В чугун в небольших количествах переходят на разных горизонтах печи другие восстановленные элементы (кремний, марганец, фосфор и в некоторых случаях ванадий, мышьяк, хром, никель, медь), а также сера.

Окончательное содержание углерода в чугуне очень трудно регулировать, и основное влияние на его содержание оказывает температура и состав чугуна. Марганец и хром, как карбидообразующие элементы, способствуют повышению растворимости углерода в чугуне. Кремний, фосфор и сера образуют с железом силициды, фосфиды и сульфиды, которые, являясь более прочными соединениями, чем карбид железа, могут разрушать его. Вследствие использования высокого нагрева дутья, улучшения подготовки шихты и повышения давления газов в печи температура чугуна повышается с 1420 – 1460 до 1480 – 1520 °С и соответственно этому возрастает и содержание углерода в чугуне. Определить примерное содержание углерода в чугуне (%) можно по следующей формуле:

$$\text{C} = 4,8 + 0,03 \text{ Mn} - 0,27\text{Si} - 0,32\text{P} - 0,032\text{S}. \quad (3.28)$$

В соответствии с этой формулой содержание углерода в литейном чугуне составляет около 4 %, а в передельном - около 4,5 %, что отвечает фактическому содержанию углерода в чугунах, выплавляемых в настоящее время.

3.2. Расчет шихты

3.2.1 Исходные данные

В металлургической литературе приводится несколько методов расчета доменной шихты. Необходимость точного расчетного соотношения между задаваемыми материалами обеспечивает получение чугуна и шлака заданного состава. Наиболее сложной является задача определения расхода кокса, который можно принять на основании опытных данных. Целесообразнее рассчитывать расход кокса с учетом уравнений протекающих реакций, приведенных в п.3.1. Ниже в качестве примера приводится один из возможных упрощенных вариантов расчета состава шихты и материального баланса плавки.

3.2.1.1 Состав сырых материалов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Состав сырых материалов, %

Материал	Окатыши	Концентрат	Марганцевая руда	Доломитизированный известняк	Кокс
Fe	58,10	62,50	1,50	-	1,71
Mn	0,05	0,12	35,93	-	-
P	0,08	0,11	0,17	-	-
S	0,04	0,04	0,03	-	1,65
SiO ₂	9,80	8,36	22,00	1,51	3,81
Al ₂ O ₃	1,30	1,67	5,84	0,82	2,32
CaO	5,10	1,12	2,78	47,54	0,41
MgO	0,90	0,51	1,87	6,12	0,12
C _{нел.} (кокса)	-	-	-	-	87,30
H ₂ O _{гигр} (сверх 100%)	-	3,50	18,00	3,00	2,50

3.2.1.2 Расход окатышей $P_{ок} = 0,5$ кг/кг чугуна = 500 кг/т чугуна.

3.2.1.3 Содержание золы в коксе $A_k = 9,5$ %.

3.2.1.4 Содержание мелочи в железосодержащей части шихты $B_m = 8$ %.

3.2.1.5 Расход природного газа $P_r = 150$ м³/т чугуна.

3.2.1.6 Температура дутья $t_d = 1100$ °C.

3.2.1.7 Состав чугуна: 4,45 % C; 0,60 % Si; 0,70 % Mn; 0,03 % S.

3.2.1.8 Степень восстановления $\eta_{Fe} = 0,998$; $\eta_{Mn} = 0,60$; $\eta_p = 1,0$.

3.2.2 Расчет

3.2.2.1 Определение расхода кокса: (принять, что содержание железа в концентрате для получения окатышей такое же, как и в концентрате для производства агломерата, т.е. равно 62,5 %):

$$K = 1150 + 50 \cdot ([Si] + S_K) + 5A_K + 2,5B_M - 10Fe_{кон} - 0,1t_D - 1000 \cdot [S] - 0,8P_{\Gamma} =$$

$$= 1150 + 50 \cdot 2,25 + 5 \cdot 9,5 + 2,5 \cdot 8 - 10 \cdot 62,5 - 0,1 \cdot 1100 - 1000 \cdot 0,03 - 0,8 \cdot 150 =$$

$$= 445,0 \text{ кг/т чугуна,}$$

где $[Si]$ – содержание кремния в чугуне;

S_K – содержание серы в коксе;

A_K – содержание золы в коксе;

B_M – содержание мелочи в железосодержащей части шихты;

$Fe_{кон}$ – содержание железа в концентрате

t_D – температура дутья;

$[S]$ – содержание серы в чугуне;

P_{Γ} – расход природного газа.

3.2.2.2 Определение выхода чугуна, кг/кг материала, из концентрата:

$$e_p = \frac{\eta_{Fe} Fe_{кон} + \eta_{Mn} \%Mn + \eta_P \%P}{100 - [C] - [Si] - [S]} = \frac{0,998 \cdot 62,5 + 0,60 \cdot 0,12 + 0,11}{100 - 4,45 - 0,6 - 0,03} =$$

$$= \frac{62,58}{94,92} = 0,659$$

- из окатышей:

$$e_{ок} = \frac{0,998 \cdot 58,10 + 0,6 \cdot 0,05 + 0,08}{94,92} = 0,620;$$

- из кокса:

$$e_{\kappa} = \frac{0,998 \cdot 1,71}{94,92} = 0,018.$$

3.2.2.3 Количество чугуна, получаемое из окатышей и кокса:

$$e = P_{ок} e_{\kappa} + K e_{ок} = 0,5 \cdot 0,62 + 0,445 \cdot 0,018 = 0,318 \text{ кг/кг чугуна, или 318}$$

кг/т чугуна.

3.2.2.4 Расход концентрата:

$$P_k = \frac{1-e}{e_p} = \frac{1-0,318}{0,659} = 1,035 \text{ кг/кг чугуна, или } 1035 \text{ кг/т чугуна.}$$

3.2.2.5. Количество марганца, которое необходимо внести шихтой для получения заданного содержания марганца в чугуне:

$$\frac{[Mn]}{\eta_{Mn}} = \frac{0,7}{0,6} = 1,16 \text{ кг/100кг чугуна.}$$

Окатыши и концентрат вносят марганец в количестве $0,5 \cdot 0,05 + 1,035 \cdot 0,12 = 0,149$ кг/100кг чугуна.

Марганцевая руда должна внести марганца $1,16 - 0,149 = 1,011$ кг/100 кг чугуна и расход ее составит: $\frac{1,011}{0,3593} = 2,8$ кг/100 кг чугуна, или 28,0 кг/т чугуна.

3.2.2.6. Выход чугуна из марганцевой руды:

$$e_{Mn} = \frac{0,998 \cdot 1,5 + 0,6 \cdot 35,93 + 0,17}{94,92} = 0,248 \text{ кг/кг руды.}$$

Количество чугуна из окатышей, кокса и марганцевой руды будет: $0,318 + 0,028 \cdot 0,248 = 0,325$ кг/кг чугуна и тогда уточненный расход железорудного концентрата составит:

$$P_k = \frac{1-0,325}{0,659} = 1,024 \text{ кг/кг чугуна, или } 1024 \text{ кг/т чугуна.}$$

3.2.2.7 Количество SiO₂, CaO и MgO, вносимых железосодержащими материалами и коксом (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Количество компонентов шихты, кг/ 100 кг чугуна

Материал	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Окатыши	$0,5 \cdot 9,8 = 4,9$	$0,5 \cdot 5,1 = 2,55$	$0,5 \cdot 0,9 = 0,45$	$0,5 \cdot 1,3 = 0,65$
Концентрат	$1,024 \cdot 8,36 = 8,56$	$1,024 \cdot 1,12 = 1,15$	$1,024 \cdot 0,51 = 0,52$	$1,024 \cdot 1,67 = 1,71$
Марганцевая руда	$0,028 \cdot 22,0 = 0,62$	$0,028 \cdot 2,78 = 0,08$	$0,028 \cdot 1,87 = 0,05$	$0,028 \cdot 5,84 = 0,16$

Кокс	$0,445 \cdot 3,81 = 1,7$	$0,445 \cdot 0,41 = 0,18$	$0,445 \cdot 0,12 = 0,05$	$0,445 \cdot 2,32 = 1,03$
Итого	15,78	3,96	1,07	3,55

3.2.2.8 Для получения 0,6 % Si в чугуна необходимо израсходовать кремнезема $0,6 \cdot (60 : 28) = 1,28$ кг/100 кг чугуна.

В шлак должно перейти кремнезема: $15,78 - 1,28 = 14,5$ кг/100 кг чугуна.

3.2.2.9 Считая, что печь работает на сернистом коксе, примем основность шлака $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1,31$ и определим количество кремнезема, подлежащего ошлакованию известняком:

$$14,5 - \frac{4,96 + 1,07}{1,31} = 10,66 \text{ кг/100 кг чугуна.}$$

Для ошлакования этого количества SiO_2 необходимо извести $10,66 \cdot 1,31 = 13,96$ кг/100 кг чугуна.

3.2.2.10 Количество свободных оснований в известняке:

$47,54 + 6,12 - 1,31 \cdot 1,51 = 51,68$ %, тогда расход флюса будет:

$$\frac{13,96 \cdot 100}{51,68} = 27,0 \text{ кг/100 кг чугуна, или } 270,0 \text{ кг/т чугуна.}$$

3.2.2.11 Расход известняка и марганцевой руды на 100 кг концентрата:

$$27,0 : 1,024 = 26,4 \text{ кг;}$$

$$2,8 : 1,024 = 2,7 \text{ кг.}$$

3.2.2.12 С учетом представлений об изменении содержания FeO и Fe_3O_4 при производстве окатышей примем, что при агломерации содержание кислорода увеличивается на 0,5 % (абс.) и определим примерный состав агломерата, который должен быть получен из концентрата, доломитизированного известняка и марганцевой руды (табл. 3.3). (Золой коксика, идущего для агломерации, пренебречь.)

Таблица 3.3

Состав агломерата, %

Материал	Концентрат, %	Изменения от добавки известняка, марганцевой руды и спекания	Состав агломерата, %
Fe	62,50	$62,5 + 0,027 \cdot 1,5 = 62,54$	53,4
Mn	0,12	$0,12 + 0,027 \cdot 35,93 = 1,09$	0,93
P	0,11	$0,11 + 0,027 \cdot 0,17 = 0,11$	0,09
S	0,04	$0,04 + 0,027 \cdot 0,03 = 0,04$	0,03
SiO ₂	8,36	$8,36 + 0,264 \cdot 1,51 + 0,027 \cdot 22,0 = 9,4$	8,02
Al ₂ O ₃	1,67	$1,67 + 0,264 \cdot 0,82 + 0,027 \cdot 5,84 = 2,04$	1,74
CaO	1,12	$1,12 + 0,264 \cdot 47,54 + 0,027 \cdot 2,78 = 13,75$	11,73*
MgO	0,51	$0,51 + 0,264 \cdot 6,12 + 0,027 \cdot 1,87 = 2,18$	1,86
Всего	74,43	91,15	-
Кислород и др.	25,57	26,03	22,21
Итого	100,0	117,18	100,0

* Исходя из условий обеспечения высокой прочности агломерата, необходимо иметь основность его (CaO + MgO)/SiO₂ в пределах 0,9 - 1,1 или 2,3 - 3,0. В полученном агломерате она равна $(11,73 + 1,86) : 8,02 = 1,69$, что не является оптимальным и поэтому не исключается целесообразность ввода части известняка при производстве окатышей или непосредственно в доменную печь.

3.2.2.13 Расход офлюсованного агломерата:

$1,024 \cdot (62,5 : 53,4) = 1,12$ кг/кг чугуна, или 1200 кг/т чугуна.

3.2.2.14 Количество SiO₂,, Al₂O₃,, CaO и MgO, переходящих в шлак (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Количество оксидов, переходящих в шлак

Материал	Расход кг/кг чугуна	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		MgO	
		%	кг	%	кг	%	кг	%	кг
Окатыши	0,5	9,8	4,9	1,3	0,65	5,1	2,55	0,9	0,45
Офлюсованный агломерат	1,2	8,02	9,4	1,74	2,04	11,73	13,75	1,86	2,18
Кокс	0,445	3,81	1,7	2,32	1,03	0,41	0,18	0,12	0,05
Всего	-	-	16,0	-	3,72	-	16,48	-	2,68
Переходит в чугун	-	-	1,28	-	-	-	-	-	-
Остается в шлаке, кг/100 кг чугуна			14,72	-	3,72	-	16,48	-	2,68

3.2.2.15 В шлак переходит:

- оксида марганца (при $\eta_{\text{Mn}} = 60 \%$ в шлак переходит 40 % Mn):

$$0,4 \cdot (1,2 \cdot 0,93 + 0,5 \cdot 0,05) (71 : 55) = 0,59 \text{ кг/100 кг чугуна};$$

- серы (при условии, что в шлак переходит 85 % серы, содержащейся в шихте): $0,85 \cdot (0,445 \cdot 1,65 + 0,5 \cdot 0,04 + 1,2 \cdot 0,04) = 0,68 \text{ кг/100 кг чугуна};$

- оксида железа (при $\eta_{\text{Fe}} = 0,998$ в шлак переходит 0,2 %):

$$0,002 \cdot (1,2 \cdot 53,4 + 0,5 \cdot 58,10 + 0,445 \cdot 1,71) \cdot (72 : 56) = 0,24 \text{ кг/100 кг чугуна.}$$

3.2.2.16 Состав шлака (табл. 3.5).

Основность шлака:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = \frac{42,1 + 6,9}{37,6} = 1,3$$

Таблица 3.5

Состав шлака

Компоненты шлака	Количество	
	кг/т чугуна	%
SiO ₂	147,2	37,6
Al ₂ O ₃	37,2	9,5
CaO	164,8	42,1
MgO	26,8	6,9
MnO	5,9	1,5
FeO	2,4	0,6
S	6,8	1,7
Итого	391,1	100,0

С известным допущением примем сумму CaO + MgO за CaO и пересчитаем состав шлака на три компонента:

CaO = CaO + MgO	49	51
SiO ₂	37,6	39,1
Al ₂ O ₃	<u>9,5</u>	<u>9,9</u>
	96,1	100,0

По диаграмме, приведенной на рис. 3.1, определим температуру, при которой шлак полученного состава имеет наилучшую текучесть. Принятая температура равна 1450 °С, что допустимо при наличии около 7 % MgO в шлаке. Температура будет значительно ниже при уменьшении основности шлака, но из-за высокого содержания серы в коксе это не может быть рекомендовано.

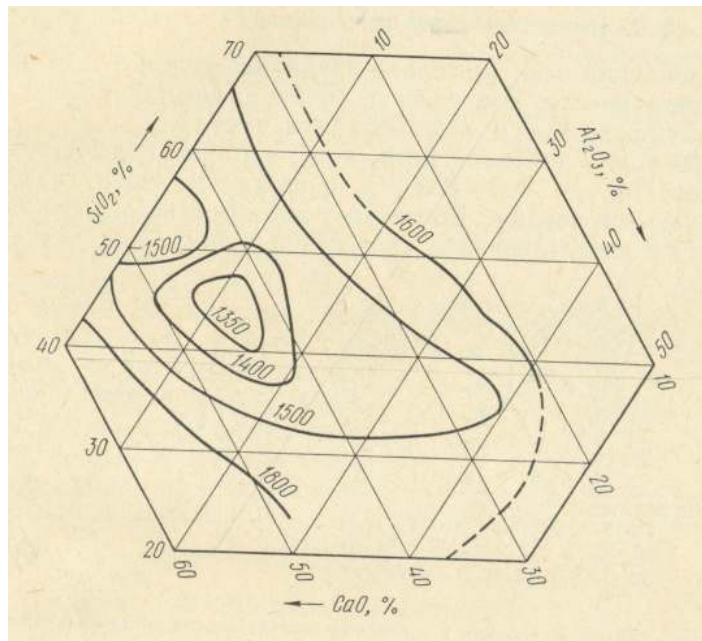
Для определения ожидаемого содержания серы в чугунае рассчитаем отношение:

$$x = \frac{RO}{SiO_2} = \frac{CaO + MgO + MnO}{SiO_2} = \frac{49 + 1,5}{37,6} = 1,34$$

Коэффициент распределения серы между шлаком и чугуном при температуре 1450 °С определяем формуле:

$$L_S^{450} = 98x^2 - 160x + 72 - [0,6Al_2O_3 - 0,012(Al_2O_3)^2 - 4,032]x^4$$

или $L_S^{450} = 34,0$.



**Рис. 3.1 – Диаграмма температур хорошей текучести
трехкомпонентных доменных шлаков**

Так как в шлак переходит 85 % серы $\Sigma S_{\text{ост}} = 0,68$ кг/100 кг чугуна, соответственно, ожидаемое содержание серы в чугуне при его выпуске из печи будет:

$$[S] = \frac{\Sigma S_{\text{ост}}}{nL'_S + 1} = \frac{0,68}{0,3911 \cdot 34,0 + 1} = 0,048\%,$$

где n – относительный вес шлака, кг/кг чугуна.

3.2.2.17 Расход материалов с учетом их влажности, а также выноса пыли, кг/т чугуна:

офлюсованный агломерат (при выносе пыли 3 %) $1200 \cdot 1,03 = 1236,0$;

окатыши (при выносе пыли 2 %) $500 \cdot 1,02 = 510$;

кокса (2,5 % H_2O и 1,5 % вынос) $445 \cdot 1,04 = 462,8$.

3.2.2.18 Унос влаги и пыли: $1200 \cdot 0,03 + 500 \cdot 0,02 + 445 \cdot 0,04 = 63,8$ кг/т чугуна.

3.2.2.19 Приняв массу коксовой колоши 12000 кг, определим массу материалов в подаче, кг:

Кокс	12000.
Офлюсованный агломерат	$12000 \cdot 1236 : 462,8 = 32048$.
Окатыши	$12000 \cdot 510 : 462,8 = 13224$.

3.3 Расчет состава и количества колошникового газа и количества дутья

3.3.1 Исходные данные

3.3.1.1 Результаты расчетов шихты.

3.3.1.2 Состав природного газа: 90,0 % CH_4 ; 3,0 % C_2H_6 ; 0,7 % C_3H_8 ; 1,3 % C_4H_{10} ; 4,5 % C_5H_{12} ; 0,5 % N_2 ; 0,2 % CO_2 .

3.3.1.3 Содержание летучих веществ в коксе 1 % и их состав: 29,0 % CO_2 ; 34,0 % CO ; 1,0 % CH_4 ; 4,0 % H_2 ; 32,0 % Na .

3.3.1.4 Содержание азота и водорода в органической массе кокса: 0,3 % N_2 и 0,35 % H_2 .

3.3.1.5 На образование метана расходуется 0,7 % углерода кокса.

3.3.1.6 Степень прямого восстановления железа $r_d = 0,3$.

3.3.1.7 Влажность дутья 1 % ($\varphi = 0,01 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{м}^3 \text{ дутья}$).

3.3.1.8. Содержание кислорода в сухом дутье 25 %.

3.3.2 Расчет на 1000 кг чугуна

3.3.2.1 Баланс углерода:

- вносится коксом $445 \cdot 0,873 = 388 \text{ кг}$;
- растворяется в чугуне $1000 \cdot 0,0445 = 44,5 \text{ кг}$;
- расходуется на образование метана $388 \cdot 0,007 = 2,7 \text{ кг}$;
- окисляется шихтой и дутьем $388 - (44,5 + 2,7) = 340,8 \text{ кг}$.

3.3.2.2 Расходуется углерода на прямое восстановление:

- кремния ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$) $0,6 \cdot 10 \frac{2 \cdot 12}{28} = 5,1 \text{ кг}$;
- марганца ($\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$) $0,7 \cdot 10 \frac{12}{55} = 1,5 \text{ кг}$;
- железа ($\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$) $(94,92 - 0,7) \cdot 10 \cdot 0,3 \frac{12}{56} = 60,7$

кг;

- фосфора ($\text{P}_2\text{O}_6 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$) $(1,2 \cdot 0,9 + 0,5 \cdot 0,08) 10 \frac{5 \cdot 12}{2 \cdot 31} = 1,4$

кг.

Всего расходуется на прямое восстановление

$$5,1 + 1,5 + 60,7 + 1,4 = 68,7 \text{ кг.}$$

3.3.2.3 Сгорает углерода у фурм $340,8 - 68,7 = 272,1 \text{ кг}$.

3.3.2.4 Расчет количества дутья:

а) на сжигание углерода кокса у фурм ($2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$) требуется кислорода: $272,1 \frac{22,4}{2 \cdot 12} = 253,96 \text{ м}^3$;

б) на сжигание углерода углеводородов 1 м^3 природного газа в монооксид углерода требуется кислорода дутья: $\omega = 0,5 \text{ CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + 1,5\text{C}_3\text{H}_8$

$$+ 2C_4H_6 + + 2,5C_5H_{12} - 0,5H_2O - 0,5CO_2 - O_2 = 0,5 \cdot 0,9 + 0,03 + 1,5 \cdot 0,007 + 2 \cdot 0,013 + 2,5 \cdot 0,045 - 0,0 - 0,002 - 0,0 = 0,63 \text{ м}^3;$$

- при расходе природного газа 150 м³/т чугуна расход кислорода составит: $0,63 \cdot 150 = 94,5 \text{ м}^3$; содержание кислорода во влажном дутье: $25 (1,00 - \varphi) + 0,5 = 25 (1,00 - 0,01) + 0,5 = 25,25 \%$, где 0,5 - количество кислорода, %, получающееся при разложении 1 % влаги дутья;

$$3.3.2.5 \text{ количество дутья: } \frac{253,96 + 94,5}{0,2525} = 1380,0 \text{ м}^3.$$

3.3.2.6 Количество метана в колошниковом газе: образуется по реакции $C + 2H_2 = CH_4$ $2,7 \frac{22,4}{12} 5,0 \text{ м}^3$.

Количеством метана, вносимым летучими кокса пренебрегаем как незначительной величиной.

3.3.2.7. Количество водорода в газе:

- образуется водорода при разложении природного газа и влаги дутья, расходуемого на сжигание 1 м³ природного газа:

$$(H_2O + H_2 + 2CH_4 + 3C_2H_6 + 4C_3H_8 + 5C_4H_{10} + 6C_6H_{12} + \frac{\varphi}{O_2 + 0,5\varphi}) =$$

$$= 0,0 + 0,0 + 2 \cdot 0,9 + 3 \cdot 0,03 + 4 \cdot 0,007 + 5 \cdot 0,013 + 6 \cdot 0,045 +$$

$$\frac{0,01 \cdot 0,63}{0,25 + 0,5 \cdot 0,01} =$$

$$= 2,3 \text{ м}^3;$$

- образуется водорода при разложении 150 м³ природного газа:

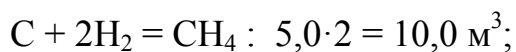
$$2,3 \cdot 150 = 345 \text{ м}^3;$$

- образуется водорода из влаги дутья, расходуемого на сжигание углерода кокса: $253,96 : 0,2525 \cdot 0,01 = 10,1 \text{ м}^3$;

- всего образуется водорода: $345 + 10,1 = 355,1 \text{ м}^3$;

- на основании опытных данных принимаем, что 1/3 водорода, получающегося на фурмах, участвует в реакциях косвенного восстановления: $355,1 : 3 = 118,4 \text{ м}^3$;

- количество водорода, переходящее в газ: $355,1 - 118,4 = 236,7 \text{ м}^3$;
- водород кокса: $445 \cdot 0,01 \cdot 0,04 (22,4 : 2) + 445 \cdot 0,0035 (22,4 : 2) = 19,4 \text{ м}^3$;
- расходуется водорода на образование метана по реакции:



- количество водорода в колошниковом газе: $236,1 + 19,4 - 10,0 = 246,1 \text{ м}^3$.

3.3.2.8 Количество двуокиси углерода в колошниковом газе: для определения примерного содержания Fe_2O_3 в железосодержащей части шихты можно с некоторым приближением принять, что в окатышах 95 % и в агломерате 85 % железа находятся в виде Fe_2O_3 , т. е. количество Fe_2O_3 будет: $1200 \cdot 0,85 \cdot 0,524 (160/112) + 500 \cdot 0,95 \cdot 0,581 (160/112) = 1172 \text{ кг}$; условно считаем, что весь водород, участвующий в реакциях косвенного восстановления, восстанавливает Fe_2O_3 до FeO , тогда количество Fe_2O_3 , восстанавливающееся водородом, будет $118,4 (160 : 22,4) = 845,7 \text{ кг}$;

- образуется водяного пара: $118,4 (18 : 22,4) = 95,1 \text{ кг}$;
- количество Fe_2O_3 , восстанавливающееся оксидом углерода:

$$1172 - 845,7 = 326,3 \text{ кг};$$

- образуется диоксида углерода при восстановлении Fe_2O_3 до FeO оксидом углерода по реакции:



- количество диоксида углерода, образующееся при восстановлении железа из оксида железа

$$(\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2) : (94,92 - 0,7)10 \cdot 0,7 \frac{22,4}{56} = 261,0 \text{ м}^3,$$

где 0,7 - степень косвенного восстановления железа с учетом того, что степень прямого восстановления железа $r_d = 0,3$;

- образуется диоксида углерода от непрямого восстановления:

$$45,7 + 261,0 = 306,7 \text{ м}^3.$$

3.3.2.9 Количество оксида углерода в колошниковом газе:

- образуется окиси углерода от окисления углерода кокса шихтой и дутьем $340,8 \frac{22,4}{12} = 636,2 \text{ м}^3$;

- образуется оксида углерода при сжигании 1 м^3 природного газа: $(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0,002 + 0,0 + 0,9 + 2 \cdot 0,03 + 3 \cdot 0,007 + 4 \cdot 0,013 + 5 \cdot 0,045 = 1,25 \text{ м}^3$;

- из 150 м^3 природного газа образуется оксида углерода: $1,25 \cdot 150 = 187,5 \text{ м}^3$; остается в газе оксида углерода после расхода части ее на не прямое восстановление: $636,2 + 187,5 - 306,7 = 517 \text{ м}^3$.

3.3.2.10 Количество азота в колошниковом газе:

- содержание азота во влажном дутье: $75,0 \cdot (1,00 - 0,01) = 74,25 \%$;
- дутье вносит азота: $1380,0 \cdot 0,7425 = 1024,6 \text{ м}^3$;
- коксом вносится азота: $445 \cdot 0,003 = 1,3 \text{ м}^3$;
- природным газом вносится азота: $150 \cdot 0,005 = 0,75 \text{ м}^3$;

Всего азота в колошниковом газе: $1024,6 + 1,3 + 0,75 = 1026,6 \text{ м}^3$.

3.3.2.11 Количество и состав колошникового газа (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Состав колошникового газа

Компо ненты	Количество, %	
	м ³ /т чугуна	%
CO ₂	306,7	14,6
CO	517	24,6
H ₂	246,1	11,71
CH ₄	5,0	0,24
N ₂	1026,6	48,85
Итого	2101,4	100,0

3.4 Материальный баланс

1. Масса дутья:

а) масса 1 м³ дутья $\frac{0,01(24,75 \cdot 32 + 74,25 \cdot 28 + 1,0 \cdot 1,8)}{22,4} = 1,297 \text{ кг};$

б) общая масса дутья составляет $1,297 \cdot 1380,0 = 1789,9 \text{ кг}.$

2. Масса природного газа:

а) масса 1 м³ природного газа

$$\frac{0,01(90 \cdot 16 + 3 \cdot 30 + 0,7 \cdot 44 + 1,3 \cdot 58 + 4,5 \cdot 72 + 0,5 \cdot 28 + 0,2 \cdot 44)}{22,4} = 0,91$$

кг;

б) масса 150 м³ природного газа: $150 \cdot 0,91 = 136,5 \text{ кг}.$

3. Масса колошникового газа:

а) масса 1 м³ колошникового газа:

$$\frac{0,01(14,6 \cdot 44 + 24,6 \cdot 28 + 11,71 \cdot 2 + 0,24 \cdot 16 + 48,85 \cdot 28)}{22,4} = 1,22 \text{ кг};$$

б) общая масса колошникового газа: $2101,4 \cdot 1,22 = 2563,7 \text{ кг}.$

4. На основании полученных данных составим сводную таблицу материального баланса плавки (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Материальный баланс плавки

Задано	Масса, кг	Получено	Масса, кг
Агломерата	1236,0	Чугуна	1000,0
Окатышей	510,0	Шлака	391,1
Кокса	462,8	Газа сухого	2563,7
Дутья	1789,9	Влаги и пыли	63,8
Природного газа	136,5	Влаги восстановления	95,6
Итого	4135,2		4114,2
Невязка $\frac{(4135,2 - 4114,2)100}{4135,2} = 0,51 \%$			

Используя полученные данные материального баланса и тепловые эффекты химических реакций, а также данные об энтальпии чугуна и шлака и потерях тепла во внешнее пространство, можно подсчитать тепловой баланс доменной плавки. При выполнении расчетов по тепловому балансу можно ориентироваться данными, приведенными в примерном тепловом балансе доменной плавки на 1 кг доменного чугуна (табл. 3.8)

Таблица 3.8

Основные статьи теплового баланса доменной плавки на 1 кг передельного чугуна

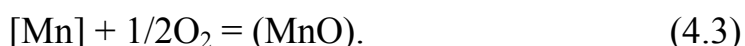
№ статей	Статьи баланса	Количество	
		кДж	%
ПРИХОД ТЕПЛА			
1	От окисления углерода	8370 - 10470	65 - 70
2	От нагретого дутья	2300 - 3770	20 - 25
3	От окисления водорода	840 - 1260	6 - 9
4	От шлакообразования	40 - 120	0,4 - 0,6
Итого		11300 - 14230	100
РАСХОД ТЕПЛА			
1	На диссоциацию оксидов	6280 - 6900	48 - 55
2	На разложение карбонатов	0 - 420	0 - 3
3	На разложение природного газа	0 - 420	0 - 3
4	Унос чугуном	1130 - 1210	9 - 12
5	Унос шлаком	840 - 1340	7 - 9
6	На разложение влаги дутья	80 - 250	0,7 - 2
7	На испарение влаги	40 - 120	0,3 - 1
8	Унос колошниковым газом и пылью	1340 - 1670	12 - 13
9	Потери с охлаждающей водой и во внешнее пространство	880 - 1460	7 - 10
Итого		11300 - 14230	100,0

4. Пример расчета типового химико-металлургического процесса выплавки литейной стали кислородно-конвертерным процессом

4.1 Основные теоретические сведения

Кислородно-конвертерный процесс является в настоящее время основным процессом выплавки стали из жидкого чугуна с добавлением металлического лома в конвертере с основной футеровкой и продувкой кислородом сверху через водоохлаждаемую фурму.

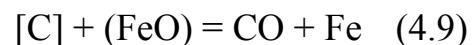
За счет подаваемого в конвертер кислорода окисляется избыточный углерод, а также кремний, большая часть марганца и некоторое количество железа. Окисление компонентов жидкого чугуна - углерода, кремния и марганца можно представить следующими итоговыми реакциями:



Однако, следует иметь в виду, что непосредственное взаимодействие указанных компонентов с газообразным кислородом вследствие их незначительного содержания происходит в малой степени. Окисление большей части составляющих протекает по более сложной схеме – первоначально в зоне контакта кислородной струи с металлом окисляется железо, так как концентрация железа во много раз больше концентрации других элементов:

$Fe + 1/2O_2 = FeO$. Образующийся оксид железа растворяется частично в металле: $FeO \rightarrow [O] + Fe$ и частично в шлаке: $FeO \rightarrow (FeO)$. За счет этого растворенного в металле и шлаке кислорода окисляются остальные

компоненты жидкого чугуна. Соответственно окисление, например, углерода идет по следующим схемам:



При суммировании уравнений реакций правого или левого столбца в обоих случаях получим итоговую реакцию окисления углерода:

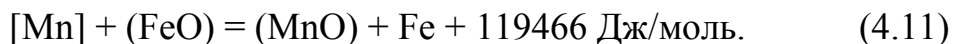


которая отражает лишь начальное и конечное состояние процесса окисления.

Окисление кремния и марганца, так же как и углерода начинается с момента подачи кислорода, при этом весь кремний и большая часть марганца выгорают в первые минуты продувки. Более быстрое их окисление по сравнению с углеродом объясняется различием в термодинамическом сродстве этих элементов к кислороду при различных температурах.

Окисление кремния заканчивается в первые 3 - 5 мин продувки и в дальнейшем по ходу плавки жидкий металл кремния не содержит. Реакция окисления кремния протекает до его полного расходования и является необратимой, поскольку продукт окисления – кислотный оксид SiO_2 , связывается в основном шлаке в устойчивое химическое соединение $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В начале продувки также наблюдается интенсивное окисление марганца, за 3 - 5 минут продувки окисляется до 70 % марганца, содержащегося в чугуне. В дальнейшем с повышением температуры процесса поведение марганца будет определяться равновесием экзотермической реакции:

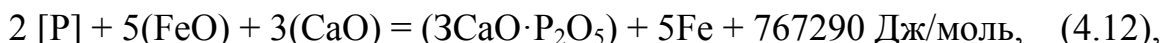


В соответствии с этой реакцией наблюдаются следующие особенности поведения марганца при выплавке стали. С уменьшением содержания FeO в шлаке во второй половине продувки содержание марганца в металле возрастает, так как марганец начинает восстанавливаться из шлака.

В конце продувки вследствие дополнительного окисления железа содержание оксидов железа в шлаке возрастает и происходит вторичное окисление марганца. Конечное содержание марганца в стали зависит прежде всего от его содержания в исходном чугуна и возрастает при увеличении температуры металла в конце продувки и снижении окисленности шлака. При содержании марганца в чугуна 0,7 - 1,2 % конечное содержание его в стали составляет обычно не менее 0,2 - 0,4 % Mn.

Окисление углерода в кислородном конвертере при температурах выше 1500 °C в соответствии с реакцией Будуара-Белла происходит преимущественно до CO. В диоксид углерода CO_2 превращается менее 10 - 15 % углерода, содержащегося в чугуна. В начале продувки при интенсивном окислении кремния и марганца и малой температуре ванны скорость окисления углерода сравнительно невелика (0,10 - 0,15 %/мин). Далее, вследствие повышения температуры и уменьшения расхода кислорода на окисление марганца и кремния, скорость окисления углерода возрастает, достигая к середине продувки максимума (0,35 - 0,45 %/мин). В конце продувки она вновь снижается, что связано с уменьшением содержания углерода в металле. Реакция обезуглероживания в кислородно-конвертерной плавке является основной, так как за счет уменьшения содержания углерода чугуна превращается в сталь. Длительность окисления углерода определяет продолжительность продувки. Положительное влияние этой реакции обусловлено дополнительно тем, что выделяющиеся пузырьки CO обеспечивают удаление из металла азота и водорода, а интенсивное перемешивание металла и шлака способствует улучшению дефосфорации и десульфурации.

Дефосфорация т.е. удаление из металла в шлак фосфора протекает по экзотермической реакции с большим выделением тепла:



Для успешного протекания процесса дефосфорации необходимы повышенные основность и окисленность шлака, а также невысокая температура. Наличие в кислородном конвертере основных шлаков со сравнительно высоким содержанием оксидов железа и хорошее перемешивание ванны создают благоприятные условия для удаления в шлак фосфора.

Дефосфорация начинается сразу после начала продувки, что связано с быстрым формированием основного железистого шлака в конвертере. В связи с тем, что реакция удаления фосфора является экзотермической, дефосфорация наиболее интенсивно протекает в первой половине продувки при сравнительно низкой температуре. Обычно при содержании фосфора в исходном чугуна менее 0,15 - 0,20 % металл в конце продувки содержит 0,002 - 0,004 % фосфора.

Удаление серы из металла в кислородном конвертере происходит в течение всей продувки и, главным образом, путем перехода серы в шлак. Вместе с тем, часть серы (менее 10 %) удаляется в виде диоксида серы в результате ее окисления кислородом дутья.

В соответствии со стехиометрическим уравнением десульфурации для успешного протекания реакции



необходимы высокая основность шлака и низкое содержание в нем оксидов железа. Получаемый конвертерный шлак обычно содержит значительное количество FeO (не менее 7 – 20 %), что затрудняет протекание процесса десульфурации. При этом степень десульфурации обычно составляет 30 – 40

%, а коэффициент распределения серы между шлаком и металлом $(S)/[S]$ незначителен (от 3 до 12).

Степень десульфурации, достигаемая при плавке, будет определяться главным образом основностью шлака, увеличиваясь при ее возрастании. Увеличение количества шлака и длительности продувки приводят к росту степени десульфурации, поскольку при этом возрастает время взаимодействия металла со сформировавшимся шлаком. Изменение температуры не оказывает заметного влияния на равновесную степень десульфурации, поскольку реакция удаления серы сопровождается очень малым тепловым эффектом. Однако снижение вязкости шлака с увеличением температуры конвертерной ванны заметно улучшает ее десульфурацию, так как это ускоряет диффузию компонентов, участвующих в реакции удаления серы.

В связи с недостаточной полнотой протекания процесса десульфурации содержание серы при выплавке качественных сталей ограничивается 0,035 %, а при выплавке сталей обыкновенного качества - до 0,06 %.

4.2 Исходные данные

Расчет материального баланса производится на 100 кг металлической шихты. При этом необходимо учитывать следующие условия: для разжижения шлака используется боксит, а в качестве охладителей применяются скрап и железная руда.

Примем количество расходуемых на кислородно-конвертерную плавку компонентов равными следующим величинам: чугуна 90 %, скрапа 10 %, железной руды 1,5 %, доломита 0,7 %, футеровки 0,5 %. Указанные проценты берутся от массы металлической шихты (т.е. суммы чугуна и скрапа).

Таблица 4.1

Состав чугуна, скрапа и стали перед раскислением, %

Материал	C	Si	Mn	P	S
Чугун	4,00	0,80	1,20	0,10	0,07
Скрап	0,25	0,30	0,56	0,03	0,04
Сталь перед раскислением*	0,35	0,20	0,45	0,03	0,04

*Содержание углерода в стали принимается соответствующим заданной марке стали согласно варианту.

Температура заливаемого чугуна составляет 1300 °С, температура стали перед выпуском 1620 °С. Технический кислород содержит 99,5 % O₂ и 0,5 % N₂. Считаем, что 90 % Fe₂O₃ руды и боксита восстанавливаются до железа и 10 % до FeO.

Состав исходных материалов, футеровки и стали перед раскислением приведен в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.2

Состав извести, руды, боксита и смололомитовой футеровки, %

Материал	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	CO ₂
Известь	91,5	2,0	1,0	1,5	--	--	4,0
Боксит	--	21,0	--	49,0	23,0	7,0	--
Железная руда	1,0	7,0	0,5	5,5	86,0	--	--
Смололомит	59,0	2,5	37,0	1,5	--	--	--

4.3 Материальный баланс плавки

4.3.1 Определение среднего состава металлической шихты (табл. 4.3)

Состав шихты приведен в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Состав шихты

Составляющие шихты	Содежание, %	Вносимые примеси				
		C	Si	Mn	P	S
Чугун	92	3,680	0,736	1,104	0,092	0,064
Скрап	8	0,020	0,024	0,045	0,002	0,003
Средний состав шихты	100	3,700	0,760	1,149	0,094	0,068

4.3.2 Определение количества примесей, удаляющихся из ванны (на 100 кг металла)

Принять в первом приближении выход жидкой стали, равным 0,9 (90 % от массы металлической шихты).

C $3,700 - 0,35 \cdot 0,9 = 3,385$

Si 0,760

Mn $1,149 - 0,45 \cdot 0,9 = 0,744$

P $0,094 - 0,03 \cdot 0,9 = 0,067$

S $0,068 - 0,04 \cdot 0,9 = 0,032$

Fe (в дым) 1,000

Итого: (угар примесей) 5,988

4.3.3 Расчет потребности в кислороде на окисление примесей и количество образующихся оксидов (без учета окисления железа в шлак)

При расчете принять, что 90 % углерода окисляется в конвертере до CO, а 10 % до CO₂.

Результаты расчета сведены в табл. 4.4. В качестве примера приведен расчет окисления марганца: на 100 кг шихты окисляется 0,744 кг марганца. Для этого требуется кислорода: $0,744 \cdot 16 : 55 = 0,216$ кг, где 16 - атомная масса кислорода, а 55 - атомная масса марганца. Количество MnO определяется суммированием количества окислившегося марганца и израсходованного кислорода ($0,744 + 0,216 = 0,960$).

Таблица 4.4

Окисление примесей

Окисляющийся элемент	Образующийся оксид	Расход кислорода, кг	Масса оксида, кг
C	CO	$3,385 \cdot 0,9 \cdot 16 / 12 = 4,062$	7,109
C	CO ₂	$3,385 \cdot 0,1 \cdot 32 / 12 = 0,903$	1,241
Si	SiO ₂	$0,760 \cdot 32 / 28 = 0,869$	1,629
Mn	MnO	$0,744 \cdot 16 / 55 = 0,216$	0,960
P	P ₂ O ₅	$0,067 \cdot 80 / 62 = 0,087$	0,154
Fe	Fe ₂ O ₃ (в дым)	$1,000 \cdot 48 / 112 = 0,429$	1,429

		6,565	12,521
--	--	-------	--------

4.3.4 Определение расхода извести

Обозначив расход извести через x , определим его, задаваясь основностью конечного шлака $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,8$. Находим количество SiO_2 в конечном шлаке, поступающее из материалов, кг:

Окисление кремния металлической шихты: 1,629

Боксит $0,7 \cdot 0,21 = 0,147$

Железная руда $1,5 \cdot 0,07 = 0,105$

Футеровка $0,5 \cdot 0,025 = 0,013$

Известь 0,02х;

В с е г о $1,893 + 0,02х;$

Количество СаО в конечном шлаке, вносимое материалами, кг:

Известь 0,915х

Железная руда $1,5 \cdot 0,01 = 0,015$

Футеровка $0,5 \cdot 0,59 = 0,295$

В с е г о $0,310 + 0,915х$

Подставив найденные величины в формулу основности шлака, находим х:

$$\frac{0,310 + 0,915х}{1,893 + 0,02х} = 2,8$$

откуда $х = 5,809$ кг.

4.3.5 Определение массы и состава шлака

С этой целью вначале рассчитывается (табл. 4.5) количество составляющих шлака, вносимых материалами без учета количества вносимых оксидов железа. (Количество компонентов, вносимых металлической шихтой, взять из табл. 4.4, а для прочих материалов получить перемножив расход материала на содержание в нем данного компонента.)

Общее количество шлака определяется, задаваясь содержанием в нем оксидов железа. Содержание FeO в конечных конвертерных шлаках изменяется в пределах 7 – 20 %, содержание Fe₂O₃ бывает в 3 - 5 раз меньшим. В данном расчете следует принять, что в конечном шлаке содержится 14 % FeO и 3 % Fe₂O₃. Тогда 9,540 кг будут составлять 83 % массы шлака, а общее его количество будет $9,540 \cdot 100 : 83 = 11,494$ кг. Масса

оксидов железа в шлаке составит: $11,494 - 9,540 = 1,954$ кг, в том числе FeO 1,609 кг, Fe₂O₃ 0,345 кг.

Таким образом, конечный шлак будет иметь состав, приведенный в табл. 4.6.

Часть FeO поступит в шлак из железной руды и боксита.

Таблица 4.5

Количество составляющих, вносимых в шлак, кг

Материал	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	MnO	P ₂ O ₅	Всего
Металлическая шихта	1,629	--	--	--	0,03	0,960	0,154	2,773
Футеровка	0,013	0,295	0,185	0,008	--	--	--	0,500
Боксит	0,147	--	--	0,343	--	--	--	0,490
Железная руда	0,105	0,015	0,008	0,083	--	--	--	0,210
Известь	0,116	5,315	0,054	0,081	--	--	--	5,567
Итого	2,009	5,625	0,247	0,514	0,030	0,960	0,154	9,540

Таблица 4.6

Состав конечного шлака, %

Размерность	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	MnO	P ₂ O ₅	FeO	Fe ₂ O ₃	Всего
кг	2,009	5,625	0,247	0,514	0,030	0,960	0,154	1,609	0,345	11,494
%	17,48	48,94	2,15	4,48	0,26	8,35	1,34	14,00	3,00	100,00

4.3.6. Расчет продуктов восстановления Fe₂O₃

Определим количество FeO, поступающего в шлак в результате восстановления Fe₂O₃, содержащегося в железной руде и боксите, а также количество выделяющихся при этом железа и кислорода.

Руда вносит Fe₂O₃, кг $1,5 \cdot 0,86 = 1,290$

Боксит вносит Fe₂O₃, кг $0,7 \cdot 0,23 = 0,161$

Всего 1,451 кг

Ранее было принято, что 90 % вносимого Fe_2O_3 восстанавливается до железа, а 10 % – до FeO . Восстановление Fe_2O_3 до железа дает:

а) кислорода: $1,451 \cdot 0,9 \cdot 48 : 160 = 0,392$ кг, где 160 – молекулярная масса Fe_2O_3 , а 48 – масса трех атомов кислорода, образующихся из окисла;

б) железа: $1,451 \cdot 0,9 - 0,392 = 0,914$ кг.

Восстановление Fe_2O_3 до FeO дает:

а) кислорода: $1,451 \cdot 0,1 \cdot 16 : 160 = 0,015$ кг, где 160 – молекулярная масса FeO , а 16 – атомная масса кислорода.

б) FeO : $1,451 \cdot 0,1 - 0,015 = 0,131$ кг.

Это количество FeO поступает в шлак.

4.3.7 Определение общего расхода кислорода на окисление железа и примесей чугуна

Количество кислорода, потребное для окисления примесей чугуна, приведено в табл. 4.4. Кроме того, кислород расходуется на окисление железа, переходящего в шлак. При этом образуется $1,609 - 0,131 = 1,479$ кг FeO и 0,345 кг Fe_2O_3 .

Для получения 1,479 кг FeO необходимо кислорода: $1,479 \cdot 16 : 72 = 0,329$ кг, где 16 - атомная масса кислорода и 72 - молекулярная масса FeO .

При этом окисляется железа: $1,479 - 0,329 = 1,150$ кг.

Для получения 0,345 кг Fe_2O_3 расходуется кислорода:

$0,345 \cdot 48 : 160 = 0,103$ кг,

где 160 - молекулярная масса Fe_2O_3 , а 48 - масса трех атомов кислорода, участвующих в образовании оксида.

При этом окислится железа: $0,345 - 0,103 = 0,241$ кг.

Общий расход кислорода: $6,565 + 0,329 + 0,103 = 6,997$ кг.

С учетом поступления кислорода от восстановления Fe_2O_3 , содержащегося в руде и боксите, общая потребность в кислороде будет

$$6,997 - (0,392 + 0,015) = 6,591 \text{ кг},$$

$$6,591 \cdot 22,4 : 32 = 4,614 \text{ м}^3.$$

Потребуется технического кислорода (99,5 % O₂) при 100 %-ном его усвоении: $6,591:0,995 = 6,624$ кг. В этом количестве технического кислорода будет содержаться азота: $6,624 \cdot 0,005 = 0,033$ кг.

4.3.8 Определение выхода жидкой стали

Для определение выхода жидкой стали принято, что потери металла с выбросами составляют 1,0 кг, а потери с корольками в шлаке 0,3 кг. Выход жидкой стали составит:

$$100,000 - 1,000 - 0,300 - 5,988 - (1,150 + 0,241) + 0,914 = 92,235 \text{ кг,}$$

где 5,988 - угар составляющих чугуна (см. п. 4.3.2 расчета);

(1,150 + 0,241) - количество железа, окислившегося в шлак;

0,914 - количество железа, образовавшегося при восстановлении Fe₂O₃.

4.3.9. Определение количества и состава отходящих газов (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Количество и состав отходящих газов

Составляющие	Источник поступления	Масса, кг	м ₃	%
СО	Металлическая шихта	7,109	$7,109 \cdot 22,4/28 = 5,687$	87,16
СО ₂	Металлическая шихта и известь	$1,241 + 5,809 \cdot 0,04 = 1,474$	$1,474 \cdot 22,4/44 = 0,750$	11,50
N ₂	Технический кислород	0,033	$0,033 \cdot 22,4/280,026$	0,41
H ₂ O	Боксит	$0,7 \cdot 0,7 = 0,049$	$0,049 \cdot 22,4/18 = 0,061$	0,93
Всего	—	8,664	6,524	100

4.3.10 Материальный баланс плавки

Материальный баланс плавки сведен в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Материальный баланс плавки

Поступило	кг	Получено	кг
Чугуна	92,000	Стали	92,235
Скрапа	8,000	Корольков	0,300
Железной руды	1,500	Выбросов	1,000
Боксита	0,700	Шлака	11,494
Извести	5,809	Fe ₂ O ₃ (дым)	1,429
Футеровки	0,500	Отходящие газы	8,664
Технического кислорода	6,565	Невязка	0,000
	115,277		115,277

4.4 Тепловой баланс плавки

4.4.1 Приход тепла

4.4.1.1 Физическое тепло чугуна рассчитывается по формуле:

$$92 \cdot [0,737 \cdot 1200 + 217,88 + 0,88 \cdot (1300 - 1200)] = 109506 \text{ кДж},$$

где 0,737 - теплоемкость твердого чугуна, кДж/(кг·град);

1200 - температура плавления чугуна, °С;

217,88 - теплота плавления чугуна, кДж/кг;

0,88 - теплоемкость жидкого чугуна, кДж/(кг·град);

1300 - температура заливаемого чугуна, °С.

4.4.1.2 Рассчитать теплоту экзотермических реакций по уравнению Гиббса-Гельмгольца (ΔH):

$$C \rightarrow CO \quad 3,385 \cdot 0,9 \cdot 9220 = 28089$$

$$C \rightarrow CO_2 \quad 0,385 \cdot 0,1 \cdot 32810 = 11106$$

$$Si \rightarrow SiO_2 \quad 0,760 \cdot 31310 = 23796$$

$$Mn \rightarrow MnO \quad 0,744 \cdot 7010 = 5215$$

$$P \rightarrow P_2O_5 \quad 0,067 \cdot 24990 = 1674$$

$$Fe \rightarrow Fe_2O_3 \text{ (дым)} \quad 1,000 \cdot 7360 = 7360$$

$$\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \quad 1,609 \cdot 4770 = 7675$$

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (шлак)} \quad 0,345 \cdot 7360 = 2539$$

$$\text{Всего} \quad 84910 \text{ кДж}$$

где множимое - количество окислившихся примесей чугуна, кг;

множитель - тепловые эффекты, отнесенные к 1 кг окисляющегося элемента.

4.4.1.3 Тепло шлакообразования:

$$\text{SiO}_2 \rightarrow (\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2 \quad 2,009 \cdot 2321 = 4663$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \quad 0,154 \cdot 4742 = 730$$

$$\text{Всего} \quad 5393 \text{ кДж,}$$

где 2,009 и 0,154 - количество SiO_2 и P_2O_5 в шлаке (кг), а 2321 и 4742 - тепловые эффекты ошлакования, отнесенные к 1 кг каждого из реагирующих окислов (кДж/кг). Общий приход тепла равен 199 809 кДж.

4.4.2 Расход тепла

4.4.2.1 Физическое тепло жидкой стали:

$$92,235 \cdot [0,70 \cdot 1500 + 259,78 + 0,84 \cdot (1620 - 1500)] = 130105 \text{ кДж.}$$

где 92,235 - масса жидкой стали, корольков и выбросов, кг;

0,70 - теплоемкость твердой стали, кДж/(кг·град);

1500 - температура плавления стали, °С;

259,78 - теплота плавления стали, кДж/(кг·град);

0,84 - теплоемкость жидкой стали, кДж/(кг·град);

1620 - температура стали на выпуске, °С.

Из этого количества тепла на расплавление и нагрев скрапа расходуется

$$8 \cdot [0,70 \cdot 1500 + 259,78 + 0,84 \cdot (1620 - 1500)] = 11285 \text{ кДж.}$$

4.4.2.2 Физическое тепло шлака:

$$11,494 \cdot (1,20 \cdot 1620 + 209,50) = 24752 \text{ кДж,}$$

где 11,494 - масса шлака, кг;

1,20 - теплоемкость шлака, кДж/(кг·град);

1620 - температура шлака, °С;

209,50 - теплота плавления шлака, кДж/(кг·град);

4.4.2.3 Тепло, уносимое газами:

$$\text{CO} \quad 5,687 \cdot 1,470 \cdot 1500 = 12539$$

$$\text{CO}_2 \quad 0,750 \cdot 2,365 \cdot 1500 = 2661$$

$$\text{N} \quad 0,026 \cdot 1,448 \cdot 1500 = 58$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 0,061 \cdot 1,840 \cdot 1500 = 168$$

$$\text{Всего} \quad 15426 \text{ кДж,}$$

где первый столбик чисел – количество отходящих газов (м^3); второй – теплоемкость газов при температуре 1500 °С (кДж/ м^3) и 1500 - средняя температура отходящих газов, °С.

4.4.2.4 Тепло, уносимое частицами Fe_2O_3 в дыме:

$$1,429 \cdot (1,20 \cdot 1500 + 209,50) = 2868 \text{ кДж,}$$

где 1,429 - количество Fe_2O_3 в дыме.

4.4.2.5 Тепло, затрачиваемое на восстановление Fe_2O_3 руды и боксита:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ до Fe} \quad 1,306 \cdot 824000 : 160 = 6725$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ до FeO} \quad 0,145 \cdot 289725 : 160 = 263$$

$$\text{Всего} \quad 6988 \text{ кДж,}$$

где первый столбик чисел – количество восстановившегося Fe_2O_3 (кг), второй – тепловой эффект реакций восстановления, отнесенный к 1 кмоль Fe_2O_3 (кДж/кмоль) и 160 – молекулярная масса Fe_2O_3 .

4.4.2.6 Потери тепла (на нагрев футеровки, лучеиспускание через горловину конвертера и др.).

Эти потери тепла составляют от 3 до 6 % от прихода тепла. В данном расчете принята величина потерь тепла, равная 5 % от прихода: $0,05 \cdot 199809 = 9991 \text{ кДж}$.

Общий расход тепла равен 190130 кДж (45326 ккал). Избыток тепла равен: $199809 - 190130 = 9679 \text{ кДж}$.

4.4.2.7 Результаты расчета теплового баланса представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Тепловой баланс плавки

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Физическое тепло чугуна	109506	54,81	Физическое тепло стали	130105	65,11
Тепло экзотермических реакций	84910	42,50	в том числе на нагрев и расплавление скрапа	11285	5,65
Тепло шлакообразования	5393	2,70	Физическое тепло шлака	24752	12,39
			Тепло отходящих газов	15426	7,72
			Тепло, уносимое частицами Fe_2O_3	2868	1,44
			Тепло на восстановление Fe_2O_3	6988	3,50
			Потери тепла	9991	5,00
			Избыток тепла	9679	4,84
Итого	199809	100	Итого	199809	100

5. Пример расчета типового химико-металлургического процесса получения черновой меди из штейна

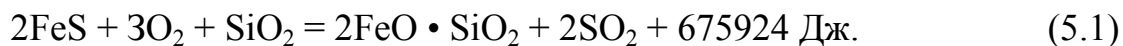
5.1 Основные теоретические сведения

Медные штейны, содержащие в зависимости от состава исходного рудного сырья и вида применяемого процесса плавки от 10 - 12 до 70 - 75 % Cu, повсеместно перерабатывают методом конвертирования. На конвертирование, кроме штейна, в расплавленном или твердом состоянии поступают богатые медью обороты, кварцевый флюс (часто золотосодержащий) и другие материалы.

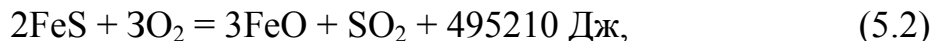
Медные штейны состоят в основном из сульфидов меди (Cu_2S) и железа (FeS). Основная цель процесса конвертирования - получение черновой меди за счет окисления железа и серы и некоторых сопутствующих компонентов. Благородные металлы практически полностью, а также часть селена и теллура остаются в черновом металле. Вследствие экзотермичности большинства реакций конвертирование не требует затрат постороннего топлива, т.е. является типичным автогенным процессом.

Организационно процесс конвертирования медных штейнов делится на два периода. В основе первого периода лежит процесс окисления сульфидов железа и перевод образующихся при этом его оксидов в шлак. Заканчивается первый период получением белого штейна и длится от 6 до 25 часов, в зависимости от содержания меди в исходном штейне. Преимущественное окисление сульфидов железа в начальном периоде обусловлено повышенным термодинамическим сродством железа к кислороду по сравнению с медью.

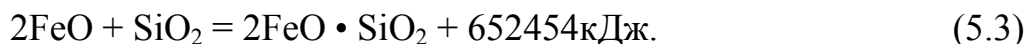
Химизм первого периода конвертирования характеризуется протеканием реакций (5.1) - (5.5). В основе любого способа плавки сульфидных медных, медно-цинковых и медно-никелевых концентратов и руд лежит следующая суммарная экзотермическая реакция:



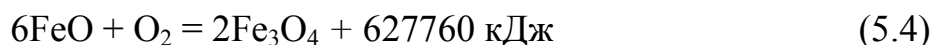
Эта, так называемая, автогенная реакция протекает в две стадии. Сначала проходит окисление сульфида железа до монооксида:



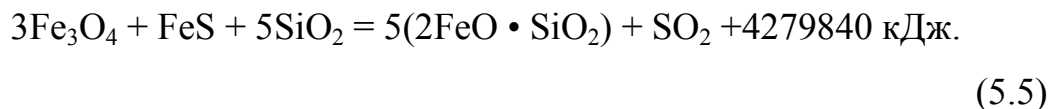
а затем образовавшийся оксид железа ошлаковывается кварцевым песком (флюсом):



При окислении сульфидных материалов возможно также переокисление монооксида железа до сложного оксида:



с последующим его взаимодействием с остаточным сульфидом железа:



Реакции (5.1) и (5.2) являются ведущими в первом периоде. В сумме они дают почти все тепло для процесса и обеспечивают его автогенность. Обычно конвертирование ведут воздухом при 1200 - 1280 °С. Повышение температуры ускоряет износ футеровки конвертера. Поэтому, при повышении температуры выше указанной, в конвертер загружают холодные присадки - твердый штейн, оборотные материалы, вторичное сырье, цементную медь и гранулированные концентраты. Конечным продуктом первого периода продувки является обогащенная медью сульфидная масса (белый штейн), а также конвертерный шлак и серосодержащие отходящие газы.

Пониженная температура в конвертере и недостаток кварцевого флюса приводят к переокислению железа в шлаке и образованию сложного оксида

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, что осложняет процесс ошлакования. Разогрев конвертера достигается заливкой свежей порции горячего штейна или добавкой кварца.

В первом периоде происходит также окисление сульфидов меди, но вследствие повышенного термодинамического сродства к сере она вновь превращается в сульфиды за счет взаимодействия с сернистым железом. остаточное содержание меди в конвертерных шлаках обычно составляет 1,5 – 2 %. Из-за высокого содержания меди конвертерные шлаки либо возвращаются в оборот (в плавку на штейн), либо подвергаются самостоятельной переработке с целью обеднения.

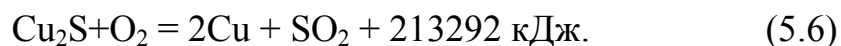
Особенностью первого периода процесса конвертирования является циклический характер. Каждый цикл состоит из операций заливки жидкого штейна, загрузки кварцевого флюса и холодных присадок, продувки расплава воздухом и слива конвертерного шлака. Длительность каждого цикла составляет 30 - 50 мин в зависимости от состава исходного штейна и тем дольше, чем меньше содержание меди в исходном штейне. После каждой продувки в конвертере остается обогащенная медью сульфидная масса, содержание меди в которой постепенно возрастает до предельной величины, отвечающей почти чистой полусернистой меди (Cu_2S), то есть 76 – 78 %.

Продолжительность первого периода продувки определяется, кроме содержания меди в штейне также количеством подаваемого воздуха, которое зависит в основном от размеров (числа фурм), состояния футеровки конвертера и организации работы. При богатом исходном штейне (35 – 45 % Cu) первый период продолжается 6 – 9 ч, при бедном (20 – 25 % и менее) – 16 – 24 ч. На 1 кг сульфида железа (FeS), содержащегося в штейне, требуется около 2 м³ воздуха.

Коэффициент использования рабочего времени конвертера под дутьем в первом периоде составляет только 70 – 80 %. Остальное время тратится на слив шлака и на загрузку конвертера.

Основным является второй период продувки штейна в конвертере, при котором получается черновая медь за счет окисления ее сульфида по

суммарной реакции:



Второй период проводится непрерывно в течение 2 – 3 ч без загрузки каких-либо твердых и оборотных материалов, при подаче только воздуха. Готовую черновую медь в зависимости от места проведения последующего рафинирования либо заливают в жидком виде в миксер и далее по мере надобности в рафинировочную печь, либо разливают в слитки массой до 2 т и отправляют на рафинировочные заводы.

5.2 Исходные данные

5.2.1 Основные исходные данные

Химический состав чернового штейна: медь – 62 %; железо – 14 %; сера – 23 %; кислород – 1 %.

5.2.2 Дополнительные исходные данные

1. Весь кислород в исходном черновом штейне содержится в виде растворенного монооксида FeO.

2. Получаемый белый штейн помимо Cu_2S и CuS содержит 0,1 % Fe. При продувке воздухом чернового штейна до белого окисляется сульфид железа и незначительная часть Cu_2S .

3. Получаемый конвертерный шлак содержит 92,5 % масс. $(\text{FeO}_2) \text{SiO}_2$, 5 % Ca SiO_3 и 2,5 % CuO .

4. Для расчета расхода кварцевого флюса и известняка принять, что песок содержит 90 % SiO_2 , а известняк – 85 % CaCO_3 .

5. Принять среднюю степень использования кислорода воздуха в первом периоде продувки (получение белого штейна) равной 90 %, а во втором периоде (получение черновой меди из белого штейна) – 70 %.

6. Принять следующий состав получаемой черновой меди:

Cu – 99,4 %; Cu_2S – 0,5 %; FeO – 0,1 %.

5.2.3 Задание для расчета.

1. Рассчитать рациональный состав исходного чернового штейна.
2. Рассчитать расход воздуха для получения белого штейна и определить средний состав отходящих газов.
3. Рассчитать расход флюса (смесь песка и известняка) и определить выход конвертерного шлака при переработке 1 т исходного чернового штейна.
4. Рассчитать выход белого штейна на 1 т исходного штейна.
5. Рассчитать выход черновой меди при переработке белого штейна и сквозной выход черновой меди из чернового штейна.
6. Рассчитать расход воздуха на конвертирование белого штейна и определить состав отходящих газов.

5.3 Пример расчета

5.3.1 Расчет рационального состава исходного чернового штейна.

5.3.1.1 Количество FeO в исходном черновом штейне составляет:

$$1000 \cdot 0,01 \cdot \frac{72}{16} = 45 \text{ кг},$$

где 72 – молекулярный вес FeO;

16 – атомный вес кислорода.

В указанном количестве FeO находится железо:

$$45 \cdot \frac{56}{72} = 35 \text{ кг},$$

где 56 – атомный вес железа.

5.3.1.2 Количество Fe в FeS штейна рассчитывается, исходя из оставшегося железа.

$$140 - 35 = 105 \text{ кг}$$

следовательно, сульфида железа в исходном штейне будет

$$105 \cdot \frac{88}{56} = 165 \text{ кг},$$

где 88 – молекулярный вес FeS

В FeS находится связанной серы:

$$165 \cdot \frac{32}{88} = 60 \text{ кг},$$

где 32 – атомный вес серы.

5.3.1.3 Количество серы, содержащейся в сульфидах меди:

$$230 - 60 = 170 \text{ кг}$$

5.3.1.4 Для расчета содержания CuS и Cu₂S в штейне обозначим количество серы, содержащейся в виде CuS, через x кг, тогда масса серы, содержащейся в виде Cu₂S, будет $(170 - x)$ кг.

Количество меди, связанной в виде CuS:

$$x \cdot \frac{64}{32} = 2 \cdot x.$$

Количество меди, связанной в виде Cu₂S:

$$(170 - x) \cdot \frac{64 \cdot 2}{32} = 680 - 4 \cdot x,$$

где 64 – атомный вес меди.

Составляем уравнение баланса по меди:

$$2 \cdot x + 680 - 4 \cdot x = 680 - 2 \cdot x = 620.$$

Следовательно, количество серы, связанной в виде CuS, будет равным:

$$x = 30 \text{ кг}.$$

Соответственно, количество серы, связанной в виде Cu₂S:

$$170 - 30 = 140 \text{ кг}.$$

5.3.1.5 Количество меди, связанной в виде CuS:

$$30 \cdot \frac{64}{32} = 60 \text{ кг}.$$

Общее количество CuS в 1 т чернового штейна:

$$60 + 30 = 90 \text{ кг}.$$

5.3.1.6 Количество меди, связанной в виде Cu₂S:

$$140 \cdot \frac{64 \cdot 2}{32} = 560 \text{ кг.}$$

Общее количество Cu_2S в 1 т чернового штейна:

$$560 + 140 = 700 \text{ кг.}$$

Результаты расчетов сведены в табл. 5.1.

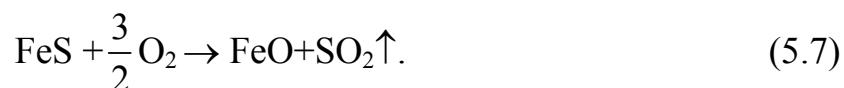
Таблица 5.1

Рациональный состав исходного чернового штейна (на 1 т)

Элемент соединение	Cu	Fe	S	O	Всего	
					кг	%
CuS:	60	-	30	-	90	9
$\text{Cu}_2\text{S:}$	560	-	140	-	700	70
FeS	-	105	60	-	165	16,5
FeO	-	35	-	10	45	4,5
итого	620	140	230	10	1000	100

5.3.2 Расчет расхода воздуха для получения белого штейна и состава отходящих газов первого периода

5.3.2.1 В первом периоде конвертирования штейна окисляется только сульфид железа по реакции:



Соответственно на окисление 165 кг FeS расход кислорода составит:

$$165 \cdot \frac{1,5 \cdot 32}{88} = 90 \text{ кг}$$

где 32 – молекулярный вес кислорода

5.3.2.2 С учетом заданной средней степени использования кислорода при конвертировании штейна в первом периоде, а также учитывая массовую долю кислорода в воздухе (21 %), суммарный расход воздуха на продувку 1 т чернового штейна составит:

$$90 \cdot \frac{100}{0,21 \cdot 90} = 476 \text{ кг}$$

или в пересчете на объемный расход:

$$\frac{476 \cdot 22,4}{29} = 367,7 \text{ м}^3,$$

где 29 – условный средний молекулярный вес воздуха.

5.3.2.3 Количество выделившегося SO_2 при окислении сульфида железа на 1 т чернового штейна составляет:

$$165 \cdot \frac{64}{88} = 120 \text{ кг},$$

где 64 – молекулярный вес SO_2 .

5.3.2.4 Общее количество отходящих газов конвертера в первый период без учета подсоса атмосферного воздуха составит:

$$476 - 90 + 120 = 506 \text{ кг}.$$

Количество неизрасходованного кислорода воздушного дутья составляет:

$$476 \cdot \frac{0,21 \cdot 10}{100} = 10 \text{ кг}.$$

Количество свободного азота в нем:

$$476 \cdot 0,79 = 376 \text{ кг}.$$

5.3.2.5 Состав отходящих газов конвертера в объемных процентах.

Состав газов рассчитывается по следующим уравнениям материальных балансов:

$$\text{диоксид серы (SO}_2\text{): } \frac{\frac{120}{64} \cdot 100}{\frac{120}{64} + \frac{10}{32} + \frac{376}{28}} = \frac{187,5}{15,6} = 12 \text{ \%};$$

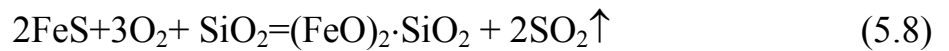
$$\text{кислород (O}_2\text{): } \frac{\frac{10}{32} \cdot 100}{\frac{120}{64} + \frac{10}{32} + \frac{376}{28}} = \frac{31,25}{15,6} = 2 \text{ \%};$$

$$\text{азот (N}_2\text{): } \frac{\frac{376}{28} \cdot 100}{\frac{120}{64} + \frac{10}{32} + \frac{376}{28}} = \frac{1343}{15,6} = 86 \%,$$

где 64, 32 и 28 – молярный вес SO_2 ; O_2 ; N_2 соответственно.

5.3.3 Расчет расхода флюса (смеси песка SiO_2 и известняка CaCO_3) и выхода шлака при переработке 1 т чернового штейна.

Расход кварцевого песка на образование конвертерного шлака ведется по реакциям:



5.3.3.1 Тогда количество необходимого диоксида кремния (SiO_2) на 1 т чернового штейна составит:

$$\text{по FeS: } 165 \cdot \frac{60}{88 \cdot 2} = 56,25 \text{ кг,}$$

$$\text{по FeO: } 45 \cdot \frac{60}{72 \cdot 2} = 18,75 \text{ кг.}$$

Общий расход кварцевого песка составит:

$$(56,25 + 18,75) \cdot \frac{100}{90} = 83,3 \text{ кг.}$$

Количество примесей в песке, переходящих в шлак:

$$83,3 - 75 = 8,3 \text{ кг.}$$

5.3.3.2 Общее количество силиката железа, перешедшего в шлак:

$$(18,75 + 56,25) \cdot \frac{204}{60} = 255 \text{ кг,}$$

где 60 и 204 – молекулярные веса SiO_2 и $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ соответственно.

5.3.3.3 Известняк вводится для поддержания шлака в жидкотекучем состоянии. Его расход рассчитывается исходя из заданного содержания CaSiO_3 в получаемом конвертерном шлаке. Обозначим всю массу получаемого

шлака через x кг. Тогда в нем будет содержаться $0,05 \cdot x$ кг CaSiO_3 и $0,025 \cdot x$ CuO .

Для получения $0,05 \cdot x$ кг CaSiO_2 требуется SiO_2

$$0,05 \cdot x \cdot \frac{60}{116} = 0,026 \cdot x \text{ кг.}$$

Вместе с SiO_2 будут внесены примеси в количестве:

$$0,026 \cdot x \cdot 0,1 = 0,0026 \cdot x \text{ кг.}$$

С учетом найденного состава шлака уравнение для определения его количества будет выглядеть следующим образом:

$$255 + 8,3 + 0,05 \cdot x + 0,0026 \cdot x + 0,025 \cdot x = x \text{ кг}$$

При решении этого уравнения относительно x , выход шлака на 1 т чернового штейна составит:

$$x = \frac{263,3}{0,9224} = 285,5 \text{ кг.}$$

5.3.3.4 Заданное содержание CaSiO_3 составляет 5 % от массы шлака, следовательно его количество будет:

$$0,05 \cdot 285,5 = 14,3 \text{ кг.}$$

Расход CaCO_3 на 1 т чернового штейна составит в соответствии с реакцией:



$$14,3 \cdot \frac{100}{116} = 12,3 \text{ кг,}$$

где 100 и 116 – молекулярный вес CaCO_3 и CaSiO_3

С учетом содержания CaCO_3 в природном известняке расход известнякового флюса составит:

$$12,3 \cdot \frac{100}{85} = 14,5 \text{ кг.}$$

5.3.3.5 Учитывая, что часть диоксида кремния (SiO_2) расходуется на образование CaSiO_3 , уточненный общий расход песчаного флюса будет:

$$(18,75 + 56,25 + 0,026 \cdot 285,5) \cdot \frac{100}{90} = 91,5 \text{ кг.}$$

5.3.4. Расчет выхода белого штейна при продувке черного штейна

5.3.4.1 С учетом того, что белый штейн содержит смесь сульфидов меди, которые окисляются в незначительной степени, количество белого штейна можно рассчитать, пользуясь данными рационального состава черного штейна:

$$90 + 700 = 790 \text{ кг,}$$

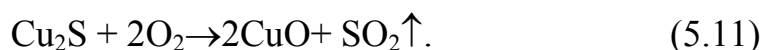
где 90 – масса CuS в черновом штейне, кг;

700 – масса Cu₂S в черновом штейне, кг (табл. 1).

5.3.4.2 Для более точного расчета необходимо учесть, что часть Cu₂S окисляется до CuO и переходит в конвертируемый шлак. Количество CuO в шлаке составит:

$$0,025 \cdot 285,5 = 7,14 \text{ кг.}$$

Соответственно на образование 7,14 кг оксида меди (CuO) расходуется следующее количество Cu₂S согласно реакции:



то есть:

$$7,14 \cdot \frac{160}{80 \cdot 2} = 7,14 \text{ кг,}$$

где 160 и 80 – молекулярные веса Cu₂S и CuO.

Соответственно в конце первого периода выход белого штейна на 1 т черного штейна составляет:

$$790 - 7,14 = 782,9 \text{ кг.}$$

С учетом содержащегося в нем остаточного FeS:

$$782,9 \cdot \frac{100}{99,8} = 784,5 \text{ кг,}$$

т.к. массовое содержание FeS в белом штейне составляет 1,6 кг, можно пренебречь этой величиной при расчете количества песчаного флюса.

5.3.5 Расчет выхода черновой меди при переработке белого штейна и сквозного выхода черновой меди из чернового штейна

5.3.5.1 Черновая медь образуется при окислении сульфидов меди, содержащихся в белом штейне, по следующим реакциям:



Согласно предыдущим расчетам, в белом штейне содержится 90 кг CuS (п. 5.3.4.1) и $(700 - 7,14) = 692,9$ кг Cu₂S (п. 5.3.4.2). При этом часть неокисленного Cu₂S остается растворенной в металле.

С учетом заданного состава черновой меди уравнение материального баланса по меди имеет вид:

$$(692,9 - 0,005 \cdot x) \cdot \frac{64 \times 2}{160} + 90 \cdot \frac{64}{96} = 0,994 \cdot x$$

где 96 – молекулярный вес CuS;

x – масса получаемого металла.

После упрощения уравнения получим:

$$554,4 - 0,004 \cdot x + 60 = 0,994 \cdot x,$$

где $x = 615,6$ кг – масса черновой меди.

Данное количество металла, получаемого из 1 т исходного чернового штейна, содержит следующие примеси:

$$\text{Cu}_2\text{S}: 0,005 \cdot 615,6 = 3,1 \text{ кг},$$

$$\text{FeS}: 0,001 \cdot 615,6 = 0,6 \text{ кг}.$$

5.3.5.2 Суммарный выход черновой меди из исходного чернового штейна составит:

$$\eta_{\text{ч.м.}}^{\text{сум.}} = \frac{615,6}{1000} \cdot 100 \% = 61,56 \%,$$

при этом сквозная степень извлечения меди будет:

$$\eta_{Cu}^{ч.ш.} = \frac{615,6 - 3,1 - 0,6}{620} \cdot 100 = \frac{611,9}{620} \cdot 100 = 98,7 \text{ \%}.$$

5.3.5.3 Выход черновой меди из белого штейна составит:

$$\eta_{ч.м.}^{б.ш.} = \frac{615,6}{784,5} \cdot 100 \text{ \%} = 78,5 \text{ \%}.$$

В конце процесса конвертирования (по окончании второго периода продувки) степень извлечения меди в черновой металл из белого штейна составляет:

$$\eta_{Cu}^{б.ш.} = \frac{615,6 - 3,1 - 0,6}{620 - 7,14 \cdot \frac{64}{80}} = \frac{611,9}{614,3} \cdot 100 \text{ \%} = 99,6 \text{ \%}.$$

5.3.6 Расчет расхода воздуха на конвертирование белого штейна и состава отходящих газов второго периода

5.3.6.1 При продувке белого штейна воздухом окисляются сульфиды меди по реакциям, записанным в разделах 5.3 и 5.4. CuS окисляется полностью в количестве 90 кг; Cu₂S окисляется в количестве: 692,9 – 3,1 = 689,9 кг; часть Cu₂S в количестве 7,14 кг окисляется до CuO (п. 5.3.4.2).

5.3.6.2 Для окисления сульфидов меди требуется следующее количество кислорода:

$$CuS \rightarrow Cu \quad m_{O_2}^1 = \frac{90 \cdot 32}{96} = 30 \text{ кг}$$

$$Cu_2S \rightarrow CuO \quad m_{O_2}^2 = \frac{7,14 \cdot 32 \cdot 2}{160} = 2,8 \text{ кг}$$

$$Cu_2S \rightarrow Cu \quad m_{O_2}^3 = \frac{(689,9 - 7,14) \cdot 32}{160} = 136,6 \text{ кг}.$$

5.3.6.3 Суммарное количество кислорода, необходимое для получения черновой меди из белого штейна составит:

$$m_{O_2} = m_{O_2}^1 + m_{O_2}^2 + m_{O_2}^3 = 30 + 2,8 + 136,6 = 169,4 \text{ кг}.$$

5.3.6.4 С учетом заданной степени использования кислорода при окислении белого штейна до черновой меди, а также массовой доли кислорода в воздухе, определим расход воздуха:

$$169,4 \cdot \frac{100}{0,21 \cdot 70} = 1152,4 \text{ кг},$$

или в объемных единицах:
$$\frac{1152,4 \cdot 22,4}{29} = 890,1 \text{ м}^3.$$

5.3.6.5 Количество выделившегося сернистого газа SO_2 при окислении сульфидов меди составит:

$$\text{CuS:} \quad m_{\text{SO}_2}^1 = \frac{90 \cdot 64}{96} = 60,0 \text{ кг},$$

$$\text{Cu}_2\text{S:} \quad m_{\text{SO}_2}^2 = \frac{689,9 \cdot 64}{160} = 276,0 \text{ кг},$$

где 64 – молекулярный вес SO_2 .

5.3.6.6 Количество остаточного FeS в белом штейне составит:

$$1,6 - 0,6 = 1,0 \text{ кг}.$$

При его окислении образуется SO_2 в количестве

$$m_{\text{SO}_2}^3 = \frac{1,0 \cdot 64}{88} = 0,7 \text{ кг}.$$

5.3.6.7 Суммарное количество SO_2 в отходящих газах продувки белого штейна на черновую медь составит:

$$m_{\text{SO}_2} = m_{\text{SO}_2}^1 + m_{\text{SO}_2}^2 + m_{\text{SO}_2}^3 = 60 + 276 + 0,7 = 336,7 \text{ кг}.$$

5.3.6.8 Общая масса отходящих газов конвертера во второй период без учета подсоса атмосферного воздуха составит:

$$1152,4 - 136,6 + 336,7 = 1352,5 \text{ кг}.$$

Из них количество SO_2 составит 336,7 кг.

Общее количество неизрасходованного во втором периоде кислорода воздуха равно:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{1152,4 \cdot 0,21 \cdot 30}{100} = 72,6 \text{ кг}.$$

Соответственно остаточное количество азота будет:

$$m_{N_2} = 1152,4 \cdot 0,79 = 910,4 \text{ кг.}$$

5.3.6.9 С учетом полученных выше данных рассчитываем средний состав отходящих газов конвертера при продувке белого штейна на черновую медь (в объемных %):

$$\text{- содержание SO}_2: \frac{\left(\frac{336,7}{64}\right) \cdot 100}{\frac{336,7}{64} + \frac{72,6}{32} + \frac{910,4}{28}} = 13,14 \%$$

$$\text{- содержание O}_2: \frac{\left(\frac{72,6}{32}\right) \cdot 100}{\frac{336,7}{64} + \frac{72,6}{32} + \frac{910,4}{28}} = 5,65 \%$$

$$\text{- содержание N}_2: \frac{\left(\frac{910}{28}\right) \cdot 100}{\frac{336,7}{64} + \frac{72,6}{32} + \frac{910,4}{28}} = 81,21 \%$$

5.4 Расчет количества выделяющегося тепла

Количество выделяющегося тепла при конвертировании черного и белого штейна можно рассчитать в соответствии с указанными в п.2 рекомендациями по данным полученного материального баланса, термодинамическим характеристикам веществ (приложение 3) и тепловым эффектам протекающих суммарных реакций (5.1 – 5.6).

Литература

1. Термодинамические расчеты химико-металлургических процессов: Учебно-методическое пособие./ С.А.Куценко, Д.В. Цымай – Орел: Орел ГТУ, 2004. – 63 с.
2. Арис, Р. Анализ процессов в химических реакторах: Учебник для вузов./Р. Арис. – М: Химия, 1967 – 330 с.
3. Базаров, И.П. Термодинамика: Учебник/ И.П. Базаров. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1983. — 344 с., ил.
4. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник./ А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
5. Цибрик, А.Н. Физико-химические постоянные материалов и параметры процессов литья: Справочник /А.Н. Цибрик, Л.А. Семенюк, В.А. Цибрик. – Киев: Наукова думка, 1987. – 270 с.
6. Теория пирометаллургических процессов: Учебник для вузов./ А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
7. Воскобойников, В.Г. Общая металлургия: Учебник для вузов/ В.Г. Воскобойников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Академкнига, 2002. – 767 с.
8. Теоретические основы сталеплавильных процессов: Учеб. пособие для вузов/ Р. Айзатулов, П. Харлашин и др. – М.: МИСИС, 2002. – 318 с.
9. Худяков, Ф. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов/ Ф. Худяков. – М.: Металлургия, 1993. – 432 с.
10. Челышев, Е.В. Металлургия черных и цветных металлов: Учебник для вузов/ Е.В. Челышев. – М.: Металлургия, 1993. – 446 с.
11. Уткин, Н.И. Металлургия цветных металлов: Учебник для вузов/ Н.И. Уткин. – М.: Металлургия, 1985. – 439 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 - Варианты заданий

Таблица 1.1

Варианты заданий для расчета типового химико-металлургического процесса доменной плавки с получением литейного чугуна

Вариант	Расход окатышей, кг/кг чугуна	Расход природного газа, м ³ /т чугуна
1	0,5	100
2	0,6	150
3	0,7	100
4	0,5	150
5	0,6	100
6	0,7	150
7	0,5	100
8	0,6	150
9	0,7	100
10	0,5	150

Таблица 1.2

Варианты заданий для расчета типового химико-металлургического процесса выплавки литейной стали кислородно-конвертерным процессом

Вариант	Марка стали	Расход скрапа, %	Расход чугуна, %	Расход железной руды, %
1	15Л	5	95	2,5
2	20Л	8	92	1,5
3	25Л	5	95	2,5
4	30Л	8	92	1,5
5	35Л	5	95	2,5
6	15Л	8	92	1,5
7	20Л	5	95	2,5
8	25Л	8	92	1,5
9	30Л	5	95	2,5
10	35Л	8	92	1,5

Таблица 1.3

Варианты заданий для расчета типового химико-металлургического процесса получения черновой меди из штейна. Химический состав чернового штейна, масс. %

Вариант	Cu	Fe	S	O
1	20	48	27,2	4,8
2	25	44	26,6	4,4
3	30	40	26,0	4,0
4	35	36	25,4	3,6
5	40	32	24,8	3,2
6	45	28	24,3	2,7
7	50	24	23,8	2,2
8	55	20	23,3	1,7
9	60	16	22,8	1,2
10	65	12	22,3	0,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 - Химический состав литейных сталей

Таблица 2.1

Химический состав литейных сталей*

Марка стали	Содержание элементов, %		
	С	Mn	Si
15Л	0,12-0,20	0,45-0,90	0,20-0,52
20Л	0,17-0,25	0,45-0,90	0,20-0,52
25Л	0,22-0,30	0,45-0,52	0,20-0,52
30Л	0,27-0,35	0,45-0,90	0,20-0,52
35Л	0,32-0,4	0,45-0,90	0,20-0,52

*Содержание серы и фосфора в зависимости от группы отливок

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 – Термодинамические свойства веществ

Таблица 3.1

Термодинамические свойства веществ

№	Вещество	ΔH_0 , Дж/моль	ΔS_0 , Дж/мольК
1	2	3	4
1	H ₂	0	130,6
2	H ₂ O	-241,84	188,74
3	C	0	5,74
4	CO	-110,5	197,4
5	CO ₂	-393,3	213,6
6	Fe	0	27,15
7	FeO	-265734	60,75
8	Fe ₂ O ₃	-815737	87,45
9	Fe ₃ O ₄	-1111082	146,188
10	Fe ₃ C	21480	108,37
11	FeSi	-76989	46,02
12	FeCO ₃	-734492	95,40
13	FeS	-100876	60,29
14	(FeO)SiO ₂	-1194950	93,93
15	Si	0	18,83
16	SiO	-104507	211,459
17	SiO ₂	-905978	41,84
18	Cu	0	166,284
19	CuO	-157025	42,63
20	Cu ₂ O	-171535	92,93
21	CuS	-52090	66,53
22	Cu ₂ S	-81060	120,92
23	Ca	0	174,77
24	CaO	-631754	38,074
25	CaCO ₃	-1201506	91,713
26	CaS	-475837	56,61
27	CaSiO ₃	-1626822	80,75
28	O ₂	0	205,0
29	SO ₂	-294352	248,07
30	S	0	31,92
31	P	0	41,09
32	P ₂ O ₅	-1124379	366,43

Продолжение таблицы

1	2	3	4
33	N ₂	0	191,5
34	CH ₄	-74,85	186,2
35	C ₂ H ₆	-84,006	229,045
36	Mn	0	31,9
37	MnO	-385200	58,9
38	MnO ₂	-520100	52,8
39	Mn ₂ O ₃	-952111	110,46
40	Mn ₃ O ₄	-1379540	154,81
41	MnCO ₃	-878840	109,54
42	MgCO ₃	-1088413	65,10
43	MgO	-597328	27,07
44	MnSiO ₃	-1313926	89,12

Учебное издание

Куценко Станислав Алексеевич
Курдюмова Лариса Николаевна
Цымай Дмитрий Валериевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебно-методическое пособие

Редактор В.Л. Моисеева

Технический редактор

Орловский государственный технический университет

Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати. Формат 60х84 1/16.

Печать офсетная. Уч. изд. л. 4,5 Усл. печ. л. Тираж 75 экз.

Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета

на полиграфической базе ОрелГТУ,

302030, г. Орел, ул. Московская, 65.