

Tomasz Kargul

HYBRYDOWY MODEL PROCESÓW
POZAPIECOWEJ RAFINACJI STALI

ISBN 978-83-7464-490-7



WYDAWNICTWA AGH



KRAKÓW 2012

ROZPRAWY DOKTORSKIE
MONOGRAFIE

KU 0451 pozycja wydawnictw naukowych
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2013
ISBN 978-83-7464-490-7

Redaktor Naczelnny Wydawnictw AGH: *Jan Sas*

Komitet Naukowy Wydawnictw AGH:
Zbigniew Kąkol (przewodniczący),
Marek Cala,
Borys Mikułowski,
Tadeusz Sawik,
Mariusz Ziółko

Recenzenci: *dr hab. inż. Jan Wypartowicz, prof. AGH*
prof. dr hab. inż. Jan Jowsa

Afiliacja autora:
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej,
Katedra Metalurgii Stopów Żelaznych

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007/2009
jako promotorowski projekt badawczy nr N N508 1202 33
przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (umowa nr 1202/B/T02/2007/33)
(umowa AGH nr 18.18.110.823)

Redakcja: *Agnieszka Rusinek*

Projekt okładki i strony tytułowej: *Paweł Sepielak*

Zdjęcie na okładce: *Třinecké železárnny*

Skład komputerowy: „Andre”, tel. 12 422 83 23

Redakcja Wydawnictw AGH
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 12 617 32 28, tel./faks 12 636 40 38
e-mail: redakcja@wydawnictwoagh.pl
<http://www.wydawnictwa.agh.edu.pl>

*Pracę dedykuję rodzicom
w podziękowaniu za wsparcie
w trudnych chwilach*

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
1. Wstęp	9
2. Pozapiecowa rafinacja stali	10
3. Metody matematycznego opisu procesów metalurgicznych	18
3.1. Badania na modelach fizycznych.....	24
3.2. Modele mieszania	29
4. Cel i teza pracy	35
5. Koncepcja hybrydowego modelu procesów rafinacji pozapiecowej	37
6. Oprogramowanie wykorzystane do budowy modelu	45
6.1. Tworzenie bazy termodynamicznej	48
6.2. Komponenty pakietu SimuSage	50
7. Własne narzędzie do symulacji procesów rafinacji	57
8. Argonowanie stali w kadzi	66
8.1. Opis procesu	66
8.2. Wykonywane pomiary	69
8.3. Utworzenie bazy danych	73
8.4. Model procesu argonowania	76
8.5. Wyniki modelowania procesu argonowania stali	78
8.5.1. Weryfikacja modelu	78
8.5.2. Wirtualne eksperymenty	87
8.6. Podsumowanie	100
9. Rafinacja w piecu kadziowym	101
9.1. Opis procesu	101
9.2. Wykonywane pomiary	102
9.3. Utworzenie bazy danych	103

9.4. Model procesu rafinacji w piecu kadziowym	105
9.5. Wyniki modelowania procesu rafinacji stali w piecu kadziowym	106
9.5.1. Weryfikacja modelu	106
9.5.2. Wirtualne eksperymenty	113
9.6. Podsumowanie	118
10. Wnioski końcowe	119
Załącznik 1	121
Załącznik 2	125
Załącznik 3	127
Załącznik 4	130
Literatura	133
Streszczenie	139
Summary	141

Wykaz ważniejszych oznaczeń

C_s – pojemność siarczkowa żużla

D_i – współczynnik dyfuzji składnika i, [m^2/s]

g – przyspieszenie grawitacyjne, [m/s^2]

G – entalpia swobodna Gibssa, [J]

H – wysokość, [m]

k – współczynnik transportu masy, [m/s]

K – stała równowagi reakcji

L – wymiar charakterystyczny, [m]

L_s – współczynnik podziału siarki

m_j^i – masa składnika i w reaktorze j, [Mg]

M_j – masa reaktora j, [Mg]

\dot{m}_{ij} – strumień masy przepływającej z reaktora i do reaktora j, [Mg/min]

P – ciśnienie, [Pa]

t – czas, [min]

t_r – czas jednokrotnego przebywania kąpieli metalowej w reaktorze I, [min]

T – temperatura, [$^\circ\text{C}$]

u – prędkość, [m/s]

α – współczynnik określający procent masy metalu reaktora I, [%]

$\bar{\alpha}$ – objętościowy udział gazu w strefie strumienia, [-]

β – współczynnik określający procent masy reaktora rafinacyjnego przekazywany do modelu termodynamicznego, [%]

δ – grubość warstwy granicznej (dyfuzyjnej)

ε_m – energia mieszania, [W/Mg]

η – lepkość dynamiczna, [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

λ – skala modelu

μ_i – potencjał chemiczny składnika i, [J/mol]

ρ – gęstość, [kg/m^3]

v – lepkość kinematyczna, [m^2/s]

1. Wstęp

Procesy rafinacji stali należą do grupy procesów metalurgicznych, w której w ostatnich latach nastąpił duży postęp technologiczny. Produkcja stali charakteryzującej się określonym składem chemicznym, zapewniającym uzyskanie odpowiednich właściwości mechanicznych i plastycznych, wymaga przestrzegania ściśle określonej procedury technologicznej na etapie rafinacji. Obecny stan wiedzy na temat procesów zachodzących podczas rafinacji został osiągnięty między innymi dzięki szybkiemu rozwojowi technik symulacyjnych. Pomimo dużego postępu w dziedzinie metod numerycznych, wykorzystywanych w symulacjach, barierą, którą wciąż trudno pokonać, jest czas obliczeń, klasyfikujący opracowane modele pod względem użyteczności we wspomaganiu procesów rzeczywistych.

W monografii przedstawiono koncepcję nowego typu modelu matematycznego, który wykorzystano do symulacji procesu argonowania stali w kadzi oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym. W wyniku połączenia dwóch modeli opisujących różne zjawiska oddziałyujące na przebieg rafinacji, opracowano uniwersalny model hybrydowy, uwzględniający zarówno procesy mieszania metalu, jak i termodynamiczny opis reakcji przebiegających w układzie. Połączenie na drodze numerycznej modelu mieszania oraz modelu termodynamicznego pozwoliło na identyfikację głównych czynników decydujących o efektywności procesu rafinacji stali. Model mieszania został zaimplementowany w strukturze modelu hybrydowego na podstawie teorii reaktorów elementarnych, którą dostosowano do warunków rozpatrywanych procesów. Model termodynamiczny, uzupełniający podstawowe równania modelu mieszania, wykorzystano w celu wyznaczenia lokalnej równowagi pomiędzy graniczną warstwą żużla i metalu. Połączenie wymienionych modeli było możliwe dzięki wykorzystaniu pakietu SimuSage użytego do stworzenia własnej aplikacji symulacyjnej ARGON. Opracowany program, bazujący na modelu hybrydowym, pozwala na przeprowadzenie symulacji procesu argonowania stali oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym w czasie krótszym niż średni czas procesu rzeczywistego. W monografii przedstawiono wyniki weryfikacji modelu na podstawie danych zebranych podczas badań przeprowadzonych w ArcelorMittal Oddział Kraków oraz CMC Zawiercie. Ważną cechą stworzonego modelu jest możliwość przeprowadzenia wirtualnych eksperymentów pozwalających na ocenę wpływu wybranych parametrów technologicznych na przebieg procesów rafinacji stali.

2. Pozapiecową rafinację stali

Jakość produkowanej stali jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o ciągłym rozwoju technologii wytwarzania wyrobów hutniczych. Duże zapotrzebowanie rynku na produkty o wysokiej jakości wymusza na producentach wyrobów hutniczych szczególną dbałość o czystość metalurgiczną wytapianego metalu [1, 2]. W obecnie stosowanym procesie produkcji stali dąży się do znacznego skrócenia czasu wytopu w piecu na rzecz operacji wykonywanych po spuście, nazywanych rafinacją pozapiecową. Przed wprowadzeniem rafinacji stali w 1950 roku proces metalurgiczny kończył się wraz ze spustem metalu z pieca. Stal była następnie odlewana do wlewnic, a po zakrzepnięciu poddawana dalszym procesom przeróbki [3]. Wprowadzenie procesu ciągłego odlewania stali na maszynie COS związane było nie tylko ze wzrostem efektywności całego procesu [4, 5], ale również ze wzrostem wymagań dotyczących czystości stali. Konieczne zatem stało się wprowadzenie do procesu technologicznego dodatkowych operacji pozwalających na uzyskanie zarówno określonego składu chemicznego, jak i temperatury kąpieli metalowej, podyktowanej przez COS. Obecnie każdy z produkowanych gatunków stali ma ściśle określone normy dotyczące maksymalnej zawartości pierwiastków oraz wtrąceń niemetalicznych, które klasyfikują dany wytop pod kątem użyteczności w produkcji konkretnych wyrobów. Przykład wymagań stawianych różnym gatunkom stali przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wymagania stawiane różnym gatunkom stali w zakresie składu chemicznego i maksymalnego rozmiaru wtrąceń. (T.O. – tlen całkowity, Øwn – średnica wtrąceń niemetalicznych) [2]

Gatunki stali	Wymagania
Stale typu IF	[C] ≤ 30 ppm, [N] ≤ 40 ppm, T.O. ≤ 40 ppm
Stale głęboko tłoczone	[C] ≤ 30 ppm, [N] ≤ 30 ppm; Øwn < 100 µm
Stal na zbiorniki próżniowe	[P] ≤ 70 ppm
Stal na blachy do spawania	[H] ≤ 1,5 ppm
Stal do produkcji lin	[S] ≤ 30 ppm, [N] ≤ 35 ppm, T.O. ≤ 30 ppm; Øwn < 100 µm
Stal lożyskowa	T.O. ≤ 10 ppm; Øwn < 15 µm
Stal na druty	[N] ≤ 60 ppm, T.O. ≤ 30 ppm; Øwn < 20 µm

Uzyskanie zakładanego składu chemicznego związane jest z wyborem odpowiedniej metody rafinacji, a niekiedy z umiejętnym połączeniem kilku metod, różniących się na przykład warunkami ciśnienia, w jakich przebiega proces.

Do głównych zadań realizowanych podczas rafinacji pozapiecowej zalicza się:

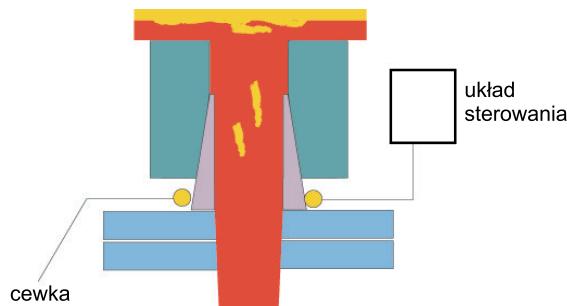
- uzyskanie zakładanego składu chemicznego wytopu,
- uzyskanie odpowiedniej temperatury,
- stworzenie warunków sprzyjających wyrównaniu temperatury i stężenia składników metalu w całej objętości kadzi,
- stworzenie warunków hydrodynamicznych, pozwalających na efektywne usuwanie wtrąceń niemetalicznych na drodze flotacyjnej,
- utworzenie żużla o dobrych właściwościach rafinacyjnych.

Poprawę jakości stali można uzyskać na różnych etapach jej produkcji, zaczynając od spustu metalu z pieca, poprzez właściwe operacje w urządzeniach rafinacyjnych, a na kadzi pośredniej urządzenia COS kończąc. Poniżej wymieniono najważniejsze etapy procesu technologicznego oraz możliwe do przeprowadzenia operacje mające kluczowe znaczenie dla poprawy czystości stali.

Odcięcie żużla piecowego

Niezwykle ważnym zadaniem jest kontrolowanie masy żużla piecowego, który przedostaje się do kadzi podczas spustu. Ze względu na utleniający charakter jego obecność w kadzi może powodować zakłócenia w dalszych operacjach uzupełniania składu chemicznego czy też odtleniania stali za pomocą aluminium. Żużel utworzony w piecu może zawierać nawet do 25% tlenku żelaza. Wysoka zawartość FeO w żużlu kadziowym może skutkować stratami aluminium podczas odtleniania stali [6, 7, 8]. Aby ograniczyć masę żużla piecowego, przedostającego się podczas spustu do kadzi, stosuje się różne rozwiązania wykorzystujące między innymi pomiar przewodności elektrycznej stali przepływającej przez otwór spustowy pieca. Schemat instalacji do automatycznego odcinania żużla piecowego przedstawiono na rysunku 1. W trakcie spustu układ cewek zamontowanych przy otworze spustowym rejestruje przewodność metalu na podstawie pomiaru pola magnetycznego. W chwili pojawiienia się w otworze spustowym żużla układ sterowania rejestruje zaburzenie w przewodności i automatycznie zamyka otwór, uniemożliwiając przedostanie się większej ilości szkodliwego żużla. Problemem przy tego typu rozwiązaniach jest dostrojenie systemu sterowania, ponieważ pojawiение się niewielkiej ilości żużla w osi strumienia stali może powodować zbyt wcześnie zamknięcie otworu spustowego.

Zasada działania systemu odcinania żużla, której schemat przedstawiono na rysunku 1, z założenia nie gwarantuje całkowitego odcięcia żużla piecowego, ponieważ układ sterowania odcina żużel piecowy w momencie, gdy pojawia się on już w otworze spustowym pieca i część żużla przedostaje się do kadzi rafinacyjnej.

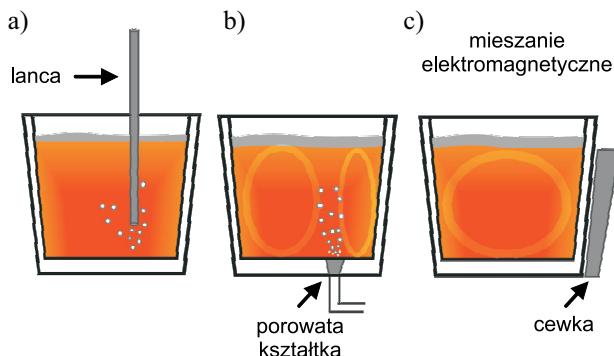


Rys. 1. Instalacja odcinania żużla piecowego zamontowana przy otworze spustowym pieca

Innym rozwiązaniem jest stosowanie kul o średnicy nieco większej od średnicy otworu spustowego, unoszących się pomiędzy metalem i żużlem. W miarę zmniejszania się poziomu metalu w piecu podczas spustu kula opada wraz z metalem, a w końcowej fazie zatyka otwór spustowy. Skuteczność takiego rozwiązania jest bardzo różna i w dużej mierze zależy od stopnia zużycia otworu spustowego pieca.

Homogenizacja składu chemicznego metalu

Jednym z głównych zadań rafinacji pozapiecowej stali jest homogenizacja składu chemicznego metalu. Po spuście metalu z pieca w kadzi istnieje gradient stężenia składników, który można zlikwidować na przykład poprzez mieszanie ciekłego metalu za pomocą gazu. Podczas rafinacji większość reakcji chemicznych zachodzi w obszarze międzyfazowym metalu i żużla. Wymuszenie ruchu metalu w kadzi prowadzi do przyspieszenia transportu reagentów do granicy faz i intensyfikacji przebiegu reakcji chemicznych. Obecnie wykorzystywanych jest kilka metod mieszania stali w kadzi, które schematycznie przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Metody mieszania ciekłego metalu w kadzi podczas rafinacji pozapiecowej stali:
a) mieszanie za pomocą argonu wprowadzonego lancą zanurzeniową; b) mieszanie gazem wprowadzanym przez kształtkę gazoprzepuszczalną zabudowaną w dnie kadzi; c) mieszanie metalu za pomocą pola magnetycznego wytworzonego przez cewkę

Mieszanie ciekłego metalu może być osobną metodą rafinacji lub towarzyszyć innym metodom, zwiększając ich efektywność. Najczęściej ciekły metal mieszany jest za pomocą neutralnego argonu, który może być wprowadzany do układu za pomocą lancy zanurzeniowej (rys. 2a) lub porowatej ksztaltki zabudowanej w dnie kadzi (rys. 2b). Mieszanie ciekłej stali może być również realizowane za pomocą pola magnetycznego cewki indukcyjnej, znajdującej się z boku kadzi (rys. 2c). Konsekwencją takiego rozwiązania jest jednak znaczne zwiększenie kosztów wynikających z konieczności stosowania kadzi wykonanych ze stali niemagnetycznych, co przekłada się na niewielką liczbę instalacji tego typu w przemyśle.

Głównym celem mieszania, niezależnie od zastosowanej techniki, jest:

- homogenizacja składu chemicznego kąpieli metalowej,
- likwidacja gradientu temperatury,
- zwiększenie szybkości przebiegu reakcji chemicznych,
- zwiększenie efektywności roztapiania dodatków stopowych,
- przyspieszenie procesów koagulacji i flotacji wtrąceń niemetalicznych.

Ważnym parametrem procesu rafinacji stali jest intensywność mieszania, która decyduje między innymi o transporcie wtrąceń do granicy metal – żużel. W warunkach zbyt intensywnego mieszania część wtrąceń, które nie zostaną „przechwycone” przez żużel, jest porywana przez powstające wiry i pozostaje w kąpieli metalowej. Wprowadzanie gazu ze zbyt dużą intensywnością może powodować także przerwanie warstwy żużla [9] i zwiększenie transportu tlenu z atmosfery do kąpieli metalowej. Z kolei zbyt słabe mieszanie ogranicza transport wtrąceń z objętości metalu do granicy międzymurowej, co skutkuje dużą zawartością wtrąceń pozostających w ciekłym metalu po zakończeniu rafinacji.

Wprowadzanie dodatków stopowych i rafinacyjnych

W zależności od ciężaru właściwego i granulacji dodatków istnieją różne technologie ich dozowania. Jedną z nich jest wprowadzanie dodatków w postaci drutu rdzeniowego (rys. 3a). Metodę tę zastosowano początkowo w celu wprowadzania wapnia, którego temperatura parowania (1491°C) jest niższa od temperatury kąpieli metalowej.

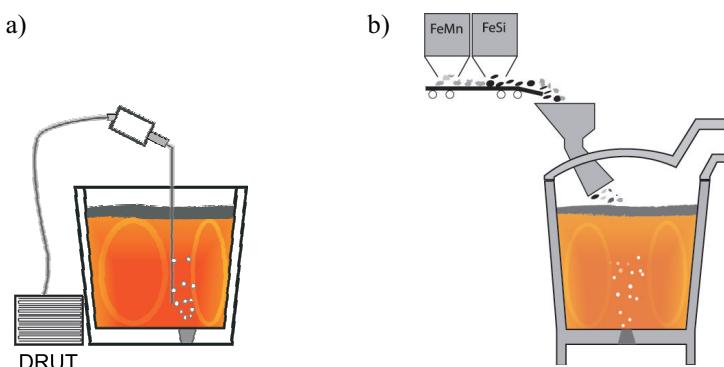
Za pomocą drutu rdzeniowego wprowadza się dodatki, które mają:

- gęstość mniejszą od gęstości kąpieli metalowej,
- duże powinowactwo do tlenu,
- ograniczoną rozpuszczalność.

Materiały wprowadzane podczas rafinacji ze względu na funkcje, jakie spełniają w procesie, można podzielić na dodatki stopowe oraz dodatki rafinacyjne.

Dodatki stopowe wprowadzane są w celu uzupełnienia składu chemicznego i są to przeważnie stopy żelaza z pierwiastkami, takimi jak: mangan, krzem, chrom, molibden, niob lub czyste pierwiastki takie jak nikiel czy tytan. Na podstawie prób metalu, pobieranych w trakcie procesu, można określić różnicę pomiędzy aktualnym a docelowym

składem chemicznym metalu, a następnie wprowadzić do układu dodatki stopowe, korygujące tę różnicę. Dodatki stopowe zazwyczaj wprowadzane są w postaci kawałkowej przy jednoczesnym mieszaniu metalu gazem, co intensyfikuje proces ich rozpuszczania (rys. 3b).



Rys. 3. Metody wprowadzania dodatków podczas rafinacji stali:
a) wprowadzanie drutu rdzeniowego; b) dozowanie żelazostopów

Dodatki rafinacyjne wprowadza się głównie w celu odtlenienia stali. Do tej grupy materiałów zalicza się również materiały modyfikujące skład chemiczny żużla, takie jak wapno, boksyt czy fluoryt, które stosuje się w celu uzyskania żużla o odpowiednich właściwościach rafinacyjnych.

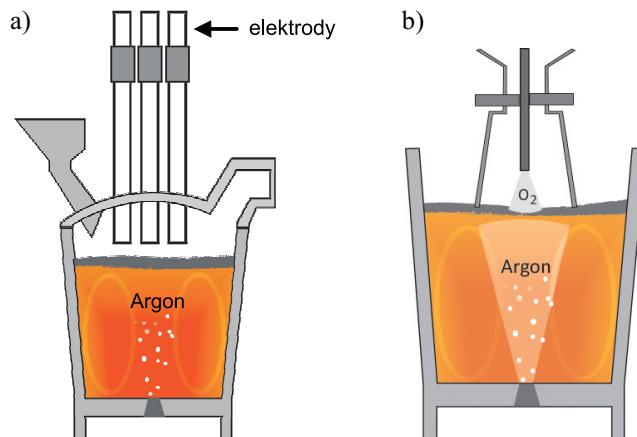
W celu odtlenienia metalu do kadzi wprowadzane jest zazwyczaj aluminium w postaci drutu. W wyniku reakcji glinu z tlenem rozpuszczonym w kapieli metalowej powstają wtrącenia niemetaliczne Al_2O_3 , które unoszone są wraz z lokalnymi prądami i wypływają do powierzchni międzyfazowej. Podczas wypływanego wtrącenia ulegają zderzeniom, łącząc się w większe skupiska, których prędkość wypływanego, zgodnie z prawem Stokesa, jest większa od prędkości wypływanego pojedynczych małych wtrąceń. Jak wspomniano, oczyszczanie metalu z wtrąceń uwarunkowane jest procesami mieszania [10, 11], ponieważ decydują one o transporcie wtrąceń do obszaru międzyfazowego. Równie ważnym czynnikiem są właściwości reologiczne żużla takie jak lepkość i napięcie powierzchniowe, które wpływają na zdolności asymilacyjne żużla. Asymilacji wtrąceń niemetalicznych sprzyja duże napięcie międzyfazowe na granicy wtrącenia niemetaliczne – kapiel metalowa i niskie napięcie międzyfazowe na granicy kapiel metalowa – żużel [12]. Najlepiej spełniają ten warunek żużle wapienno-glinowe na bazie układu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, które powinny charakteryzować się niską lepkością i niską temperaturą topnienia [13, 14].

Korekta temperatury

Temperatura ciekłego metalu jest jednym z ważniejszych czynników procesu produkcji stali. Na etapie rafinacji pozapiecowej stali temperatura silnie wpływa na inten-

sywność reakcji chemicznych przebiegających w układzie, a tym samym decyduje o szybkości dochodzenia układu do stanu równowagi. W zależności od narzuconych wymagań oraz przebiegu procesu rafinacji stali, niekiedy istnieje konieczność kontrołowania temperatury kąpieli metalowej w kadzi. Problem zazwyczaj pojawia się, kiedy temperatura jest zbyt niska i istnieje niebezpieczeństwo, że podczas odlewania stali na maszynie COS może dojść do zaburzenia procesu spowodowanego zamrożeniem pasma. Uniknięcie tego typu awarii możliwe jest w sytuacji, kiedy stalownia wyposażona jest w urządzenia do rafinacji stali, które pozwalają na korektę temperatury metalu przed procesem odlewania.

Piec kadziowy, którego schemat przedstawiono na rysunku 4a, jest urządzeniem pozwalającym na sterowanie temperaturą procesu, dzięki czemu metal spuszczany z pieca nie musi mieć bardzo wysokiej temperatury. Wykorzystanie elektrod grafitowych, znajdujących się na stanowisku pieca kadziowego pozwala na dostarczenie do układu energii elektrycznej, zamienianej na ciepło. W zależności od mocy transformatora, do którego podłączone są elektrody, możliwe jest podniesienie temperatury metalu o $4-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [3]. Energia cieplna pochodząca od elektrod grafitowych ogrzewa głównie powierzchniowe warstwy metalu w kadzi. Podczas procesu rafinacji w piecu kadziowym kąpiel metalowa jest mieszana za pomocą argonu, co pozwala na wyrównanie temperatury w całej objętości kadzi. Mieszanie ciekłego metalu gazem pozwala również na obniżenie temperatury kąpieli metalowej w przypadku, gdy przekracza ona podyktowaną przez COS temperaturę odlewania danego gatunku stali.



Rys. 4. Urządzenia do pozapiecowej rafinacji stali pozwalające na korektę temperatury kąpieli metalowej: a) schemat budowy pieca kadziowego; b) schemat budowy urządzenia CAS OB

Zwiększenie temperatury stali podczas procesu jej rafinacji realizowane jest również na drodze chemicznej w wyniku przebiegu reakcji egzotermicznych. Przykładem takiego procesu jest rafinacja stali w urządzeniu CAS OB (ang. *composition adjustment by sealed argon bubbling – oxygen blowing*). W trakcie procesu do kadzi

z ciekłym metalem wprowadzane jest aluminium i wdmuchiwany tlen w celu uzyskania efektu cieplnego towarzyszącego reakcji utleniania aluminium. Ilość ciepła, którą można w ten sposób uzyskać, pozwala na podniesienie temperatury stali o około 10°C/min.

Rafinacja w próżni

Próżniowe procesy rafinacyjne stosowane są głównie w celu usunięcia z kąpieli metalowej gazów takich jak azot i wodór [15]. Obecność gazów w układzie na etapie rafinacji stali jest konsekwencją poprzednich etapów produkcji stali. Wodór pojawia się w kąpieli metalowej w wyniku stosowania paliw intensyfikujących proces roztapiania złomu w piecu elektrycznym. Azot najczęściej wprowadzany jest do układu za pomocą dolnego dmucha w procesie konwertorowym. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność gazów w stali w stanie stałym, nieusunięcie ich na etapie rafinacji pozapiecowej skutkuje wydzielaniem się pęcherzy gazowych ze stali w trakcie procesu krzepnięcia, czego efektem są wady wlewków obniżające ich właściwości mechaniczne i plastyczne. Usunięcie gazów z kąpieli metalowej w warunkach ciśnienia atmosferycznego jest praktycznie niemożliwe. Wymusza to zatem stosowanie specjalnych agregatów do rafinacji próżniowej, w których proces przebiega przy bardzo niskim ciśnieniu. Ponadto rafinacja w próżni jest również jedną z najefektywniejszych technologii pozwalających na oczyszczenie stali z wtrąceń niemetalicznych [16].

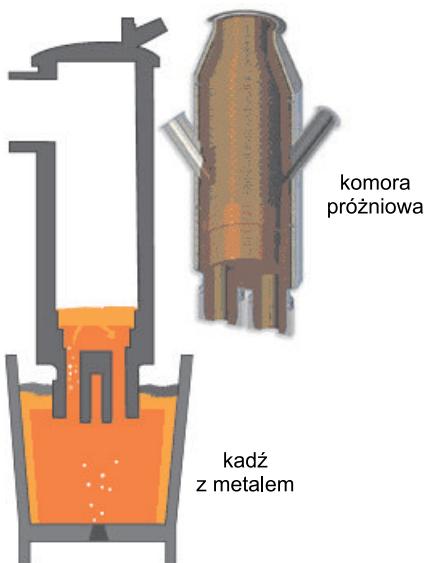
Rafinację w próżni można podzielić na [17]:

- procesy odgazowania komorowego,
- procesy odgazowania strumieniowego,
- procesy odgazowania obiegowego.

W wypadku odgazowania komorowego rafinacja stali przeprowadzana jest w kadzi umieszczanej w komorze próżniowej. W wyniku obniżania ciśnienia zmniejsza się ciśnienie ferrostatyczne gazów. Powoduje to szybkie wydzielanie się w objętości kąpieli metalowej pęcherzy gazu, usuwanych przez układ odciągu gazów.

Strumieniowe odgazowanie polega na odlewaniu stali z pieca bezpośrednio do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej. Proces odgazowania zachodzi wówczas bardzo intensywnie w wyniku rozrywania strumienia metalu przez zawarte w nim gazy, co znacznie zwiększa powierzchnię reakcji metalu z próżnią.

Do najczęściej stosowanych metod próżniowej rafinacji zaliczyć należy proces RH (*Ruhrstahl Heraeus*), który należy do grupy procesów odgazowania obiegowego. Proces polega na zassaniu do komory próżniowej porcji metalu, a następnie – poprzez wymuszenie obiegu metalu w komorze próżniowej za pomocą argonu – usunięciu gazów z całej objętości kadzi. Schemat budowy urządzenia RH zamieszczono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat budowy urządzenia RH (*Ruhrstahl Heraeus*) do próżniowej rafinacji stali

Rafinacja w kadzi pośredniej

Ostatecznym etapem produkcji, na którym można uzyskać poprawę czystości ciekłej stali, jest proces ciągłego odlewania. Poprzez odpowiednią konstrukcję kadzi pośredniej urządzenia COS możliwe jest stworzenie warunków hydrodynamicznych, umożliwiających wypływanie do żużla pozostałych w ciekłym metalu wtrąceń niemetalicznych [18, 19, 20]. W kadzi pośredniej stosuje się różnego typu przegrody, których zadaniem jest zmniejszenie energii kinetycznej strumienia metalu oraz wywołanie przepływu tłokowego. Podejmowane są również próby oczyszczania metalu z wtrąceń za pomocą filtrów ceramicznych o dużej porowatości, montowanych na przegrodach kadzi pośredniej [21, 22].

3. Metody matematycznego opisu procesów metalurgicznych

Teoretyczne rozważania nad matematycznym opisem zjawisk zachodzących w procesach metalurgicznych prowadzone są od wielu lat. Wyniki tych badań w znacznym stopniu przyczyniły się do lepszego poznania złożonych zjawisk zachodzących wewnętrz reaktorów metalurgicznych. Liczne badania są poświęcone procesom rafinacji pozapiecowej stali, ze względu na ich strategiczną rolę w procesie produkcyjnym [23, 24, 25, 26]. Podstawowym zadaniem realizowanym w procesie rafinacji stali jest uzyskanie zakładanej czystości stali poprzez utworzenie żużla rafinacyjnego o odpowiednich właściwościach, homogenizacja składu chemicznego i temperatury kąpieli metalowej czy też uzupełnienie składu chemicznego poprzez wprowadzenie dodatków stopowych. Obserwowany w ostatnich latach wzrost zapotrzebowania rynku światowego na stal o wysokiej jakości stawia przed procesami rafinacji nowe wyzwania, zarówno w zakresie ściśle określonego składu chemicznego kąpieli metalowej, jak i ilości i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych. Dzięki wprowadzaniu nowych technologii rafinacji obecnie możliwe jest znaczne obniżenie zawartości takich składników kąpieli metalowej jak fosfor, siarka, azot, tlen czy wodór (tab. 2), które uważane są za niepożądane i wpływające niekorzystnie na właściwości produktów stalowych.

Tabela 2

Minimalna zawartość składników, którą można było osiągnąć w poszczególnych etapach rozwoju procesów rafinacji stali [3]

Składnik, ppm	1960 r.	1980 r.	2000 r.	Przyszłość
Węgiel	250	150	20	10
Fosfor	300	150	100	30
Siarka	300	30	10	10
Azot	150	70	30	2
Tlen sumaryczny	30	30	10	10
Wodór	6	6	1	1
Suma	1036	436	171	63

Zwiększenie efektywności procesów rafinacyjnych stało się możliwe między innymi dzięki rozwijaniu badań modelowych, których wyniki pozwalają przewidywać zachowania układu w różnych warunkach technologicznych. Szybki rozwój technologii komputerowych oraz metod numerycznych w znacznym stopniu przyczynił się do zwiększenia zakresu prowadzonych badań nad optymalizacją stosowanych technologii rafinacji. Obecnie powszechnie wykorzystywane są komputerowe metody symulacyjne, pozwalające na identyfikację kluczowych zjawisk wpływających na przebieg procesu. W badaniach modelowych kadź, w której przebiega proces rafinacji stali, traktowana jest jako złożony reaktor metalurgiczny, w którym zachodzi szereg zjawisk fizycznochemicznych, wpływających na końcowy efekt procesu. Celem prowadzonych badań jest zazwyczaj określenie wpływu poszczególnych czynników na przebieg procesu. W przypadku rafinacji stali warunki hydrodynamiczne występujące w kadzi oraz termodynamika reakcji zachodzących w układzie są czynnikami silnie oddziałyującymi na proces [27]. Układy metalurgiczne są wielofazowymi układami wieloskładnikowymi. Większość reakcji chemicznych, zachodzących w układzie, przebiega na granicy faz metalu i żużla. W takich warunkach czynnikiem decydującym o szybkości zachodzenia reakcji jest transport reagentów do granicy faz układu, który skutecznie można zwiększyć poprzez wymuszenie ruchu ciekłego metalu w kadzi. Turbulentny ruch ciekłego metalu, wywołany wprowadzonym gazem, przyspiesza transport reagentów do miejsca zachodzenia reakcji, zapewniając jednocześnie pozytywny wynik prowadzonego procesu. Najczęściej wykorzystywanym gazem jest argon, ponieważ jest neutralny i nie bierze udziału w reakcjach chemicznych. W wypadku produkcji stali chromowych stosuje się przedmuchiwanie metalu mieszaniną tlenu i argonu. Pozwala to na selektywne utlenianie składników kapieli metalowej poprzez zmianę udziału tlenu i argonu w mieszaninie wdmuchiwanego gazu [28, 29].

Szczegółowa analiza charakteru przepływu ciekłego metalu w kadzi może dostarczyć niezbędnych informacji potrzebnych podczas tworzenia modelu matematycznego [30]. Bardzo istotną decyzyją podczas budowy modelu matematycznego rafinacji stali jest wybór matematycznego modelu mieszania kapieli. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod opisu zjawisk związanych z dynamiką przepływu ciekłej stali jest metoda wykorzystująca równania Naviera–Stokesa [31, 32, 33, 34, 35]. Ze względu na fundamentalny charakter tych równań, bilansujących masę i pęd układu, zapewnia ona precyzyjne wyznaczenie wektorów prędkości występujących w analizowanym układzie. Numeryczne rozwiązywanie równań Naviera–Stokesa jest czasochłonne, podczas gdy czas obliczeń [36] w wypadku procesów rafinacyjnych jest ważnym wskaźnikiem użyteczności modelu. W zależności od technologii rafinacji proces trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu minut. Dlatego wykorzystanie modelu mieszania, opierającego się na rozwiązyaniu równań Naviera–Stokesa w czasie rzeczywistym, jest obecnie niemożliwe. Szacuje się, że przy zachowaniu trendu panującego w rozwoju technologii komputerowych, zapewniających podwojenie prędkości procesorów co dwa lata, bezpośrednie rozwiązywanie równań Naviera–Stokesa będzie możliwe około roku 2020 [37].

Alternatywną metodą wykorzystywaną do opisu ruchu metalu w całej objętości kadzi jest teoria reaktorów elementarnych, sformułowana dla opisu reaktora typu kaskadowego [38, 39]. Zalicza się ją do modeli ze zdefiniowanymi podobszarami objętości reaktora (*models of partial volumes* lub *tank models*). Teoria reaktorów elementarnych zakłada, że w objętości reaktora rzeczywistego można wyodrębnić pewne podobszary nazywane reaktorami elementarnymi. Pozostałe założenia zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 5. Ze względu na prosty układ równań opisujących zmiany stężenia składnika w poszczególnych reaktorach, czas potrzebny na realizację algorytmu obliczeniowego jest krótki i możliwy do zrealizowania w warunkach produkcyjnych.

Obok zagadnień związanych z przepływem ciekłego metalu, proces rafinacji stali analizowany jest pod kątem termodynamicznym. W wypadku procesów rafinacyjnych w układzie znajdują się trzy odrębne fazy: ciekły metal, rafinacyjna faza tlenkowa (żużel) oraz faza gazowa. Wszystkie występujące w układzie fazy są fazami wieloskładnikowymi. W trakcie procesu rafinacji, na granicy metal – żużel, jednocześnie zachodzą reakcje utleniania i redukcji składników kapieli metalowej i żużla, w wyniku czego zostaje osiągnięty stan równowagi termodynamicznej. W konsekwencji skład chemiczny kapieli oraz żużla ulega ciągłym zmianom. Model termodynamiczny procesu wymaga zatem wyznaczenia kierunku postępowania tych zmian i ich wpływu na końcowy efekt metalurgiczny. Procesy rafinacji stali w warunkach intensywnego mieszania gazem zachodzą stosunkowo szybko. Pozwala to na przyjęcie założenia, często wykorzystywanego w modelowaniu procesów, że na granicy fazowej metalu i żużla możliwe jest osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej [6, 36, 40]. Obecnie modele termodynamiczne z powodzeniem tworzy się z wykorzystaniem specjalistycznych programów komputerowych takich jak FactSage [41, 42, 43, 44], MetSim [45] czy ThermoCalc [46], wyposażonych w kompleksowe bazy danych termodynamicznych. Obliczenia wykonywane przez program FactSage polegają na wyznaczeniu równowagowego składu chemicznego dla określonych wartości temperatury, ciśnienia oraz początkowego składu chemicznego układu, poprzez określenie minimalnej wartości entalpii swobodnej układu. Tak zdefiniowane kryterium optymalizacji jest równoznaczne z wyznaczeniem składu odpowiadającego równowadze pomiędzy oddziałującymi składnikami poszczególnych faz w układzie. Modelowanie procesu rafinacji, poprzez obliczenia termodynamiczne, daje nie tylko możliwość modyfikacji istniejących procesów, ale pozwala również na tworzenie nowych technologii rafinacji przy wykorzystaniu na przykład nowych dodatków odtleniających czy też nowych mieszanek żużlotwórczych. Należy podkreślić, że matematyczny model procesu rafinacji powinien uwzględniać zarówno termodynamiczny, jak i kinetyczny opis reakcji zachodzących w układzie.

Z teoretycznego punktu widzenia kinetyka reakcji zachodzących podczas procesu rafinacji stali często opisywana jest w modelach matematycznych za pomocą klasycznej teorii cienkich warstw (*two-film theory* [36]). Teoria ta zakłada, że na granicy pomiędzy dwoma fazami w układzie istnieje gradient stężania składników, który ulega zmniejszeniu podczas rafinacji. Ponadto fazy po obu stronach granicy międzyfazowej

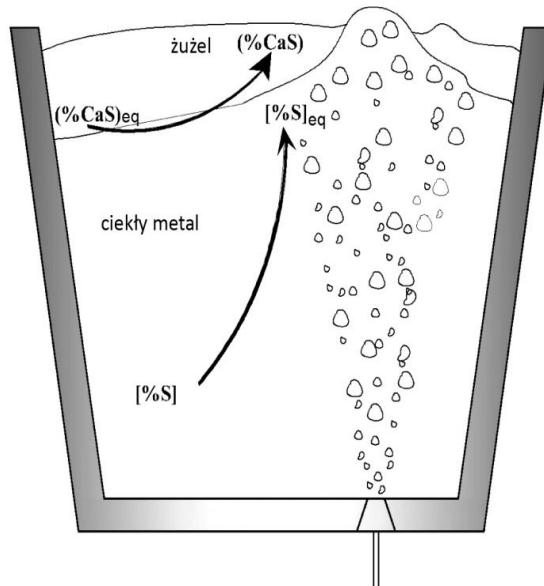
są całkowicie homogeniczne. Bazując na powyższych założeniach, szybkość usuwania zanieczyszczeń z ciekłej stali można opisać za pomocą równania:

$$\frac{d[\%x]}{dt} = -\frac{k\rho_m A}{M_{KM}} (\%x - \%x_{eq}) \quad (1)$$

gdzie:

- k – współczynnik transportu masy, [m/s],
- ρ_m – gęstość stali, [kg/m^3],
- M_{KM} – masa ciekłej stali, [Mg],
- A – powierzchnia podziału faz, [m^2],
- $\%x$ – aktualne stężenie składnika kąpieli metalowej (na przykład siarki),
- $\%x_{eq}$ – hipotetyczne stężenie składnika kąpieli metalowej w stanie równowagi z aktualnym stężeniem składnika w fazie żużlowej.

Modele opisujące kinetykę reakcji opierają się na wyznaczeniu współczynnika transportu masy k poprzez granicę fazową metalu i żużla, na której w trakcie procesu zakłada się stan równowagi. Mechanizm usuwania zanieczyszczeń został przedstawiony na rysunku 6.



Rys. 6. Proces usuwania zanieczyszczeń ze stali na przykładzie siarki [36]

Siłą napędową procesu usuwania niepożądanych składników kąpieli metalowej jest różnica pomiędzy aktualnym stężeniem składnika w kąpieli a wartością jego stężenia na granicy faz, odpowiadającą stanowi równowagi termodynamicznej. Podział domieszek pomiędzy metal i żużel następuje w warunkach równowagi, poprzez dyfuzję

składników z kąpieli metalowej do żużla. Wykorzystany w równaniu (1) współczynnik transportu masy k ma decydujące znaczenie dla poprawności opisu matematycznego kinetyki reakcji. Jego wartość jest z reguły określana w badaniach empirycznych, ponieważ zależy od indywidualnych warunków panujących w danym układzie. O wartości współczynnika transportu masy decydują między innymi warunki mieszania występujące w układzie, masa i skład chemiczny żużla oraz temperatura układu. Niektóre współczynniki transportu masy wyrażane są za pomocą teorii wykorzystujących współczynnik dyfuzyjności rozpuszczonego składnika kąpieli metalowej [36]:

$$1) \text{ film theory (1923): } k = \frac{D_i}{\delta} \quad (2)$$

$$2) \text{ teoria penetracji (1935): } k = 2 \left(\frac{D_i}{\pi t} \right)^{0,5} \quad (3)$$

gdzie:

D_i – współczynnik dyfuzji składnika i , [m^2/s],

δ – grubość warstwy granicznej (dyfuzyjnej), [m].

W praktyce bardzo trudno określić grubość warstwy, w której czynnikiem decydującym o transporcie masy byłaby tylko dyfuzja składników. Jedną z metod rozwiązania pojawiającego się tutaj problemu jest przyjęcie w obliczeniach współczynnika k jako parametru, którego wartość uzależniona jest od energii mieszania [36].

$$k = 0,013 \varepsilon_m^{0,25} \quad \text{dla } \varepsilon_m < 60 \quad (4)$$

$$k = 8 \times 10^{-6} \varepsilon_m^{2,1} \quad \text{dla } \varepsilon_m > 60 \quad (5)$$

gdzie:

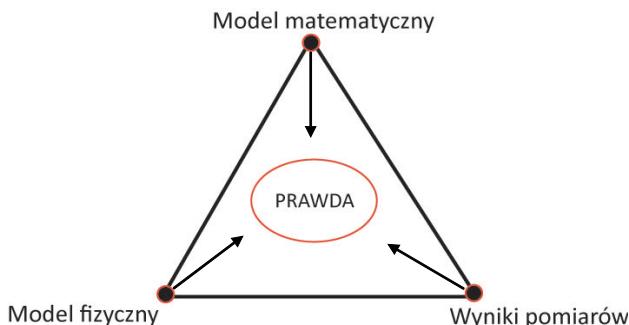
k – współczynnik transportu masy, [min^{-1}],

ε_m – energia mieszania, [W/Mg].

W ujęciu ogólnym model matematyczny to zbiór równań algebraicznych lub różniczkowych, za pomocą których staramy się opisać zjawiska występujące w rzeczywistym układzie. W opisie matematycznym wykorzystuje się zmienne będące reprezentacją pewnych właściwości układu. Właściwy model matematyczny tworzą funkcje wiążące pewne zmienne i w ten sposób opisujące relacje występujące pomiędzy wielkościami w układzie. W praktyce modele matematyczne wykorzystywane są do sterowania danym układem lub do wykonania analizy jego zachowania. Wykorzystanie modeli matematycznych do sterowania daje możliwość teoretycznego wypróbowania różnych strategii realizacji procesu, bez oddziaływanego na układ rzeczywisty. W wypadku tego typu modeli szczególnie ważnym parametrem jest czas ich działania, ponieważ wyniki

modelowania decydują o przebiegu procesu. Modele matematyczne, wykorzystywane do analizy zachowania układu, pozwalają na określenie głównych czynników wpływających na przebieg procesu. Zazwyczaj wykorzystuje się je do ilościowej oceny oddziaływania poszczególnych parametrów na stan układu. Problemy modelowania często klasyfikuje się ze względu na ilość dostępnych informacji na temat modelowanego układu. Dwa skrajne przypadki tej klasifikacji nazywane są „czarnymi” lub „białymi skrzynkami”. Model „czarnej skrzynki” odpowiada sytuacji, w której nasza wiedza na temat układu jest znikoma i staramy się opisać zachowanie układu za pomocą możliwie ogólnych funkcji. Podczas tworzenia tego typu modeli często wykorzystuje się sieci neuronowe, których działanie polega na określeniu matematycznych zależności występujących pomiędzy danymi wejściowymi i wyjściowymi układu [47, 48]. Należy zaznaczyć, że wyznaczane zależności nie opierają się na podstawowych prawach fizycznych, lecz na korelacji pomiędzy zmiennymi niezależnymi (wejścia) i zależnymi (wyjście), uzyskanej w procesie uczenia sieci.

W rzeczywistości najczęściej mamy do czynienia z sytuacją pośrednią, czyli z układem, na temat którego mamy tylko częściową wiedzę, wykorzystawaną na etapie weryfikacji matematycznego opisu zachowania układu. Zgromadzenie możliwe jak największej ilości informacji na temat zachowania modelowanego układu w znacznym stopniu ułatwia proces tworzenia modelu matematycznego, ponieważ zazwyczaj posiadane informacje ukazują rodzaj zależności wiążącej zmienne układu. Dlatego, jeżeli tylko jest to możliwe, przed przystąpieniem do formułowania modelu matematycznego należy zgromadzić jak najwięcej informacji na temat zachowania układu rzeczywistego. Ze względu na trudne warunki, w jakich zachodzą procesy metalurgiczne, bezpośrednia obserwacja zjawisk przebiegających wewnętrz układow jest niemożliwa. Dlatego do ich identyfikacji zazwyczaj wykorzystuje się modele fizyczne. Należy podkreślić, że wykorzystanie modeli fizycznych i matematycznych modelowanie nie są alternatywnymi metodami i często w celu osiągnięcia dobrej zgodności wyników wykorzystuje się obie techniki. Na rysunku 7 przedstawiono trzy główne składniki wpływające na poprawność tworzonego modelu.



Rys. 7. Różne techniki modelowania uwzględniane na etapie tworzenia modelu matematycznego [49]

Wykorzystanie informacji pochodzących z badań laboratoryjnych, wykonanych na modelach fizycznych, oraz informacji pochodzących z pomiarów, wykonanych w warunkach przemysłowych, pozwala na dokładniejszy opis rzeczywistego procesu przez model matematyczny. Daje to również możliwość weryfikacji otrzymanych wyników oraz tak zwanego dostrajania modelu, w celu osiągnięcia wiarygodniejszych wyników.

Rozwój badań nad modelami matematycznymi stał się możliwy dzięki szybkiemu rozwojowi technik komputerowych. Szybki wzrost mocy obliczeniowych komputerów znacznie skrócił czas potrzebny na wykonanie symulacji. Ze względu na użyteczność modelu istotne jest, aby wyniki modelowania były uzyskiwane w czasie trwania operacji technologicznych, ponieważ tylko wtedy istnieje możliwość realizacji sterowania on-line. Dlatego nadal prowadzone są intensywne badania nad stworzeniem modeli numerycznych, pracujących w czasie rzeczywistym, które mogłyby zostać wykorzystane do dynamicznego sterowania procesem w warunkach produkcyjnych.

3.1. Badania na modelach fizycznych

Badania na modelach fizycznych obejmują głównie eksperymenty przeprowadzone na zimnych modelach wodnych, wykonanych w skali laboratoryjnej. Jest to powszechnie wykorzystywana metoda badawcza, pozwalająca między innymi na określenie charakteru przepływu cieczy oraz wpływu czynników technologicznych na warunki hydrodynamiczne panujące w układzie [50]. Metodyka badań na modelach wodnych polega na zastosowaniu różnego typu znaczników zaburzających początkowy stan układu. Wprowadzony znacznik pod wpływem procesów mieszania przemieszcza się w objętości reaktora. Dokonując pomiarów zawartości znacznika, można określić czas jego mieszania dla zadanych parametrów dmucha gazu oraz geometrii układu. W zależności od wykorzystanej techniki pomiarowej stosuje się różnego typu znaczniki. Przy pomiarach wykonywanych techniką laserową można zastosować znaczniki barwne, pozwalające na wizualną ocenę wpływu mieszania na rozkład znacznika w układzie. Stosuje się również pomiary przewodności właściwej lub współczynnika pH wody i wówczas jako znacznik może być wykorzystany roztwór KOH, zaburzający parametry początkowe układu. Niezbędnym warunkiem wykorzystania modeli fizycznych do identyfikacji zjawisk zachodzących w reaktorach rzeczywistych jest spełnienie kryteriów podobieństwa obu układów. W szczególności dotyczy to podobieństwa dynamicznego, opisującego układ sił działających w reaktorze, które decydują o charakterze przepływu cieczy. Należą do nich siły: ciśnienia, bezwładności, grawitacji, lepkości oraz siła napięcia powierzchniowego. Kryterium podobieństwa dynamicznego spełnione jest, gdy odpowiednie siły działające w określonym czasie, w określonym miejscu modelu fizycznego, odpowiadają siłom występującym w układzie rzeczywistym. Wymagane jest również spełnienie kryterium podobieństwa geometrycznego dwóch układów. Zależność wyrażającą stosunek wymiarów modelu do wymiarów obiektu rzeczywistego określa geometryczny współczynnik skali λ .

Ogólna dostępność wody, jak również wartość lepkości kinematycznej, porównywalna z wartością lepkości kinematycznej stali w temperaturze 1600°C, pozwala na wykorzystanie jej w badaniach laboratoryjnych do symulacji przepływu ciekłej stali w układzie rzeczywistym.

$$v_w = \frac{\eta_w}{\rho_w} = 10^{-6} \quad (6)$$

$$v_m = \frac{\eta_m}{\rho_m} = 9 \cdot 10^{-7} \quad (7)$$

gdzie:

v_w, v_m – lepkość kinematyczna wody, metalu, [m^2/s],

η_w, η_m – lepkość dynamiczna wody, metalu, [$kg/m \cdot s^{-1}$],

ρ_w, ρ_m – gęstość wody, metalu, [kg/m^3].

Spośród wielu możliwych do przyjęcia kryteriów podobieństwa, z reguły, obok podobieństwa geometrycznego układów, najważniejszą rolę w badaniu procesu przepływu i mieszania kąpieli odgrywa podobieństwo określone za pomocą liczby Froude'a [49, 51]. Definiuje się ją jako stosunek sił bezwładności do siły grawitacji.

$$Fr = \frac{u^2}{gL} \quad (8)$$

gdzie:

u – prędkość, [m/s],

g – przyspieszenie grawitacyjne, [m/s^2],

L – wymiar charakterystyczny, [m].

Liczby kryterialne, wykorzystywane podczas badań na modelach fizycznych, zostały wymienione w tabeli 3.

Podobieństwo dwóch układów opisane za pomocą liczby kryterialnej Froude'a można zapisać jako:

$$\left(\frac{u^2}{gL} \right)_M = \left(\frac{u^2}{gL} \right)_R \quad (9)$$

gdzie:

M – model,

R – reaktor rzeczywisty.

Tabela 3

Liczby kryterialne oraz ich zastosowanie podczas tworzenia modeli fizycznych [49]

Nazwa	Wzór	Stosunek sił	Zastosowanie
Liczba Reynoldsa	$Re = \frac{\rho u L}{\mu}$	bezwładności lepkosci	przepływ cieczy
Liczba Froude'a	$Fr = \frac{u^2}{gL}$	bezwładności grawitacji	konwekcja wymuszona
Zmodyfikowana liczba Froude'a	$Fr_m = \frac{\rho_g u^2}{(\rho_1 - \rho_g)gL}$	bezwładności grawitacji	układy gaz – ciecz
Liczba Webera	$Wb = \frac{\rho \mu^2 L}{\sigma}$	bezwładności napięcie powierzchniowe	tworzenie pęcherzy gazu w cieczy
Liczba Mortona	$Mo = \frac{g \mu^4}{\rho_1 \sigma^4}$	(grawitacji) · (lepkosci) napięcie powierzchniowe	prędkości pęcherzy gazu w cieczy

Przekształcając równanie (9), otrzymujemy zależność opisującą prędkość przepływu wody w modelu, zależną od współczynnika skali i prędkości przepływu występujących w układzie rzeczywistym:

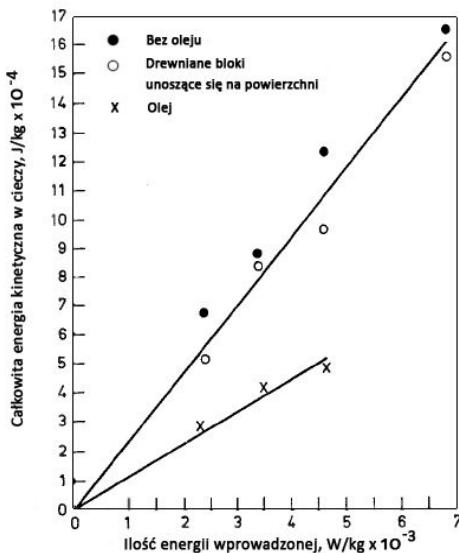
$$u_M^2 = \left(\frac{L_M}{L_R} \right) u_R^2 \quad (10)$$

Ponieważ stosunek wymiarów charakterystycznych modelu i reaktora rzeczywistego L_M/L_R jest skalą modelu λ , równanie (10) można zapisać w uproszczonej postaci, otrzymując zależność opisującą prędkość przepływu cieczy w układzie modelowym:

$$u_M = \sqrt{\lambda} \cdot u_R \quad (11)$$

Oprócz wody w badaniach na modelach fizycznych wykorzystuje się również stopy o niskiej temperaturze topnienia, których gęstość i lepkość lepiej odzwierciedlają parametry ciekłej stali niż woda. Pozwala to na osiągnięcie bardziej wiarygodnych wyników modelowania, lepiej opisujących proces rzeczywisty. W warunkach laboratoryjnych do symulacji fazy żużla wykorzystuje się różnego rodzaju substancje oleiste lub inne materiały unoszące się na powierzchni wody. Przeprowadzone badania wykazały, że udział fazy żużlowej zdecydowanie wpływa na warunki mieszania [52]. Unosząca się na powierzchni warstwa żużla powoduje rozproszenie energii kinetycznej, zakumulowanej w cieczy, w wyniku czego wykorzystanie energii na mieszanie jest mniejsze.

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na modelu wodnym z uwzględnieniem fazy żużla. Do symulacji fazy żużlowej wykorzystano olej i bloki drewniane. Całkowita ilość energii kinetycznej, zakumulowanej w cieczy w funkcji energii dostarczonej do układu wraz z wdmuchiwanym gazem, ulega znacznej redukcji w wypadku obecności oleju.



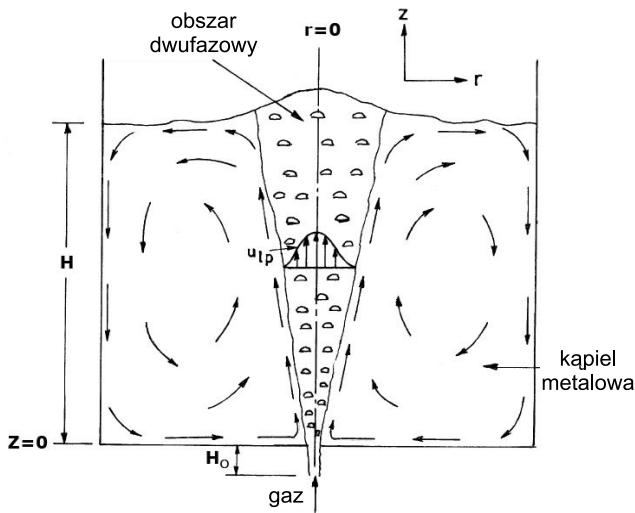
Rys. 8. Wpływ fazy żużlowej na stopień rozproszenia energii kinetycznej cieczy [52]

Badania na modelach wodnych koncentrują się głównie wokół wyznaczenia dwóch wskaźników pozwalających ocenić efektywność procesu, a są nimi: czas mieszania i energia mieszania [39].

Podczas rafinacji stali argonem na wprowadzony do układu gaz działa siła wyporu hydrostatycznego, pod wpływem której pęcherze gazu przemieszczają się w kierunku powierzchni, powodując powstawanie turbulentnego ruchu cieczy. Proces ten został przedstawiony na rysunku 9.

Dzięki badaniom na modelach wodnych i zastosowaniu techniki badań laserowych udało się ustalić, że prędkość pęcherzy w obszarze dwufazowym nie jest jednakowa, lecz przyjmuje rozkład normalny na przekroju tego obszaru [52]. Efektem tego jest silniejsze mieszanie cieczy w osi reaktora niż w pozostałe objętości obszaru dwufazowego. Praca mieszania wykonana przez pojedynczy pęcherz równa jest energii potrzebnej do przemieszczenia słupa ciekłego metalu, znajdującego się nad pęcherzem, na wysokość równą wysokości cieczy. Wartość energii mieszania jest bezpośrednio związana z siłą wyporu, działającą na strumień gazu i można wyznaczyć ją, korzystając z równania:

$$\varepsilon = (\rho_l g H) \cdot Q_M \quad (12)$$



Rys. 9. Turbulentny ruch metalu w kadzi wywołany gazem doprowadzanym od dołu [49]

W równaniu (12) wyrażenie $\rho_l g H$ opisuje siłę wyporu działającą na jednostkę objętości gazu. Ciśnienie hydrostatyczne, panujące przy dnie kadzi, jest większe niż ciśnienie panujące przy powierzchni cieczy, dlatego unoszący się pęcherzyk gazu zwiększa swoją średnicę podczas wypływanego. Aby uwzględnić zjawisko ekspansji pęcherzy gazu, w równaniu (12) przyjęto, że Q_M jest średnią wartością objętościowego natężenia przepływu, którą można wyznaczyć z równania:

$$Q_M = Q \frac{P_O}{P_M} \frac{T_l}{298} \quad (13)$$

gdzie:

Q – objętościowy strumień natężenia gazu, [Nm^3/s],

P_O – ciśnienie atmosferyczne, [bar],

T_l – temperatura ciekłej stali, [K],

P_M – ciśnienie średnie, [bar].

$$P_M = \frac{P_H - P_O}{\ln \frac{P_H}{P_O}} \quad (14)$$

gdzie:

$$P_H = P_O + \rho_l g H \quad (15)$$

Kombinacja równań (12)–(15) prowadzi do wzoru na energię mieszania, dotyczącej energii opisanej za pomocą parametrów technologicznych procesu [49].

$$\varepsilon_m = \frac{340 Q T_l}{M_{KM}} \ln \left(\frac{(1+0,707)H}{P_O} \right) \quad (16)$$

gdzie:

- ε_m – energia mieszania, [W/kg],
- M_{KM} – masa stali, [kg],
- H – wysokość kadzi, [m].

Czas mieszania uzależniony jest od dostarczanej do układu energii (16) oraz od wymiarów geometrycznych reaktora. Badania na modelach fizycznych wykazały między innymi logarytmiczną zależność czasu mieszania od gęstości mocy dostarczanej do układu wraz z wdmuchiwanym gazem. W literaturze można odnaleźć różne zależności opisujące czas mieszania [49, 52]. Różnice wynikają głównie z innych warunków wykonywania eksperymentu oraz sposobu definiowania czasu mieszania. Przykładowe zależności, opisujące czas potrzebny do osiągnięcia 95-procentowego stopnia wymieszania dla układu mieszanego gazem wprowadzanym przez kształtkę zabudowaną w dnie kadzi, zamieszczone poniżej:

- Mazumdar i Guthrie [53]:

$$t_{mix} = 12,2 \varepsilon_m^{-0,33} H^{-1,0} D^{1,66} \quad (17)$$

- Stpurewicz i Themelis [54]:

$$t_{mix} = 11,1 \varepsilon_m^{-0,39} H^{0,39} \quad (18)$$

- Neifer, Rodi i Sucker [55]:

$$t_{mix} = 3,2 Q^{-0,38} H^{-0,64} D^{2,0} \quad (19)$$

Należy zaznaczyć, że celem badań eksperimentalnych, wykonywanych na modelach fizycznych, nie jest proste przenoszenie wyników eksperymentu na układ rzeczywisty. Na ogół badania prowadzi się w celu określenia kierunku zmian zachowania układu pod wpływem różnych czynników sterujących. Pozwala to na stworzenie modelu matematycznego, który następnie musi zostać zweryfikowany na obiekcie rzeczywistym. Matematyczny opis przepływu cieczy w objętości reaktora na ogół tworzony jest na podstawie równań Naviera–Stokesa lub teorii reaktorów elementarnych [38].

3.2. Modele mieszania

Wykorzystując modele fizyczne, możemy zidentyfikować główne zjawiska fizyczne, decydujące o przebiegu procesu. Liczne badania dowodzą, że zjawiska związane z przepływem kapieli metalowej w kadzi, takie jak powstawanie turbulencji,

mieszanie czy powstawanie wirów, mają istotny wpływ na jakość produkowanej stali. W przypadku procesów rafinacji wpływają one na intensyfikację reakcji chemicznych, zachodzących w układzie oraz likwidują gradient temperatury i składu chemicznego. Zjawiska związane z przepływem decydują również o szybkości usuwania z kąpieli metalowej zanieczyszczeń w postaci wtrąceń niemetalicznych.

Jedną z najczęściej stosowanych metod, pozwalającą na numeryczną analizę charakteru przepływu cieczy wewnątrz reaktora, jest rozwiązywanie równań Naviera–Stokesa, uwzględniających udział poszczególnych sił działających na elementarną objętość cieczy w układzie. Wykorzystując układ współrzędnych walcowych, dla przepływu ustalonego cieczy równania transportu przyjmują następującą postać [49]:

- równanie Naviera–Stokesa zachowania masy:

$$\frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r u_r) = 0 \quad (20)$$

- równanie Naviera–Stokesa zachowania pędu w kierunku osiowym:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z u_z) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r u_z u_r) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + S_z \quad (21)$$

$$S_z = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_{eff} \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) + \rho g \bar{\alpha} \quad (22)$$

- równanie Naviera–Stokesa zachowania pędu w kierunku radialnym:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u_z u_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r u_r u_r) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_{eff} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + S_r \quad (23)$$

$$S_r = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_{eff} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) - \mu_{eff} \frac{2u_r}{r^2} \quad (24)$$

gdzie:

z, r – współrzędne walcowe, [m],

u_z – składowa wektora prędkości w kierunku osiowym, [m/s],

u_r – składowa wektora prędkości w kierunku radialnym, [m/s],

ρ – gęstość, [kg/m^3],

μ_{eff} – lepkość efektywna, [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$],

g – przyspieszenie grawitacyjne, [m/s^2],

$\bar{\alpha}$ – objętościowy udział gazu w strefie strumienia, [-],

P – ciśnienie, [Pa].

Problemem podczas rozwiązywania powyższego układu równań jest wyznaczenie wartości lepkości efektywnej μ_{eff} , która nie jest własnością fizyczną cieczy. Zazwyczaj wartość lepkości efektywnej wyznaczana jest z matematycznego modelu turbulencji $k - \varepsilon$ [49, 56].

- równanie energii kinetycznej turbulencji k :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z k) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r k) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \cdot \frac{\partial k}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \mu_{eff}}{\sigma_k} \cdot \frac{\partial k}{\partial r} \right) + G - \rho \varepsilon \quad (25)$$

$$G = \mu_t \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{u_r}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right)^2 \right\} \quad (26)$$

- równanie rozproszenia energii turbulencji $\varepsilon = (-dk/dt)$:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z \varepsilon) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{\partial k}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \mu_{eff}}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + S_\varepsilon \quad (27)$$

$$S_\varepsilon = \frac{C_1 \varepsilon G}{k} - \frac{C_2 \rho \varepsilon^2}{k} \quad (28)$$

$$\mu_{eff} = \mu_L + \mu_t \quad (29)$$

$$\mu_t = \frac{C_\mu \rho k^2}{\varepsilon} \quad (30)$$

gdzie C_1 , C_2 , $C\mu$, σ_k i σ_ε – empirycznie wyznaczone stałe dla modelu turbulencji $k - \varepsilon$.

Standardowe wartości tych stałych wynoszą odpowiednio: $C_1 = 1,43$, $C_2 = 1,92$, $C\mu = 0,09$, $\sigma_k = 1$ i $\sigma_\varepsilon = 1,3$ [56].

Udział gazu w strefie strumienia $\bar{\alpha}$ można wyznaczyć z następującego wzoru:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2\pi} \frac{Q}{\int_0^{r_c} r(u + U_{slip}) dr} \quad (31)$$

gdzie:

U_{slip} – względna prędkość gazu względem kapieli lub graniczna prędkość pęcherzyka gazu w kapieli, [m/s],

Q – strumień wdmuchiwanego do kapieli gazu, [m^3/s],

r_c – promień obszaru dwufazowego gaz – ciecz, [m].

Prędkość względna U_{slip} zależna jest od rozmiarów i kształtów pęcherzy, a więc od sposobu doprowadzania gazu do kapieli. Podczas procesu rafinacji stali argonem w układzie tworzą się dwa obszary charakteryzujące się różną gęstością. Najczęściej w obliczeniach gęstość cieczy wyznacza się, korzystając z następujących zależności:

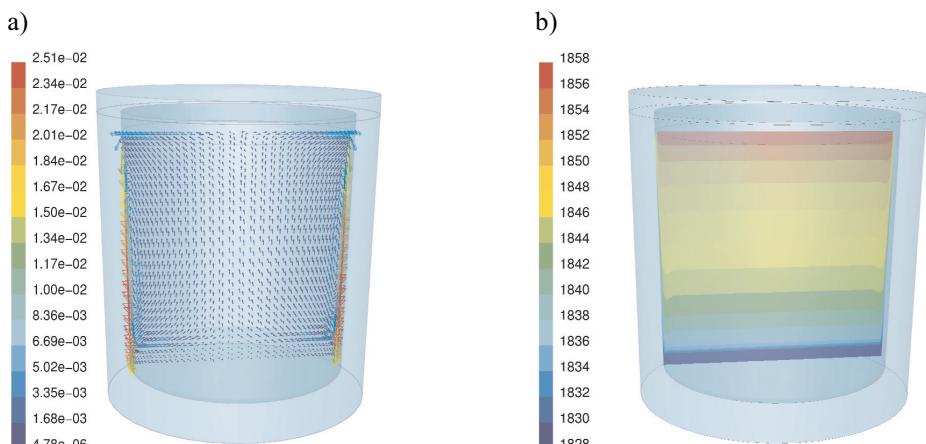
$$\rho = (1 - \bar{\alpha})\rho_l \quad \text{wewnątrz obszaru dwufazowego} \quad (32)$$

$$\rho = \rho_l \quad \text{poza obszarem dwufazowym} \quad (33)$$

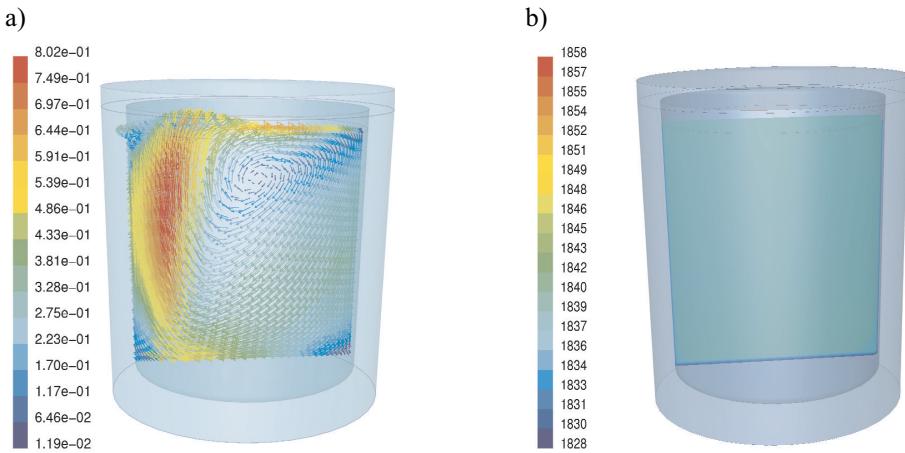
gdzie ρ_l – gęstość kapieli metalowej niezawierającej pęcherzy gazu, [kg/m³].

Rozwiążanie przedstawionego powyżej układu równań, w połączeniu z poprawnie zdefiniowanymi warunkami brzegowymi, pozwala na uzyskanie dokładnych map rozkładów pól prędkości cieczy w układzie. W celu rozwiązania równań Naviera–Stokesa konieczne staje się zastosowanie odpowiednich procedur dyskretyzacji, pozwalających na zamianę układu równań różniczkowych (20)–(24) na zmienne algebraiczne. Obecnie równania te rozwiązywane są numerycznie z zastosowaniem nowoczesnych programów CFD (*computational fluid dynamics*). Na rysunkach 10–11 przedstawiono przykłady wyników symulacji, uzyskanych za pomocą oprogramowania typu CFD.

Podejmowane są również próby łączenia modeli opisujących mieszanie ciekłej stali w kadzi z termodynamicznym opisem reakcji zachodzących pomiędzy metalem a żużlem. Zazwyczaj model termodynamiczny wykorzystywany jest do obliczania aktywności składników na podstawie klasycznych metod, takich jak model roztworu regularnego, wykorzystujących parametry oddziaływanego składników [32]. Na rysunku 12 przedstawiono wyniki obliczeń uzyskanych na drodze połączenia równań Naviera–Stokesa z modelem roztworu regularnego, przedstawiające rozkład stężenia manganu w objętości kadzi, do której wprowadzano gaz przez kształtka zabudowaną w dnie.



Rys. 10. Konwekcja naturalna w kadzi: a) pole prędkości metalu po 30 min;
b) gradient temperatury 1828–1858 K [33]



Rys. 11. Konwekcja wymuszona przez gaz wprowadzany od dołu kadzi: a) ustalony stan prędkości metalu w kąpieli metalowej; b) ustalona temperatura kąpieli $T = 1837$ K [33]



Rys. 12. Rozkład stężenia manganu w kadzi z metalem [7]

Modele matematyczne, opierające swoje obliczenia na rozwiązyaniu fundamentalnych równań transportu, wymagają dużych mocy obliczeniowych komputerów. Czas potrzebny na rozwiązanie pojedynczego problemu jest bardzo długi. Przykładowo obliczenia dotyczące procesu odsiarczania kąpieli metalowej w piecu kadziowym, prowadzone z wykorzystaniem komercyjnego kodu Phoenics, wykonane na maszynie Sun Enterprise 4000 z sześcioma procesorami taktowanymi zegarem 350 MHz, trwały około stu godzin [7].

W praktyce podstawowym źródłem informacji o stanie układu są próby metalu i żużla oraz pomiary temperatury i aktywności, pobierane w różnych etapach procesu. Operacje technologiczne takie jak wprowadzanie dodatków stopowych czy odtlenienie stali wykonywane są na podstawie uzyskanych wyników pomiarów. Zarówno pomiar temperatury, jak i aktywności tlenu w kąpieli metalowej, można uzyskać dość szybko, ale czas potrzebny na wykonanie analizy chemicznej i przekazanie jej wyników operatorowi jest z reguły znacznie dłuższy. Eliminuje to tym samym możliwość wykorzystania tych informacji w systemie dynamicznego sterowania procesem. Stworzenie modelu pozwalającego na wyznaczenie aktualnego składu chemicznego kąpieli metalowej i żużla oraz określenie charakterystyki wtrąceń w układzie pozwoliłoby na optymalizację czasu procesu oraz poprawę efektywności stosowanych technologii.

4. Cel i teza pracy

Szeroki zakres badań dotyczących optymalizacji technologii rafinacji stali koncentruje się na termodynamicznej analizie układu. Reakcje zachodzące pomiędzy kąpielą metalową a żużlem uwarunkowane są składem chemicznym reagujących faz, temperaturą i ciśnieniem, w jakich przebiega proces, oraz intensywnością mieszanego metalu w kadzi. Identyfikacja termodynamiczna układu w uproszczeniu sprowadza się do określenia stanu równowagi osiąganego lokalnie na granicy fazowej metalu i żużla, ponieważ powierzchnia podziału faz jest głównym miejscem zachodzenia reakcji chemicznych. Również istotną rolę odgrywa mieszanie metalu w kadzi, ponieważ prowadzi do intensyfikacji procesów zachodzących na granicy faz, zapewniając homogenizację składu chemicznego i ujednorodnienie temperatury metalu w kadzi. Ze względu na warunki, w jakich przebiegają procesy rafinacyjne, informacja o stanie układu w trakcie przebiegu procesu jest ograniczona. Uzasadnia to rozwój badań nad opracowaniem wydajnych modeli wspomagających system sterowania procesami rafinacji stali.

Celem pracy było opracowanie nowego modelu matematycznego, uwzględniającego główne czynniki wpływające na przebieg procesów rafinacyjnych stali. Przeprowadzone badania dotyczyły procesu rafinacji stali na stanowisku argonowania oraz procesu realizowanego w piecu kadziowym. Na podstawie zebranych informacji o procesach rzeczywistych stworzono własną aplikację pozwalającą na symulację przebiegu wyżej wymienionych procesów. Zaprezentowany w pracy model hybrydowy łączy w swojej strukturze matematyczny opis procesów mieszanego metalu oraz termodynamiczny opis reakcji zachodzących na granicy metalu – żużel.

Tezą pracy jest stwierdzenie, że w odniesieniu do badanych procesów rafinacyjnych, argonowania stali w kadzi oraz rafinacji w piecu kadziowym, możliwe jest stworzenie hybrydowego modelu, który pozwoli na symulację obu wymienionych procesów w czasie rzeczywistym.

Realizację głównego celu pracy umożliwia wykorzystanie oprogramowania do obliczeń stanów równowagi FactSage w połączeniu z pakietem SimuSage, dzięki któremu można tworzyć dostosowane do własnych potrzeb aplikacje w środowisku Delphi. Program FactSage posłużył głównie do wygenerowania termodynamicznej bazy danych, użytej w obliczeniach dynamicznych, zrealizowanych przez własną aplikację do symulacji rozważanych procesów rafinacji.

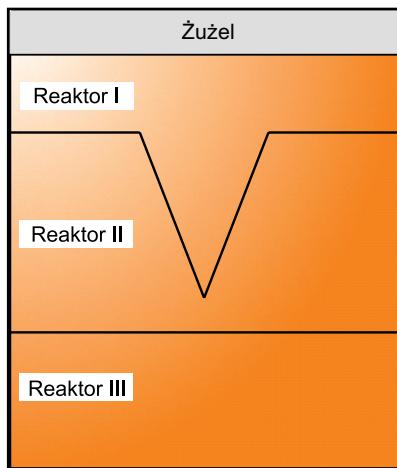
W pracy przedstawiono wyniki weryfikacji modelu hybrydowego, którą przeprowadzono na podstawie własnych badań zrealizowanych w dwóch zakładach. Obliczenia modelu dotyczące procesu argonowania weryfikowano na podstawie procesu realizowanego w ArcelorMittal Oddział Kraków, natomiast do weryfikacji symulacji dotyczących rafinacji w piecu kadziowym wykorzystano informacje zebrane w zakładzie CMC Zawiercie.

5. Koncepcja hybrydowego modelu procesów rafinacji pozapiecowej

Główym celem pracy było opracowanie modelu matematycznego, który pozwoliłby na ocenę dotychczas stosowanych technologii rafinacji stali na stanowisku argonowania oraz procesu prowadzonego w piecu kadziowym. Oba procesy przebiegają w warunkach intensywnego mieszania ciekłego metalu za pomocą argonu. W wypadku rafinacji stali w kadzi gaz wprowadzany jest przez lancę zanurzaną centrycznie od góry, natomiast w wypadku pieca kadziowego argon dostarczany jest do układu przez porowatą ksztaltkę zabudowaną w dnie kadzi. Mieszanie kąpieli za pomocą gazu ma duży wpływ na końcowy efekt metalurgiczny procesu, ponieważ zapewnia homogenizację składu chemicznego i wyrównanie temperatury metalu. Przyspiesza również transport reagentów do granicy faz metalu i żużla, gdzie zachodzi większość reakcji chemicznych. Opracowany model łączy w swojej strukturze matematyczny opis procesów mieszania ciekłej stali oraz termodynamiczny opis reakcji zachodzących w układzie. Do opisu procesów mieszania ciekłej stali w kadzi wykorzystano teorię reaktorów elementarnych [38]. Wybór tej metody opisu mieszania gwarantuje krótki czas obliczeń, co było jednym z założeń postawionych na etapie budowy modelu. Moduł termodynamiczny, wykorzystywany w modelu hybrydowym został opracowany za pomocą komercyjnego oprogramowania FactSage i modułu SimuSage. Program FactSage został użyty w celu wygenerowania bazy danych, zawierającej pełną informację o parametrach termodynamicznych modelowanego układu, niezbędną do wyznaczenia lokalnych warunków równowagi na granicy metal – żużel. Wykorzystanie modułu SimuSage dało możliwość połączenia modelu mieszania oraz modelu termodynamicznego w jeden hybrydowy model procesu rafinacji stali. Bardziej szczegółowy opis narzędzi wykorzystanych podczas tworzenia modelu hybrydowego został zamieszczony w rozdziale 6.

Zgodnie z założeniami wynikającymi z zastosowanego modelu mieszania kadź, w której prowadzony jest proces argonowania, została podzielona na trzy reaktory elementarne. Schemat podziału przedstawiono na rysunku 13. Oprócz reaktorów występujących w objętości kadzi uwzględniono również reaktor z fazą żużlową, na potrzeby pracy nazwany reaktorem rafinacyjnym. Liczba reaktorów elementarnych, na które podzielono kadź, jest wynikiem badań podstawowych, przeprowadzonych na modelach wodnych, w trakcie których zidentyfikowano charakterystyczne podobszary tworzące się

w objętości reaktora, powstające w wyniku konwekcyjnego ruchu metalu wymuszonego wdmuchiwanym gazem [57]. Zastosowana metoda opisu procesów mieszania zdecydowanie różni się od metod wykorzystywanych w programach typu CFD, które bazują na fundamentalnych równaniach Naviera–Stokesa, rozwiązywanych dla obszaru poddanego dyskretyzacji za pomocą siatki elementów skończonych. W wypadku dyskretyzacji obszaru, w którym poszukiwane jest rozwiązanie, zagęszczanie siatki elementów skończonych wpływa na dokładność poszukiwanego rozwiązania. Należy zaznaczyć, że w wypadku teorii reaktorów elementarnych zwiększenie lub zmniejszenie liczby reaktorów elementarnych nie ma odniesienia do faktycznego zachowania się modelowanego układu. W pracy nie zweryfikowano wpływu innej liczby reaktorów na dokładność prognozy modelu. Należy się jednak spodziewać, że „sztuczne” zwiększenie liczby reaktorów elementarnych może skutkować poprawą dokładności modelu, jednak związane to będzie z wydłużeniem czasu obliczeń i problemami przy weryfikacji modelu.

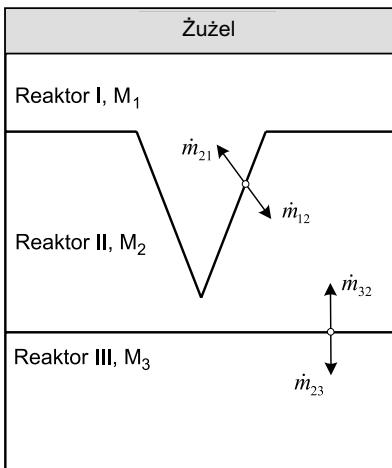


Rys. 13. Schemat podziału kadzi na reaktory elementarne dla procesu argonowania przez lance

Reaktorowi elementarnemu, który jest podstawową jednostką wykorzystanego modelu mieszania, przypisano następujące własności:

- w każdej chwili czasu t w objętości reaktora występuje idealne mieszanie (nie występuje gradient stężenia składników ani gradient temperatury),
- zmiana stężenia składników oraz temperatury w reaktorze następuje skokowo i jest uzależniona od przyjętej wartości kroku czasowego obliczeń,
- dla każdego reaktora zdefiniowano strumienie wymiany mas dopływających i wypływających z reaktora.

Obieg masy metalu w układzie dla zaproponowanego podziału na reaktory elementarne przedstawiono na rysunku 14.



Rys. 14. Schemat obiegu masy metalu dla procesu argonowania przez lancer

Przepływ masy dla przedstawionego na rysunku 14 schematu można zapisać w sposób matematyczny za pomocą układu równań, którego rozwiązanie pozwala na wyznaczenie zmian masy składnika i w poszczególnych reaktorach elementarnych.

$$\begin{aligned}
 dm_1^i(t) &= -\frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t + \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t \\
 dm_2^i(t) &= \frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t + \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t \\
 dm_3^i(t) &= \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t - \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t
 \end{aligned} \tag{34}$$

gdzie:

m_j^i – masa składnika i w reaktorze j , [Mg],

M_j – masa reaktora j , [Mg],

\dot{m}_{ij} – natężenie strumienia metalu pomiędzy reaktorem i a reaktorem j , [Mg/min],

t – czas, [min].

Zgodnie z zasadą zachowania masy w układzie, strumienie masy, które wpływają do reaktora, mają znak dodatni, natomiast strumienie opuszczające reaktor znak ujemny. Oznacza to, że wartości strumieni \dot{m}_{ij} i \dot{m}_{ji} są równe co do wartości, ale mają przeciwnie znaki. Masę składnika i znajdującego się w reaktorze j w kolejnych krokach

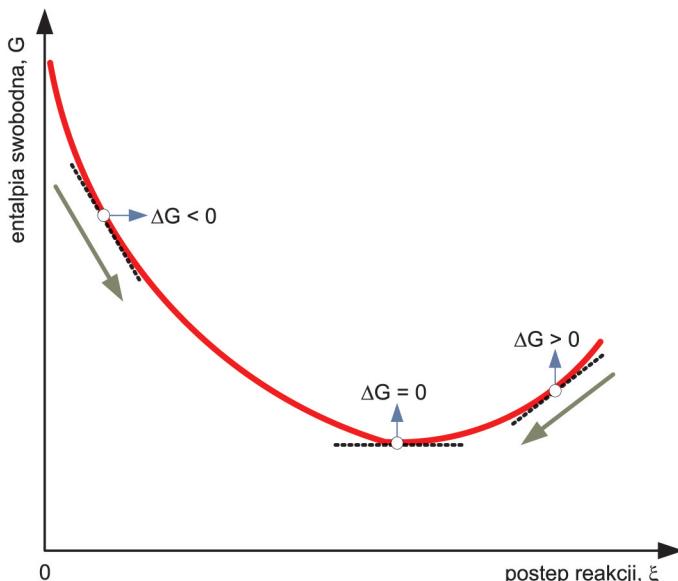
obliczeniowych wyznacza się, korzystając z obliczeń wykonanych w poprzednim kroku według zależności opisanej wzorem:

$$m_j^i(t + \Delta t) = m_j^i(t) + dm_j^i(t) \quad (35)$$

Model termodynamiczny, wykorzystany w modelu hybrydowym, opiera się na założeniu, że w każdym kroku czasowym obliczeń, w cienkiej warstwie metalu i żużla przy granicy faz układu, jest możliwy do osiągnięcia stan równowagi termodynamicznej. Złożony charakter reakcji przebiegających w układach heterofazowych, z którymi mamy do czynienia w wypadku procesów rafinacji stali, sprawia wiele trudności w wyznaczeniu stanu równowagi układu. Obliczenie możliwego do osiągnięcia w danej temperaturze i ciśnieniu stanu równowagi wielofazowego układu wieloskładnikowego związane jest z wyznaczeniem minimalnej wartości entalpii swobodnej układu G . W miarę postępu reakcji przebiegających na granicy metalu i żużla zmianie ulega entalpia swobodna. Zmianę entalpii swobodnej reakcji ΔG można zatem zapisać w postaci równania (36) jako pochodną entalpii swobodnej, będącej funkcją postępu reakcji ξ :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (36)$$

Graficzną interpretacją zależności opisanej równaniem (36) jest wykres przedstawiony na rysunku 15.



Rys. 15. Wykres zmian entalpii swobodnej G w funkcji postępu reakcji ξ [58]

Biorąc pod uwagę prostą reakcję redukcji tlenku XO, zapisaną ogólnie w postaci:



postęp reakcji zmienia się o skończoną wartość $\Delta\xi$. W konsekwencji ilość substratów i produktów zmienia się od n_0 do n_1 , co przedstawiają równania (38)–(41) [58].

$$n_{\text{XO}_0} - \Delta\xi = n_{\text{XO}_1} \quad (38)$$

$$n_{\text{R}_0} - \Delta\xi = n_{\text{R}_1} \quad (39)$$

$$n_{\text{X}_0} + \Delta\xi = n_{\text{X}_1} \quad (40)$$

$$n_{\text{RO}_0} + \Delta\xi = n_{\text{RO}_1} \quad (41)$$

Zmianę entalpii swobodnej można określić za pomocą równania:

$$dG = \mu_{\text{XO}} \cdot dn_{\text{XO}} + \mu_{\text{R}} \cdot dn_{\text{R}} + \mu_{\text{X}} \cdot dn_{\text{X}} + \mu_{\text{RO}} \cdot dn_{\text{RO}} \quad (42)$$

gdzie $\mu_{\text{XO}}, \mu_{\text{R}}, \mu_{\text{X}}, \mu_{\text{RO}}$ – potencjały chemiczne substratów i produktów reakcji, [J/mol].

Posługując się równaniami (38)–(41), możemy określić postęp reakcji $\Delta\xi$, a następnie równanie (42) zapisać w postaci:

$$dG = (\mu_{\text{X}} + \mu_{\text{RO}} - \mu_{\text{XO}} - \mu_{\text{R}}) \cdot d\xi \quad (43)$$

Uwzględniając równanie (36), zmianę entalpii swobodnej reakcji (37) można przedstawić w postaci:

$$\Delta G = \mu_{\text{X}} + \mu_{\text{RO}} - \mu_{\text{XO}} - \mu_{\text{R}} \quad (44)$$

Symbol Δ oznacza pochodną entalpii swobodnej, czyli nachylenie wykresu funkcji G w zależności od wartości ξ . W miarę postępu reakcji nachylenie krzywej entalpii swobodnej ulega zmianie zgodnie z wykresem przedstawionym na rysunku 15. Stan równowagi odpowiada zerowemu nachyleniu stycznej do wykresu funkcji ΔG . Może on zostać osiągnięty, gdy spełniony jest warunek: $\mu_{\text{X}} + \mu_{\text{RO}} = \mu_{\text{XO}} + \mu_{\text{R}}$, czyli w sytuacji, gdy zarówno substancje, jak i produkty, nie będą wykazywały tendencji do dalszych wypadkowych zmian. Wynika stąd, że jeśli potrafimy określić skład mieszaniny, dla której potencjały chemiczne substratów i produktów są sobie równe, potrafimy również wyznaczyć skład równowagowy, charakteryzujący się minimalną wartością entalpii swobodnej.

Założenie dotyczące stanu równowagi na granicy metal – żużel, w wypadku procesów rafinacji stali, wydaje się być słuszne z uwagi na dynamikę procesu, który przebiega

w warunkach intensywnego mieszania. Jest ono często wykorzystywane w modelach matematycznych, opisujących termodynamikę rafinacji stali na granicy metalu i żużla. Podczas rafinacji stali reakcje chemiczne mogą również przebiegać na granicy metal – wyłożenieogniotrwałe, czego opracowany model nie uwzględnia.

Połączenie modelu mieszania i modelu termodynamicznego realizowane jest w reaktorze I, który bezpośrednio kontaktuje się z fazą żużlową. Równanie opisujące zmianę masy składnika i w reaktorze I zostało rozszerzone o część uwzględniającą zmianę masy tego składnika, wynikającą z wyznaczenia stanu równowagi na granicy metalu i żużla.

$$dm_1^i(t) = -\frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t + \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t + \Delta m_1^i(t)_{eq} \quad (45)$$

gdzie $\Delta m_1^i(t)_{eq}$ – zmiana masy wynikająca z obliczenia przez model termodynamiczny równowagowej zawartości składnika i w reaktorze I, [Mg].

Przyjęcie założenia, że w każdym kroku czasowym obliczeń cała masa metalu znajdująca się w reaktorze pierwszym osiąga stan równowagi podczas kontaktu z żużlem, z technologicznego punktu widzenia wydaje się być zbyt daleko idącym uproszczeniem. W związku z tym w modelu hybrydowym wprowadzono współczynnik α , określający masę metalu, która w obliczeniach dynamicznych jest przekazywana do modelu termodynamicznego w celu wyznaczenia stanu równowagi z żużlem. Stąd w równaniu (45) wyrażenie $\Delta m_1^i(t)_{eq}$ definiowane jest w modelu jako:

$$\Delta m_1^i(t)_{eq} = m_{eq}^i(t) - \alpha \cdot m_1^i(t) \quad (46)$$

gdzie:

$m_{eq}^i(t)$ – równowagowa zawartość składnika i obliczona przez model termodynamiczny, [Mg],

α – współczynnik określający procent masy reaktora I przekazywany do modelu termodynamicznego, [%].

W trakcie rafinacji stali duży wpływ na końcowy efekt procesu mają właściwości utworzonego żużla rafinacyjnego. Istotny jest nie tylko jego skład chemiczny, ale również właściwości reologiczne takie jak lepkość. W trakcie procesu rafinacji stali tlenkowe wtrącenia niemetaliczne, znajdujące się w metalu, powinny w większości przejść do żużla. Proces oczyszczania metalu z wtrąceń jest jednym z wyznaczników efektywności procesu rafinacji. Dobór mieszanki rafinacyjnej, charakteryzującej się niską temperaturą topnienia oraz parametrami zapewniającymi uzyskanie stali o niskiej zawartości wtrąceń, jest jednym z podstawowych problemów, które należy rozwiązać na etapie tworzenia technologii rafinacji poszczególnych gatunków stali. W trakcie procesu rafinacji utworzona faza żużlowa charakteryzuje się dużą niejednorodnością. Warstwa bezpośrednio kontaktującą się z powietrzem jest silnie przetleniona i nie spełnia

swoich funkcji rafinacyjnych. Energia kinetyczna gazu wprowadzanego do układu ulega znacznemu rozproszeniu w kontakcie z warstwą żużla. W efekcie część energii mieszanego przekazywana jest do żużla. W wyniku reakcji chemicznych, przebiegających na granicy faz, skład chemiczny żużla ulega ciągłym zmianom. W zaproponowanym modelu kinetyka mieszanego fazy żużlowej została jednak pominięta ze względu na brak możliwości zweryfikowania tego zjawiska. Uwzględniono natomiast zmianę składu chemicznego fazy żużlowej, wynikającą z reakcji zachodzących na granicy faz. Kierując się podobnymi założeniami jak w wypadku metalu, wprowadzono współczynnik β , określający masę żużla, która faktycznie bierze udział w reakcjach na granicy metal – żużel w pojedynczym kroku obliczeniowym. W modelu zmianę składu żużla w kolejnych krokach określa się na podstawie obliczeń wykonanych w kroku poprzednim zgodnie z równaniem:

$$m_{\text{slag}}^i(t + \Delta t) = m_{\text{slag}}^i(t) + \Delta m_{\text{eq slag}}^i(t) \quad (47)$$

$$\Delta m_{\text{eq slag}}^i(t) = m_{\text{eq slag}}^i(t) - \beta \cdot m_{\text{slag}}^i(t) \quad (48)$$

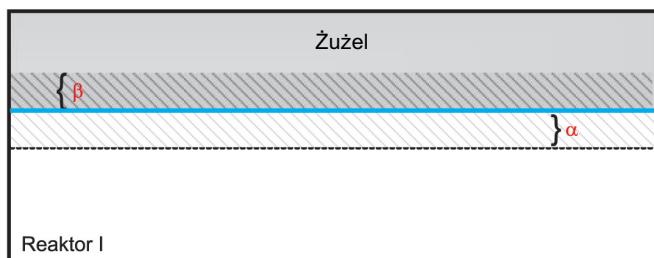
gdzie:

$m_{\text{slag}}^i(t)$ – masa składnika i w reaktorze rafinacyjnym, [Mg],

$\Delta m_{\text{eq slag}}^i(t)$ – zmiana masy wynikająca z obliczenia przez model termodynamiczny równowagowej zawartości składnika i w reaktorze rafinacyjnym, [Mg],

$m_{\text{eq slag}}^i(t)$ – równowagowa zawartość składnika i w reaktorze rafinacyjnym obliczona przez model termodynamiczny, [Mg],

β – współczynnik określający jaki procent masy reaktora rafinacyjnego przekazywany jest do modelu termodynamicznego, [%].



Rys. 16. Współczynniki α i β wykorzystane w modelu termodynamicznym

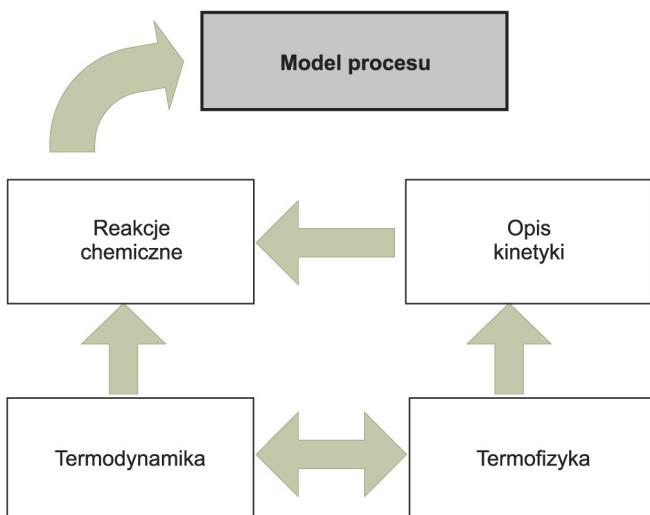
Określenie wartości współczynników α i β (rys. 16), ze względu na brak możliwości ich empirycznego zweryfikowania, wyznaczono na etapie dostrajania stworzonego modelu, a wyniki symulacji zamieszczone w podrozdziale 8.5.1, poświęconym weryfikacji opracowanego modelu.

W zależności od warunków panujących w układzie szybkość reakcji zachodzących na granicy fazowej metalu i żużla może być limitowana szybkością zachodzenia reakcji chemicznych bądź transportem reagentów do miejsca zachodzenia reakcji. W opracowanym modelu hybrydowym istnieje możliwość symulacji obu przypadków poprzez odpowiedni dobór współczynników α i β (w modelu termodynamicznym) oraz wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami \dot{m}_{ij} , które uwzględniają model mieszania. Odnosząc się do procesu rzeczywistego, wartości strumieni wymiany masy powinny korelować z natężeniem gazu wprowadzanego do układu, wywołującego ruch metalu w objętości reaktora [39]. Chcąc zwiększyć szybkość zachodzenia reakcji na drodze kinetycznej, czyli poprzez szybszy transport reagentów do granicy fazowej, w praktyce stosuje się większe natężenie przepływu argonu. W modelu hybrydowym efekt ten można osiągnąć poprzez odpowiedni dobór wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami elementarnymi. Natomiast w wypadku, gdy kontrola procesu zależy od szybkości reakcji chemicznych na granicy faz, model umożliwia dopasowanie wartości współczynnika α , określającego grubość warstwy metalu, która w każdym kroku osiąga stan równowagi. Ponieważ warunki mieszania w kadzi decydują o szybkości dochodzenia układu rzeczywistego do stanu równowagi, w dalszej części pracy nad modelem wartość współczynnika α uzależniono od wartości strumienia wymiany masy pomiędzy pierwszym i drugim reaktorem, wartości kroku czasowego oraz całkowitej masy reaktora pierwszego.

$$\alpha = \frac{dt \cdot \dot{m}_{12}}{M_I} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (49)$$

6. Oprogramowanie wykorzystane do budowy modelu

Opracowanie modelu matematycznego, który w przybliżeniu opisywałby zachowanie się obiektu rzeczywistego, związane jest z tworzeniem procedur opisujących w sposób numeryczny główne zjawiska wpływające na zachowanie układu. W przypadku układów metalurgicznych uwzględnienie wszystkich czynników decydujących o przebiegu procesu skutkowałoby złożoną i mało czytelną strukturą modelu, dlatego często wykorzystuje się budowę modułową. Poszczególne moduły modelu wpływają na obliczenia, łącząc się w jeden duży model opisujący rzeczywiste zachowanie się układu. Na rysunku 17 przedstawiono przykładową strukturę modelu składającą się z poszczególnych modułów opisujących różne zjawiska wpływające na wyniki modelowania. Pozwala ona na lepsze zrozumienie wpływu fundamentalnych zjawisk fizycznochemicznych na zachowanie modelowanego układu.



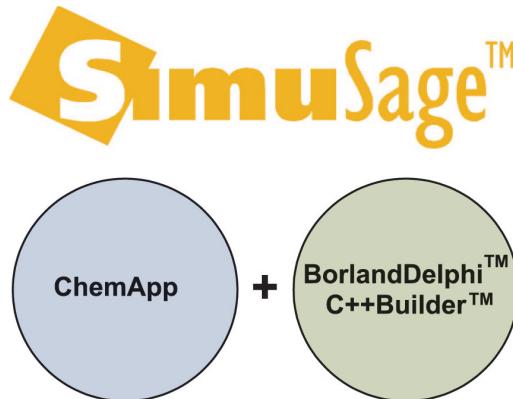
Rys. 17. Struktura modelu zbudowanego z modułów opisujących zjawiska wpływające na jego zachowanie [27]

Takie podejście do procesu tworzenia modelu daje również możliwość jego dalszego rozwijania poprzez dokładanie kolejnych modułów decydujących o dokładniejszym opisie procesu. Ze względu na różny charakter zjawisk występujących w rzeczywistym procesie, a opisywanych przez poszczególne moduły modelu, ich połączenie na drodze numerycznej można określić jako model hybrydowy, którego odniesienie do rzeczywistych procesów jest poprawniejsze.

Podeczas tworzenia własnego modelu często potrzebne jest wykorzystanie modeli lub programów już istniejących i sprawdzonych. W opracowanym na potrzeby niniejszej pracy modelu hybrydowym procesów rafinacji stali wykorzystano program FactSage, który posłużył do utworzenia termodynamicznej bazy danych, wykorzystywanej przez moduł obliczający stan równowagi na granicy faz metalu i żużla. Moduł opisujący mieszanie, bazujący na teorii reaktorów elementarnych, został zaimplementowany w środowisku Borland Delphi, które zostało wzbogacone o nowe klasy obiektów, wprowadzone przez pakiet SimuSage. Dodatkowe obiekty pakietu umożliwiły odtworzenie schematu przepływu metalu pomiędzy reaktorami, zgodnie z równaniami wynikającymi z wybranej metody mieszania, uzupełnionymi o obliczenia modelu termodynamicznego.

Wykorzystując program FactSage, można bardzo szybko przeprowadzić symulację procesu przy założeniu, że przebiega on na tyle intensywnie, iż w końcowej fazie osiągnięty zostaje stan bliski stanowi równowagi termodynamicznej. Jednak w wielu przypadkach rzeczywiste procesy rafinacji nie przebiegają w warunkach całkowitej równowagi, która zazwyczaj jest osiągana jedynie lokalnie, w cienkiej warstwie metalu znajdującej się w bezpośrednim kontakcie z fazą żużłową. Dodatkowo warunki hydrodynamiczne, takie jak mieszanie czy powstawanie przepływu turbulentnego i zawierania metalu w kadzi, mają duży wpływ na końcowy stan układu. Uwzględnienie dynamiki mieszania nie jest możliwe w programie FactSage, który wykorzystywany jest głównie do symulacji statycznych. Do opracowania modelu dynamicznego wykorzystano zatem pakiet SimuSage, za którego pomocą możliwe było połączenie modelu mieszania oraz modelu termodynamicznego.

SimuSage nie jest samodzielnym programem, lecz zbiorem dodatkowych komponentów, którymi można posługiwać się w różnych środowiskach programistycznych, tworząc własne aplikacje. Prace nad stworzeniem pakietu rozpoczęto we współpracy z trzema niemieckimi przedsiębiorstwami: SMS Demag, Mannesmann Datenverarbeitung GmbH oraz GTT-Technologies. W początkowej fazie rozwoju nowego narzędzia do symulacji Institut für Verfahrenstechnik na uniwersytecie w Aachen z powodzeniem przetestował jego działanie, uzyskując dobre wyniki w symulacjach procesów nieprzebiegających w warunkach całkowitej równowagi. Przeprowadzone prace dotyczyły procesu w konwertorze typu LD [59, 60, 61] i zostały wykonane za pomocą zestawu bibliotek ChemApp, przygotowanych na potrzeby tych symulacji. Niemiecka firma GTT-Technologies podjęła dalsze prace nad rozwojem stworzonego wówczas oprogramowania i obecnie jest ono dostępne jako komercyjny pakiet komponentów SimuSage dla Delphi oraz środowiska C++ Builder (rys. 18).



Rys. 18. Struktura pakietu SimuSage [38]

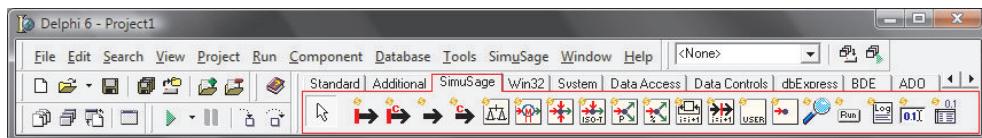
W trakcie prac nad stworzeniem pakietu SimuSage głównym celem autorów było opracowanie nowego narzędzia do symulacji, spełniającego ściśle określone wymagania, wśród których jednym z najważniejszych było zapewnienie nowemu narzędziu dostępu do pełnego zakresu aktualnych danych termodynamicznych. Założony cel osiągnięto poprzez integrację nowego pakietu z bazami termodynamicznymi programu FactSage.

Rdzeniem pakietu SimuSage jest zestaw bibliotek ChemApp [62, 63], wyposażonych w wydajny silnik optymalizacyjny, poszukujący minimalnej wartości entalpii swojej układow wieloskładnikowych. Dane opisujące modelowany układ pod kątem termodynamicznym pobierane są z osobnego pliku nazywanego bazą termodynamiczną. Plik bazy może zostać utworzony za pomocą modułu EQUILIB programu FactSage, który dysponuje obszernym zestawem termodynamicznych baz danych, zarówno dla czystych substancji, jak również roztworów. Baza F*A*C*T Pure Substances zawiera informacje o ponad 4300 składnikach, dotyczące między innymi: standardowych wartości entalpii i entropii, właściwości magnetycznych, objętości molowych oraz ciepła molowego w różnych zakresach temperatur. Informacje znajdujące się w bazie roztworów F*A*C*T Solution Database dotyczą układów wieloskładnikowych tlenków, soli, siarczków oraz roztworów metalicznych na bazie żelaza [17]. Dane zapisane są jako funkcja energii Gibssa w zależności od składnika fazy i temperatury. Po wcześniejszym zdefiniowaniu składników występujących w układzie moduł EQUILIB daje możliwość zapisania pliku z rozszerzeniem *.cst, który stanowi podstawowe źródło informacji o danych termodynamicznych modelowanego układu za pomocą SimuSage. Plik zawiera również informacje o przyjętym w obliczeniach termodynamicznych modelu. W wypadku roztworów na bazie żelaza wykorzystywany jest model roztworu regularnego [64], a dla żużli w obliczeniach wykorzystywany jest zmodyfikowany model quasi-chemiczny [65, 66, 67, 68].

Równie istotnym celem autorów pakietu SimuSage było opracowanie narzędzia, którym mogliby posługiwać się nie tylko programiści, ale również użytkownicy niemający na co dzień styczności z programowaniem. Jako główną grupę docelowych

odbiorców wytypowano inżynierów oraz naukowców, którzy wykorzystując swoją wiedzę o procesie, mogliby szybko stworzyć model, nie zagłębiając się w kod źródłowy tworzonej aplikacji. Potrzebne było zatem odpowiednie środowisko programistyczne, umożliwiające intuicyjne tworzenie aplikacji przy minimalnej konieczności ręcznego wpisywania kodu przez użytkownika. Jednocześnie stwierdzono, że pakiet SimuSage powinien dawać bardziej zaawansowanym programistom możliwość tworzenia własnego kodu z wykorzystaniem nowoczesnych technik obiektowego programowania. Spośród wielu możliwości wybrano środowisko Borland Delphi, w którym tworzenie aplikacji w dużej mierze polega na wykorzystaniu gotowych komponentów, za pomocą których użytkownicy tworzą własne aplikacje. Pozwala to zastąpić proces ręcznego wprowadzania kodu na rzecz kodu generowanego automatycznie podczas układania komponentów na formularzu aplikacji. Dodatkową zaletą Delphi jest możliwość tworzenia samodzielnych aplikacji dla Windows, dzięki czemu stworzone oprogramowanie można uruchomić na komputerach użytkowników, którzy nie mają środowiska Delphi.

W obecnej postaci pakiet SimuSage dostępny jest jako zestaw szesnastu wizualnych komponentów dostępnych w środowisku Borland Delphi w wersji 5–7 oraz Delphi 2005. W Delphi 6 komponenty pakietu SimuSage znajdują się w zakładce, której zawartość przedstawiono na rysunku 19.



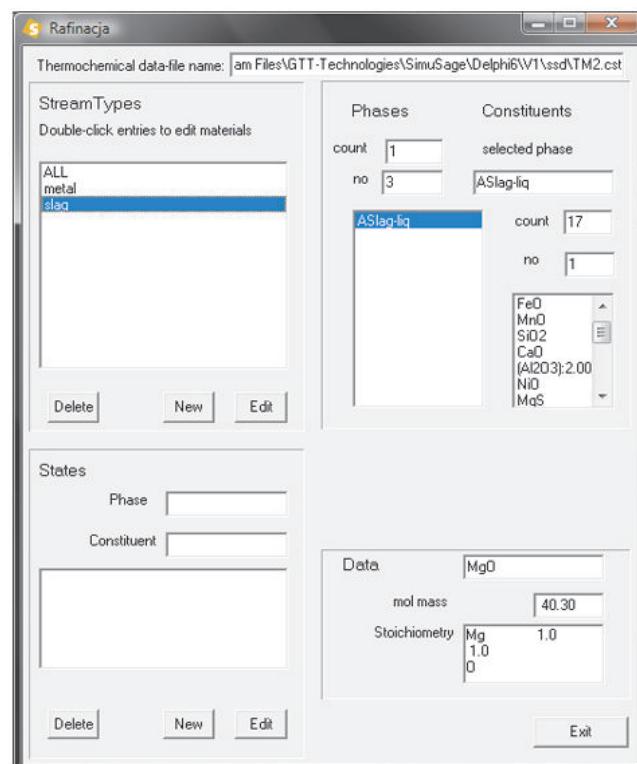
Rys. 19. Komponenty pakietu SimuSage dostępne w środowisku Delphi 6

Zgodnie z założeniem twórców pakiet SimuSage powinien umożliwiać odtworzenie przebiegu dowolnego rzeczywistego procesu za pomocą obiektów połączonych w jeden schemat technologiczny. Przyjęto bowiem założenie, że nawet najbardziej złożony proces można schematycznie podzielić na mniejsze podprocesy, a następnie, definiując zależności występujące pomiędzy nimi, połączyć je w jeden schemat odpowiadający przebiegowi rzeczywistego procesu. Użytkownicy, dysponując zestawem obiektów przedstawionych na rysunku 19, mają możliwość dowolnej ich konfiguracji w celu odtworzenia przepływu materiałów z procesu rzeczywistego.

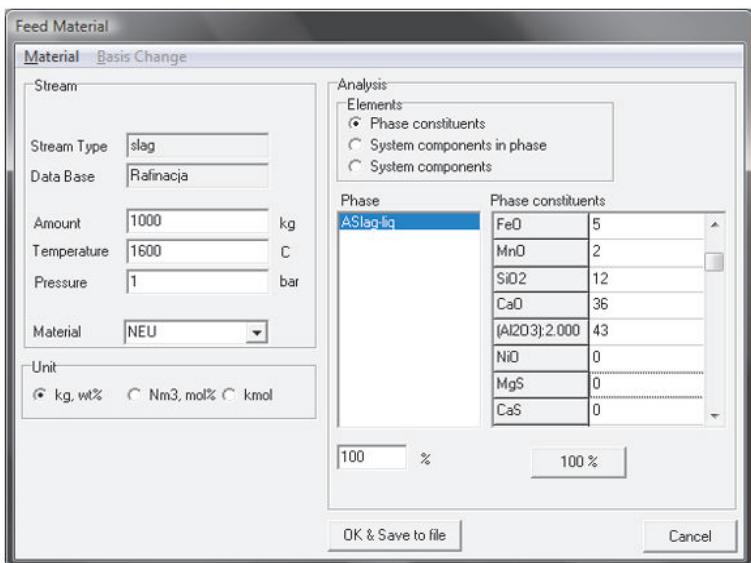
6.1. Tworzenie bazy termodynamicznej

Pracę z pakietem SimuSage należy rozpocząć od utworzenia pliku z rozszerzeniem *.ssd, zawierającego definicje strumieni, które będą wykorzystywane w czasie projektowania modelu procesu w Delphi. Plik taki można utworzyć za pomocą dostarczonej wraz z pakietem SimuSage aplikacji DFEditor. Do utworzenia pliku *ssd* konieczny jest plik z rozszerzeniem *.cst lub *.dat, wygenerowany za pomocą modułu EQUILIB programu FactSage. Zawiera on informację o wszystkich składnikach oraz fazach, które mogą zostać utworzone w wyniku reakcji chemicznych w obrębie roz-

patrywanego układu. Oba pliki, *.cst i *.ssd, są konieczne do rozpoczęcia symulacji, ponieważ definiują układ pod względem termodynamicznym. Uruchamiając program DFEeditor, a następnie wczytując do niego plik z rozszerzeniem *.cst, użytkownik ma do dyspozycji strumień o nazwie All, zawierający składniki wszystkich faz dostępnych w pliku *.cst. W wypadku złożonych układów heterofazowych korzystanie ze strumienia All nie jest wygodną formą ze względu na dużą liczbę składników, które w nim występują. W celu usprawnienia pracy z bazą termodynamiczną użytkownicy mają możliwość zdefiniowania strumieni o mniej złożonej strukturze (rys. 20). Operacja ta polega na wybraniu z listy wszystkich dostępnych faz tylko tych, które mają być dostępne w obrębie pojedynczego strumienia. W wypadku procesu rafinacji konieczne jest zatem utworzenie co najmniej dwóch typów strumieni: metalu (zawierającego składniki kąpieli metalowej) oraz żużla (zawierającego fazę tlenkową). Jeżeli jest to konieczne, można również utworzyć strumień zawierający wyłącznie składniki fazy gazowej. Każdy ze zdefiniowanych strumieni jest nośnikiem materiału o określonym składzie chemicznym, temperaturze i ciśnieniu. Użytkownicy mogą utworzyć, w ramach zdefiniowanych wcześniej strumieni, kilka materiałów różniących się składem chemicznym, masą, temperaturą lub ciśnieniem (rys. 21).



Rys. 20. Okno aplikacji DFEeditor zawierające zdefiniowane różne typy strumieni



Rys. 21. Okno programu DFEditor służące do utworzenia nowych materiałów w obrębie wybranego strumienia

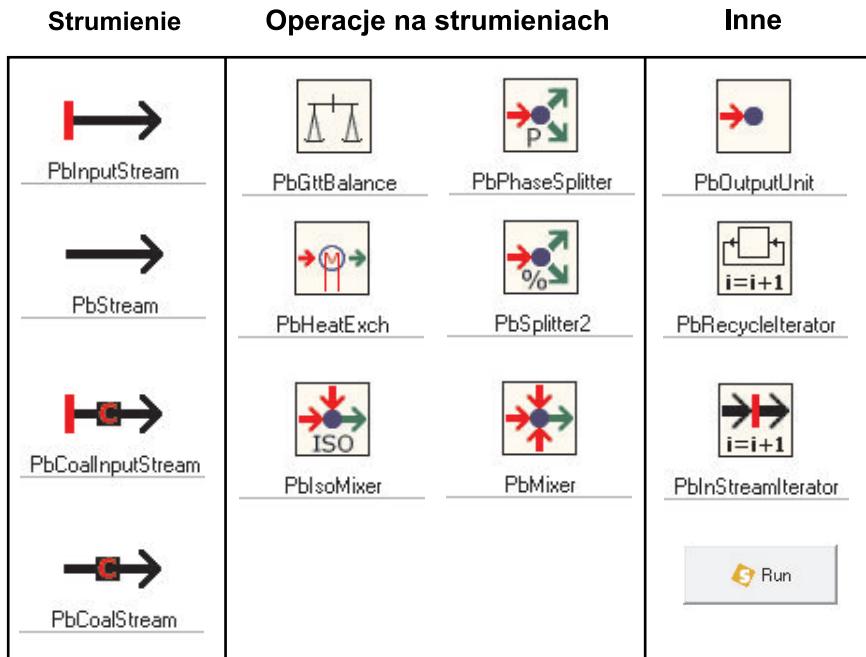
Mając zdefiniowane strumienie i materiały występujące w modelowanym układzie, można przystąpić do tworzenia aplikacji w środowisku Borland Delphi.

6.2. Komponenty pakietu SimuSage

Po prawidłowo przeprowadzonej instalacji, w zakładkach Delphi zawierających komponenty, pojawia się dodatkowy zestaw narzędzi pakietu SimuSage, wśród których znajdują się różne typy strumieni: PbInputStream, PbStream, PbCoallStream, PbCoallInputStream oraz obiekty, za których pomocą można wykonywać różne operacje na strumieniach (obliczać stan równowagi, łączyć, rozdzielać, podgrzewać): PbGttBalance, PbPhaseSpliter, PbHeatExch, PbSpliter2, PbMixer, PbIsoMixer. Wykorzystując komponenty wizualne, użytkownicy tworzą schemat przepływu materiału w analizowanym procesie. Używając strumieni jako podstawowego nośnika materiału, budują sieć połączeń pomiędzy komponentami, tworząc tym samym ścieżkę przepływu materiału w modelowanym procesie. Na rysunku 22 przedstawiono zestaw głównych komponentów pakietu SimuSage.

Poniżej przedstawiono opis i obszar zastosowań wybranych komponentów pakietu. Strumienie są podstawowym nośnikiem materiałów w modelowanym procesie. Ich główne zadanie polega na połączeniu użytych w danym programie komponentów, które nie mogą bezpośrednio łączyć się między sobą. Komponenty SimuSage, określone w dokumentacji SimuSage jako *unit operations*, to obiekty wykorzystywane w celu

przeprowadzenia różnych operacji na strumieniach. Za ich pomocą można na przykład opisać występujące w procesie rzeczywistym lokalne procesy mieszania strumieni zawierających materiały o różnych składach chemicznych lub też określić stan równowagi, który osiągany jest wyłącznie w określonym miejscu lub w określonym czasie procesu.



Rys. 22. Zestaw komponentów SimuSage

Każdy strumień ma parametr *ToUnit* i *FromUnit*, za których pomocą określana jest ścieżka przepływu materiału pomiędzy innymi komponentami. Użytkownik ma do dyspozycji wiele typów strumieni, spełniających różne funkcje w tworzonym schemacie. Niżej wymieniono poszczególne rodzaje strumieni.

PbInputStream – strumienie wejściowe – wykorzystywane są na początku tworzonego schematu procesu. Służą do wprowadzania do układu materiałów o określonym składzie chemicznym, masie, temperaturze i ciśnieniu. Cechą charakterystyczną dla strumienia wejściowego jest parametr *idMaterial*, określający rodzaj materiału, którego nośnikiem będzie dany strumień w modelowanym procesie. Użytkownik może przypisać wybranemu strumieniowi materiał o określonej nazwie i składzie chemicznym zdefiniowanym w aplikacji DFEidtor. Skład materiału można również zdefiniować z poziomu kodu, podając masę poszczególnych składników znajdujących się w wybranej fazie. Przykład procedury napisanej w języku Pascal przedstawia kod 1.

```

Procedure Wprowadź Dodatki(strumień: TPbStream; masa:Integer);
begin
  strumień.SetConstituentKg('Feliq', 'Al',masa);
end;

//wywołanie procedury
Wprowadź Dodatki(dodatki R1, 50);

```

Kod 1. Procedura pozwalająca na ustalenie masy aluminium w strumieniu dodatków wprowadzanych w procesie rafinacji

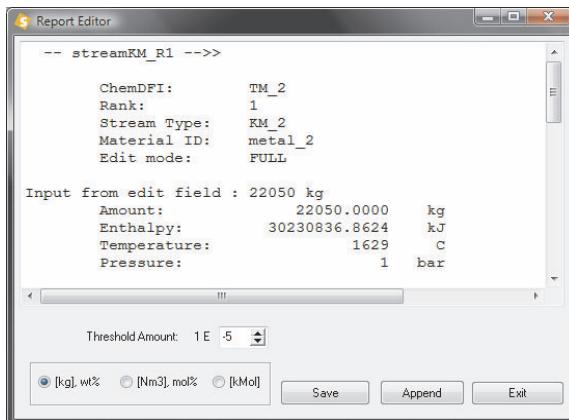
Komponent PbInputStream został wyposażony w procedury obsługujące zdarzeń inicjowanych przez użytkownika programu za pomocą myszki. W zależności od rodzaju zdarzenia, w czasie trwania obliczeń, wyświetlany jest graficzny interfejs, przedstawiony na rysunkach 23–24, pozwalający na kontrolowanie składu chemicznego materiału, powiązanego ze strumieniem.

Na etapie tworzenia aplikacji można określić poziom dostępu przyszłych użytkowników programu do edycji składu chemicznego materiału powiązanego ze strumieniem wejściowym. W tym celu w Delphi należy do właściwości *EditMode*, komponentu PbInputStream, przypisać jedną z czterech dostępnych wartości:

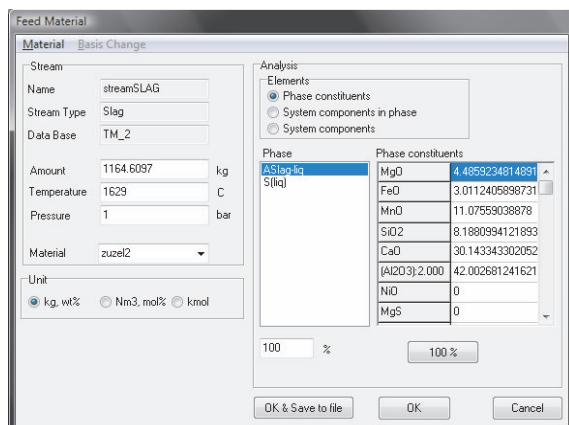
- *Full*: użytkownik aplikacji może dowolnie zmieniać skład chemiczny materiału w zakresie dostępnych składników oraz zmieniać materiał powiązany z danym strumieniem, może również utworzyć własny materiał i trwale zapisać informację o jego składzie bezpośrednio w pliku *ssd*,
- *Material_Edit*: użytkownik może przypisywać do strumienia wejściowego różne materiały zdefiniowane wcześniej w pliku *ssd* przez autora programu; ma również dostęp do edycji składu chemicznego wybranego materiału, nie może natomiast zapisać wprowadzonych zmian w pliku *ssd*,
- *Material_Selection*: użytkownik ma jedynie możliwość powiązania strumienia wejściowego z materiałami zdefiniowanymi w pliku *ssd*,
- *Read_Only*: użytkownik ma wyłącznie możliwość podglądu składu chemicznego materiału powiązanego ze strumieniem wejściowym na etapie tworzenia aplikacji.

Rozwiązań tego typu może być wykorzystane podczas tworzenia komercyjnych aplikacji umożliwiających dostęp do pełnej edycji na zasadach licencyjnych lub podczas tworzenia oprogramowania dedykowanego użytkownikom o różnym poziomie dostępu do możliwości programu.

PbStream – to strumienie wykorzystywane do łączenia ze sobą pozostałych komponentów występujących w schemacie proces. W odróżnieniu od strumienia PbInputStream nie ma własności *idMaterial*. Nie oznacza to jednak, że nie ma przypisanego materiału. PbStream jest nośnikiem materiału, który zostanie mu przypisany poprzez właściwość *FromUnit*. Jeżeli na przykład właściwości tej przypiszemy obiekt PbGttBalance, to strumień będzie nośnikiem materiału, którego skład chemiczny został obliczony przez komponent PbGttBalance.



Rys. 23. Graficzny interfejs komponentu PbInputStream – wywoływany poprzez kliknięcie prawym przyciskiem myszy



Rys. 24. Graficzny interfejs komponentu PbInputStream – wywoływany poprzez kliknięcie lewym przyciskiem myszy na obiekcie

Właściwość *FromUnit* i *ToUnit* mogą również być ustalane dynamicznie poprzez kod programu wprowadzony przez użytkownika. Przykładowy kod realizujący tę operację przedstawiono poniżej (kod 2).

```
If masaAl>100 then dodatkiR1.ToUnit:=PbGtBalance
else
dodatkiR1.ToUnit:=PbMixer;
```

Kod 2. Przykład kodu, który w sposób dynamiczny ustawia połączenie strumienia z komponentami PbGtBalance lub PbMixer

Jeżeli wartość zmiennej `masaA1` jest większa niż 100, strumień dodatków zostaje skierowany do obiektu obliczającego stan równowagi. W przeciwnym wypadku strumień dodatków będzie połączony z obiektem Mixer, a obliczenia termodynamiczne zostaną pominięte.



TPbCoalInputStream – jest to również strumień wejściowy, ale powiązany z materiałem, który jest paliwem. W odróżnieniu od omówionego poprzednio strumienia wejściowego PbInputStream, aby zdefiniować strumień paliwa, należy podać dodatkowe informacje o materiale, tj.:

- zawartość wilgoci,
- analizę części lotnych i popiołu,
- podstawową analizę zawartości węgla, wodoru, azotu i tlenu,
- kaloryczność.



Jednym z najważniejszych komponentów dostępnych w SimuSage jest **PbGttBalance**. Umożliwia on przeprowadzenie obliczeń, w wyniku których wyznaczany jest równowagowy skład połączonych z nim strumieni. Aby wyznaczyć równowagowe stężenie składników, należy również podać warunki temperatury i ciśnienia, dla jakich komponent ma wykonać kalkulacje. Obliczenia realizowane za pomocą komponentu PbGttBalance bazują na silniku wykorzystywanym również w programie FactSage. Czas potrzebny do wykonania obliczeń jest jednym z kryteriów optymalizacji ciągle rozwijanego od trzydziestu lat silnika ChemApp, którego głównym celem jest określenie minimalnej wartości energii Gibbsa dla rozpatrywanego układu [69]. Szybkość obliczeń związana jest ze sposobem pracy silnika, który przed wykonaniem numerycznych obliczeń stanu równowagi dopasowuje się do faz występujących w układzie, które w danych warunkach będą stabilne. Pozwala to znacznie zredukować liczbę wykonywanych obliczeń. Informacje o danych termodynamicznych układu zawiera plik z rozszerzeniem *.ssd. W trakcie projektowania aplikacji użytkownicy mogą wykorzystać dowolną liczbę obiektów PbGttBalance. Dzięki właściwości ChemDFI_ID istnieje również możliwość przypisania różnym obiektom obliczającym równowagę innych plików ssd. Dzięki temu, projektując własny schemat, można obliczać stan równowagi tylko w określonym miejscu lub też w określonym czasie symulowanego procesu.



PbMixer jest komponentem SimuSage, którego zadaniem jest mieszanie dowolnej liczby strumieni zawierających materiały składające się z tych samych faz, ale o różnym stężeniu składników, w jeden wynikowy strumień, którego skład chemiczny obliczany jest poprzez sumowanie składu chemicznego strumieni wchodzących do PbMixer (faza po fazie oraz składnik po składniku). Nie jest obliczany stan równowagi pomiędzy strumieniami wchodzącymi. Mieszanie strumieni nie ma charakteru izotermicznego, co oznacza, że strumienie wejściowe mogą mieć różne temperatury. Temperatura strumienia wyjściowego nie jest obliczana. Temperatura strumienia wynikowego musi w takim przypadku zostać określona przez użytkownika.

Można w tym celu wykorzystać procedurę *OnCalculated* obiektu PbMixer, która wywoływana jest po zakończeniu obliczeń przez obiekt. Przykładowy kod, pozwalający na zdefiniowanie temperatury strumienia wynikowego, został zamieszczony poniżej (kod 3).

```
procedure TForm1.PbMixerCalculated(sender: TPbUnit);
begin
  resultStream.Temperature:=1600;
end;
```

Kod 3. Kod procedury *OnCalculated* obiektu PbMixer, przypisującej strumieniowi *resultStream* temperaturę równą 1600°C

Jeżeli istnieje konieczność symulacji mieszania strumieni w warunkach izotermicznych, należy wykorzystać komponent PbIsoMixer. Wówczas temperatury strumieni wchodzących mają taką samą wartość przenoszoną na strumień wynikowy.



PbSpliter2 – to komponent wykorzystywany do rozdzielenia strumienia wejściowego na dwa strumienie, których skład chemiczny po rozdzieleniu pozostaje niezmieniony. Masa strumieni wynikowych zależy od percentowego współczynnika podziału określonego przez użytkownika poprzez przypisanie właściwości *SplitFactor* wartości z przedziału 0–1.

Przykładowo dla *SplitFactor*: = 0.5 masa strumienia wejściowego zostanie podzielona w stosunku 50 do 50. Wartość współczynnika może być określana dynamicznie, z poziomu kodu – na przykład poprzez wykorzystanie procedury *OnBeforeCalculation*, której zawartość jest wykonywana przed wywołaniem obiektu PbSpliter2. Poniżej przedstawiono przykładowy kod procedury *OnBeforeCalculation*, który w trakcie obliczeń modelowych w sposób dynamiczny ustala wartość parametru *SplitFactor*, przypisując mu przy każdym wywołaniu procedury przypadkowe wartości z przedziału 0–1.

```
procedure TForm1.PbSpliter2BeforeCalculation(sender: TPbUnit);
var factor: Double;
begin
  Randomize; // generator liczb losowych
  factor:=Random(10)*0.1; // przypisanie wartości z przedziału 0-1
  PbSpliter2.SplitFactor:=factor;
end;
```

Kod 4. Procedura *OnBeforeCalculation* obiektu PbSpliter2

W wypadku obliczeń wykonywanych iteracyjnie wartość zmiennej *factor* obliczana będzie od nowa, zmieniając tym samym współczynnik podziału strumienia

wejściowego w zakresie 0–1. Użytkownicy mają również możliwość wykorzystania obiektu PbPhaseSpliter, który dokonuje rozdzielenia strumienia wejściowego ze względu na fazy, które występują w materiale przypisanym do strumienia. Jako wynik obliczeń zwracane są strumienie zawierające poszczególne fazy materiału przypisanego do strumienia wejściowego.

7. Własne narzędzie do symulacji procesów rafinacji

Na podstawie opracowanego modelu hybrydowego stworzono aplikację Argon, która umożliwia symulację procesu rafinacji stali. Matematyczny model mieszania, bazujący na teorii reaktorów elementarnych, został zaimplementowany na tyle uniwersalnie, że umożliwia użytkownikowi programu dostosowanie struktury reaktorów elementarnych w zakresie ich objętości. Daje to możliwość modyfikacji konfiguracji reaktorów w celu odwzorowania ich objętości z procesu rzeczywistego. Jedynym ograniczeniem jest przyjęta stała liczba reaktorów. Ważną cechą programu jest możliwość własnoręcznego ustawiania podstawowych danych początkowych, między innymi składu chemicznego faz występujących w układzie, zakresu temperatur, w jakich będzie przeprowadzana symulacja, czy czasu procesu. Program daje również możliwość wprowadzenia całkowitej masy metalu w kadzi, co umożliwia dostosowanie działania programu do potrzeb dowolnej huty. Integralną częścią programu są bazy danych, zawierające informacje zgromadzone podczas przeprowadzonych wytopów eksperymentalnych na stanowisku argonowania lancą oraz stanowisku pieca kadziowego.

Rzeczywiste dane umieszczone w łatwych do edycji plikach programu MS Excel, z rozszerzeniem *.csv. Zawierają one dane początkowe, zarejestrowane przed rozpoczęciem procesu rzeczywistego, i końcowe, uzyskane na podstawie analiz prób wykonanych po zakończeniu procesu. Dzięki takiemu rozwiązaniu użytkownicy bezpośrednio po zakończeniu symulacji mogą ocenić dokładność prognozy modelu w zakresie końcowego składu chemicznego metalu i żużla wybranego wytopu. W strukturze katalogowej programu pliki bazy wytopów znajdują się w folderze o nazwie csv. Przed uruchomieniem programu należy upewnić się, że katalog taki istnieje i zawiera pliki o nazwach: *ArcelorMitall.csv* oraz *CMC.csv*. Pierwszy z wymienionych plików zawiera dane dotyczące procesu rafinacji argonem za pomocą lancy, drugi dotyczy procesu rafinacji w piecu kadziowym. Pliki mają możliwość edycji, dzięki czemu użytkownicy mogą rozszerzać bazę o kolejne wytopy. Struktura nagłówków pliku nie może jednak zostać zmieniona, ponieważ uniemożliwi to wczytanie danych do programu. Wczytane dane można edytować z poziomu interfejsu programu, wpisując własne procentowe zawartości składników. Po wpisaniu nowej wartości w pola edycyjne poszczególnych składników wybranej fazy program automatycznie oblicza masę składnika na podstawie wprowadzonej nowej procentowej zawartości i całkowitej masy wytopu.

Korzystając z rzeczywistych danych pochodzących z analizy laboratoryjnej, często zdarza się, że analiza nie jest pełna. Oznacza to, że suma procentowych zawartości poszczególnych składników nie jest równa 100%. Sytuacja taka może pojawić się również, gdy analiza chemiczna podaje zawartość pierwiastków, których model termodynamiczny nie uwzględnia w obliczeniach. W wypadku metalu problem ten rozwiązano poprzez uzupełnienie wprowadzonego przez użytkownika składu chemicznego za pomocą podstawowego składnika fazy metalicznej, którym jest żelazo. Użytkownicy nie mają zatem możliwości ręcznego wprowadzenia procentowej zawartości żelaza, ponieważ wartość ta obliczana jest na podstawie różnicy pomiędzy w pełni zdefiniowaną analizą a sumą procentowej zawartości składników wprowadzonych przez użytkownika. W wypadku fazy niemetalicznej do symulacji przyjmowane są masy składników obliczone na podstawie podanej przez użytkownika lub wczytanej z bazy wytopów procentowej zawartości tlenków i całkowitej masy żużla. Oznacza to, że jeśli suma procentowej zawartości tlenków znacznie odbiega od pełnej analizy, wówczas program automatycznie oblicza nową całkowitą masę żużla na podstawie obliczonych uprzednio mas poszczególnych składników, co jest równoznaczne z innym procentowym składem żużla. Należy zatem dążyć do uzyskania pełnej analizy, ponieważ zapewni to możliwość przeprowadzenia symulacji na danych faktycznie wprowadzonych przez użytkownika.

Model termodynamiczny, wykorzystywany do obliczania lokalnego stanu równowagi w granicznej warstwie metalu i żużla, został zdefiniowany tak, aby uwzględniał wszystkie możliwe fazy, które mogą powstać w wyniku przebiegu reakcji. Faza gazowa w modelu mieszania nie jest uwzględniana. Wynika to z niewielkiej ilości powstającego gazu, którą zaobserwowano podczas testowania oprogramowania w warunkach znacznie odbiegających od rzeczywistych warunków przebiegu procesu. Konsekwencją może być niewielkie zachwianie bilansu masy w układzie. Należy jednak zaznaczyć, że w grupie wytopów eksperymentalnych nie zaobserwowano powstawania fazy gazowej w produktach po wyznaczeniu stanu równowagi.

Do rozpoczęcia obliczeń symulacyjnych konieczne są następujące dane określające początkowy stan układu:

- skład chemiczny kapieli metalowej: C, Mn, Si, S, Al, O, Al_2O_3 ,
- skład chemiczny żużla: MgO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MnO , FeO , Fe_2O_3 , S,
- masa metalu w kadzi, [Mg],
- masa żużla kadziowego, [Mg],
- temperatura początkowa i końcowa procesu, [$^{\circ}\text{C}$],
- wartość kroku czasowego obliczeń, [s],
- czas procesu, [min] (lub inne kryterium zakończenia obliczeń modelowych).

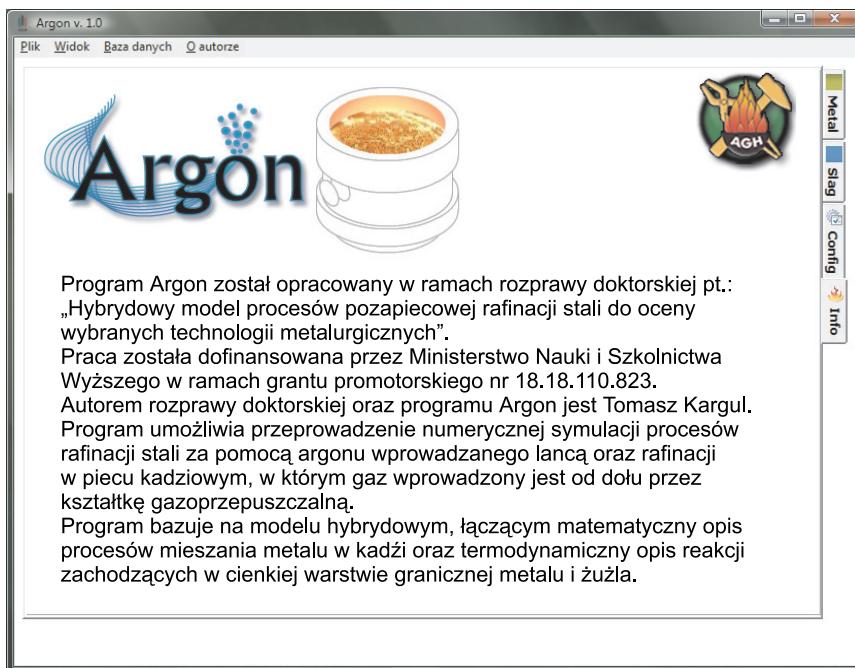
Przed rozpoczęciem obliczeń użytkownicy mają możliwość zadeklarowania rodzaju, masy i momentu wprowadzenia dodatków, które po uruchomieniu symulacji zostaną wprowadzone do układu. Jednak informacje te nie są wymagane do rozpoczęcia symulacji. Ponieważ dodatki wprowadzane przez użytkownika zapisywane są w pamięci

komputera w postaci tablic o rozmiarze określonym dynamicznie, to – z uwagi na ograniczoną pamięć w komputerach starszej generacji – ograniczono liczbę wprowadzanych dodatków do pięciu. Aby użytkownik mógł zaplanować dodatki wprowadzane podczas symulacji, konieczny jest plik o nazwie *atesty.csv*, zawierający skład chemiczny poszczególnych żelazostopów. Plik powinien znajdować się w katalogu o nazwie *csv*. Jeśli pliku o podanej nazwie nie ma w katalogu, uniemożliwi to programowi wczytanie informacji o poszczególnych dodatkach, a tym samym nie będzie możliwości przeprowadzenia symulacji uwzględniającej dodatki. Kierując się ciężarem właściwym oraz sposobem dozowania dodatku w procesie rzeczywistym, w pliku zawierającym *atesty* dodatków zapisano również informacje, na podstawie których program przypisuje wybrany dodatek do określonego reaktora elementarnego. Przykładowo żelazomangan dozowany jest do reaktora III. Jest to oczywiście pewne uproszczenie, ponieważ w procesie rzeczywistym nie ma możliwości wprowadzania tego dodatku bezpośrednio na dno kadzi. Dodatek po wprowadzeniu częściowo się rozpuszcza we wszystkich reaktorach. Ponieważ jego ciężar właściwy jest większy niż kąpieli metalowej, to po wprowadzeniu dodatku opada on na dno kadzi. W wypadku aluminium, które wprowadzane jest do układu w postaci drutu rdzeniowego, rozpuszczająco się w całej objętości kadzi, program proporcjonalnie do objętości reaktorów dzieli masę wprowadzonego aluminium pomiędzy trzy reaktory elementarne.

Oprócz iteracyjnie wywoływanego modelu termodynamicznego, obliczającego równowagę pomiędzy graniczną warstwą metalu i żużla, za każdym razem, gdy do układu wprowadzane są dodatki uzupełniające skład chemiczny lub dodatki odtleniające kąpiel metalową, jednorazowo obliczany jest stan równowagi pomiędzy masą wprowadzanego dodatku a całkowitą masą metalu, znajdującą się w reaktorze, do którego wprowadzany jest wybrany dodatek. Przyjęte rozwiązywanie jest szczególnie istotne w wypadku wprowadzania do układu materiałów odtleniających, które reagują z tlenem rozpuszczonym w całej objętości kadzi z ciekłym metalem. Pominięcie tego faktu skutkowałoby wyznaczaniem równowagowej zawartości tlenu w stosunku do obecnego w układzie materiału odtleniającego, wyłącznie w wyniku wyznaczenia stanu równowagi na granicy metal – żużel, co byłoby założeniem błędnym.

W celu przeprowadzenia bardziej szczegółowej analizy wyników modelu program Argon umożliwia zapisanie wyników symulacji. Wyniki w postaci procentowego składu chemicznego metalu i żużla, po wykonaniu pojedynczej iteracji, zapisywane są w pliku programu MS Excel. Przed rozpoczęciem symulacji użytkownik musi jednak wprowadzić nazwę pliku i wskazać lokalizację na dysku, gdzie ma zostać utworzony plik zawierający wyniki. Po wykonaniu ostatniej iteracji program zapisuje plik o nazwie podanej przez użytkownika we wskazanej lokalizacji.

Program Argon jest aplikacją stworzoną dla systemu Windows. Interfejs programu, wykorzystywany do komunikacji z użytkownikiem, składa się z kilku głównych okien, za których pomocą użytkownik definiuje warunki początkowe symulacji. Na rysunku 25 przedstawiono główne okno aplikacji Argon.



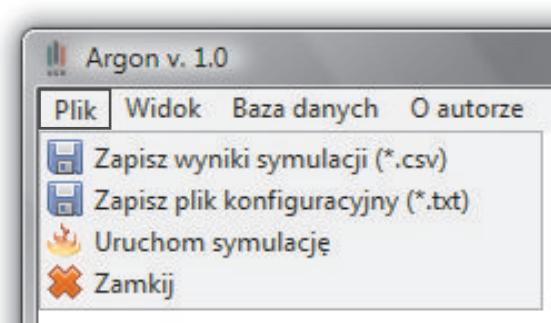
Rys. 25. Główne okno aplikacji Argon (zakładka *Info*)

W oknie głównym programu znajdują się zakładki pozwalające użytkownikowi na przełączanie widoku okna pomiędzy aktualnie obliczany skład chemiczny metalu lub żużla. Poszczególne zakładki zostały opisane w Załączniku 1.

Za pomocą górnego menu użytkownik wywołuje główne funkcje programu. W górnej części okna głównego znajduje się menu programu, które składa się z czterech podstawowych zakładek: *Plik*, *Widok*, *Baza danych* oraz *O autorze*. Dwie ostatnie zakładki mają charakter informacyjny, dlatego w pracy pominięto ich opis. Rozwijając zakładkę *Menu/Plik* (Alt+P), użytkownik ma do wyboru cztery opcje przedstawione na rysunku 26.

Najważniejszą pozycją dostępną w menu *Plik* jest opcja *Uruchom symulację*. Po pełnym zdefiniowaniu warunków początkowych użytkownik rozpoczyna obliczenia, wybierając tę właśnie opcję. Pozostałe pozycje menu *Plik*:

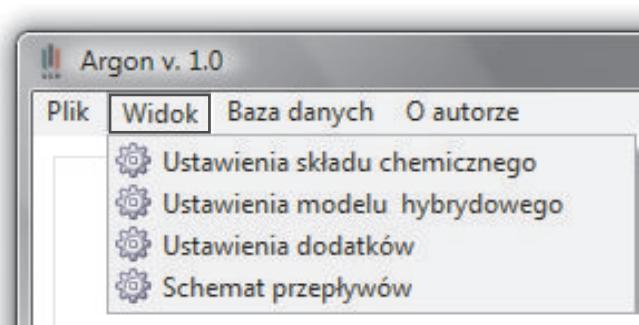
- **zapisz wyniki symulacji (*.csv)**: po wybraniu tej pozycji menu wywołana zostaje procedura zapisu wyników symulacji;
- **zapisz plik konfiguracyjny (*.txt)**: wybranie tej opcji menu pozwala zapisać w postaci pliku tekstowego główne parametry modelu hybrydowego dla aktualnej konfiguracji;
- **zamknij**: zamkna aplikację Argon.



Rys. 26. Menu *Plik* programu Argon

Po rozwinięciu *Menu/Widok* (Alt+W) użytkownik ma do wyboru cztery opcje przedstawione na rysunku 27, za których pomocą otwiera kolejne okna programu służące do ustawienia warunków początkowych symulacji.

Poszczególne okna wywoływane są niezależnie, jednak kolejność ich uruchamiania powinna odpowiadać kolejności przedstawionej na rysunku 27, ze względu na kolejność definiowania zmiennych w programie. Wybranie opcji *Ustawienia składu chemicznego* powoduje otarcie okna, przedstawionego na rysunku 28, służącego do definicji składu chemicznego metalu i żużla, jak również pozostałych informacji o wytopie.



Rys. 27. Menu *Widok* – służące do wywoływania kolejnych okien interfejsu programu Argon

Po zaakceptowaniu danych wczytanych z bazy danych należy zdefiniować podstawowe parametry modelu hybrydowego. W tym celu w nowo otwartym oknie (*Konfiguracja modelu hybrydowego*), przedstawionym na rysunku 29, należy wprowadzić wartość kroku czasowego *dt* oraz podać wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami elementarnymi.

Dane z wytopu nr: 352133

Skład chemiczny metalu		Skład chemiczny żużla	
	[%]		[kg]
Fe	99.17457	145786.617	
C	0.07	102.9	
Mn	0.68	999.6	
Si	0.02	29.4	
S	0.006	8.82	
Al	0.0322	47.334	
O	0.00053	0.7791	
Al ₂ O ₃	0.0167	24.549	
	100 [%]	147 [Mg]	
		96.97 [%]	1.16 [Mg]

Nr wytopu: 352133

Dodatkowe informacje o wytopie	
Masa metalu:	147 [Mg]
Masa żużla:	1.2 [Mg]
Temperatura START:	1629 [C]
Temperatura STOP:	1578 [C]
Czas Procesu:	10.7 [min.sek]

Arcelor Mittal CMC
 Nr wytopu:
 1

3 Zaakceptuj skład chemiczny
4 Oblicz skład równowagowy

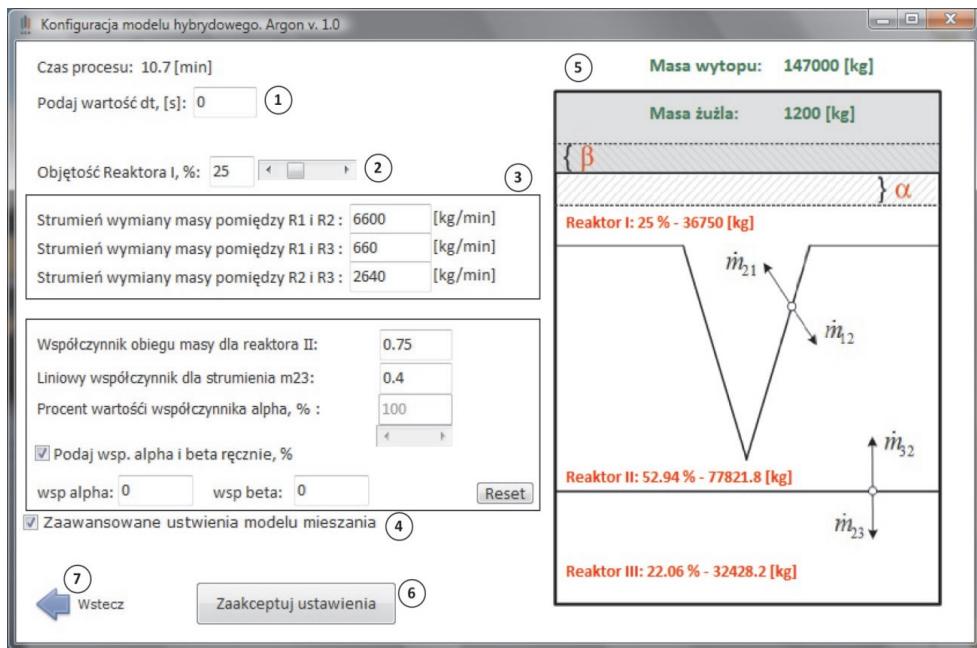
Rys. 28. Okno programu Argon, pozwalające na ustalenie początkowego składu chemicznego faz.

Objaśnienia:

- 1) wybór bazy danych, z której program ma wczytać do symulacji dane dotyczące składu chemicznego metalu i żużła; 2) skład chemiczny metalu i żużła oraz dodatkowe informacje o wytopie, odczytane z bazy danych; 3) akceptacja danych powoduje zamknięcie okna i automatyczne otwarcie okna interfejsu, służącego do definicji parametrów modelu hybrydowego przedstawionego na rysunku 29; 4) przycisk umożliwiający przeprowadzenie statycznych obliczeń dotyczących stanu równowagi, obliczanego na podstawie danych wczytyanych z bazy danych

W najprostszym wariantie konfiguracja sprowadza się do wprowadzenia wartości kroku czasowego, ponieważ pozostałe wartości obliczane są automatycznie. Wartości strumieni wymiany masy, podczas wyboru bazy danych, zmieniają się automatycznie na te, które zweryfikowano w dalszej części pracy jako najlepiej opisujące daną grupę wytopów eksperymentalnych.

Interfejs programu Argon, umożliwiający wprowadzanie dodatków, został opisany w Załączniku 1.

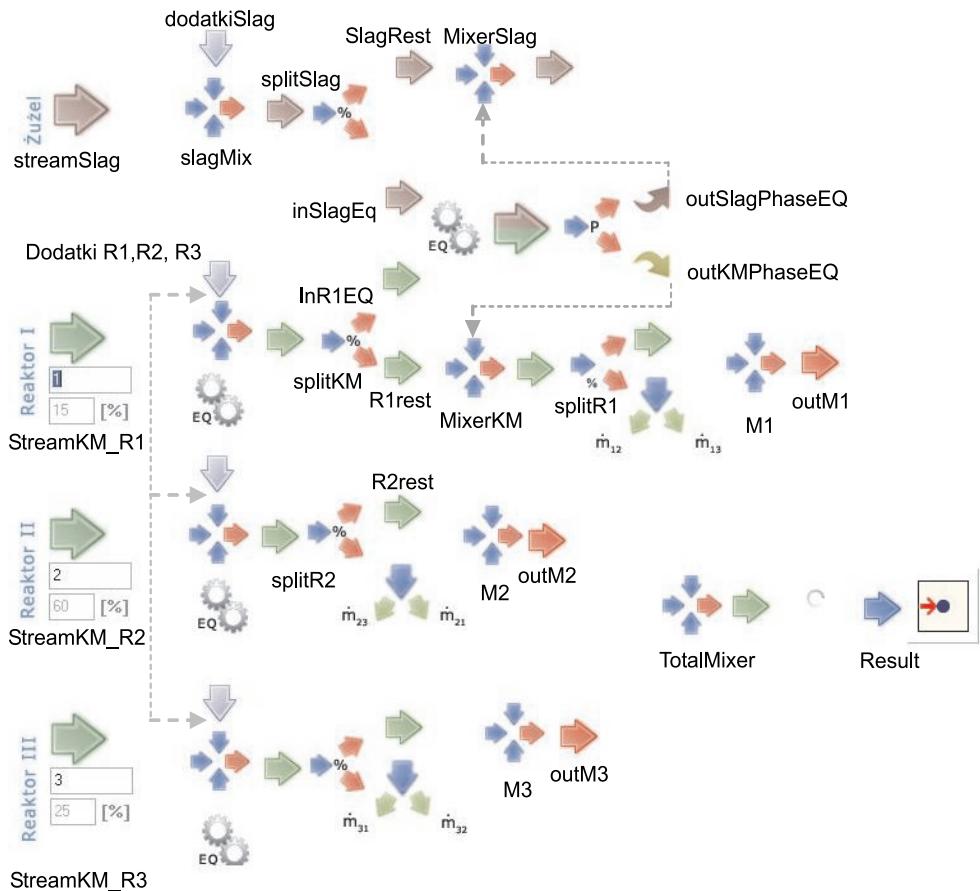


Rys. 29. Okno programu Argon, służące do edycji parametrów modelu hybrydowego.

Objaśnienia:

- 1) pole edycyjne, do którego wprowadzana jest wartość kroku czasowego dt ;
- 2) pasek pozwalający na ustalenie objętości reaktora I (objętości reaktorów II i III obliczane są automatycznie z zachowaniem stałych początkowych proporcji);
- 3) pola edycyjne, do których użytkownik może wprowadzić wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami;
- 4) opcja umożliwiająca wyświetlenie zaawansowanych ustawień modelu hybrydowego; po jej zaznaczeniu w oknie pojawiają się dodatkowe pola edycyjne, standardowo niewidoczne; należą do nich: pole pozwalające na edycję współczynnika obiegu metalu dla reaktora II, liniowy współczynnik zależności wartości strumienia \dot{m}_{23} , pole umożliwiające modyfikację przyjętej definicji współczynnika alfa, pola edycyjne, pozwalające na ręczne wprowadzenie wartości alfa i beta, niezależnie od pozostałych parametrów modelu;
- 5) wizualna reprezentacja modelu hybrydowego;
- 6) akceptacja wprowadzonych danych – powoduje zamknięcie okna i automatyczne otwarcie interfejsu pozwalającego na zdefiniowanie dodatków wprowadzanych podczas symulacji;
- 7) wybranie przycisku *Wstecz* – powoduje zamknięcie okna i powrót do interfejsu edycji składu chemicznego metali i żużla

Oprócz omówionych powyżej opcji dostępnych w menu *Widok*, związanych z edycją stanu początkowego układu, istnieje również możliwość wyświetlenia interfejsu jądra programu. Po wybraniu opcji *Menu/Widok/Schemat przepływów* program otwiera okno zawierające podstawowe obiekty pakietu SimuSage, za których pomocą zbudowano model procesu rafinacji. Strukturę jądra programu, zbudowaną z obiektów pakietu SimuSage, przedstawiono na rysunku 30.

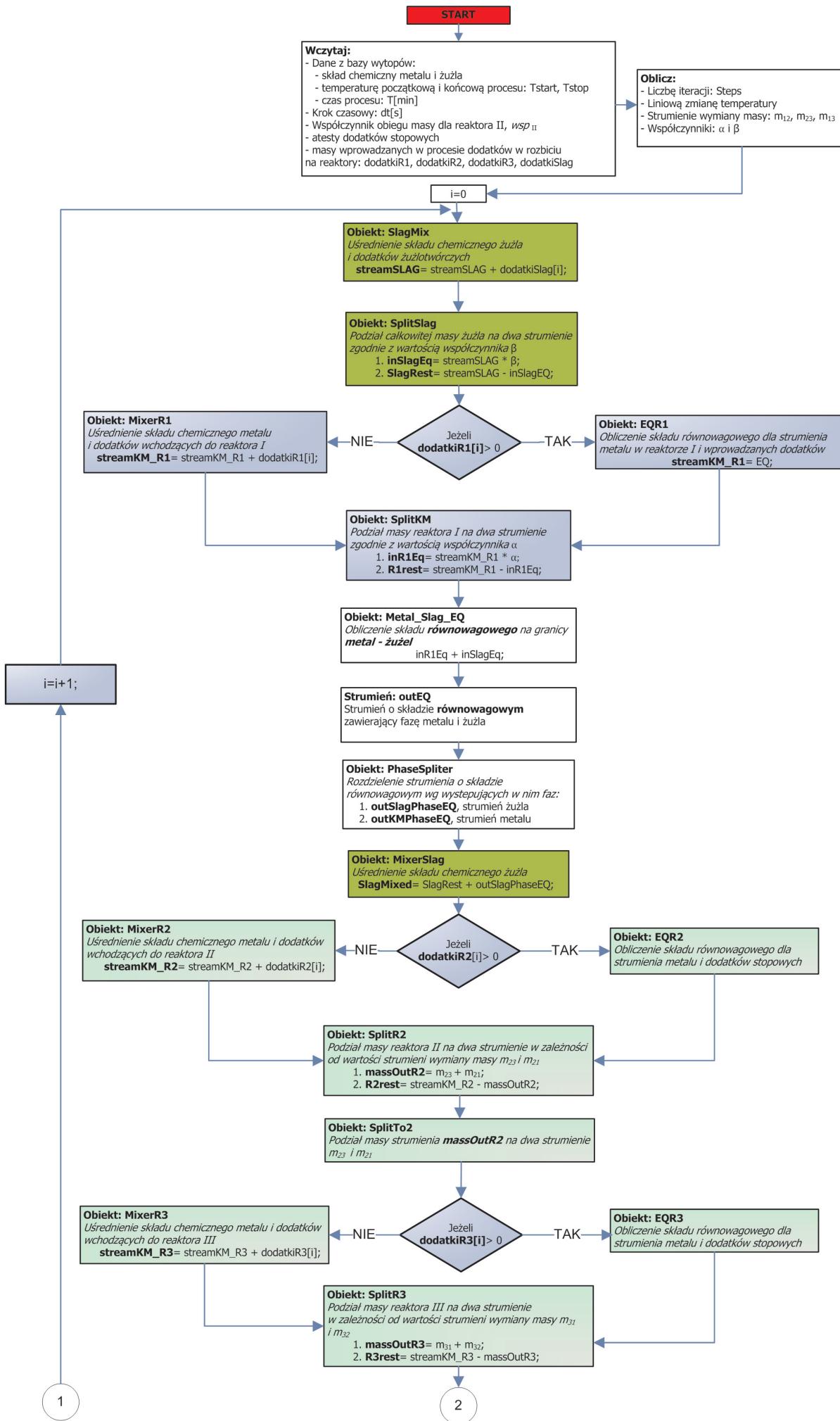


Rys. 30. Struktura modelu hybrydowego zbudowanego z obiektów pakietu SimuSage

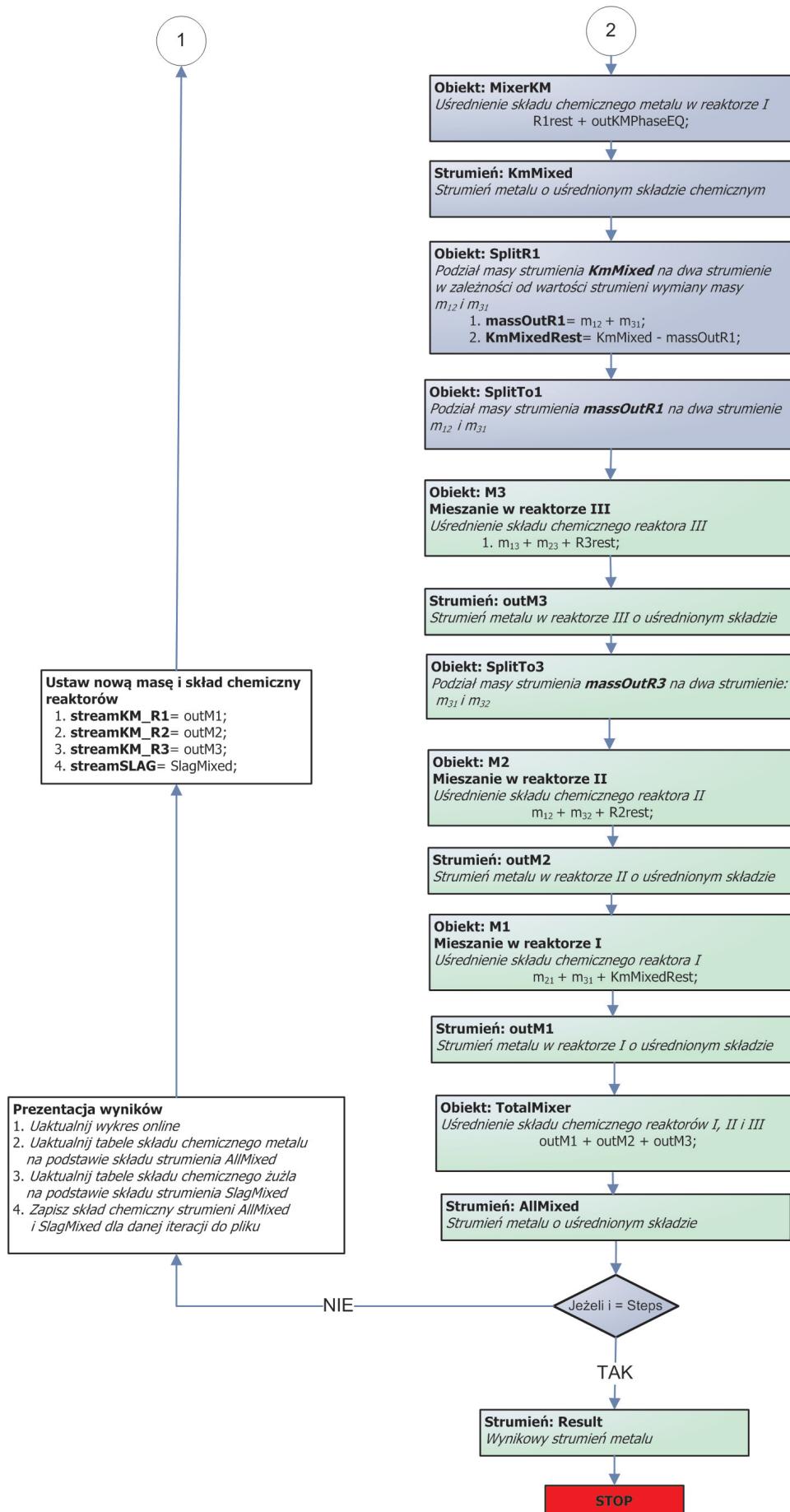
Ze względu na złożoną strukturę modelu, przedstawioną na rysunku 30, wywołania kolejnych obiektów przedstawiono w formie algorytmu, co obrazuje rysunek 31 (na wklejce). Przedstawia on kolejność wykonywania obliczeń przez poszczególne obiekty pakietu SimuSage.

Ponieważ jądro programu bazuje na komercyjnym pakiecie SimuSage, do uruchomienia aplikacji wymagany jest specjalny elektroniczny klucz HASP, dostarczany przez dystrybutora pakietu SimuSage.

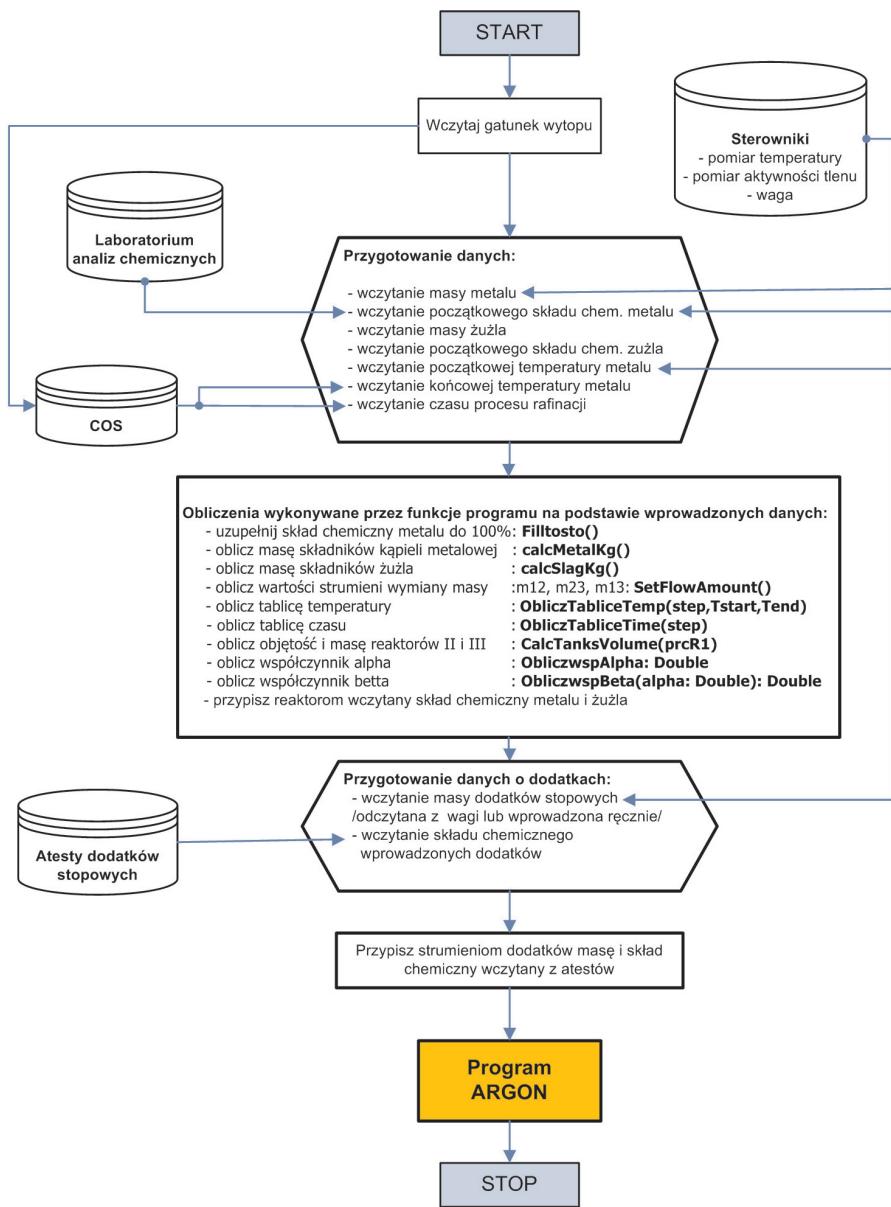
Mając na uwadze przykładowe wykorzystanie opracowanego programu do wspomagania rzeczywistego procesu rafinacji stali, stworzono ogólny algorytm działania aplikacji w warunkach huty, przedstawiony na rysunku 32. Należy jednak zaznaczyć, że integracja opracowanej aplikacji z istniejącymi w zakładach systemami wymaga wiele modyfikacji i jest oddzielnym zagadnieniem, którego w pracy nie rozpatrywano.



Rys. 31. Algorytm obliczeń modelu hybrydowego przedstawiający kolejność wywoływania obiektów i procedur w trakcie symulacji



Rys. 31. cd.



Rys. 32. Przykład integracji programu Argon z systemem nadzorującym kontrolą w hucie

8. Argonowanie stali w kadzi

Przedmuchiwanie ciekłej stali argonem jest ważną operacją technologiczną, dzięki której uzyskuje się homogenizację składu chemicznego kąpieli oraz ustalenie właściwej temperatury. Rafinacja stali za pomocą gazów obojętnych takich jak argon jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod poprawy jakości stali. Ponieważ nie wymaga ona stosowania skomplikowanych technologii oraz złożonych urządzeń współpracujących ze stanowiskiem rafinacji, uznawana jest za najekonomiczniejszą metodę usuwania wtrąceń niemetalicznych z kąpieli metalowej.

Technologia argonowania polega na wprowadzaniu do kadzi z ciekłym metalem strumienia argonu, którego pęcherze, unosząc się, powodują powstawanie w objętości kadzi turbulentnych zawirowań wymuszających mieszanie metalu. W zależności od technologii gaz może być wprowadzany przez lancę zanurzeniową, zakończoną specjalną dyszą rozpraszającą gaz w objętości ciekłego metalu. Drugim, częściej stosowanym rozwiązaniem, jest wprowadzanie gazu przez porowatą kształtkę przepuszczającą gaz, zabudowaną w dnie kadzi. Obie metody różnią się sposobem wprowadzania gazu, co przekłada się na inne warunki mieszania kąpieli metalowej. W wypadku kształtek gazoprzepuszczalnej znacznej redukcji ulega udział stref martwych, czyli charakteryzujących się brakiem mieszania. Występowanie obszarów nazywanych strefami martwymi ma duży wpływ na efektywność procesu i dąży się do całkowitego ich wyeliminowania. Rafinacja argonem może być stosowana jako odrębna metoda rafinacji lub jako sposób na intensyfikację innych metod poprawy jakości stali takich jak na przykład rafinacja w próżni czy rafinacja w piecu kadziowym.

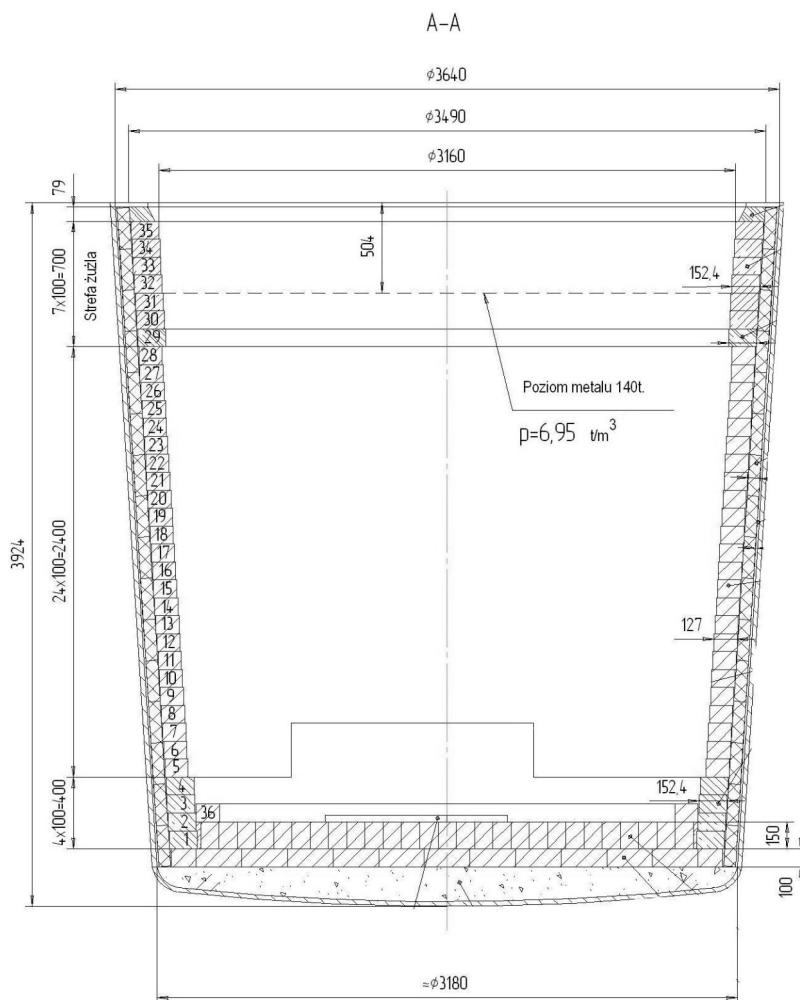
W dalszej części rozdziału szczegółowo opisano metodę rafinacji stali argonem za pomocą lancy zanurzanej centrycznie w kadzi z metalem, wykorzystywaną w stalowni koncernu ArcelorMittal w Krakowie.

8.1. Opis procesu

Oddział koncernu ArcelorMittal w Krakowie ma stalownię, w której znajdują się trzy konwertytory tlenowe o pojemności 140 Mg. Każdy z pieców ma oddzielne stanowisko

do rafinacji pozapiecowej. Piec nr 3 wyposażony jest w nowoczesny system odcinania żużla, wspomagany przez kamerę termowizyjną. W piecu nr 1 i 2 do odcięcia żużla podczas spustu wykorzystuje się zatyczki spławikowe zamykające otwór spustowy.

Po zakończeniu wytopu metal spuszczany jest do kadzi, w której prowadzi się dalszą rafinację. Wymiary i konstrukcja wyłożenia ogniotrwałego kadzi została przedstawiona na rysunku 33.



Rys. 33. Wymiary i struktura wyłożenia ogniotrwałego kadzi,
w której przeprowadza się proces rafinacji argonem

Ze względu na brak w ArcelorMittal Kraków możliwości podniesienia temperatury metalu podczas rafinacji pozapiecowej metal spuszczany z pieca musi mieć wysoką temperaturę rzędu 1640°C .

Podczas spustu do kadzi wprowadzane są materiały odtleniające oraz dodatki żużlotwórcze, których zadaniem jest wstępne odtlenienie metalu oraz utworzenie żużla rafinacyjnego. Po napełnieniu kadzi jest ona transportowana na stanowisko rafinacji argonem. Stanowisko wyposażone jest w platformę, na której znajduje się system sterowania lancą oraz szereg urządzeń rejestrujących parametry procesu rafinacji. Ponadto stanowisko wyposażone jest w dozowniki dodatków stopowych. Ponieważ w trakcie rafinacji lana wprowadzająca argon ulega zużyciu, obok stanowiska rafinacji znajdują się składowiska zużytych oraz zapasowych lanc, przedstawione na rysunku 34. W ArcelorMittal Kraków wykorzystuje się lance do argonowania o długości $H = 4300$ mm i średnicy zewnętrznej $D = 220$ mm. Podczas procesu argonowania lana zanurzana jest na głębokość około 2600 mm (czyli mniej więcej do połowy wysokości kadzi). Lanca wykonana jest z rury stalowej, obudowanej betonem żaroodpornym. Maksymalny czas pracy lancy wynosi około 150 min.



Rys. 34. Składowisko zużytych i zapasowych lanc do wdmuchiwania argonu

Nad stanowiskiem znajduje się mechanizm regulujący pionowe położenie lancy, połączony z instalacją doprowadzającą argon. Po dostarczeniu kadzi na stanowisko argonowania lana zanurzana jest w kadzi z ciekłym metalem i rozpoczyna się pierwszy etap argonowania, charakteryzujący się zwiększym natężeniem przepływu argonu. Podczas trwającego około czterech minut pierwszego etapu natężenie strumienia gazu wahaj się w zakresie $0,2\text{--}0,3 \text{ m}^3/\text{min}$. Okres ten ma zapewnić pełne rozpuszczenie dodatków wprowadzanych podczas spustu oraz umożliwić pełną homogenizację składu chemicznego kąpieli metalowej. Operator ma możliwość sterowania intensywnością mieszania poprzez zmianę natężenia przepływu gazu, jak również przez zmianę głębokości zanurzenia lancy. Ważnym elementem kontroli procesu jest możliwość pomiaru aktywności tlenu rozpuszczonego w metalu. Na podstawie zmierzonej aktywności tlenu operator wprowadza odtleniacz. Najczęściej jest to aluminium w postaci drutu rdzeniowego. Po zakończeniu pierwszego etapu przerywany jest proces argonowania

i pobierana jest próbka metalu, którą przesyła się do laboratorium analiz w celu określenia jej składu chemicznego. Po otrzymaniu analizy rozpoczyna się drugi etap – tak zwane laminarne argonowanie, które trwa średnio od 10 do 15 min. Podczas drugiego etapu wprowadza się większość dodatków uzupełniających skład chemiczny. Na podstawie wyniku analizy pobranej próbki metalu operator, kierując się docelowym składem danego gatunku stali, wprowadza dodatki korygujące skład chemiczny. Dodatki wprowadzane są zazwyczaj w trakcie mieszania argonem i podawane na strumień gazu wypływającego z kadzi. Zapewnia to zwiększenie szybkości rozpuszczania dodatków oraz wyrównanie ich koncentracji w całej objętości kadzi. Głównym celem spokojnego argonowania jest stworzenie odpowiednich warunków sprzyjających wypływanню wtrąceń niemetalicznych do żużla. Po wprowadzeniu wszystkich dodatków i ustaleniu poziomu tlenu na wymaganym poziomie pobierana jest kolejna próba metalu, a następnie, po otrzymaniu jej wyników, kadź przekazywana jest na stanowisko ciągłego odlewania.

Całkowity czas procesu podyktowany jest głównie przez sekwenckowe odlewanie na maszynie COS i wynosi 15–20 min. Zgodnie z zaleceniami technologicznymi ArcelorMittal ciekła stal musi być mieszana argonem minimum 10 min. Przebieg operacji nie jest jednak szablonowy i w dużym stopniu jest determinowany przez proces ciągłego odlewania. Zdarza się na przykład, że temperatura metalu jest zbyt wysoka i w celu jej obniżenia ciekłą stal mieszka się w kadzi za pomocą zakrzepniętego wlewka powieszonego na suwnicy. Innym czynnikiem zaburzającym przebieg procesu jest masa żużla przedostającego się do kadzi podczas spustu. W przypadku, gdy zatyczka zamkająca otwór spustowy konwertora nie spełni swojej funkcji, do kadzi przedostaje się duża ilość żużla zawierającego wysoką zawartość tlenku żelaza. Podczas odtleniania metalu na stanowisku argonowania powoduje to straty wprowadzanego aluminium, które zamiast reagować z rozpuszczonym w metalu tlenem, redukuje tlenek żelaza z żużla.

Sterowanie procesem argonowania realizowane jest poprzez właściwy dobór czasu operacji, natężenia przepływu gazu oraz masy i czasu wprowadzania dodatków. Czynnikiem mogącym negatywnie wpływać na przebieg procesu, jest masa żużla konwertorowego, który przedostaje się do kadzi rafinacyjnej podczas spustu. Początkowy poziom tlenu w żużlu kadziowym decyduje o dalszym przebiegu procesu. Ponieważ ArcelorMittal Kraków nie ma bardziej wyszukanych metod rafinacji stali, argonowanie jest kluczowym etapem procesu metalurgicznego, decydującym o jakości produkowanych w hucie wyrobów.

8.2. Wykonywane pomiary

W celu zebrania pełnej informacji o procesie argonowania, przeprowadzono serie wytopów badawczych w ArcelorMittal Kraków, podczas których wykonywane były dodatkowe pomiary niewykonywane rutynowo w trakcie procesu.

Pomiary dokonane w wytopach badawczych dotyczyły:

- pobrania dodatkowej próby metalu i żużla z konwertora przed spustem,
- pomiaru aktywności tlenu rozpuszczonego w metalu przed spustem z pieca,
- oceny masy żużla, która przedostała się do kadzi podczas spustu z pieca,
- określenia masy kąpieli metalowej za pomocą wagi tensometrycznej, zamontowanej na suwnicy,
- określenia grubości warstwy żużla w celu wyznaczenia jego masy,
- pomiaru temperatury kąpieli metalowej przed rozpoczęciem argonowania,
- pobrania dodatkowej próby metalu i żużla dla określenia składu chemicznego przed rozpoczęciem argonowania,
- określenia aktywności tlenu w metalu przed rozpoczęciem procesu argonowania,
- rejestracji masy i czasu wprowadzania dodatków,
- pomiaru aktywności tlenu w metalu po wprowadzeniu odtleniacza,
- rejestracji natężenia dmuchu argonu w czasie całego procesu oraz czasu jego dżowowania,
- pobrania próbki metalu dla określenia składu chemicznego po zakończeniu procesu rafinacji,
- pobrania próbki żużla dla określenia składu chemicznego po zakończeniu procesu rafinacji,
- pomiaru temperatury kąpieli metalowej przed wydaniem wytopu na COS.

W celu usystematyzowania danych zbieranych podczas wytopów badawczych opracowano szablon karty wytopowej, zawierającej wyżej wymienione parametry procesu (tab. 4).

Analizy chemiczne metalu i żużla zostały wykonane w laboratorium analiz chemicznych ArcelorMittal. Głównie w celach porównawczych sprawdzono wybiórczo zgromadzone próbki metalu za pomocą spektrometru iskrowego dostępnego w Katedrze Metalurgii Stopów Żelaza Akademii Górnictwo-Hutniczej. Analiza porównawcza wykazała dużą zgodność wyników. Katedra dysponuje również urządzeniem do analizy rentgenofluorescencyjnej, za którego pomocą można określić między innymi skład chemiczny faz tlenkowych. Jednak ze względu na brak odpowiednich wzorców nie weryfikowano trafności pobranych próbek żużla

W trakcie prowadzonych badań dużym problemem okazało się określenie masy żużla kadziowego. Podczas wykonywania badań na stanowisku do argonowania nie było urządzenia umożliwiającego dokonanie pomiaru grubości warstwy żużla. Pojawiający się problem próbowało rozwiązać za pomocą prostego przyrządu składającego się ze stalowego pręta oraz rurki wykonanej ze stopu miedzi, które zanurzano w warstwie żużla. Na podstawie różnicy długości prętów po pomiarze starano się oszacować grubość warstwy żużla (rys. 35).

W trakcie rafinacji w niektórych wytopach wprowadzano do kadzi nawęglacz w postaci zmielonej elektrody grafitowej, który powodował spienienie żużla, co w konsekwencji przekładało się na mało wiarygodny pomiar jego grubości. W celu

określenia masy żużla posłużyły się zatem obliczeniami bilansowymi. Porównanie zmierzonej grubości i masy żużla, obliczonej na podstawie bilansu tlenku glinu, zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 4

Szablon karty wytopowej zawierający dane rejestrowane podczas wytopów badawczych

Data		Nr wytopu		Gatunek	
				Czas procesu:	
Masa kapieli		Temp. start, [°C]		Start	
Masa żużla		Temp. stop, [°C]		Stop	

Dmuch argonem

Natężenie dmuchu [L/min]	Czas trwania dmuchu			Uwagi
1.	start	stop		
2.	start	stop		
3.	start	stop		
4.	start	stop		

Skład chemiczny kąpieli metalowej

Analiza:	C	Mn	Si	P	S	Al	Al _{met.}	Czas
Przed argonowaniem								
Po wprowadzeniu dodatków								
Po zakończeniu argonowania								

Skład chemiczny żużla

Analiza:	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O	MgO	Czas
Przed argonowaniem								
Po zakończeniu argonowania								

Aktywność tlenu

Pomiar	O, [ppm]	Czas	Uwagi
Przed argonowaniem			
Po dodaniu aluminium			
Przed wydaniem na COS			

Dodatki stopowe i aluminium

Rodzaj dodatku	Oznaczenie	Masa	Czas	Uwagi

a)



b)



Rys. 35. Pomiar grubości warstwy żużla kadziowego: a) przyrząd pozwalający oszacować grubość warstwy żużla; b) przyrząd po wykonaniu pomiaru grubości żużla

Tabela 5

Porównanie zmierzonej grubości warstwy żużla i masy obliczonej teoretycznie

Lp.	1	2	3*	4	5*	6	7*	8
Pomiar grubości, [mm]	80	250	400	90	200	100	300	370
Obliczenia bilansowe, [kg]	1201	2637	2771	2384	1220	2313	1009	2239

* wytopy, w których wprowadzano elektrodę powodującą spienienie żużla

Przykład obliczeń bilansowych, na podstawie których obliczano masę żużla w kadzi, został zamieszczony w Załączniku 2.

8.3. Utworzenie bazy danych

Na podstawie serii wytopów badawczych, zrealizowanych na stanowisku rafinacji argonem, utworzono bazę wytopów, która umożliwiła przeprowadzenie symulacji oraz weryfikację otrzymanych wyników. Baza zawiera dane dotyczące siedemnastu wytopów, czterech różnych gatunków stali. Normy określające skład chemiczny poszczególnych gatunków zostały przedstawione w tabeli 6. Przyjęto oznaczenia gatunków stosowane w ArcelorMittal Oddział Kraków.

Tabela 6

Normy określające procentowy skład chemiczny zarejestrowanych gatunków stali

Skład	Gatunek							
	S235-G		UG-COS		06JA-B-COS		DD11-S-COS	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
C	0,07	0,09	0,04	0,07	0,020	0,04	0,05	0,08
Mn	0,70	0,90	0,20	0,30	0,20	0,28	0,25	0,45
Si	0	0,03	0	0,03	0	0,02	0	0,03
P	0	0,02	0	0,015	0	0,013	0	0,02
S	0	0,018	0	0,015	0	0,008	0	0,02
Cr	0	0,15	0	0,10	0	0,08	0	0,10
Ni	0	0,15	0	0,10	0	0,08	0	0,10
Cu	0	0,15	0	0,10	0	0,08	0	0,10
Al _{całk.}	0,02	0,065	0,025	0,07	0,025	0,06	0,02	0,07
Al _{met.}	–	–	–	–	0,020	0,06	–	–
N	0	0,008	0,0025	0,0065	0,0025	0,006	0	0,008
As	0	0,08	–	–	0	0,03	–	–
V	0	0,02	–	–	–	–	–	–
Mo	0	0,05	–	–	–	–	–	–

Dane znajdujące się w bazie pozwalają na określenie zarówno warunków początkowych układu, czyli startowego punktu symulacji, jak również stanu końcowego zarejestrowanego po zakończeniu procesu. Tabele zawierające zebrane dane z wytopów badawczych zostały zamieszczone w Załączniku 3. Zawierają one informacje dotyczące między innymi:

- temperatury początkowej i końcowej metalu,
- początkowej masy metalu i żużla,

- początkowego składu chemicznego metalu: C, Mn, Si, S, Al_{met.}, O, Al₂O₃,
- początkowego składu chemicznego żużla: Al₂O₃, SiO₂, CaO, MnO, FeO, Fe₂O₃, MgO, S,
- masy i czasu wprowadzanych dodatków,
- średniego natężenia strumienia argonu,
- czasu procesu rafinacji argonem.

Na podstawie dostarczonych przez ArcelorMittal atestów sporządzono również bazę danych zawierającą skład chemiczny materiałów wprowadzanych podczas rafinacji (tab. 7 oraz tab. 8).

Tabela 7

Procentowy skład chemiczny dodatków wprowadzanych podczas rafinacji argonem

Dodatek	Fe	Mn	P	S	Si	Al	Ti	Cr	Ca	C
FeSi-075/09	16,5	0,23	0,007	0,001	78,9	1,50	0,12	0,04	0,968	0,025
FeMn-077	11,6	78,9	0,14	0,016	2,86	–	–	–	–	0,74
FeMn-85	15,2	78,3	0,19	0,009	0,07	–	–	–	–	6,55
FeSiMn-84	–	64,9	0,20	0,014	16,53	–	–	–	–	1,45
Złom	98,427	0,95	0,35	0,25	0,003	0,02	–	–	–	–
Al	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–
Elektroda	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100

Tabela 8

Procentowy skład chemiczny materiałów żużlotwórczych

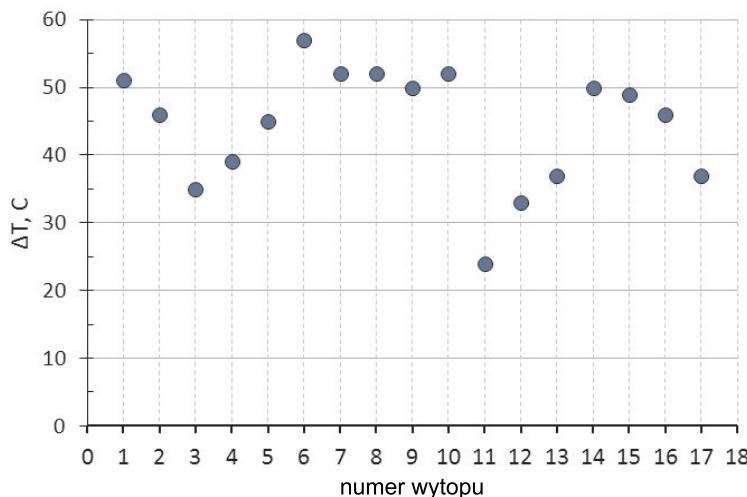
Materiał żużlotwórczy	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Opis
Boksyt	–	86	6,6	–	1,76	materiał upływniający
Desulfix	–	11	–	88,88	–	materiał odsiarczający
CaO	–	–	–	100	–	wapno
SW2	3,32	32,6	12,97	1,97	–	zasypka odtleniająco-rafinująca

Podczas badań rejestrowano zarówno masę i moment, w którym wprowadzono dany dodatek, jak również rejestrowano czas jego dozowania.

Analizując dane zebrane podczas wytopów badawczych, można stwierdzić, że proces argonowania przebiega stabilnie. Świadczyć o tym mogą zamieszczone na rysunkach 36–38 zestawienia wybranych parametrów procesu.

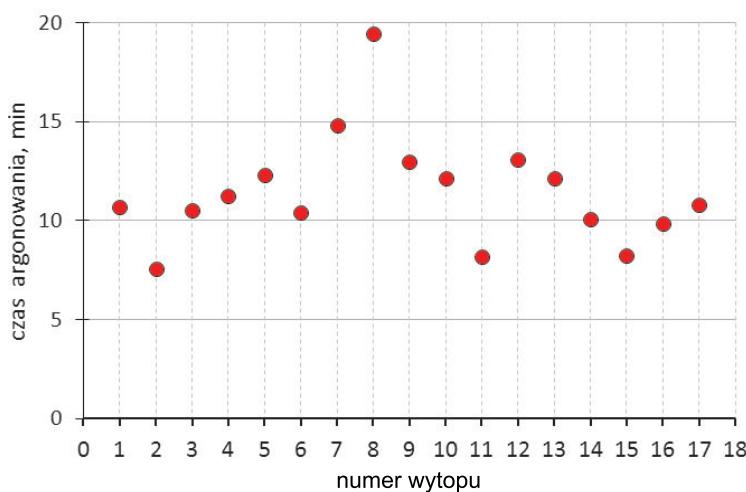
Dla większości wytopów zarejestrowany spadek temperatury metalu w ciągu całego procesu mieści się w przedziale 30–50°C. Porównanie zmian temperatury dla grupy wytopów badawczych zamieszczono na rysunku 36. Opracowany model procesu

rafinacji zakłada liniowy spadek temperatury metalu pomiędzy zmierzoną temperaturą początkową i końcową. Przyjęte uproszczenie wynika z konieczności opracowania ogólnego schematu zmian temperatury w układzie dla całej grupy wytopów. W trakcie badań rejestrowano również temperaturę metalu w trakcie procesu. Zmierzone wartości temperatury nie odbiegają znacznie od liniowego trendu zmian.



Rys. 36. Zmiana temperatury metalu w ciągu całego procesu rafinacji, zarejestrowana dla grupy wytopów badawczych

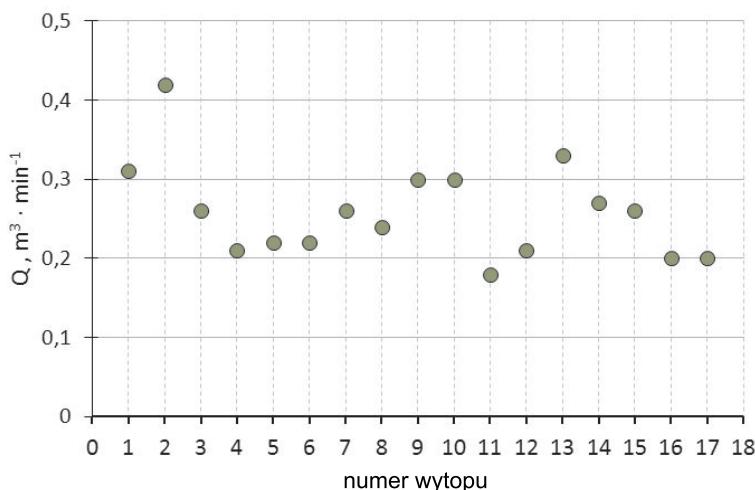
Czas argonowania jest również parametrem stabilnym mieszczącym się w przedziale 10–15 min (rys. 37).



Rys. 37. Całkowity czas argonowania dla grupy wytopów badawczych

W pracy przyjęto, że sumaryczny czas argonowania określa czas symulacji. Pomiędzy jednocześnie okres rafinacji, w którym nie wprowadzano do układu gazu.

Na podstawie zarejestrowanych w poszczególnych etapach procesu wartości objętościowego natężenia strumienia gazu obliczono średnie natężenie przepływu argonu w czasie rafinacji. Porównanie obliczonych wartości przedstawiono na rysunku 38.



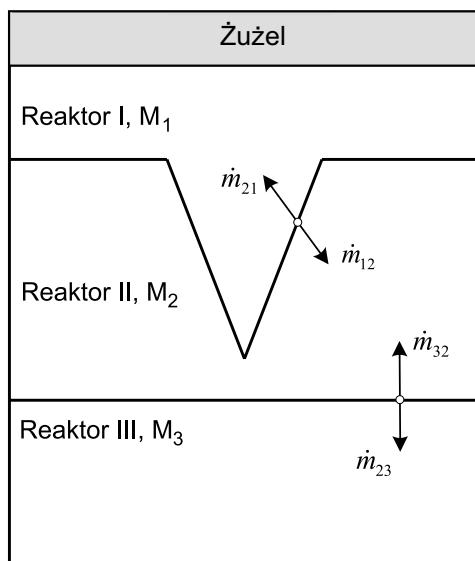
Rys. 38. Średnie natężenie strumienia argonu dla grupy wytopów badawczych

Średnie natężenie strumienia gazu w ciągu całego procesu zawiera się w przedziale $0,2\text{--}0,3 \text{ m}^3/\text{min}$. Można zatem przyjąć, że w rozpatrywanej grupie wytopów badawczych warunki mieszania ciekłego metalu w kadzi były zbliżone. Pozwalało to na przyjęcie założenia, że w czasie symulacji wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami są definiowane podobnie dla wszystkich weryfikowanych wytopów.

8.4 . Model procesu argonowania

Opracowany model numeryczny procesu argonowania łączy w swojej strukturze dwa główne mechanizmy decydujące o efektywności procesu. Klasyczna metoda opisu procesów mieszania, wykorzystująca teorię reaktorów elementarnych, została uzupełniona o model termodynamiczny, wykorzystywany do wyznaczania lokalnego stanu równowagi w cienkiej warstwie granicznej metalu i żużla. Należy zaznaczyć, że wprowadzona modyfikacja nie zmienia podstawowych własności pierwotnego modelu, bazujących na bilansie masy w układzie.

Podstawowym założeniem wykorzystanego modelu mieszanina, wbudowanego w strukturę modelu hybrydowego, jest podział objętości kadzi na reaktory elementarne. W przypadku procesu argonowania stali przez lancę w objętości kadzi można wyodrębnić trzy charakterystyczne podobszary, których kształt odzwierciedla struktura reaktorów przedstawionych na rysunku 39. Zaproponowany podział kadzi na reaktory jest zgodny z wynikami badań różnych autorów [57, 70]. Dla przyjętego podziału na reaktory, na rysunku 39 przedstawiono obieg masy w układzie. Cechą charakterystyczną zaproponowanej konfiguracji jest brak bezpośredniej wymiany masy pomiędzy reaktorami I i III.



Rys. 39. Podział objętości kadzi na reaktory elementarne i schemat obiegu masy metalu w reaktorze dla procesu argonowania przez lancę

Kierując się wynikami badań przeprowadzonych na modelach fizycznych [57], przyjęto, że objętości poszczególnych reaktorów, w odniesieniu do całkowej masy metalu, wynoszą odpowiednio:

- reaktor I: 15%,
- reaktor II: 60%,
- reaktor III: 25%.

Zmieniając objętości poszczególnych reaktorów, za pomocą modelu można symułować zmianę położenia lancy wdmuchiwającej argon. Wymaga to jednak przeprowadzenia dodatkowych badań w celu wyznaczenia empirycznej zależności łączącej położenie lancy z wielkością reaktorów.

Układ równań opisujący wymianę masy w objętości kąpieli metalowej, uzupełniony o równanie modelu termodynamicznego, ma postać:

$$\begin{aligned} dm_1^i(t) &= -\frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t + \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t + \Delta m_1^i(t)_{eq} \\ dm_2^i(t) &= \frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t + \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t \\ dm_3^i(t) &= \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t - \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t \end{aligned} \quad (50)$$

Obliczenia wykonywane za pomocą modelu mają charakter iteracyjny. Masa składników w kolejnych krokach obliczeniowych wyznaczana jest na podstawie znajomości masy obliczonej w poprzedniej iteracji, zgodnie z równaniem (35).

8.5. Wyniki modelowania procesu argonowania stali

8.5.1. Weryfikacja modelu

W opracowanym modelu argonowania ważnym parametrem, który wymaga szczególowej weryfikacji, są wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami elementarnymi. Decydują one o intensywności mieszania, a tym samym o szybkości dochodzenia układu do stanu równowagi. Są to wielkości, których wartość trudno zweryfikować eksperymentalnie w warunkach rzeczywistego procesu. Opierając się na wynikach badań laboratoryjnych, do wyznaczenia wartości strumieni wykorzystano współczynnik obiegu metalu, wyznaczany dla reaktora drugiego. Stworzono procedurę weryfikacyjną, za której pomocą wyznaczono poprawnie wartość strumienia \dot{m}_{12} dla analizowanej grupy wytopów badawczych. Uproszczony schemat algorytmu realizującego procedurę weryfikacyjną przedstawiono na rysunku 40 (na wklejce).

Celem przeprowadzonej weryfikacji modelu było wyznaczenie wartości strumieni wymiany masy, poprawnie opisujących całą grupę wytopów zarejestrowanych podczas rzeczywistego procesu rafinacji.

Przyjmując do obliczeń średni czas procesu, zależność opisującą współczynnik obiegu masy dla reaktora drugiego można zapisać w postaci:

$$wsp_{II} = \frac{\dot{m}_{12} \cdot \bar{T}}{M_{II}} \quad (51)$$

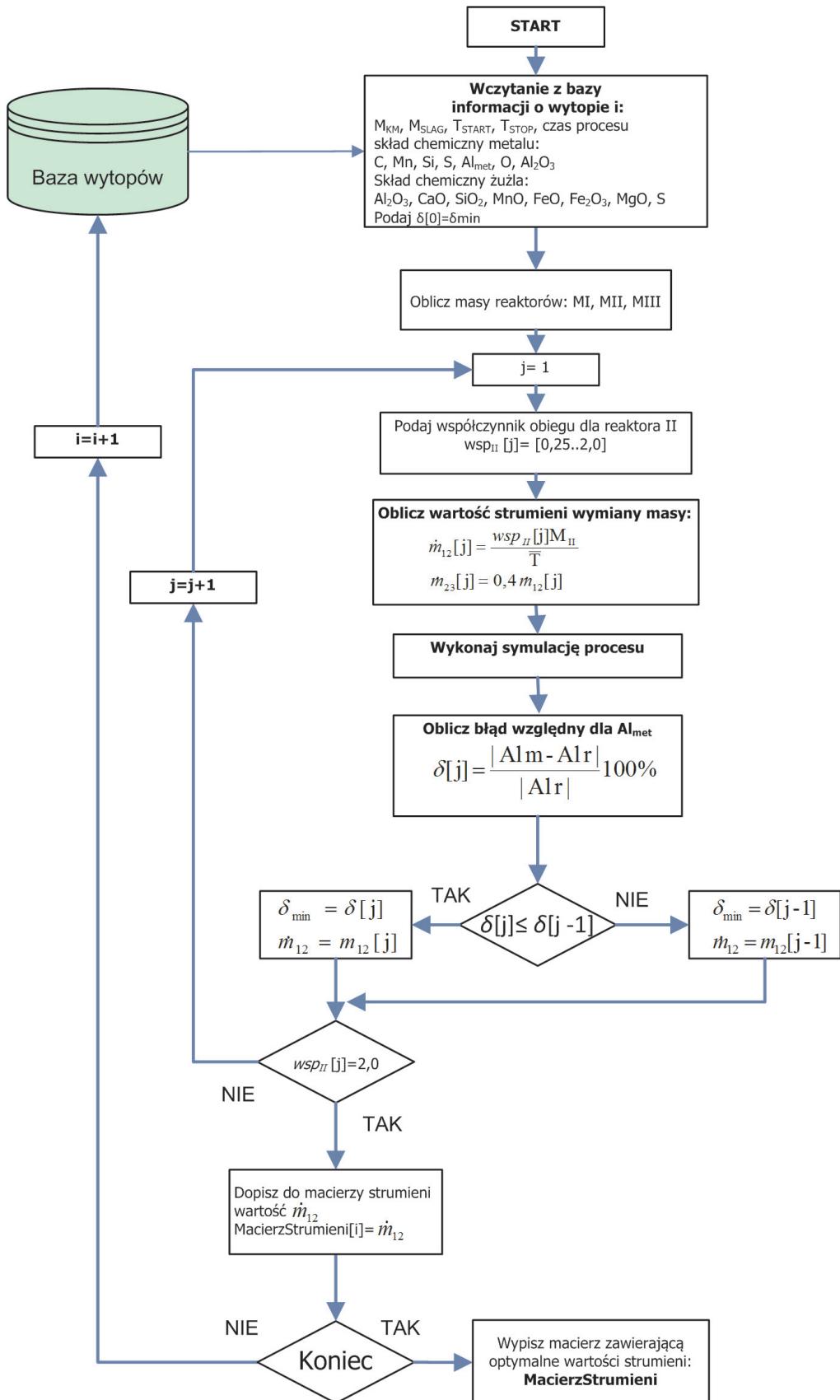
gdzie:

wsp_{II} – współczynnik obiegu masy dla reaktora II, [–],

\dot{m}_{12} – strumień wymiany masy pomiędzy reaktorami I i II, [kg/min],

\bar{T} – średni czas argonowania dla grupy wytopów badawczych, [min],

M_{II} – masa metalu w reaktorze II, [kg].



Rys. 40. Algorytm procedury weryfikacyjnej, poszukujący optymalnych wartości strumienia \dot{m}_{12}

Przekształcając równanie (51) do postaci:

$$\dot{m}_{12} = \frac{wsp_{II} \cdot M_{II}}{\bar{T}} \quad (52)$$

otrzymano zależność pozwalającą wyznaczyć wartość strumienia wymiany masy pomiędzy reaktorami I i II dla różnych wartości wsp_{II} .

Bazując na stworzonym algorytmie, wykonano serię symulacji weryfikujących wpływ wartości strumienia wymiany masy \dot{m}_{12} na końcowy wynik prognozy modelu. Jako parametru użyto wartości współczynnika wsp_{II} , którego wartość zmieniano w przedziale 0,25–2. W symulacjach przyjęto wartość kroku czasowego $dt = 3$ s. Jako podstawowe kryterium wyboru wartości strumienia, w obrębie pojedynczego wytopu, przyjęto minimalną wartość błędu względnego wyznaczenia końcowej zawartości $Al_{met.}$. Dodatkowym wyznacznikiem klasyfikującym był błąd względny wyznaczenia końcowej zawartości innych składników kąpieli metalowej takich jak węgiel, mangan i krzem. Weryfikację wartości strumieni przeprowadzono między innymi na wytopach, dla których uzyskano szczegółową analizę metalu w zakresie zawartości aluminium metalicznego. W przeprowadzonych symulacjach przyjęto zależność liniową dla wartości strumienia wymiany masy pomiędzy reaktorami II i III, wynoszącą $\dot{m}_{23} = 0,4\dot{m}_{12}$.

W tabelach 9 i 10 przedstawiono przykładowe wyniki weryfikacji wartości strumienia \dot{m}_{12} dla wytopu nr 1 i 15.

Tabela 9

Weryfikacja wartości strumienia wymiany masy \dot{m}_{12} dla wytopu nr 1

(m – końcowa zawartość pierwiastka obliczona przez model,

δ – błąd względny wyznaczenia końcowej zawartości składnika przez model)

wsp_{II}	\dot{m}_{12} [kg/min]	C, [%]		Mn, [%]		Si, [%]		$Al_{met.}$, [%]	
		m	δ	m	δ	m	δ	m	δ
0,25	1926	0,07	0,00	0,75	1,32	0,02	0,00	0,06	0,00
0,50	3852	0,07	0,00	0,76	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00
0,75	5777	0,07	0,00	0,77	1,32	0,02	0,00	0,06	0,00
0,86	6600	0,07	0,00	0,77	1,32	0,01	50,00	0,06	0,00
1,00	7703	0,07	0,00	0,78	2,63	0,01	50,00	0,06	0,00
1,25	9629	0,07	0,00	0,79	3,95	0,01	50,00	0,05	16,67
1,50	11555	0,07	0,00	0,79	3,95	0,01	50,00	0,05	16,67
2,0	15406	0,07	0,00	0,80	5,26	0,01	50,00	0,05	16,67
Analiza:		0,07		0,76		0,02		0,06	

Tabela 10

Weryfikacja wartości strumienia \dot{m}_{12} dla wytopu nr 15
 (m – końcowa zawartość pierwiastka obliczona przez model,
 δ – błąd względny wyznaczenia końcowej zawartości składnika przez model)

wsp_{II}	\dot{m}_{12} [kg/min]	C, [%]		Mn, [%]		Si, [%]		Al _{met.} , [%]	
		m	δ	m	δ	m	δ	m	δ
0,25	1926	0,04	20	0,3	0,0	0,02	0,00	0,066	26,92
0,50	3852	0,04	20	0,3	0,0	0,02	0,00	0,062	19,23
0,75	5777	0,04	20	0,3	0,0	0,02	0,00	0,058	11,54
0,86	6600	0,04	20	0,3	0,0	0,02	0,00	0,057	9,62
1,00	7703	0,04	20	0,3	0,0	0,02	0,00	0,055	5,77
1,25	9629	0,04	20	0,3	0,0	0,01	50,00	0,052	0,00
1,50	11555	0,04	20	0,3	0,0	0,01	50,00	0,049	5,77
2,00	15406	0,04	20	0,3	0,0	0,01	50,00	0,045	13,46
Analiza:		0,05		0,3		0,02		0,052	

W tabeli 11 zestawiono wyniki modelu przeprowadzone dla sześciu wytopów z bazy zamieszczonej w Załączniku 3. Tabela 11 zawiera wartości współczynników wsp_{II} i odpowiadające im wartości strumienia wymiany masy \dot{m}_{12} , dla których uzyskano minimalną wartość błędu $\delta Al_{met.}$.

Tabela 11

Zestawienie uzyskanych wyników dla weryfikacji wartości strumienia wymiany masy \dot{m}_{12}

wsp_{II}	\dot{m}_{12} , [kg/min]	$\delta Al_{met.}$, [%]
0,5	3852	0,00
0,25	1926	3,77
0,86	6600	0,00
1,25	9629	0,00
0,25	1926	3,85
2,0	15406	20,45
Średnia:	6556	4,67

W wyniku przeprowadzonej weryfikacji przyjęto jako poprawne (dla rozpatrywanej grupy wytopów) wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami elementarnymi na poziomie: $\dot{m}_{12} = 6600 \text{ kg/min}$ i $\dot{m}_{23} = 2640 \text{ kg/min}$. Należy podkreślić, że wyznaczone wartości strumieni zależą od przyjętego kryterium weryfikacji.

Bazując na wcześniejszych badaniach, w dalszej części weryfikacji przyjęto, że wymiana masy pomiędzy reaktorami II i III będzie zachodziła mniej intensywnie niż pomiędzy reaktorami I i II. Parametrem, który weryfikowano, był współczynnik zależności liniowej strumienia \dot{m}_{23} . Przyjęcie liniowej zależności pomiędzy wartościami strumieni ma swoje podstawy w badaniach na modelach fizycznych [57]. Przyjęto analogiczną metodę weryfikacji, jak w przypadku strumienia \dot{m}_{12} . Próba numerycznej weryfikacji liniowej zależności strumienia \dot{m}_{23} wykazała znacznie mniejszą poprawę dokładności wyników modelu niż w przypadku poprawnie wyznaczonej wartości strumienia \dot{m}_{12} . Dlatego dla rozpatrywanej grupy wytopów pozostały wartość współczynnika na poziomie $0,4\dot{m}_{12}$.

Kolejnym istotnym parametrem modelu jest wyznaczenie grubości warstwy metalu, dla której w każdym kroku obliczeniowym wyznaczany jest stan równowagi za pomocą modelu termodynamicznego. Do wyznaczenia masy metalu wykorzystano współczynnik α , obliczany zgodnie z zależnością:

$$\alpha = \frac{\dot{m}_{12} \cdot dt}{M_I} \cdot 100\% \quad (53)$$

gdzie α – współczynnik określający procent masy metalu w reaktorze I, przekazywany do modelu termodynamicznego w kolejnych krokach obliczeniowych, [%].

Definicja współczynnika α uwzględnia zarówno zmianę kroku czasowego obliczeń dt , jak również wartość strumienia wymiany masy \dot{m}_{12} . Definiując współczynnik α , wzięto również pod uwagę czas jednokrotnego przebywania kąpieli metalowej w reaktorze I, który w obliczeniach definiowany jest jako:

$$t_r = \frac{M_I}{\dot{m}_{12}} \quad (54)$$

Konsekwencją przyjętej definicji współczynnika α jest osiągnięcie stanu równowagi dla masy metalu równej masie reaktora I w ciągu czasu t_r . Dla zweryfikowanej uprzednio wartości strumienia $\dot{m}_{12} = 6600 \text{ kg/min}$, czas mieszania reaktora I, w grupie wytopów badawczych, wynosił około 3 min. Dla kroku czasowego $dt = 3 \text{ s}$ i $\dot{m}_{12} = 6600 \text{ kg/min}$ wartość współczynnika α zawierała się w przedziale 1,5–1,6% i była uzależniona od masy metalu znajdującej się w reaktorze I. Mając na uwadze powyższe założenia, w symulacjach weryfikujących zgromadzone dane z rzeczywistego procesu argonowania uwzględniono zmianę wartości współczynnika α , wynikającą z zarejestrowanej masy wytopu.

Model termodynamiczny wyznacza lokalny stan równowagi w cienkiej warstwie metalu, definiowanej za pomocą współczynnika α oraz w warstwie żużla, którą w modelu zdefiniowano za pomocą współczynnika β .

$$\beta = \frac{\alpha \cdot M_I \cdot \rho_{\dot{Z}}}{2 \cdot M_{\dot{Z}} \cdot \rho_m} \cdot 100\% \quad (55)$$

gdzie:

β – współczynnik określający procent całkowitej masy żużla, przekazywany do modelu termodynamicznego w kolejnych krokach obliczeniowych, [%],

$M_{\dot{Z}}$ – masa żużla, [kg],

$\rho_{\dot{Z}}$ – gęstość żużla, [kg/m³],

ρ_m – gęstość metalu, [kg/m³].

W tabeli 12 przedstawiono porównanie analizy metalu i wartości obliczonej przez model procesu argonowania dla poszczególnych wytopów znajdujących się w bazie. Symulacje przeprowadzono dla następujących wartości strumieni wymiany masy:

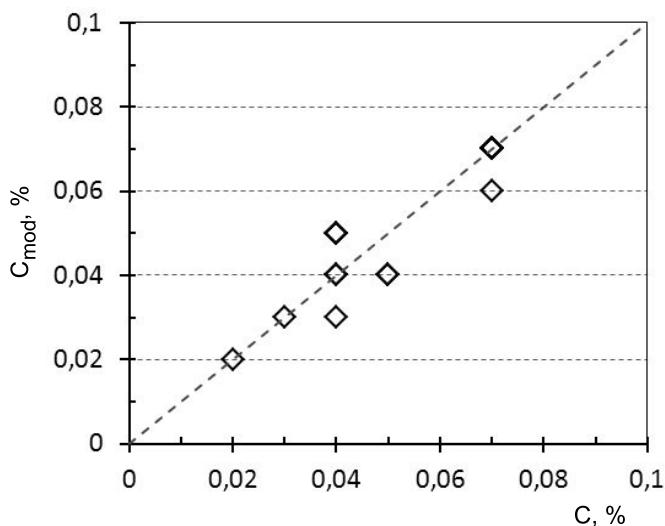
- $\dot{m}_{12} = 6600 \text{ kg/min}$,
- $\dot{m}_{23} = 2640 \text{ kg/min}$.

Tabela 12

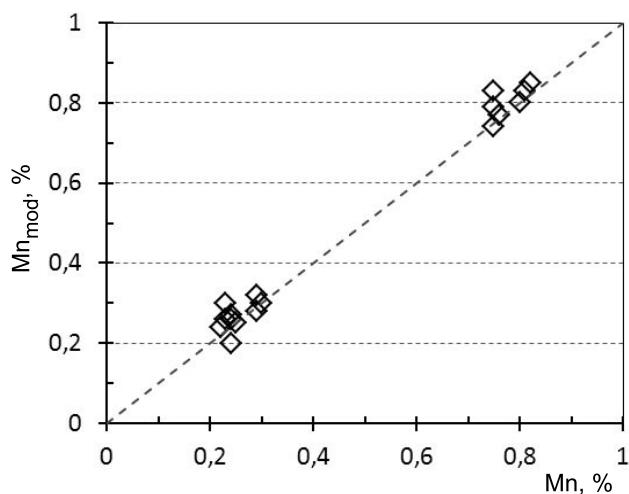
Porównanie końcowego procentowego składu chemicznego metalu, obliczonego przez model z wynikami analizy

Numer wytopu	C		Mn		Si		S		Al	
	analiza	model								
1	0,07	0,07	0,76	0,77	0,02	0,01	0,009	0,006	0,06	0,060
2	0,07	0,07	0,75	0,74	0,02	0,02	0,009	0,005	0,051	0,029
3	0,07	0,07	0,75	0,79	0,02	0,01	0,013	0,011	0,043	0,049
4	0,07	0,07	0,80	0,80	0,03	0,02	0,010	0,010	0,056	0,040
5	0,07	0,06	0,75	0,83	0,02	0,01	0,015	0,014	0,053	0,043
6	0,07	0,07	0,82	0,85	0,02	0,02	0,011	0,009	0,047	0,056
7	0,07	0,07	0,81	0,83	0,02	0,02	0,008	0,008	0,072	0,058
8	0,04	0,04	0,23	0,30	0,02	0,01	0,006	0,004	0,079	0,070
9	0,05	0,04	0,23	0,26	0,02	0,01	0,008	0,005	0,052	0,050
10	0,04	0,04	0,25	0,25	0,02	0,01	0,007	0,004	0,047	0,043
11	0,04	0,05	0,24	0,20	0,02	0,02	0,009	0,005	0,055	0,055
12	0,04	0,03	0,24	0,26	0,02	0,01	0,008	0,008	0,05	0,036
13	0,04	0,05	0,29	0,32	0,02	0,01	0,010	0,010	0,067	0,071
14	0,04	0,05	0,29	0,28	0,02	0,02	0,008	0,007	0,039	0,056
15	0,05	0,04	0,30	0,30	0,02	0,02	0,007	0,005	0,052	0,057
16	0,03	0,03	0,24	0,27	0,02	0,02	0,008	0,008	0,052	0,043
17	0,02	0,02	0,22	0,24	0,02	0,01	0,008	0,007	0,044	0,065

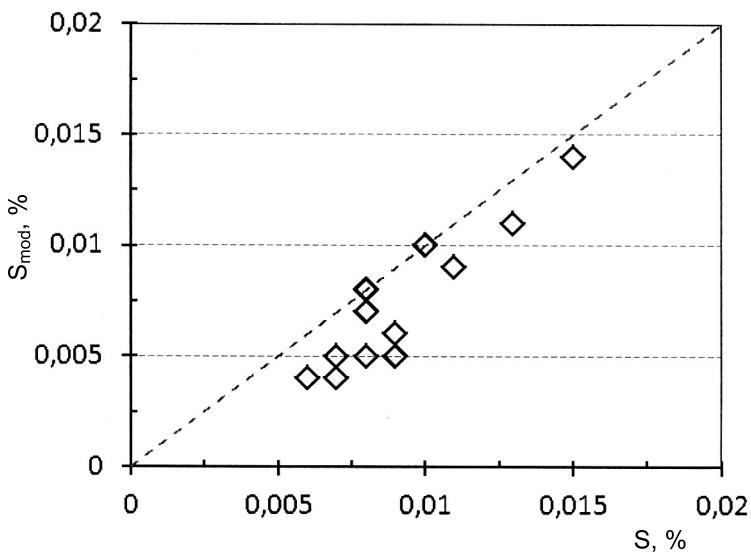
Na rysunkach 41–47 przedstawiono porównanie końcowej zawartość wybranych składników układu, wyznaczonych przez opracowany model z analizą chemiczną uzyskaną w procesie rzeczywistym. Punkty znajdujące się na wykresach opisane są współrzędnymi (wartość rzeczywista, wskazanie modelu) i dotyczą kolejnych wytopów z bazy argonowania.



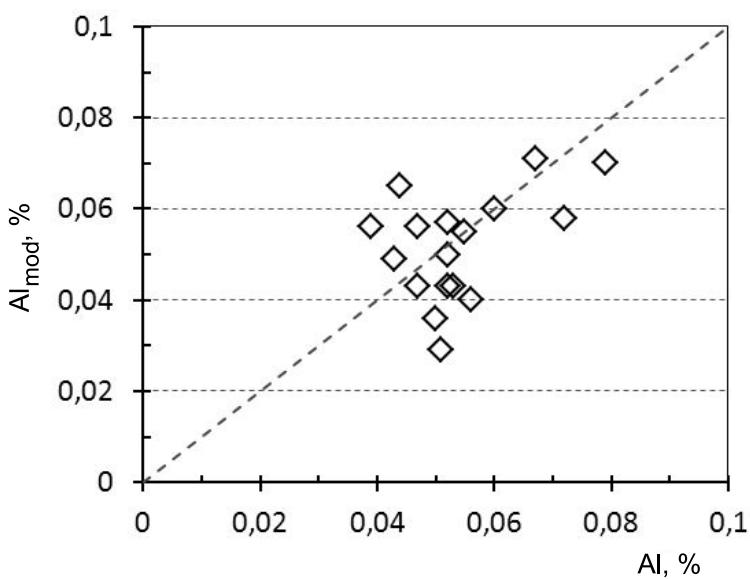
Rys. 41. Porównanie końcowej zawartości węgla, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



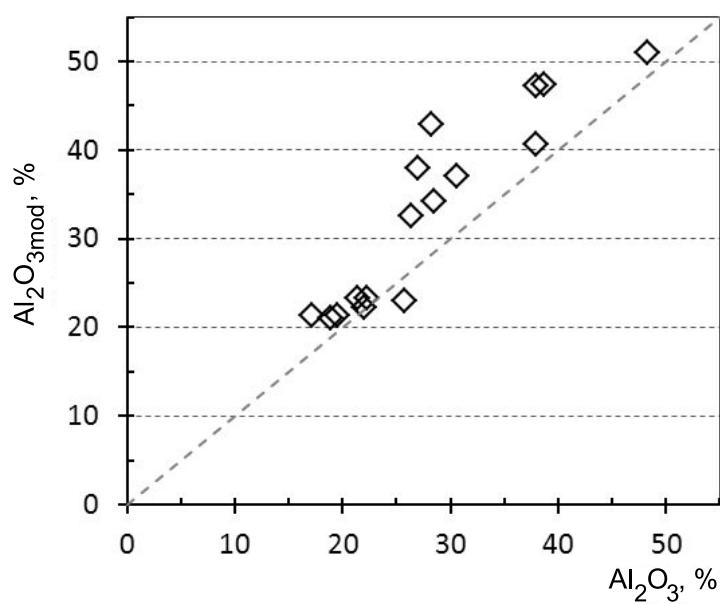
Rys. 42. Porównanie końcowej zawartości manganu, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



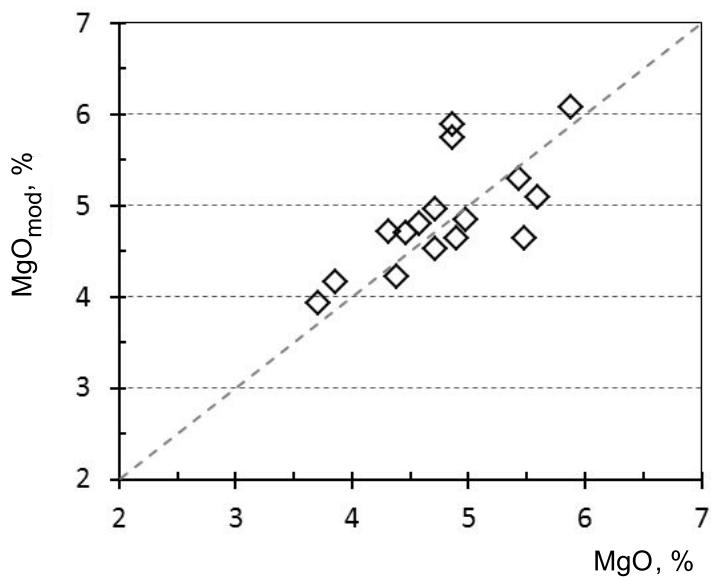
Rys. 43. Porównanie końcowej zawartości siarki, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



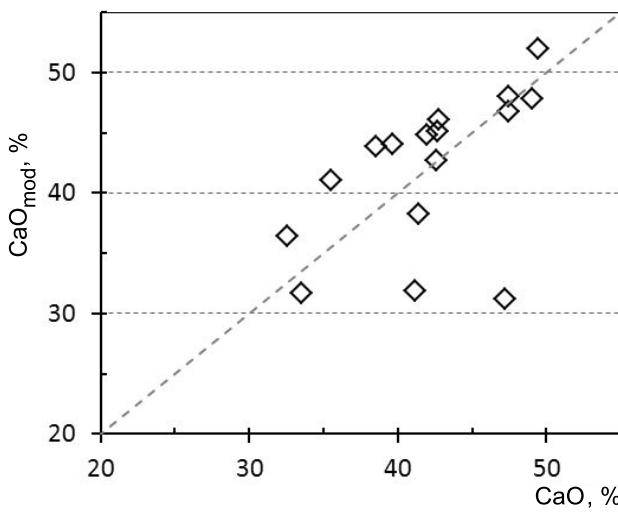
Rys. 44. Porównanie końcowej zawartości glinu, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



Rys. 45. Porównanie końcowej zawartości tlenku glinu w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



Rys. 46. Porównanie końcowej zawartości tlenku magnezu w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania



Rys. 47. Porównanie końcowej zawartości tlenku wapnia w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzonej w rzeczywistym procesie argonowania

Tabela 13

Porównanie końcowego procentowego składu chemicznego żużla wyznaczonego przez model z wartością uzyskaną z analizy

Numer wytopu	Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		MnO		MgO	
	analiza	model	analiza	model	analiza	model	analiza	model	analiza	model
1	38,75	47,36	9,57	10,05	33,51	31,68	8,12	5,37	4,31	4,71
2	26,31	32,56	8,67	12,37	47,21	31,20	6,80	14,20	4,86	5,74
3	17,10	21,30	11,06	10,33	49,44	51,92	7,69	4,38	4,38	4,22
4	37,95	47,29	6,43	9,48	41,40	38,20	5,31	0,82	3,71	3,93
5	28,23	42,96	9,30	13,70	41,19	31,88	9,57	4,86	4,86	5,89
6	18,95	21,03	12,34	13,98	42,79	46,02	9,78	8,17	4,71	4,53
7	30,57	37,06	7,99	10,57	47,45	46,75	4,50	0,30	4,46	4,70
8	27,02	37,97	7,73	12,05	38,52	43,85	7,46	0,62	5,59	5,09
9	28,50	34,20	9,27	11,59	42,58	42,68	6,08	3,79	4,72	4,96
10	19,47	21,34	9,48	11,34	47,49	47,96	4,67	3,90	4,58	4,80
12	22,01	22,18	10,52	13,73	49,07	47,84	4,37	3,58	5,44	5,30
13	25,73	22,96	11,01	12,00	39,64	44,02	7,67	5,86	4,90	4,64
14	48,30	51,00	6,25	7,15	32,56	36,43	2,95	0,29	4,98	4,84
15	22,30	23,30	12,88	14,19	41,97	44,79	5,99	4,87	5,48	4,64
16	37,94	40,69	7,69	6,53	35,53	41,08	4,95	3,11	5,88	6,08
17	21,44	23,23	9,38	10,14	42,72	45,12	5,49	5,16	3,86	4,17

W tabeli 13 przedstawiono porównanie końcowego składu chemicznego żużla dla analizy próbki pobranej po zakończeniu procesu argonowania z obliczeniami modelowymi.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że model został poprawnie dostrojony do przeprowadzenia symulacji wytopów z bazy eksperymentalnej. Weryfikacja modelu została przeprowadzona na sześciu wytopach. Wyniki uzyskane dla pozostały grupy wytopów z bazy argonowania świadczą o poprawności przeprowadzonej weryfikacji. W przypadku końcowej zawartości głównych składników kąpieli metalowej i żużla uzyskano zadawalające wyniki, tylko nieznacznie odbiegające od wartości zmierzonych w procesie rzeczywistym. Świadczy o tym w większości przypadków niewielkie odchylenie punktów naniesionych na wykresy 41–47 od linii wyznaczającej zerowy błąd modelu.

8.5.2. Wirtualne eksperymenty

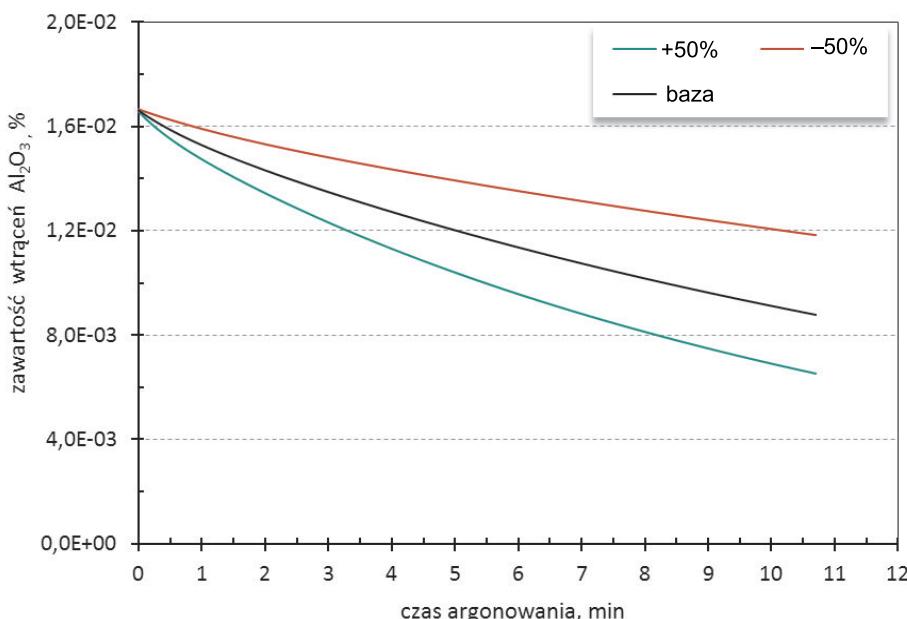
Ważną cechą stworzonego modelu jest możliwość wykonania wirtualnych symulacji pozwalających na ocenę wpływu wybranych parametrów technologicznych na efektywność procesu argonowania. Wirtualne symulacje są cennym źródłem informacji o zachowaniu się obiektu rzeczywistego w sytuacjach odbiegających od standardowych warunków procesu. Pozwalają również na teoretyczne wypróbowanie różnych strategii technologicznych bez oddziaływania na rzeczywisty proces rafinacji. Poniżej przedstawiono wyniki wirtualnych eksperymentów wykonanych za pomocą opracowanego narzędzia do symulacji procesu argonowania przez lancę.

Wpływ intensywności mieszania na efektywność usuwania tlenkowych wtrąceń niemetalicznych

Jednym z głównych zadań realizowanych podczas argonowania jest oczyszczenie metalu z glinowych wtrąceń niemetalicznych, które pojawiają się w układzie głównie jako produkty osadowego odtleniania stali. Pozostawienie bez kontroli ilości wtrąceń znajdujących się w kąpieli metalowej po zakończeniu procesu może skutkować znacznym pogorszeniem właściwości produktów, przejawiającym się powstawaniem pęknięć czy niejednorodnością właściwości produktu finalnego. Z teoretycznego punktu widzenia szybkość usuwania zanieczyszczeń w dużej mierze zależy od dwóch czynników. Pierwszy z nich to intensywność mieszania metalu za pomocą argonu. Teoretycznie szybkość usuwania wtrąceń powinna być proporcjonalna do gęstości mocy mieszania dostarczanej do układu przez argon. Zwiększenie natężenia strumienia argonu powoduje bowiem intensywniejsze mieszanie metalu zawierającego wtrącenia, które zderzając się z większą częstotliwością, ulegają procesom koagulacji, a następnie – jako większe skupiska – szybciej wypływają do żużla. Mieszanie intensyfikuje również przebieg reakcji chemicznych na granicy metal – żużel.

Drugim parametrem wpływającym na efektywność usuwania wtrąceń z kąpieli metalowej jest jakość utworzonego w kadzi żużla rafinacyjnego. Samo stworzenie optymalnych warunków hydrodynamicznych do wypływanego wtrąceń nie gwarantuje bowiem poprawy czystości stali. Właściwości rafinacyjne żużla w dużej mierze zależą od jego lepkości i napięcia powierzchniowego, determinowanego składem chemicznym.

W stworzonym modelu parametrem pozwalającym symulować różne warunki mieszania są wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami elementarnymi. W celu określenia wpływu intensywności mieszania na szybkość usuwania wtrąceń niemetalicznych typu Al_2O_3 wykonano symulacje, w których wartości strumieni wymiany masy zmieniano w zakresie $\pm 50\%$ wartości bazowej. Wpływ intensywności mieszania argonem przy użyciu lancy na kinetykę usuwania wtrąceń przedstawiono na rysunku 48.



Rys. 48. Wpływ intensywności mieszania na szybkość usuwania wtrąceń tlenku glinu podczas argonowania kąpieli metalowej przez lancę

Uzyskane wyniki świadczą o istotnym wpływie intensywności mieszania na szybkość usuwania wtrąceń tlenku glinu. Porównując końcową zawartość wtrąceń w kąpieli metalowej dla dwóch skrajnych przypadków z końcową zawartością tlenku glinu, uzyskaną w symulacji bazowej, można zauważyć, że intensywność mieszania nie wpływa liniowo na szybkość usuwania wtrąceń. W wypadku słabego argonowania końcowa zawartość glinowych wtrąceń jest o 35% wyższa od zawartości uzyskanej w symulacji bazowej. W wypadku intensywnego argonowania uzyskano końcową zawartość wtrąceń o 25% niższą w porównaniu do symulacji bazowej.

Wpływ zdolności rafinacyjnych żużla na końcową zawartość wtrąceń niemetalicznych

Jak wspomniano, efektywności usuwania wtrąceń w czasie rafinacji argonem decyduje również jakość żużla kadziowego. Aby żużel miał dobre właściwości asymilacyjne, musi charakteryzować się niską temperaturą *solidus* oraz lepkością zapewniającą

dobrą zwilżalność wtrąceń niemetalicznych. Warunkiem przejścia wtrącenia z kapieli metalowej do żużla jest spełnienie zależności:

$$\sigma_{WN-Z} < \sigma_{WN-M} + \sigma_{M-Z} \quad (56)$$

gdzie:

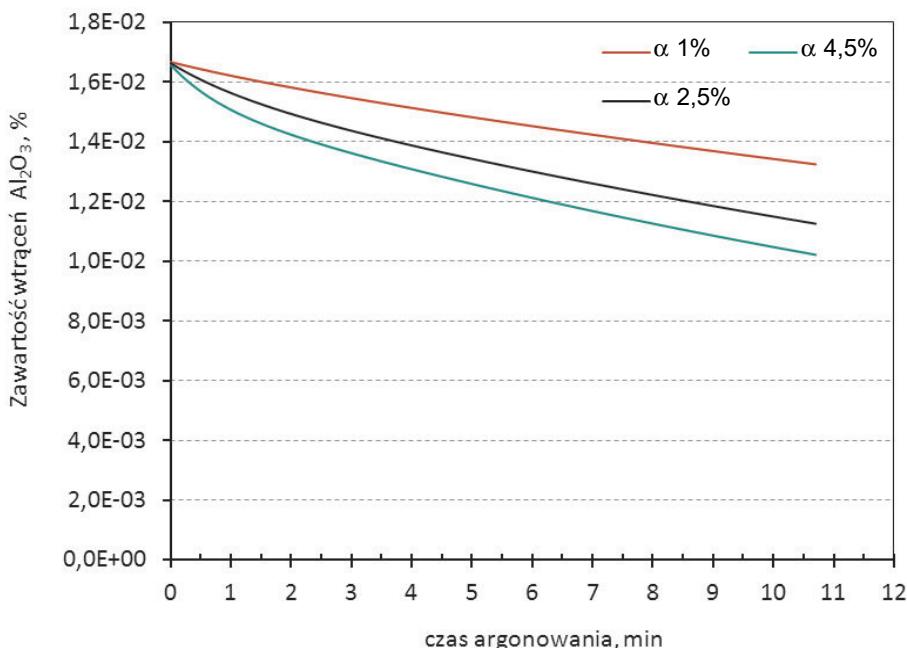
σ_{WN-Z} – napięcie międzyfazowe na granicy wtrącenie – żużel,

σ_{WN-M} – napięcie międzyfazowe na granicy wtrącenie – kapiel metalowa,

σ_{M-Z} – napięcie międzyfazowe na granicy kapiel metalowa – żużel.

W opracowanym modelu różnicę w właściwościach rafinacyjnych żużla można uzyskać poprzez zmianę wartości współczynnika α , określającego masę metalu, dla jakiej w każdym kroku wyznaczany jest stan równowagi termodynamicznej. Konsekwencją przyjętego założenia dotyczącego stanu równowagi na granicy metal – żużel jest całkowite oczyszczenie porcji metalu o masie $m_{eq} = \alpha M_I$ z wtrąceń niemetalicznych, które przechodzą do żużla.

Wykorzystując stworzone narzędzie, wykonano symulacje dla jednego z wytopów badawczych, w którym za pomocą współczynnika α zmieniano masę metalu, osiągającą stan równowagi z fazą żużla o stałej masie 120 kg. Symulacje wykonano dla wartości strumieni wymiany masy $\dot{m}_{12} = 6600 \text{ kg/min}$ i $\dot{m}_{23} = 2640 \text{ kg/min}$ oraz wartości współczynnika α z zakresu 1–4,5%. Wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 49.

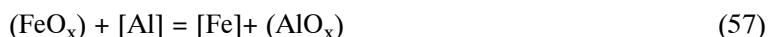


Rys. 49. Wyniki symulacji ukazujące wpływ zdolności rafinacyjnych żużla na szybkość oczyszczania kapieli metalowej z wtrąceń tlenku glinu podczas procesu argonowania przez lancerę

W przypadku symulacji $\alpha = 1\%$, odpowiadającej przebiegowi procesu pod żużlem słabo asymilującym wtrącenia, uzyskano końcową zawartość wtrąceń tlenku glinu równą 0,013%. Wzrost wartości współczynnika α do 4,5%, odpowiadający poprawieniu się zdolności asymilacyjnych żużla, spowodował spadek ilości wtrąceń do wartości 0,010%. Obserwowana różnica nie jest tak wyraźna jak w przypadku symulacji dotyczących intensywności mieszania.

Wpływ początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu na proces odtleniania stali

Podczas rafinacji stali argonem mogą pojawić się pewne nieprzewidziane procedurą technologiczną okoliczności zaburzające rutynowy przebieg procesu. Jedną z takich sytuacji jest przedostanie się do kadzi dużej ilości żużła piecowego, zawierającego mało stabilne tlenki żelaza i manganu. Z praktyki produkcyjnej wiadomo, że w takim wypadku można spodziewać się zaburzeń procesu odtleniania stali za pomocą aluminium. W wypadku wysokiej zawartości tlenków żelaza i tlenków manganu w żużlu każdowym w układzie mogą zachodzić reakcje redukcji tlenków, które w postaci ogólnej można zapisać jako [71]:



Wykorzystując opracowany program do modelowania procesu argonowania, wykonano symulacje, sprawdzając wpływ początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu na przebieg procesu końcowego odtleniania stali. Ze względu na wirtualny charakter symulacji założono, że przed rozpoczęciem procesu argonowania układ znajduje się w równowadze termodynamicznej. Intensywne procesy mieszania, występujące w każdej podczas spustu metalu z pieca, mogą uzasadniać przyjęte złożenie. Zachodzące podczas spustu reakcje chemiczne pomiędzy metalem a wprowadzanymi materiałami żużłotwórczymi zachodzą na tyle intensywnie, że istnieje duże prawdopodobieństwo osiągnięcia przez układ stanu równowagi przed rozpoczęciem etapu rafinacji stali. Za pomocą programu FactSage obliczono zatem równowagowy skład chemiczny kąpieli metalowej, odpowiadający składowi fazy żużlowej zawierającej 1, 3 i 6% tlenku żelaza. Skład chemiczny metalu i żużla, uzyskany w wyniku przeprowadzonych statycznych symulacji, zamieszczono w tabelach 14 i 15.

Tabela 14

Procentowy skład chemiczny metalu odpowiadający stanowi równowagi

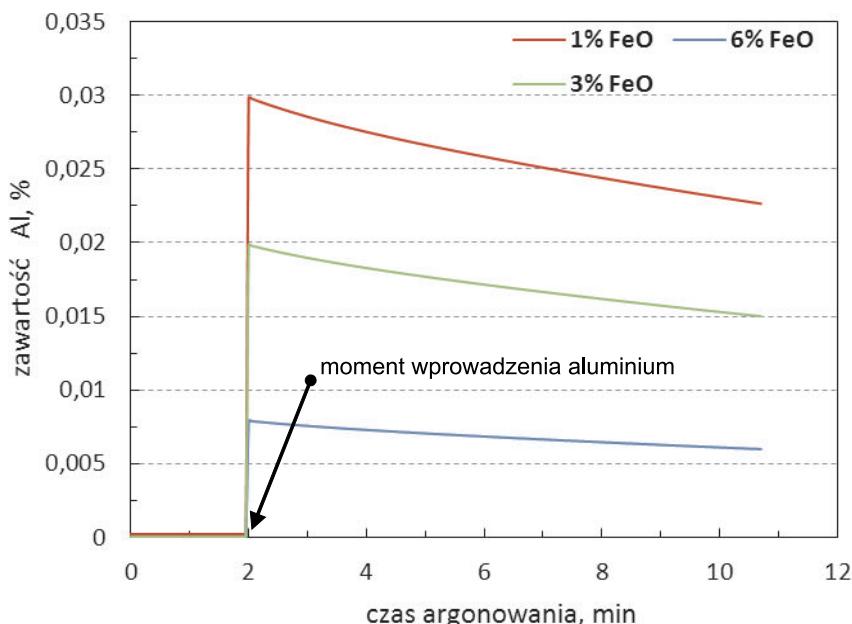
Fe	C	Mn	Si	S	Al	O, [ppm]
99,22	0,07	0,70	1.5E-03	3.0E-05	2.0E-04	55,7
99,28	0,07	0,63	1.0E-04	3.0E-05	5.0E-05	144
99,35	0,07	0,55	3.0E-05	3.0E-05	2.0E-05	254

Tabela 15
Procentowy skład chemiczny żużla odpowiadający stanowi równowagi

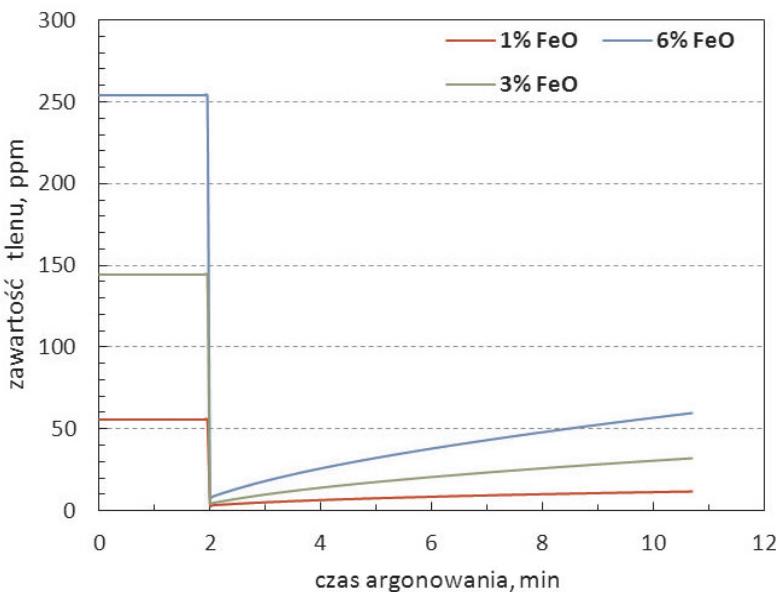
MgO	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
4,15	1,01	6,56	12,25	27,98	48,03	0,02
3,64	3,00	15,57	11,04	24,52	42,15	0,08
3,17	5,91	22,81	9,66	21,41	36,81	0,21

Wyniki uzyskane w statycznych symulacjach wykazały, że początkowa zawartość tlenku żelaza w żużlu może mieć wpływ na równowagową zawartość aluminium rozpuszczonego w metalu.

Kolejnym krokiem było zweryfikowanie zaobserwowanej zależności w symulacjach wykonanych za pomocą programu Argon. Jako dane opisujące skład chemiczny faz wstępujących w układzie wykorzystano równowagowe składy zamieszczone w tabeli 14. Symulację przeprowadzono w stałej temperaturze 1578°C, dla której wyznaczono stan równowagi w programie FactSage. Na rysunku 50 przedstawiono przebieg zmian glinu rozpuszczonego w metalu w trakcie procesu argonowania dla różnej początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu. Odpowiadający mu wykres, przedstawiający przebieg zmian tlenu rozpuszczonego w metalu, przedstawiono na rysunku 51.



Rys. 50. Przebieg zmian glinu rozpuszczonego w metalu dla różnej zawartości tlenku żelaza w żużlu

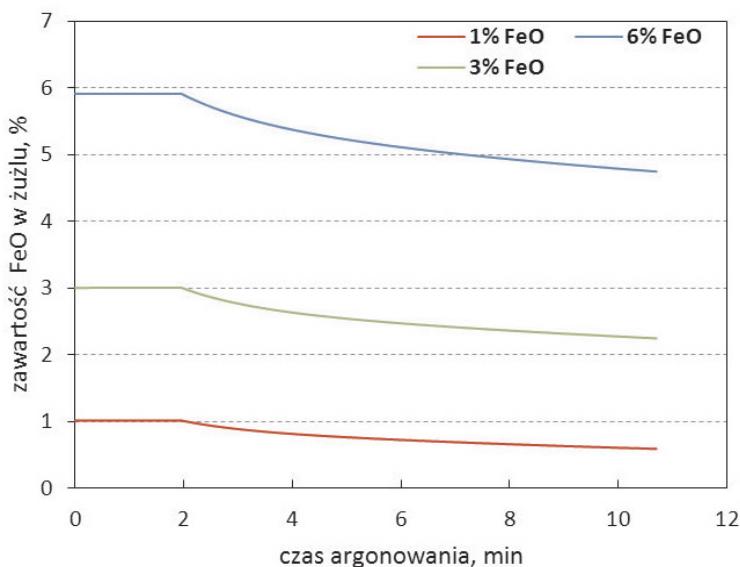


Rys. 51. Przebieg zmian tlenu rozpuszczonego w metalu dla różnej początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu

W drugiej minucie symulacji do układu wprowadzono 50 kg aluminium, co dobrze obrazuje wyraźny wzrost zawartości aluminium, przedstawiony na rysunku 50. Uzysk wprowadzonego aluminium jest jednak zdecydowanie różny w zależności od zawartości tlenku żelaza w żużlu. Ponieważ aluminium, jako najsilniejszy z odtleniaczy, decyduje o zawartości tlenu w metalu w momencie wprowadzenia do układu odtleniacza, wywołało jednorazowo moduł obliczający stan równowagi pomiędzy wprowadzonym aluminium a metalem. Zgodnie z oczekiwaniami, po wprowadzeniu odtleniacza zawartość tlenu rozpuszczonego w metalu spada. Dalszy przebieg zmian zawartości tlenu w kąpieli metalowej, przedstawiony na rysunku 51, świadczy o dużym wpływie początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu na proces odtleniania. Zauważalny wzrost zawartości tlenu, po wprowadzeniu odtleniacza, w przypadku wysokiej zawartości tlenku żelaza, spowodowany jest szybko postępującą redukcją tlenku. Wprowadzone aluminium częściowo zużywane jest w procesie odtleniania stali, jednak w przypadku wysokiej zawartości tlenku żelaza, wpływa również na kinetykę zmian zawartości tlenku żelaza w żużlu. Przebieg zmian zawartości tlenku żelaza przedstawiono na rysunku 52.

Przeprowadzone symulacje wykonano przy założeniu, że początkowy skład chemiczny metalu i żużla odpowiada stanowi równowagi. Przeprowadzono je również przy stałej temperaturze. Uzyskane wyniki potwierdzają negatywny wpływ żużla rafinacyjnego zawierającego znaczną ilość tlenku żelaza. Zamieszczone w tabeli 14 składы chemiczne fazy metalicznej, odpowiadające równowagowym składom żużla o zróżnicowanej zawartości tlenku żelaza, zawierały bardzo wysoki poziom tlenu, który raczej trudno identyfikować z rzeczywistym procesem. Kolejnym krokiem w wirtualnych

symulacjach było sprawdzenie zachowania układu w przypadku, gdy poziom tlenu rozpuszczonego w metalu zawiera się w przedziale 3–43 ppm. Jest to zakres odpowiadający pomiarom tlenu aktywnego, wykonywanym podczas wytopów eksperymentalnych. Do obliczeń dynamicznych wykorzystano zatem skład chemiczny zamieszczony w tabelach 16 i 17. Należy zauważyć, że przyjętej zawartości tlenu w kąpieli metalowej odpowiadają znacznie niższe równowagowe zawartości tlenku żelaza w żużlu.



Rys. 52. Przebieg zmian zawartości tlenku żelaza w żużlu po wprowadzeniu odtleniacza

Tabela 16

Równowagowy procentowy skład chemiczny metalu przyjęty w obliczeniach dynamicznych

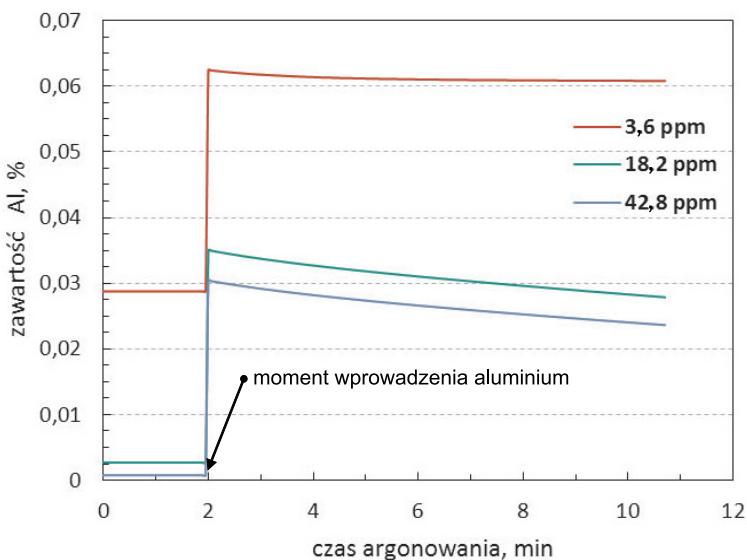
Fe	C	Mn	Si	S	Al	O, [ppm]
99,09	0,07	0,75	0,05	3.00E-05	2.88E-02	3,6
99,15	0,07	0,74	0,02	3.00E-05	2.69E-03	18,2
99,17	0,07	0,73	0,01	3.00E-05	7.60E-04	42,8

Tabela 17

Równowagowy procentowy skład chemiczny żużla przyjęty w obliczeniach dynamicznych

MgO	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
4,62	0,04	0,11	0,54	31,41	63,10	0,0004
4,68	0,24	1,02	8,15	31,81	54,05	0,0031
4,69	0,64	3,30	12,87	31,80	46,67	0,0092

W wyniku przeprowadzonych symulacji uzyskano przebieg zmian zawartości glinu przedstawiony na rysunku 53.



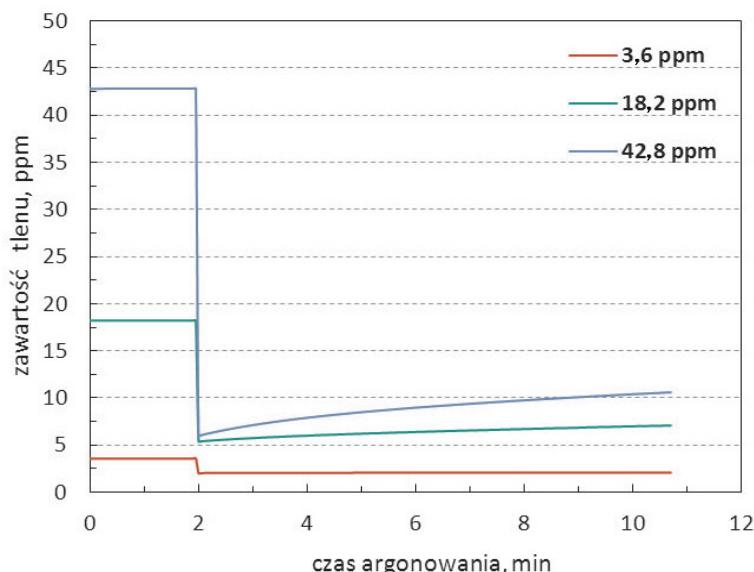
Rys. 53. Przebieg zmian glinu rozpuszczonego w metalu dla różnej początkowej zawartości tlenu w kąpieli metalowej

Do momentu wprowadzenia do układu odtleniacza zawartość glinu nie zmienia się, ponieważ zadeklarowano początkowy skład chemiczny odpowiadający równowadze. Skład chemiczny układu nie jest zatem zaburzony w wyniku reakcji zachodzących na granicy metal – żużel. Dodatek aluminium w drugiej minucie symulacji wywołuje proces odtleniania stali, jednak jego przebieg zależy od ilości tlenu znajdującego się w metalu przed wprowadzeniem odtleniacza. Przebieg zmian zawartości tlenu przedstawiono na rysunku 54.

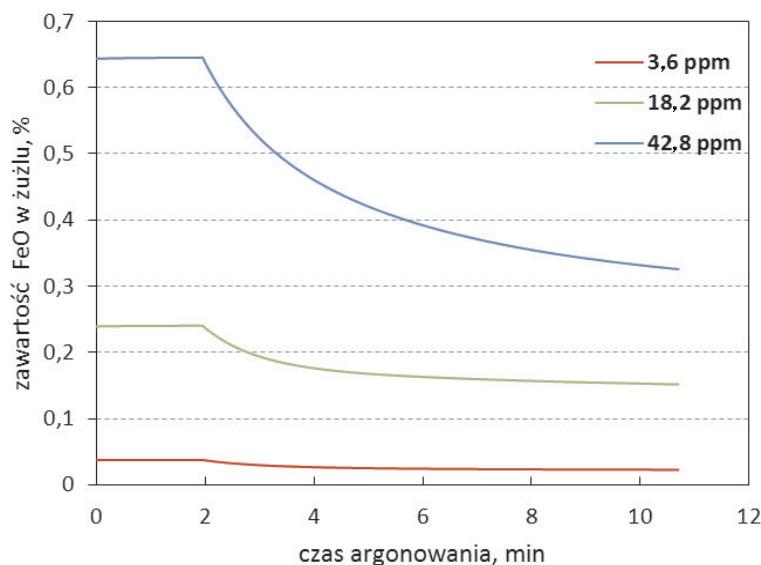
W każdym z trzech symulowanych przypadków, po wprowadzeniu do układu aluminium, zawartość tlenu spada do wartości równowagowej. Dalszy przebieg krzywych opisujących zawartość tlenu w układzie uwydatnia wpływ początkowej zawartości tlenu w układzie. Na uwagę zasługuje również wykres zmian zawartości tlenku żelaza w żużlu, który przedstawiono na rysunku 55.

Analizując próbki metalu i żużla pobrane podczas rzeczywistego procesu rafinacji argonem, można zauważyć, że zawartość tlenków żelaza w żużlu odbiega od równowagowej zawartości tlenu w metalu. Należy zatem rozpatrzyć ostatni przypadek wirtualnych symulacji, odpowiadający sytuacji, w której podczas spustu metalu z pieca poziom tlenu w metalu ustalił się na poziomie równowagowym w stosunku do wprowadzonych materiałów odtleniających, ale w końcowej fazie spustu do kadzi przedostała się znaczna ilość żużla piecowego, wprowadzając do żużla kadziowego duże ilości tlenku żelaza. W takim wypadku poziom tlenu zmierzony przed rozpoczęciem procesu

argonowania może odbiegać od równowagowej zawartości tlenku żelaza w żużlu. Dla przedstawionej powyżej sytuacji wykonano symulację za pomocą programu Argon, przyjmując skład chemiczny metalu i żużla zamieszczony w tabelach 18 i 19.



Rys. 54. Przebieg zmian tlenu rozpuszczonego w metalu dla różnej początkowej zawartości tlenu w kapieli metalowej



Rys. 55. Przebieg redukcji tlenku żelaza w symulacjach różnicujących się początkową zawartością tlenu w metalu

Tabela 18

Przyjęty w obliczeniach procentowy skład chemiczny metalu

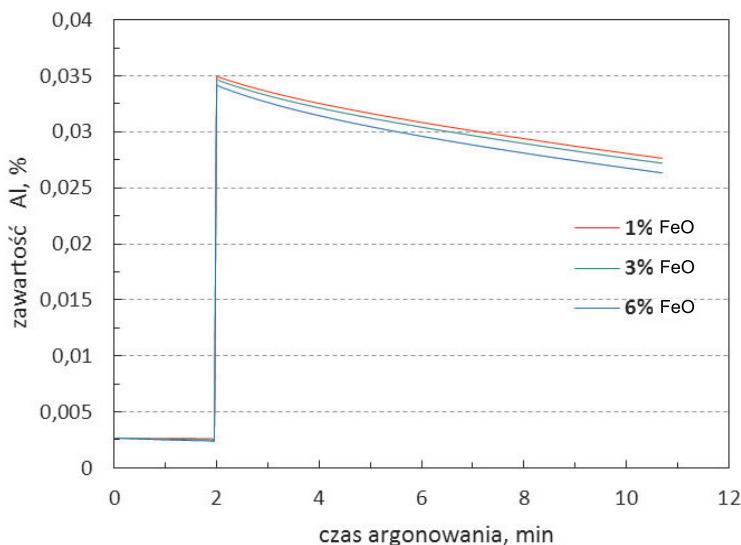
Fe	C	Mn	Si	S	Al	O, [ppm]
99,15	0,07	0,74	0,02	3.00E-05	2.69E-03	18,2

Tabela 19

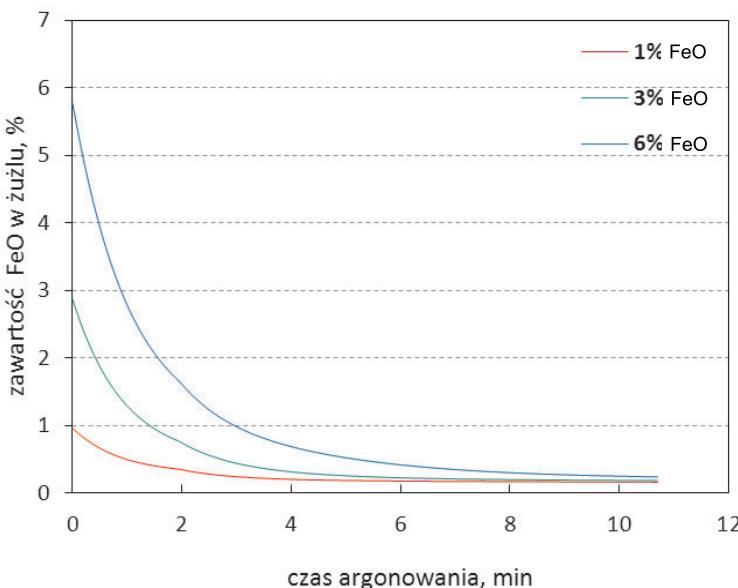
Przyjęty w obliczeniach procentowy skład chemiczny żużla

MgO	FeO	MnO	SiO₂	CaO	Al₂O₃	Fe₂O₃
4,65	1	1,01	8,09	31,58	53,66	0,0033
4,56	3	0,99	7,93	30,94	52,58	0,0032
4,42	6	0,96	7,69	29,99	50,96	0,0031

W przyjętym do obliczeń składzie chemicznym kąpieli metalowej poziom tlenu odpowiada równowagowej zawartości glinu. Równowagowy skład żużla dla przyjetej fazy metalicznej zamieszczono w tabeli 15. Na potrzeby niniejszej symulacji został on jednak zmodyfikowany w celu stworzenia warunków symulacji, odpowiadających rozpatrywanemu przypadkowi. Modyfikacja polegała na sztucznym zwiększeniu zawartości tlenku żelaza w żużlu w zakresie 1–6%. Wprowadzona zmiana w równowagowym składzie żużla wymagała jednocześnie przeliczenia procentowej zawartości pozostałych jego składników tak, aby całkowita masa żużla nie ulegała zmianie. Podobnie jak w poprzednich symulacjach, do układu wprowadzono 50 kg aluminium w drugiej minucie procesu. Uzyskane wyniki przebiegu zmian glinu metalicznego zamieszczono na rysunku 56.



Rys. 56. Przebieg zmian glinu w metalu dla symulacji, w których uwzględniono zmodyfikowany równowagowy skład żużla, wprowadzając wyższe zawartości tlenku żelaza

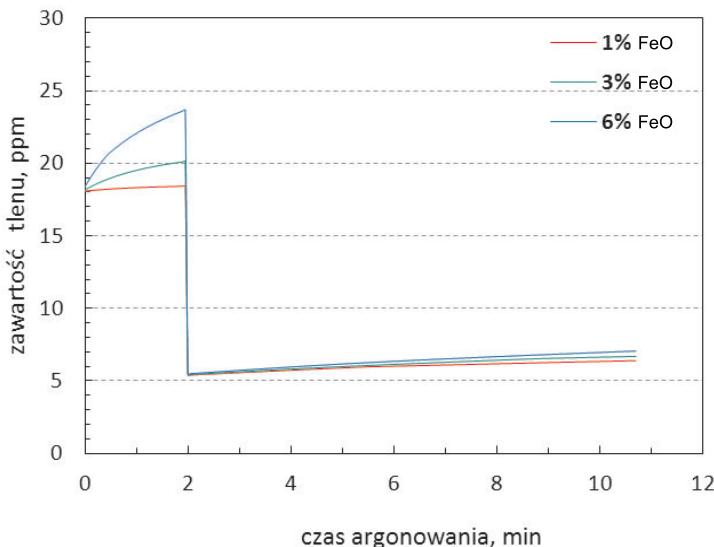


Rys. 57. Przebieg zmian zawartości tlenku żelaza w żużlu w zależności od początkowej zawartości tlenku

W początkowym etapie procesu zawartość tlenu w układzie odpowiadała równowagowej zawartości aluminium, co oznacza, że proces odtleniania nie zachodził w układzie. Ponieważ zawartość aluminium pozostaje na stałym poziomie, zawartość tlenu również nie powinna ulegać zmianom. Jednak wprowadzona modyfikacja w równowagowym składzie żużla sprawia, że w wyniku iteracyjnego obliczenia stanu równowagi na granicy metal – żużel kąpiel metalowa wzbogaca się w tlen, szczególnie w przypadku wysokiej zawartości tlenku żelaza w żużlu. Analizując przebieg zmian zawartości tlenku żelaza, przedstawiony na rysunku 57, i porównując go z wykresem przedstawiającym zmiany zawartości tlenu (rys. 58), można przypuszczać, że model termodynamiczny dopuszcza możliwość zachodzenia reakcji typu:

$$(FeO) = [Fe] + [O] \quad (59)$$

Obliczenia termodynamiczne, wykonywane dla granicznej warstwy metalu i żużla mają podłożę bilansowe, co oznacza, że w wypadku zaburzenia równowagi przez wprowadzony odtleniacz, układ dąży do wyrównania zawartości tlenu w kąpieli metalowej poprzez transport tlenu z fazy żużlowej. Wydaje się również całkiem prawdopodobne, że w przypadku dużej zawartości tlenku żelaza w żużlu transport tlenu atmosferycznego do metalu jest dużo szybszy. Jednak struktura opracowanego modelu w obecnej postaci nie umożliwia weryfikacji tego czynnika.



Rys. 58. Przebieg zmian zawartości tlenu w czasie symulacji różniących się początkową zawartością tlenku żelaza w żużlu

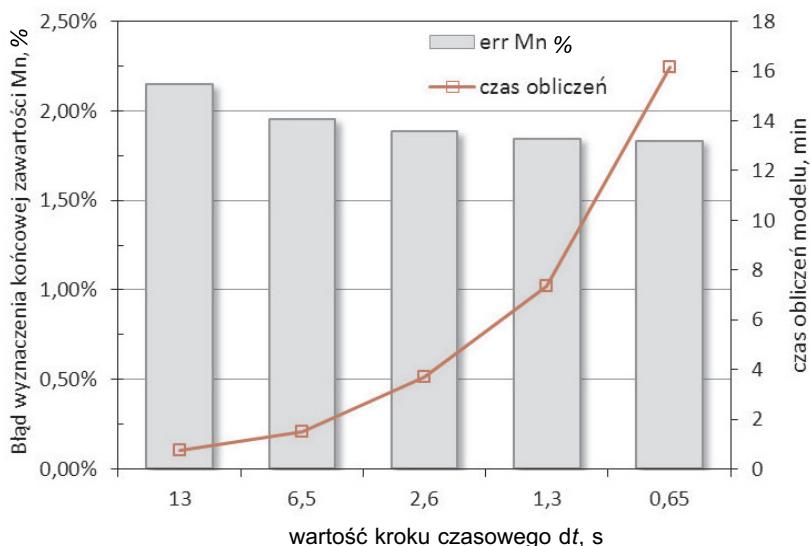
Na podstawie przeprowadzonych symulacji można wnioskować, że początkowa zawartość tlenku żelaza w żużlu może zdecydowanie wpływać na przebieg procesu odtleniania. Masa żużla piecowego, przedostającego się do kadzi rafinacyjnej, powinna zatem być jak najmniejsza, aby uniknąć zaburzeń w przebiegu procesów rafinacji pozapiecowej. Szeroki zakres badań prowadzonych nad opracowaniem wydajnych systemów odcinania żużla piecowego również potwierdza istotność tego czynnika w całym procesie produkcji stali.

Wpływ długości kroku czasowego na czas i dokładność obliczeń modelu

Ważną cechą narzędzi wspomagających proces rafinacji stali jest czas obliczeń modelowych. Ze względu na ściśle określony czas procesu efektywność obliczeń modelowych powinna być na tyle duża, aby wyniki symulacji były możliwe do uzyskania jeszcze w czasie trwania procesu. Umożliwia to szybkie zweryfikowanie kierunku przebiegu procesu i wprowadzanie ewentualnych zmian.

W opracowanym modelu zastosowano efektywny model opisujący mieszanie stali w kadzi, połączony z modelem termodynamicznym, poszukującym minimalnej wartości entalpii swobodnej dla reakcji zachodzących w granicznej warstwie metalu i żużła. Pozwoliło to na stworzenie wydajnego narzędzia, którego czas obliczeń jest zdecydowanie krótszy od średniego czasu procesu argonowania. Czas obliczeń jest jednak uzałączniony od przyjętej wartości kroku czasowego. W ramach weryfikacji sprawności algorytmu realizowanego przez opracowany model wykonano serię symulacji mających na celu porównanie czasu potrzebnego na wykonanie obliczeń dla różnych wartości

kroku czasowego. Jednocześnie sprawdzono, jak wartość kroku czasowego wpływa na dokładność obliczeń modelu. Symulacje przeprowadzano dla rzeczywistych danych zarejestrowanych dla jednego z wytopów, znajdujących się w bazie wytopów argonowania. Jako kryterium oceny efektywności obliczeń przyjęto wartość błędu względnego wyznaczenia końcowej zawartości manganu będącego jednym z głównych składników, którymi uzupełniano skład chemiczny metalu podczas rzeczywistego procesu rafinacji. Na rysunku 59 przedstawiono wyniki obliczeń w postaci umożliwiającej porównanie wartości błędu, uzyskanej dla różnych długości kroku czasowego dt . Na wykresie naniesiono również krzywą przedstawiającą czas obliczeń dla poszczególnych wartości dt .



Rys. 59. Porównanie wartości błędu względnego wyznaczenia końcowej zawartości manganu w kąpieli metalowej dla symulacji różniących się wartością kroku czasowego dt

Symulacje przeprowadzono na komputerze z procesorem AMD 2,4 GHz. Uzyskane wyniki świadczą o stabilnej pracy algorytmu obliczeniowego. Wyznaczone przez model końcowe zawartości manganu nie odbiegają znacznie od wartości zmierzonej w procesie rzeczywistym. Wraz ze zmniejszaniem kroku czasowego dt dokładność prognozy modelu poprawia się. Jednak uzyskiwana poprawa związana jest ze wzrostem czasu obliczeń, który rośnie wykładniczo. Należy jednak zaznaczyć, że w wypadku wartości kroku czasowego równej 0,65 s, czas potrzebny na przeprowadzenie symulacji jest nadal zbliżony do średniego czasu procesu argonowania.

Stworzony algorytm programu symulującego proces rafinacji argonem został zaimplementowany dla obliczeń wykonywanych przez jeden procesor. Znaczny wzrost mocy obliczeniowych wprowadzanych obecnie na rynek komputerów z wieloma procesorami daje możliwość dalszego rozwoju opracowanego narzędzia do symulacji

również dla celów edukacyjnych. Podział wykonywanych obliczeń pomiędzy kilka procesorów mógłby zaowocować dalszym skróceniem czasu obliczeń. Jednak myśląc o zastosowaniu stworzonego narzędzia w warunkach przemysłowych, rozwój oprogramowania w tym kierunku wydaje się mniej prawdopodobny ze względu na powszechną tendencję obniżania kosztów w zakładach produkcyjnych.

8.6. Podsumowanie

Proces argonowania stali jest jedną z najprostszych, a zarazem jedną ze skuteczniejszych metod poprawy czystości stali. Efektywność procesu w dużym stopniu zależy od warunków, w jakich przebiega proces. Ważne są zarówno warunki mieszania ciekłej stali, jak i właściwości rafinacyjne żużla. Stworzony na potrzeby pracy program Argon – symulujący przebieg procesu argonowania przez lancę – z dużą zgodnością opisuje przebieg procesu rafinacji argonem. Program poprawnie prognozuje końcową zawartość takich składników kąpieli metalowej jak węgiel, mangan i krzem. Wskazania modelu w zakresie końcowej zawartości siarki można również uznać za zadawające. Duża rozbieżność w wyznaczanej przez program końcowej zawartości aluminium może wynikać z niedokładnego pomiaru aktywności tlenu w metalu przed rozpoczęciem procesu. Podczas zbierania danych do bazy wytopów argonowania testowano różne czujniki do pomiaru aktywności tlenu rozpuszczonego w metalu.

Dzięki zastosowaniu wydajnych metod numerycznych program umożliwia śledzenie zmian zawartości składników w czasie trwania procesu. Daje to możliwość kontrolnej weryfikacji, a nawet sterowania procesem rafinacji.

Hybrydowy model procesu argonowania stali w kadzi jest użytecznym narzędziem do symulacji głównych parametrów procesu. Pozwala zarówno na wyznaczenie właściwych wartości parametrów sterujących, jak i śledzenie zmian składu chemicznego metalu i żużla w trakcie argonowania. Główne wnioski płynące z przeprowadzonych symulacji procesu są następujące:

- istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu rafinacji argonem jest napięcie strumienia argonu, decyduje bowiem o szybkości osiągania przez układ stanu równowagi;
- wzrost początkowej zawartości tlenu żelaza w żużlu powoduje wydłużenie czasu dochodzenia układu do stanu równowagi, co powoduje problemy z uzyskaniem stanu stabilnej równowagi układu na zakończenie procesu rafinacji;
- czas obliczeń modelu jest krótszy od czasu rzeczywistego procesu i dlatego możliwe jest zastosowanie go zarówno do sterowania on-line, jak i do planowania technologii argonowania.

9. Rafinacja w piecu kadziowym

Uzyskanie wymaganego składu chemicznego i temperatury metalu to podstawowe zadania realizowane podczas procesu rafinacji stali w piecu kadziowym. Oprócz roli metalurgicznej, jaką spełnia piec kadziowy, jest on również ważnym elementem logistyki procesu produkcji stali. Dzięki możliwości kontrolowania temperatury metalu na stanowisku pieca kadziowego istnieje możliwość płynnej zmiany sekwencji podczas ciągłego odlewania na maszynie COS. Sterowanie temperaturą procesu możliwe jest dzięki zastosowaniu systemu elektrod grafitowych. Energia cieplna, wytwarzana przez płonący łuk elektryczny, pozwala na podgrzanie metalu do wymaganej temperatury odlewania. W przypadku awarii maszyny COS ciekły metal może pozostać na stanowisku pieca kadziowego bez obawy, że temperatura metalu znacznie się obniży.

Poniżej opisano metodę rafinacji stali w piecu kadziowym na przykładzie procesu realizowanego w zakładzie CMC Zawiercie.

9.1. Opis procesu

Zakład CMC Zawiercie realizuje część metalurgiczną procesu produkcji stali na stalowni elektrycznej, wyposażonej w zespół pieców oraz stanowiska do rafinacji stali. Procesy metalurgii pozapiecowej realizowane są na stanowiskach pieców kadziowych. Każde stanowisko do rafinacji wyposażone jest w zespół urządzeń dostarczających energię elektryczną, wykorzystywaną do kontrolowania temperatury procesu. W skład urządzeń współpracujących z piecem kadziowym wchodzą:

- transformator zasilający,
- układ przewodów dostarczających prąd,
- ramiona nośne elektrod,
- elektrody grafitowe.

Stanowisko pieca kadziowego wyposażone jest również w zespół urządzeń wykorzystywanych do sterowania energią dostarczaną przez elektrody. Integralną częścią pieca kadziowego jest również sklepienie, którym nakrywa się kadź z ciekłym metalem. Zabezpiecza ono obsługę przed wyrzutami metalu i żużłą, które mogą pojawić się w czasie procesu. Pełni ono również funkcję izolacyjną. W sklepieniu znajdują się otwory,

przez które wprowadzane są elektrody dostarczające energię. W trakcie procesu za pomocą wag elektronicznych dozowane są materiały uzupełniające skład chemiczny metalu, jak również materiały żużłotwórcze takie jak wapno czy boksyt. Pomimo pełnej automatyzacji procesu część materiałów dozowana jest jednak ręcznie. Dotyczy to głównie składników żużłotwórczych i odtleniających. W trakcie rafinacji ciekły metal mieszany jest argonem wprowadzanym do układu przez ksztaltkę gazoprzepuszczalną, zabudowaną w dnie kadzi. W wypadku awarii systemu doprowadzającego gaz od dołu istnieje możliwość mieszania metalu zapasową lancą wprowadzaną do kadzi od góry. W trakcie procesu istnieje możliwość kontrolowania natężenia przepływu gazu wdmuchiwanego przez ksztaltkę. W wypadku pieca kadziowego mieszanie gazem jest szczególnie istotne, ponieważ pozwala na ujednorodnienie temperatury w kadzi. Duża część energii cieplnej, wytwarzanej przez elektrody, akumuluje się w żużlu. Dzięki mieszanemu stali argonem dostarczane do układu ciepło przekazywane jest do całej objętości metalu w kadzi. Pozwala to na likwidację wytworzonego gradientu temperatury. Obok stanowiska do rafinacji znajdują się urządzenia wykorzystywane do dozowania dodatków w postaci drutów rdzeniowych. Za ich pomocą do kadzi z metalem wprowadza się głównie aluminium oraz materiały na bazie wapnia, wykorzystywane do modyfikacji wtrąceń niemetalicznych. Ważnym elementem kontroli procesu jest możliwość pomiaru aktywności tlenu w metalu. W wypadku zbyt wysokiej zawartości tlenu operator wprowadza odtleniacz. Najczęściej jest to aluminium w postaci drutu rdzeniowego lub granulek. W zakładzie CMC Zawiercie znajdują się również sondy umożliwiające szybki pomiar aktywności tlenków żelaza i manganu w żużlu. Pozwala to na szybką ocenę właściwości rafinacyjnych fazy żużlowej.

Po zakończeniu spustu z pieca elektrycznego kadź z metalem ustawiana jest na stalowozie. Następnie kadź transportowana jest na stanowisko pieca kadziowego, gdzie do dna kadzi podłączany jest przewód dostarczający argon. Po podłączeniu gazu opuszczane jest sklepienie z elektrodami i rozpoczyna się pierwszy etap intensywnego argonowania połączony z podgrzewaniem metalu. Zazwyczaj trwa on około czterech minut. W tym czasie operator dokonuje wstępnej analizy żużla utworzonego w kadzi. Wprowadza również materiały spieniające żużel oraz w wypadku wysokiej zawartości tlenku żelaza – materiały redukujące jego zawartość. Po uzyskaniu odpowiednich właściwości żużla rozpoczyna się właściwy proces rafinacji, który trwa około 40 minut. W trakcie procesu pobierane są próbki metalu w celu kontroli składu chemicznego. Na podstawie analiz pobranych prób wprowadzane są dodatki stopowe oraz mikrododatki decydujące o właściwościach mechanicznych wyrobów stalowych.

9.2. Wykonywane pomiary

Konstrukcja nowoczesnego pieca kadziowego pozwala na rejestrowanie wszystkich najistotniejszych parametrów procesu. W celu poznania głównych parametrów procesu wpływających na jego przebieg wykonano serię wytopów badawczych w sta-

lowni zakładu CMC Zawiercie. Podczas rafinacji w piecu kadziowym zbierano niezbędne dane potrzebne do opracowania modelu matematycznego procesu, a następnie do jego weryfikacji. W szczególności wykonywane pomiary dotyczyły:

- masy i składu chemicznego żużla przedostającego się do kadzi w czasie spustu z pieca elektrycznego,
- temperatury metalu przed rozpoczęciem rafinacji,
- składu chemicznego metalu i żużla przed rozpoczęciem procesu,
- aktywności tlenu w metalu i w żużlu przed rozpoczęciem procesu rafinacji,
- masy dodatków wprowadzanych do metalu na stanowisku pieca kadziowego,
- intensywności i czasu argonowania przez kształtkę gazoprzepuszczalną,
- składu chemicznego metalu i żużla po zakończeniu rafinacji,
- końcowej temperatury kapieli metalowej,
- aktywności tlenu w metalu i w żużlu, mierzonej po zakończeniu procesu.

Jako istotny parametr opracowywanego modelu matematycznego procesu rafinacji w piecu kadziowym uznano również całkowitą masę metalu i żużla utworzonego w kadzi po spuscie z pieca elektrycznego. Ze względu na brak fizycznej możliwości wykonania takich pomiarów masę metalu oszacowano na podstawie informacji dostarczonych z wagi maszyny ciągłego odlewania. Jako początkową masę metalu, przed rozpoczęciem rafinacji, przyjęto masę podaną przez wagę maszyny COS, pomniejszoną o masę kadzi oraz masę dodatków wprowadzanych podczas rafinacji. Masę żużla kadziowego oszacowano na podstawie masy materiałów żużłotwórczych, wprowadzanych do kadzi podczas spustu z pieca.

Ponieważ w początkowej fazie procesu rafinacji stali w piecu kadziowym utworzony w kadzi żużel nie jest homogeniczny, próbę żużla określającą początkowy stan tej fazy pobierano po czterech minutach procesu argonowania i podgrzewania wytopu. W tym samym czasie pobierano również pierwszą próbę metalu.

9.3. Utworzenie bazy danych

Na podstawie informacji zebranych podczas wytopów badawczych, zrealizowanych na stanowisku pieca kadziowego, utworzono bazę zawierającą dane o czternastu wytopach. Badania dotyczyły dwóch gatunków stali, których normy opisujące procentowy skład chemiczny zamieszczone w tabeli 20.

Pozostałe tabele zawierające zestawienie danych ze zrealizowanych wytopów badawczych zostały zamieszczone w Załączniku 4.

W analizowanych wytopach średni czas procesu, obliczony na podstawie czasu wprowadzania argonu, wynosił 40 minut. W trakcie wytopów badawczych wprowadzano argon ze średnim natężeniem strumienia gazu na poziomie $0,4 \text{ m}^3/\text{min}$. Masa żużla kadziowego, obliczona na podstawie masy dodatków żużłotwórczych wprowadzanych do kadzi po procesie EAF, wynosiła średnio 1,6 Mg.

Tabela 20

Normy określające procentowy skład chemiczny zarejestrowanych gatunków stali podczas rafinacji w piecu kadziowym

Skład	Gatunek			
	BST-500S		S -235-JR	
	min.	maks.	min.	maks.
C	0,14	0,22	0,06	0,08
Mn	–	1,00	–	0,45
Si	–	0,60	0,05	0,12
P	–	0,05	–	0,035
S	–	0,05	–	0,035
Cr	–	0,30	–	0,30
Ni	–	0,30	–	0,30
Cu	–	0,80	–	0,40
N	–	0,012	–	–

W tabelach 21 i 22 zestawiono informacje o składzie chemicznym materiałów wprowadzanych podczas procesu rafinacji w piecu kadziowym. Podobnie jak w wypadku argonowania, rejestrowano zarówno masę, jak i moment wprowadzenia dodatków do kadzi.

Tabela 21

Procentowy skład chemiczny dodatków wprowadzanych podczas rafinacji w piecu kadziowym

Dodatek	Fe	Mn	P	S	Si	Al	Ti	Cr	Ca	C
FeSiMn	–	73,30	0,32	0,02	17,80	–	–	–	–	1,70
FeSi	–	78,90	0,04	0,003	75,82	1,20	–	–	–	0,10
FeMnHC	–	76,94	0,25	0,005	1,10	–	–	–	–	6,57
Karburyt	–	–	–	0,720	–	–	–	–	–	93
Granulki Al	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–
CaSi	7,50	–	–	–	60,80	1,30	–	–	30,4	–

Tabela 22

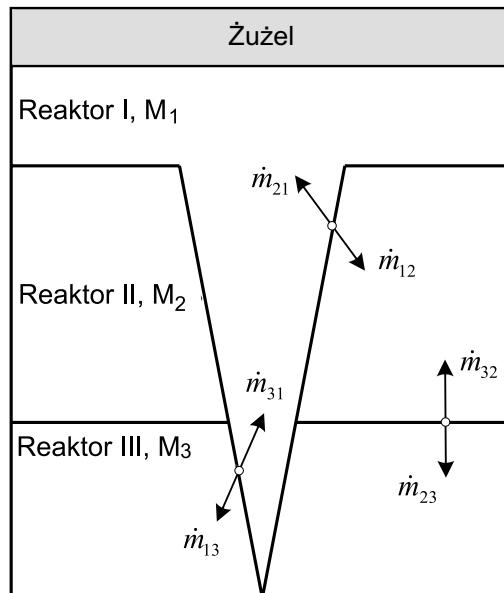
Procentowy skład chemiczny materiałów żużłotwórczych wprowadzanych podczas rafinacji w piecu kadziowym

Material żużłotwórczy	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	CaC ₂	CaF ₂
Boksyt	–	86	6,6	–	1,76	–	–
Wapno	–	–	–	100	–	–	–
Karbid	–	–	–	100	–	100	–
Fluoryt	–	–	–	–	–	–	100

Należy zaznaczyć, że proces rafinacji stali w piecu kadziowym umożliwia uzupełnienie składu metalu w bardzo szerokim zakresie. W zależności od produkowanego gatunku, wśród stosowanych żelazostopów znajdują się również takie jak żelazotytan czy żelazochrom. W tabeli 21 wymieniono tylko te materiały, które były wykorzystywane podczas wytopów eksperymentalnych.

9.4. Model procesu rafinacji w piecu kadziowym

Uniwersalny charakter opracowanego algorytmu modelu hybrydowego daje możliwość wykorzystania go również w symulacjach procesu rafinacji prowadzonej w piecu kadziowym. Ze względu na inną technologię wprowadzania argonu, dokonano korekty w modelu mieszania, polegającej na zmianie struktury reaktorów elementarnych. Mieszanie metalu gazem wprowadzanym przez kształtkę gazoprzepuszczalną zmniejsza udział stref martwych w kadzi, co prowadzi do wzrostu efektywności mieszania. Ułożenie reaktorów elementarnych, przyjęte w symulacjach procesu mieszania metalu przez gaz wprowadzany od dołu do kadzi z metalem, przedstawiono na rysunku 60. Zgodnie ze schematem ułożenia reaktorów dokonano również korekty w równaniach opisujących przepływ masy w układzie. Modyfikacja polegała na uwzględnieniu mieszania metalu pomiędzy reaktorem I i III.



Rys. 60. Podział objętości kadzi na reaktory elementarne oraz schemat obiegu masy metalu w kadzi dla procesu argonowania przez kształtkę gazoprzepuszczalną

W przypadku procesu rafinacji w piecu kadziowym przyjęto następujący procentowy podział kadzi na reaktory elementarne [72]:

- reaktor I: 25,
- reaktor II: 53,
- reaktor III: 22.

Układ równań, opisujący wymianę masy w objętości kapieli metalowej, uzupełniony o równanie modelu termodynamicznego, dla procesu rafinacji w piecu kadziowym ma następującą postać:

$$\begin{aligned} dm_1^i(t) &= -\frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t + \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t - \frac{m_1^i}{M_1} \dot{m}_{13} \Delta t + \frac{m_3^i}{M_3} \dot{m}_{31} \Delta t + \Delta m_1^i(t)_{\text{eq}} \\ dm_2^i(t) &= \frac{m_1^i(t)}{M_1} \dot{m}_{12} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{21} \Delta t - \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t + \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t \\ dm_3^i(t) &= \frac{m_2^i(t)}{M_2} \dot{m}_{23} \Delta t - \frac{m_3^i(t)}{M_3} \dot{m}_{32} \Delta t - \frac{m_1^i}{M_1} \dot{m}_{13} \Delta t + \frac{m_3^i}{M_3} \dot{m}_{31} \Delta t \end{aligned} \quad (60)$$

Masa poszczególnych składników układu w kolejnych krokach obliczeniowych, obliczana jest na podstawie masy obliczonej w poprzednim kroku czasowym zgodnie z równaniem (35).

9.5. Wyniki modelowania procesu rafinacji stali w piecu kadziowym

9.5.1. Weryfikacja modelu

Wykorzystując stworzony algorytm weryfikacji opracowanego modelu hybrydowego, wykonano serię symulacji dla grupy wytopów zarejestrowanych na stanowisku pieca kadziowego w hucie CMC Zawiercie. Weryfikację strumieni wymiany masy dla zmodyfikowanego modelu mieszania przeprowadzono analogicznie jak w przypadku argonowania przez lancę. Skoncentrowano się głównie na wyznaczeniu poprawnych wartości strumienia wymiany masy pomiędzy reaktorami I i II. W tym celu dla każdego wytopu eksperymentalnego wykonano serię symulacji, zmieniając wartość współczynnika obiegu dla reaktora II, definiowanego równaniem (51), w zakresie wsp_{II} 1–8. Wymianę masy pomiędzy reaktorami I i III powiązano z wartością strumienia \dot{m}_{12} zależnością liniową, którą potwierdzają badania na modelach wodnych obiektu rzeczywistego [57]. Podczas weryfikacji modelu przyjęto wartość strumienia wymiany masy

pomiędzy reaktorami I i III jako 10% wartości strumienia \dot{m}_{12} . Założenia dotyczące wymiany masy pomiędzy reaktorami II i III zachowały swoją ważność.

W algorytmie weryfikacyjnym zmieniono również kryterium wyboru wartości strumienia. Spośród przeprowadzonych symulacji dla różnych wartości współczynnika obiegu masy w reaktorze II wybrano wartość strumienia \dot{m}_{12} , dla którego w wyniku symulacji uzyskano minimalną wartość średniego błędu, obliczonego na podstawie błędów względnych: węgla, manganu, krzemu i siarki. Błąd względny poszczególnych pierwiastków obliczano na podstawie równania:

$$\sigma_C = \frac{|C_{\text{model}} - C_{\text{analiza}}|}{|C_{\text{analiza}}|} \quad (61)$$

Średnią wartość błędu, przyjętą jako kryterium weryfikacji, obliczano na podstawie równania:

$$\overline{Err} = \frac{\sigma_C + \sigma_{Mn} + \sigma_{Si} + \sigma_S}{4} \quad (62)$$

W tabeli 23 przedstawiono zestawienie wyników przeprowadzonej weryfikacji.

Tabela 23

Zestawienie uzyskanych wyników dla weryfikacji wartości strumienia wymiany masy \dot{m}_{12}

Numer wyporu	wsp _{II}	\dot{m}_{12} , [kg/min]	\overline{Err} , [%]
1	5	9683	2,02
2	8	15492	2,18
3	6	11619	4,77
4	8	15492	16,29
5	7	13555	5,85
6	7	13555	11,47
7	8	15492	12,27
8	1	1937	4,78
9	8	15492	25,36
10	6	11619	6,44
11	7	13555	13,99
12	8	15492	15,19
13	4	7746	2,00
14	3	5809	6,20

Końcową wartość strumienia wymiany masy pomiędzy reaktorami I i II obliczono na podstawie średniej ważonej. Wagi poszczególnych wartości strumieni obliczono jako odwrotność błędu średniego, zamieszczonego w tabeli 23. Pozwoliło to na wyeliminowanie zbyt dużego wpływu na wynik końcowy wartości strumieni, dla których obliczony średni błąd \overline{Err} był stosunkowo wysoki. Średnią wartość strumienia \dot{m}_{12} obliczono za pomocą równania:

$$\overline{\dot{m}_{12}} = \frac{\sum_{i=1}^{14} \dot{m}_{12}^i \cdot w_i}{\sum_{i=1}^{14} w_i} \quad (63)$$

$$w_i = \left(\frac{1}{\overline{Err}_i} \right) \quad (64)$$

Na podstawie przeprowadzonej weryfikacji dla procesu rafinacji w piecu kadziowym przyjęto wartość strumienia $\dot{m}_{12} = 10\,321 \text{ kg/min}$. Dla takiej wartości strumienia wymiany masy pomiędzy reaktorami I i II obliczono, na podstawie liniowych zależności, pozostałe wartości strumieni wymiany masy występujące w układzie równań (60), opisującym mieszanie ciekłego metalu w kadzi.

Wynosiły one odpowiednio:

- $\dot{m}_{23} = 0,4\dot{m}_{12} = 4128,4 \text{ kg/min}$,
- $\dot{m}_{13} = 0,1\dot{m}_{12} = 1032,1 \text{ kg/min}$.

Porównując wynik weryfikacji wartości strumieni masy z wynikiem dla modelu argonowania w ArcelorMittal, można stwierdzić, że zgodnie z oczekiwaniemi argonowanie przez kształtkę jest efektywniejsze niż argonowanie przez lancę.

Grubość warstwy metalu, dla jakiej w każdym kroku obliczeniowym wyznaczany jest stan równowagi, została obliczona na podstawie równania (49).

W tabeli 24 przedstawiono wyniki symulacji przeprowadzonych dla grupy wytopów eksperymentalnych, zrealizowanych na stanowisku pieca kadziowego. Tabela 25 zawiera porównanie końcowej zawartości głównych składników żużla, zmierzonych po zakończeniu procesu rzeczywistego, oraz wartości obliczonych przez model.

Tabela 24

Porównanie końcowego procentowego składu chemicznego metalu obliczonego przez model z wynikami analizy laboratoryjnej

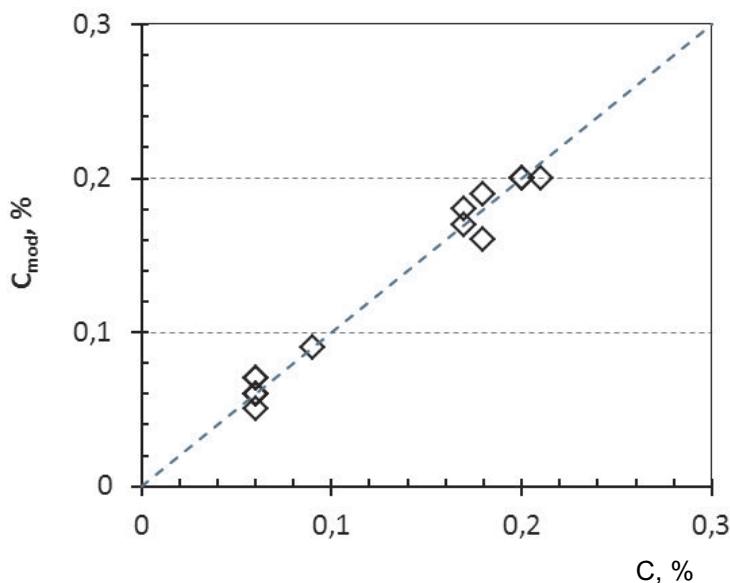
Numer wytopu	C		Mn		Si		S	
	analiza	model	analiza	model	analiza	model	analiza	model
1	0,21	0,20	0,75	0,74	0,21	0,21	0,035	0,034
2	0,20	0,20	0,76	0,73	0,21	0,20	0,030	0,040
3	0,18	0,19	0,75	0,71	0,19	0,20	0,034	0,035
4	0,17	0,18	0,64	0,57	0,14	0,17	0,026	0,041
5	0,17	0,17	0,65	0,60	0,16	0,14	0,031	0,036
6	0,18	0,16	0,66	0,61	0,16	0,15	0,043	0,052
7	0,20	0,20	0,75	0,70	0,22	0,20	0,015	0,023
8	0,06	0,07	0,41	0,42	0,12	0,11	0,030	0,010
9	0,06	0,05	0,41	0,37	0,12	0,13	0,018	0,032
10	0,06	0,07	0,40	0,40	0,11	0,12	0,014	0,015
11	0,06	0,06	0,41	0,39	0,13	0,15	0,014	0,022
12	0,06	0,06	0,41	0,42	0,12	0,11	0,018	0,029
13	0,06	0,06	0,41	0,42	0,12	0,11	0,018	0,016
14	0,09	0,09	0,78	0,72	0,11	0,10	0,025	0,019

Tabela 25

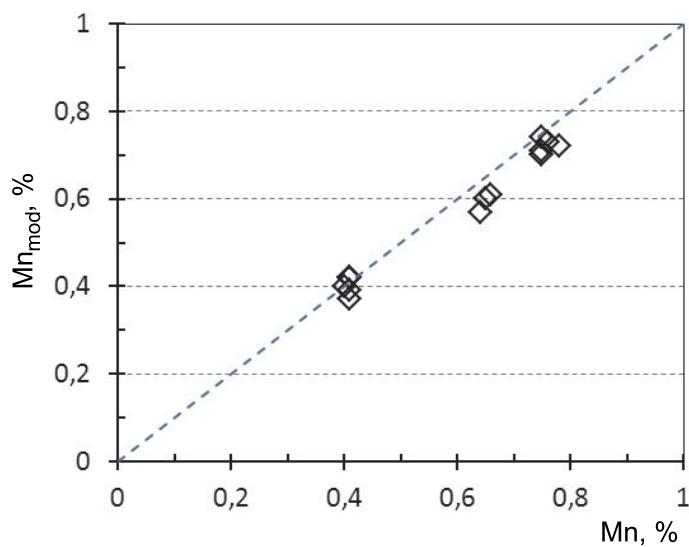
Porównanie końcowego procentowego składu chemicznego żużla wyznaczonego przez model z wartością uzyskaną z analizy laboratoryjnej

Numer wytopu	Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO	
	analiza	model	analiza	model	analiza	model
1	13,60	13,20	23,56	25,79	50,61	47,86
2	13,52	13,29	22,85	23,56	49,51	51,10
3	11,68	12,85	24,47	21,65	53,77	53,46
4	14,33	17,34	21,18	16,86	49,45	54,00
5	16,12	14,81	21,73	22,30	47,16	48,55
6	17,66	21,33	18,86	22,30	48,80	41,93
7	12,58	12,62	19,30	21,27	55,43	53,85
8	15,39	15,57	15,41	17,40	60,51	55,58
9	16,83	13,10	18,45	20,98	53,74	56,60
10	15,73	14,00	16,83	19,58	56,74	56,19
12	16,17	12,35	16,07	20,48	56,72	51,51
13	19,30	16,56	17,40	16,85	51,92	55,95
14	14,97	15,31	17,44	19,55	56,96	54,24

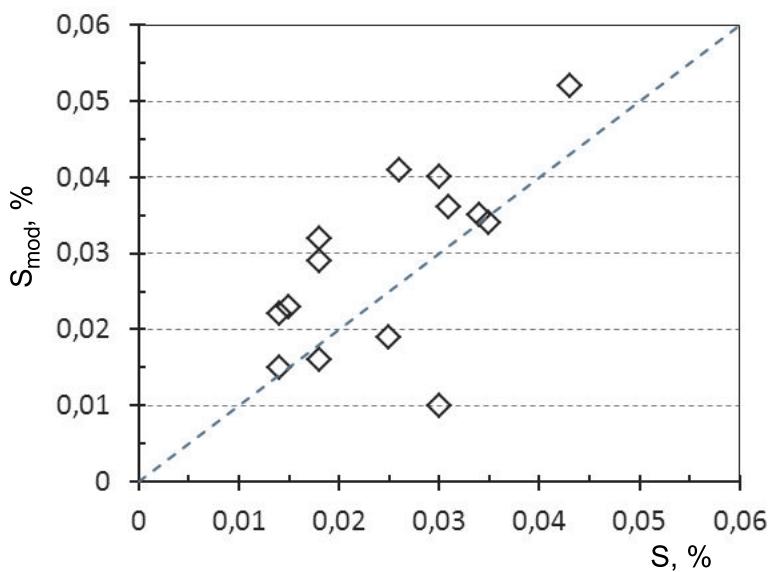
Rysunki 61–67 przedstawiają porównanie obliczeń modelu z końcową analizą chemiczną próbek metalu i żelaza, pobranych po zakończeniu procesu rafinacji.



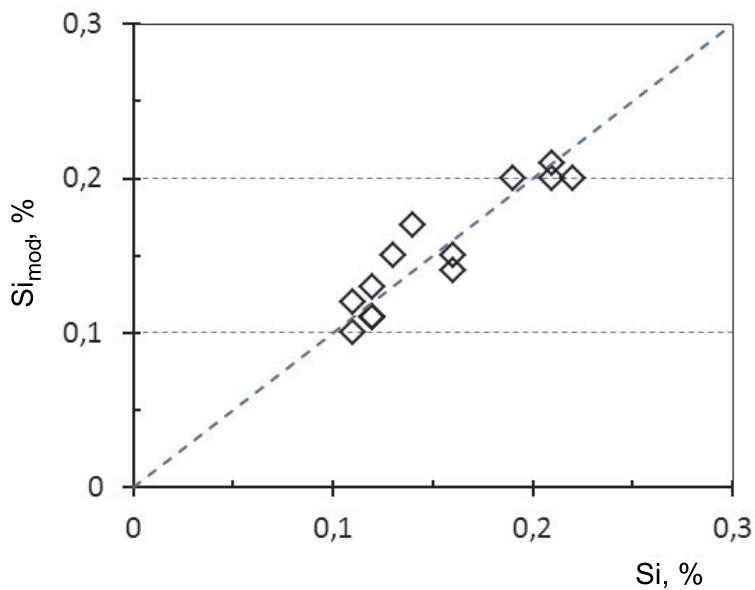
Rys. 61. Porównanie końcowej zawartości węgla, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



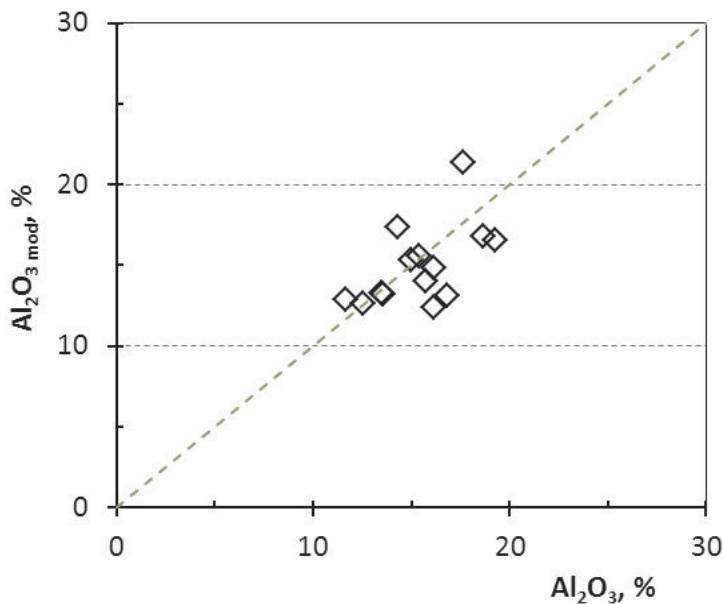
Rys. 62. Porównanie końcowej zawartości manganu, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



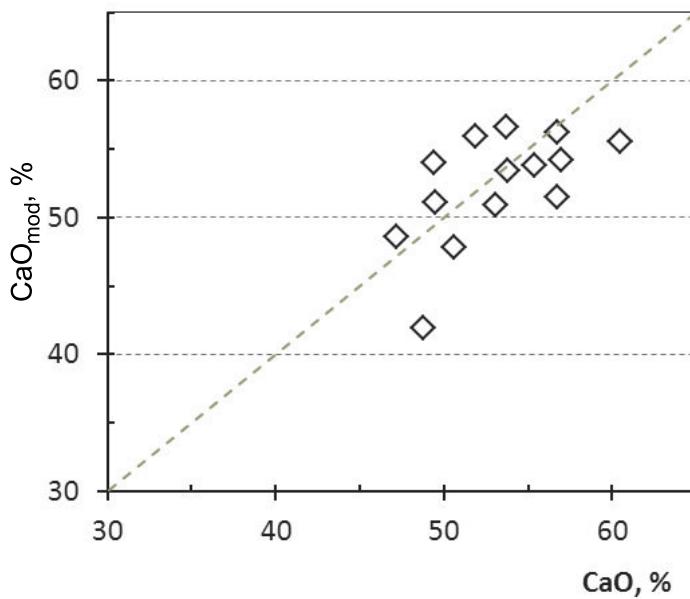
Rys. 63. Porównanie końcowej zawartości siarki, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



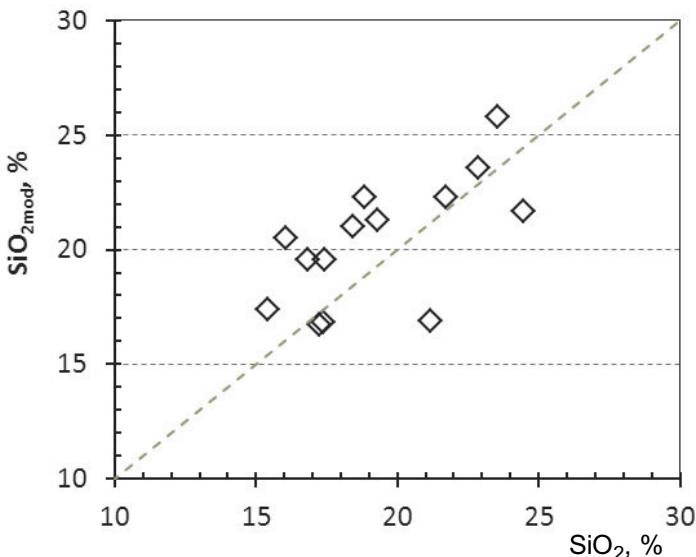
Rys. 64. Porównanie końcowej zawartości krzemu, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



Rys. 65. Porównanie końcowej zawartości tlenku glinu w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



Rys. 66. Porównanie końcowej zawartości tlenku wapnia w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzonej w procesie rzeczywistym



Rys. 67. Porównanie końcowej zawartości tlenku krzemu w fazie żużlowej, obliczonej przez model oraz zmierzanej w procesie rzeczywistym

9.5.2. Wirtualne eksperymenty

W ramach modelowania procesu rafinacji w piecu kadziowym wykonano serie wirtualnych symulacji, których celem było zbadanie czynników wpływających na proces odsiarczania kąpieli metalowej. Podniesiona zawartość siarki w metalu pogarsza właściwości mechaniczne i plastyczne stali oraz jest główną przyczyną powstawania pęknięć przy podwyższonych temperaturach. Podstawowymi źródłami siarki w kąpieli metalowej są:

- siarka zawarta we wsadzie metalicznym, głównie w surówce,
- siarka pochodząca z paliw stosowanych do intensyfikacji roztapiania złomu.

Zawartość siarki w kąpieli metalowej po zakończeniu procesu w piecu elektrycznym wynosi około 0,01–0,02%. W stalach jakościowych o specjalnym przeznaczeniu zawartość siarki musi zostać zredukowana podczas rafinacji pozapiecowej do poziomu 0,001%. Zapewnia to bowiem uzyskanie najlepszej kombinacji własności materiału, takich jak: wytrzymałość, ciągliwość, odkształcalność oraz spawalność. Poza kilkoma wyjątkami, do których należą gatunki stali automatowych, przeznaczonych na materiały do obróbki skrawaniem, siarka uważana jest za szkodliwy składnik kąpieli metalowej, wpływający na pogorszenie własności stali.

Siarka usuwana jest z metalu w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy ciekłym żużlem a metalem, podczas której siarka z metalu jest transportowana przez granice międzyfazową do żużla. Proces ten przebiega zgodnie z reakcją:



Odsiarczanie kąpieli metalowej jest procesem wymiany anionów siarki i tlenu pomiędzy metalem i żużlem. Efektywność odsiarczania zależy od ilości wolnych anionów tlenu w żużlu. Wolne aniony tlenu występują wyłącznie w żużłach o wysokiej zasadowości i dlatego podczas procesu rafinacji w piecu kadziowym częstym zjawiskiem jest dodawanie w trakcie procesu wapna, które powoduje wzrost zasadowości żużla, a tym samym zwiększenie ilości wolnych anionów tlenowych w żużlu. Stała równowagi reakcji (65) ma postać:

$$K_s = \frac{a(S^{2-}) \cdot a[O]}{a[S] \cdot a(O^{2-})} \quad (66)$$

Dla wyznaczenia stanu równowagi reakcji odsiarczania w stałej temperaturze konieczna jest znajomość aktywności siarki i tlenu – zarówno w fazie żużlowej, jak i w ciekłym metalu. W praktyce proces odsiarczania często ocenia się, wykorzystując tak zwany stopień podziału siarki pomiędzy żużel a metal, zapisywany jako [40]:

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} = \frac{C_S}{a[O]} \quad (67)$$

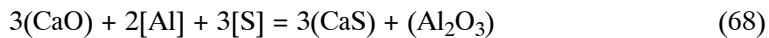
gdzie:

- L_S – współczynnik podziału siarki,
- (S) – sumaryczna zawartość siarki w żużlu,
- $[S]$ – sumaryczna zawartość siarki w metalu,
- C_S – pojemność siarczkowa żużla,
- $a[O]$ – aktywność tlenu w metalu.

Z równia (67) wynika, że im większą wartość przyjmuje L_S , tym proces odsiarczania metalu zachodzi efektywniej. Współczynnik podziału siarki pomiędzy żużel a metal zależy również od aktywności tlenu w kąpieli metalowej. Im większa aktywność tlenu, tym współczynnik L_S , będzie mniejszy, a tym samym ilość siarki przechodzącej z metalu do żużla będzie ograniczona.

Wpływ masy dodawanego tlenku wapnia na przebieg procesu odsiarczania

W ramach wirtualnych symulacji procesu odsiarczania kąpieli metalowej wykonano symulacje dla jednego z wytopów zamieszczonych w bazie danych z rzeczywistego procesu rafinacji stali w piecu kadziowym. Ponieważ głównym składnikiem odsiarczającym jest wapno, celem symulacji było wykazanie silnego oddziaływanego tlenku wapnia na proces odsiarczania. Reakcja odsiarczania metalu za pomocą wapna, w zapisie cząsteczkowym, przebiega zgodnie z równaniem:



Początkowy skład chemiczny metalu i żużla przyjęty w symulacji, zamieszczono w tabelach 26 i 27.

Tabela 26

Przyjęty w symulacjach początkowy procentowy skład chemiczny metalu

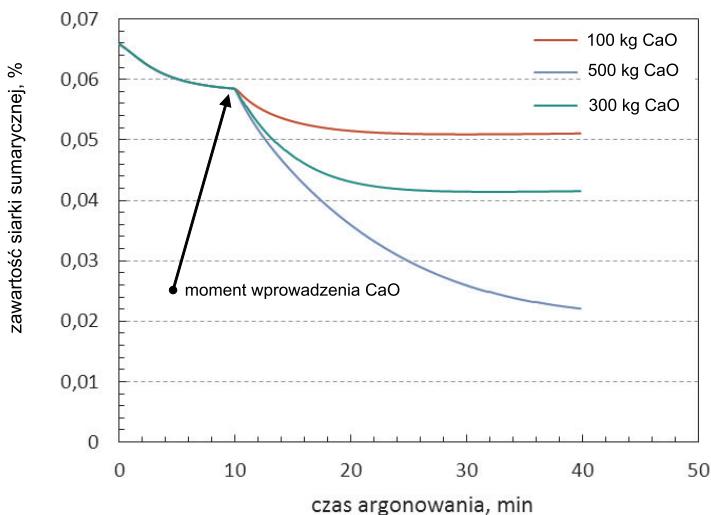
C	Mn	Si	S	Al	O, [ppm]	Al ₂ O ₃
0,14	0,66	0,13	0,066	0,002	41,9	0,001889

Tabela 27

Przyjęty w symulacjach początkowy procentowy skład chemiczny żużla

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	S	FeO
6,38	14,26	25,48	44,13	5,05	0,32	1,62

Podczas symulacji do reaktora rafinacyjnego, zawierającego fazę żużlową, wprowadzano różne masy tlenku wapnia z zakresu 100–500 kg. Przyjęto, że czas wprowadzania wapna wynosi 30 s. Symulację przeprowadzono w zakresie temperatur 1574–1588°C. Na rysunku 68 przedstawiono przebieg zmian zawartości sumarycznej siarki w kąpieli metalowej w funkcji dodanego podczas procesu wapna. W przeprowadzonych symulacjach wykorzystano wartości strumieni wymiany masy pomiędzy reaktorami, ustalone na etapie weryfikacji modelu rafinacji stali w piecu kadziowym.



Rys. 68. Przebieg zmian zawartości sumarycznej siarki w kąpieli metalowej dla różnej masy wprowadzanego tlenku wapnia

Wyniki symulacji potwierdzają silny wpływ tlenku wapnia na przebieg procesu odsiarczania kąpieli metalowej. W początkowej fazie symulacji zawartość sumaryczna siarki spada jednakowo we wszystkich trzech przypadkach; po wprowadzeniu tlenku

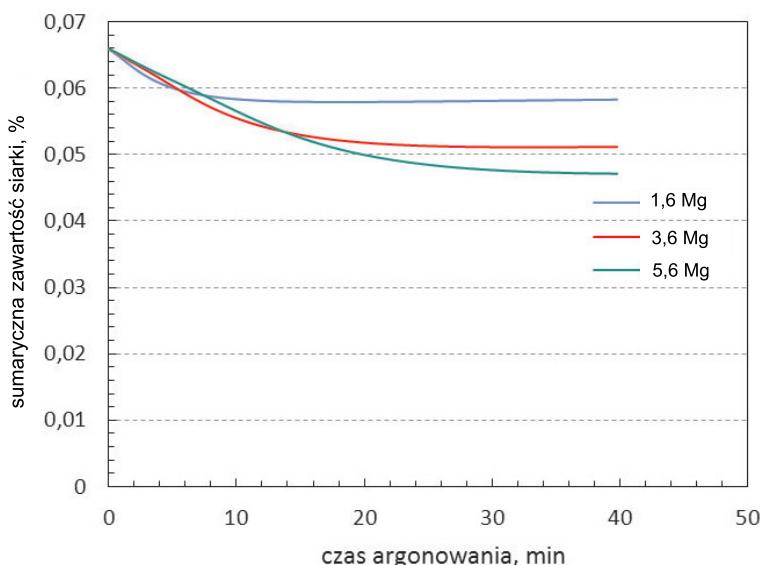
wapnia w dziesiątej minucie symulacji widać wyraźną różnicę w przebiegu procesu odsiarczania. Końcowa zawartość siarki, obliczona przez program dla dwóch skrajnych przypadków, wynosi odpowiednio: 0,05% dla dodatku 100 kg tlenku wapnia, 0,02% dla dodatku 500 kg tlenku wapnia.

Wprowadzony tlenek wapnia zmienia zasadowość obecnego w układzie żużla. Zwiększa się zatem ilość siarki, która przechodzi z kąpieli metalowej do fazy żużla w postaci siarczku wapnia.

Wpływ masy żużla kadziowego na przebieg procesu odsiarczania

Na proces odsiarczania ma wpływ zarówno skład chemiczny żużla, jak również jego masa. W przypadku rafinacji stali w piecu kadziowym, w początkowym etapie procesu kształtują się właściwości żużla, które decydują o dalszym przebiegu procesów rafinacyjnych. W wypadku dużej zawartości tlenku żelaza w żużu kadziowym początkowo wprowadza się materiały odtleniające żużel, w celu polepszenia właściwości rafinacyjnych. Ważnym parametrem w procesie odsiarczania kąpieli metalowej jest pojemność siarczkowa żużla [73, 74]. Parametr ten decyduje bowiem o ilości siarki, która w danych warunkach może zostać usunięta z metalu do żużła.

Za pomocą opracowanego modelu matematycznego wykonano serię symulacji, analizując przebieg procesu odsiarczania dla różnej masy żużla kadziowego. Głównym celem przeprowadzonych symulacji było zbadanie wpływu masy żużla. W przeprowadzonych symulacjach masa żużla kadziowego wahała się w przedziale 1,6–5,6 Mg, jednak wartość współczynnika β w modelu termodynamicznym miała wartość stałą równą 13,4% przyjętej w obliczeniach masy żużla. Na rysunku 69 przedstawiono uzyskane wyniki przebiegu zmian siarki w kąpieli metalowej dla zmiennej masy utworzonego żużla.



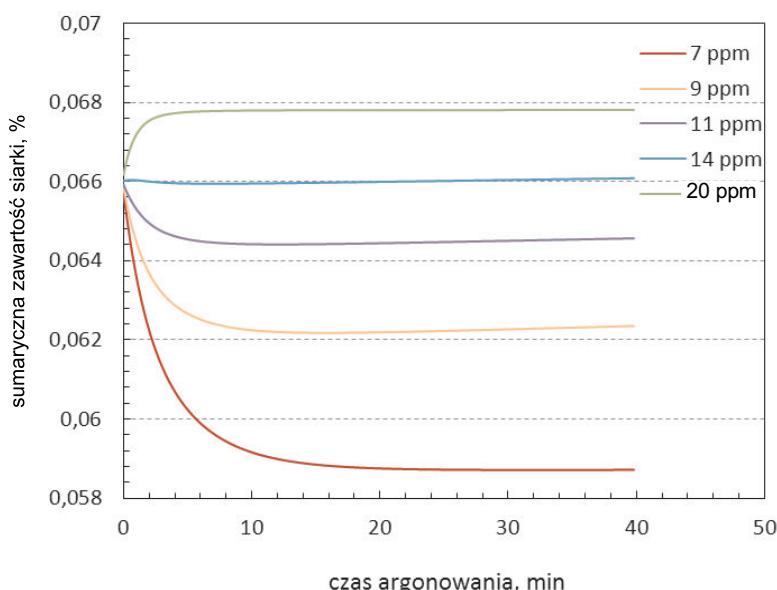
Rys. 69. Przebieg zmian zawartości siarki w metalu w czasie symulacji różniących się masą żużla

Wyniki przedstawione na rysunku 69 potwierdzają istotność wskaźnika, którym jest masa żużla kadziowego w procesie usuwania siarki z metalu.

Wpływ początkowej zawartości tlenu w metalu na proces odsiarczania

Jak wspomniano, reakcja odsiarczania zależy również od aktywności tlenu rozpuszczonego w metalu. Współczynnik podziału siarki pomiędzy metal a żużel, przy podwyższonej zawartości tlenu rozpuszczonego w metalu, przyjmuje małe wartości, co oznacza, że proces odsiarczania zachodzi mniej efektywnie. Mając na celu określenie wpływu początkowej zawartości tlenu w metalu na przebieg procesu odsiarczania, wykonano serię symulacji, w których zmieniano początkową zawartość tlenu w kąpieli metalowej. W simulacjach wykorzystano skład równowagowy metalu i żużla, uwzględniając jedynie zmierzoną w rzeczywistym procesie zawartość siarki w obu fazach.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 70, na którym naniesiono krzywe zmian zawartości siarki w symulacjach, w których zawartość tlenu w metalu różniła się w zakresie 7–22 ppm.



Rys. 70. Przebieg zmian zawartości siarki w metalu w czasie symulacji różnicujących się początkową zawartością tlenu w żużlu

Analizując uzyskane wyniki, można zauważyć, że wyższa zawartość tlenu w kąpieli metalowej wpływa negatywnie na przebieg procesu odsiarczania. W rozpatrywanym układzie, dla zawartości tlenu równej 14 ppm, nie zaobserwowano zmian w zawartości siarki w czasie symulacji, co oznacza, że przy pewnej granicznej zawartości tlenu proces usuwania siarki z metalu nie zachodzi. W przeprowadzonych symulacjach

dalsze zwiększanie zawartości tlenu w metalu powoduje niewielki wzrost zawartości siarki. Uzyskane wyniki świadczą o konieczności dobrego odtlenienia kąpieli metalowej, co pozwala na osiągnięcie warunków sprzyjających procesowi odsiarczania.

9.6. Podsumowanie

Na podstawie wyników uzyskanych podczas weryfikacji modelu hybrydowego, przystosowanego do symulacji procesu rafinacji stali w piecu kadziowym, można stwierdzić, że dokładność wyznaczenia końcowej zawartości kluczowych dla danego gatunku stali składników jest zadawalająca. Wyniki symulacji uzyskane w ramach wirtualnych eksperymentów pozwalają sformułować następujące wnioski dotyczące procesu odsiarczania kąpieli metalowej:

- końcową zawartość siarki można obniżyć w trakcie procesu rafinacji w piecu kadziowym do pożdanego poziomu, zwiększając zasadowość żużla za pomocą dodatku tlenku wapnia;
- zwiększenie masy żużla nie zmienia współczynnika podziału siarki pomiędzy żużel i metal, ale zapewnia obniżenie końcowego poziomu siarki w metalu;
- początkowy poziom tlenu rozpuszczonego w metalu jest czynnikiem decydującym o możliwości przebiegu procesu odsiarczania.

10. Wnioski końcowe

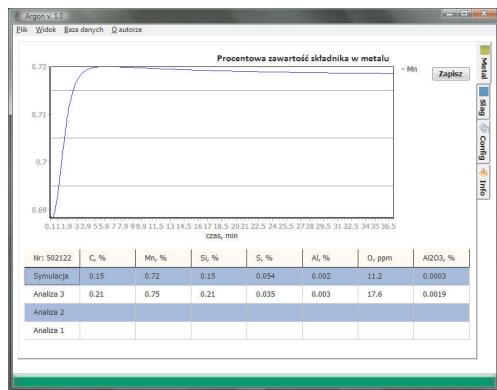
Procesy rafinacji pozapiecowej odgrywają niezwykle ważną rolę w procesie kształtowania jakości stali. W pracy przedstawiono koncepcję modelu matematycznego o strukturze hybrydowej, pozwalającego na przeprowadzenie numerycznej symulacji procesów rafinacji stali argonem wprowadzanym do kadzi za pomocą lancy oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym. W strukturze modelu połączono model mieszania metalu w objętości kadzi z modelem termodynamicznym, obliczającym lokalną równowagę pomiędzy warstwą metalu bezpośrednio kontaktującą się z fazą żużlową. Rozpatrywane metody poprawy jakości stali różnią się sposobem wprowadzania gazu wywołującego mieszanie kapieli metalowej w kadzi. Celem pracy było opracowanie uniwersalnego narzędzia uwzględniającego główne zjawiska decydujące o przebiegu procesu rafinacji, za którego pomocą możliwa byłaby symulacja obu rozpatrywanych metod rafinacji stali. Na bazie opracowanego modelu hybrydowego stworzono aplikację ARGON umożliwiającą wykonanie symulacji rozpatrywanych procesów rafinacji stali. Dokładność prognozy modelu w zakresie składu chemicznego kapieli metalowej jest zadawalająca, co pośrednio świadczy o poprawności sformułowanego w pracy modelu hybrydowego. Uniwersalność stworzonej aplikacji umożliwia jej zastosowanie do symulacji rozważanych procesów rafinacji w różnych zakładach, czego dowiodła uwzględniona w pracy weryfikacja. Analiza wyników przeprowadzonych symulacji oraz obliczenia wykonywane za pomocą programu Argon pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- opracowany model hybrydowy poprawnie opisuje układ rzeczywisty w zakresie rafinacji stali argonem oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym;
- czas potrzebny na realizację obliczeń jest krótszy niż średni czas procesów rafinacji stali, co umożliwia przeprowadzenie symulacji on-line;
- dokładność modelu w zakresie prognozy składu chemicznego metalu jest zgodna z analizami chemicznymi, uzyskanymi w procesach rzeczywistych;
- dokładność prognozy składu chemicznego żużla w zakresie jego podstawowych składników jest wystarczająca dla zastosowań w przemyśle;
- opracowany program może posłużyć jako narzędzie programistyczne, pozwalające na planowanie technologii rafinacji stali, o czym świadczą zamieszczone w pracy wyniki wirtualnych eksperymentów.

Załącznik 1

Główne okno aplikacji Argon. Zakładka Metal/Slag

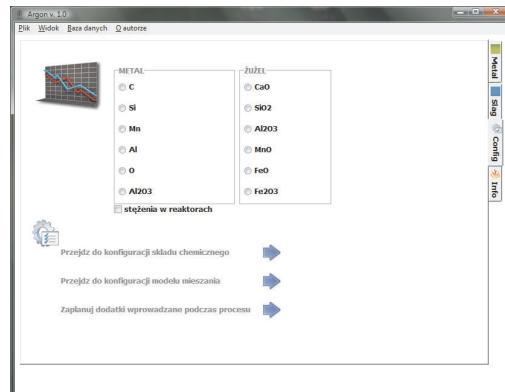
Struktura widoku okna głównego po przełączeniu na zakładkę **Metal** (rys. Z1) złożona jest z wykresu przedstawiającego przebieg zmian wybranego przez użytkownika składnika oraz tabeli zawierającej obliczany w kolejnych minutach symulacji skład chemiczny. W tabeli znajduje się również końcowy skład chemiczny zarejestrowany dla wytopu, którego dotyczy symulacja. Widok okna po przełączeniu na zakładkę **Slag** jest identyczny z przedstawionym powyżej opisem, dotyczy jednak fazy żużla. Zielony pasek na dole okna pokazuje postęp symulacji.



Rys. Z1. Widok zakładki **Metal** w głównym oknie aplikacji Argon

Główne okno aplikacji Argon. Zakładka Config

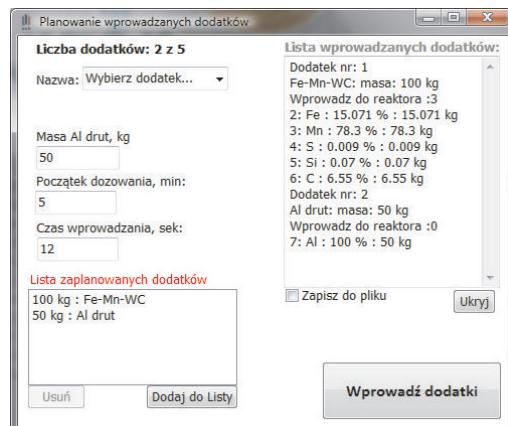
W oknie głównym programu, po wybraniu zakładki **Config** (rys. Z2), użytkownik może określić, który ze składników ma być wyświetlany na wykresie widocznym w zakładce **Metal** lub **Slag**. Na wykresach prezentowany jest uśredniony skład chemiczny z trzech reaktorów elementarnych. Po zaznaczeniu opcji stężenia w reaktorach na wykresie nanoszone będą dane dla wybranego składnika kąpieli metalowej, odczytane z poszczególnych reaktorów. W zakładce **Config** umieszczono również przyciski, których działanie odpowiada opisowi *Menu/Widok*, przedstawionym w rozdziale 7.



Rys. Z2. Widok zakładki **Config** w głównym oknie aplikacji Argon

Okno wprowadzania dodatków

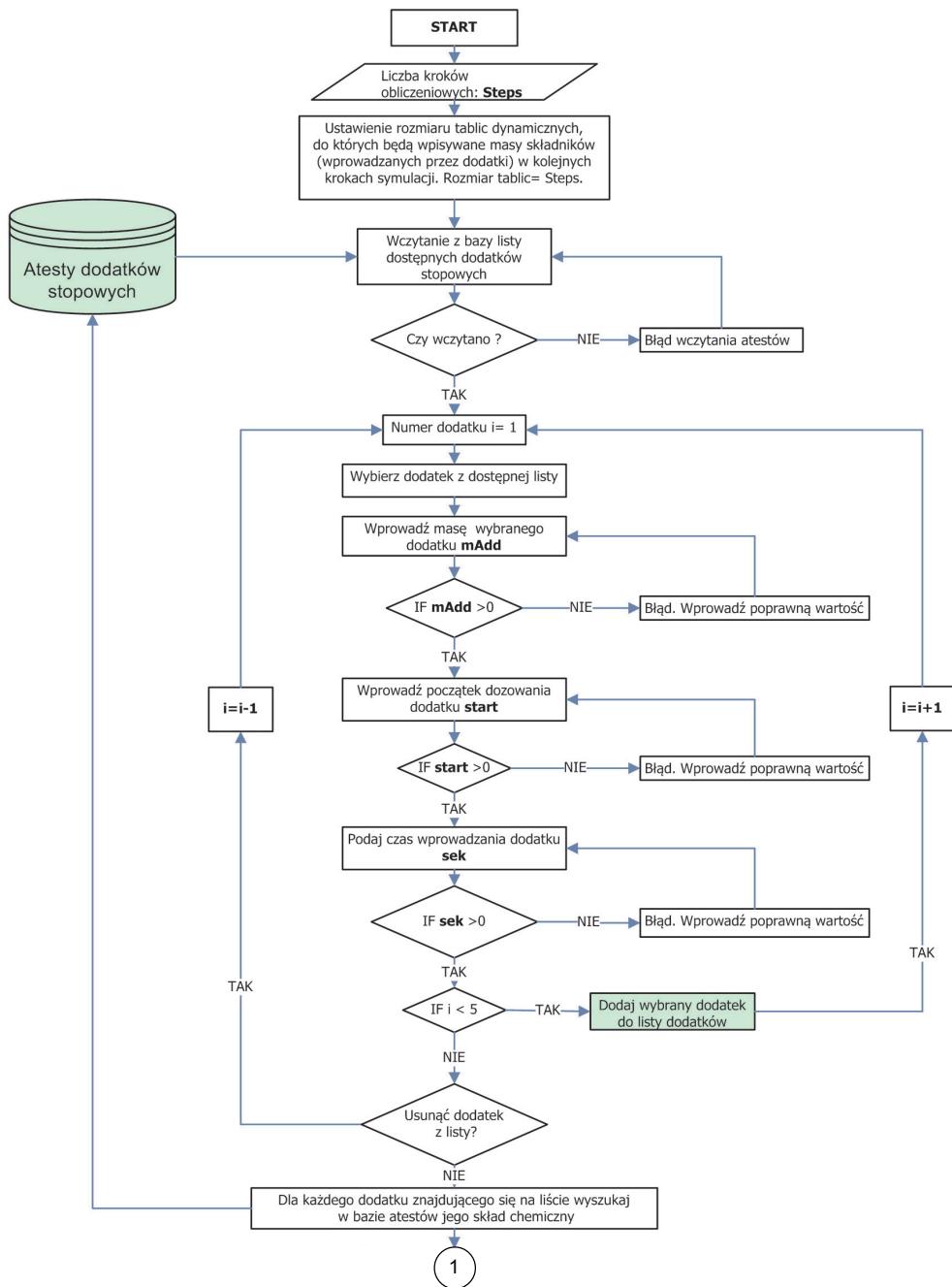
Interfejs umożliwiający zaplanowanie dodatków wprowadzanych podczas symulacji wywoływany jest automatycznie, po zdefiniowaniu podstawowych parametrów modelu hybrydowego. Okno programu, służące do planowania dodatków wprowadzanych podczas symulacji, przedstawiono na rysunku Z3.



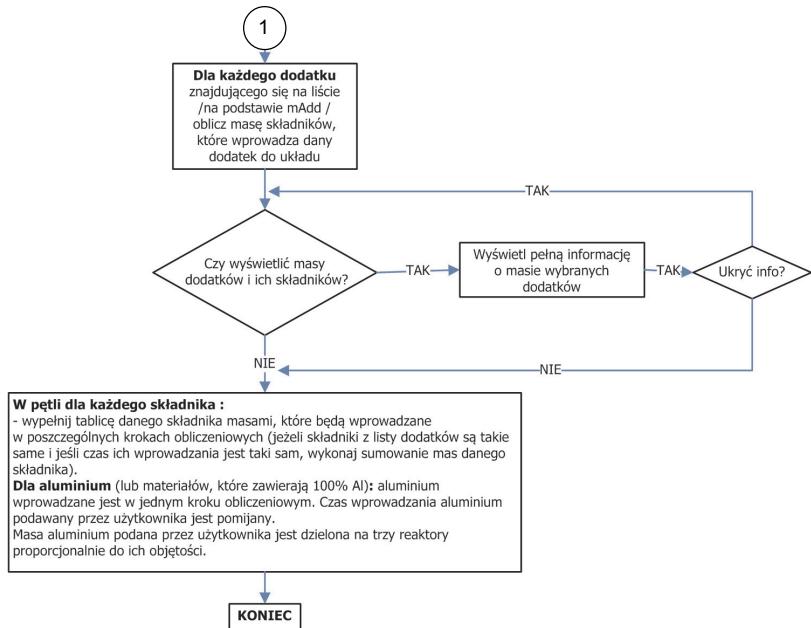
Rys. Z3. Okno programu służące do planowania dodatków wprowadzanych podczas symulacji

Użytkownik za pomocą rozwijalnej listy wybiera dodatek, który będzie wprowadzany do układu, podając jego masę, początek dozowania (liczony w minutach od momentu rozpoczęcia symulacji) oraz czas dozowania dodatku. Wprowadzone przez użytkownika dane przechowywane są w pamięci komputera w postaci tabelic, które przed rozpoczęciem kolejnego kroku obliczeniowego sprawdzane są pod kątem niezerowej wartości masy składników wprowadzanych przez dany dodatek. Jeżeli masa dodatku w kolejnym kroku obliczeniowym jest większa od zera, program wprowadza

masę danego dodatku w kolejnych iteracjach symulacji, proporcjonalną do czasu dozowania dodatku. Algorytm wprowadzania dodatków zamieszczono na rysunku Z4.



Rys. Z4. Algorytm wprowadzania dodatków



Rys. Z4. cd.

Załącznik 2

Przykład 1

Dane:

- $m_{KM} = 141,4 \text{ Mg}$; masa metalu w kadzi,
 $m_{AL} = 254 \text{ kg}$; masa aluminium dodana podczas spustu,
 $X_{Al_2O_3} = 33,19\%$; zawartość tlenku glinu w żużlu kadziowym (przed rafinacją),
 $Y_{Al} = 0,064\%$; zawartość aluminium całkowitego w metalu (przed rafinacją),
 $m_{dod} = 80 \text{ kg}$; masa materiałów dodawanych do kadzi podczas spustu wnoszących tlenek glinu.

Masy atomowe:

- $M_o = 15,99$; masa atomowa tlenu,
 $M_{Al} = 26,98$; masa atomowa glinu.

Szukane:

$$m_{ž} = ?; \text{ masa żużla.}$$

Podeczas spustu z pieca do układu wprowadzono 254 kg aluminium, które reagując z tlenem, w większości przeszło do fazy żużlowej. Część jednak pozostała w kąpieli metalowej. Pozostałą w metalu masę glinu można obliczyć na podstawie analizy metalu, wykonanej przed rozpoczęciem rafinacji. Z analizy wynika, że w metalu znajduje się $Y_{Al} = 0,064\%$ aluminium całkowitego (czyli glinu rozpuszczonego w metalu oraz glinu związanego w postaci wtrąceń tlenku glinu). Zakładając, że analiza chemiczna glinu całkowitego określa masę aluminium, które nie przeszło do żużla kadziowego, oraz znając masę metalu w kadzi, możemy obliczyć masę glinu całkowitego znajdującą się w ciekłym metalu. Wynosi ona:

$$m_{(Al)} = m_{KM} \cdot Y_{Al} = 141400 \cdot 0,064\% = 90,5 \text{ kg}$$

Różnica pomiędzy masą aluminium wprowadzonego podczas spustu (254 kg) a masą aluminium całkowitego, pozostałą w metalu (90,5 kg), daje masę aluminium, które w wyniku reakcji z tlenem w postaci tlenku glinu przeszło do żużla kadziowego.

Różnica ta wynosi:

$$\Delta_{\text{Al}} = 254 \text{ kg} - 90,5 \text{ kg} = 163,504 \text{ kg}$$

Otrzymano zatem masę aluminium, które zostało związane z tlenem w postaci tlenku glinu w wyniku reakcji:



Następnie na podstawie masy aluminium, które zostało utlenione zgodnie z reakcją 1, należy obliczyć masę tlenku glinu:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot M_{\text{Al}}} = \frac{163,504 \cdot 101,93}{2 \cdot 26,98} = 308,85 \text{ kg}$$

gdzie:

Δ_{Al} – masa glinu, która została utleniona do tlenku glinu; 163,504 kg,

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – masa atomowa tlenku glinu; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot M_{\text{Al}} + 3 \cdot M_{\text{O}} = 101,93$.

Do obliczonej masy tlenku glinu należy jeszcze dodać masę tlenku glinu wnoszoną do układu przez inne dodatki wprowadzane podczas spustu, na przykład zasypkę SW2, zawierającą 32,6% tlenku glinu.

Jeżeli podczas spustu wprowadzono $m_{\text{dod}} = 80 \text{ kg}$ zasypki SW2, wprowadza ona do układu 26,08 kg tlenku glinu.

Sumując masę tlenku glinu, otrzymujemy całkowitą masę znajdująca się w żużlu kadziowym. Wynosi ona **334,93 kg**.

W żużlu kadziowym, po spuscie z pieca, zanalizowano zawartość tlenku glinu, która wynosiła $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 33,19\%$.

Zakładając, że obliczona masa tlenku glinu równa **334,93 kg**, stanowi dokładnie 33,19% całkowitej masy żużla, można obliczyć całkowitą masę żużla znajdująca się w kadzi przed rafinacją. Wynosi ona **mż = 1009,15 kg**.

Załącznik 3

Tabela Z1
Początkowy skład chemiczny metalu i dodatki wprowadzane w czasie procesu argonowania

Numer	T_1 [°C]	Masa [Mg]	Skład chemiczny						Aluminium			Żelazomangan			Ziom			Elektroda			
			C	Mn	Si	P	S	A _{cal.}	A _{net.}	Al ₂ O ₃	O	m _d	t _d	t _w	m _d	t _d	t _w	m _d	t _d	t _w	
1	1629	147	0,07	0,68	0,02	0,01	0,006	0,041	0,0322	0,0167	5,3	55	9,3	33	111	2,9	24	—	—	—	—
2	1629	147	0,07	0,69	0,03	0,009	0,005	0,046	0,0361	0,0187	4,3	—	—	—	113	3,4	22	—	—	—	—
3	1625	145,1	0,07	0,76	0,02	0,014	0,013	0,042	0,033	0,0171	5,2	47	7,7	50	41	6,9	14	—	—	15	6,9
4	1617	144,3	0,07	0,78	0,03	0,009	0,009	0,048	0,0377	0,0195	4,3	22	7,9	24	—	—	—	—	—	—	—
5	1633	141,4	0,06	0,77	0,02	0,009	0,014	0,064	0,057	0,0132	4,9	9	10,5	11	32	7,8	19	204	9,9	20	—
6	1640	141,4	0,06	0,72	0,02	0,010	0,010	0,037	0,029	0,0151	8,5	63	6,5	34	247	5,1	56	326	8,7	25	—
7	1627	144,5	0,07	0,78	0,02	0,010	0,009	0,048	0,0377	0,0195	4,5	60	7,9	32	35	12,8	17	—	—	15	8,4
8	1648	147	0,04	0,22	0,02	0,007	0,004	0,046	0,0361	0,0187	6,8	109	7,4	90	51	5,1	22	386	15,7	69	—
9	1641	147	0,04	0,23	0,02	0,007	0,005	0,059	0,0463	0,0240	5,8	38	8,6	37	—	—	—	192	11,2	28	—
10	1634	144,6	0,04	0,25	0,02	0,006	0,004	0,053	0,0416	0,0216	5,9	31	3,3	18	—	—	—	202	10,4	33	—
11	1610	147	0,05	0,22	0,02	0,009	0,006	0,045	0,0353	0,0183	4,2	52	1,2	31	—	—	—	300	5,7	19	—
12	1636	146	0,03	0,23	0,02	0,008	0,008	0,041	0,0322	0,0167	6,1	32	8	17	36	6,1	17	284	11	33	—
13	1645	133,6	0,05	0,31	0,02	0,008	0,010	0,030	0,0235	0,0122	10,6	97	8,5	72	53	8,3	37	—	—	—	—
14	1637	136,9	0,04	0,26	0,02	0,007	0,007	0,013	0,0102	0,0053	32,9	85	5	88	—	—	—	—	15	5,1	5
15	1638	142,8	0,04	0,27	0,02	0,007	0,005	0,044	0,0345	0,0179	7,1	55	5,9	55	102	5,1	53	—	—	—	—
16	1628	146,6	0,03	0,25	0,02	0,008	0,008	0,027	0,020	0,0132	7,1	52	5,8	27	—	—	—	—	—	—	—
17	1621	143,5	0,02	0,24	0,02	0,009	0,007	0,018	0,013	0,0094	7,7	98	8,8	50	—	—	—	—	—	—	—

Objasnenia: T_1 – temperatura początkowa procesu, m_d – masa dodatku, t_d – minuta procesu, w której rozpoczęto wprowadzanie dodatku, t_w – czas wprowadzania dodatku

Tabela Z2

Końcowy skład chemiczny metalu i parametry procesu argonowania

Numer wyróbu	T ₂ [°C]	ΔT	Skład chemiczny						Parametry argonowania											
			C	Mn	Si	P	S	AI _{cal.}	AI _{met.}	Al ₂ O ₃	O	t _{b1}	Q ₁	V ₁	t _{b2}	Q ₂	V ₂			
			[%]						[ppm]						etap I			etap II		
1	1578	51	0,07	0,76	0,02	0,01	0,009	0,064	0,006	0,008	2,3	2,46	0,23	0,64	7,56	0,34	2,70	10,42	0,31	3,30
2	1583	46	0,07	0,75	0,02	0,01	0,009	0,055	0,051	0,007	2,2	3,11	0,52	1,66	4,26	0,35	1,54	7,37	0,42	3,20
3	1590	35	0,07	0,75	0,02	0,014	0,013	0,046	0,043	0,006	3,0	4,27	0,26	1,13	6,06	0,27	1,63	10,33	0,26	2,76
4	1578	39	0,07	0,8	0,03	0,010	0,010	0,060	0,060	0,008	2,0	6,40	0,22	1,43	4,34	0,20	0,93	11,14	0,21	2,36
5	1588	45	0,07	0,75	0,02	0,010	0,015	0,057	0,053	0,008	2,6	3,55	0,22	0,85	8,24	0,22	1,82	12,19	0,22	2,66
6	1583	57	0,07	0,82	0,02	0,013	0,011	0,050	0,047	0,007	2,9	5,03	0,21	1,05	5,21	0,23	1,20	10,24	0,22	2,27
7	1575	52	0,07	0,81	0,02	0,011	0,008	0,077	0,072	0,010	2,2	5,06	0,23	1,17	9,44	0,28	2,70	14,50	0,26	3,88
8	1596	52	0,04	0,23	0,02	0,008	0,006	0,085	0,079	0,011	3,2	4,43	0,32	1,49	14,44	0,22	3,23	19,27	0,24	4,72
9	1591	50	0,05	0,23	0,02	0,008	0,008	0,056	0,052	0,007	3,2	4,36	0,30	1,40	8,24	0,29	2,47	13,00	0,30	3,87
10	1582	52	0,04	0,25	0,02	0,006	0,007	0,051	0,047	0,007	3,1	3,17	0,29	0,95	8,52	0,31	2,70	12,09	0,30	3,65
11	1586	24	0,04	0,24	0,02	0,009	0,009	0,059	0,055	0,008	2,2	2,43	0,34	0,93	5,28	0,10	0,55	8,11	0,18	1,48
12	1603	33	0,04	0,24	0,02	0,009	0,008	0,054	0,050	0,007	3,4	5,21	0,21	1,13	7,46	0,20	1,58	13,07	0,21	2,71
13	1608	37	0,04	0,29	0,02	0,010	0,010	0,072	0,067	0,009	5,5	4,39	0,43	2	7,30	0,26	1,97	12,09	0,33	3,97
14	1587	50	0,04	0,29	0,02	0,008	0,008	0,042	0,039	0,006	3,4	5,05	0,22	1,12	5,00	0,31	1,57	10,05	0,27	2,68
15	1589	49	0,05	0,30	0,02	0,008	0,007	0,056	0,052	0,007	4,3	4,47	0,22	1,07	3,26	0,31	1,06	8,13	0,26	2,13
16	1582	46	0,03	0,24	0,02	0,009	0,008	0,055	0,052	0,006	2,7	5,12	0,21	1,07	4,39	0,20	0,94	9,51	0,20	2,01
17	1584	37	0,02	0,22	0,02	0,009	0,008	0,048	0,044	0,008	2,5	7,33	0,20	1,53	3,15	0,20	0,66	10,48	0,20	2,19

Objaśnienia: T₂ – temperatura końcowa procesu; t_{b1}, t_{b2} – czasy argonowania, [min, s]; Q₁, Q₂ – średnie natężenie strumienia argonu, [m³/min]; V₁, V₂ – objętość wprowadzonego gazu, [m³]

Tabela Z3

Skład chemiczny fazy żużlowej zarejestrowany przed procesem argonowania i po jego zakończeniu

Numer wytwarzania	Masa [Mg]	Skład chemiczny przed rafinacją [%]						Skład chemiczny po zakończeniu rafinacji [%]												
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	S	FeO	Fe ₂ O ₃	B	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	S	FeO	Fe ₂ O ₃	B	
S235 G	1	1,2	4,35	40,73	7,94	29,23	10,74	0,03	2,92	1,03	3,67	4,31	38,75	9,57	33,51	8,12	0,04	1,46	1,31	3,50
	2	1,69	5,35	28,75	10,38	29,04	11,68	0,05	7,83	3,50	2,78	4,86	26,31	8,67	47,21	6,80	0,09	2,48	0,59	5,45
	3	2,77	4,06	18,91	9,25	49,75	4,59	0,13	7,17	2,55	5,37	4,38	17,10	11,06	49,44	7,69	0,15	4,58	1,97	4,47
	4	1,24	3,67	40,78	7,44	35,60	6,75	0,06	2,00	0,71	4,78	3,71	37,95	6,43	41,40	5,31	0,07	1,53	0,66	6,44
	5	1,01	5,28	33,19	10,56	28,47	12,13	0,05	5,23	1,86	2,69	4,86	28,23	9,30	41,19	9,57	0,08	2,61	1,12	4,42
	6	2,26	4,26	17,84	12,36	43,17	7,17	0,07	8,27	2,93	3,48	4,71	18,95	12,34	42,79	9,78	0,07	5,38	2,31	3,46
UG	7	1,23	4,39	29,03	9,21	43,48	5,86	0,07	3,44	1,22	4,71	4,46	30,57	7,99	47,45	4,50	0,10	1,41	0,61	5,94
	8	1,81	4,54	27,60	9,43	38,90	6,32	0,06	7,13	2,51	4,35	5,59	27,02	7,73	38,52	7,46	0,03	7,64	2,67	4,98
	9	1,68	4,54	27,60	9,43	38,90	6,32	0,06	7,13	2,51	4,35	4,72	28,50	9,27	42,58	6,08	0,06	3,94	1,62	4,79
	10	2,64	4,49	17,77	9,88	44,74	3,77	0,06	11,81	3,67	4,52	4,58	19,47	9,48	47,49	4,67	0,05	8,20	2,39	5,01
	11	26,21	3,49	1,57	13,14	45,02	2,89	0,07	16,94	12,57	3,42	4,36	32,50	6,41	46,80	3,28	0,07	2,19	1,41	7,30
DDII-S	12	2,11	4,93	18,43	11,78	44,32	4,47	0,06	8,96	3,18	3,75	5,44	22,01	10,52	49,07	4,37	0,06	3,67	1,58	4,66
	13	2,38	4,29	19,15	10,54	40,54	4,13	0,06	12,85	4,56	3,83	4,90	25,73	11,01	39,64	7,67	0,04	5,40	2,32	3,59
	14	1,22	4,54	44,92	5,99	34,09	3,87	0,04	2,64	0,94	5,70	4,98	48,30	6,25	32,56	2,95	0,04	1,43	0,61	5,22
	15	2,31	4,36	20,33	12,71	41,98	3,57	0,05	9,75	3,46	3,30	5,48	22,30	12,88	41,97	5,99	0,04	5,50	2,37	3,25
	16	1,53	5,67	35,79	5,06	38,21	5,09	0,05	5,08	1,86	7,54	5,88	37,94	7,69	35,53	4,95	0,03	3,53	1,43	4,63
G6JA-B	17	2,71	3,93	20,79	8,90	42,39	4,67	0,04	11,84	3,62	4,75	3,86	21,44	9,38	42,72	5,49	0,03	9,73	3,59	4,55

Objaśnienia: B – zasadowość żużla, [-]

Załącznik 4

Początkowy skład chemiczny metalu i sumaryczna masa dodatków wprowadzanych w czasie procesu rafinacji w piecu kadziowym

Tabela Z4

Numer wyróbu	T ₁	Masa [kg]	Skład chemiczny metalu przed rafinacją [%]							Masa dodatków m _d [kg]							
			C	Mn	Si	P	S	Al _{cał.}	Al _{met.}	Al ₂ O ₃	O	FeSi	FeMnSi	CaSi	Karburyt	Al	
1	1556	139	0,15	0,69	0,18	0,025	0,064	0,003	0,002	0,0019	34,0	80	30	22,2	30	50	
2	1574	136,6	0,14	0,66	0,13	0,020	0,066	0,003	0,002	0,0019	41,9	140	50	22,1	-	20	
3	1577	138,9	0,15	0,66	0,14	0,018	0,073	0,003	0,002	0,0019	44,0	150	-	22,1	30	35	
4	1587	134,1	0,13	0,52	0,09	0,017	0,080	0,002	0,002	-	62,3	160	-	-	-	30	110
5	1594	138,9	0,12	0,54	0,12	0,017	0,073	0,004	0,002	0,0038	53,3	80	30	-	40	65	
6	1561	136,6	0,13	0,54	0,14	0,020	0,076	0,004	0,003	0,0019	37,5	-	80	22,1	30	60	
7	1567	141,6	0,15	0,69	0,22	0,022	0,045	0,005	0,003	0,0038	27,4	-	-	22,1	35	-	
8	1523	140,4	0,05	0,38	0,12	0,016	0,049	0,003	0,002	0,0019	11,2	-	73	22,1	-	20	
9	1611	130,1	0,03	0,34	0,08	0,017	0,059	0,003	0,002	0,0019	77,5	132	-	22,1	-	10	
10	1599	141,4	0,04	0,36	0,09	0,018	0,053	0,004	0,003	0,0019	59,7	101	20	19,8	50	40	
11	1594	140,3	0,04	0,36	0,11	0,016	0,052	0,005	0,003	0,0038	60,6	123	41	18	10	12	
12	1585	137,3	0,04	0,35	0,11	0,019	0,056	0,003	0,002	0,0019	55,1	22,9	88,3	18	10	30	
13	1540	138,2	0,04	0,31	0,09	0,010	0,051	0,003	0,002	0,0019	42,6	75	133	18	-	30	
14	1567	141,8	0,04	0,36	0,10	0,017	0,055	0,002	0,001	0,0019	55,3	-	160*	7	-	30	

Objaśnienia: T₁ – temperatura początkowa procesu, m_d – sumaryczna masa dodatku wprowadzona w czasie procesu, * 501 kg FeMnHCl

Tabela 75
Skład chemiczny metalu po zakończeniu procesu rafinacji w piecu kadziowym

Numer wyróbu	T_2 [°C]	ΔT	Skład chemiczny metalu po zakończeniu rafinacji [%]						Czas procesu t [min]	Natężenie gazu Q [L/min]	
			C	Mn	Si	P	S	Al _{kal.}	Al _{met.}	Al ₂ O ₃	O
1	1593	37	0,21	0,75	0,21	0,025	0,035	0,004	0,003	0,0019	17,6
2	1597	23	0,20	0,76	0,21	0,020	0,030	0,005	0,004	0,0019	37,0
3	1585	8	0,18	0,75	0,19	0,018	0,034	0,005	0,004	0,0019	16,5
4	1601	14	0,17	0,64	0,14	0,019	0,026	0,005	0,004	0,0019	39,8
5	1602	8	0,17	0,65	0,16	0,018	0,031	0,005	0,004	0,0019	40,0
6	1605	44	0,18	0,66	0,16	0,021	0,043	0,005	0,004	0,0019	299
7	1592	25	0,20	0,75	0,22	0,022	0,015	0,005	0,004	0,0019	37,0
8	1590	67	0,06	0,41	0,12	0,016	0,030	0,003	0,002	0,0019	271
9	1595	-16	0,06	0,41	0,12	0,017	0,018	0,004	0,003	0,0019	333
10	1596	-3	0,06	0,4	0,11	0,018	0,014	0,005	0,004	0,0019	584
11	1600	6,4	0,06	0,41	0,13	0,016	0,014	0,005	0,004	0,0019	613
12	1599	14	0,06	0,41	0,12	0,019	0,018	0,004	0,003	0,0019	295
13	1597	56,5	0,06	0,41	0,12	0,010	0,018	0,004	0,003	0,0019	419
14	1594	27	0,09	0,78	0,11	0,018	0,025	0,004	0,003	0,0019	411

Objaśnienia: T_2 – temperatura końcowa procesu, t – czas procesu, Q – średnie natężenie strumienia argonu, [L/min]

Tabela Z6

Skład chemiczny zusiła zarejestrowany przed rozpoczęciem procesu rafinacji i po jego zakończeniu
w piecu kadziowym oraz dodatki wprowadzane w czasie procesu

Wytopu Numer	Masa [Mg]	Skład chemiczny zusiła przed rafinacją [%]						Masa dodatków m_d [kg]				Skład chemiczny zusiła po rafinacji [%]								
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	S	FeO	Fe ₂ O ₃	CaC ₂	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	S	FeO		
1	1,5	7,50	11,25	23,44	44,50	4,30	0,479	5,00	0,72	40	50	200	—	7,46	13,60	23,56	50,61	0,36	2,11	0,55
2	1,6	6,38	14,26	25,48	44,13	5,05	0,32	1,62	—	30	30	300	—	6,02	13,52	22,85	49,51	0,83	1,96	0,59
3	1,6	8,24	10,83	25,22	42,25	6,48	0,330	3,70	—	30	40	800	—	6,39	11,68	24,47	53,77	0,40	1,76	0,77
4	1,3	5,70	12,00	19,75	43,89	7,12	0,40	7,20	0,50	45	—	800	—	7,58	14,33	21,18	49,45	1,44	2,38	0,62
5	1,3	10,01	13,14	21,08	42,05	6,04	0,44	4,00	1,16	30	—	300	—	10,60	16,12	21,73	47,16	0,64	2,13	0,71
6	1,4	8,56	15,30	20,00	44,92	4,54	0,50	4,20	—	10	40	—	—	8,42	17,66	18,86	48,80	0,94	2,00	1,54
7	1,6	7,84	15,64	19,33	52,58	1,56	1,01	1,48	—	30	50	100	—	5,88	12,58	19,30	55,43	1,65	2,51	0,65
8	1,6	3,87	16,79	13,31	62,47	0,57	0,60	1,14	—	30	—	400	40	3,70	15,39	15,41	60,51	0,44	1,51	1,36
9	1,4	5,32	15,61	18,26	50,82	3,39	0,29	3,02	1,01	20	30	300	30	6,23	16,83	18,45	53,74	0,77	1,54	1,00
10	1,7	4,57	15,46	16,65	57,60	1,41	0,09	2,31	—	30	60	200	30	5,03	15,73	16,83	56,74	0,30	1,64	0,67
11	1,2	5,94	17,62	15,78	52,04	1,77	0,787	3,59	—	50	—	500	—	5,52	16,17	16,07	56,72	0,25	2,23	0,55
12	1,6	6,18	19,53	17,92	48,29	2,68	0,46	2,10	0,79	60	40	700	—	6,85	19,30	17,40	51,92	0,34	1,67	0,95
13	1,6	5,88	16,48	17,63	46,40	4,80	0,247	3,72	1,18	50	—	500	—	5,83	14,97	17,44	56,96	0,46	1,54	0,81
14	1,5	7,20	18,36	17,56	50,73	1,67	0,539	1,46	0,10	60	—	600	—	7,42	18,68	17,26	53,11	0,35	1,43	0,60

Objaśnienia: **m_d** – sumaryczna masa dodatku wprowadzona w czasie procesu

Literatura

- [1] Dudała R.: Rośnie popyt na wyroby ArcelorMittal Poland, artykuł z dnia 13.03.2008, Wirtualny Nowy Przemysł, www.wnp.pl.
- [2] Zhang L., Thomas B.: State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, *ISIJ International*, vol. 43, no. 3, 2003, s. 271–291.
- [3] Fandrich R., Lüngen H., Wuppermann C.: Secondary Metallurgy – State of the Art and Research Trends in Germany, *Stahl und Eisen*, vol. 128, no. 2, 2008, s. 45–53.
- [4] Dziarmagowski M., Kargul T., Skalski M.: Rozwój zintegrowanego procesu produkcji blach taśmowych, IV Międzynarodowa Konferencja Ciągłe Odlewanie Stali, 11–13 czerwca, 2008, materiały konferencyjne, s. 15–19.
- [5] Zhou D., Fu J., Kang Y., Wang Z.: Metallurgical quality of CSP thin slabs, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, vol. 11, no. 4, 2004, s. 106–109.
- [6] Falkus J., Drożdż P., Kargul T., Maracha G.: New concept of modeling the metal bath – slag reactions during the argon stirring in the ladle, *International Congress on the Sciene and Technology of Steelmaking*, 6–8 October 2008, Gifu, Japonia.
- [7] Andersson M., Jonsson L., Jönsson P.: A Thermodynamic and Kinetic Model of Reoxidation and Desulphurisation in the Ladle Furnace, *ISIJ International*, vol. 40, no. 11, 2000, s. 1080–1088.
- [8] Zhang L.: State of the art in the control of inclusions in tire cord steels – a review, *Steel Research International*, vol. 77, no. 3, 2006, s. 158–167.
- [9] Thunman M., Eckert S., Hennig O., Björkvall J., Sichen D.: Study on the Formation of Open-Eye and Slag Entrainment in Gas Stirred Ladle, *Steel Research International*, vol. 78, no. 12, 2007, s. 848–856.
- [10] Zhu M., Zheng S., Huang Z., Gu W.: Numerical Simulation of Nonmetallic Inclusions Behaviour in Gas-Stirred Ladles, *Steel Research International*, vol. 76, no. 10, 2005, s. 718–722.
- [11] Söder M., Jönsson P., Jonsson L.: Inclusion Growth and Removal in Gas-Stirred Ladles, *Steel Research International*, vol. 75, no. 2, 2004, s. 128–138.

- [12] Strandh J., Nakajima K., Eriksson R., Jönsson P.: A Mathematical Model to Study Liquid Inclusion Behavior at the Steel–Slag Interface, *ISIJ International*, vol. 45, no. 12, 2005, s. 1838–1847.
- [13] Dziarmagowski M.: Proces redukcji żużla konwertorowego w elektrycznym piecu łukowym, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Rozprawy Monografie, 2007.
- [14] Jönsson P., Jonsson L., Sichen D.: Viscosities of LF Slags and Their Impact on Ladle Refining, *ISIJ International*, vol. 37, no. 5, 1997, s. 484–491.
- [15] Drożdż P., Falkus J.: Badanie rozpuszczalności azotu w ciekłym roztworze żelaza w oparciu o analizę stanów równowagi w układach wielofazowych, *Hutnik – Wiadomości hutnicze*, vol. 73, nr 11, 2006, s. 490–494.
- [16] Bannenberg N., Bergmann B., Gaye H.: Combined decrease of sulfur, nitrogen, hydrogen, and total oxygen in only one secondary steelmaking operation, *Steel Research*, vol. 63, no. 10, 1992, s. 431–437.
- [17] Drożdż P.: Sterowanie procesami pozapiecowej rafinacji stali w oparciu o analizę stanów równowagi w układach wielofazowych, rozprawa doktorska, AGH, Kraków 2005.
- [18] Jowsa J., Garncarek S., Cwudziński A., Woliński P.: Efektywne sposoby optymalizacji funkcjonowania kadzi pośrednich, IV Międzynarodowa Konferencja Ciągłe Odlewanie Stali, 11–13 czerwca, 2008, materiały konferencyjne, s. 69–79.
- [19] Merder T., Bogusławski A., Jowsa J.: The analysis of the conditions of the steel flow in the tundish performed by a numerical metod, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 50, no. 4, 2005, s. 933–953.
- [20] Kargul T.: Matematyczny i numeryczny model mieszania kąpieli metalowej w kadzi pośredniej urządzenia COS, praca dyplomowa, AGH, Kraków 2005.
- [21] Janiszewski K., Pieprzyca J.: Filtracja stali w kadzi pośredniej urządzenia COS – badania modelowe, IV Międzynarodowa Konferencja Ciągłe Odlewanie Stali, 11–13 czerwca, 2008, materiały konferencyjne, s. 55–60.
- [22] Janiszewski K., Kudliński Z.: The Influence of Non-Metallic Inclusions Physical State on Effectiveness of the Steel Filtration Process, *Steel Research*, vol. 77, no. 3, 2006, s. 169–176.
- [23] Drożdż P., Falkus J.: The Modeling of Vacuum Steel Refining in the RH Degas-sing Unit Based on Thermodynamic Analysis of the System, *Archives of Metal-lurgy and Materials*, vol. 55, no. 4, 2007, s. 585–591.
- [24] Falkus J., Drożdż P., Kargul T.: Modelowanie procesu argonowania w kadzi w oparciu o analizę stanu równowagi na granicy metal–żużel i teorię reaktorów elementarnych, IV Międzynarodowa Konferencja Ciągłe Odlewanie Stali, 11–13 czerwca, 2008, materiały konferencyjne, s. 21–27.
- [25] Smirnov A., Eronko S., Kovalenko I., Giessen R.: Optimization Argon-injection Process Parameters for Ladle Treatment Steel, 5th European Oxygen Steelmaking Conference EOSC, 26–28 June 2006, Aachen, Proceedings, s. 272–284.

- [26] Marx K., Rödl S., Lachmund H., Xie Y.: Advanced Strategies for Alloying Processes in Steelmaking Ladles, 5th European Oxygen Steelmaking Conference EOSC, 26–28 June 2006, Aachen, Proceedings, s. 312 –319.
- [27] Jönsson P.G., Jonsson L.: The Use of Fundamental Process Models in Studying Ladle Refining Operations, *ISIJ International*, vol. 41, no. 11, 2001, s. 1289–1302.
- [28] Wei J., Zhu D.: Mathematical modeling of the argon-oxygen decarburization refining process of stainless steel: Part I. Mathematical model of the process, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 33, no. 1, 2002, s. 111–119.
- [29] Wei J., Zhu D.: Mathematical modeling of the argon-oxygen decarburization refining process of stainless steel: part II. Application of the model to industrial practice, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 33, no. 1, 2002, s. 121–127.
- [30] Jonsson L., Jönsson P.: Modeling of Fluid Flow Conditions around the Slag/Metal Interface in a Gas Stirred Ladle, *ISIJ International*, vol. 36, no. 9, 1996, s. 1127–1134.
- [31] Pan Y., Björkman B.: Physical and Mathematical Modelling of Thermal Stratification Phenomena in Steel Ladles, *ISIJ International*, vol. 42, no. 6, 2002, s. 1127–1134.
- [32] Jonsson L., Sichen D., Jönsson P.: A New Approach to Model Sulfur Refining in Gas-stirred Ladle – a Coupled CFD and Thermodynamic Model, *ISIJ International*, vol. 38, no. 3, 1998, s. 260–267.
- [33] Mukhopadhyay A., Grald E.W., Dhanasekharan K., Sarkar S., Sanyal J.: Detailed modeling of gas flow in liquid steel: bubble size distribution and voidage calculation, *Steel Research International*, vol. 76, no. 1, 2005, s. 22–32.
- [34] Warzecha M.: Mieszanie gazem i homogenizacja chemiczna stali w piecu kadziowym, rozprawa doktorska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2005.
- [35] Harloff A., Pütz O., Rödl S., Striedinger R., Sucker D.: Improvement of Melt Mixing and Cleanliness in Ladle, Tundish and Mould by Application of Advanced Simulation Techniques, *Steel Research International*, vol. 76, no. 1, 2005, s. 13–21.
- [36] Conejo A., Lara F., Macias-Hernandez M., Morales R.: Kinetic Model of Steel Refining in Ladle Furnace, *Steel Research International*, vol. 78, no. 2, 2007, s. 141–150.
- [37] Odenthal H., Pfeifer H.: Simulation of transport phenomena in metallurgy, *Steel Research International*, vol. 76, no. 1, 2005, s. 3–4.
- [38] Levenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, New York – London – Sydney – Toronto, John Wiley & Son Inc. 1972.
- [39] Krishnakumarnarb K., Ballal N.: Water Model Experiments on Mixing Phenomena in a VOD Ladle, *ISIJ International*, vol. 39, no. 5, 1999, s. 419–425.

- [40] Kargul T., Falkus J.: A hybrid model of steel refining in the ladle furnace, *Steel Research International*, vol. 81, no. 11, 2010, s. 953–958.
- [41] Bale C., Bélisle E., Chartrand P., Dechterov S., Eriksson G., Hack K., Jung I., Kang Y., Melançon J., Pelton A., Robelin C., Petersen S.: FactSage thermochemical software and databases recent developments, *Calphad*, vol. 33, no. 2, 2009, s. 295–311.
- [42] <http://www.gtt-technologies.de>, strona internetowa firmy GTT Technologies – dystrybutora pakietu FactSage, SimuSage, odsłona z dnia 10 stycznia 2009.
- [43] Jung I., Dechterov S., Pelton A.: Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering, *ISIJ International*, vol. 44, no. 3, 2004, s. 527–536.
- [44] Heikkinen E., Fabritius T., Kokkonen T., Härkki J.: An Experimental and Computational Study on the Melting Behaviour of AOD and Chromium Converter Slags, *Steel Research International*, vol. 75, no. 12, 2004, s. 800–806.
- [45] Lekakh S., Robertson C., Rawlins H., Richards L., Peaslee D.: Investigation of Two-Stage Aqueous Reactor Design for Carbon Dioxide Sequestration Using Steelmaking Slag, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 39, no. 3, 2008, s. 484–492.
- [46] Ekengård J., Andersson M., Jönsson P.: Theoretical Study of Equilibrium Reactions between Metal Droplets and Slag, *Steel Research International*, vol. 78, no. 2, 2007, s. 109–116.
- [47] Falkus J., Pietrzkiewicz P., Kargul T.: Filtering of the Industrial Data for Artificial Neural Network, 5th European Oxygen Steelmaking Conference EOSC, 26–28 June 2006, Aachen, Proceedings, s. 467–474.
- [48] Wieczorek T., Światała P.: Wykorzystanie sieci neuronowych do predykcji węgla, krzemu i manganu w procesie rafinacji stali w piecokadzi, NEUROMET 2009, 23 kwietnia 2009, AGH, Kraków.
- [49] Ghosh A.: Secondary steelmaking. Principles and Applications, India Institute of Technology, CRC Press LLC, Kanpur 2001.
- [50] Zheng S., Zhu M.: Physical Modelling of Inclusion Behaviour in Secondary Refining with Argon Blowing, *Steel Research*, vol. 79, no. 9, 2008, s. 685–690.
- [51] Chen M., Wang N., Yao Y., Geng J., Xiong K.: Optimal Mixing Effect of LF Bottom-Blown Stirring by Two Nozzles, *Steel Research*, vol. 78, no. 6, 2007, s. 468–472.
- [52] Mazumdar D., Guthrie R.: The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems, *ISIJ International*, vol. 35, no. 1, 1995, s. 1–20.
- [53] Mazumdar D., Guthrie, R.: Mixing models for gas stirred metallurgical reactors, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 17, no. 4, 1986, s. 725–733.
- [54] Stapurewicz T., Themelis N.: Mixing and mass transfer phenomena in bottom-injected gas-liquid reactors, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 26, no. 2, 1987, s. 123–128.

- [55] Neifer M., Rodi S., Sucker D.: Investigations on the fluiddynamic and thermal process control in ladles, *Steel Research International*, vol. 64, no. 1, 1993, s. 54–62.
- [56] Launder B., Spalding D.: The Numerical Computation of Turbulent Flows. *Computer Methods in applied engineering*, no. 3, 1974, s. 269–289.
- [57] Falkus J.: Fizyczne i matematyczne modelowanie procesów mieszania kąpieli metalowej w reaktorach metalurgicznych, *Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Rozprawy Monografie*, z. 71, 1998.
- [58] Atkins P.: *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [59] Modigell M., Monheim P., Hack K.: Development of a Modelling Technique for Non-Equilibrium Metallurgical Processes, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 28, 1999, s. 285–290.
- [60] Modigell M., Monheim P., Petersen S., Pickartz U.: A New Tool for Process Modelling of Metallurgical Processes, *Computers and Chemical Engineering*, no. 25, 2001, s. 723.
- [61] Modigell M., Monheim P., Petersen S., Pickartz U.: Process Modelling of Metallurgical Processes – Software Tool and Modelling Concept, *ESCAPE-10 (European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10)*, 2000, s. 571.
- [62] Petersen S., Hack K., Monheim P., Pickartz U.: SimuSage the Component Library for Rapid Process Modeling and its Applications, *International Journal of Materials Research*, no. 10, 2007, s. 946–953.
- [63] SimuSage VI, The Component Library for Rapid Process Modeling (dokumentacja pakietu SimuSage), 2005, GTT-Technologies.
- [64] Pelton A.: Thermodynamic database development – modeling and phase diagram calculations in oxide systems, *Rare Metals*, vol. 25, no. 5, 2006, s. 473–480.
- [65] Pelton A., Blander M.: Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by modified quasichemical approach – Application to silicate slags, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 17, no. 4, 1986, s. 805–815.
- [66] Pelton A., Chartrand P.: The modified quasi-chemical model II – multicomponent solutions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, no. 6, 2001, s. 1355–1360.
- [67] Chartrand P., Pelton A.: The modified quasi-chemical model III – two sublattices, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, no. 6, 2001, s. 1397–1407.
- [68] Chartrand P., Pelton A., Eriksson G.: The modified quasi-chemical model IV – two sublattices quadruplet approximation, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, no. 6, 2001, s. 1409–1416.
- [69] Eriksson G., Hack K.: ChemSage – a Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 21, no. 6, 1990, s. 1013–1023.
- [70] Bisio G., Rubatto G.: Process improvements in iron and steel industry by analysis of heat and mass transfer, *Energy Conversion Management*, vol. 43, 2002, s. 205–220.

- [71] Fruehan J.F.: The making shaping and treating of steel, 11th Edition Steelmaking and Refining Volume, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh 1998.
- [72] Falkus J., Kargul T., Drożdż P.: A New Method for Determining Chemical Composition of Refining Slag in the Ladle Furnace, MOLTEN 2009, 18–21 January, Santiago, Chile.
- [73] Nzotta M., Sichen D., Seetharaman S.: Sulphide Capacities in Some Multi Component Slag Systems, ISIJ International, vol. 38, no. 11, 1998, s. 1170–1179.
- [74] Hayakawa H., Hasegawa M., Oh-nuki K., Sawai T., Iwase M.: Sulphide Capacities of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags, Steel Research International, vol. 77, no. 1, 2006, s. 14–20.

TOMASZ KARGUL

Hybrydowy model procesów pozapiecowej rafinacji stali

Streszczenie

W monografii przedstawiono koncepcję nowego modelu matematycznego, który wykorzystano do symulacji procesu argonowania stali w kadzi oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym. W wyniku połączenia dwóch modeli opisujących różne zjawiska oddziałujące na przebieg rafinacji opracowano uniwersalny model hybrydowy, uwzględniający zarówno procesy mieszania metalu, jak i termodynamiczny opis reakcji przebiegających w układzie. Połączenie na drodze numerycznej modelu mieszania oraz modelu termodynamicznego pozwoliło na identyfikację głównych czynników decydujących o efektywności rozpatrywanych procesów rafinacji stali.

Model mieszania został zaimplementowany w strukturze modelu hybrydowego na podstawie teorii reaktorów elementarnych, którą dostosowano do warunków rozpatrywanych procesów. Model termodynamiczny, uzupełniający podstawowe równania modelu mieszania, wykorzystano w celu wyznaczenia lokalnej równowagi pomiędzy graniczną warstwą metalu i żużla. Połączenie wymienionych modeli było możliwe dzięki pakietowi SimuSage, który został wykorzystany do stworzenia własnej aplikacji symulacyjnej ARGON. Opracowany program, bazujący na modelu hybrydowym, pozwala na przeprowadzenie symulacji procesu argonowania stali oraz procesu rafinacji w piecu kadziowym w czasie krótszym niż średni czas procesu rzeczywistego.

Ważną cechą stworzonego modelu jest możliwość przeprowadzenia wirtualnych symulacji pozwalających na ocenę wpływu wybranych parametrów technologicznych na przebieg rozpatrywanych procesów rafinacji stali. W monografii przedstawiono między innymi wyniki wirtualnych symulacji, ukazujące wpływ początkowej zawartości tlenku żelaza w żużlu na efektywność końcowego odtleniania kąpieli metalowej glinem dla procesu argonowania stali w kadzi za pomocą lancy. W monografii zmieszczono również wyniki symulacji procesu odsiarczania kąpieli metalowej w piecu kadziowym, pokazujące wpływ dodatku tlenku wapnia na końcową zawartość siarki w kąpieli metalowej, jak również wpływ zawartości tlenu rozpuszczonego w kąpieli metalowej na efektywność usuwania siarki.

W monografii przedstawiono wyniki weryfikacji modelu na podstawie danych zebranych w ramach wytopów badawczych, przeprowadzonych w ArcelorMittal Oddział Kraków oraz CMC Zawiercie. Dokładność prognozy modelu w zakresie składu

chemicznego kapieli metalowej jest zadawalająca, co pośrednio świadczy o poprawności sformułowanego w pracy modelu hybrydowego

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że opracowany program symulacyjny może być cennym narzędziem stosowanym przy wspomaganiu sterowaniem wybranych procesów rafinacji pozapiecowej stali.

TOMASZ KARGUL

Hybrid Model of Steel Refining Processes

Summary

This monograph presents the concept of a new mathematical model which was elaborated to simulate the process of argon blowing through lance and steel refining in ladle furnace. By combining two different models describing main phenomena affecting the steel refining process, a new universal hybrid model was developed which takes into account both the process of mixing of metal in the ladle as well as the thermodynamic description of the reaction occurring in the system. Numerical connection of mixing processes and thermodynamic model allowed the identification of the main factors determining the efficiency of the analyzed steel refining processes.

Mixing model has been implemented in the structure of the hybrid model based on the theory of elementary reactors, which is adapted to conditions of the analyzed processes. Thermodynamic model, supplementing the basic equations of the mixing model, was used to determine the local equilibrium boundary layer between the metal and slag. The combination of these models was made possible by SimuSage software, which was used to create application named ARGON. Developed program ARGON is based on the hybrid model and allows the simulation of the argon blowing process through the top lance and the process of steel refining in ladle furnace in less than the average time of real processes.

An important feature of the hybrid model is the function of virtual simulations which can be used to assess the influence of selected technological parameters on the course of refining steel processes. The paper presents the results of virtual simulations showing the effect of the initial iron oxide content in the slag on the effectiveness of the final deoxidation process of steel by aluminum. It also presents the simulation results of desulfurization of steel in ladle furnace showing the influence of CaO addition on the final sulfur content in steel and the effect of dissolved oxygen content in the metal bath on the efficiency of sulfur removal process.

The results of model verification based on data gathered from the research heats conducted in Krakow Branch of ArcelorMittal and CMC Zawiercie were presented. The accuracy of model predictions of the final chemical composition of the metal bath is satisfactory, which indirectly confirms correctness of the hybrid model formulated in the work. The obtained results allow to conclude that the developed simulation program can be a valuable tool to help control some steel refining processes.

