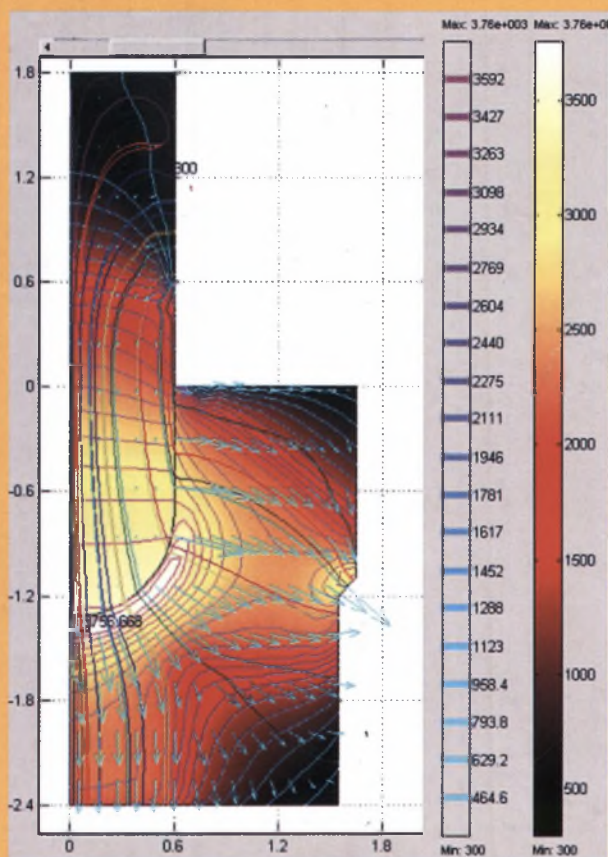


*Bolesław MACHULEC*

# TEORETYCZNE PODSTAWY PROCESU ELEKTROTERMICZNEGO WYTOPU ŻELAZOKRZEMU ORAZ KRZEMU TECHNICZNIE CZYSTEGO



Gliwice 2003

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**  
**ZESZYTY NAUKOWE**



Nr 1589

**Bolesław MACHULEC**

**TEORETYCZNE PODSTAWY  
PROCESU ELEKTROTERMICZNEGO  
WYTOPU ŹELAZOKRZEMU  
ORAZ KRZEMU TECHNICZNIE CZYSTEGO**

GLIWICE

2003

## **OPINIODAWCY**

Dr hab. inż. Leszek BLACHA, Prof. Politechniki Śląskiej

Dr hab. inż. Włodzimierz DERDA, Prof. Politechniki Częstochowskiej

## **KOLEGIUM REDAKCYJNE**

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ

REDAKTOR DZIAŁU — Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta LEŚKO

## **REDAKCJA**

Mgr Roma ŁOŚ

## **REDAKCJA TECHNICZNA**

Alicja NOWACKA

## **ZESZYTY NAUKOWE**

**HUTNICTWO z. 68**

**Nr kol. 1589**

PL ISSN 0324-802X

© Copyright by Bolesław MACHULEC  
Gliwice 2003

# SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ .....	7
1. WSTĘP.....	10
2. ANALIZA RÓWNOWAGI ZŁOŻONYCH UKŁADÓW HETEROGENICZNYCH .....	13
2.1. Skład równowagowy mieszaniny reakcyjnej .....	13
3. WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNE CIEKŁYCH ROZTWORÓW METALICZNYCH I ŻUŻLOWYCH .....	19
4. TEZA, CEL I ZAKRES PRACY .....	22
5. ANALIZA UKŁADÓW RÓWNOWAGI $Si-O-C$ I $Fe-Si-O-C$ .....	23
5.1. Zastosowanie izobarycznych i izotermicznych wykresów równowagi w układzie $Si-O-C$ .....	23
5.2. Zastosowanie teorii dysocjacji termicznej w analizie równowagi układu $Si-O-C$ .....	30
5.3. Zastosowanie metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa w analizie termodynamicznej układu $Si-O-C$ .....	33
5.4. Wpływ żelaza oraz innych domieszek na równowagę układu $Si-O-C$ .....	38
6. STRUKTURA PRZESTRZENI WEWNĘTRZNEJ PIECA REZYSTANCYJNO- ŁUKOWEGO W PROCESIE WYTOPU ŻELAZOKRZEMU, STREFA REAKCYJNA.....	43
6.1. Pola elektryczne i temperaturowe stref reakcyjnych w przestrzeni roboczej pieca rezystancyjno-łukowego .....	57
6.2. Strefy reakcyjne jako elementy zewnętrznego obwodu elektrycznego pieca .....	69

7. BADANIA WŁASNE .....	79
7.1. Model fizykochemiczny strefy reakcyjnej .....	79
7.2. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Si-O-C$ .....	86
7.3. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Fe-Si-O-C$ .....	97
7.4. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ....	102
8. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ .....	112
9. WNIOSKI .....	121
LITERATURA .....	122
DODATEK .....	127
Zastosowanie arkusza kalkulacyjnego do rozwiązywania zagadnień minimalizacji Gibbsa .....	129
STRESZCZENIE .....	133

# CONTENTS

LIST OF MORE SIGNIFICANT SYMBOLS .....	7
1. INTRODUCTION.....	10
2. EQUILIBRIUM ANALYSIS OF THE COMPLEX HETEROGENEOUS SYSTEMS ....	13
2.1. Equilibrium composition of the reaction mixture .....	13
3. THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE LIQUID METALLIC AND SLAG SOLUTIONS .....	19
4. WORKING THESIS, PURPOSE AND DOMAIN OF STUDY .....	22
5. EQUILIBRIUM ANALYSIS OF THE $Si-O-C$ AND $Fe-Si-O-C$ SYSTEMS ...	23
5.1. Application of isobaric and isothermal equilibrium partial pressures diagrams for the $Si-O-C$ system .....	23
5.2. Application of the thermal dissociation theory in equilibrium analysis of the $Si-O-C$ system .....	30
5.3. Application of the Gibbs free energy minimization method in the thermodynamic analysis of the $Si-O-C$ system. ....	33
5.4. Influence of iron and others impurities on equilibrium of the $Si-O-C$ system ....	38
6. STRUCTURE OF THE INTERNAL WORKING SPACE SUBMERGED-ARC FURNACE IN THE FERROSILICON PROCESS, REACTION ZONE .....	43
6.1. Temperature and electric fields in the working space of the submerged-arc furnace .....	57
6.2. Reaction zones as components of the furnace external electric circuit .....	69
7. RESEARCHES .....	79

7.1. Physical-chemistry model of the reaction zone .....	79
7.2. Carbothermic silica reduction process in the $Si-O-C$ system .....	86
7.3. Carbothermic silica reduction process in the $Fe-Si-O-C$ system .....	97
7.4. Carbothermic silica reduction process in the $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ system .....	102
8. ANALYSIS OF THE RESEARCH RESULTS .....	112
9. CONCLUSIONS .....	121
LITERATURE .....	122
APPENDIX .....	127
Application of the spreadsheet for solution of the Gibbs minimization problems .....	129
SUMMARY .....	134

## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- $a_i^r$  - aktywność składnika  $i$  w fazie  $r$ ,  $i = 1, \dots, k^r$ ,  $r = 1, \dots, f$   
 $A^r$  - macierz atomowa o wymiarach  $n \times k^r$ , której elementy  $a_{p,j}^r$  oznaczają liczbę atomów typu  $p$  w składniku  $j$  fazy  $r$ ,  $p = 1, \dots, n$ ,  $j = 1, \dots, k^r$ ,  $r = 1, \dots, f$   
 $B$  - wektor  $n \times 1$ , którego elementy  $b_p$  oznaczają liczbę gramoatomów pierwiastków typu  $p$  w układzie,  $p = 1, 2, \dots, n$   
 $c_p$  - ciepło właściwe,  $J/(mol \cdot K)$ ,  $J/(kg \cdot K)$   
 $c_3$  - stała Westly, stała podobieństwa cieplnego,  $c_3 = I \cdot P_u^{-2/3}$ ,  $AW^{-2/3}$   
 $c_1$  - stała podobieństwa cieplnego,  $c_1 = I_k \cdot P_{kw}^{-2/3}$ ,  $AW^{-2/3}$   
 $d$  - średnica elektrody,  $m$   
 $div$  - dywergencja,  $div F = \nabla \cdot F = \frac{\partial F_1}{\partial x} + \frac{\partial F_2}{\partial y} + \frac{\partial F_3}{\partial z}$   
 $E$  - natężenie pola elektrycznego,  $\vec{E} = \mathbf{i}E_1(x, y, z) + \mathbf{j}E_2(x, y, z) + \mathbf{k}E_3(x, y, z)$ ,  $V/m$   
 $E$  - wartość skuteczna napięcia zasilającego,  $V$   
 $e_k$  - wartości chwilowe napięcia zasilającego,  $e_k = \sqrt{2}E \sin(\omega \cdot t + \alpha_k)$ ,  $k = 1, 2, 3$ ,  $V$   
 $f$  - liczba faz w układzie  
 $f$  - częstotliwość prądu w obwodzie elektrycznym pieca,  $f = 50Hz$ , (pkt. 6)  
 $G(T, P, n)$  - sumaryczna entalpia swobodna Gibbsa (potencjał termodynamiczny) układu,  $J$   
 $G_{T,i}^0$  - standardowa entalpia swobodna Gibbsa składnika  $i$  w temperaturze  $T$ ,  $J/mol$   
 $\bar{G}^E$  - nadmiarowy molowy potencjał termodynamiczny roztworu,  $J/mol$   
 $\bar{G}_i^E$  - nadmiarowy, cząstkowy potencjał termodynamiczny składnika  $i$  roztworu,  $J/mol$   
 $G^r$  - sumaryczna entalpia swobodna Gibbsa (potencjał chemiczny) fazy  $r$ ,  $J$   
**grad** - gradient,  $\mathbf{grad} F = \nabla F$ ,  $F = F(x, y, z)$  - funkcja skalarna  
 $\bar{H}_i^E$  - nadmiarowa, molowa entalpia składnika  $i$  roztworu,  $J/mol$   
 $i, i_k$  - natężenie prądu, wartości chwilowe prądów fazowych,  $k = 1, 2, 3$ ,  $A$   
 $I_k$  - wartości skuteczne prądów fazowych,  $k = 1, 2, 3$ ,  $A$   
 $I$  - wartość skuteczna prądu,  $I = (I_1 + I_2 + I_3)/3$ ,  $A$   
 $i_{kr}$  - natężenie prądu, prądy chwilowe łuku,  $k = 1, 2, 3$ ,  $A$   
 $i_{kw}$  - natężenie prądu, prądy chwilowe wsadu,  $k = 1, 2, 3$ ,  $A$   
 $J$  - gęstość prądu,  $\mathbf{J} = \mathbf{i}J_1(x, y, z) + \mathbf{j}J_2(x, y, z) + \mathbf{k}J_3(x, y, z)$ ,  $A/m^2$   
 $J$  - średnia gęstość powierzchniowa prądu w przekroju elektrody,  $J = 4I/(\pi \cdot d^2)$ ,  $A/m^2$   
 $k$  - stała Andre'a,  $k = \pi \cdot d \cdot R_{kw}$ ,  $\Omega m$   
 $k^r$  - liczba składników w fazie  $r$ ,  $r = 1, 2, \dots, f$   
 $k_x$  - współczynnik przenikania ciepła,  $W/(m^2 \cdot K)$   
 $K_{CO}$ ,  $K_{CO_2}$ ,  $K_{O_2}$  ... - stałe równowagi reakcji dysocjacji  
 $l$  - długość przewodnika liniowego,  $m$   
 $L_k$  - indukcyjność zastępcza toru wielkoprądowego i elektrod,  $H = \Omega \cdot s$   
 $m$  - liczba moli węgla przypadających na 1 mol  $SiO_2$  w mieszaninie reakcyjnej  
 $M$  - liczba składników niezależnych układu (pkt. 7)  
 $n$  - liczba składników niezależnych układu (pkt. 2)



- $n$  - liczba moli żelaza przypadających na 1 mol  $SiO_2$  w mieszanke reakcyjnej (pkt. 5.7)
- $N$  - liczba składników roztworu
- $n_i$  - liczba moli składnika  $i$  w roztworze
- $n^r$  - sumaryczna liczba moli składników fazy  $r$
- $n_i^r$  - liczba moli składnika  $i$  w fazie  $r$ ,  $i = 1, \dots, k^r$ ,  $r = 1, \dots, f$
- $n^r$  - wektory o wymiarach  $1 \times k^r$ ,  $n^r = (n_1^r, n_2^r, \dots, n_{k^r}^r)$ ,  $r = 1, \dots, f$
- $n^{r,T}$  - wektor o wymiarach  $k^r \times 1$  transponowany do  $n^r$
- $n$  - wektor,  $n = (n^1, n^2, \dots, n^f)$  (pkt. 2)
- $n$  - wektor jednostkowy normalny do linii brzegu (pkt.6)
- $P$  - ciśnienie względne (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ )
- $P$  - moc czynna pieca, (pkt. 6),  $W$ ,  $MW$
- $P^0$  - ciśnienie normalne,  $P^0 = 0,1 \text{ MPa}$
- $S_k$  - moc pozorną,  $k = 1, 2, 3$ ,  $VA$ ,  $MVA$
- $P_i$  - względne (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ ) ciśnienie cząstkowe składnika  $i$
- $P_k$  - moc czynna,  $k = 1, 2, 3$ , (pkt. 6),  $W$ ,  $MW$
- $P_{kr}$  - moc czynna wydzielana w łuku,  $k = 1, 2, 3$ ,  $W$ ,  $MW$
- $P_{ku}$  - moc czynna użyteczna,  $P_{ku} = P_{kw} + P_{kr} + P_{ks} = P_k \cdot \eta_E$ ,  $k = 1, 2, 3$ ,  $W$ ,  $MW$
- $P_u$  - moc czynna użyteczna pieca,  $P_u = P_{1u} + P_{2u} + P_{3u}$ ,  $W$ ,  $MW$
- $P_{kw}$  - moc czynna wydzielana we wsadzie bocznikującym łuk,  $k = 1, 2, 3$ ,  $W$ ,  $MW$
- $P_{ks}$  - moc czynna wydzielana w stopie,  $k = 1, 2, 3$ ,  $W$ ,  $MW$
- $P_O, P_{O_2}, P_{CO}, \dots$  - względne (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ ) prężności cząstkowe składników fazy gazowej
- $P_{SiO_2}^0, P_C^0, P_{Si}^0, \dots$  - względne (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ ) prężności pary nasyconej nad czystymi składnikami odpowiednio  $SiO_2$ ,  $C$ ,  $Si$ , ...
- $P_{SiO_2-C}, P_{SiO_2-SiC}$  - względne (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ ) sumaryczne ciśnienia składników fazy gazowej w układzie  $Si-O-C$  z dwoma fazami skondensowanymi  $SiO_2-C$ ,  $SiO_2-SiC$
- $q_n$  - strumień cieplny normalny do linii brzegu,  $q_n = k_x \cdot (T - T^\infty)$ ,  $W/m^2$
- $q_v$  - gęstość mocy,  $W/m^3$
- $q_r$  - ciepło reakcji chemicznych w przestrzeni roboczej pieca,  $W/m^3$
- $Q_{ij}$  - energia oddziaływania pomiędzy składnikami  $i, j$  roztworu,  $J/mol$
- $R$  - stała gazowa,  $R = 8,31829 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$
- $R$  - rezystancja przewodnika liniowego (pkt. 6),  $\Omega$
- $R_k$  - zastępcze rezystancje toru wielkoprądowego i elektrod,  $\Omega$
- $R_{kr}$  - rezystancje nieliniowe łuku,  $k = 1, 2, 3$ ,  $\Omega$
- $R_{kw}$  - rezystancje zastępcze wsadu,  $k = 1, 2, 3$ ,  $\Omega$
- $R_{ks}$  - rezystancje zastępcze stopu,  $k = 1, 2, 3$ ,  $\Omega$
- $R_{kp}$  - rezystancja zastępcza,  $R_{kp} = P_{ku} / I_k^2$ ,  $\Omega$
- $R_p$  - rezystancja zastępcza pieca,  $R_p = P_u / (I_1^2 + I_2^2 + I_3^2)$ ,  $\Omega$

- $s$  - liczba stopni swobody układu  
 $s$  - powierzchnia przekroju przewodnika liniowego, (pkt. 6),  $m^2$   
 $s_1, s_2, \dots$  - grubość warstw wyłożenia ogniotrwałego,  $m$   
 $S_i^E$  - nadmiarowa, molowa entropia składnika  $i$  roztworu,  $J/mol$   
 $t$  - czas,  $s$   
 $T, T_1, T_2$  - temperatura,  $K$   
 $T_0$  - temperatura płyt kontaktowych,  $K$   
 $T^\infty$  - temperatura otoczenia,  $K$   
 $U = U(x, y, z)$  - potencjał elektryczny,  $V$   
 $u_k$  - napięcia chwilowe łuku,  $k = 1, 2, 3$ ,  $V$   
 $u_0$  - napięcia chwilowe pomiędzy punktem zerowym źródła prądu a punktem zerowym wanny pieca,  $V$   
 $U_0$  - potencjał przyłożony do płyt kontaktowych,  $V$   
 $U_{kf}$  - wartości skuteczne napięć fazowych, (rys.6.20),  $V$   
 $X_i$  - ułamek molowy składnika  $i$  w roztworze  
 $X_i^r$  - ułamek molowy składnika  $i$  w fazie  $r$ ,  $i = 1, \dots, k^r$ ,  $r = 1, \dots, f$   
 $y^r$  - wektor o wymiarach  $1 \times k^r$ ,  $y^r = (y_1^r, y_2^r, \dots, y_{k^r}^r)$ ,  $r = 1, \dots, f$   
 $\alpha_z$  - współczynnik wnikania uwzględniający konwekcję i promieniowanie,  $W/(m^2 K)$   
 $\varepsilon_i^j$  - parametry oddziaływania Wagnera-Chipmana I rzędu pomiędzy składnikami  $i - j$  w roztworu  
 $\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ijk}, \varepsilon_{ijkl}$  - parametry oddziaływania Peltona Bale'a (UIPF) I, II i III rzędu  
 $\gamma_i$  - współczynnik aktywności składnika  $i$  w roztworze  
 $\gamma_i^r$  - współczynnik aktywności składnika  $i$  w fazie  $r$ ,  $i = 1, \dots, k^r$ ,  $r = 1, \dots, f$   
 $\gamma_i^0$  - współczynnik aktywności w roztworze nieskończenie rozcieńczonym  
 $\sigma$  - konduktywność (przewodność elektryczna),  $(\Omega \cdot m)^{-1}$   
 $\sigma(T)$  - funkcja opisująca zależność konduktywności od temperatury,  $(\Omega \cdot m)^{-1}$   
 $\nabla$  - operator różniczkowy nabra,  $\nabla F = (\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}) F$ ,  $F = F(x, y, z)$   
 $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \dots$  - przewodność cieplna,  $W/(m \cdot K)$   
 $\lambda(T)$  - funkcja opisująca zależność przewodności cieplnej od temperatury  
 $\eta_E$  - sprawność elektryczna pieca  
 $\rho$  - rezystywność,  $\Omega m$   
 $\rho_m$  - gęstość masy,  $kg/m^3$   
 $\rho_i^j$  - parametry oddziaływania Wagnera-Chipmana II rzędu  
 $\rho_i^{j,k}$  - parametry oddziaływania Wagnera-Chipmana II rzędu mieszane  
 $\mu_i^r$  - cząstkowy, molowy potencjał chemiczny składnika  $i$  w fazie  $r$ ,  $J/mol$   
 $\omega$  - pulsacja,  $\omega = 2\pi \cdot f$ ,  $rad/s$

## 1. WSTĘP

Żelazokrzem oraz krzem technicznie czysty wytopiane są w skali masowej wynoszącej setki tysięcy ton, a ich największymi odbiorcami jest przemysł stalowniczy, odlewniczy, przemysł metali nieżelaznych oraz przemysł chemiczny. W przemyśle stalowniczym żelazokrzem stosowany jest głównie do odtlania stali. Zawartość krzemu w zwykłych gatunkach stali wynosi  $0,12 \div 0,35 \% Si$ , natomiast w stalach krzemowych wysokostopowych mieści się w przedziale  $2 \div 5 \%$  [88]. Jako dodatek stopowy krzem jest składnikiem stali transformatorowych obniżając straty związane z histerezą magnetyczną oraz prądami wirowymi. Razem z innymi pierwiastkami, szczególnie z chromem, krzem dodawany jest do stali narzędziowych, odpornych na korozję, żaroodpornych, sprężynowych i innych. Oprócz tego żelazokrzem znajduje szerokie zastosowanie w stalownictwie, jako reduktor w procesach rafinacyjnych, oraz w procesach metalotermicznych do sporządzania zasypek i mieszanek egzotermicznych. W przemyśle odlewniczym żelazokrzem jest podstawowym składnikiem stopów do modyfikacji i sferoidyzacji żeli (modyfikatorów i sferoidyzatorów). Krzem technicznie czysty znajduje zastosowanie głównie w przemyśle metali nieżelaznych do produkcji siluminów, brązów krzemowych oraz w przemyśle chemicznym do produkcji silikonów [88, 90]. Należy również wspomnieć o specjalnych zastosowaniach krzemu technicznie czystego jako surowca do produkcji krzemu o bardzo wysokiej czystości dla potrzeb produkcji ogniw fotoelektrycznych (zawartość zanieczyszczeń na poziomie ppm) oraz półprzewodników (zawartość zanieczyszczeń w krzemie na poziomie ppb) [90]. Technologia produkcji żelazokrzemu oraz krzemu technicznie czystego polega na elektrotermicznej redukcji krzemionki ( $SiO_2$ ) zawartej w kwarcycie reduktorami węglowymi, takimi jak węgiel kamienny, koks, koks naftowy, węgiel drzewny [88, 90]. Jako surowce żelazodajne w procesie produkcji żelazokrzemu stosuje się najczęściej żendrę walcowniczą oraz wióry żelazne. Procesy wytwarzania żelazokrzemu o zawartości Si powyżej 25% oraz krzemu technicznie czystego prowadzone są w piecach elektrycznych rezystancyjno-łukowych\*\* i pochłaniają olbrzymie ilości energii. Procesy te są zaliczane do najbardziej energochłonnych procesów elektrotermicznych, a energia elektryczna jest podstawowym składnikiem ich kosztów wytwarzania. Dlatego przemysł żelazostopowy, a szczególnie produkcja żelazokrzemu, w dużej mierze zależą od dostępności oraz kosztów energii. W poszczególnych regionach ceny energii są znacznie zróżnicowane. W krajach, gdzie ceny energii są wysokie (Japonia, Niemcy), produkcja żelazokrzemu została znacznie ograniczona, natomiast w rejonach, gdzie koszty energii są niskie (Norwegia, Brazylia, Szwecja, Chiny), produkcja żelazokrzemu wzrosła nawet o 200%. W ostatnich kilku latach koszty energii elektrycznej w Polsce gwałtownie wzrosły, co wpłynęło na ograniczenie produkcji, oraz duże trudności ekonomiczne krajowego przemysłu żelazostopowego. Konieczność obniżania kosztów produkcji oraz względy ochrony środowiska sprawiają, że w światowym przemyśle żelazostopowym coraz szersze zastosowanie znajdują piece zamknięte o dużej mocy transformatorów ( $30 \div 60 MVA$ ), które umożliwiają odzysk ciepła przy równoczesnym ograniczeniu objętości spalin. Najstarszy model fizykochemiczny procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu przedstawiano w postaci prostej reakcji chemicznej redukcji krzemionki węglem [35], na podstawie której określano teoretyczny skład mieszanki reakcyjnej, bilans materiałowy procesu, a także obliczono temperaturę początku redukcji (1942K). Obecnie uważa się [90], że taki sposób opisu procesu jest błędny, ponieważ większą trwałość posiada węglik  $SiC$  i nie jest możliwe współistnienie w tych warunkach pierwiastków Si, C jako oddzielnych faz.

\*\* W starszej literaturze technicznej używano określenia piece oporowo-łukowe. W niniejszej pracy przyjęto terminologię stosowaną we współczesnej literaturze elektrotermicznej.

Z pozoru prosty proces technologiczny wytopu żelazokrzemu złożony jest z wielu wzajemnie powiązanych ze sobą procesów fizykochemicznych i elektrycznych. Z punktu widzenia procesów fizykochemicznych przestrzeń robocza w piecu elektrycznym rezystancyjno-łukowym jest układem powiązanych ze sobą reaktorów chemicznych, w których przebiegają złożone reakcje heterogeniczne z udziałem wielu faz pośrednich, których powstawanie i zanik zależą od temperatury oraz warunków wymiany ciepła i masy. W opisach procesów elektrycznych strefy przewodzące pieca są niejednorodnymi przewodnikami objętościowymi o złożonym kształcie, oraz trudnym do ustalenia rozkładzie prądu. Ich rezystancja zależy od właściwości wsadu, parametrów geometrycznych pieca, rozkładu temperatur oraz przebiegu procesów fizykochemicznych. Rozmieszczone wokół elektrod strefy przewodzące, w których ciepło wydziela się w wyniku przepływu prądu, są równocześnie strefami reakcyjnymi, a procesy fizykochemiczne, cieplne i elektryczne wzajemnie się przenikają. Długoletnia teoria i praktyka eksploatacji urządzeń elektrotermicznych dla wytopu żelazostopów przywiązywała mało uwagi do wnikania w skomplikowaną naturę zależności pomiędzy procesami elektrycznymi i fizykochemicznymi. Procesy te są rozpatrywane najczęściej oddzielnie, przy czym zjawiska fizykochemiczne są przedmiotem metalurgii żelazostopów [16, 88], natomiast w opisie procesów elektrycznych ogranicza się do zagadnień konstrukcji urządzeń elektrotermicznych [26, 33, 34]. Utrudnia to właściwe zrozumienie procesów zachodzących w procesie wytopu żelazokrzemu. W wielu przypadkach urządzenia elektrotermiczne do wytopu żelazokrzemu rozpatrywano wyłącznie jako odbiorniki energii elektrycznej o dużej mocy. Panował pogląd, że dla uzyskania oczekiwanej wydajności agregatów wystarczy doprowadzić określoną wielkość energii elektrycznej, wynikającą z bilansu cieplnego procesu. W przeszłości było to przyczyną wielu błędnych i bardzo kosztownych decyzji w praktyce przemysłowej. Duży postęp osiągnięto w optymalizacji oraz konstrukcji torów wieloprądowych, urządzeń hydraulicznego zawieszenia elektrod oraz automatycznej regulacji obciążenia. Pomimo przeprowadzonych prac modernizacyjnych pieców nie zawsze przynosiły oczekiwany wzrost poprawy wyników produkcyjnych. Problem taki występował w Hucie Łaziska, gdzie w latach 1975 ÷ 1999 osiągnano znacznie gorsze wskaźniki techniczno-ekonomiczne w procesie wytopu żelazokrzemu pieców o mocy 12 i 20 MVA w porównaniu ze starszymi i mniej nowoczesnymi piecami z transformatorami o mocy 2x7,75 MVA. W rzeczywistości, piece rezystancyjno-łukowe wytapiające żelazokrzem - to przede wszystkim reaktory chemiczne, a jako urządzenia elektrotermiczne służą one jedynie do zapewnienia odpowiednich warunków temperaturowych dla przebiegu procesów fizykochemicznych. W latach 2000 ÷ 2002 zdołano w Hucie Łaziska radykalnie poprawić wskaźniki techniczno-ekonomiczne oraz osiągnięto poziom porównywalny z czołowymi w świecie producentami żelazokrzemu. Częściowo związane jest to z przeprowadzoną restrukturyzacją przemysłu żelazostopowego, co wpłynęło na zmianę trwających wiele dziesięcioleci założeń dotyczących polityki ekonomicznej, oraz wymusiło pilną potrzebę obniżania kosztów produkcji. Największy wpływ na poprawę wskaźników techniczno-ekonomicznych w procesie wytopu żelazokrzemu wywarł postęp technologiczny polegający na poprawie warunków fizykochemicznych dla przebiegu procesów redukcyjnych w przestrzeni roboczej pieców. Niniejsza praca jest efektem wieloletniej współpracy autora z Hutą Łaziska, oraz badań, których głównym celem była poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wytopu żelazokrzemu FeSi75. Pozwoliło to na usystematyzowanie i uogólnienie wyników badań zamieszczonych w publikacjach oraz własnych wyników badań teoretycznych i obserwacji przemysłowych, ze szczególnym uwzględnieniem wzajemnych zależności pomiędzy procesami elektrycznymi i fizykochemicznymi w piecu. Przedstawiono model obwodu elektrycznego pieca oraz termoelektryczny model nagrzewania wsadu. Bazując na metodzie minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa, opracowano model

fizykochemiczny stref reakcyjnych zlokalizowanych wokół elektrod. Przedstawiony model ma związek z mechanizmem wydzielania ciepła w piecu i umożliwia zrozumienie wzajemnych zależności pomiędzy procesami fizykochemicznymi i elektrycznymi, a także pozwala na symulację i teoretyczną interpretację różnych jego stanów. Uzyskane wyniki obliczeń teoretycznych poddano weryfikacji, porównując z danymi przemysłowymi. Konieczność obniżania kosztów produkcji oraz wprowadzanie do eksploatacji pieców o coraz większej mocy, a także rozwój nowoczesnych systemów kontroli i sterowania procesami technologicznymi spowodowały szybki rozwój teoretycznych podstaw procesu wytopu żelazokrzemu w świecie. Największy wkład w rozwój teorii podstaw fizykochemicznych procesu otrzymywania żelazokrzemu oraz krzemu technicznie czystego wnieśli przedstawiciele skandynawskich ośrodków naukowych. Wśród wielu wyników badań na uwagę zasługuje stechiometryczny model procesu opracowany przez A.Schei [90-92] oraz modele bazujące na metodzie minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa przedstawione przez G.Eriksona oraz T.Johanssona [39,96]. Na uwagę zasługują również publikacje w języku rosyjskim [6-8]. W odróżnieniu od niniejszej pracy większość opracowań niemal całkowicie pomija zagadnienia wzajemnego przenikania się procesów elektrycznych i fizykochemicznych w piecu, co utrudnia zrozumienie teorii procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu.

## 2. ANALIZA RÓWNOWAGI ZŁOŻONYCH UKŁADÓW HETEROGENICZNYCH

Rozważania dotyczące równowagi termodynamicznej umożliwiają określenie stanu końcowego układu, w którym przebiegają reakcje chemiczne, ale nie pozwalają na określenie czasu, po którym stan ten zostanie osiągnięty. Niektóre z reakcji mogą przebiegać z dużą szybkością, natomiast inne zachodzą bardzo wolno. W warunkach rzeczywistych nie można zatem przewidzieć końcowego stanu układu, w którym zachodzą reakcje chemiczne. Jednak, jeśli obliczenia równowagowe wskazują, że w danych warunkach jakaś reakcja może zachodzić, to stosując dodatkowe zabiegi wpływające na jej szybkość, można ją przyspieszyć. Odwrotnie, jeśli z rozważań równowagowych wynika, że w określonych warunkach dana reakcja nie może zachodzić, to żadne zabiegi nie pozwalają na jej przeprowadzenie.

W elektrotermicznym piecu redukcyjnym zawsze jest obecna faza gazowa oraz kilka faz stałych i ciekłych, a występujące tam strefy można rozpatrywać jako heterogeniczne układy reakcyjne. Analiza równowagi takich układów jest zatem niezbędna dla właściwego zrozumienia zjawisk zachodzących w piecu oraz stanowi ważny element teorii podstaw fizykochemicznych procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu. W literaturze można znaleźć kilka metod analizy równowagi układów termodynamicznych, które zostały z powodzeniem zastosowane w badaniach równowagi układu  $Si-O-C$ ,  $Fe-Si-O-C$ . Niektóre z tych metod w połączeniu z wynikami badań laboratoryjnych, wpłynęły w sposób istotny na rozwój teorii procesu elektrotermicznego wytopu stopów krzemu.

### 2.1. Skład równowagowy mieszaniny reakcyjnej

Rozważając stan równowagi złożonych układów reakcyjnych można w zależności od przyjętego założenia dotyczącego wymiany masy z otoczeniem wyróżnić dwa przypadki.

#### 1. Układ otwarty

W stanie równowagi sumaryczna masa składników układu może być inna aniżeli jego masa początkowa. Zmiennymi charakteryzującymi stan układu są wyłącznie zmienne intensywne, niezależne od masy układu:

$$(T, P, X_1^1, X_2^1, \dots, X_k^1, X_1^2, X_2^2, \dots, X_k^2, \dots, X_1^r, X_2^r, \dots, X_k^r, \dots, X_1^f, X_2^f, \dots, X_k^f) \quad (2.1)$$

gdzie:

$X_i^r$  - ułamek molowy składnika  $i$  w fazie  $r$ ;  $i = 1, \dots, k^r$ ;  $r = 1, 2, \dots, f$ ,

$$\sum_{i=1}^{k^r} X_i^r = 1 \quad (2.2)$$

#### 2. Układ zamknięty

W stanie początkowym w układzie umieszcza się określoną masę reagentów i w czasie przebiegu reakcji masa układu nie ulega zmianie. W odróżnieniu od (2.1) zmiennymi charakteryzującymi układ są:

$$(T, P, n_1^1, n_2^1, \dots, n_k^1, n_1^2, n_2^2, \dots, n_k^2, \dots, n_1^r, n_2^r, \dots, n_k^r, \dots, n_1^f, n_2^f, \dots, n_k^f), \quad (2.3)$$

gdzie:

$n_i^r$  - liczba moli składnika  $i$  w fazie  $r$ ;  $i = 1, \dots, k^r$ ;  $r = 1, 2, \dots, f$ .

Jednym z podstawowych zadań analizy termodynamicznej procesu chemicznego jest obliczenie składu równowagowego mieszaniny reakcyjnej. W praktyce chodzi o obliczenia stężeń lub liczby moli reagentów w stanie równowagi ustalającej się w określonych warunkach ciśnienia i temperatury dla danego składu początkowego układu. Zadanie to jest stosunkowo proste w przypadku pojedynczej reakcji, ale w ogólnym przypadku, gdy w procesie uczestniczy duża liczba składników, jest złożonym problemem matematycznym. Dlatego w wielu opracowaniach dotyczących równowagi wieloskładnikowych układów heterogenicznych przyjmuje się uproszczenia. W badaniach równowagi układów otwartych z udziałem faz stałych, ciekłych i gazowych szerokie zastosowanie znalazły wykresy równowagi fazowej [79], za pomocą których rozpatrywana jest równowaga pomiędzy fazą gazową a fazami skondensowanymi. Wykresy takie znalazły zastosowanie w opisie wielu procesów pirometalurgicznych zachodzących w wysokich temperaturach z udziałem fazy gazowej oraz osadzaniem się stałych produktów w chłodniejszych strefach pieca w wyniku kondensacji produktów gazowych. Geometryczna budowa wykresów równowagi pozwala na określenie obszarów występowania faz skondensowanych w zależności od składu fazy gazowej. W układzie współrzędnych na płaszczyźnie można w sposób graficzny przedstawić zależność z dwiema zmiennymi. Liczbę zmiennych  $s$  (stopni swobody), charakteryzujących stan układu otwartego, wybranych spośród zmiennych intensywnych (2.1), które bez zmiany liczby faz  $f$  mogą przybierać dowolne wartości (z określonego przedziału), określa reguła faz Gibbsa [12, 100]:

$$s = n - f + 2$$

Określenie liczby składników niezależnych  $n$  złożonych układów może sprawiać pewne trudności, jednak w sposób formalny można ją określić jednoznacznie jako rząd macierzy atomowej (chemicznej) charakterystycznej dla danego układu [100]. W układach izobarycznych ( $P = const$ ) lub izotermicznych ( $T = const$ ) liczba stopni swobody układu zmniejsza się o 1, tzn. zależność (2.4) przyjmuje postać:

$$s = n - f + 1 \quad (2.4)$$

Zależność (2.4) sprawia, że najszersze zastosowanie znajdują wykresy równowagowe izobaryczne i izotermiczne dla układów trójskładnikowych ( $n = 3$ ) z fazą gazową będącą najczęściej mieszaniną dwóch gazów. Istotne dla analizy takich układów jest założenie upraszczające, że fazy skondensowane występują w stanie stałym i nie tworzą ze sobą stałych roztworów. W punktach niezmiennych takiego układu (zerowa liczba stopni swobody) występują równocześnie 4 fazy (trzy fazy skondensowane i jedna gazowa). W układzie monowariantnym (jeden stopień swobody), z dwoma fazami skondensowanymi i jedną fazą gazową, jedna zmienna niezależna całkowicie określa stan układu. Sprawia to, że dowolną własność układu można przedstawić w sposób graficzny na płaskim układzie współrzędnych.

Obszerny i szczegółowy opis teorii dotyczącej wykresów równowagi oraz przykłady ich praktycznego zastosowania w analizie termodynamicznej zamieszczono w książce [79]. Zastosowanie wykresów równowagi w analizie układu Si-O-C oraz wynikające stąd wnioski dotyczące procesu elektrotermicznego redukcji krzemionki węglem zostaną przedstawione w dalszej części pracy.

Innym sposobem badania równowagi fazowej układów heterogenicznych jest zastosowanie teorii dysocjacji termicznej związków chemicznych [49-52], wg której o trwałości danego układu faz skondensowanych decyduje odpowiadająca im prężność pary nasyconej. Najwyższą stabilnością charakteryzują się układy z fazami skondensowanymi, nad którymi sumaryczne ciśnienie składników gazowych (pary nasyconej) jest minimalne:

$$\sum_i P_i = \min \quad (2.5)$$

Warunek (2.5) odpowiada minimum energii Gibbsa, do którego dąży każdy układ będący w równowadze. Zmienne intensywne nie dają na ogół pełnej charakterystyki układu zamkniętego. W przypadku układu wielofazowego nie określają one wielkości ekstensywnych, takich jak masy składników w poszczególnych fazach. Uniemożliwia to sporządzenie na podstawie analizy równowagi bilansu materiałowego i cieplnego procesu, określenie uzysku składnika podstawowego oraz jednostkowych wskaźników zużycia surowców i energii. Z reguły Duhema wynika [12], że niezależnie od liczby faz, liczby składników i reakcji chemicznych dwie zmienne niezależne całkowicie określają stan równowagi układu zamkniętego, którego skład początkowy jest znany. Oznacza to, że faza zamknięta posiada dwa stopnie swobody niezależnie od liczby składników. Zatem, dla danego składu początkowego oraz ustalonych warunków  $T, P = const$ , stan układu zamkniętego jest całkowicie określony. Najbardziej uniwersalną metodą w obliczeniach składu równowagowego układów zamkniętych o dużej liczbie składników jest niestechiometryczny algorytm obliczeniowy minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa [3, 19, 20, 85, 108]. Algorytm ten wymaga dostarczenia w charakterze danych wejściowych składu początkowego mieszaniny reakcyjnej, parametrów prowadzenia procesu ( $T, P$ ) oraz listy składników, które mogą pojawić się w składzie równowagowym poszczególnych faz układu. W podejściu tym nie określa się reakcji chemicznych ani równań stechiometrycznych. Niezbędne jest dostarczenie w charakterze danych wejściowych standardowych potencjałów chemicznych, a dla układów niedoskonałych również parametrów pozwalających opisać niedoskonałość faz. Dla ustalonego składu początkowego układu istnieje nieskończenie wiele dróg osiągnięcia stanu równowagi, ale dla danych warunków ciśnienia i temperatury ( $T, P = const$ ) skład równowagowy układu jest najbardziej stabilny i odpowiada minimalnej energii swobodnej Gibbsa [3, 19, 20, 85, 108]. Przyjmując, że w ogólnym przypadku układ złożony jest z  $r = 1, 2, \dots, f$  faz, w skład każdej z których wchodzi  $k^r$  składników, możemy dla danych warunków  $T, P = const$  wyrazić sumaryczną entalpię swobodną Gibbsa układu za pomocą cząstkowych, molowych potencjałów chemicznych następująco:

$$G(T, P, n) = \sum_{r=1}^f \sum_{i=1}^{k^r} n_i^r \cdot \mu_i^r, \quad (2.6)$$



gdzie:

$$\mathbf{n} = (n_1^1, n_2^1, \dots, n_{k^1}^1, n_1^2, n_2^2, \dots, n_{k^2}^2, \dots, n_1^r, n_2^r, \dots, n_{k^r}^r, \dots, n_1^f, n_2^f, \dots, n_{k^f}^f) = \left. \vphantom{\mathbf{n}} \right\}, \quad (2.7)$$

$$= (\mathbf{n}^1, \mathbf{n}^2, \dots, \mathbf{n}^f)$$

$\mathbf{n}^r = (n_1^r, n_2^r, \dots, n_{k^r}^r)$  - wektor, którego elementami są liczby moli składników  $n_i^r$ ,  $i = 1, \dots, k^r$ , w fazie  $r$ ,  $r = 1, \dots, f$ ,

$\mu_i^r$  - cząstkowy, molowy potencjał chemiczny składnika  $i$  w fazie  $r$ ,

$$\mu_i^r = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^r} \right)_{T, P, n_j^r, i \neq i} = G_{T, i}^0 + RT \cdot \ln a_i^r, \quad (2.8)$$

gdzie:

$$a_i^r = \gamma_i^r \cdot X_i^r \quad - \text{aktywność składnika } i \text{ w fazie } r, \quad (2.9)$$

$$X_i^r = \frac{n_i^r}{\sum_{j=1}^{k^r} n_j^r} \quad - \text{ułamek molowy składnika } i \text{ w fazie } r. \quad (2.10)$$

Zakładając, że faza gazowa ( $r=1$ ) jest gazem doskonałym, aktywności jej składników można wyrazić za pomocą prężności cząstkowych:

$$a_i^1 = p_i = X_i^1 \cdot P, \quad i = 1, 2, \dots, k^1 \quad (2.11)$$

Algorytm niestechiometryczny metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa sprowadza się do rozwiązania zagadnienia optymalizacji nieliniowej z ograniczeniami liniowymi wynikającymi z bilansu masy poszczególnych pierwiastków tworzących układ [27, 48]:

$$\min_{\mathbf{n}} \frac{G(T, P, \mathbf{n})}{RT}, \quad (2.12)$$

$$\sum_{r=1}^f \mathbf{A}^r \cdot \mathbf{n}^{r, T} = \mathbf{B}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{n} \geq \mathbf{0}, \quad (2.14)$$

gdzie:

- $\mathbf{A}^r = [a_{pj}^r]$  - macierz atomowa o wymiarach  $n \times k^r$ , której elementy  $a_{pj}^r$  oznaczają liczby atomów typu  $p$  w składniku  $j$  fazy  $r$ ,  $p = 1, 2, \dots, n$ ,  $j = 1, 2, \dots, k^r$ ,  $r = 1, 2, \dots, f$ ,
- $\mathbf{n}^{r,T}$  - wektor  $k^r \times 1$  transponowany do  $\mathbf{n}^r$ ,
- $\mathbf{B} = [b_p]$  - wektor  $n \times 1$ , którego elementy  $b_p$  oznaczają liczby gramoatomów pierwiastków typu  $p$ ,  $p = 1, 2, \dots, n$  tworzących układ i wynikają ze składu początkowego układu.

Należy zwrócić uwagę, że dla ustalonej temperatury  $T$  minimalizacja bezwymiarowej funkcji (2.12) jest równoważna minimalizacji funkcji (2.6) określającej entalpię swobodną Gibbsa układu. W przypadku obecności w układzie składników jonowych przyjmuje się, że sumaryczny ładunek układu jest równy zero. Zakładając, że w równaniu bilansowym (2.13) indeks  $p = n + 1$  w macierzy  $\mathbf{A}$  oraz w wektorze  $\mathbf{B}$  odpowiada ładunkowi, to  $a_{n+1,j}^r$  oznacza ładunek składnika  $j$  w fazie  $r$ , przy czym  $b_{n+1} = 0$  (sumaryczny ładunek układu). W celu zredukowania liczby ograniczeń w zagadnieniu optymalizacji (2.12-2.14) jedynie do ograniczeń równościowych korzystne jest zastosowanie podstawienia [27]:

$$\left. \begin{aligned} y_i^r &= \ln n_i^r; \quad i = 1, \dots, k^r; \quad r = 1, 2, \dots, f \\ \mathbf{y}^r &= [y_1^r, y_2^r, \dots, y_{k^r}^r] \\ \mathbf{n}^r &= [e^{n_1^r}, e^{n_2^r}, \dots, e^{n_{k^r}^r}] = [\mathbf{e}^{y^r}] \end{aligned} \right\} . \quad (2.15)$$

Zastosowanie podstawienia (2.15) znacznie poprawia skuteczność i niezawodność rozwiązania zagadnienia optymalizacji (2.12-2.14), które w nowych współrzędnych przyjmuje postać:

$$\left. \begin{aligned} \min_{\mathbf{y}} \frac{G(T, P, [\mathbf{e}^{y^r}])}{RT} \\ \sum_{r=1}^f \mathbf{A}^r \cdot [\mathbf{e}^{y^r}]^T = \mathbf{B} \end{aligned} \right\} , \quad (2.16)$$

gdzie:

$$\mathbf{y} = [y^1, y^2, \dots, y^f],$$

$$[\mathbf{e}^{y^r}] = [e^{y^1}, e^{y^2}, \dots, e^{y^f}] = \mathbf{n}.$$

Zagadnienie optymalizacji nieliniowej (2.16) z ograniczeniami równościowymi można rozwiązać metodą gradientów sprzężonych [27,48], korzystając z gotowych procedur numerycznych zawartych w opcji Solver arkusza kalkulacyjnego Excel. Algorytm ten

charakteryzuje się dużą skutecznością przy rozwiązywaniu zagadnienia optymalizacji (2.16) oraz małą wrażliwością na punkt startowy, nawet dla stosunkowo dużych układów reakcyjnych. Jako punkt startowy, niezbędny do zainicjowania procedury numerycznej przy rozwiązywaniu zagadnienia (2.16), przyjmuje się zazwyczaj:

$$n_i^r = 0,1 \quad ; \quad y_i^r = \ln(0,1) \quad ; \quad i = 1, \dots, k_r \quad ; \quad r = 1, \dots, f. \quad (2.17)$$

W dodatku pokazano przykład demonstrujący zastosowanie arkusza kalkulacyjnego Excel do rozwiązywania zagadnień minimalizacji Gibbsa. W praktyce, stosując metodę minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa do złożonych układów heterogenicznych, znacznie większą trudność jak rozwiązanie zagadnień optymalizacji (2.12 ÷ 2.14, 2.16) sprawia wybór odpowiedniej liczby faz, ustalenie składników tworzących poszczególne fazy, a także potrzeba uwzględnienia niedoskonałości roztworów. Istotną zaletą algorytmu niestechiometrycznego jest duża łatwość wprowadzania do niego różnych metod opisu niedoskonałości roztworów, bez konieczności każdorazowej zmiany jego zasadniczej struktury.

### 3. WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNE CIEKŁYCH ROZTWORÓW METALICZNYCH I ŻUŻLOWYCH

Odstępstwa od doskonałości są znacznie większe w fazach ciekłych niż w fazie gazowej, zwłaszcza w przypadku ciśnień nie przekraczających wartości  $P^0 = 0,1 \text{ MPa}$ . Zatem, główny nacisk przy opisie niedoskonałości układów należy położyć na opis niedoskonałości faz ciekłych, wprowadzając współczynniki aktywności. Nadmiarowy, molowy potencjał termodynamiczny  $G^E$  roztworu ciekłego jest bezpośrednią miarą oddziaływań sił międzycząsteczkowych i wynikających stąd odchyłań właściwości roztworu od stanu doskonałego. Potencjał ten powiązany jest ze współczynnikami aktywności  $\gamma_i$  składników i zależy od składu roztworu [100]:

$$\bar{G}^E = RT \sum_{i=1}^N X_i \ln \gamma_i = f(X_1, X_2, \dots, X_N), \quad T, P = \text{const} \quad (3.1)$$

Funkcja  $f$  jest zwykle aproksymowana wzorami empirycznymi i nie może być wyrażona za pomocą uzasadnionych fizycznie wzorów. Dla określenia właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów metalicznych i żużlowych, a także stopionych soli szerokie zastosowanie znajduje teoria roztworów regularnych [42,43,100]. Zakłada się, że entropia nadmiarowa rozpuszczania poszczególnych składników  $\bar{S}_i^E = 0$  oraz przyjmuje się formalizm kwadratowy dla określania bezwymiarowej funkcji (3.1):

$$\bar{G}_i^E = \bar{H}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.2)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N X_j Q_{ij} - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N X_j X_k Q_{jk} \quad (3.3)$$

lub

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N Q_{ij} X_j^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^N (Q_{ij} + Q_{ik} - Q_{jk}) X_j X_k \quad (3.4)$$

gdzie:

$Q_{ij}$  - energia oddziaływania pomiędzy składnikami  $i, j$  roztworu,  $J / \text{mol}$ .

Należy zwrócić uwagę, że wzory (3.3) i (3.4) są równoważne, co wynika z warunku dotyczącego składu molowego roztworu:

$$\sum_{i=1}^N X_i = 1.$$

Roztwory rzeczywiste bardzo rzadko spełniają założenia (3.2-3.4) i wykazują odchylenia od właściwości roztworów regularnych. Aby zastosować koncepcję roztworów regularnych dla roztworów rzeczywistych, do prawej strony zależności (3.3) i (3.4) wprowadza się

dotatkowy parametr konwersji  $I'$  uwzględniający różnicę pomiędzy hipotetycznym roztworem regularnym a danym roztworem rzeczywistym [55], np.:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \sum_{j=1}^N Q_{ij} X_j^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N (Q_{ij} + Q_{ik} - Q_{jk}) X_j X_k + I' \quad (3.5)$$

Model roztworów regularnych jest powszechnie stosowany dla opisu właściwości termodynamicznych roztworów żuźlowych dla szerokiego zakresu składów chemicznych (od żuźli kwaśnych po zasadowe) [40,42]. Przyjmuje się, że składniki tlenkowe żuźła ulegają dysocjacji na proste aniony i kationy typu  $O^{-2}$ ,  $M^{+1}$ ,  $M^{+2}$  itp. i są rozmieszczone całkowicie przypadkowo w strukturze ciekłego roztworu, a nadmiarowe entropie mieszania  $S_i^E$  poszczególnych składników roztworu są równe zero. Zakłada się, że skład chemiczny roztworu żuźlowego określony jest za pomocą ułamków kationów, których molekularnym odzwierciedleniem są tlenki:  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $FeO_{1,5}$ ,  $AlO_{1,5}$ ,  $CaO$ , ... , zdefiniowanych następująco:

$$Z_i = \frac{p_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^N p_i n_i}, \quad (3.6)$$

gdzie:

- $p_i$  - liczba kationów w cząsteczce składnika żuźła, np.:  $Al_2O_3$  ( $p_i = 2$ ),  
 $SiO_2$  ( $p_i = 1$ ),
- $n_i$  - liczba moli składnika  $i$ .

Współczynniki aktywności składników żuźła w funkcji stężenia określa się analogicznie do (3.3), (3.4), np.:

$$\bar{G}_s^E = RT \ln(\gamma_s) = \sum_{i=1}^N Q_{is} \cdot Z_i^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N Q_{ij} \cdot Z_j \cdot Z_k, \quad (3.7)$$

$i \neq s$

gdzie:

- $Q_{ij}$  - energie oddziaływania pomiędzy kationami  $i-j$ ,  $J/mol$ .

W opisie właściwości termodynamicznych składników w wieloskładnikowych roztworach metalicznych powszechnie stosuje się formalizm Wagnera-Chipmana. Powstał on z rozwinięcia w szereg Taylora funkcji (3.1) w otoczeniu punktu odpowiadającego nieskończonemu rozcieńczeniu. Zakładając, że składnik 1 jest rozpuszczalnikiem, zgodnie z notacją Elliota i Lupisa, współczynniki aktywności  $\gamma_i$  składników  $i = 2, 3, \dots, N$  określa się następująco [40,42]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j X_j + \sum_{j=2}^N \rho_i^j X_j^2 + \sum_{j=2}^{N-1} \sum_{k>j}^N \rho_i^{j,k} X_j X_k + \dots \quad (3.8)$$

oraz

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=2}^N \sum_{j=2}^N \varepsilon_i^j X_j - \frac{2}{3} \left( \sum_{i=2}^N \rho_i^i X_i^3 + \sum_{i=2}^N \sum_{j=2}^N \sum_{k \neq i}^N \rho_i^{j,k} X_i X_j X_k \right) + \dots, \quad (3.9)$$

gdzie:

$\gamma_i^0$  - współczynnik aktywności składnika  $i$  w roztworze nieskończenie rozcieńczonym,

$\varepsilon_i^j, \rho_i^j$  - parametry oddziaływania I i II rzędu,

$\rho_i^{j,k}$  - parametry oddziaływania II rzędu mieszane.

$$\varepsilon_i^j = \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right|_{T,P,X_1 \rightarrow 1}, \quad \rho_i^j = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j^2} \right|_{T,P,X_1 \rightarrow 1}, \quad \rho_i^{j,k} = \left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j \partial X_k} \right|_{T,P,X_1 \rightarrow 1} \quad (3.10)$$

Powszechne zastosowanie zależności Wagnera-Chipmana w metalurgii przy określaniu współczynników aktywności składników roztworów metalicznych wynika z dużej liczby danych eksperymentalnych dotyczących parametrów oddziaływania [83]. Dotyczy to jednak głównie rozcieńczonych roztworów z żelazem jako rozpuszczalnikiem oraz wąskiego zakresu temperatur ( $T = 1873 \text{ } \pm 50 \text{ K}$ ). Dane te są niewystarczające przy analizie procesów elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem, w których żelazo nie jest dominującym składnikiem roztworu metalicznego oraz obejmujących szeroki zakres temperatur. Jeszcze trudniejsza sytuacja dotyczy ciekłych roztworów żuźlowych. Z tego względu w badaniach własnych układów równowagi dotyczących procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu z zastosowaniem metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa, przy określaniu właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów metalicznych i żuźlowych, wzorowano się na modelu doskonałego roztworu zasocjowanego [73]. Zgodnie z tym modelem wszelkie odstępstwa roztworów rzeczywistych od roztworu doskonałego związane są z obecnością w ich strukturze grup atomów o niewielkim stopniu dysocjacji. Takie kwazikrystaliczne grupy nazywane są kompleksami (klastery, rojami itd.) i stanowią uporządkowane grupy cząstek, pomiędzy którymi występują silne wewnętrzne oddziaływania w porównaniu z oddziaływaniami zewnętrznymi. Przyjmuje się, że roztwór złożony nie z czystych składników, ale ze zasocjowanych cząstek i monomerów jest doskonały. Innymi słowy, zakłada się, że siły oddziaływania na siebie zasocjowanych grup cząsteczek i monomerów są małe i mogą być pominięte. Model roztworów zasocjowanych wyróżnia się spośród innych przejrzystością oraz prostotą opisu matematycznego. Przykładowo, w układzie  $Fe - Si - C$  zakłada się, że w wysokich temperaturach składnikami ciekłej fazy metalicznej są:  $C, Fe, Fe_3C, Fe_3Si, Fe_3Si_5, FeSi, FeSi_2, Si$ . Analogicznie, w układzie  $Fe - Si - O - C$  zakłada się, że składnikami ciekłej fazy żuźlowej są:  $Fe(CO)_3, Fe(CO)_5, Fe_{0,947}O, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO \cdot SiO_2, 2FeO \cdot SiO_2, SiO_2$ . Przyjmuje się, że siły oddziaływania pomiędzy składnikami tak zdefiniowanych roztworów są niewielkie oraz że takie roztwory są doskonałe.

#### 4. TEZA, CEL I ZAKRES PRACY

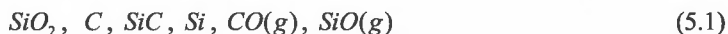
Podjęcie badań dotyczących podstaw teoretycznych procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu jest efektem wieloletniej współpracy autora z Huta Łaziska. Podstawowym celem badań była poprawa w Hucie Łaziska wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$ , które na przestrzeni wielu lat były niezadowalające oraz odbiegały od wyników osiąganych przez czołowych w świecie producentów żelazokrzemu. Opis zachodzących w piecu procesów oraz opracowanie nawet prostych modeli jest zadaniem trudnym. Występują tu równocześnie i nakładają się wzajemnie zjawiska przemiany energii elektrycznej w energię ciepłą, wymiany ciepła i masy oraz przebiega wiele reakcji chemicznych z udziałem faz stałych, ciekłych i gazowych. Występują również trudności przy budowie modeli empirycznych. Wynika to nie tylko z dużej liczby zmiennych, ale także wiąże się z trudnościami w identyfikacji ich parametrów. Związane jest to z dużą bezwładnością obiektów oraz obecnością niekontrolowanych zakłóceń w postaci wahań składu chemicznego oraz właściwości fizycznych surowców, występowania stanów przejściowych związanych z awariami urządzeń, a także wiele innych nie podlegających bezpośrednim obserwacjom i pomiarom. Piece takie pracują zwykle na jednakowych i nie zmieniających się nawet w długich okresach czasu parametrach technologicznych, co sprawia, że dane zbierane w ciągu jednego miesiąca, a nawet w dłuższych okresach czasu, są nieprzydatne do wyznaczenia wystarczająco wiarygodnych charakterystyk empirycznych. Niniejsza praca jest usystematyzowaniem oraz uogólnieniem wyników badań zamieszczonych w publikacjach dotyczących teorii wytopu żelazokrzemu, oraz własnych wyników badań i doświadczeń. Bazując na metodzie minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa przedstawiono model fizykochemiczny stref reakcyjnych zlokalizowanych wokół elektrod. Przedstawiony model w postaci zamkniętego układu złożonego z dwóch stref izotermicznych ma ścisły związek z mechanizmem wydzielania ciepła w piecu. Pozwala na zrozumienie wzajemnych zależności pomiędzy procesami fizykochemicznymi i elektrycznymi, a także umożliwia symulację i teoretyczną interpretację różnych jego stanów. Uzyskane wyniki obliczeń teoretycznych poddano weryfikacji porównując z danymi przemysłowymi. Przedstawiono także model elektrotermicznego nagrzewania wsadu oraz model obwodu elektrycznego pieca. Wyniki badań teoretycznych oraz obserwacje prowadzone w warunkach przemysłowych pozwoliły na sformułowanie oraz udowodnienie następującej tezy:

- rozkład temperatur w strefach reakcyjnych ma ścisły związek z własnościami pól elektrycznych i temperaturowych w przestrzeni roboczej pieca, a parametry elektryczne i fizykochemiczne wzajemnie się przenikają i nie mogą być rozpatrywane w oderwaniu od siebie,
- piec rezystancyjno-łukowy wytapiający żelazokrzem jest przede wszystkim reaktorem chemicznym. Rozpatrując piec jako urządzenie elektrotermiczne oraz odbiornik energii elektrycznej o dużej mocy, należy mieć na uwadze bilans cieplny procesu oraz warunki temperaturowe stref reakcyjnych, które mają istotny wpływ na przebieg procesów fizykochemicznych,
- właściwości zewnętrznego obwodu elektrycznego wywierają wpływ na położenie elektrod oraz rozkład temperatur w przestrzeni roboczej pieca,
- właściwości elektryczne wsadu oraz rozkład temperatur w piecu zależą nie tylko od rodzaju stosowanych reduktorów węglowych oraz granulacji surowców, ale także od właściwości fizycznych kwarcytów, co wiąże się z ich mikrostrukturą, oraz rezystywnością w wysokich temperaturach.

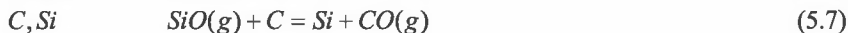
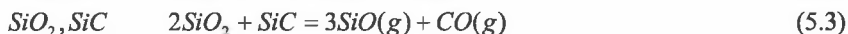
## 5. ANALIZA UKŁADÓW RÓWNOWAGI $Si-O-C$ i $Fe-Si-O-C$

### 5.1. Zastosowanie izobarycznych i izotermicznych wykresów równowagi w układzie $Si-O-C$

Korzystając z bazy termodynamicznej HSC4.0 [87], można określić ponad 50 składników w układzie  $Si-O-C$ . W zakresie temperatur  $1500 \div 3500$  K w układzie  $Si-O-C$  występują cztery fazy skondensowane:  $SiO_2, C, SiC, Si$ , oraz wieloskładnikowa faza gazowa, której głównymi składnikami są tlenki  $CO(g)$  i  $SiO(g)$ . Z uwagi na złożoność układu wielu autorów ogranicza analizę termodynamiczną układu  $Si-O-C$  jedynie do kilku najważniejszych składników [ $76,90 \div 92$ ]:



Dla układu (5.1) liczba składników niezależnych jest równa  $n = 3$ . Zgodnie z regułą faz Gibbsa (2.4) w układzie izobarycznym lub izotermicznym z dwoma fazami skondensowanymi oraz występującą zawsze fazą gazową istnieje jeden stopień swobody ( $s = 1$ ) i jedna zmienna niezależna określa stan układu. Przyjmując jedną ze zmiennych jako zmienną niezależną oraz określając drugą jako zmienną zależną, można dowolną własność układu z dwoma fazami skondensowanymi pokazać w sposób graficzny na płaszczyźnie. Dlatego przedstawiając układ (5.1) jako kombinację sześciu reakcji z dwoma fazami skondensowanymi:



w badaniach układu równowagi  $Si-O-C$  szerokie zastosowanie znalazły wykresy ciśnień cząstkowych w układach współrzędnych:  $(T, P_{SiO})$  dla  $P = const$  lub  $(P_{CO}, P_{SiO})$  dla  $T = const$ . W rozważanych temperaturach występują przemiany związane z topieniem się  $SiO_2$  oraz  $Si$ , jednakże przy sporządzaniu wykresów równowagi przyjmuje się upraszczające założenia o braku wzajemnej rozpuszczalności faz ciekłych. Dla  $P = const$ , sporządzając izobaryczne wykresy równowagi w układzie  $(T, P_{SiO})$ , skład fazy gazowej w zależności od temperatury określa się dla każdego z układów dwufazowych, wyrażając stałe równowagi reakcji (5.2 ÷ 5.7) z prawa działania mas. Biorąc jako przykład reakcję (5.2) oraz uwzględniając, że:

$$a_{SiO_2} = 1, \quad a_C = 1,$$

zależność  $P_{SiO} = f(T)$  otrzymujemy w postaci uwikłanej z układu równań:

$$\left. \begin{aligned} K_{5.2} &= P_{SiO} \cdot P_{CO} \\ P &= P_{SiO} + P_{CO} \end{aligned} \right\}, \quad (5.8)$$



skąd

$$K_{5,2} = P_{SiO} \cdot (P - P_{SiO}), \quad (5.9)$$

gdzie:

$$K_{(5,2)} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{T,(5,2)}^0}{RT}\right).$$

Graficzne przedstawienie równowagi układu  $Si-O-C$  za pomocą wykresów ciśnień cząstkowych oraz ich zastosowanie w teoretycznym opisie procesu elektrotermicznego wytopu stopów krzemu było prezentowane w publikacjach [76,90 ÷ 92]. Na rys.5.1 przedstawiono wykres równowagi uzyskany w opisany powyżej sposób dla ciśnienia  $P = 1$  (ciśnienie względne) w wyniku obliczeń wykonanych za pomocą arkusza kalkulacyjnego oraz najnowszej bazy danych termochemicznych HSC4.0. W trzech pierwszych reakcjach (5.2 ÷ 5.4) udział biorą substancje skondensowane po stronie substratów, a po stronie produktów występują wyłącznie substancje gazowe. Każda z krzywych odpowiadająca ww. reakcjom dzieli obszar przedstawiony na rys.5.1 na dwie części. Gaz, którego skład odpowiada punktom leżącym powyżej danej krzywej, jest niestabilny. Jeśli gaz taki jest obecny w układzie, kierunek odpowiedniej reakcji zmienia się na przeciwny i gaz ulega kondensacji. Reakcje (5.5 ÷ 5.7) związane są ze zużywaniem się gazu  $SiO(g)$ . Reakcja (5.7) odpowiada układowi metastabilnemu, ponieważ  $Si$  i  $C$  reagują tworząc  $SiC$ . Rysunek 5.1 wskazuje, które z faz skondensowanych mogą współistnieć ze sobą w warunkach równowagi. Na rys.5.1 można wyróżnić dwa punkty niezmienne (I, II), w których współistnieją trzy fazy skondensowane. Współrzędne tych punktów są następujące:

$$I. \quad (T = 1792,9 \text{ K}, P_{SiO} \approx 0,0062) \quad - \text{ fazy } SiO_2, C, SiC \quad (5.10)$$

$$II. \quad (T = 2078,7 \text{ K}, P_{SiO} \approx 0,6509) \quad - \text{ fazy } SiO_2, SiC, Si \quad (5.11)$$

Ze względu na zerową liczbę stopni swobody w punktach niezmiennych I i II reakcje przebiegają w stałej temperaturze odpowiednio 1792,9 K oraz 2078,7 K do chwili zaniku jednej z faz skondensowanych. Podobny wynik obliczeń można uzyskać sporządzając izotermiczne wykresy równowagi. Dla ustalonej temperatury ( $T = const$ ), sporządzając wykresy równowagi we współrzędnych ( $P_{CO}, P_{SiO}$ ) wygodnie jest wyrazić stałe równowagi reakcji (5.2 ÷ 5.7) w postaci logarytmicznej:

$$\lg P_{CO} + \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,2)} \quad (5.12)$$

$$\lg P_{CO} + 3 \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,3)} \quad (5.13)$$

$$2 \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,4)} \quad (5.14)$$

$$\lg P_{CO} - \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,5)} \quad (5.15)$$

$$\lg P_{CO} - \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,6)} \quad (5.16)$$

$$\lg P_{CO} - \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,7)} \quad (5.17)$$

$$\lg P_{CO} - \lg P_{SiO} = \lg K_{(5,8)} \quad (5.18)$$

dzięki czemu uzyskuje się zależności liniowe we współrzędnych ( $\lg P_{CO}, \lg P_{SiO}$ ). Wykresy prężności równowagowych gazów przedstawione na rys.5.2 umożliwiają określenie warunków, w jakich poszczególne fazy skondensowane układu (5.1) mogą ze sobą współistnieć. Z rys.5.2 wynika, że nie wszystkie kombinacje układów z dwoma fazami skondensowanymi są trwałe. Dotyczy to w szczególności układów z reakcjami (5.2÷5.4). Ponadto, ze wzrostem temperatury zakresy stabilności poszczególnych faz zmieniają się, a w szczególności obszary występowania  $SiO_2$  i  $SiC$  zawężają się. Z przecięcia prostych (rys.5.2) przedstawiających równowagę reakcji w układach z dwoma fazami skondensowanymi można określić punkty niezmiennie, w których współistnieją trzy fazy skondensowane:

$$\text{I. fazy skondensowane: } SiO_2, C, SiC \quad (5.19)$$

$$\text{II. fazy skondensowane: } SiO_2, SiC, Si \quad (5.20)$$

$$\text{III. fazy skondensowane: } SiO_2, C, Si \quad (\text{układ nietrwały}) \quad (5.21)$$

Z punktu widzenia procesu wytopu żelazokrzemu interesujące są współrzędne punktów I, II wykresu równowagi (rys.5.2), dotyczących stabilnych kombinacji z trzema fazami skondensowanymi. Punkt I jest punktem przecięcia prostych odpowiadających równowadze reakcji (5.2) oraz (5.5):

$$P_{SiO} = \sqrt{\frac{K_{(5.2)}}{K_{(5.5)}}} \quad (5.22)$$

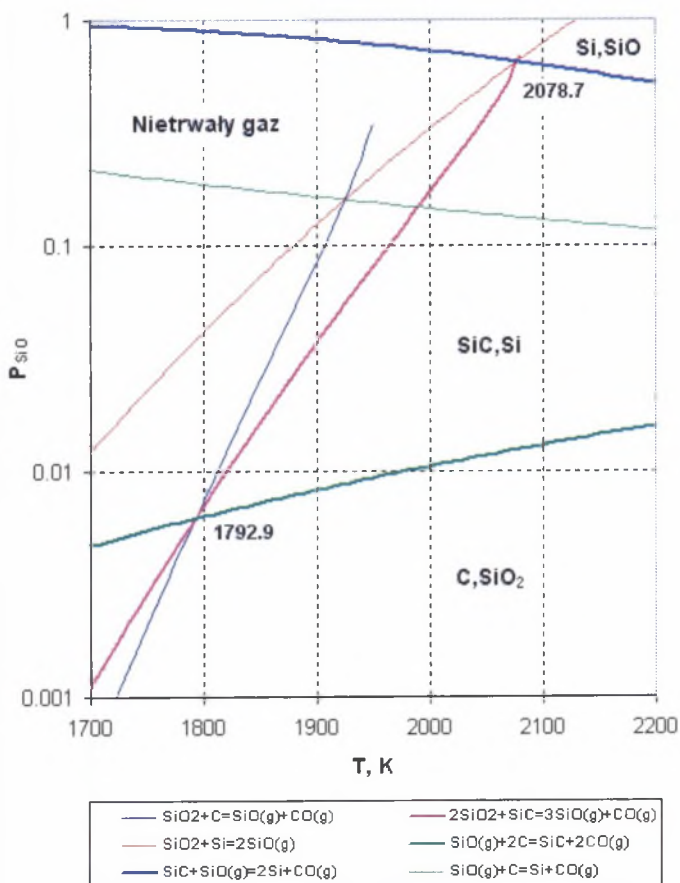
$$P_{CO} = \sqrt{K_{(5.2)} \cdot K_{(5.5)}} \quad (5.23)$$

natomiast punkt II jest punktem przecięcia prostych związanych z równowagą reakcji (5.4) i (5.6):

$$P_{SiO} = \sqrt{K_{(5.4)}} \quad (5.24)$$

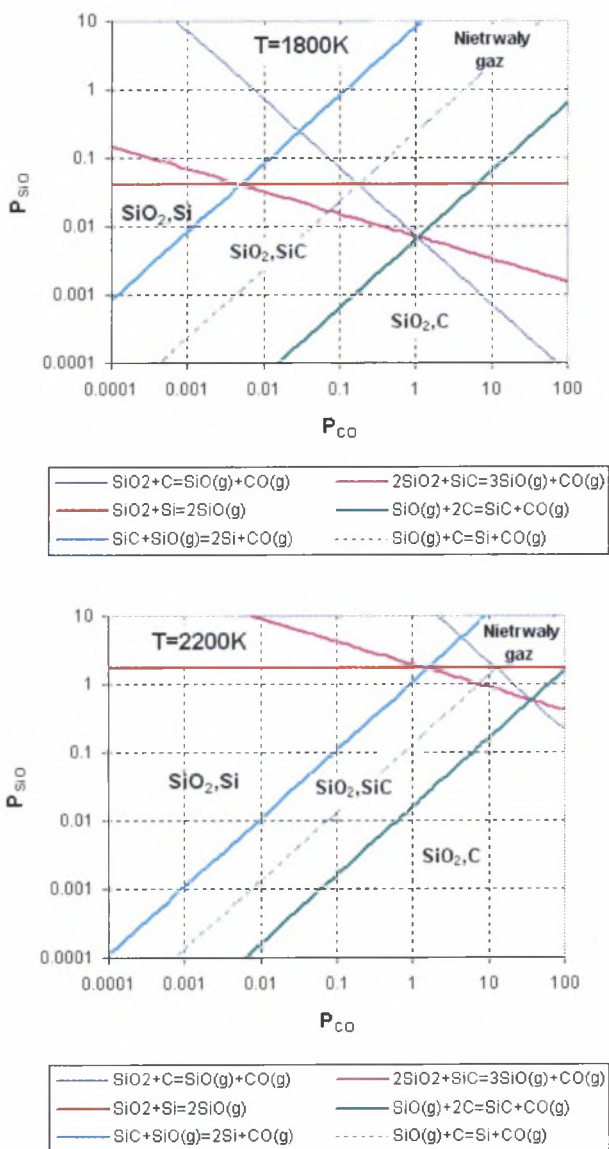
$$P_{CO} = K_{(5.6)} \cdot \sqrt{K_{(5.4)}} \quad (5.25)$$

Sumaryczne ciśnienia gazów oraz prężności  $P_{SiO}$  w punktach potrójnych I i II układu (5.1) w zależności od temperatury przedstawiono na rys. 5.3 i 5.4. Na rysunkach tych wskazano temperatury, w których sumaryczne ciśnienie gazów w punktach potrójnych I, II wynosi  $P = 1$ . Współrzędne punktów I, II pokrywają się ze współrzędnymi analogicznych punktów przedstawionych na wykresie izobarycznym (rys. 5.1). W piecu redukcyjnym, w temperaturach przy których prężność równowagowa gazów w punktach z trzema fazami skondensowanymi (I, II) osiąga wartość równą ciśnieniu atmosferycznemu, układy przestają być trwałe.



Rys. 5.1. Prężności równowagowe  $SiO(g)$  dla układów z dwoma fazami skondensowanymi:  $C - SiC$ ,  $C - Si$ ,  $SiO_2 - C$ ,  $SiO_2 - SiC$ ,  $SiC - Si$ ,  $SiO_2 - Si$  dla  $P = 1$

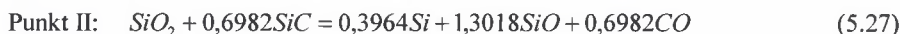
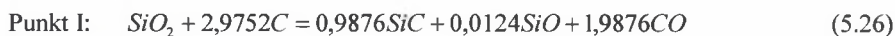
Fig. 5.1. Equilibrium  $SiO(g)$  pressures for systems with two condensed phases:  $C - SiC$ ,  $C - Si$ ,  $SiO_2 - C$ ,  $SiO_2 - SiC$ ,  $SiC - Si$ ,  $SiO_2 - Si$  for  $P = 1$



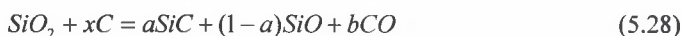
Rys. 5.2. Prężności równowagowe tlenku  $\text{SiO}(\text{g})$  w reakcjach z dwoma fazami skondensowanymi:  $\text{C} - \text{SiC}$ ,  $\text{C} - \text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{SiC}$ ,  $\text{SiC} - \text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  obliczone dla stałych temperatur  $T = 1800$  oraz  $T = 2200$  K (skala logarytmiczna)

Fig. 5.2. Gas equilibrium pressures in reactions with two condensed phases:  $\text{C} - \text{SiC}$ ,  $\text{C} - \text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{SiC}$ ,  $\text{SiC} - \text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  calculated for constant temperatures  $T = 1800$  and  $T = 2200$  K (logarithm scale)

W tych warunkach zachodzą reakcje, w wyniku których następuje zanik jednej z faz:



Współczynniki stechiometryczne dla powyższych reakcji określono na podstawie ciśnień równowagowych  $P_{\text{SiO}}$  w punktach (5.10) i (5.11) dla  $P=1$  uwzględniając bilans masowy pierwiastków. Dla przykładu współczynniki stechiometryczne w (5.26) można określić zapisując reakcję następująco:



oraz rozwiązując układ równań:

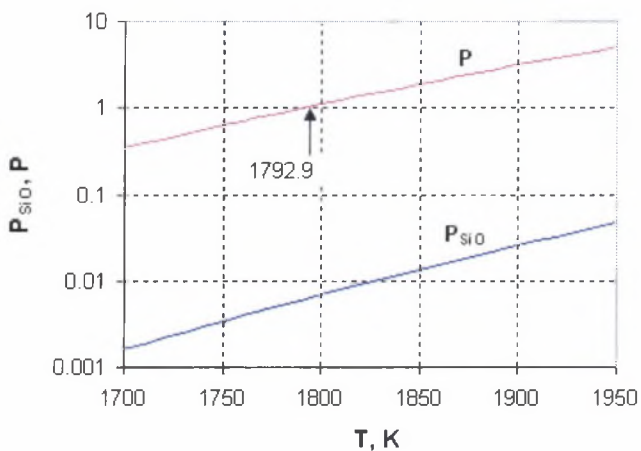
$$\left. \begin{array}{l} \text{Bilans O: } 1 - a + b = 2 \\ \text{Bilans C: } x = a + b \\ \frac{1-a}{b} = \frac{P_{\text{SiO}}}{1-P_{\text{SiO}}} \end{array} \right\} \quad (5.29)$$

Z powyższych rozważań wynika, że w układzie (5.1) przy ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego krzemionka reaguje z węglem w temperaturze 1792,9 K, tworząc węgiel SiC. W punkcie niezmiennym I reakcja (5.26), w wyniku której powstaje faza węglkowa SiC, zachodzi aż do zaniku jednego z reagentów. Krzem metaliczny powstaje w temperaturze 2078,7 K w punkcie niezmiennym II w wyniku redukcji krzemionki węglikiem SiC (5.27). Punkty I, II określono w sposób eksperymentalny [90]:

punkt I, układ  $\text{SiO}_2 - \text{C} - \text{SiC}$  - Rein i Chipman (1963) 1806 K (1533 °C)

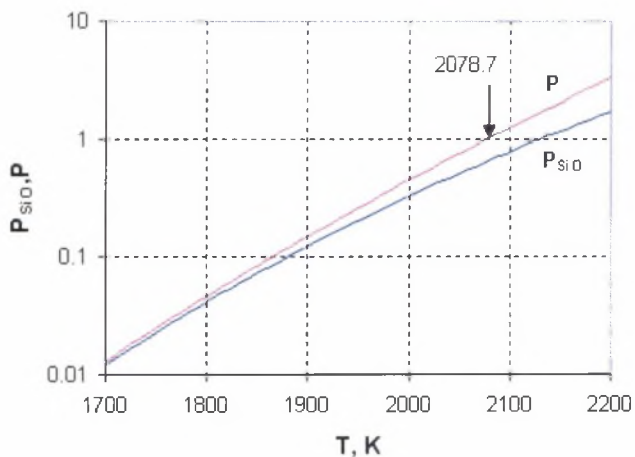
punkt II, układ  $\text{SiO}_2 - \text{SiC} - \text{Si}$  - Gjerstad (1968) 2092 K (1819 °C).

Uzyskane wyniki obliczeń wykazują dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi.



Rys. 5.3. Ciężnienie sumaryczne oraz prężność  $SiO$  w punkcie potrójnym  $SiO_2 - C - SiC$  układu (5.1)

Fig. 5.3. Total pressure and  $SiO$  pressure in the ternary  $SiO_2 - C - SiC$  point of the (5.1) system



Rys. 5.4. Ciężnienie sumaryczne oraz prężność  $SiO$  w punkcie potrójnym  $SiO_2 - SiC - Si$  układu (5.1)

Fig. 5.4. Total pressure and  $SiO$  pressure in the ternary  $SiO_2 - SiC - Si$  point of the (5.1) system

## 5.2. Zastosowanie teorii dysocjacji termicznej w analizie równowagi układu $Si-O-C$

Teoria dysocjacji termicznej zakłada, że w warunkach równowagi układów heterogenicznych z udziałem dwóch lub więcej faz skondensowanych ciśnienie sumaryczne składników fazy gazowej (pary) jest minimalne [49÷52]. W przypadku możliwości występowania różnych kombinacji faz skondensowanych w danych warunkach najtrwalszy jest układ, nad którym ciśnienie sumaryczne fazy gazowej jest najmniejsze. Zastosowanie teorii dysocjacji termicznej w analizie równowagi układu  $Si-O-C$  przedstawił Kulikow [49÷52]. Uwzględniając w układzie  $Si-O-C$  większą aniżeli w (3.1) liczbę składników fazy gazowej, względne ciśnienie sumaryczne w układzie z dwoma fazami skondensowanymi  $SiO_2-C$  (w odniesieniu do ciśnienia normalnego  $P^0$ ) można wyrazić następująco:

$$P_{SiO_2-C} = P_O + P_{O_2} + P_{Si} + P_{SiO} + P_{SiO_2}^0 + P_{SiC} + P_C^0 + P_{CO} + P_{CO_2}, \quad (5.30)$$

gdzie:

$P_{SiO_2}^0, P_C^0$  - względne prężności pary nasyconej nad czystymi składnikami, odpowiednio:  $SiO_2$  i  $C$ .

Dopóki w układzie występują fazy skondensowane  $SiO_2, C$  prężności par tych składników w fazie gazowej są ich prężnościami pary nasyconej  $P_{SiO_2}^0, P_C^0$ , które zależą tylko od temperatury. Prężności innych składników fazy gazowej można wyrazić za pomocą prężności  $P_O$  oraz stałych równowagi reakcji dysocjacji gazów cząsteczkowych na gazy jednoatomowe następująco:

$$\left. \begin{aligned} P_{O_2} &= \frac{1}{K_{O_2}} P_O^2 \\ P_{Si} &= \frac{P_{SiO_2}^0 \cdot K_{SiO_2}}{P_O^2} \\ P_{SiO} &= \frac{P_{SiO_2}^0 \cdot K_{SiO_2}}{K_{SiO} \cdot P_O} \\ P_{SiC} &= \frac{P_{SiO_2}^0 \cdot K_{SiO_2} \cdot P_C^0}{K_{SiC} \cdot P_O^2} \\ P_{CO} &= \frac{P_C^0}{K_{CO}} P_O \\ P_{CO_2} &= \frac{P_C^0}{K_{CO_2}} P_O^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

Podstawiając zależności (5.31) do równania (5.30), otrzymujemy:

$$P_{SiO_2-C} = P_{SiO_2}^0 + P_C^0 + \left(1 + \frac{P_C^0}{K_{CO}}\right)P_O + \left(\frac{1}{K_{O_2}} + \frac{P_C^0}{K_{CO_2}}\right)P_O^2 + \frac{A}{K_{SiO}P_O} + \frac{A}{P_O^2}, \quad (5.32)$$

gdzie:

$$A = K_{SiO_2} \cdot P_{SiO_2}^0.$$

Obliczając ekstremum funkcji (5.32), przyrównujemy do zera pochodną:

$$\frac{\partial P_{SiO_2-C}}{\partial P_O} = 1 + \frac{P_C^0}{K_{CO}} + 2\left(\frac{1}{K_{O_2}} + \frac{P_C^0}{K_{CO_2}}\right)P_O - \frac{A}{K_{SiO}P_O^2} - \frac{2A}{P_O^3} = 0. \quad (5.33)$$

Różniczkując (5.33), widać, że druga pochodna funkcji (5.32) jest dodatnia, zatem dla ciśnienia  $P_O$  obliczonego z równania (5.33) ciśnienie sumaryczne  $P_{SiO_2-C}$  jest minimalne. W układzie  $SiO_2 - SiC$  równania analogiczne do (5.32), (5.33) przyjmują postać:

$$P_{SiO_2-SiC} = P_O + P_{O_2} + P_{Si} + P_{SiO} + P_{SiO_2}^0 + P_{SiC}^0 + P_C + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (5.34)$$

$$P_{SiO_2-SiC} = P_O + \frac{P_O^2}{K_{O_2}} + \frac{A}{P_O^2} + \frac{A}{K_{SiO}P_O} + P_{SiO_2}^0 + P_{SiC}^0 + BP_O^2 + \frac{B}{K_{CO}}P_O^3 + \frac{B}{K_{CO_2}}P_O^4, \quad (5.35)$$

gdzie:

$P_{SiC}^0$  - względna prężność pary nasyconej  $SiC$  nad czystym składnikiem

$$\left. \begin{aligned} P_C &= \frac{K_{SiC} P_{SiC}^0}{P_{Si}} = \frac{K_{SiC} P_{SiC}^0}{P_{SiO_2}^0 K_{SiO_2}} P_O^2 = BP_O^2 \\ B &= \frac{K_{SiC} P_{SiC}^0}{P_{SiO_2}^0 K_{SiO_2}} \\ P_{CO} &= \frac{B}{K_{CO}} P_O^3 \\ P_{CO_2} &= \frac{B}{K_{CO_2}} P_O^4 \end{aligned} \right\} \quad (5.36)$$



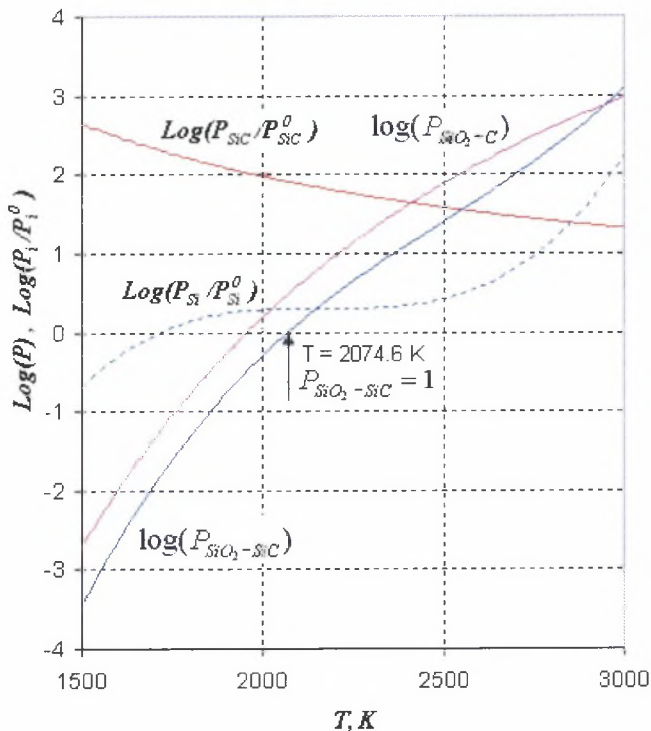
Przyrównując pochodną funkcji (5.35) do zera, możemy określić prężność  $P_O$  odpowiadającą minimalnemu ciśnieniu sumarycznemu gazu w układzie nad  $SiO_2 - SiC$  z równania:

$$\frac{4B}{K_{CO_2}} P_O^6 + \frac{3B}{K_{CO}} P_O^5 + 2\left(\frac{1}{K_{O_2}} + B\right) P_O^4 + P_O^3 = 2A + \frac{A}{K_{SiO}} P_O \quad (5.37)$$

Równania (5.35) oraz (5.37) rozwiązano na arkuszu kalkulacyjnym z wykorzystaniem opcji Solver oraz bazy termodynamicznej HSC4.0. Uzyskane wyniki obliczeń dotyczące sumarycznych prężności  $P_{SiO_2-C}$ ,  $P_{SiO_2-SiC}$  oraz wartości logarytmów:

$$\left. \begin{array}{l} \log\left(\frac{P_{SiC}}{P_{SiC}^0}\right), \quad \text{w układzie } SiO_2 - C \\ \log\left(\frac{P_{Si}}{P_{Si}^0}\right), \quad \text{w układzie } SiO_2 - SiC \end{array} \right\} \quad (5.38)$$

przedstawiono w sposób graficzny na rys.5.5. Z obliczeń wynika, że w szerokim zakresie temperatur minimalna, sumaryczna prężność par  $P_{SiO_2-SiC}$  jest niższa w porównaniu z  $P_{SiO_2-C}$ , a prężność  $P_{SiC} > P_{SiC}^0$  ( $P_{SiC} / P_{SiC}^0 > 1$ ) w układzie  $SiO_2 - C$ . Wynika stąd, że układ  $SiO_2 - SiC$  jest trwalszy w porównaniu z układem  $SiO_2 - C$  i w obecności węgla krzemionka w pierwszej kolejności reaguje, tworząc węgiel krzemu  $SiC$ . Głównymi składnikami fazy gazowej układu  $SiO_2 - SiC$  są tlenki  $CO$  i  $SiO$ . Analizując warunki otrzymywania krzemu metalicznego, należy rozważyć więc układ  $SiO_2 - SiC$ . Z przedstawionych na rys.5.5 zależności wynika, że chociaż w warunkach obniżonego ciśnienia równowaga trzech faz  $SiO_2 - SiC - Si$  ( $P_{Si} = P_{Si}^0$ ) występuje już w temperaturze  $1708,3 K$ ,  $P_{SiO_2-SiC} \approx 0,0148$ , to w warunkach zbliżonych do ciśnienia atmosferycznego ( $P_{SiO_2-SiC} = 1$ ) krzem jako oddzielna faza może występować w temperaturze  $T = 2074,6 K$ . Temperatura ta jest nieco niższa w porównaniu z wynikami obliczeń przedstawionymi na rys. 5.1 i 5.4 ( $T = 2078,7 K$ ). Pomijając błędy numeryczne związane z rozwiązywaniem równania (5.37), różnica ta wynika z przyjęcia większych uproszczeń w (5.1) oraz uwzględnienia mniejszej liczby składników fazy gazowej układu  $Si - O - C$  w porównaniu z równaniami (5.30) i (5.34).



Rys. 5.5. Sumaryczne prężności par  $P_{SiO_2-C}$ ,  $P_{SiO_2-SiC}$  oraz prężności względne:

$P_{SiC}/P_{SiC}^0$  i  $P_{Si}/P_{Si}^0$  odpowiednio w układach  $SiO_2-C$  i  $SiO_2-SiC$

Fig. 5.5. Total vapour pressures of  $P_{SiO_2-C}$ ,  $P_{SiO_2-SiC}$  and relative vapours  $P_{SiC}/P_{SiC}^0$ ,  $P_{Si}/P_{Si}^0$  correspondingly to  $SiO_2-C$  and  $SiO_2-SiC$  systems

### 5.3. Zastosowanie metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa w analizie termodynamicznej układu $Si-O-C$

W odróżnieniu od przedstawionych w punktach 5.1, 5.2 metod analizy równowagi układu  $Si-O-C$  metoda minimalizacji Gibbsa (MEG) umożliwia dla danego składu początkowego określenie składu równowagowego układu oraz sporządzenie bilansu materiałowego i cieplnego procesu, a w szczególności określenie uzysku składnika podstawowego Si.

Metoda MEG znalazła uznanie w badaniach procesów wysokotemperaturowych z chwilą opracowania algorytmu Solgasmix [19,20], który wchodzi w skład komercyjnych, specjalistycznych pakietów oprogramowania dla obliczeń równowagi chemicznej układów heterogenicznych zintegrowanych z bazami danych termodynamicznych (FACT, ThermoCalc, HSC). Najwcześniej zastosowanie metody MEG w modelowaniu procesu

elektrotermicznego redukcji krzemionki węglem zaprezentował w 1978 roku Ericsson [18], twórca algorytmu Solgasmix. Wraz z rozpowszechnianiem się oprogramowania dla rozwiązywania zagadnienia MEG analiza termodynamiczna redukcji krzemionki węglem była przedmiotem wielu publikacji [6÷8,30,38,39,61]. Na uwagę zasługuje analiza układu równowagi  $Si-O-C$  metodą MEG przedstawioną w publikacji [30]. Poniżej zaprezentowane zostaną najbardziej interesujące z punktu widzenia procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu wyniki analizy równowagi układu  $Si-O-C$  uzyskane metodą MEG z wykorzystaniem najnowszej bazy termodynamicznej HSC4.0. Zagadnienie optymalizacji nieliniowej (2.12÷2.14) rozwiązano metodą gradientów sprzężonych [4,80], korzystając z gotowego algorytmu zawartego w opcji Solver arkusza kalkulacyjnego Excel. Za pomocą bazy danych HSC4.0 ustalono, że w zakresie temperatur 1500 ÷ 3500K w układzie  $Si-O-C$  mogą występować następujące składniki:

- faza gazowa

i	1	2	3	4	5	6	7	8
skł.	C(g)	C <sub>2</sub> (g)	C <sub>3</sub> (g)	C <sub>4</sub> (g)	C <sub>5</sub> (g)	C(+g)	C(-g)	C <sub>2</sub> (-g)
i	9	10	11	12	13	14	15	16
skł.	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	C <sub>2</sub> O(g)	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (-g)	O(g)	O <sub>2</sub> (g)	O <sub>3</sub> (g)
i	17	18	19	20	21	22	23	24
skł.	O(+g)	O(-g)	O <sub>2</sub> (+g)	O <sub>2</sub> (-g)	Si(g)	Si <sub>2</sub> (g)	Si <sub>3</sub> (g)	Si(+g)
i	25	26	27	28	29	30	31	
skł.	Si(-g)	SiC(g)	SiC <sub>2</sub> (g)	Si <sub>2</sub> C(g)	SiO(g)	SiO <sub>2</sub> (g)	e-(g)	

- cztery oddzielne fazy skondensowane

i	32	33	34	35
składnik	C	Si	SiC	SiO <sub>2</sub>

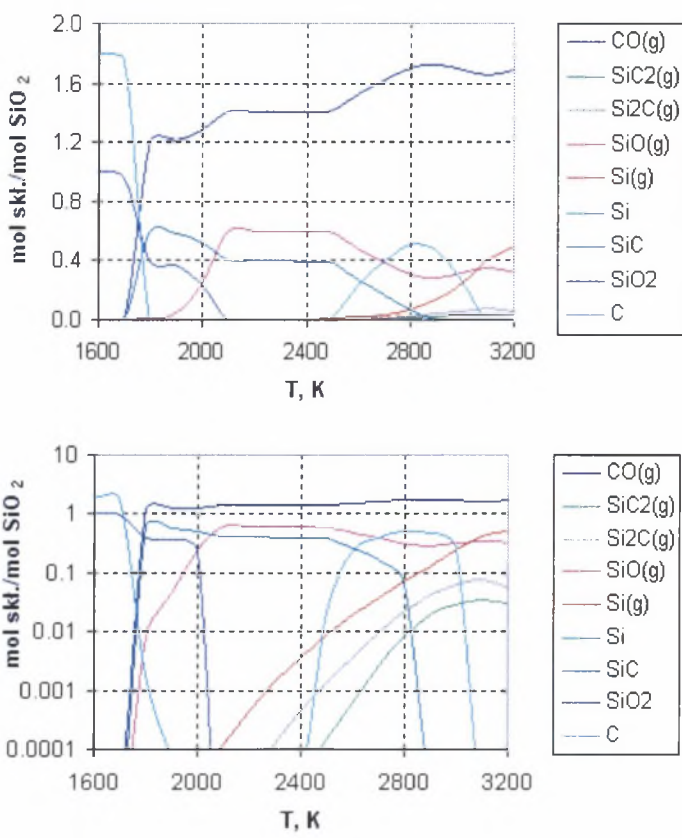
Składnikami tworzącymi układ są ( $Si-O-C-e^-$ ), a wchodzący w skład fazy gazowej elektron  $e^-(g)$  oraz jony dodatnie i ujemne (-g), (+g) uwzględnia się w równaniu bilansowym (2.13), zakładając, że sumaryczny ładunek układu jest równy zero. Przy określaniu aktywności składników przyjęto założenie, że faza gazowa jest gazem doskonałym, a składniki skondensowane nie tworzą roztworów i są oddzielnymi, nie oddziałującymi na siebie fazami. Zakłada się stałe ciśnienie  $P = 1,013$  oraz skład początkowy mieszanki reakcyjnej określony następująco:

$$SiO_2 + mC, \quad (5.39)$$

gdzie:

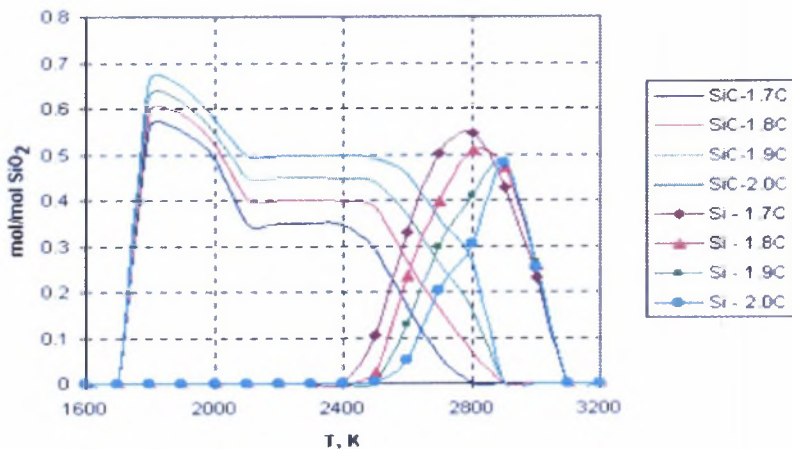
$m$  – liczba moli węgla w mieszance reakcyjnej w odniesieniu do 1 mola  $SiO_2$ .

Obliczenia wykonano dla zakresu temperatur  $1600 \div 3200 \text{ K}$  z krokiem  $\Delta T = 100 \text{ K}$  oraz składu początkowego mieszanki reakcyjnej  $m$  dla przedziału  $1,5 \div 2,1$  z krokiem  $\Delta m = 0,2$ . Przyjęte w obliczeniach zakresy dotyczące temperatur oraz udziału reduktora  $m$  są najbardziej interesujące z punktu widzenia procesów przemysłowych. Na rys.5.6 przedstawiono w sposób graficzny przykładowe rozwiązanie zagadnienia MEG dla  $m = 1,8$  oraz przedstawiono najważniejsze składniki w warunkach równowagi układu  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ . Z pokazanych na rys.5.6 zależności wynika, że w całym zakresie temperatur głównymi składnikami fazy gazowej są  $\text{CO}(\text{g})$  oraz  $\text{SiO}(\text{g})$ , a w temperaturze powyżej  $2800 \text{ K}$  znaczący wpływ na skład fazy gazowej wywiera  $\text{Si}(\text{g})$ . Z obliczeń wynika, że w początkowej fazie procesu redukcji krzemionki węglem w temperaturze powyżej  $1770 \text{ K}$  powstaje węgiel krzemu, który współistnieje z krzemionką aż do temperatury około  $2073 \text{ K}$ . Ze wzrostem temperatury w zakresie  $1770 \div 2073 \text{ K}$  udział krzemionki w układzie stopniowo maleje aż do jej całkowitego zaniku. Faza  $\text{SiC}$  jest stabilna aż do temperatury około  $2900 \text{ K}$ . W temperaturze  $2900 \text{ K}$  udział  $\text{SiC}$  w fazie skondensowanej nie przekracza  $3 \cdot 10^{-5}$  mola. Poniżej  $2100 \text{ K}$  składniki fazy gazowej, takie jak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Si}(\text{g})$ ,  $\text{SiO}_2(\text{g})$ ,  $\text{Si}_2\text{C}(\text{g})$ ,  $\text{SiC}_2(\text{g})$  występują w śladowych ilościach, a ich stężenia wyrażone w ułamkach molowych mieszczą się w przedziale  $10^{-3} - 10^{-6}$ . W wyższych temperaturach, powyżej  $2100 \text{ K}$ , występowanie innych jak  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{SiO}(\text{g})$  składników gazowych ma coraz większe znaczenie, a w szczególności  $\text{Si}(\text{g})$ ,  $\text{Si}_2\text{C}(\text{g})$ ,  $\text{SiC}_2(\text{g})$ . Dla  $m = 1$ , faza  $\text{Si}(\text{l})$  jest stabilna w przedziale temperatur  $2400 \div 3070 \text{ K}$ , przy czym zakres, w którym  $\text{Si}(\text{l})$  jest jedyną fazą skondensowaną, obejmuje przedział  $2900 \div 3070 \text{ K}$ . W układzie  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  udział faz skondensowanych  $\text{Si}(\text{l})$ ,  $\text{SiC}$  zależy od składu początkowego mieszanki reakcyjnej. Na rys.5.7 przedstawiono wpływ temperatury na udział faz  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}(\text{l})$  w zależności od początkowego udziału węgla w mieszance  $\text{SiO}_2 + m\text{C}$ , dla  $m = 1,7; 1,8; 1,9; 2,0$ . Z przedstawionych na rys.5.7 zależności wynika, że ze wzrostem udziału węgla zwiększa się udział węgla  $\text{SiC}$  w układzie przy jednoczesnym zmniejszaniu się udziału fazy  $\text{Si}(\text{l})$ . Największy udział  $\text{Si}(\text{l})$  w fazie skondensowanej odpowiada początkowemu udziałowi węgla  $m = 1,74 \div 1,76$  i wynosi około  $0,57 \text{ mol/mol SiO}_2$ . Uzyskany wynik pokrywa się z danymi zamieszczonymi w publikacjach [8,30]. Na rys.5.8 przedstawiono w sposób graficzny analogiczne wyniki obliczeń składu równowagowego układu  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  dla mieszanki o składzie początkowym  $\text{SiO}_2 + 1,74\text{C}$  uzyskane za pomocą algorytmu minimalizacji Gibbsa wchodzącego w skład pakietu HSC4.0.



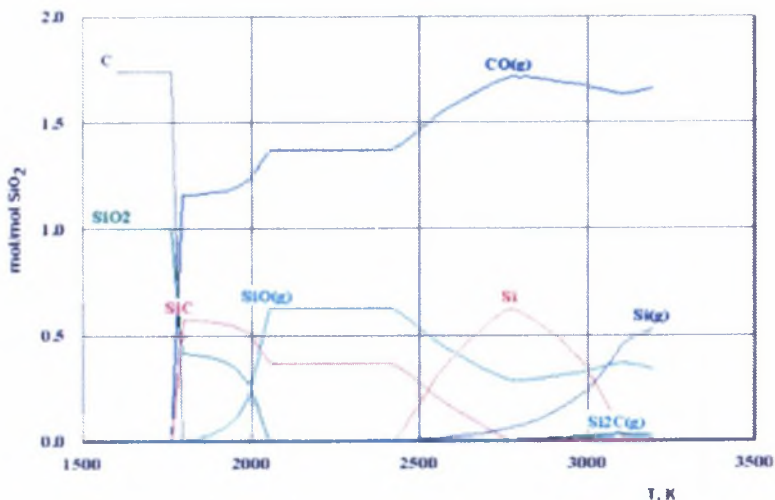
Rys. 5.6. Wpływ temperatury na skład równowagowy układu  $Si-O-C$  dla mieszanki o składzie początkowym  $SiO_2 + 1,8C$  oraz ciśnienia  $P = 1,013$  przedstawiony w skali liniowej i logarytmicznej

Fig. 5.6. Temperature influence on the equilibrium composition of  $Si-O-C$  system for the mix with initial composition  $SiO_2 + 1,8C$  under pressure  $P = 1,013$  presented on linear and logarithmic scale



Rys. 5.7. Wpływ temperatury na udział faz  $SiC$ ,  $Si(l)$  w składzie równowagowym układu  $Si-O-C$  w zależności od składu początkowego mieszanki  $SiO_2 + mC$  dla  $m = 1,7; 1,8; 1,9; 2,0$ ;  $P = 1,013$

Fig. 5.7. Temperature influence on  $SiC$ ,  $Si(l)$  phase participation in equilibrium composition of  $Si-O-C$  system depending on  $SiO_2 + mC$  initial mixture composition for  $m = 1,7; 1,8; 1,9; 2,0$ ;  $P = 1,013$



Rys. 5.8. Wpływ temperatury na skład równowagowy układu  $Si-O-C$  dla mieszanki o składzie początkowym  $SiO_2 + 1,74C$ ;  $P = 1,013$

Fig. 5.8. Temperature influence on equilibrium composition of  $Si-O-C$  system for the mix with initial composition  $SiO_2 + 1,74C$  under pressure  $P = 1,013$

#### 5.4. Wpływ żelaza oraz innych domieszek na równowagę układu $Si - O - C$

Żelazo jest jednym ze składników wsadu w procesie wytopu żelazokrzemu. Oprócz Fe, niewielkie ilości innych pierwiastków, takich jak Al, Ca, Mg, Ti, Na, K występujących w surowcach wsadowych jako zanieczyszczenia zawsze towarzyszą procesowi elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem. W najprostszy sposób można wyjaśnić wpływ żelaza oraz innych pierwiastków na równowagę układu  $Si - O - C$ , wychodząc z zależności na potencjał tlenowy  $p_{O_2}$  (prężność równowagowa) krzemionki określony zależnością [90]:

$$p_{O_2} = \frac{1}{K_{SiO_2}}, \quad (5.40)$$

gdzie:

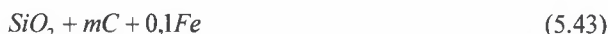
$K_{SiO_2}$  - stała równowagi reakcji

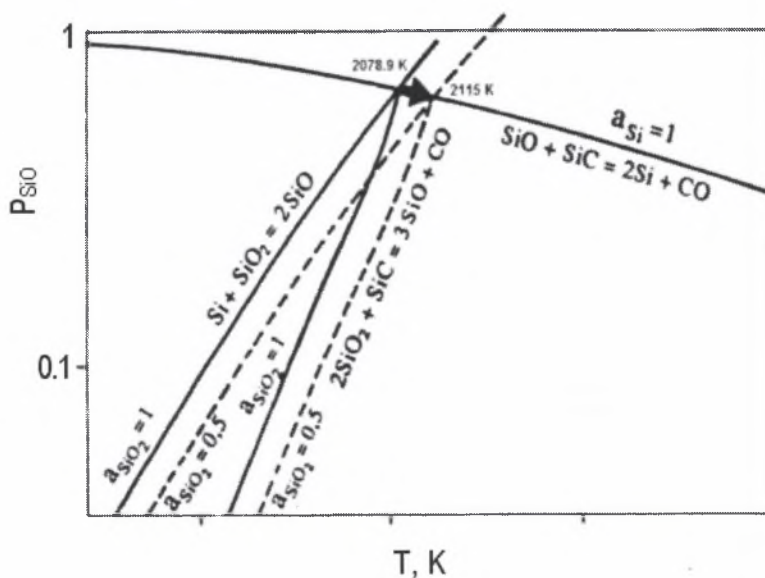
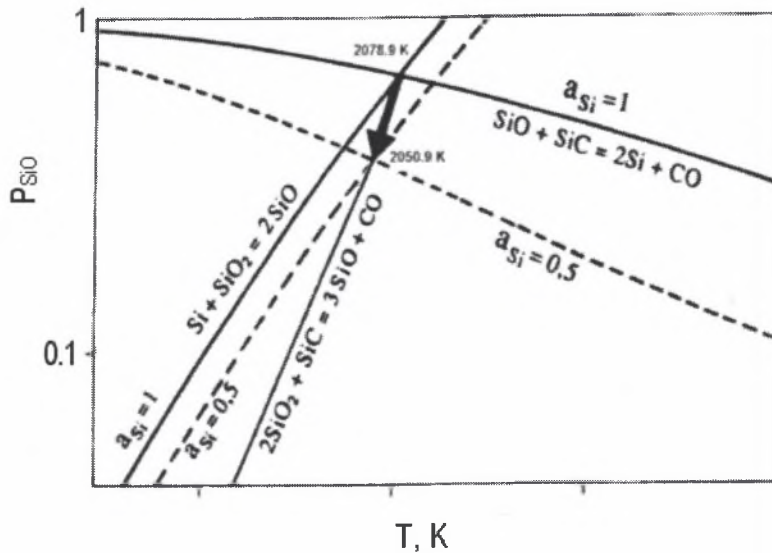


Jeśli krzem i krzemionka nie występują w stanie standardowym, zależność (5.40) na potencjał tlenowy  $p_{O_2}$  przyjmuje postać:

$$p_{O_2} = \frac{1}{K_{SiO_2}} \cdot \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \quad (5.42)$$

Z zależności (5.42) wynika, że dla danej temperatury warunki do redukcji krzemu będą bardziej sprzyjające przy wyższym ciśnieniu równowagowym tlenu  $p_{O_2}$ , jeśli aktywność  $a_{Si}$  zmniejszy się, np. z powodu obecności  $Fe$  w stopie. Odwrotnie, gdy na skutek tworzenia się żużli aktywność krzemionki  $a_{SiO_2}$  będzie mniejsza, to potencjał tlenowy  $p_{O_2}$  będzie niższy i warunki do redukcji krzemu będą utrudnione. Tworzeniu się żużla sprzyjają występujące w surowcach zanieczyszczenia w postaci tlenków:  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ . Efekt ten jest jeszcze bardziej widoczny, gdy uwzględnimy wpływ aktywności  $Si$  i  $SiO_2$  na zmianę położenia krzywych na opisanym w pkt. 5.1 wykresie równowagi w układzie  $(T, P_{SiO})$ . Z przedstawionych na rys.5.9 zależności wynika, że przy  $a_{SiO_2} = 1$  efektem obniżenia aktywności krzemu jest przesunięcie punktu potrójnego II (współistnienia faz  $SiO_2 - SiC - Si$ ) w kierunku niższych prężności  $P_{SiO}$  oraz niższej temperatury. W przypadku zmniejszenia się aktywności krzemionki przy  $a_{Si} = 1$  oba punkty potrójne I, II układu  $Si - O - C$  przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Zagadnienie minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa dla układu  $Fe - Si - O - C$  rozwiązano dla mieszanki o składzie początkowym:





Rys. 5.9. Wpływ obniżenia aktywności krzemu (a) i krzemionki (b) na przesunięcie równowagi układu  $Si-O-C$  [90]

Fig. 5.9. Influence of silicon (a.) and silica (b.) activity reduction on translation equilibrium diagram of the  $Si-O-C$  system [90]



Założono obecność w układzie  $Fe - Si - O - C$  następujących faz:

- faza gazowa:

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
skł.	C(g)	C <sub>2</sub> (g)	C <sub>3</sub> (g)	C <sub>4</sub> (g)	C <sub>5</sub> (g)	C(+g)	C(-g)	C <sub>7</sub> (-g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
i	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
skł.	C <sub>2</sub> O(g)	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (-g)	Fe(g)	Fe(+g)	Fe(-g)	Fe(CO) <sub>5</sub> (g)	FeO(g)	O(g)	O <sub>2</sub> (g)
i	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
skł.	O <sub>3</sub> (g)	O(+g)	O(-g)	O <sub>2</sub> (+g)	O <sub>2</sub> (-g)	Si(g)	Si <sub>2</sub> (g)	Si <sub>3</sub> (g)	Si(+g)	Si(-g)
i	31	32	33	34	35	36				
skł.	SiC(g)	SiC <sub>2</sub> (g)	Si <sub>2</sub> C(g)	SiO(g)	SiO <sub>2</sub> (g)	e(-g)				

- faza ciekła metaliczna

i	1	2	3	4	5	6	7	8
skł.	C	Fe <sub>3</sub> C	Fe	Fe <sub>3</sub> Si	Fe <sub>7</sub> Si <sub>5</sub>	FeSi	FeSi <sub>2</sub>	Si

- faza ciekła tlenkowa (żużłowa)

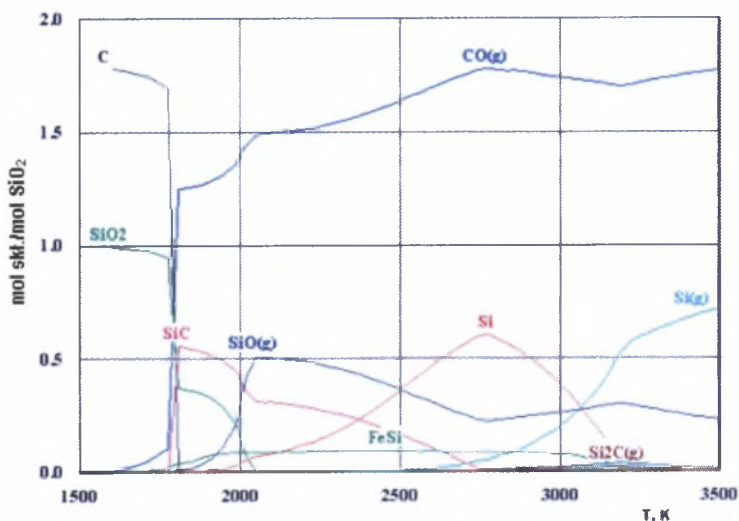
i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
skł.	FeCO <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub>	Fe <sub>1,947</sub> O	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO*SiO <sub>2</sub>	2FeO*2SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>

- dwie oddzielne fazy skondensowane

i	1	2
skł.	C	SiC

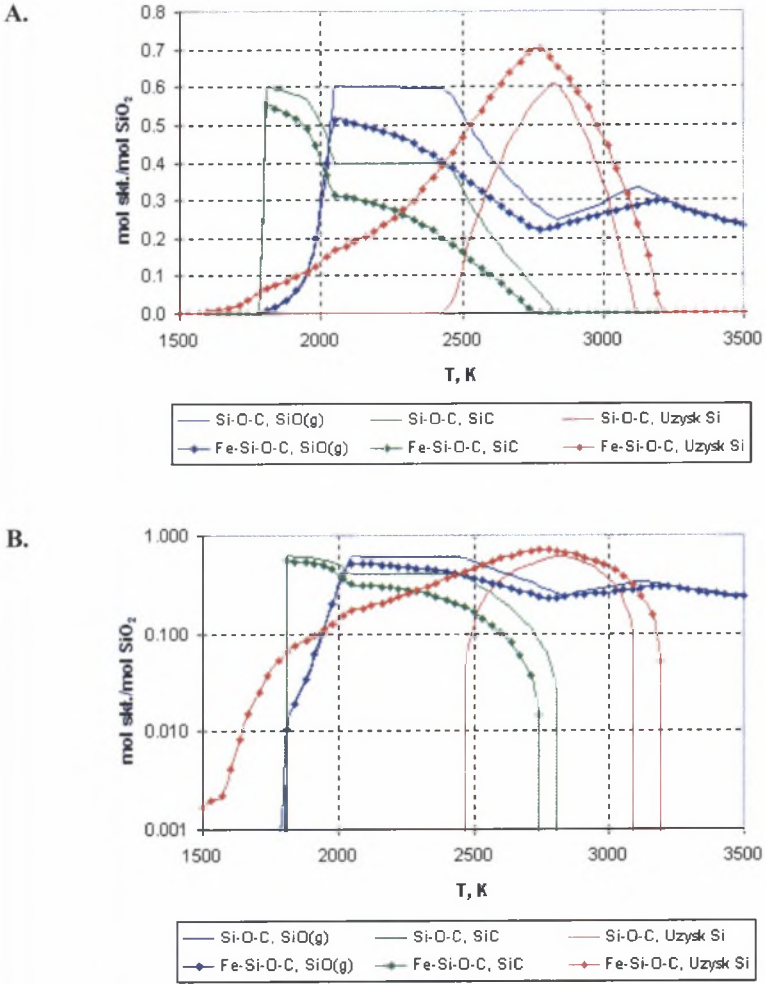
Pozostałe założenia przyjęto identycznie jak w pkt.5.3 dla układu  $Si - O - C$ . Ze względu na brak w pakiecie HSC4.0 bazy danych dotyczącej właściwości termodynamicznych roztworów przyjęto uproszczenia, zakładając, że faza gazowa jest gazem doskonałym, a fazy ciekłe (metaliczna i żużłowa) są doskonałymi fazami zasocjowanymi. Na rys.5.10 przedstawiono wpływ temperatury w zakresie 1500÷3500 K na najważniejsze składniki układu  $Fe - Si - O - C$  dla mieszanki o składzie początkowym (5.43) dla  $m = 1,8$  oraz ciśnienia  $P = 1$ . Na rys.5.11 przedstawiono dane porównawcze dotyczące najważniejszych składników układu  $Si - O - C$  oraz  $Fe - Si - O - C$  w warunkach równowagi uzyskane przy założeniu jednakowego udziału reduktora  $m = 1,8$  w mieszkach (5.39) i (5.43) oraz ciśnienia  $P = 1$ . Zgodnie z oczekiwaniami (rys. 5.9) wyniki obliczeń dotyczące składu równowagowego potwierdzają korzystny wpływ żelaza na proces redukcji krzemionki węglem, a w szczególności jego wpływ na obniżenie temperatury początku redukcji oraz zwiększenie uzysku Si. Ponadto, żelazo wywiera korzystny wpływ na zmniejszenie udziału fazy węglkowej SiC oraz udziału SiO(g) w warunkach równowagi. Korzystny wpływ żelaza na proces redukcji krzemionki węglem oraz uzysk składnika podstawowego jest powszechnie znany z obserwacji procesów przemysłowych wytopu żelazokremu FeSi45, FeSi75, FeSi90 oraz krzemu technicznie czystego. Z obliczeń wynika, że równowagowy uzysk

krzemu nie przekracza w układzie  $Si-O-C$  wartości 0,6 oraz 0,7 w układzie  $Fe-Si-O-C$  (dla  $m = 0,1$ ). Teoretyczne wartości uzysku Si są znacznie niższe aniżeli wynika to z danych przemysłowych dla procesów elektrotermicznych wytopu krzemu technicznie czystego (ponad 80%) oraz żelazokrzemu  $FeSi_{75}$  (ponad 90%). W wysokich temperaturach na uwagę zasługuje znaczny udział  $Si(g)$  w fazie gazowej. W procesie przemysłowym pary  $Si(g)$  po wyjściu ze stref o najwyższej temperaturze ulegają kondensacji. Pozwala to na wyjaśnienie różnic pomiędzy wynikami obliczeń teoretycznych a danymi przemysłowymi. Dla pełnego zrozumienia procesu redukcji krzemionki węglem w piecach przemysłowych konieczne jest poznanie struktury wewnętrznej pieca, a w szczególności zlokalizowanych w pobliżu końców elektrod stref reakcyjnych.



Rys. 5.10. Wpływ temperatury na skład równowagowy układu  $Fe-Si-O-C$  dla mieszanki o składzie początkowym  $SiO_2 + 1,8C + 0,1Fe$ ,  $P = 1$

Fig. 5.10. Temperature influence on the equilibrium composition of  $Fe-Si-O-C$  system for the mixture with initial composition of  $SiO_2 + 1,8C + 0,1Fe$ ,  $P = 1$



Rys. 5.11. Najważniejsze składniki układu  $\text{Si-O-C}$  oraz  $\text{Fe-Si-O-C}$  dla mieszanek reakcyjnych (3.39) i (3.74),  $m = 1,8$ ;  $P = 1$ :

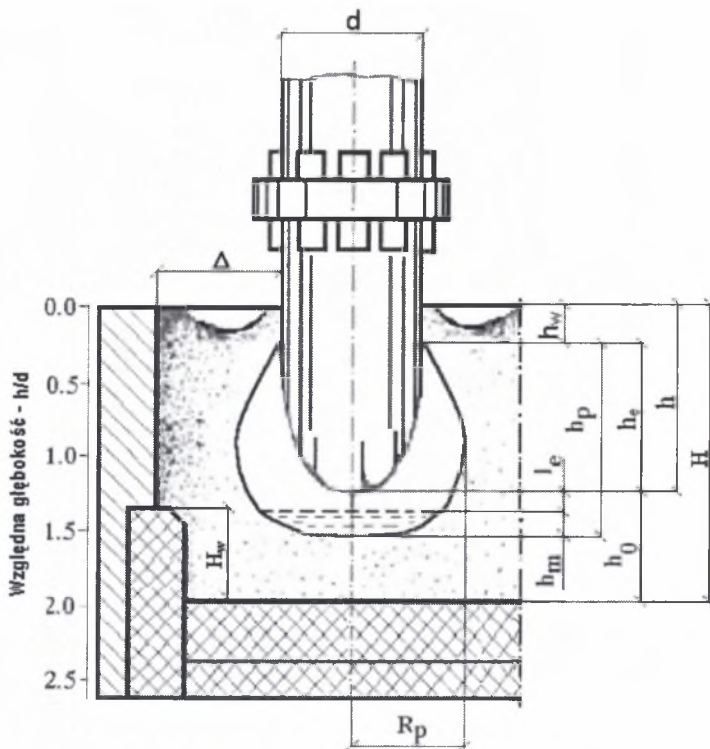
- A. Skala liniowa  
 B. Skala logarytmiczna

Fig. 5.11. Most important components of  $\text{Si-O-C}$  and  $\text{Fe-Si-O-C}$  systems for reaction mixtures (3.39) and (3.74),  $m = 1,8$ ;  $P = 1$ :

- A. linear scale  
 B. logarithm scale

## 6. STRUKTURA PRZESTRZENI WEWNĘTRZNEJ PIECA REZYSTANCYJNO-ŁUKOWEGO W PROCESIE WYTOPU ŻELAZOKRZEMU, STREFA REAKCYJNA

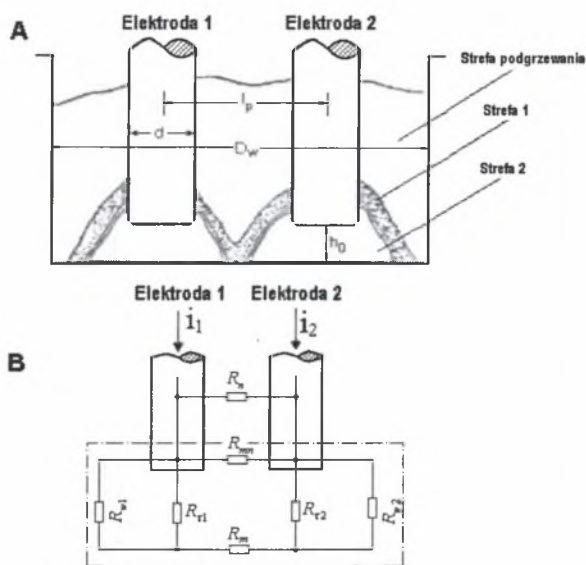
Wydzielanie ciepła oraz pole temperatur stymulujące procesy fizykochemiczne w piecu rezystancyjno-łukowym wytapiającym żelazokrzem związane są z przepływem prądu, a strefy reakcyjne są równocześnie strefami przewodzącymi. Poznanie struktury wewnętrznej pieca wywarło istotny wpływ na rozwój teorii produkcji krzemu technicznie czystego oraz żelazokrzemu. W przeciwieństwie do pieców elektrycznych łukowych (stalowniczych z łukami otwartymi) w procesie wytopu żelazokrzemu elektrody zanurzone są we wsadzie. W następstwie tego, obok dobrze izolowanego ciepłnie łuku, udział w wydzielaniu energii oraz ogrzewaniu wsadu ma bezpośrednie grzanie rezystancyjne związane z przepływem prądu przez wsad. W piecach tego typu udział energii wydzielanej w wyniku przepływu prądu na rezystancji wsadu znacznie przewyższa wartość energii wydzielanej w łuku, dlatego nazywane są one piecami elektrycznymi rezystancyjno-łukowymi. Najstarsze badania dotyczące struktury wewnętrznej pieców wytapiających żelazokrzem polegały na sondowaniu mechanicznym i elektrycznym za pomocą prętów stalowych i grafitowych [23,78,109÷112]. W procesie wytopu żelazokrzemu najbardziej ogólną i wspólną cechą budowy przestrzeni roboczej pieców redukcyjnych rezystancyjno-łukowych jest istnienie przestrzeni gazowych otaczających znaczną część każdej z zanurzonych we wsadzie elektrod. Maksymalną szerokość mają gazowe przestrzenie tuż przy końcu elektrody. Na wyższych poziomach szerokość przestrzeni stopniowo się zmniejsza, a w pobliżu powierzchni wsadu luźne i plastyczne materiały wsadowe stykają się z powierzchnią elektrody. Dolną granicą przestrzeni gazowych jest faza ciekła w postaci stopionych półproduktów oraz produktów wytopu. Typowy kształt oraz najważniejsze parametry geometryczne przestrzeni roboczej pieca w obrębie jednej elektrody przedstawiono na rys.6.1 [23]. Mając na uwadze mechanizm wydzielania ciepła, w przedstawionym na rys.6.2 modelu elektrycznym wanny pieca [89] wyróżnia się dwie strefy: strefę wsadu (strefa 1) oraz wewnątrz komory łuku (strefa 2). W strefie 1 ciepło wydzielane w wyniku przepływu prądu bezpośrednio na rezystancji wsadu (ciepło  $Joule'a$ ) stanowiącego sklepienie oraz ścianki komory gazowej łuku. W strefie 2, we wnętrzu komory gazowej, ciepło wydzielane za pośrednictwem łuku elektrycznego. Interesujące wyniki badań uzyskano w wyniku bezpośrednich obserwacji końca elektrody oraz wnętrza komory gazowej za pośrednictwem specjalnych sond z wziernikami zainstalowanymi w piecach o mocy 0.5 i 5 MW [90], oraz w piecach laboratoryjnych o mocy 50 kW i 500 kW [78,90]. Badania te potwierdziły istnienie przestrzeni gazowych wokół elektrod. Ustalono, że w dolnej części komór gazowych, blisko trzonu pieca, zalegają kryształy węgla  $SiC$ , pomiędzy którymi występuje stopiony metal zawierający krzem. Co pewien czas od góry poprzez porowate ścianki z węgla  $SiC$  przedostaje się do wnętrza komory ciekła krzemionka, która w postaci gęstej i lepkiej lawy (żuźła) spada z kawałkami reduktora na trzon komory łuku i całkowicie zakrywa zalegający tam węgiel krzemu. Stapianie się krzemionki w górnej części pieca zachodzi pod wpływem ciepła wydzielającego się we wsadzie w wyniku przepływu prądu. Przewodzeniu prądu w strefie 1 sprzyja niska rezystywność węgla  $SiC$ . Jego wysoka temperatura topnienia (3103K) zapewnia dużą odporność na działanie wysokich temperatur, co sprawia, że ścianki komory gazowej mają wystarczającą wytrzymałość mechaniczną, aby utrzymać zalegający powyżej i przesuwany stopniowo w dół wsad. W trakcie badań polegających na obserwacji wnętrza komory gazowej poprzez sondy [78] stwierdzono tworzenie się w jej wnętrzu baniek ze stopionej krzemionki (rys.6.3) świadczących o zachodzących tam reakcjach z wydzielaniem gazu. Okresowo po spuszczeniu metalu widoczna była porowata struktura ścian wewnętrznych komory łuku.



Rys. 6.1. Parametry geometryczne przestrzeni roboczej pieca rezystancyjno-łukowego w procesie wytopu różnych gatunków żelazokrzemu o zawartości Si powyżej 45 % [23]

Fig. 6.1. Working space geometrical parameters of the submerged-arc furnace in the ferrosilicon melting process with more then 45% silicon content [23]

Dokonując pomiarów za pomocą pirometru optycznego, ustalono, że temperatura powierzchni elektrod wynosi  $2273 \div 2673 K$ , temperatura ścian wewnętrznych komory łuku jest około  $100 \div 200 K$  mniejsza, oraz temperatura kąpieli metalowej  $2173 \div 2373 K$ . Chwilowo, gdy w polu widzenia pirometru pojawiało się światło ze strefy łuku o najwyższej temperaturze, pomiary wskazywały do  $3800 K$ . Na rys. 6.3 przedstawiono jedno ze zdjęć wnętrza komory gazowej, zarejestrowane specjalną kamerą poprzez sondę, podczas prowadzenia badań w warunkach laboratoryjnych na piecach o mocy 50 i 500 kW [90-93,76,70]. Wiele informacji dotyczących struktury wewnętrznej pieca uzyskano w wyniku badań polegających na stopniowej rozbiórce zamrożonego pieca laboratoryjnego jednofazowego o mocy 40 kW wytapiającego krzem techniczny oraz żelazokrzem [90,92]. Uzyskane tą metodą wyniki badań przedstawiono na rys.6.4. Obszerny przegląd metod badawczych oraz wyników badań dotyczących budowy wewnętrznej pieców żelazokrzemowych przedstawiono w książkach [23,90].

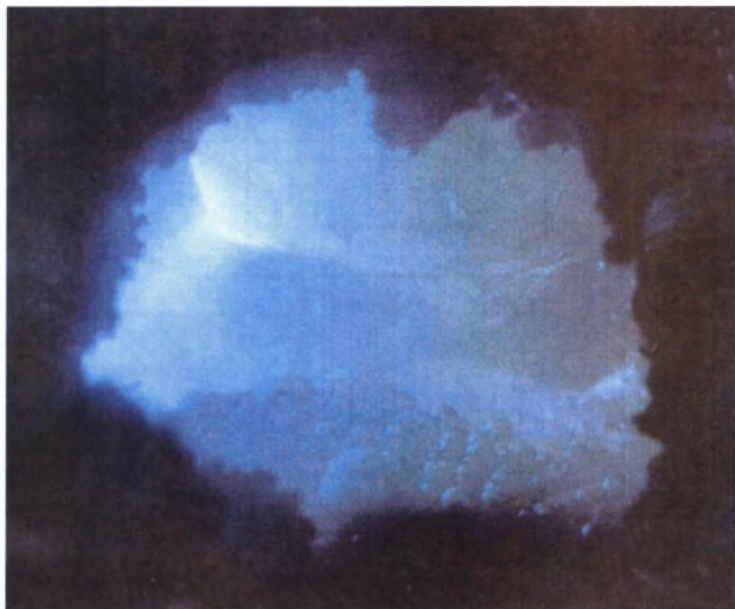


Rys.6.2. A. Przekrój przez dwie elektrody wanny pieca wytapiającego krzem technicznie czysty oraz żelazokrzem z zaznaczonymi strefami [89].  
 Strefa 1 – strefa węglkowa tworząca ścianki komory gazowej łuku;  
 Strefa 2 – komora gazowa łuku  
 B. Elektryczny schemat zastępczy wycinka pieca [89]

Fig.6.2. A. The cross-section through two electrodes of furnace body for silicon metal and ferrosilicon melting with marked zones [89].  
 Zone 1 – carbide zone created walls of gas chamber of arc;  
 Zone 2 – gas chamber of arc  
 B. Electric substitute scheme of furnace slice [89]

Oznaczenia:

- $d$ , - średnica elektrody,
- $D_w$  - średnica wanny pieca,
- $l_p$  - odległość pomiędzy osiami elektrod,
- $i_1, i_2$  - natężenie prądu (prądy fazowe),
- $R_n, R_m$  - rezystancja elektryczna na drodze przepływu prądu pomiędzy powierzchniami bocznymi elektrod odpowiednio w strefie podgrzewania wsadu oraz w strefie węglkowej,
- $R_{w1}, R_{w2}$  - rezystancje stref węglkowych bocznikujące łuk,
- $R_{r1}, R_{r2}$  - rezystancje łuku,
- $R_m$  - rezystancja kąpieli metalowej.

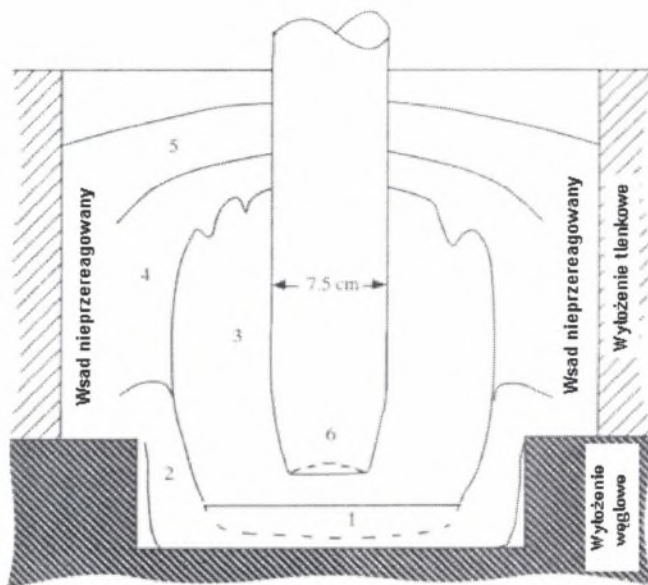


Rys. 6.3. Komora gazowa łuku z widoczną końcówką elektrody oraz ściekającą do wnętrza stopioną krzemionką. Jednofazowy piec laboratoryjny o mocy 40 kW wytapiający żelazokrzem  $FeSi_{75}$  [70]

Fig. 6.3. Gas chamber of arc with visible electrode tip and flowed down inside melted silica. One-phase 40 kW laboratory furnace for the  $FeSi_{75}$  ferrosilicon production [70]

Przedstawiona w punkcie 5 analiza warunków równowagi układów  $Si-O-C$  i  $Fe-Si-O-C$  oraz obserwacje wnętrza komory łuku za pomocą sond zainstalowanych w piecach doświadczalnych pozwoliły na wskazanie reakcji, które wywierają istotny wpływ na proces redukcji krzemionki węglem w piecu elektrotermicznym do wytopu żelazokrzemu [7,76,86,90÷93]. Odpowiednio zgranulowane i wymieszane surowce: kwarcyt, reduktory węglowe, a w przypadku żelazokrzemu również nośniki żelaza (wióry żelazne, zendra) ładowane są okresowo od góry do pieca, a następnie schodzą stopniowo w dół do stref o coraz wyższej temperaturze. Bardzo często dla poprawy właściwości wsadu składnikiem mieszanki są zrębki drewna, które ułatwiają przepływ gazów w piecu oraz wpływają na wzrost rezystywności elektrycznej wsadu, co wpływa korzystnie na rozkład ciepła w piecu. Górne strefy przestrzeni roboczej pieca aż do temperatury około 1800 K utworzone są z nie przereagowanego wsadu, gdzie ma miejsce jedynie jego podgrzewanie. W niższej położonych strefach w temperaturze powyżej 1800 K występują sprzyjające warunki termodynamiczne do tworzenia się węgla  $SiC$ , zgodnie z reakcją :





Rys. 6.4. Schemat struktury wewnętrznej zamrożonego, jednofazowego pieca laboratoryjnego o mocy 40 kW z elektrodą grafitową wytapiającego żelazokrzem o zawartości 75% Si [90,92]:

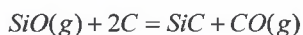
1. żelazokrzem,
2. gruboziarniste kryształy węgla krzemu, pory pomiędzy kryształami częściowo wypełnione żelazokrzemem,
3. komora gazowa łuku,
4. porowata warstwa złożona z kawałków kwarcytu, węgla  $SiC$  oraz wolnego  $C$  z wtrąceniami żelazokrzemu. Od strony komory gazowej łuku ścianki pokryte są warstewką o grubości 2-3 mm w postaci glazury, w skład której wchodzi głównie  $SiO_2$ ,
5. kawałki nie przereagowanego wsadu z widocznymi osadami, w skład których wchodzi głównie  $SiO_2 + Si$ . Osady występują szczególnie obficie w pobliżu elektrody,
6. elektroda grafitowa

Fig. 6.4. Frozen internal structure scheme of the one phase 40 kW laboratory furnace with graphite electrode for 75% Si ferrosilicon melting [90,92]:

1. Ferrosilicon,
2. Coarse-grained silicon carbide, free spaces between crystals partially by ferrosilicon filled,
3. Gas chamber of arc.
4. Porous layer consist of silica lumps,  $SiC$  carbide, and free  $C$  with ferrosilicon inclusions. The walls from the gas chamber of arc side are covered by 2-3 mm thick layer of glaze that mainly  $SiO_2$  contain,
5. Lumps of unreacted charge with evident sediments that mainly  $SiO_2 + Si$  contain. Sediments step out particularly richly near the electrode,
6. Graphite electrode



Tworzenie się węgla  $SiC$  zależy od warunków termodynamicznych oraz właściwości mieszanki wsadowej, takich jak reaktywność, granulacja, wymieszanie wsadu, i teoretycznie może przebiegać, dopóki cały węgiel nie zostanie zużyty w reakcji (6.1). Z punktu widzenia kinetyki istotny wpływ na tworzenie się węgla  $SiC$  ma gazowy tlenek  $SiO(g)$ , który uchodząc z niższej położonych stref pieca bierze udział w reakcji z węglem:



Tlenek  $SiO(g)$  jest jednym z produktów pośrednich w procesie wytopu żelazokrzemu i powstaje wewnątrz komory gazowej łuku w temperaturach powyżej  $1800\text{ K}$  w wyniku reakcji węgla  $SiC$  z krzemionką:



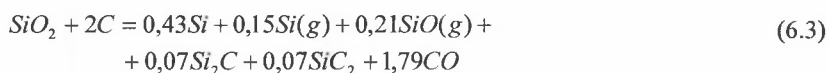
Z wykresów równowagi (rys. 5.1) wynika, że warunki termodynamiczne do powstawania węgla  $SiC$  występują w temperaturze około  $1800\text{ K}$ , a krzemu w wyniku reakcji:



już w temperaturze około  $2080\text{ K}$ . Z analizy równowagi układu  $Si-O-C$  metodą minimalizacji Gibbsa wynika (rys.5.6), że udział metalicznego  $Si$  w temperaturze  $2080\text{ K}$  jest niewielki i bardziej korzystne warunki do powstawania krzemu występują w zakresie temperatur  $2500 \div 3000\text{ K}$ . Z warunków równowagi układów  $Si-O-C$  i  $Fe-Si-O-C$  wynika (rys. 5.6 ÷ 5.8, 5.12, 5.13), że, z uwagi na znaczny udział par  $Si(g)$  w fazie gazowej w wysokich temperaturach, krzem metaliczny może się wydzielać w wyniku przemiany fazowej [7]:

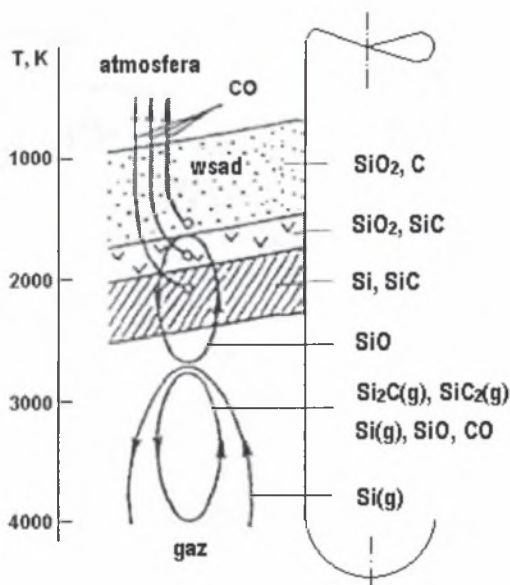


Skraplanie się par krzemu oraz kondensacja gazowego tlenku  $SiO(g)$ , a także innych składników fazy gazowej ( $Si_2C(g)$ ,  $SiC_2(g)$ ) zachodzi na ściankach komory gazowej łuku, oraz powierzchni wsadu kawałkowego w wyżej położonych chłodniejszych strefach pieca. Na podstawie obliczeń składu równowagowego w układzie  $Si-O-C$ , dla  $m = 2$  w mieszanke o składzie początkowym (5.39), proces redukcji krzemionki węglem w temperaturze  $2870\text{ K}$  można opisać reakcją sumaryczną:



Skład mieszanki reakcyjnej, a w szczególności udział molowy węgla  $m$  wpływają na uzysk  $Si$  w fazie metalicznej, a także powstawanie zaburzeń procesu technologicznego związanych z niecałkowitym zużywaniem  $SiC$  oraz  $SiO_2$  w procesie redukcji. Z przedstawionych na rys. 5.7 zależności wynika, że ze względu na uzysk składnika podstawowego  $Si$  w warunkach równowagi układu  $Si-O-C$ , a także ze względów technologicznych, związanych z niższymi temperaturami procesu, najkorzystniejsze warunki występują dla udziałów węgla w mieszanke  $m = 1,7 \div 1,8$ . Silnie endotermiczne procesy związane z topieniem się krzemionki oraz przebiegiem reakcji (6.1) zachodzą wewnątrz

porowatej i dobrze przewodzącej prąd warstwie węglkowej. Na powierzchni wewnętrznej komór gazowych, których temperatura jest niższa w porównaniu z temperaturą ich wnętrza, może osadzać się metal w wyniku skraplania się par  $Si(g)$  (6.2), który następnie ścieka w dół po ich powierzchni wewnętrznej i osadza się w dolnej części pieca. Do wnętrza komory gazowej, gdzie ciepło wydziela się za pośrednictwem łuku elektrycznego i gdzie panują najwyższe temperatury, co pewien czas przedostaje się część stopionej krzemionki oraz wsad, które nie zdążyły przereagować w wyżej położonych strefach. Krzemionka reaguje z zalegającym wewnątrz węglikiem  $SiC$ , a powstające produkty gazowe:  $CO(g)$ ,  $SiO(g)$ ,  $Si(g)$ ,  $Si_2C(g)$ ,  $SiC_2(g)$  uchodzą w górę i reagują ze składnikami wsadu w strefach pieca o niższej temperaturze. Wysoka temperatura wewnątrz komory gazowej łuku jest wystarczająca dla topienia się trudno topliwego węglika  $SiC$  (3103K), co wpływa korzystnie na szybkość reakcji z krzemionką. Gazowy tlenek  $SiO(g)$  ulega kondensacji na sklepieniu komór gazowych oraz w wyżej położonych strefach wsadu w wyniku reakcji z węglem (5.5). Reakcja ta ulega spowolnieniu w miarę pokrywania się powierzchni reduktorów węglikiem  $SiC$ . Oprócz reakcji (5.5) możliwe są również inne reakcje z udziałem tlenku  $SiO(g)$ :



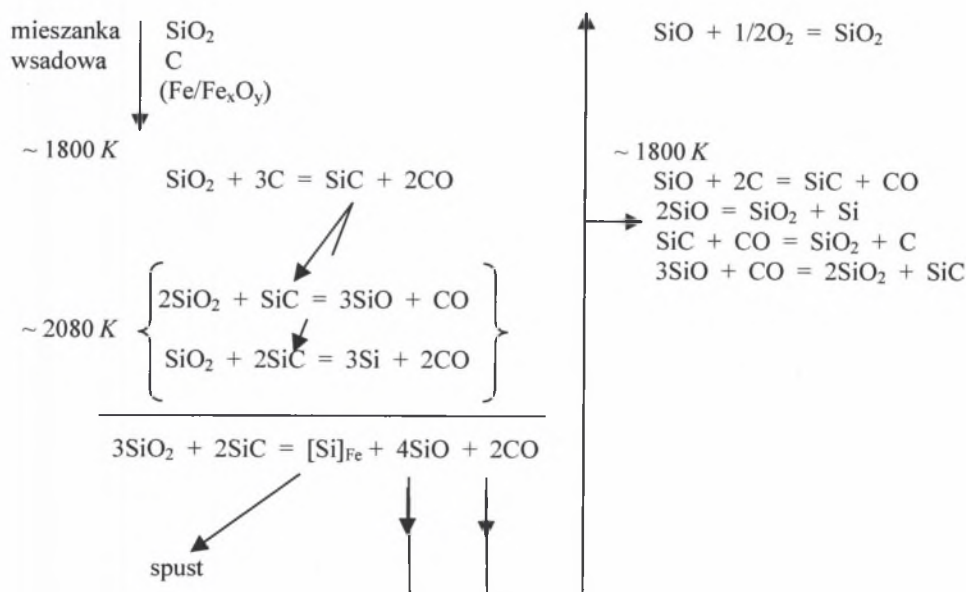
Rys.6.5. Schemat strefy reakcyjnej wokół elektrody w piecu elektrycznym rezystancyjno-łukowym do wytapiania żelazokrzemu i krzemu technicznie czystego [8]

Fig.6.5. View on diagram of reaction zone located around electrode in the electric submerged-arc furnace for the ferrosilicon and silicon metal melting [8]

Pozostała część gazowego tlenku  $SiO(g)$ , która nie wzięła udziału w reakcjach w wyżej położonych strefach pieca po wyjściu na powierzchnię, ulega utlenieniu tworząc pył, będący produktem ubocznym procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu. Schemat przedstawiający poszczególne strefy oraz cyrkulację gazów w piecu elektrotermicznym wytapiającym żelazokrzem zamieszczono na rys.6.5. Proces elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem przedstawiono w sposób schematyczny na rys.6.6, na którym wyróżniono najważniejsze jego etapy:

- tworzenie się węgla  $SiC$  oraz reakcje z udziałem tlenku  $SiO(g)$ ,
- wydzielanie gazowego tlenku  $SiO(g)$  oraz redukcję krzemionki do krzemu metalicznego.

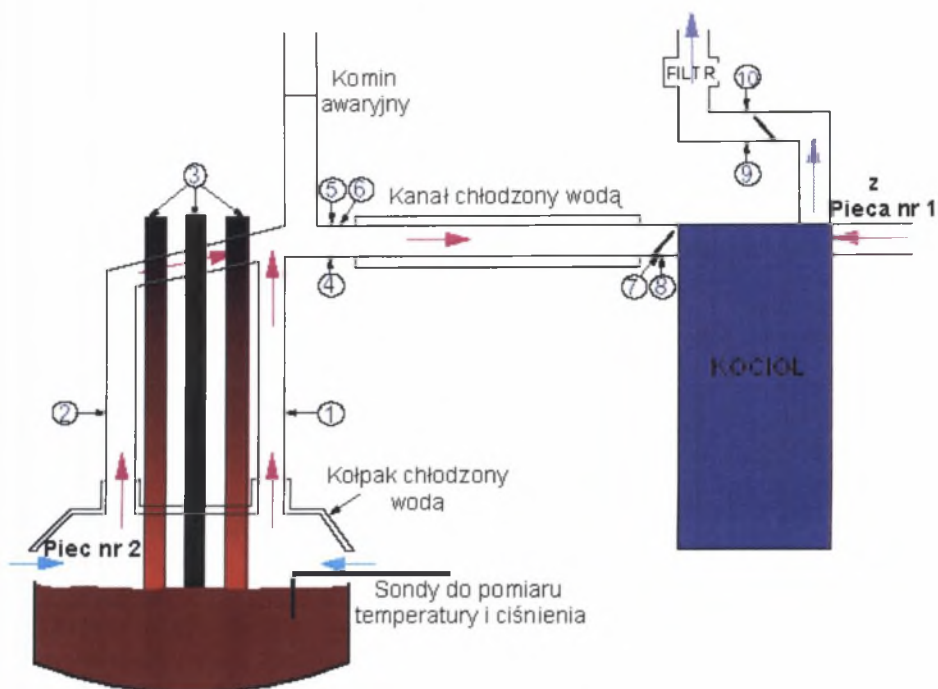
W dalszej części pracy komorę gazową łuku oraz część obszaru pieca wokół elektrody, w której obserwuje się nieustanny ruch wsadu, będziemy nazywać strefą reakcyjną. Z przedstawionych opisów wynika, że strefa reakcyjna - to część objętości przestrzeni wewnętrznej pieca (wanny pieca), w skład której wchodzi komora gazowa łuku, ograniczona powierzchnią zanurzonej we wsadzie elektrody oraz garnisazem. Przestrzeń pomiędzy ściankami komory gazowej łuku a garnisazem wypełniona jest wsadem schodzącym nieustannie w dół pieca. W trakcie wytopu w miarę schodzenia wsadu do głębiej położonych stref pieca jego właściwości fizyczne ulegają zmianie w wyniku nagrzewania się oraz przebiegu reakcji chemicznych.



Rys. 6.6. Schemat procesu redukcji krzemionki węglem w elektrotermicznym procesie wytopu żelazokrzemu [86]

Fig. 6.6. Diagram of silica carbide reduction process in ferrosilicon electrothermal melting process [86]

Powstawanie przestrzeni gazowych w piecach do produkcji stopów krzemu uwarunkowane jest wysoką gęstością mocy w pobliżu końców elektrod oraz wydzielaniem dużej ilości energii, przy której nieuniknione jest topienie się wsadu oraz powstawanie wyładowań łukowych. Przy długotrwałej i równomiernej pracy pieca ścianki komory gazowej łuku przedstawiają sobą powierzchnie izotermiczne. Stabilizacji temperatury w tej strefie sprzyja topienie się krzemionki (1996 K). Ze wzrostem odległości od powierzchni elektrod natężenie pola elektrycznego oraz gęstość mocy obniżają się i proces przechodzenia materiałów wsadowych w stan ciekły ulega ograniczeniu. Przy ustalonym procesie, w warunkach stacjonarnych, ściany przestrzeni gazowej znajdują się w takiej odległości od końca elektrody, przy której szybkość stapiania się materiałów wsadowych jest równa szybkości załadunku i przemieszczania się wsadu w piecu. Należy zaznaczyć, że nie można rozpatrywać ścianek przestrzeni gazowych ani stref wsadu wewnątrz pieca jako struktury trwałej w czasie. W zależności od zmian całego szeregu czynników technologicznych, poszczególne części ścianek przestrzeni gazowych narastają lub ulegają zmniejszeniu, a nawet mogą ulec całkowitemu zanikowi. Przy stabilnym biegu pieca na granicy tej występują warunki do ciągłego wydzielania się nowych produktów redukcji i można zaobserwować pewną cykliczność związaną z okresowym przenikaniem ciekłej krzemionki oraz wsadu kawałkowego do wnętrza komór gazowych. Połączone jest to z gwałtownym uwalnianiem się zamkniętego wewnątrz komór gazu. Potwierdzeniem cykliczności procesu w strefach reakcyjnych są najnowsze wyniki badań przemysłowych [37], dotyczące dynamiki przepływu gazów w piecu o mocy 42 MW wytapiającym żelazokrzem. Badania polegały na pomiarze temperatur, ciśnień, składu chemicznego, zapylenia oraz natężenia przepływu spalin w różnych punktach pieca przedstawionych w sposób schematyczny na rys.6.7. Pomiarów prowadzono w dyskretnych odstępach czasu co 5 sekund. Pomiarów ciśnienia w komorach gazowych łuku dokonywano poprzez rury stalowe wprowadzane osiowo z elektrodami samospiekającymi w okresie prowadzenia eksperymentu. Pomiarów wskazują na stochastyczny charakter zarejestrowanych krzywych czasowych dotyczących temperatur i składu chemicznego spalin, a także ciśnień gazu w komorach gazowych (rys.6.8-6.10). Chociaż na zarejestrowane przebiegi czasowe pewien wpływ wywiera załadunek wsadu oraz zabiegi technologiczne polegające na obróbce powierzchni wsadu w piecu, to stwierdzono występowanie charakterystycznych nieciągłości na krzywych ("pików"), w okresach kiedy nie prowadzono żadnych czynności związanych z obsługą pieca. Przypuszcza się, że są one związane z powstawaniem nieszczelności w sklepieniach komór gazowych, przez które w nieregularnych odstępach czasu przedostaje się do wnętrza wsad, co połączone jest z gwałtownym uwalnianiem się zamkniętego wewnątrz gazu. Na trwałość komór gazowych mogą mieć wpływ produkty reakcji (5.5) oraz (6.4 ÷ 6.6) z udziałem gazowego tlenu  $SiO(g)$ . Produkty reakcji osadzając się w wolnych przestrzeniach pomiędzy kawałkami wsadu powodują wzrost ciśnienia wewnątrz komór gazowych, co prowadzi do zniszczenia (rozsadzenia) ich struktury. Oprócz tego krzemionka będąca produktem reakcji (6.4 ÷ 6.6) może osadzać się na sklepieniach komór łuku w postaci nawisów, które co pewien czas odrywają się pod wpływem własnego ciężaru i powodują powstawanie wyrw. Na trwałość ścian komór gazowych wpływa rozkład ciepła w przestrzeni roboczej pieca, a w szczególności proporcje w wielkościach mocy wydzielanych w wyniku przepływu prądu we wsadzie oraz w łuku elektrycznym (strefy 1 i 2, rys.6.2). Związane jest to z szybkością stapiania się krzemionki oraz wydzielania się gazowego tlenu  $SiO(g)$  we wnętrzach komór gazowych. Oprócz tego osadzanie się krzemionki, będącej produktem reakcji (6.4 ÷ 6.6), na porowatych ściankach z węglika  $SiC$ , a także na kawałkach reduktorów węglowych w wyżej położonych strefach pieca wpływa na powtarzające się cyklicznie zmiany właściwości elektrycznych wsadu w obrębie komór gazowych.



Rys. 6.7. Schemat układu pomiarowego pieca nr 2 firmy Elkem w Norwegii [37].

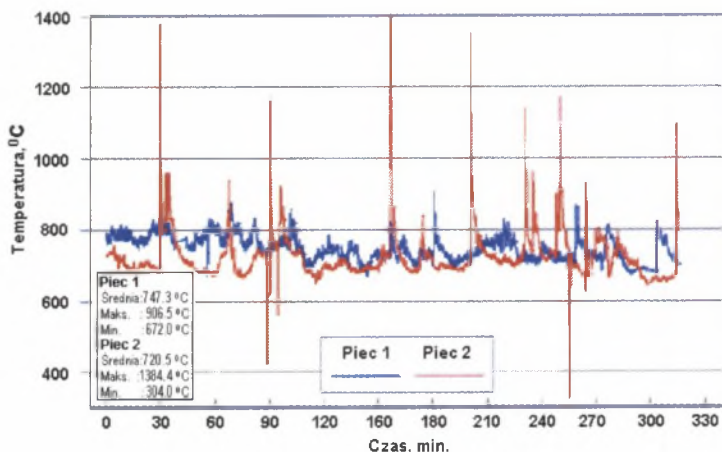
Punkty pomiarowe:

- 1,2,4,7 - pomiar temperatury spalin,
- 3 - pomiar ciśnienia gazu w komorach gazowych łuku poprzez rury o średnicy 6.3 mm wprowadzane razem z elektrodami,
- 5 - pobór prób pyłu w odstępach co 10 min, w których metodą optyczną określano zawartość krzemionki i sadzy,
- 6 - pomiar składu chemicznego spalin ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ),
- 8 - pomiar natężenia przepływu spalin,
- 9,10 - pomiar stężenia pyłu w spalinach metodą optoelektroniczną

Fig. 6.7. Scheme of measurement system for furnace no. 2 – Elkem, Norway [37].

Measurement points:

- 1,2,4,7 - waste gas temperature measurements,
- 3 - gas pressure measurements in gas chamber of arc realized by pipes 6.3 mm diameter inserted together with electrodes,
- 5 - dust sampling every 10 minutes for silica and carbon black determination with using of optical method,
- 6 - measurements of waste gas chemical composition ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ),
- 8 - measurements of waste gas flow ,
- 9,10 - optoelectronic dust concentration measurements in waste gas



Rys. 6.8. Zmiany temperatury spalin zarejestrowane w punkcie 4 (rys.6.7) w piecu do produkcji żelazokrzemu o mocy 42 MW [37]

Piec 1 - ciągły załadunek wsadu, uszczelniony kołpak pieca

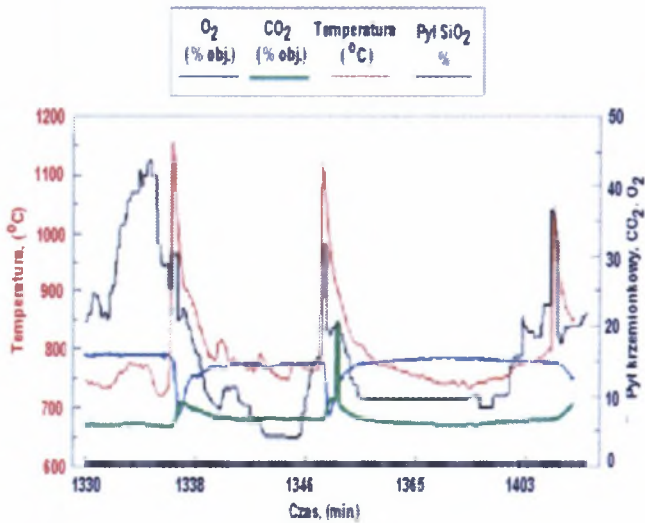
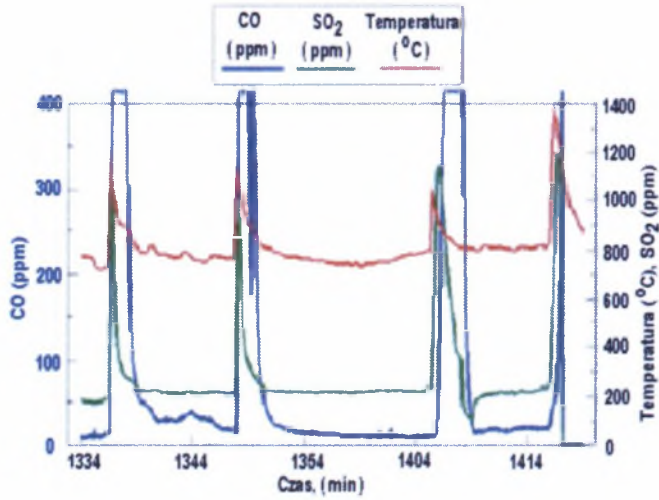
Piec 2 - okresowy załadunek wsadu co 0,5 h

Fig. 6.8. Changes of temperature fumes in point 4 ( fig. 6.7 ) in the 42 MW submerged-arc ferrosilicon furnace [37]

Furnace 1 - continuous loading of charge, closed furnace with hermetic cup

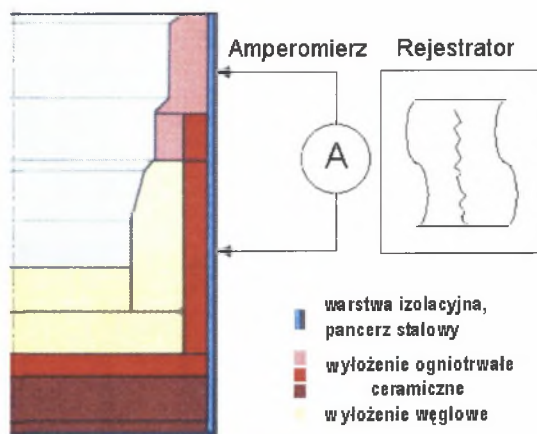
Furnace 2 - periodical loading of charge every 0,5 h

Wynika to z wysokiej rezystywności krzemionki w porównaniu z dobrze przewodzącymi prąd reduktorami węglowymi oraz węglikiem  $SiC$ . Rezultatem tego są okresowe zmiany rezystancji elektrycznej wsadu w strefie 1 (rys. 6.2) oraz zmiany proporcji w energii wydzielanej w strefach 1 i 2. W okresach kiedy następuje wzrost udziału mocy wydzielanej w strefie łuku, dochodzi do wzrostu temperatury i ciśnienia w komorach gazowych, co w efekcie końcowym może prowadzić do powstawania wydmuchów gazu. Podobny charakter sygnału czasowego jak przedstawiony na rys.6.8 ma sygnał elektryczny indukowany w stalowym pancerzu pieca (rys.6.10 + 6.13), zarejestrowany w trakcie badań przemysłowych na piecu 20 MVA [66, 95]. Większa szybkość stapiania się krzemionki w górnych strefach pieca wpływa na mniejszą trwałość ścian komór gazowych łuku oraz większą częstotliwość wydmuchów gorących gazów. Wpływa to na wzrost udziału składowych stochastycznych w sygnale elektrycznym rejestrowanym z pancerza pieca (rys.6.12). W przypadku zmniejszenia się szybkości stapiania krzemionki (mniejszy udział ciepła w strefie 1) trwałość ścian sklepienia komór łuku jest większa i częstotliwość powstawania wydmuchów zmniejsza się (rys.6.13). Wahania rezystywności wsadu oraz związane z tym zmiany udziału mocy wydzielanej w poszczególnych strefach pieca mogą mieć związek z udziałem reduktora w mieszance wsadowej (rys.6.12, 6.13). Dla prawidłowego biegu pieca, zapewniającego osiągnięcie dobrych wskaźników techniczno-ekonomicznych procesu (wskaźników zużycia energii i surowców), niezbędny jest odpowiedni dobór proporcji w wielkościach energii wydzielanej w wyniku przepływu prądu na rezystancji wsadu w strefie 1 ( $p, \%$ ) oraz za pośrednictwem łuku elektrycznego ( $q = 100 - p, \%$ ) w strefie 2 (rys. 6.2). Proporcje te powinny być zgodne z bilansem cieplnym procesów fizykochemicznych zachodzących w strefach 1 i 2, w warunkach przy których uzysk składnika podstawowego ( $Si$ ) jest maksymalny.



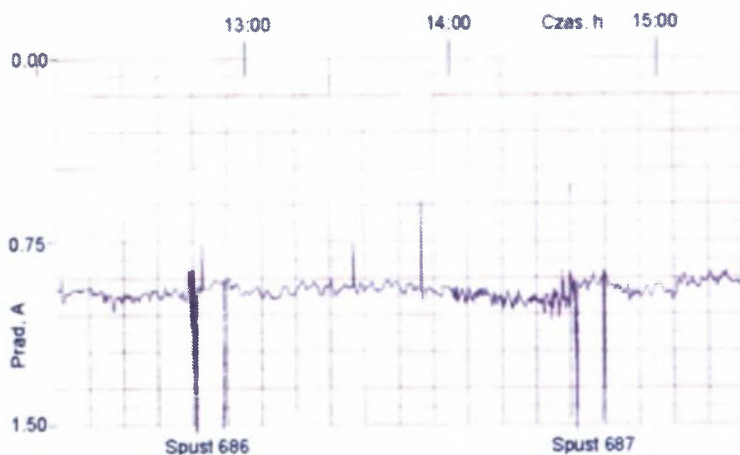
Rys. 6.9. Równoczesne zmiany w czasie temperatury oraz składu chemicznego spalin w piecu do wytopu żelazokrzemu o mocy 42 MW [37]

Fig. 6.9. Time dependence of concurrent temperature changes and waste gas chemical composition in 42 MVA ferrosilicon furnace [37]



Rys. 6.10. Pomiar sygnału elektrycznego indukowanego w pancerzu pieca do wytopu żelazokrzemu o mocy 20 MVA [66,95]

Fig. 6.10 Measurements of electric signal induced in steel body of 20 MVA ferrosilicon furnace [66,95]



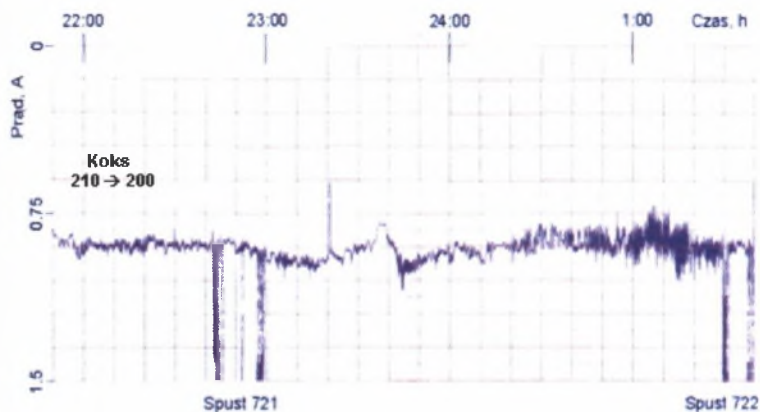
Rys. 6.11. Sygnał elektryczny z pancerza pieca zarejestrowany w okresie prawidłowej pracy pieca, FeSi75, Piec 20 MVA, [66,95]. Namiar, kg : kwarcyt 500, węgiel – 80, koks – 200, zendra – 70, zrębki drewna – 100.

Parametry elektryczne pieca: prąd fazowy –  $62 \div 64 \text{ kA}$ ,  
 napięcie fazowe –  $85 \div 90 \text{ V}$ , moc czynna pieca –  $17,5 \text{ MW}$

Fig. 6.11. Electric signal from FeSi75 ferrosilicon 20 MVA furnace registered during its regular working [66,95]. Burden, kg : quartzite – 500, coal – 80, mill scale – 70, wood chips – 100.

Electrical parameters: phase current:  $62 \div 64 \text{ kA}$ , phase voltage:  $85 \div 90 \text{ V}$ ,  
 furnace active power:  $17,5 \text{ MW}$

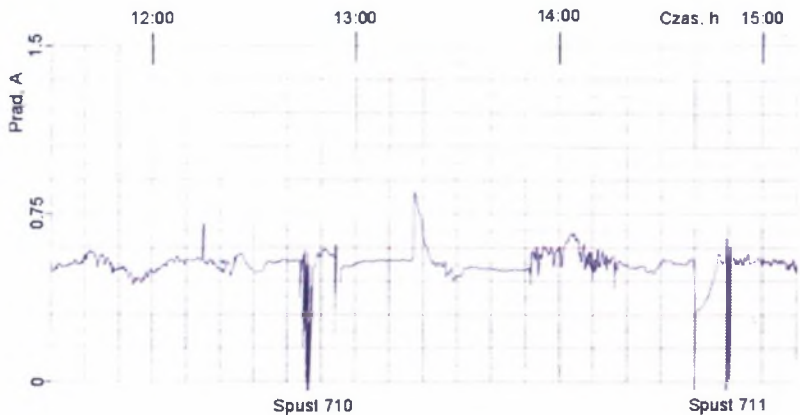




Rys. 6.12. Sygnał elektryczny zarejestrowany z pancerza pieca w okresie nadmiaru ciepła we wsadzie strefy 1 (nadmiar reduktora w mieszance wsadowej) [66,95]. *FeSi75*, Piec 20 MVA, namiar, kg: kwarcyt -500, węgiel - 80, koks-200 ÷ 210, zendra-60, parametry elektryczne pieca: prąd fazowy - 60 ÷ 64 kA, napięcie fazowe - 90 ÷ 94 V, moc czynna - 17 MW

Fig. 6.12. Operation period with heat surplus in the charge of zone 1 (reducer surplus in the charge mixture) [66,95], *FeSi75*, 20 MVA furnace, burden, kg: quartzite - 500, coal - 80, coke - 200 ÷ 210, mill scale - 60, furnace electrical parameters: phase current: 60 ÷ 64 kA, phase voltage: 90 ÷ 94 V, active power -17 MW

W takich warunkach szybkość stapiania się krzemionki oraz przepływ gazów w piecu są równomierne i dostosowane do szybkości zachodzących w strefach 1 i 2 reakcji chemicznych. Strefa reakcyjna "pracuje" wtedy równomiernie z okresowym przenikaniem do jej wnętrza nowych porcji wsadu oraz okresowym wydostawaniem się gazów na zewnątrz (rys.6.11). Na podstawie dotychczasowych rozważań (pkt.5), bazujących na analizie równowagi układów  $Si-O-C$ ,  $Fe-Si-O-C$ , można stwierdzić, że decydujący wpływ na proces elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem ma skład chemiczny mieszanki reakcyjnej (udział reduktora -  $m$ ) oraz warunki temperaturowe procesu. Zapewnienie prawidłowego rozkładu temperatur w piecu wiąże się ze stałym utrzymywaniem odpowiednich proporcji pomiędzy wielkościami energii  $p, q$  wydzielanej w strefie wsadu (strefa 1) oraz w komorze łuku (strefa 2). Proporcje te mają ścisły związek z właściwościami elektrycznymi strefy reakcyjnej, a ich bieżąca kontrola ma duże znaczenie dla sterowania procesem technologicznym wytopu żelazokrzemu. Właściwości elektryczne stref przewodzących w piecu zależą od wielu czynników, takich jak skład mieszanki wsadowej, granulacja wsadu, postać reduktorów, głębokość zanurzenia elektrod we wsadzie, stopień wypełnienia wanny wsadem, parametry elektryczne pieca.



Rys. 6.13. Sygnał elektryczny zarejestrowany z pancerza pieca w okresie niedoboru ciepła we wsadzie strefy 1 (niedobór reduktora w mieszance wsadowej) [66,95]. *FeSi75*, Piec 20 MVA, namiar, kg : kwarcyt-500, węgiel-80, koks-200 ÷ 210, zendra-60, parametry elektryczne pieca: prąd fazowy – 60 ÷ 64 kA, napięcie fazowe – 90 ÷ 94 V, moc czynna – 17 MW

Fig. 6.13. Operation period with heat deficit in the charge of zone 1 (reducer deficit in the charge mixture) [66,95], *FeSi75*, 20 MVA furnace, burden, kg : quartzite – 500, coal – 80, coke – 200, mill scale – 60, furnace electrical parameters: phase current: 60 ÷ 64 kA, phase voltage: 90 ÷ 94 V, active power: 17 MW

### 6.1. Pola elektryczne i temperaturowe stref reakcyjnych w przestrzeni roboczej pieca rezystancyjno-lukowego

Niezbędne dla procesu redukcji warunki temperaturowe i energetyczne związane są z wartością mocy objętościowej  $q_v$  wydzielanej w wyniku przepływu prądu niezależnie od sposobu wydzielania ciepła. Wartość  $q_v$  zależy od rozkładu natężenia pola elektrycznego  $E$  oraz gęstości prądu  $J$  w piecu. Piece rezystancyjno-lukowe do wytopu żelazokrzemu zasilane są prądem zmiennym, jednak z uwagi na niską częstotliwość (50 Hz) najprostsze modele termoelektrycznego nagrzewania wsadu bazują na równaniach opisujących bezźródłowe pole elektryczne prądu stałego (DC) [14,44,47]:

$$E = -\text{grad } U = -\nabla U \quad (6.7)$$

$$J = \sigma \cdot E \quad (6.8)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{J} = 0 \quad (6.9)$$

Stąd

$$\operatorname{div}(\sigma \cdot \operatorname{grad} U) = \nabla \cdot (\sigma \cdot \nabla U) = 0 \quad (6.10)$$

gdzie:

$U = U(x, y, z)$  - potencjał elektryczny,  $V$ .

Z prawa Joule'a wynika, że w każdym punkcie pola elektrycznego wydziela się ciepło:

$$q_v = \sigma \cdot E^2 = E \cdot J = \sigma \cdot |\nabla U|^2, \quad (6.11)$$

Pole elektryczne sprzężone jest z polem temperaturowym, które opisuje równanie Fouriera-Kirchhoffa:

$$\rho_m \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\lambda \cdot \nabla T) = q_v - q_r, \quad (6.12)$$

gdzie:

$q_r$  - gęstość mocy związana z przebiegiem reakcji chemicznych,  $W/m^3$ .

W stanie stacjonarnym, gdy pole temperaturowe jest ustalone i nie zależy od czasu, ( $-\partial T / dt = 0$ ), sprzężone pola elektryczne i temperaturowe opisuje układ równań :

$$\left. \begin{aligned} \nabla(\sigma \cdot \nabla U) &= 0 \\ \nabla(\lambda \cdot \nabla T) &= -(q_v - q_r) \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

Układ równań (6.13) jest rozwinięciem znanego z wielu publikacji modelu empirycznego sformułowanego w 1927 roku przez Andre'a [2]. Na podstawie danych statystycznych ustalono, że dla danego procesu elektrotermicznego wielkość  $k$  określona zależnością:

$$k = \pi \cdot d \cdot R_{kp} \quad (6.14)$$

jest stała dla pieców charakteryzujących się minimalnym wskaźnikiem zużycia energii. Interpretacją fizyczną stałej Andre'a  $k$  jest rezystywność strefy przewodzącej w piecu, przy założeniu że modelem zanurzonej we wsadzie elektrody jest uziom półkuli o średnicy  $d$  umieszczony w jednorodnym środowisku tuż przy powierzchni ziemi [47]. Późniejsze obserwacje wykazały, że wielkość  $k$  nie jest stała i zależy od gęstości mocy powierzchniowej w przekroju elektrody. Pierwszej korekty zależności (6.14) dokonał W.M.Kelly [45] w 1958 roku, który w sposób graficzny przedstawił wielkość  $k$  jako

malejącą funkcję liniową gęstości mocy powierzchniowej w przekroju elektrody, a w późniejszym okresie, kiedy wprowadzono do eksploatacji piece o coraz większej mocy, Pearson [81] zaproponował zależność hiperboliczną.

Dla uproszczenia rozwiązania układu równań (6.13) ograniczono się do jednej elektrody, zakładając, że układ jest symetryczny (rys. 6.14). Pozwoliło to na zastosowanie cylindrycznego układu współrzędnych  $(r, \varphi, z)$  oraz sprowadzenie zagadnienia trójwymiarowego (3D) do układu (2D)  $(r, z)$ . Nieliniowy układ równań rozwiązano metodą elementów skończonych, korzystając z gotowych algorytmów wchodzących w skład pakietu do obliczeń numerycznych FEMLAB 2.3 [14]. Określając cyframi linie ograniczające obszar obliczeniowy (rys.6.14), warunki brzegowe dla układu równań (6.13) przyjęto następująco:

warunki Dirichleta (I rodzaju):

$$U = U_0, \quad T = T_0 \quad (5)$$

$$U = 0 \quad (9,10,11)$$

warunki Neumanna (II rodzaju):

- warunki ciągłości pól elektrycznego i temperaturowego:

$$- \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1,2,3,7,8)$$

$$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = 0 \quad (1,2,3,7,8)$$

- warunki przepływów ciepła i prądu pomiędzy dwoma ośrodkami:

$$- \mathbf{n} \cdot \mathbf{J} + qU = g \quad (g=0, \quad q=0) \quad (4,6,12,13)$$

$$\mathbf{n} \cdot \lambda \cdot \nabla T = -q_n \quad (4,6,9 \div 13)$$

gdzie:

$U_0$  - potencjał elektryczny płyt kontaktowych na elektrodach, V,

$U = 0$  - potencjał przewodzącego prąd wyłożenia węglowego,

$T_0$  - temperatura płyt kontaktowych,  $T_0 = 300 \text{ K}$ ,

$\mathbf{n}$  - wektor jednostkowy normalny do linii brzegowych obszaru obliczeniowego oznaczonych na rys.6.14 liczbami  $(1 \div 13)$ ,

$q_n$  - strumień cieplny normalny do linii brzegowych obszaru obliczeniowego, oznaczonych na rys.6.14 liczbami  $(4,6,12,13)$ ,  $W/m^2$ ,

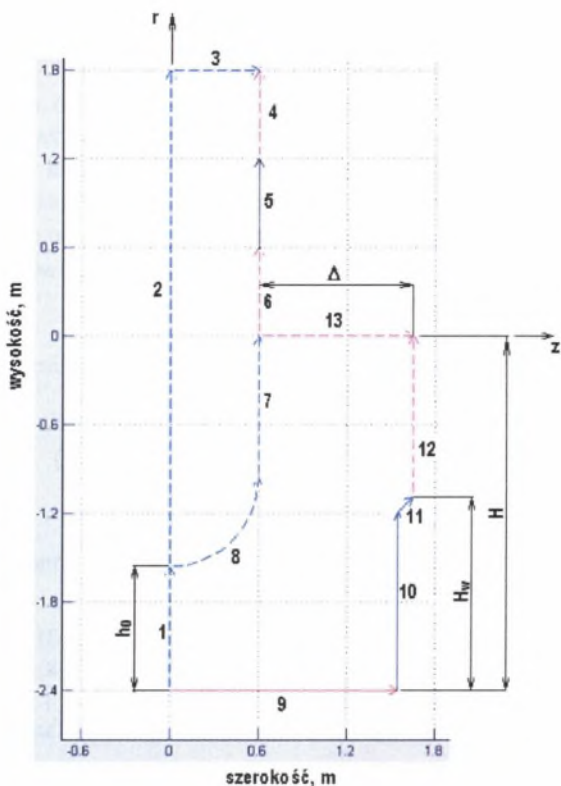
$$q_n = k_x \cdot (T - T^\infty), \quad (6.15)$$

$k_x$  - współczynnik przenikania ciepła,  $W/(m^2 \cdot K)$ ,

$T^\infty$  - temperatura otoczenia,  $K$ ,

$q$  - konduktancja elektryczna powierzchni jednostkowej cienkiej warstwy oddzielającej dwa ośrodki na drodze przepływu prądu w kierunku normalnym,  $1/(\Omega m^2)$ ,

$g$  - składowa normalna gęstości prądu na powierzchni od strony zewnętrznej rozpatrywanego obszaru obliczeniowego,  $A/m^2$ .



Rys. 6.14. Parametry geometryczne, obszary obliczeniowe oraz warunki brzegowe modelu strefy przewodzącej przyjęte w obliczeniach symulacyjnych

Fig. 6.14. Geometric dimensions, computational areas and boundary conditions for the conductive zone model of the furnace for  $FeSi75$  ferrosilicon melting

Ze względu na złożoną i niejednorodną strukturę przestrzeni roboczej pieca przyjęto uproszczenia, zakładając, że właściwości fizyczne wsadu i elektrod zależą jedynie od temperatury. Określając zależności  $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ ,  $\lambda(T)$ , w zakresie temperatur do  $2300\text{ K}$ , wykorzystano dane empiryczne dla procesu wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  [97] (rys.6.15). Zależność dotyczącą przewodności cieplnej  $\lambda(T)$  strefy przewodzącej określono na podstawie danych dla czystych składników wchodzących w skład struktury wewnętrznej pieca, uwzględniając ich udział masowy (średnia ważona). Dane dotyczące struktury przestrzeni roboczej pieca w procesie wytopu żelazokrzemu uzyskano na podstawie analizy układu równowagi  $Fe-Si-O-C$  metodą minimalizacji Gibbsa (pkt. 5.4) oraz na podstawie badań [90,92] polegających na stopniowej rozbiórce zamrożonego pieca laboratoryjnego. Dla temperatur powyżej  $2300\text{ K}$  zakłada się, że rezystywności wsadu i elektrod są stałe oraz że ich wartości liczbowe są następujące:

$$\rho(T) = \rho(2300) \text{ dla } T > 2300\text{ K}$$

Zależność  $\lambda(T)$  dla temperatur powyżej 2300 K określono w sposób uproszczony, korzystając ze wzoru empirycznego [102] (rys.6.15):

$$\lambda(T) = \lambda_{T_0} \frac{273,2+c}{T+c} \cdot \left( \frac{T}{273,2} \right)^{3/2}, \quad (6.16)$$

gdzie:

$\lambda_{T_0}$  - przewodność cieplna właściwa w temperaturze  $T_0 = 273,2K$ ,  $W/(mK)$ ,  
 $c$  - stała.

Na rys. 6.16 przedstawiono w sposób graficzny wyniki obliczeń, dotyczące pól temperaturowego i elektrycznego dla następujących parametrów modelu:  $d = 1,2m$ ;  $h_0 = 0,8d$ ;  $H = 1,09d$ ;  $U_0 = 81,3V$ . Dobierając parametry geometryczne oraz potencjał  $U_0$ , wzorowano się na piecu przemysłowym trójfazowym o mocy 20 MVA, zakładając, że na jednej elektrodzie wydzielana jest w przybliżeniu moc  $P_{ku} = 5,0 MW$ . Współczynnik przenikania ciepła  $k_x$  określono uwzględniając opór cieplny poszczególnych warstw wyłożenia ogniotrwałego wanny pieca oraz konwekcję i promieniowanie od strony zewnętrznej [28]:

$$\frac{1}{k_x} = \frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{s_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{1}{\alpha_z} \quad (6.17)$$

Uwzględniając konwekcję i promieniowanie, korzystano z przybliżonych wzorów [28]:

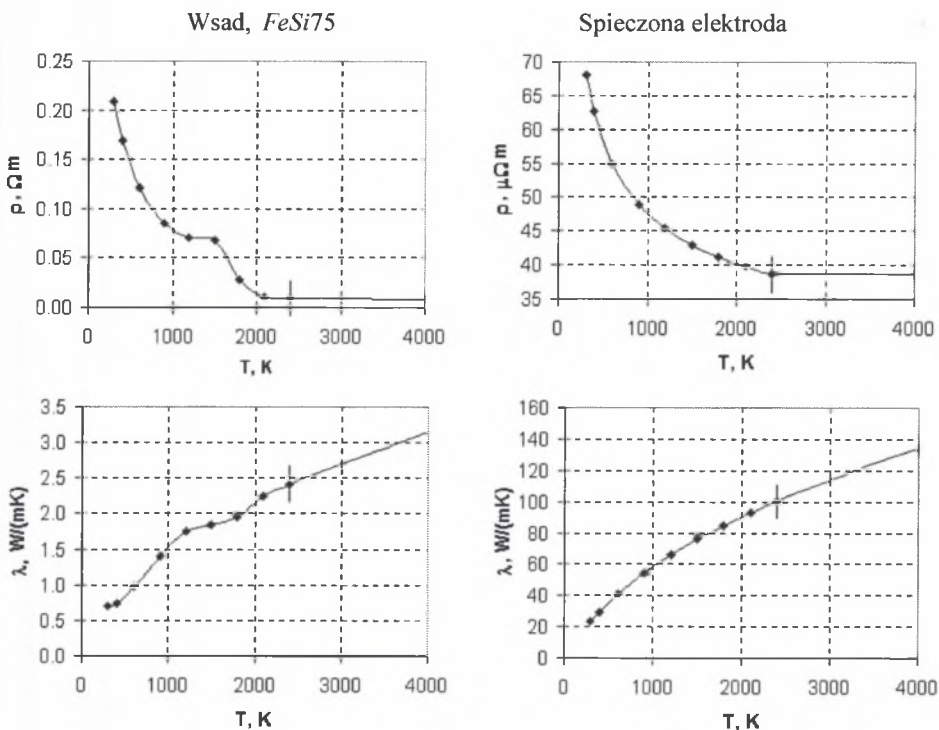
dla ścian płaskich (wzór Nusselta):

$$\alpha_z = 1,163 \cdot (8,4 + 0,06 \cdot (T - T^\infty)), \quad W/(m^2 \cdot K) \quad (6.18)$$

oraz

dla powierzchni walcowych (wzór Heilmanna-Kocha):

$$\alpha_z = 1,163 \cdot (8,1 + 0,045 \cdot (T - T^\infty)), \quad W/(m^2 \cdot K) \quad (6.19)$$



Rys. 6.15. Właściwości fizyczne wsadu oraz spieczonej elektrody w piecu do wytopu żelazokrzemu FeSi75

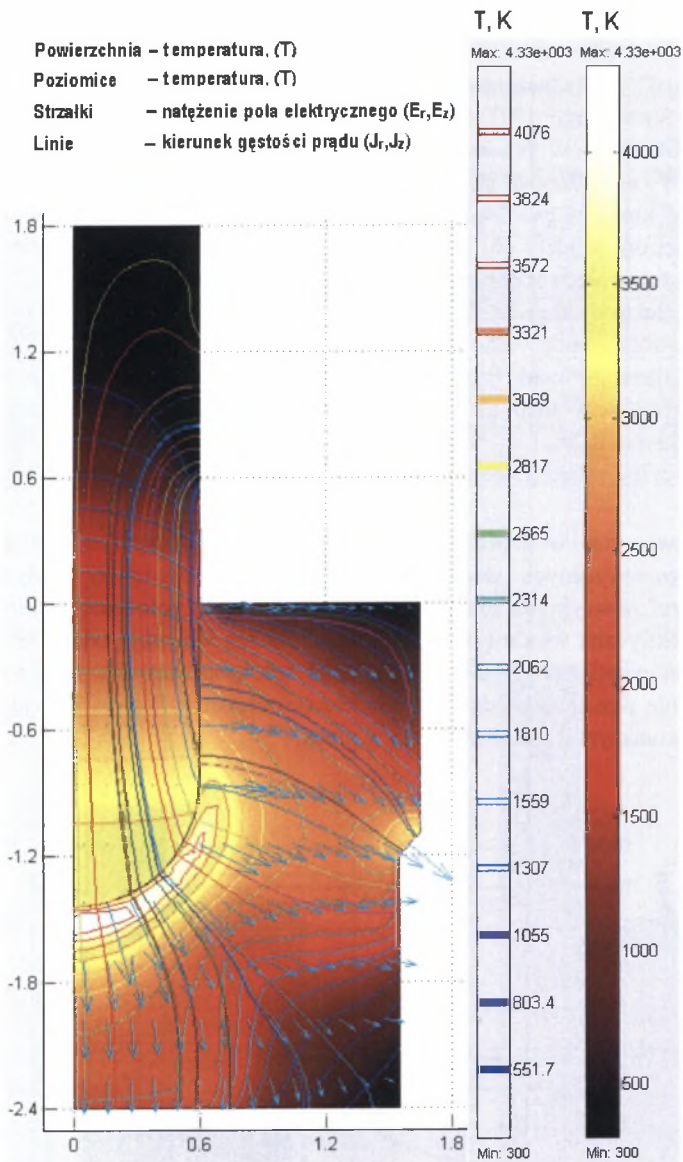
Fig. 6.15. Physical properties of the charge zone and sintered electrode in the ferrosilicon FeSi75 furnace

Uwzględniając wyłożenie węglowe i ceramiczne wanny pieca [97], na podstawie (6.17÷6.19) obliczone wartości współczynnika przenikania ciepła  $k_x$  wynoszą 3,0-5,3  $W/(m^2K)$ : trzon pieca (9) – 3,0; ściany boczne: (10) – 5,3; (11) – 4,0; (12) – 3,1 (oznaczenia w nawiasach są zgodne z rys.6.14). Dla powierzchni nieosłoniętych: górna powierzchnia pieca (13), oraz powierzchnie boczne elektrod (4) i (6) - współczynnik  $k_x$  określono jako funkcję temperatury, korzystając bezpośrednio z uproszczonych wzorów (6.18) i (6.19). Dla przedstawionego na rys. 6.16 rozwiązania teoretyczna wielkość strat ciepła do otoczenia przez ściany wanny pieca wynosi około 3,7%, co pokrywa się z danymi dla pieców przemysłowych rezystancyjno-łukowych [97]. Z obliczeń wynika, że w ogólnym bilansie energii znaczny udział stanowią straty z powierzchni bocznych elektrod (7÷8%). Określając gęstość mocy  $q_r$  związaną z przebiegiem reakcji chemicznych, przyjęto uproszczenia, zakładając, że w każdym punkcie przestrzeni roboczej pieca wielkość ta zależy jedynie od temperatury oraz że funkcja  $q_r(T)$  opisana jest zależnością (rys.6.17):

$$q_r(T) = A \cdot (\tanh(0,001 \cdot (T - B) + 1) + C), \quad W/m^3,$$

gdzie:

$A, B, C$  - stałe.



Rys. 6.16. Wyniki obliczeń dotyczące rozkładu pól temperaturowego i elektrycznego w piecu. Parametry modelu:  $d = 1,2$  m,  $h_0 = 0,8d$ ,  $H_w = 1,09d$ ,  $U_0 = 81,3$  V,  $I_k = 61,454$  kA,  $P_{kw} = 5,009$  MW,  $R_{kp} = 1,326$  m $\Omega$

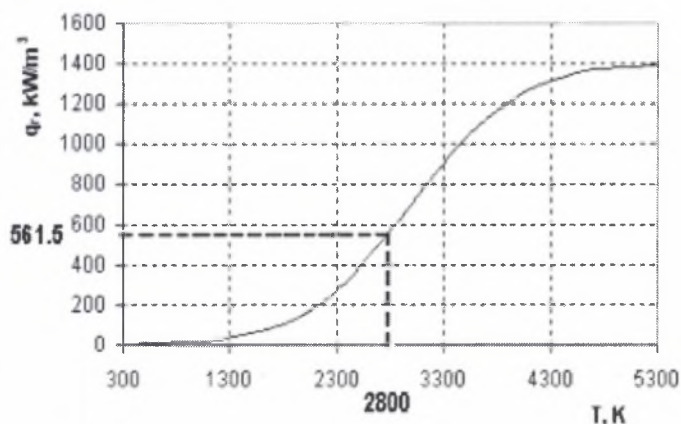
Fig. 6.16. Calculation results distribution of temperature and electric field in the furnace. Model data:  $d = 1,2$  m,  $h_0 = 0,8d$ ,  $H_w = 1,09d$ ,  $U_0 = 81,3$  V,  $I_k = 61,454$  kA,  $P_{kw} = 5,009$  MW,  $R_{kp} = 1,326$  m $\Omega$



Współczynniki  $A, B, C$  dobrano wykonując serię obliczeń symulacyjnych, uwzględniając dane dla pieca przemysłowego o mocy 20 MVA, dotyczące wielkości prądu w elektrodzie oraz mocy fazowej. Na rys. 6.17 przedstawiono wyznaczoną w ten sposób zależność dla gęstości mocy  $q_r(T)$ . Dla temperatury  $T = 2800K$  wartość  $q_r(T) = 561.5 \text{ kW/m}^3$  pokrywa się z danymi Struńskiego [97] dla gęstości mocy w objętości strefy reakcyjnej pieca rezystancyjno-łukowego w procesie wytopu żelazokrzemu FeSi75. Maksymalna wartość  $q_r(T) = 1400 \text{ kW/m}^3$  pokrywa się z danymi [23] dla pieców przemysłowych dotyczącymi gęstości mocy w komorze gazowej. W tabelicy 6.1. przedstawiono wyniki obliczeń dotyczące wpływu parametrów modelu (6.13) na rezystancję elektryczną (układ jednofazowy) oraz rozkład temperatur w piecu obejmujące następujące warianty:

- położenie elektrody w piecu:  $h_0 = 0,7d$  ;  $0,8d$  ;  $0,9d$  ,
- konduktywność wsadu:  $0,85\sigma$  ;  $0,9\sigma$  ;  $\sigma$  ;  $1,1\sigma$  ;  $1,15\sigma$  , gdzie:  $\sigma = \sigma(T)$  (rys.6.15),
- kształt powierzchni wsadu (rys.6.18): powierzchnia płaska, powierzchnia w kształcie stożka ściętego ze wsadem na wysokości przy powierzchni bocznej elektrody  $h_x = -0,2d$  ;  $+0,2d$  ,
- wysokość przewodzącego prąd wyłożenia węglowego wanny pieca  $H_w = 1,09d$  ;  $0,8d$  .

Z przedstawionych w tabelicy 6.1 wyników obliczeń wynika, że dla ustalonych parametrów geometrycznych wanny pieca ( $H, H_w, \Delta$ ) największy wpływ na rozkład temperatur stref reakcyjnych oraz rezystancję pieca mają położenie elektrody ( $h_0$ ) oraz właściwości elektryczne wsadu ( $\sigma(T)$ ). Wyniki obliczeń wskazują także, że na rezystancję oraz rozkład temperatur w piecu można oddziaływać poprzez zmianę systemu załadunku wsadu. Obniżenie poziomu wsadu przy powierzchni elektrody (rys.6.18) wpływa na wzrost rezystancji oraz maksymalnych temperatur w piecu.



Rys. 6.17. Zależność dotycząca gęstości mocy  $q_r(T)$  związanej z przebiegiem procesów fizykochemicznych w piecu

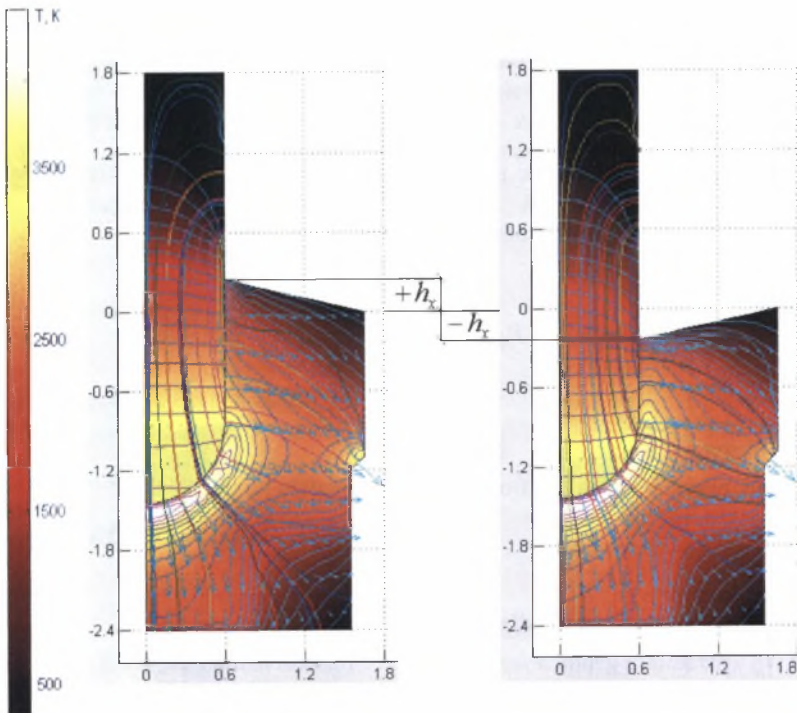
Fig. 6.17. Dependence of power density  $q_r(T)$  connected with progress of physico-chemical processes in the furnace

Tablica 6.1

Wyniki obliczeń dotyczące parametrów elektrycznych układu w zależności od położenia elektrody  $h_0$ , konduktywności oraz kształtu powierzchni wsadu w piecu dla średnicy elektrody  $d = 1,2$  m oraz ustalonej mocy fazowej  $P_{ku} \approx 5,0$  MW

Wariant	Powierzchnia wsadu	Konduktywność wsadu	Położenie elektrody $h_0/d$	$H_w/d$	Potencjał $U_0$ V	Moc fazowa $P_{ku}$ , MW	Prąd fazowy $I_\phi$ , kA	Rezystancja fazowa $R_{fp}$ , m $\Omega$	Temperatura max K
1	płaska	$\sigma$	0.7	1.09	78.2	5.005	64.000	1.222	4633.6
2	płaska	$\sigma$	0.8	1.09	81.5	5.009	61.454	1.326	4349.0
3	płaska	$\sigma$	0.9	1.09	85.0	4.995	58.764	1.446	4182.5
4	płaska	$\sigma$	1.0	1.09	91.6	4.985	54.421	1.683	3756.7
5	płaska	$1.15\sigma$	0.8	1.09	76.2	5.007	65.714	1.160	4334.5
6	płaska	$1.10\sigma$	0.8	1.09	77.8	5.001	64.284	1.210	4336.0
7	płaska	$0.90\sigma$	0.8	1.09	85.6	5.001	58.417	1.465	4361.1
8	płaska	$0.85\sigma$	0.8	1.09	88.0	5.006	56.888	1.547	4371.1
9	Stożek $h_x = -0.2d$	$\sigma$	0.8	1.09	82.1	5.002	60.928	1.347	4416.8
10	Stożek $h_x = +0.2d$	$\sigma$	0.8	1.09	80.8	4.990	61.754	1.308	4293.2
11	płaska	$\sigma$	0.7	0.8	83.6	4.942	59.120	1.414	5760.4
12	płaska	$\sigma$	0.8	0.8	86.2	5.008	58.099	1.484	4925.8
13	płaska	$\sigma$	0.9	0.8	89.7	4.987	55.591	1.614	4715.8

\*\*\*  $h_x$  - poziom wsadu względem górnej krawędzi pieca (rys. 6.18)



Rys. 6.18. Pole temperaturowe w piecu dla powierzchni wsadu w kształcie stożka ściętego,  $h_x = +/- 0.2d$

Fig. 6.18. Temperature field in the furnace with surface of charge in the truncated cone shape,  $h_x = +/- 0.2d$

Z obliczeń wynika, że dla przedstawionych w tabelicy 6.1 wariantów maksymalne temperatury mieszczą się w zakresie  $3757 \div 5760 K$  i obejmują niewielki obszar pod elektrodą. Porównując wyniki obliczeń z przedstawionymi w punkcie 6.1 wynikami badań przestrzeni roboczej pieca [78,90], dotyczącymi pomiarów temperatur wnętrza komory gazowej łuku za pośrednictwem pirometru optycznego oraz specjalnej sondy ( $3800 K$ ), widać, że obliczone maksymalne temperatury są wyższe. Przyczyną różnic mogą być błędy pomiarów wynikające z wąskiego pola widzenia zastosowanej w badaniach sondy pomiarowej oraz dużego zadymienia wnętrza komory łuku [78,90]. Można więc założyć, że pomimo przyjętych uproszczeń przedstawiony model w zadowalający sposób opisuje proces termoelektrycznego nagrzewania wsadu w piecu wytapiającym żelazokrzem. Model ten może być znacznie bardziej użyteczny aniżeli prosty model Andre'a (6.14), który przez wiele lat znajdował zastosowanie w praktyce przemysłowej [97, 98]. Pomimo to należy zwrócić uwagę, że nieliniowy układ równań (6.13) opisuje jedynie w sposób przybliżony rzeczywiste pola elektryczne i temperaturowe w piecu wytapiającym żelazokrzem. Wynika to stąd, że przestrzeń robocza pieca jest niejednorodna i występuje łuk elektryczny. Oprócz tego występuje przepływ masy, przebiegają reakcje chemiczne, a wydzielanie ciepła odbywa się w zmiennym polu elektrycznym (AC). Do opisu tego rodzaju pól stosuje się równania Maxwella [14,47,101] sprzężone z równaniem Fouriera-Kirchhoffa (6.20) oraz równaniami Naviera-Stokesa opisującymi przepływ masy [14,101]. W wielu przypadkach, dla praktycznych zastosowań przy wyznaczaniu określonych kierunków działań związanych ze sterowaniem procesem wytopu żelazokrzemu użyteczny jest prosty wzór na rezystancję przewodnika liniowego:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{s}, \quad (6.20)$$

a także zależność empiryczna na rezystancję pieca trójfazowego z okrągłą wanną oraz elektrodami rozmieszczonymi w wierzchołkach trójkąta równobocznego, określona w warunkach laboratoryjnych na modelu elektrolitycznym [97]:

$$R_p = \frac{\beta \cdot \rho}{2\pi \cdot d_2} \left( \frac{l_p \cdot h_0}{h \cdot h_e} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6.21)$$

gdzie:

$\beta$  - współczynnik empiryczny,  $\beta = 0,92$ ,

$d_2$  - zredukowana średnica elektrody z uwzględnieniem jej utlenienia,

$$d_2 = k_u \cdot d$$

$k_u$  - współczynnik empiryczny, dla  $FeSi75$   $k_u = 0,84$ ,

$h, h_0, h_e, l_p$  - parametry geometryczne, zgodnie z oznaczeniami na rys. 6.1, 6.2.

Zależność (6.21) pozwala na bardziej dokładną interpretację stałej Andre'a  $k$  i wskazuje na jej związek nie tylko z rezystywnością wsadu, ale także parametrami geometrycznymi dotyczącymi położenia elektrod w piecu. Na podstawie (6.14) i (6.21) stałą Andre'a możemy wyrazić następująco:

$$k = \frac{\beta}{k_u} \cdot \rho \cdot \left( \frac{l_p \cdot h_0}{h \cdot h_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.22)$$

Stała  $k$  ma zatem związek z polami elektrycznym i temperaturowym w piecu, na które najbardziej wpływa rezystywność wsadu oraz położenie elektrod. Związek pomiędzy parametrami elektrycznymi pieca a warunkami cieplnymi procesu ma również model empiryczny Westly [90]. Model ten został opracowany na podstawie danych statystycznych dla 68 pieców do wytapiania żelazokrzemu oraz 27 pieców do wytapiania krzemu technicznie czystego, w postaci zależności pomiędzy mocą użyteczną pieca  $P_u$  a natężeniem prądu w elektrodzie [90]:

$$I = c_3 \cdot P_u^{2/3}, \quad (6.23)$$

gdzie:

$c_3$  - stała, która zmienia się w przedziale 1,0 – 1,1 w zależności od właściwości mieszanki wsadowej oraz sposobu prowadzenia procesu,  $AW^{-2/3}$ .

Należy podkreślić, że zależność (6.23) charakteryzuje się wysokim współczynnikiem korelacji ( $R \approx 0,98$ ) i dotyczy pieców o zróżnicowanej mocy transformatorów, dla których metodą prób i błędów dobrano optymalne z punktu widzenia wskaźników techniczno-ekonomicznych parametry elektryczne. Uzasadnia to szerokie zastosowanie zależności (6.23) w praktyce przy doborze parametrów elektrycznych pieców. Przyjmując średnicę elektrody  $d$  jako podstawowy parametr geometryczny, można założyć, że warunki temperaturowe procesu zależą od objętościowej gęstości mocy w przestrzeni roboczej i dla pieców o zróżnicowanej mocy transformatorów powinien być spełniony warunek podobieństwa cieplnego:

$$\frac{P_{ku}}{d^3} = const, \quad (6.24)$$

gdzie:

$P_{ku}$  - użyteczna moc czynna elektrody,

$$P_{ku} = P_k \cdot \eta_E, \quad (6.25)$$

$\eta_E$  - sprawność elektryczna pieca [26,67,68].

Na podstawie (6.14) i (6.24) można wyprowadzić zależności:

$$d = \frac{k}{\pi \cdot R_{kp}}$$

oraz

$$R_{kp} = a_1 P_{ku}^{-1/3} \quad (6.26)$$

$$I_k = \left( \frac{P_{ku}}{R_{kp}} \right)^{1/2} = c_1 P_{ku}^{2/3}, \quad (6.27)$$

$$U_{kf} = I_k R_{kp} = b_1 P_{ku}^{1/3}, \quad (6.28)$$

gdzie:

$a_1$  - stała,  $\Omega W^{1/3}$ ,

$$c_1 = a_1^{-0.5}, \quad AW^{(-2/3)}, \quad (6.29)$$

$$b_1 = a_1 \cdot c_1, \quad VW^{-1/3}. \quad (6.30)$$

Zależności (6.26÷6.28) są równoważnymi postaciami modelu empirycznego Westly. Zakładając symetrię obciążenia, zależność (6.23) można wyprowadzić w wyniku przekształceń:

$$I = c_1 \cdot \left( \frac{P_u}{3} \right)^{2/3} = \frac{c_1}{3^{2/3}} \cdot P_u^{2/3},$$

stąd

$$c_3 = \frac{c_1}{3^{2/3}}. \quad (6.31)$$

Z powyższego wynika, że stałe  $a_1, b_1, c_1$  oraz stała Westly  $c_3$  charakteryzują podobieństwo cieplne stref przewodzących pieców, przy założeniu że temperatury w poszczególnych punktach określone są przez objętościową gęstość mocy wydzielaną w wyniku przepływu prądu. Z zależności (6.14) i 6.26) wynika także, że dla pieców spełniających warunki podobieństwa cieplnego średnia gęstość powierzchniowa prądu w przekroju elektrody wynosi:

$$J = \frac{4I}{\pi \cdot d^2} = \frac{4\pi \cdot c_1 \cdot (RP_1^{1/3})^2}{k^2} = \frac{4\pi \cdot a_1^{3/2}}{k^2} \quad (6.32)$$

lub

$$J \cdot k^2 = 4\pi \cdot a_1^{3/2} = const \quad (6.33)$$

Zależność (6.33) jest zgodna z opisanymi wcześniej wynikami obserwacji Kelly i Pearsona [45,81], z których wynika, że ze wzrostem mocy pieców maleje wartość  $k$ . Związane jest to ze stosowaniem coraz większych gęstości powierzchniowych prądu

w elektrodach ze wzrostem mocy pieców, aby ograniczyć nadmierny wzrost ich średnicy. Dane dotyczące stałych  $a_1, b_1, c_1, c_3$  dla procesów wytopu żelazokrzemu  $FeSi45$  oraz  $FeSi75$  zamieszczano w tablicy 6.2.

Tablica 6.2

Wartości stałych  $k, a_1, b_1, c_1, c_3$  charakteryzujących podobieństwo cieplne i elektryczne pieców wytapiających żelazokrzem  $FeSi45, FeSi75$  [62,77]

Gatunek żelazokrzemu	$k \cdot 10^3$ $\Omega m$	$a_1$ $\Omega W^{1/3}$	$b_1$ $VW^{-1/3}$	$c_1$ $AW^{-2/3}$	$c_3$ $AW^{-2/3}$
$FeSi45$	4,71-6,28	0,220	0,469	2,132	1,025
$FeSi75$	5,02-6,37	0,240	0,490	2,041	0,981
Badania własne(*)	5,02	0,232	0,482	2,076	0,998

(\*) – Huta Łaziska, Piec 20 MVA,  $d = 1,2m$ ,  $I_k = 63kA$ ,  $P = 16,5MW$ ,  $\eta_E = 0,94$

## 6.2. Strefy reakcyjne jako elementy zewnętrznego obwodu elektrycznego pieca

Piec do wytopu żelazokrzemu jest odbiornikiem prądu elektrycznego o dużej mocy. Strefy reakcyjne oraz wanna pieca, rozpatrywane jako przewodniki objętościowe, są elementami obwodu elektrycznego trójfazowego, podobnie jak transformator, tor wielkopiędowy oraz elektrody doprowadzające prąd do przestrzeni roboczej. Parametry elektryczne w zewnętrznym obwodzie pieca, takie jak napięcie na zaczeple transformatora lub prądy fazowe, w połączeniu z właściwościami poszczególnych elementów obwodu elektrycznego, określają rozkład pól elektrycznych i temperaturowych w piecu. W odróżnieniu od innych elementów obwodu elektrycznego właściwości elektryczne strefy reakcyjnej w trakcie wytopu ulegają zmianie, co wiąże się z okresowym usuwaniem produktów reakcji z pieca (spust metalu), a także niekontrolowanymi zmianami właściwości elektrycznych mieszanki wsadowej. W pewnym zakresie wahania te są kompensowane przez układ automatycznej regulacji poprzez zmiany położenia elektrod w piecu. Efektem tego jest brak wyraźnych zmian w parametrach zewnętrznego obwodu elektrycznego pieca (napięcia, prądy i moce fazowe) pomimo zmian właściwości elektrycznych stref przewodzących. Działanie układu automatycznej regulacji oraz związane z tym zmiany położenia elektrod w piecu wpływają na rozkład pól elektrycznego i temperaturowego stref reakcyjnych oraz przebieg procesów fizykochemicznych. Z przedstawionego na rys.6.19 zastępczego schematu elektrycznego pieca wynika, że część prądu fazowego elektrod ( $i_k$ ) przepływa przez łuk ( $i_{kr}$ ), a reszta różnymi drogami poprzez wsad ( $i_{kw}$ ). W trójfazowym obwodzie elektrycznym pieca występują:

- $L_{1l}, L_{2l}, L_{3l}$  - indukcyjności toru wielkopiędowego,
- $M_{12}, M_{23}, M_{13}$  - indukcyjności wzajemne toru wielkopiędowego,
- $R_{1l}, R_{2l}, R_{3l}$  - rezystancje toru wielkopiędowego,
- $L_{1w}, L_{2w}, L_{3w}$  - indukcyjności zastępcze wsadu i elektrod,
- $R_{12}, R_{23}, R_{13}$  - rezystancje zastępcze wsadu pomiędzy powierzchniami bocznymi elektrod,

- $R_{1r}, R_{2r}, R_{3r}$  - rezystancje nieliniowe łuku,  
 $R_{1w}, R_{2w}, R_{3w}$  - rezystancje zastępcze wsadu bocznikujące łuk,  
 $R_{1s}, R_{2s}, R_{3s}$  - rezystancje zastępcze stopu,  
 $u_0$  - różnica potencjałów pomiędzy punktami zerowymi  
 źródła prądu i wanny pieca,  
 $e_1, e_2, e_3$  - sinusoidalne źródła prądu połączone w gwiazdę,

$$e_k = \sqrt{2}E \sin(\omega \cdot t + \alpha_k), \quad k = 1, 2, 3,$$

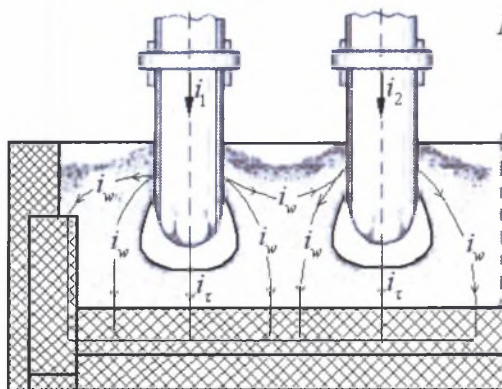
gdzie:

$\omega = 2\pi \cdot f$  - pulsacja,

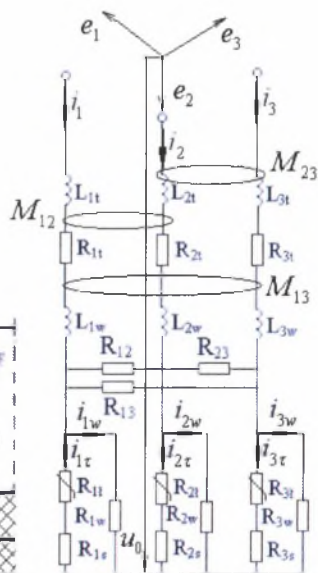
$f = 50\text{Hz}$  - częstotliwość,

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = -\frac{2\pi}{3}, \quad \alpha_3 = \frac{2\pi}{3}.$$

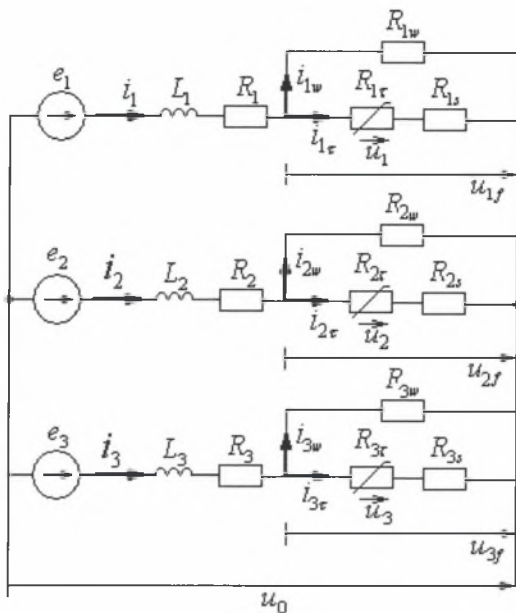
a)



b)



Rys. 6.19. Rozpływ prądów w piecu (a) oraz elektryczny schemat zastępczy pieca (b) [23]  
 Fig. 6.19. Propagation of currents in the furnace (a) and substitute electric diagram (b) [23]



Rys. 6.20. Zastępczy schemat elektryczny pieca [23]  
 Fig. 6.20. Furnace substitute electric diagram [23]

Przyjmując uproszczenia, za pomocą standardowych metod można przedstawiony na rys.6.19 obwód elektryczny pieca zredukować i sprowadzić do zastępczego obwodu elektrycznego trójfazowego (rys.6.20) zawierającego zastępcze rezystancje i indukcyjności  $R_k, L_k$  oraz rezystancje nieliniowe łuku ( $R_{kl}$ ) połączone w gwiazdę, bez przewodu zerowego [23]. Przedstawiony na rys. 6.20 zastępczy obwód elektryczny pieca można opisać układem równań różniczkowych wynikających z bilansu sił elektromotorycznych oraz prądów [23,106]:

$$e_k = L_k \frac{di_k}{dt} + i_k R_k + u_k + i_{kr} R_{ks} + u_0(t), \quad (6.34)$$

$$e_k = L_k \frac{di_k}{dt} + i_k R_k + i_{kw} R_{kw} + u_0(t), \quad (6.35)$$

$$i_k = i_{kr} + i_{kw}. \quad (6.36)$$

Podstawiając w równaniu (6.35)  $i_{kw} = i_k - i_{kr}$  oraz porównując równania (6.34) i (6.35), można w układzie równań (6.34 ÷ 6.36) wyrazić zmienne  $i_{kr}, i_{kw}, k = 1, 2, 3$  następująco:

$$u_k + i_{kr} R_s = (i_k - i_{kr}) R_{kw}, \quad (6.37)$$



$$i_{kr} = \frac{i_k R_{kw} - u_k}{R_{kw} + R_{ks}} = \frac{R_{kw}}{R_{kw} + R_{ks}} (i_k - \frac{u_k}{R_{kw}}), \quad (6.38)$$

$$i_{kw} = \frac{R_{ks}}{R_{kw} + R_{ks}} (i_k + \frac{u_k}{R_{ks}}). \quad (6.39)$$

Uwzględniając (6.38), równania (6.34) dla  $k = 1, 2, 3$  przyjmują postać:

$$e_k = L_k \frac{di_k}{dt} + i_k (R_k + \frac{R_{kw} R_{ks}}{R_{kw} + R_{ks}}) + u_k \frac{R_{kw}}{R_{kw} + R_{ks}} + u_0(t). \quad (6.40)$$

Przyjmując uproszczenia i zakładając, że  $L_1 \approx L_2 \approx L_3$  oraz uwzględniając:

$$\sum_{k=1}^3 e_k(t) = 0, \quad \sum_{k=1}^3 i_k(t) = 0, \quad (6.41)$$

można obliczyć napięcie chwilowe  $u_0$  dodając stronami równania (6.40):

$$u_0 = -\frac{1}{3} \sum_{k=1}^3 (u_k' + i_k r_k), \quad (6.42)$$

gdzie:

$$u_k' = u_k \cdot r_k', \quad (6.43)$$

$$r_k' = \frac{R_{kw}}{R_{kw} + R_{ks}}, \quad (6.44)$$

$$r_k = R_k + \frac{R_{kw} R_{ks}}{R_{kw} + R_{ks}} = R_k + R_{ks} \cdot r_k'. \quad (6.45)$$

Na podstawie (6.40 ÷ 6.45) otrzymujemy układ równań:

$$e_k = L_k \frac{di_k}{dt} + i_k r_k + u_k'', \quad (6.46)$$

gdzie:

$$u_k'' = \begin{cases} [2(i_1 r_1 + u_1') - (i_2 r_2 + u_2') - (i_3 r_3 + u_3')] / 3 & \text{dla } k = 1 \\ [-(i_1 r_1 + u_1') + 2(i_2 r_2 + u_2') - (i_3 r_3 + u_3')] / 3 & \text{dla } k = 2 \\ [-(i_1 r_1 + u_1') - (i_2 r_2 + u_2') + 2(i_3 r_3 + u_3')] / 3 & \text{dla } k = 3 \end{cases} \quad (6.47)$$

Po uwzględnieniu (6.41) można z układu równań (6.46) wyrugować  $i_3$ , w wyniku czego można wyprowadzić nieliniowy układ równań różniczkowych:

$$\left. \begin{aligned} e_1(t) &= L_1 \frac{di_1}{dt} + i_1 r_1 + \frac{1}{3} \cdot [2(i_1 r_1 + u_1') - (i_2 r_2 + u_2') - ((-i_1 - i_2) r_3 + u_3')] \\ e_2(t) &= L_2 \frac{di_2}{dt} + i_2 r_2 + \frac{1}{3} \cdot [-(i_1 r_1 + u_1') + 2(i_2 r_2 + u_2') - ((-i_1 - i_2) r_3 + u_3')] \end{aligned} \right\} \quad (6.48)$$

W publikacjach przy analizie nieliniowych obwodów z łukiem elektrycznym stosowane są różne modele łuku. Eksperymentalnie ustalono [23], że wystarczająco dokładnie można opisać rezystancję dynamiczną łuku równaniem:

$$R_{kr} = \frac{u_k(t)}{i_{kr}(t)} = C_{k1} \cdot [|\sin \omega \cdot t + \alpha_k|]^n + C_{k2}, \quad (6.49)$$

gdzie:

$C_{k1}, C_{k2}, n$  - stałe.

Definiując moc oraz właściwości energetyczne przebiegów niesinusoidalnych, zastosowano symbolikę znaną z analizy funkcjonalnej oraz teorii sygnałów dla przestrzeni funkcyjnych  $L^2(0, T)$  [10]:

- iloczyn skalarny  $(x, y)$  funkcji  $x(t), y(t)$ :

$$(x, y) = \int_0^T x(t) \cdot y(t) dt \quad (6.50)$$

- norma  $\|x\|$  funkcji  $x(t)$ :

$$\|x\| = \left( \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt \right)^{0,5} = \sqrt{(x, x)} \quad (6.51)$$

Korzystając z (6.50) i (6.51), definiuje się moc czynną, wartości skuteczne prądów i napięć oraz moc pozorną dla obwodów niesinusoidalnych jednofazowych następująco [10]:

$$P_k = (u_k, i_k), \quad U_k = \|u_k\|, \quad I_k = \|i_k\|, \quad S_k = \|u_k\| \cdot \|i_k\| \quad (6.52)$$

Moce czynną i pozorną w obwodach trójfazowych definiuje się jako sumy mocy fazowych. Układ równań (6.48) z uwzględnieniem charakterystyki dynamicznej łuku określonej zależnością (6.49) rozwiązano numerycznie metodą Rungego-Kutta, korzystając z gotowej procedury ode45 wchodzącej w skład pakietu Matlab [11]. Przy doborze parametrów modelu wzorowano się na danych przemysłowych dla pieca 20 MVA wytapiającego żelazokrzem w Hucie Łaziska [5]. Obliczenia przeprowadzono dla trzech wariantów: warianty 1,2 różnią się rezystancjami zastępczymi  $R_k$ , charakteryzującymi tor wielkopiędowy, natomiast warianty 2,3 różnią się rezystancjami bocznikującymi łuk elektryczny (tablica 6.3). Wariant 1 odpowiada piecom o przestarzałej konstrukcji torów wielkopiędowych, charakteryzujących się wysoką impedancją. Wariant 2 dotyczy nowoczesnych pieców z torami bifilarnymi o niskiej impedancji torów wielkopiędowych. W wariantach 2,3 parametry elektryczne toru wielkopiędowego są identyczne, a różnią się jedynie rezystancjami wsadu bocznikującymi łuk elektryczny ( $R_{kw}$ ) (tablica 6.3).

We wszystkich trzech przypadkach przyjęto jednakowe parametry  $C_{k1}, C_{k2}$  ( $k=1,2,3$ ), charakteryzujące łuk elektryczny. Dobierając pozostałe parametry:  $e_k, R_{kw}$ , ( $k=1,2,3$ ), przyjęto założenie, aby we wszystkich wariantach były jednakowe: moce pozorne  $S \approx 20MVA$ , moce czynne  $P=16.5MW$  oraz prądy fazowe  $I_k \approx 63kA$  ( $k=1,2,3$ ). Obecność w obwodzie elektrycznym pieca składników nieliniowych związanych z łukiem elektrycznym wpływa na zniekształcenia przebiegów sinusoidalnych napięć fazowych  $u_{kf}$  (rys. 6.21). Efektem tego jest obecność pętli histerezy w charakterystykach napięciowo-prądowych pieca: (rys. 6.22), oraz wyższych harmonicznych w charakterystykach amplitudowych napięć fazowych (rys. 6.23). Bazując na wynikach obliczeń numerycznych uzyskanych z rozwiązania układu równań (6.48), wyznaczono teoretyczne parametry elektryczne pieca oraz określono wartości mocy wydzielanych w poszczególnych częściach obwodu elektrycznego (tablica 6.4). Dla rozpatrywanych wariantów sumaryczny udział mocy  $P_w$  wydzielanej na rezystancjach wsadu  $R_{kw}$  w odniesieniu do całkowitej mocy użytecznej pieca zależy od rezystancji bocznikujących łuk  $R_{kw}$  i wynosi  $69.9 \div 73.3\%$ . Z przedstawionych w tablicy 6.4 zależności wynika, że moc wydzielana w strefie łuku ma związek z udziałem wyższych harmonicznych w napięciach fazowych pieca określonym jako stosunek:

$$\|u_{kf}^{filtr}\| / U_{kf}, \quad (6.53)$$

gdzie:

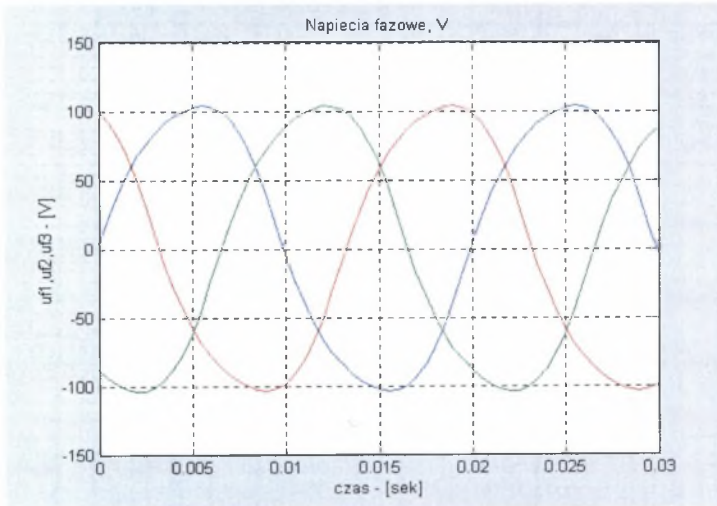
$\|u_{kf}^{filtr}\|$  - wartość skuteczna napięcia fazowego  $u_{kf}$  po przejściu przez filtr cyfrowy górnoprzepustowy [11,32,56] o częstotliwości granicznej  $f_0 = 100Hz$ .

Z zamieszczonych w tablicy 6.4 danych wynika, że dla rozważanych wariantów udział wyższych harmonicznych w napięciach fazowych  $u_{kf}$  rośnie wraz ze wzrostem udziału mocy  $P_k$  wydzielanych w łuku. W publikacji [74] wskazuje się, że zależność ta może być podstawą metody estymacji rozkładu ciepła w piecu, a w szczególności udziału łuku elektrycznego w wydzielaniu ciepła. Sprawność elektryczna  $\eta_E$  oraz straty mocy na drodze od transformatora do przestrzeni roboczej pieca zależą od konstrukcji toru wielkopiędowego oraz właściwości poszczególnych elementów obwodu elektrycznego (tablice 6.3 i 6.4).

Tablica 6.3

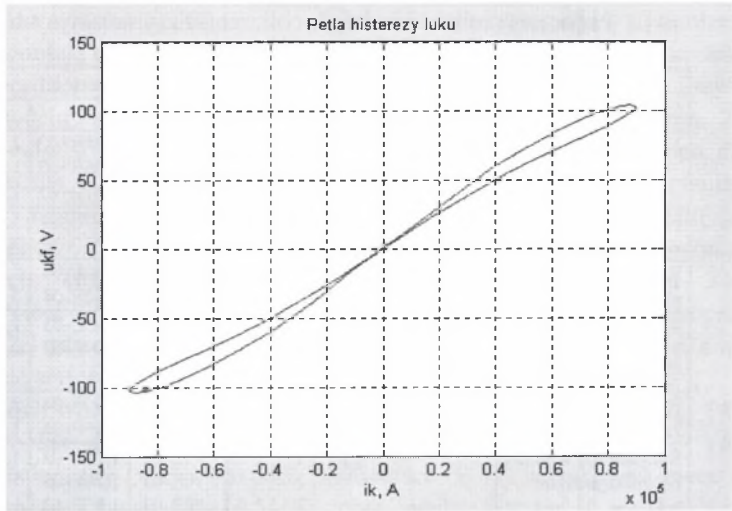
Parametry modelu przyjęte w obliczeniach symulacyjnych

Parametr modelu		Jedn.	Wariant	Faza, k		
				1	2	3
Napięcie zasilania	$E_k$	V	1	1,08E+02	1,08E+02	1,08E+02
			2	1,06E+02	1,06E+02	1,06E+02
			3	1,07E+02	1,07E+02	1,07E+02
Reaktancja toru wieloprądowego	$X_{kt}$	$\Omega$	1	5,50E-04	5,50E-04	5,50E-04
			2,3	2,40E-04	2,40E-04	2,40E-04
Reaktancja wanny pieca	$X_{kw}$	$\Omega$	1	5,00E-04	5,00E-04	5,00E-04
			2,3	7,50E-04	7,50E-04	7,50E-04
Reaktancja zastępcza pieca	$X_k = X_{kt} + X_{kw}$	$\Omega$	1	1,05E-03	1,05E-03	1,05E-03
			2,3	0,99E-04	0,99E-04	0,99E-04
Rezystancja zastępcza toru	$R_k$	$\Omega$	1	2,80E-04	2,80E-04	2,80E-04
			2,3	1,80E-04	1,80E-04	1,80E-04
Rezystancja wsadu bocznikująca łuk	$R_{kw}$	$\Omega$	1	1,53E-03	1,53E-03	1,53E-03
			2	1,70E-03	1,70E-03	1,70E-03
			3	1,80E-03	1,80E-03	1,80E-03
Rezystancja stopu	$R_{ks}$	$\Omega$	1,2,3	1,50E-04	1,50E-04	1,50E-04
Parametr łuku	$n_k$		1,2,3	1/16	1/16	1/16
Parametr łuku	$C_{k1}$		1,2,3	74	74	74
Parametr łuku	$C_{k2}$		1,2,3	77	77	77



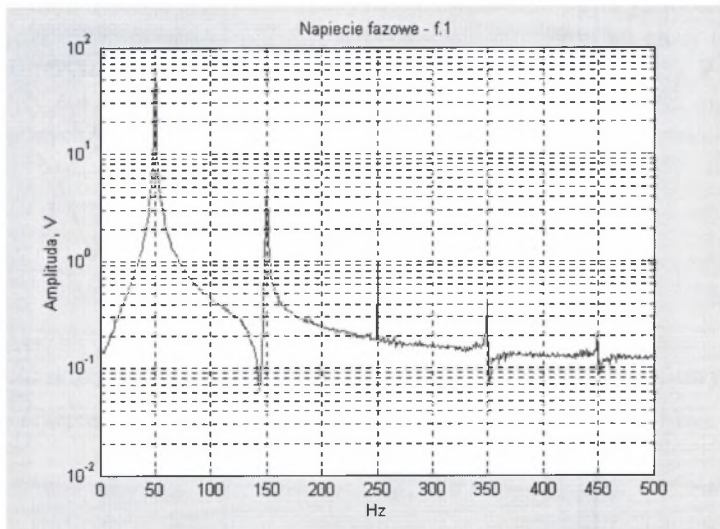
Rys. 6.21. Przebiegi czasowe  $u_{kf} = f(t)$ ,  $k = 1,2,3$  uzyskane w wyniku obliczeń dla parametrów modelu odpowiadających wariantowi 2 (tablice 6.3, 6.4)

Fig. 6.21. Time courses  $u_{kf} = f(t)$ ,  $k = 1,2,3$  obtained from calculations for model that meets variant 2 (Tables 6.3, 6.4)



Rys. 6.22. Teoretyczna pętla histerezy łuku:  $u_{1f} = f(i_1)$  uzyskana w wyniku obliczeń dla parametrów modelu odpowiadających wariantowi 2 (tablice 6.3, 6.4)

Fig. 6.22. Theoretical arc hysteresis loop:  $u_{1f} = f(i_1)$  obtained from calculation for model parameter that meets variant 2, (Tables 6.3, 6.4)



Rys. 6.23. Charakterystyka amplitudowa napięcia fazowego  $u_{1f}$  uzyskana w wyniku obliczeń dla parametrów modelu odpowiadających wariantowi 2 (tablice 6.3, 6.4)

Fig. 6.23. Phase tension  $u_{1f}$  amplitude characteristics obtained from calculations for the model that meets variant 2 (Tables 6.3, 6.4)

Tablica 6.4

Teoretyczne parametry elektryczne pieca oraz wielkość mocy w poszczególnych strefach dla parametrów modelu odpowiadających wariantom 1,2,3 (tablica 6.3)

	Symbol	Wariant	Faza. $k$			Piec - 3 fazy	Uwagi
			1	2	3		
Napięcie zasilania	$E_k, V$	1	108,64	108,81	108,52		
		2	106,37	106,51	106,13		
		3	107,40	107,68	106,95		
Prądy fazowe	$I_k, A$	1	63079	62241	63361		
		2	63302	63451	62975		
		3	62374	62053	62882		
Napięcia fazowe (rys.6,20)	$U_{kf}, V$	1	68,31	68,76	68,67		
		2	76,03	76,97	76,21		
		3	78,64	79,41	78,33		
Moc pozorną	$S_k$ $MVA$	1	6,580	6,810	6,882	20,27	
		2	6,626	6,811	6,704	20,14	
		3	6,798	6,777	6,783	20,04	
Moc czynną	$P_k$ $MW$	1	5,298	5,501	5,594	16,39	
		2	5,562	5,541	5,465	16,57	
		3	5,495	5,537	5,668	16,70	
Współczynnik mocy, $\cos$	$P_k / S_k$	1	0,8052	0,8078	0,8128	0,804	
		2	0,8307	0,8219	0,8188	0,821	
		3	0,835	0,829	0,836	0,833	
Moc użyteczną	$P_{ku}$ $MW$	1	4,310	4,313	4,468	13,09	100,0%
		2	4,799	4,827	4,766	14,39	100,0%
		3	4,858	4,796	4,926	14,58	100,0%
Moc czynną łuku	$P_{k\tau}$ $MW$	1	1,097	1,109	1,151	3,36	25,7%
		2	1,339	1,343	1,319	4,00	27,8%
		3	1,405	1,394	1,432	4,23	29,0%
Moc czynną wsadu	$P_{kw}$ $MW$	1	3,168	3,159	3,271	9,60	73,3%
		2	3,405	3,430	3,393	10,23	71,1%
		3	3,396	3,345	3,435	10,18	69,8%
Moc czynną stopu	$P_{ks}$ $MW$	1	0,044	0,045	0,047	0,136	1,0%
		2	0,055	0,055	0,053	0,163	1,1%
		3	0,057	0,057	0,058	0,172	1,2%
Sprawność elektryczna pieca	$\eta_E, \%$	1	81,35	78,40	79,90	80,22	
		2	86,29	87,12	87,20	86,87	
		3	88,41	86,61	86,90	87,30	
Rezystancja pieca	$R_{kp}, R_p$ $m\Omega$	1	1,117	1,113	1,113	1,115	
		2	1,198	1,199	1,202	1,199	
		3	1,249	1,246	1,246	1,247	
Stała Kelly	$k$ $m\Omega \cdot m$	1	4,212	4,197	4,196	4,202	
		2	4,515	4,520	4,530	4,522	
		3	4,708	4,700	4,696	4,700	
Stała Westly	$c_1$ $AW^{-2/3}$	1	2,345	2,349	2,336	1,126	
		2	2,225	2,222	2,224	1,069	
		3	2,174	2,182	2,172	1,046	
Udział wyższych harmonicznych w napięciu fazowym	$\ u_{kf}^{filtr}\  / U_{kf}$	1	0,0643	0,0644	0,0645		
		2	0,0693	0,0697	0,0705		
		3	0,0741	0,0743	0,0758		

Z punktu widzenia procesów fizykochemicznych istotny jest wpływ właściwości elektrycznych poszczególnych elementów obwodu elektrycznego na położenie elektrod oraz rozkład temperatur w przestrzeni roboczej pieca. Dla wyjaśnienia tych zależności rozważmy dwa piece (Piec1, Piec2) o identycznych parametrach geometrycznych oraz parametrach elektrycznych jak w wariantach 1,2 (tablice 6.3, 6.4).

Zgodnie z oznaczeniami w (6.21) oraz na rys.6.1 i rys.6.2 parametry charakteryzujące pola elektryczne rozważanych pieców są następujące:

$$\begin{array}{l}
 \text{Piec1} \quad - \quad \rho_1, d_1, I_{p1}, h_{e1}, H_1, \Delta_1, h_{01} \\
 \text{Piec2} \quad - \quad \rho_2, d_2, I_{p2}, h_{e2}, H_2, \Delta_2, h_{02} \\
 \text{oraz niech:} \\
 \rho_1 = \rho_2, d_1 = d_2, \dots, H_1 = H_2, \Delta_1 = \Delta_2, h_{01} \neq h_{02} \\
 I_{k1} = I_{k2}, P_{k1} = P_{k2}
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Piec1} \\ \text{Piec2} \\ \text{oraz niech:} \\ \rho_1 = \rho_2, \dots \\ I_{k1} = I_{k2}, \dots \end{array}} \right\} \quad (6.54)$$

Z obliczeń wynika (tablice 6.3, 6.4), że dla rozważanych pieców niższej rezystancji toru wielkoprądowego (Piec2 - wariant 2) odpowiada wyższa rezystancja pieca ( $R_{p2} > R_{p1}$ ).

Na podstawie zależności empirycznej (6.21) oraz danych zawartych w tablicy 6.4 otrzymujemy:

$$\frac{h_{02}}{h_{01}} = \left( \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \right)^3 = \left( \frac{1,199E-03}{1,115E-03} \right)^3 \approx 1,243 \quad (6.55)$$

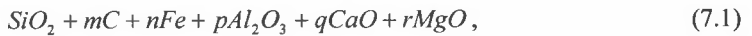
Wynika stąd, że dla identycznych parametrów elektrycznych wsadu ( $\rho_1 = \rho_2$ ) różnice we właściwościach elektrycznych toru wielkoprądowego mogą wywierać wpływ na położenie elektrod oraz rozkład temperatur w piecu. W celu zwiększenia głębokości zanurzenia elektrod Pieca2 we wsadzie, tak aby  $h_{01} = h_{02}$ , niezbędne jest odpowiednie zwiększenie rezystywności wsadu  $\rho_2$ . Możliwe jest także uzyskanie wymaganej rezystancji poprzez inne działania technologiczne, takie jak: zmiana granulacji surowców, zmiana poziomu wsadu w piecu. We wszystkich działaniach kryterium nadrzędnym powinny być warunki temperaturowe procesu. W skrajnym przypadku, przy braku możliwości osiągnięcia odpowiednio wysokiej rezystancji elektrycznej strefy wsadu, warunki temperaturowe procesu wymagają ograniczenia mocy czynnej pieca do poziomu, przy którym położenie elektrod oraz rozkład temperatur są właściwe dla przebiegu procesów fizykochemicznych. Taka praktyka znajduje niekiedy zastosowanie przy eksploatacji pieców o bardzo dużej mocy transformatorów (40 ÷ 60 MVA).

## 7. BADANIA WŁASNE

Z przedstawionego w punkcie 6 opisu stref reakcyjnych wynika, że wydzielane podczas przepływu prądu duże ilości energii cieplnej w obrębie każdej z elektrod kształtują pole temperatur, stymulujące procesy fizykochemiczne oraz przebieg silnie endotermicznych reakcji chemicznych. Ciepło wydzielane jest bezpośrednio we wsadzie w wyniku nagrzewania rezystancyjnego oraz w komorach gazowych na zasadzie nagrzewania łukowego. Korzystając z metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa, opracowano model fizykochemiczny strefy reakcyjnej w postaci układu zamkniętego złożonego z dwóch stref izotermicznych. Występujące w modelu strefy są odpowiednikami stref 1,2 (rys. 6.2), które różnią się sposobem wydzielania ciepła w piecu.

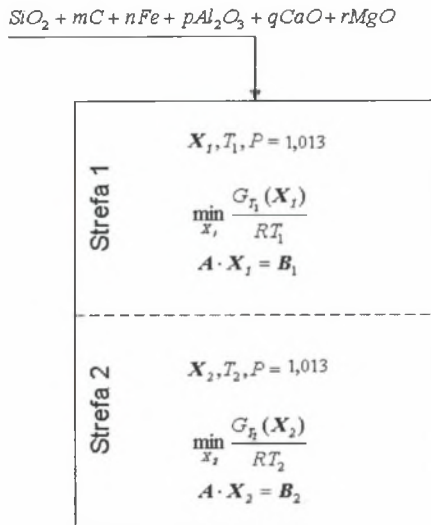
### 7.1. Model fizykochemiczny strefy reakcyjnej

Budując model teoretyczny, przyjęto strefę reakcyjną jako układ zamknięty w postaci pionowego reaktora złożonego z dwóch stref izotermicznych (rys.7.1): górnej o temperaturze niższej  $T_1$  oraz dolnej o temperaturze wyższej  $T_2$ , do którego została wprowadzona mieszanka reakcyjna o składzie:



gdzie:

$m, n, p, q, r$  - liczby moli odpowiednio  $C, Fe, Al_2O_3, CaO, MgO$ .



Rys. 7.1. Model strefy reakcyjnej w postaci zamkniętego reaktora złożonego z dwóch stref izotermicznych

Fig. 7.1. Reaction zone model in shape of the closed reactor composed of two isothermal segments



Obecność niewielkiej ilości tlenu  $Al_2O_3$ , podobnie jak innych zanieczyszczeń ( $CaO, MgO$ ), zawsze towarzyszy elektrotermicznemu procesowi wytopu żelazokrzemu i krzemu technicznie czystego i związana jest z zanieczyszczeniami pochodzącymi z kwarcytu oraz popiołu reduktorów. Zakłada się, że proces zachodzi pod ciśnieniem zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego ( $P = 1,013$ ) oraz że obie strefy oddzielone są od siebie powierzchnią, przez którą możliwy jest przepływ masy aż do ustalenia się stanu równowagi, w którym oddzielnie dla każdej ze stref spełnione są warunki (2.12-2.14) wynikające z minimalizacji funkcji Gibbsa:

$$\left. \begin{array}{l} \min_{X_1} \frac{G_{T_1}(X_1)}{RT_1} \\ A \cdot X_1 = B_1 \end{array} \right\} \quad (7.2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \min_{X_2} \frac{G_{T_2}(X_2)}{RT_2} \\ A \cdot X_2 = B_2 \end{array} \right\} \quad (7.3)$$

przy zachowaniu bilansu masy całego układu:

$$B_1 + B_2 = B \quad (7.4)$$

oraz

$$X_1, X_2 \geq 0 \quad (7.5)$$

gdzie:

$G_T(X_i)$  - sumaryczna entalpia Gibbsa składników w strefie "i",  $i = 1, 2$ ,

$X_i$  - wektory  $N \times 1$ , których elementy określają liczby moli składników w strefach  $i = 1, 2$ ,

$N$  - liczba składników w układzie,

$A$  - macierz atomowa o wymiarach  $M \times N$ , której elementy  $A_{kj}$  określają liczby atomów typu "k",  $k = 1, 2, \dots, M$  w substancji "j",  $j = 1, 2, \dots, N$ ,

$M = 8$  - liczba składników tworzących układ:

$$(Si, O, C, Fe, Al, Ca, Mg, e^-(g)), \quad (7.6)$$

$B_1, B_2, B$  - wektory  $M \times 1$  określające sumaryczną liczbę gramoatomów składników (7.6) w poszczególnych strefach "i",  $i = 1, 2$  oraz w całym układzie,

$$B = \begin{bmatrix} 1 \\ 2+3p+q+r \\ m \\ n \\ 2p \\ q \\ r \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.7)$$

Równoczesne spełnienie warunków (7.2)÷(7.5) jest zagadnieniem optymalizacji wielokryterialnej [71] z ograniczeniami równościowymi oraz nierównościowymi. Zagadnienie optymalizacji wielokryterialnej (7.2)+(7.5) rozwiązano poprzez sprowadzenie do standardowego zagadnienia optymalizacji nieliniowej w postaci:

$$\left. \begin{array}{l} \min_{X_1, X_2} G(X_1, X_2) \\ A \cdot (X_1 + X_2) = B \\ X_1, X_2 \geq 0 \end{array} \right\} \quad (7.8)$$

w którym dwie funkcje celu z (7.2) i (7.3) zastąpiono jedną funkcją skalarną:

$$G(X_1, X_2) = \frac{G_{T_1}(X_1)}{RT_1} + \frac{G_{T_2}(X_2)}{RT_2} \quad (7.9)$$

Porównując opisany reaktor z budową strefy reakcyjnej oraz jej elektrycznym schematem zastępczym (rys.6.2), można założyć, że strefa górna, której temperatura jest niższa ( $T_1$ ), odpowiada strefie wsadu tworzącego sklepienie oraz ściany komory gazowej łuku. W strefie tej ciepło wydziela się bezpośrednio na rezystancji wsadu w wyniku przepływu prądu. Wydzielane ciepło zużywane jest głównie na topienie się krzemionki, która spływa w dół i przedostaje się do wnętrza komory gazowej łuku poprzez porowatą strukturę wsadu. Proces topienia się krzemionki (1996 K) wpływa na stabilizację temperatury  $T_1$ , a wydzielaniu ciepła w tej strefie sprzyja niska rezystywność węgla krzemu  $SiC$ . Strefa dolna o temperaturze wyższej ( $T_2$ ) odpowiada wnętrzu komory gazowej, w której ciepło wydziela się za pośrednictwem łuku elektrycznego, a temperatura  $T_2$  jest w przybliżeniu równa temperaturze topienia się węgla krzemu  $SiC$  (3103 K). Wysoka temperatura oraz wydzielane tam ciepło sprawiają, że topi się węgiel krzemu, a także występują warunki kinetyczne do przebiegu silnie endotermicznej reakcji pomiędzy  $SiO_2$  oraz  $SiC$ . Podobnie jak topienie się kwarcytu w strefie 1, topienie się węgla krzemu wpływa na stabilizację temperatury dolnej strefy ( $T_2$ ). Bazując na powyższym modelu, sporządzono bilans cieplny procesu, w którym uwzględniono następujące składniki:

A. podgrzewanie mieszanki wsadowej do temperatury  $T_1$

$$Q_1 = \Delta H_{298}^{T_1} (\text{SiO}_2 + m\text{C} + n\text{Fe} + p\text{Al}_2\text{O}_3 + q\text{CaO} + r\text{MgO}) \quad (7.10)$$

B. przebieg reakcji chemicznych w strefach  $i=1,2$

$$Q_{i2} = \sum_{j=1}^N x_{ij} \cdot H_{T_y}^0 - y_i \cdot H_{T_1}^0 (\text{SiO}_2 + m\text{C} + n\text{Fe} + p\text{Al}_2\text{O}_3 + q\text{CaO} + r\text{MgO}) \quad (7.11)$$

gdzie:

$y_i$  - ułamki określające udział sumarycznej liczby gramoatomów składników w strefie "i",  $i=1,2$  w odniesieniu do liczby gramoatomów całego układu,

$$y_1 + y_2 = 1,$$

$$y_i = \frac{AX_i}{\sum_{j=1}^8 B_j} \quad (7.12)$$

Przy sporządzaniu bilansu cieplnego procesu pominięto ciepło związane z ochładzaniem składników fazy gazowej podczas przechodzenia przez wsad w trakcie opuszczania stref 1 i 2 po osiągnięciu stanu równowagi, oraz ciepło związane z ochładzaniem składników fazy metalicznej i żużlowej podczas przechodzenia do chłodniejszych stref pieca. Zakładając, że temperatura produktów gazowych opuszczających piec wynosi 1000 K, a produktów ciekłych (fazy metaliczna i żużlowa) 2000 K obliczono, że ciepło związane z ochładzaniem produktów reakcji nie przekracza 15% w bilansie cieplnym procesu, co pokrywa w przybliżeniu straty energii wynikające ze sprawności energetycznej pieca. Oznaczając przez  $Q_w$ ,  $Q_{arc}$  odpowiednio:

$$Q_w = Q_1 + Q_{12}, \text{ kJ/mol SiO}_2 \quad (7.13)$$

$$Q_{arc} = Q_{22}, \text{ kJ/mol SiO}_2 \quad (7.14)$$

$$Q = Q_w + Q_{arc}, \text{ kJ/mol (kWh/mol) SiO}_2 \quad (7.15)$$

określono zapotrzebowanie na energię w strefie wsadu i w strefie łuku. Udział energii wydzielanej w strefie wsadu wyrażono w %:

$$q_w = \frac{Q_w}{Q} \cdot 100, \% \quad (7.16)$$

Na podstawie bilansu cieplnego procesu określono teoretyczne zapotrzebowanie na energię w odniesieniu do jednego mola  $SiO_2$  oraz teoretyczny wskaźnik zużycia energii  $E$  ( $MJ/t$ ,  $MWh/t$   $Si$ ,  $FeSi$ ). Jednostkowy wskaźnik zużycia energii  $E$  określano następująco:

$$E = \frac{Q}{3,6 \cdot \eta \cdot m_m}, \text{ MWh/t}, \quad (7.17)$$

gdzie:

$m_m$  - masa fazy metalicznej, g/mol  $SiO_2$ ,

$\eta$  - współczynnik dopasowujący zużycie energii do warunków przemysłowych, zgodnie z danymi [16,16,84,88],  $\eta = 0,89 \div 1$ ,

3,6 - współczynnik uwzględniający jednostki energii,  $1 \cdot Wh = 3,6 \text{ kJ}$ .

Przedstawiony model różni się w sposób istotny od modelu stechiometrycznego procesu elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem, zaprezentowanego w 1981 roku przez Scheia [90-92], oraz modelu bazującego na metodzie minimalizacji Gibbsa przedstawionego w 1984 roku przez Erikssona i Johanssona [39,96]. W odróżnieniu od modelu stechiometrycznego w prezentowanym modelu nie określa się reakcji chemicznych opisujących proces, a jedynie składniki oraz fazy, jakie występują w poszczególnych strefach w warunkach równowagi. Wynika to z przyjęcia niestechiometrycznego algorytmu minimalizacji Gibbsa. W modelu Erikssona i Johanssona zakłada się większą niż dwa liczbę stref oraz wprowadza się dodatkowe współczynniki (parametry), określające przepływ masy i ciepła pomiędzy strefami (rys.7.2). Przyjmuje się, że proces odbywa się iteracyjnie i w kolejnych iteracjach substancje stałe i ciekłe, zanim wezmą udział w reakcji, przechodzą do stref położonych niżej, natomiast substancje gazowe przemieszczają się w górę. Przepływ masy pomiędzy strefami określa się za pomocą współczynników, np.:

- 100% masy substancji stałych i ciekłych przechodzi do najbliższej położonej strefy leżącej poniżej,
- 80% masy składników fazy gazowej przechodzi do najbliższej usytuowanej strefy powyżej,
- 15% przechodzi o dwie strefy wyżej, a 5% o 3 strefy (rys.7.2).

W pierwszej iteracji węgiel i krzemionka wprowadzone są do pierwszego segmentu oraz określona jest temperatura początkowa w każdym z segmentów, np.: 1750, 1900, 2050 i 2200 K. Aby zasymulować ciepło wydzielające się w wyniku przepływu prądu, w każdej iteracji dostarcza się do układu stałą ilość ciepła (np.  $Q = 876 \text{ kJ}$ ) oraz określa się rozkład ciepła w reaktorze za pomocą współczynników, np.: 85% ciepła dostarczane jest do strefy położonej najniżej (strefa 4), 10% do strefy położonej wyżej (strefa 3) oraz 5% do strefy 2 (rys.7.2). Oprócz tego przyjmuje się, że sumaryczna entalpia kwarcytu i węgla w temperaturze otoczenia wynosi  $H_{298}^0(SiO_2 + mC) = -910 \text{ kJ}$ , zatem w każdej iteracji do pierwszego segmentu dostarczane jest ciepło  $Q_1 = 910 \text{ kJ}$ . W kolejnych iteracjach określa się skład oraz temperaturę w poszczególnych strefach, bazując na minimalizacji Gibbsa oraz bilansie cieplnym aż do osiągnięcia stanu stacjonarnego. W odróżnieniu od modelu Erikssona i Johanssona w przedstawionym modelu nie wprowadza się arbitralnie przyjmowanych parametrów określających przepływ masy pomiędzy strefami 1 i 2, a jedynym kryterium są warunki (7.2)÷(7.5), wynikające z minimalizacji funkcji Gibbsa oddzielnie dla każdej ze stref, oraz bilans masy całego układu. Analogicznie do przypadku opisanego w punkcie (5.3) klasycznego zagadnienia minimalizacji Gibbsa zagadnienie optymalizacji (7.8) rozwiązano

metodą gradientów sprzężonych, korzystając z algorytmu zawartego w arkuszu kalkulacyjnym Excel (opcja Solver) oraz wykorzystano bazę danych termodynamicznych HSC4.0. W celu wyeliminowania ograniczeń nierównościowych zastosowano podstawienie (2.15). Podobnie jak w punkcie (5.3) zakłada się, że w obydwu strefach oprócz fazy gazowej występują dwie fazy ciekłe (metaliczna i żuźlowa) i dwie oddzielne fazy skondensowane:  $C$  i  $SiC$ . Ponadto, przyjmuje się założenie upraszczające, że faza gazowa jest gazem doskonałym, a fazy ciekłe są doskonałymi roztworami zasocjowanymi, których właściwości opisano w punkcie 3. Zagadnienie optymalizacji (7.9) rozwiązano dla układów  $Si-O-C$ ,  $Fe-Si-O-C$  oraz  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ . Rozwiązując zagadnienie (7.9) dla układów  $Si-O-C$  oraz  $Fe-Si-O-C$ , przyjęto w (7.1) odpowiednio:

$$n=0, p=0, q=0, r=0 \quad (7.18)$$

oraz

$$p=0, q=0, r=0 \quad (7.19)$$

Bazując na przedstawionym modelu teoretycznym, przeprowadzono serię obliczeń, w wyniku których uzyskano zależności określające wpływ warunków temperaturowych oraz składu mieszanki reakcyjnej (parametrów modelu:  $T_1, T_2, m$ ) na proces elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem. W wyniku obliczeń określono:

- uzysk składnika podstawowego ( $Si$ ) oraz stopień redukcji pierwiastków towarzyszących procesowi elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem ( $Al, Ca, Mg$ ),
- udział faz niemetalicznych (fazy gazowej, żuźlowej oraz węgla  $SiC$ ), co pozwala na wyjaśnienie przyczyn występowania zaburzeń procesu technologicznego wytopu stopów krzemu,
- wskaźniki techniczno-ekonomiczne dotyczące zużycia surowców i energii,
- masę oraz skład chemiczny metalu i żuźła,
- masę oraz skład chemiczny pyłu.

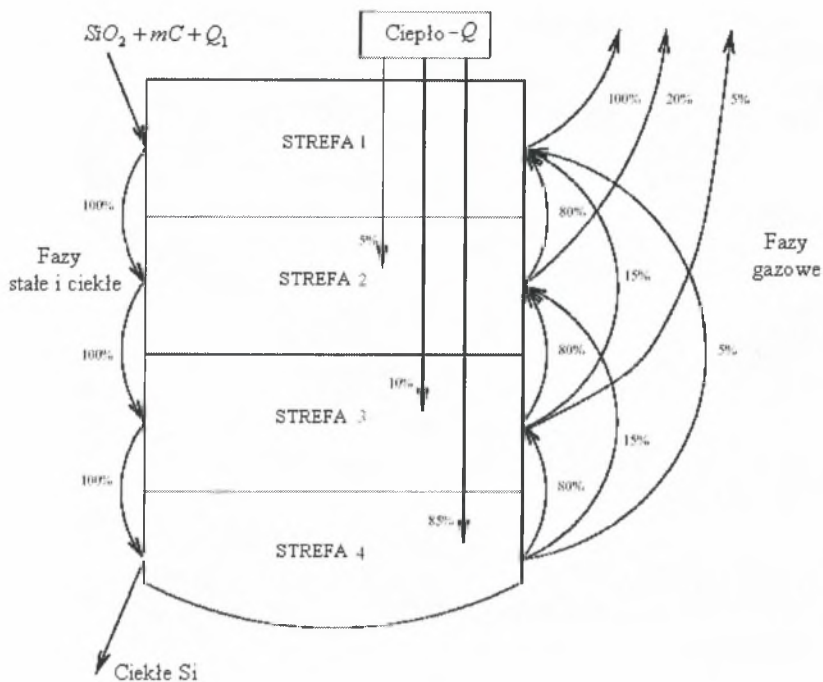
Obliczenia przeprowadzono dla następujących temperatur ( $T_1, T_2$ ), K :

- dla układów  $Si-O-C$  oraz  $Fe-Si-O-C$  :

$$\left. \begin{array}{l} (2000,3000), (2000,3100), (2000,3200), \\ (2100,3000), (2100,3100), (2100,3200), \\ (2200,3000), (2200,3100), (2200,3200), \end{array} \right\} \quad (7.20)$$

- dla układu  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$

$$\left. \begin{array}{l} (2100,3000), (2100,3050), (2100,3100), (2100,3150), \\ (2150,3000), (2150,3050), (2200,3100), (2250,3150), \\ (2200,3000), (2200,3050), (2200,3100), (2200,3150), \\ (2250,3000), (2250,3050), (2250,3100), (2250,3150), \end{array} \right\} \quad (7.21)$$



Rys. 7.2. Model Erikssona i Johanssona w postaci pionowego reaktora zamkniętego złożonego z czterech stref oraz schemat przepływu ciepła i masy [39,96]  
 Fig. 7.2. Eriksson's and Johansson's model in shape of vertical closed reactor composed of four segments and heat and mass flow diagram [39,96]

oraz udziału reduktora  $m$  w mieszance reakcyjnej w przedziale  $1,7 \div 2,1$  z krokiem  $\Delta m = 0,2$ . Pozostałe składniki wsadu zgodnie z oznaczeniami w (7.1) przyjęto następująco:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{- dla układu } Fe - Si - O - C \\
 n = 0,15; p = 0; q = 0; r = 0 \\
 \text{- dla układu } Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg \\
 n = 0,125; p = 0,015; q = 0,008; r = 0,003
 \end{array} \right\} \quad (7.22)$$

Dobierając udział reduktora  $m$  oraz współczynniki (7.22) określające skład mieszanki reakcyjnej wzorowano się na procesach przemysłowych i przyjęto założenie, aby w warunkach równowagi zawartość Si w fazie metalicznej mieściła się w przedziale  $65 \div 75\%$  (% masowy), a udział pierwiastków, takich jak  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  był zbliżony do udziału w przemysłowym procesie wytopu żelazokrzemu  $FeSi65$ ,  $FeSi75$ . Ułatwia to weryfikację uzyskanych wyników obliczeń przez porównywanie z danymi przemysłowymi. Analiza wyników dla przeprowadzonej najpierw serii obliczeń dla układów o mniejszej liczbie składników ( $Si - O - C$ ,  $Fe - Si - O - C$ ) oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi przemysłowymi pozwoliły na zawężenie zakresu temperatur (7.21) w obliczeniach dotyczących układu  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$ . Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w sposób tabelaryczny oraz graficznie w postaci wykresów.

## 7.2. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Si-O-C$

Analiza równowagi układu  $Si-O-C$  jest interesująca z punktu widzenia procesu elektrotermicznego wytopu krzemu technicznie czystego. Rozwiązując zagadnienie optymalizacji (7.8) dla układu  $Si-O-C$ , zakłada się, że w obydwu strefach występują te same fazy oraz składniki, jakie wymieniono w punkcie (5.3) dla klasycznego zagadnienia minimalizacji Gibbsa w układzie z jedną strefą izotermiczną. W tabelicy 7.1 przedstawiono najważniejsze składniki w poszczególnych strefach układu, które uzyskano w wyniku obliczeń dla wybranych wariantów parametrów modelu ( $T_1, T_2, m$ ).

Tablica 7.1

Skład równowagowy układu zamkniętego  $Si-O-C$  z dwoma strefami izotermicznymi o temperaturach  $T_1, T_2$  oraz składzie początkowym  $SiO_2 + mC$ , mol/mol  $SiO_2$

Substancja	Strefa	Parametry modelu: $T_1 / T_2 / m$					
		2200	2200	2100	2200	2000	2200
		3000	3000	3100	3100	3200	3200
		1,78	1,98	1,88	1,88	1,74	1,9
CO(g)	1	1,780E+00	1,831E+00	1,878E+00	1,878E+00	1,735E+00	8,915E-01
	2	1,828E-06	6,127E-04	1,178E-03	4,500E-04	2,435E-03	8,153E-01
SiO(g)	1	2,199E-01	1,683E-01	1,201E-01	1,208E-01	1,772E-01	1,375E-01
	2	8,776E-11	9,821E-05	3,739E-04	1,390E-04	4,759E-04	1,555E-01
Si(g)	1	1,379E-04	1,899E-04	4,202E-05	1,234E-04	1,426E-05	5,154E-05
	2	1,892E-08	1,119E-05	6,209E-04	3,443E-04	1,704E-03	4,151E-01
Si <sub>2</sub> C(g)	1	1,870E-06	7,678E-06	6,641E-06	6,637E-06	3,131E-06	2,462E-06
	2	4,093E-08	3,851E-05	1,576E-04	4,208E-05	7,981E-04	8,912E-02
SiC <sub>2</sub> (g)	1	6,884E-07	4,073E-06	3,967E-06	4,102E-06	2,034E-06	1,490E-06
	2	6,918E-07	1,863E-05	4,094E-05	2,634E-04	4,959E-04	5,130E-02
SiO <sub>2</sub>	1	4,536E-07	1,635E-06	1,547E-05	1,725E-06	4,200E-02	1,307E-06
	2	3,401E-08	3,797E-07	7,669E-07	4,436E-07	6,037E-07	2,623E-07
C	1	9,743E-07	8,019E-06	2,781E-05	1,096E-05	1,355E-05	3,505E-06
	2	2,599E-06	2,489E-05	7,434E-05	4,259E-05	3,964E-05	7,680E-06
SiC	1	2,227E-06	2,086E-05	4,489E-05	2,120E-05	1,724E-05	4,283E-06
	2	1,067E-05	1,483E-01	1,298E-04	2,933E-04	3,874E-05	9,157E-06
Si	1	8,453E-07	5,613E-06	2,303E-05	6,989E-06	9,792E-06	3,305E-06
	2	7,799E-01	6,830E-01	8,782E-01	8,778E-01	7,762E-01	4,933E-04
Reszta	1	8,241E-05	7,465E-05	1,042E-04	7,144E-05	3,279E-04	7,624E-05
	2	1,614E-06	2,486E-05	3,484E-05	7,823E-05	1,416E-04	2,993E-02

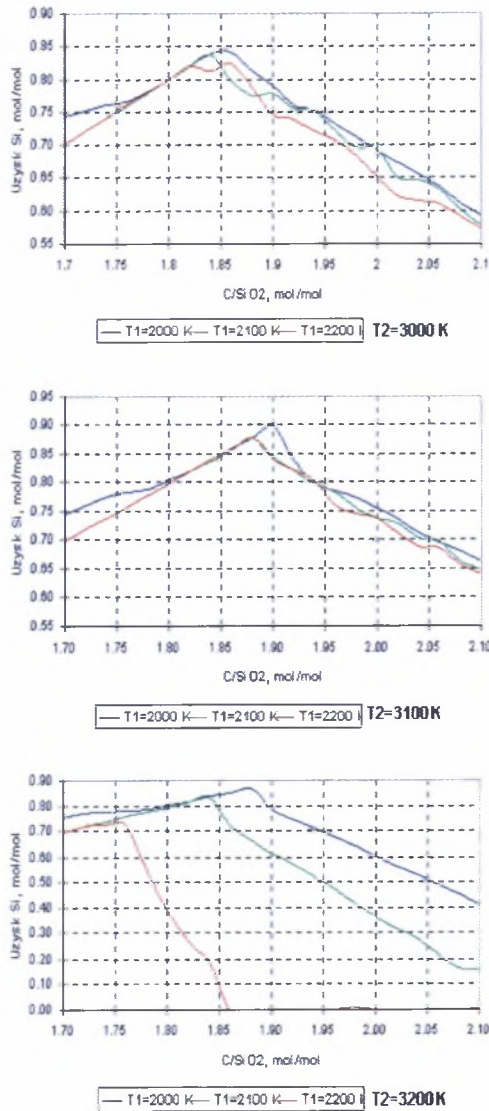
Z przedstawionych w tej tabelicy danych liczbowych wynika, że w układzie z dwoma strefami izotermicznymi faza metaliczna  $Si$  występuje w strefie 2, natomiast składniki fazy gazowej ( $CO(g)$ ,  $SiO(g)$ ,...) wydzielają się głównie w strefie 1. Dla temperatur dolnej strefy  $T_2 = 3000$  i  $3100K$  udział składników fazy gazowej w strefie 2 jest niewielki, a sumaryczna liczba moli gazu nie przekracza  $0,04$  mol/mol  $SiO_2$ . Dla temperatury  $T_2 = 3200K$  udział fazy gazowej w strefie 2 jest znacznie większy, szczególnie dla większych udziałów reduktora  $m$  w mieszanke reakcyjnej. Dla przedstawionego w tabelicy 7.1 przykładu:  $T_1 = 2200K$ ,  $T_2 = 3200K$ ,  $m = 1,9$  sumaryczna liczba moli gazu w strefie 2 wynosi  $1,556$  mol/mol  $SiO_2$ . W zależności od warunków temperaturowych  $T_1, T_2$  reaktora oraz udziału węgla w mieszanke reakcyjnej  $m$  możliwe jest występowanie w strefie 2 fazy węglkowej  $SiC$ , oraz fazy żuźlowej ( $SiO_2$ ) w strefie 1. Spośród zamieszczonych w tabelicy 7.1 wyników obliczeń mamy:

- udział fazy  $SiC$  w strefie 2 -  $0,148$  mol/mol  $SiO_2$  dla  $T_1 = 2200K$ ,  $T_2 = 3000K$ ,  $m = 1,98$ ,
- udział fazy  $SiO_2$  w strefie 1 -  $0,042$  mol/mol  $SiO_2$  dla  $T_1 = 2000K$ ,  $T_2 = 3200K$ ,  $m = 1,74$ .

W dalszej części pracy udział faz węglkowej oraz żuźlowej będzie wyrażany w odniesieniu do masy fazy metalicznej w  $kg/t$   $Si$  ( $kg/t$   $FeSi$ ). Najbardziej interesujące jest określenie zależności pomiędzy parametrami modelu ( $T_1, T_2, m$ ) a równowagowym udziałem krzemu w fazie metalicznej (równowagowy uzysk  $Si$ ). Uzysk składnika podstawowego ma decydujący wpływ na efektywność procesu redukcji oraz wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu. Zależność dotycząca wpływu udziału reduktora w mieszanke reakcyjnej oraz warunków temperaturowych reaktora na udział  $Si$  w fazie metalicznej strefy 2 zaprezentowano w sposób graficzny na rys. 7.3. Z przedstawionych zależności wynika, że optymalny udział węgla w mieszanke reakcyjnej, odpowiadający maksymalnemu udziałowi krzemu w fazie metalicznej strefy 2, zależy od warunków temperaturowych reaktora. Dla przeprowadzonej serii obliczeń maksymalny uzysk  $Si$  ( $0,898$ ) odpowiada temperaturom  $T_1, T_2$  reaktora odpowiednio  $2000K$  i  $3100K$  oraz udziałowi molowemu węgla w mieszanke reakcyjnej  $m = 1,9$ . Przedstawione na rys.7.3 wyniki obliczeń teoretycznych wskazują na niekorzystny wpływ wyższej temperatury  $T_1$  na uzysk krzemu. Szczególnie niekorzystny wpływ wzrostu temperatury  $T_1$  na uzysk  $Si$  jest widoczny, kiedy temperatura dolnej strefy jest najwyższa ( $T_2 = 3200K$ ). Ze względów technologicznych istotne jest określenie warunków do tworzenia się fazy węglkowej ( $SiC$ ) oraz żuźla ( $SiO_2$ ) w strefie reakcyjnej. Związane jest to z występującymi w procesach przemysłowych zaburzeniami procesu technologicznego na skutek zarastania przestrzeni roboczej pieca trudno topliwym węglikiem  $SiC$  oraz trudnościami z prawidłowym prowadzeniem spustów metalu w przypadku tworzenia się nadmiernych ilości żuźla w piecu (zatykanie otworu spustowego przez żuźel). Z obliczeń wynika (rys.7.4), że powstawaniu fazy węglkowej sprzyja większy udział (nadmiar) reduktora w mieszanke reakcyjnej, a także niska temperatura  $T_2$  dolnej strefy. Podobnie jak faza metaliczna faza  $SiC$  zalega w dolnej strefie reaktora. Ze wzrostem temperatury  $T_2$  skłonność do powstawania fazy węglkowej stopniowo maleje i przesuwają się w stronę wyższych udziałów reduktora w mieszanke reakcyjnej. W temperaturze  $T_2 = 3200K$  występowanie węgla w układzie niemal całkowicie zanika. W odróżnieniu od fazy węglkowej faza żuźlowa (ciekłe  $SiO_2$ ) występuje głównie



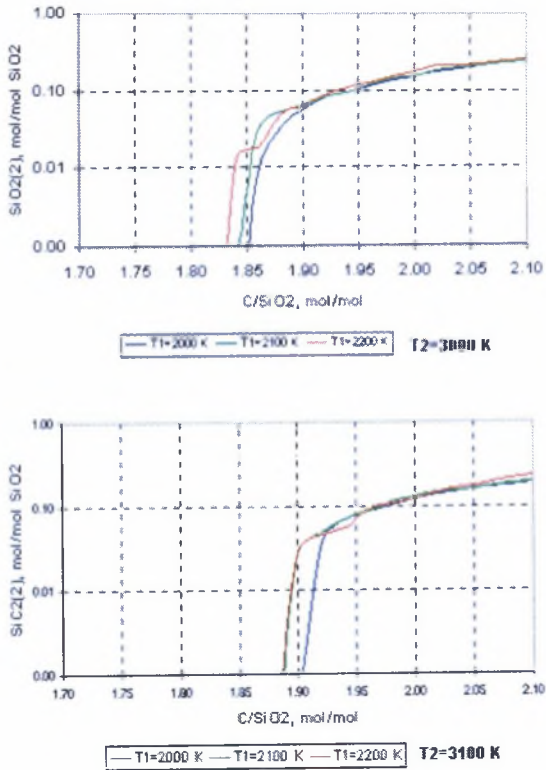
w górnej strefie reaktora (strefa 1), przy czym jej tworzeniu sprzyjają niskie temperatury  $T_1$  oraz mniejszy udział węgla (niedobór) w mieszance reakcyjnej ( $C/SiO_2 \leq 1,8$ ). Wpływ temperatur strefy reakcyjnej oraz składu mieszanki na udział fazy żuźlowej w strefie 1 przedstawiono w sposób graficzny na rys. 7.5.



Rys. 7.3. Wpływ udziału reduktora w mieszance reakcyjnej oraz warunków temperaturowych strefy reakcyjnej na uzysk Si w układzie Si-O-C

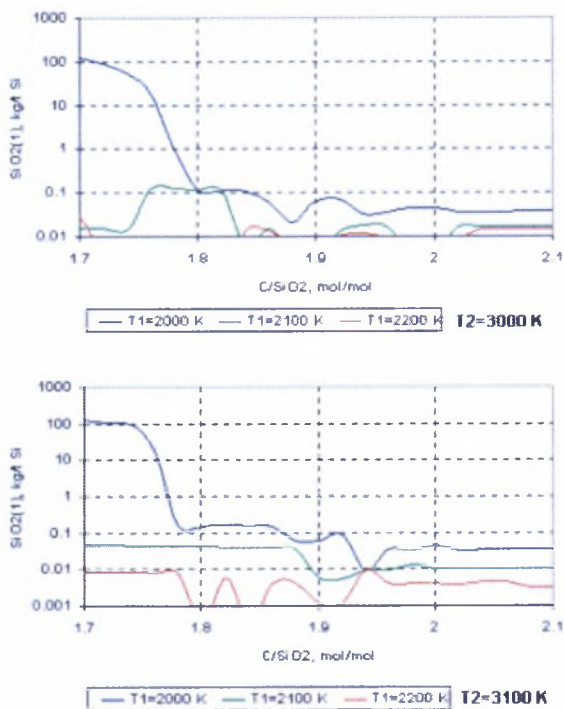
Fig. 7.3. Influence of reducer contribution in the reaction mixture and temperature conditions of the reaction zone for Si yield in Si-O-C system

Wyniki obliczeń dotyczące tworzenia się faz węglkowej i żuźlowej pozwalają na teoretyczną interpretację charakterystycznych stanów pieców przemysłowych określanych w sposób żargonowy przez służby technologiczne oraz obsługę pieców jako "nadmiar" i "niedobór" reduktora. Uzyskane wyniki obliczeń wskazują, że występowanie niepożądanych faz zależy nie tylko od składu mieszanki reakcyjnej, ale także od warunków temperaturowych reaktora. Na rys.7.6 przedstawiono wpływ składu mieszanki reakcyjnej oraz warunków temperaturowych reaktora na sumaryczną liczbę moli w fazie gazowej strefy 2.

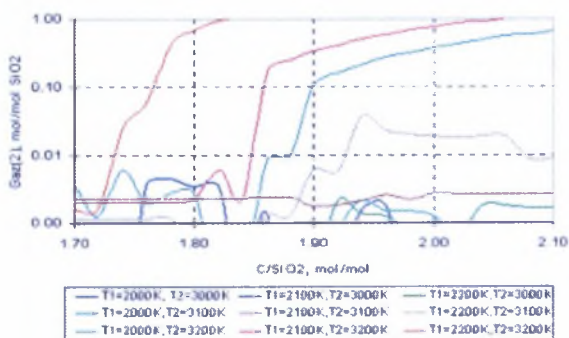


Rys. 7.4. Wpływ udziału reduktora w mieszance reakcyjnej oraz warunków temperaturowych strefy reakcyjnej na udział fazy SiC w strefie 2, układ Si - O - C

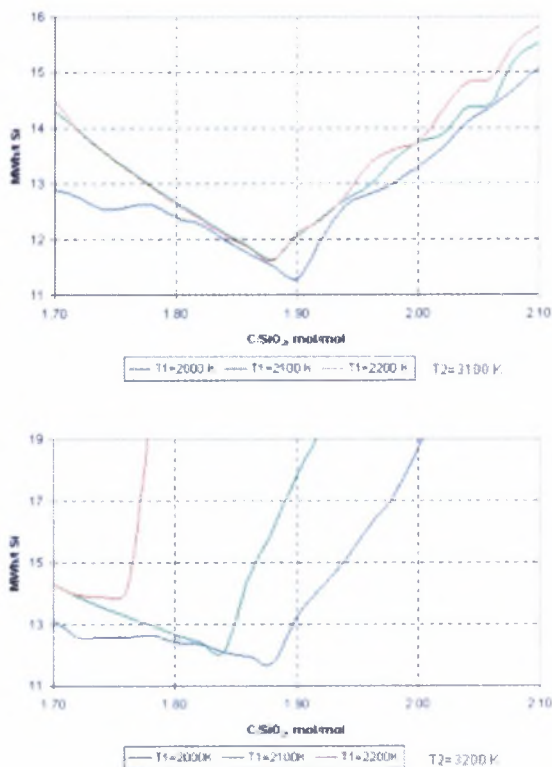
Fig. 7.4. Influence of reducer contribution in reaction mixture and temperature conditions of the reaction zone for SiC phase contribution in zone 2, Si - O - C system



Rys. 7.5. Wpływ udziału reduktora w mieszance reakcyjnej oraz warunków temperaturowych strefy reakcyjnej na udział fazy  $SiO_2$  w strefie 1, układ  $Si-O-C$   
 Fig. 7.5. Influence of reducer contribution in the reaction mixture and temperature conditions on  $SiO_2$  phase contribution in zone 1,  $Si-O-C$  system



Rys. 7.6. Wpływ składu mieszanki reakcyjnej oraz warunków temperaturowych reaktora na sumaryczną liczbę moli gazu w strefie 2, układ  $Si-O-C$   
 Fig. 7.6. Influence of the reaction mixture composition and temperature conditions on total quantity moles of gas in zone 2,  $Si-O-C$  system



Rys. 7.7. Wpływ składu mieszanki reakcyjnej na jednostkowy wskaźnik zużycia energii w procesie redukcji krzemionki węglem w reaktorze zamkniętym z dwoma strefami izotermicznymi, układ  $Si-O-C$ ,  $\eta = 0,89$

Fig. 7.7. Influence of reaction mixture composition on index energy consumption of carbon silica reduction process in closed reactor with two isothermal segments,  $Si-O-C$  system,  $\eta = 0,89$

W warunkach rzeczywistych nadmierna ilość gazu w komorze gazowej łuku objawia się silnymi wydmuchami oraz niespokojnym biegiem pieca. Uzyskane wyniki obliczeń wskazują, że największy wpływ na powstawanie tego rodzaju zaburzeń ma wysoka temperatura w komorze gazowej łuku oraz wysoki udział węgla w mieszance reakcyjnej. Bazując na przyjętym modelu, sporządzono bilans cieplny procesu oraz określono wpływ składu mieszanki reakcyjnej na jednostkowy wskaźnik zużycia energii  $E$  (rys. 7.7), a także procentowy udział energii  $q_w$  (7.16) w odniesieniu do całkowitej energii wynikającej z bilansu cieplnego procesu (rys.7.8). Jednostkowy wskaźnik zużycia energii  $E$  ma bezpośredni związek z uzyskiem krzemu, co przedstawiono w sposób graficzny na rys. 7.9.

Dla stałej wartości współczynnika  $\eta = 0,89$  w równaniu (7.16) określono metodą najmniejszej sumy kwadratów zależność pomiędzy uzyskiem krzemu  $\mu$  a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii  $E$  w postaci funkcji potęgowej (rys.7.9):

$$E = A\mu^{-B}, \quad (7.23)$$

gdzie:

- $\mu$  - uzysk *Si*, *mol/mol SiO<sub>2</sub>*,
- $A, B$  - współczynniki empiryczne.

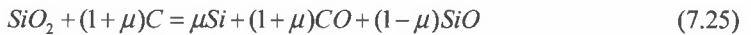
Wartości współczynników  $A, B$  zależą od temperatur ( $T_1, T_2$ ) w poszczególnych strefach reaktora (tablica 7.2, rys.7.10). Dla temperatur dolnej strefy  $T_2 = 3000, 3100$  K zależność (7.23) pomiędzy uzyskiem krzemu a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii wykazuje dobrą zgodność ze wzorem zamieszczonym w publikacji [25] dla krzemu technicznie czystego o zawartości 98,5% o postaci:

$$E = \frac{1}{\eta_E} \left( \frac{7,62}{\mu} + 0,61 \right) \cdot 0,985, \text{ MWh/t}, \quad (7.24)$$

gdzie:

- $\eta_E$  - współczynnik uwzględniający sprawność cieplną i elektryczną pieca,
- $\eta_E = 0,78 \div 0,90$ ,

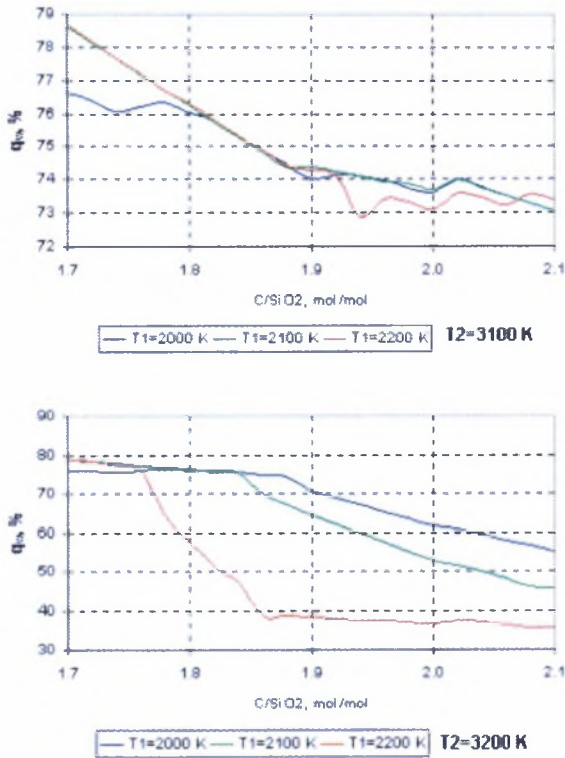
oraz danymi przemysłowymi [92] (rys.7.11). Zależność (7.24) wyznaczono na podstawie bilansu cieplnego, przyjmując prosty model stechiometryczny procesu:



Rozkład ciepła  $q_w$  w reaktorze związany jest z temperaturami procesu  $T_1, T_2$  oraz składem mieszanki reakcyjnej (rys. 7.12). Z obliczeń wynika, że w układzie *Si-O-C* najkorzystniejszym warunkom dla redukcji krzemionki węglem ( $T_1 = 2000$  K,  $T_2 = 3100$  K,  $C/\text{SiO}_2 = 1,9$ ) odpowiada udział energii  $q_w \approx 74\%$ . W takich warunkach teoretyczne wartości dotyczące uzysku krzemu, jednostkowego wskaźnika zużycia kwarcytu oraz jednostkowego wskaźnika zużycia energii są najkorzystniejsze i wynoszą: 0,898 *mol/mol SiO<sub>2</sub>*; 2354 *kg/t Si*; 11,30 *MWh/t Si*. W praktyce przemysłowej z uwagi na wahania składu chemicznego oraz właściwości surowców utrzymanie parametrów procesu na stałym i optymalnym poziomie jest trudne. Służby technologiczne sterują procesem wytopu, dążąc do maksymalizacji uzysku krzemu, próbując nie dopuścić do zaburzeń procesu technologicznego związanych z tworzeniem się niepożądanych faz w przestrzeni roboczej pieca (węglík *SiC*, żużel) oraz wydmuchów gazu z komory łuku. W sposób uproszczony, warunki takie można sformułować w postaci następujących ograniczeń:

- uzysk *Si* wynosi powyżej 0,72,
- masa fazy węglíkowej w strefie 2 (*SiC(2)*) nie przekracza 1,5 *kg/t Si*,
- masa fazy żużlowej w strefie 1 (*SiO<sub>2</sub>(1)*) nie przekracza 25 *kg/t Si*,
- sumaryczna liczba moli gazu w strefie 2 nie przekracza 0,15 *mol/mol SiO<sub>2</sub>*.

(7.26)



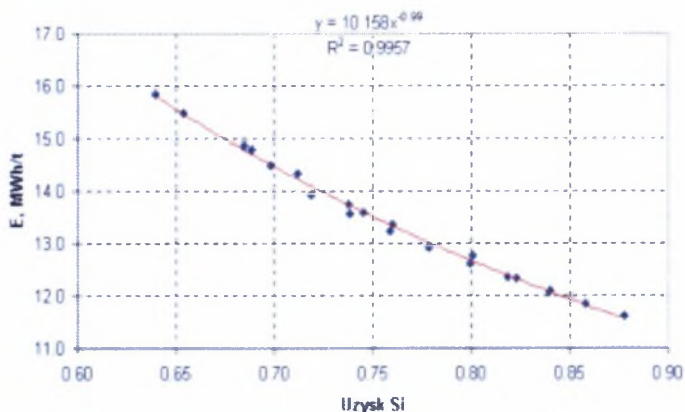
Rys. 7.8. Wpływ składu mieszanki reakcyjnej na procentowy udział energii  $q_w$  w ogólnym bilansie energii, układ  $Si - O - C$

Fig. 7.8. Influence of the reaction mixture composition on  $q_w$  energy percent in general energy balance.  $Si - O - C$  system

Tablica 7.2

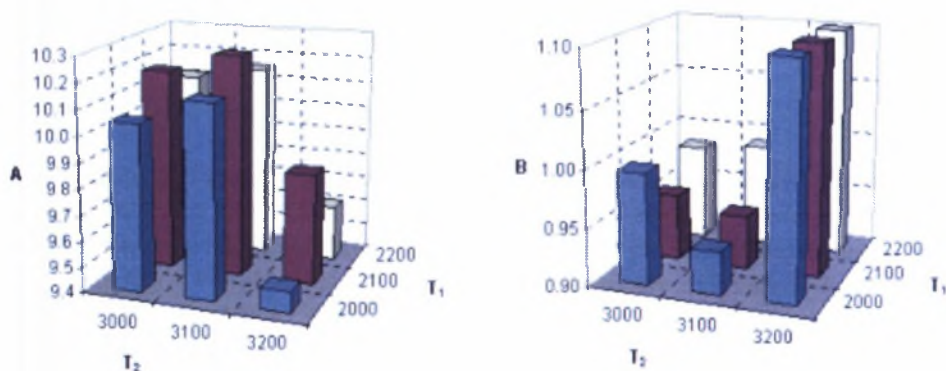
Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na wartości współczynników  $A, B$  funkcji potęgowej (7.23) opisującej teoretyczną zależność pomiędzy jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii ( $MWh/t$   $Si$ ) a uzyskiem krzemu

$T_1 \backslash T_2$	Współczynnik A			$T_1 \backslash T_2$	Współczynnik B		
	3000	3100	3200		3000	3100	3200
2000	10,047	10,148	9,479	2000	0,997	0,937	1,310
2100	10,186	10,263	9,830	2100	0,958	0,946	1,174
2200	10,111	10,158	9,615	2200	0,954	0,990	1,157



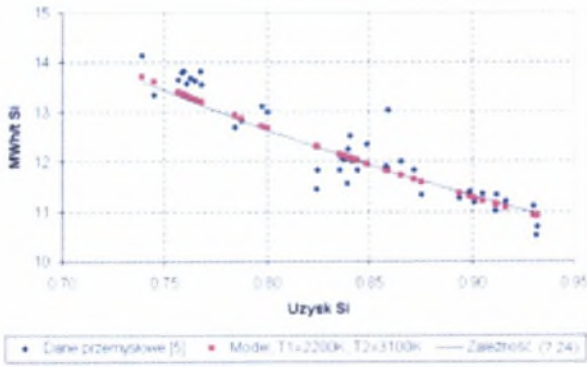
Rys. 7.9. Zależność pomiędzy uzyskiem  $Si$  a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii (układ  $Si-O-C$ ,  $T_1 = 2200K$ ,  $T_2 = 3100K$ ,  $\eta = 0,89$ )

Fig. 7.9. Dependence between  $Si$  yield and energy consumption unit (System  $Si-O-C$ ,  $T_1 = 2200 K$ ,  $T_2 = 3100 K$ ,  $\eta = 0,89$ )



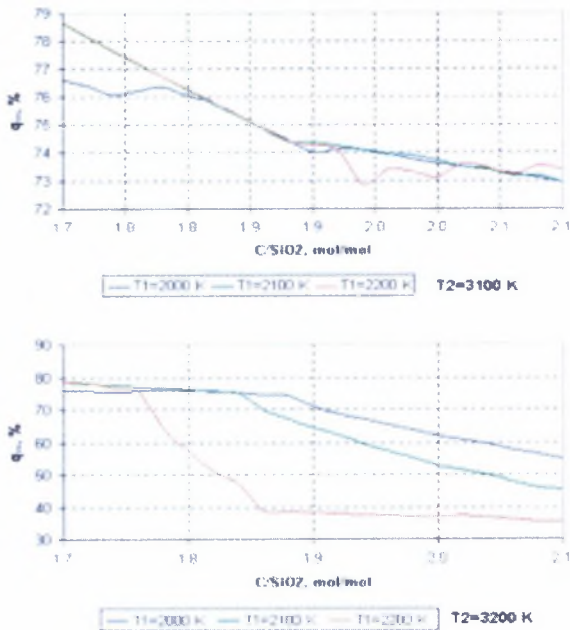
Rys. 7.10. Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na wartości współczynników funkcji potęgowej (7.23) aproksymującej zależność pomiędzy uzyskiem  $Si$  a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii uzyskaną na podstawie modelu przy stałej wartości  $\eta = 0,89$

Fig. 7.10. Influence of  $T_1, T_2$  temperatures on values of power function factors (7.23) that approximates dependence between energy consumption unit and  $Si$  yield obtained from model for constant factor  $\eta = 0,89$



Rys. 7.11. Porównanie zależności (7.23), (7.24) pomiędzy uzyskiem  $Si$  a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii z danymi przemysłowymi dla krzemu technicznie czystego [92] ( $T_1 = 2200K, T_2 = 3100K, \eta = 0,89$ )

Fig. 7.11. Comparison of relationships (7.23), (7.24) between  $Si$  yield and energy consumption index with industrial data for silicon metal [92] ( $T_1 = 2200K, T_2 = 3100K, \eta = 0,89$ )



Rys. 7.12. Wpływ składu mieszanki reakcyjnej oraz temperatur procesu na rozkład ciepła  $q_w$  w reaktorze, układ  $Si-O-C, P = 1,013$

Fig. 7.12. Influence of reaction mixture composition and process temperatures on  $q_w$  heat distribution in the reactor,  $Si-O-C$  system,  $P = 1,013$



Można założyć, że ograniczenia (7.26) odpowiadają procesowi wytopu krzemu technicznie czystego w warunkach przemysłowych, kiedy nie występują zaburzenia procesu technologicznego. W tabelicy 7.3 zamieszczono przedziały, dotyczące udziału reduktora w mieszance reakcyjnej, w których spełnione są warunki (7.26) oraz odpowiadające im średnie oraz maksymalne wielkości charakteryzujące proces redukcji. Uzyskane wyniki obliczeń porównano z danymi literaturowymi dla procesów przemysłowych wytopu krzemu technicznie czystego. Przedstawiona na rys.7.11 zależność oraz zamieszczone w tabelicy 7.3 wyniki obliczeń wskazują na dobrą zgodność modelu z danymi przemysłowymi dla procesu technologicznego wytopu krzemu technicznie czystego. Przedstawiony model oraz wyniki obliczeń dla układu  $Si - O - C$  pozwalają na prostą interpretację typowych zaburzeń procesu technologicznego wytopu krzemu technicznie czystego związanych z powstawaniem węgla  $SiC$ , żużla oraz wydmuchów gazów z pieca.

Tablica 7.3

Uśrednione w obszarze (7.26) teoretyczne charakterystyki procesu redukcji krzemionki węglem określone na podstawie minimalizacji Gibbsa w układzie zamkniętym  $Si - O - C$  z dwoma strefami izotermicznymi,  $P = 1,013$

$T_1, K$	2000	2100	2200	2000	2100	2200	2000	2100	2200	Literatura [16,36,84,88]
$T_2, K$	3000	3000	3000	3100	3100	3100	3200	3200	3200	
Zakres $C/SiO_2$ (**)	1,78- 1,84	1,72- 1,84	1,72- 1,82	1,78- 1,90	1,72- 1,88	1,72- 1,88	1,82- 1,90	1,74- 1,84	1,72- 1,76	
$C/SiO_2$ – wartość optymalna (***)	1,84	1,82	1,80	1,90	1,88	1,88	1,88	1,84	1,74	
Uzysk $Si$ - średni	0,810	0,779	0,770	0,842	0,798	0,798	0,834	0,771	0,722	85,3 [84]
Uzysk $Si$ – max	0,840	0,838	0,820	0,898	0,878	0,878	0,870	0,838	0,724	
Kwarcyt, $kg/t Si$ – wartość średnia	2613	2755	2788	2518	2660	2660	2503	2751	2930	2950, 2830, 2900, 2540
Pył, $kg/t Si$ – wartość średnia	503	647	680	486	578	465	384	582	502	
MWh/t $Si$ (*) – wartość średnia	12,07	12,67	13,23	12,05	12,69	12,69	11,63	12,74	13,96	12,0; 12,25; 12,5, 11,8 ÷ 12,2
$q_w, \%$ – wartość średnia	76,1	76,9	77,3	75,3	76,2	76,3	75,0	75,9	76,8	

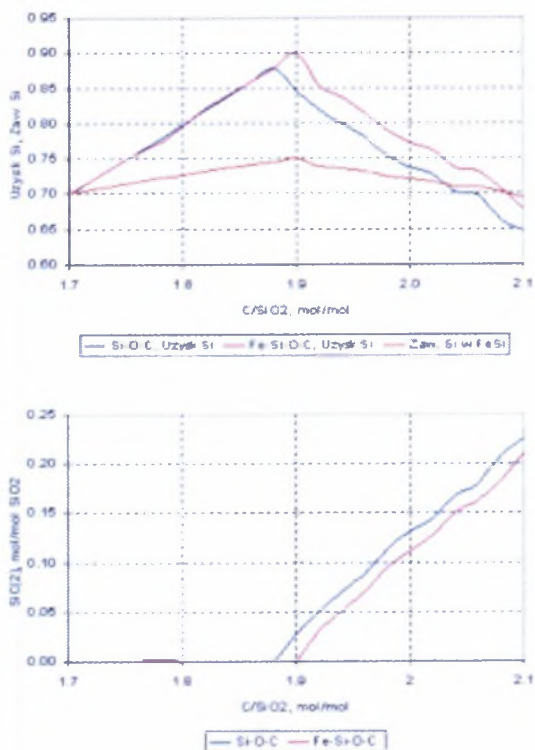
(\*) –  $\eta = 0,89$

(\*\*) – udział reduktora  $m$  w mieszance (7.1), dla którego spełnione są warunki (7.26)

(\*\*\*) – udział reduktora  $m$  w mieszance (7.1), dla którego uzysk  $Si$  jest maksymalny i spełnione są warunki (7.26)

### 7.3. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Fe-Si-O-C$

Rozwiązanie zagadnienia (7.8) dla układu  $Fe-Si-O-C$  jest interesujące z punktu widzenia procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu. Przyjęcie stałego udziału żelaza w mieszance reakcyjnej określonej zależnościami (7.1) i (7.21) sprawia, że uzyskany na podstawie obliczeń skład chemiczny fazy metalicznej jest odzwierciedleniem teoretycznego uzysku  $Si$  w procesie redukcji. Podobnie jak dla układu  $Si-O-C$ , rozwiązując zagadnienie optymalizacji (7.8) dla układu  $Fe-Si-O-C$ , zakłada się, że w obydwu strefach występują te same składniki oraz fazy, jakie wymieniono w punkcie 5.4 dla klasycznego zagadnienia minimalizacji Gibbsa. Rozwiązanie zagadnienia (7.8) dla układu  $Fe-Si-O-C$  oraz uzyskane na tej podstawie teoretyczne charakterystyki procesu redukcji mają zbliżony charakter do przedstawionych w punkcie 7.2 dla układu  $Si-O-C$ . Zgodnie z oczekiwaniami udział żelaza w układzie  $Si-O-C$  wpływa korzystnie na równowagowy udział krzemu w fazie metalicznej strefy 2 (uzysk  $Si$ ). Ponadto, żelazo wpływa korzystnie na warunki dla prowadzenia procesu technologicznego, co wynika z mniejszego udziału w strefie 2 trudno topliwej fazy węglkowej  $SiC$ . Na rys. 7.13 przedstawiono porównanie wyników obliczeń dla układów  $Si-O-C$  oraz  $Fe-Si-O-C$  dotyczących uzysku  $Si$  oraz udziału fazy  $SiC$  w strefie 2 dla temperatur  $T_1, T_2$  odpowiednio 2100 i 3100 K. Na rys. 7.13 przedstawiono także wpływ udziału reduktora w mieszance reakcyjnej na masowy udział  $Si$  w fazie metalicznej. Pomimo stałego udziału żelaza ( $n = 0,15$ ) w mieszance reakcyjnej oraz stałych warunków temperaturowych reaktora ( $T_1 = 2100K, T_2 = 3100K$ ) zawartość  $Si$  w fazie metalicznej zmienia się w przedziale 70 ÷ 75%. Związane jest to z wpływem udziału reduktora we wsadzie na uzysk krzemu. W warunkach rzeczywistych, wahania zawartości  $Si$  w metalu w procesie wytopu żelazokrzemu występują dość często, jednak reakcja obsługi pieców ogranicza się zwykle do korekt udziału żelaza w mieszance wsadowej. Wyniki obliczeń wskazują, że wahania składu chemicznego metalu mogą być związane z udziałem reduktora we wsadzie lub wpływem warunków temperaturowych procesu na uzysk krzemu, i nie muszą być związane z udziałem żelaza w mieszance wsadowej. Bazując na przyjętym modelu oraz bilansie masy pierwiastków, wchodzących w skład fazy gazowej stref 1 i 2 ( $Fe, Si, C$ ), obliczono teoretyczną masę i skład chemiczny pyłu. W obliczeniach stechiometrycznych założono, że podstawowymi składnikami pyłu są związki:  $SiO_2, Fe_2O_3, SiC$ . Przy sporządzaniu bilansu węgla przyjęto założenie, że do pyłu przechodzi jedynie ta jego część, która występuje w fazie gazowej w postaci molekuł  $C(g), C_2(g), \dots$ , oraz gazowych węglików  $Si_2C(g), SiC_2(g)$ . Założono jednocześnie, że pozostała część węgla, która występuje w fazie gazowej w postaci tlenków ( $CO(g), CO_2(g), \dots$ ), po opuszczeniu reaktora wchodzi w skład spalin i nie powiększa masy pyłu. Głównym składnikiem pyłu jest krzemionka, która powstaje w wyniku utlenienia tlenem atmosferycznym tlenku  $SiO(g)$ , będącego składnikiem fazy gazowej stref 1 i 2, przy czym zasadnicza jego część pochodzi ze strefy 1. Na rys. 7.14 i 7.15 przedstawiono w sposób graficzny wyniki obliczeń dotyczące zależności pomiędzy udziałem reduktora w mieszance wsadowej ( $C/SiO_2$ ) a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii ( $MWh/t FeSi$ ) i masą pyłu ( $kg/t FeSi$ ) dla temperatur  $T_1 = 2100K, T_2 = 3100K$ . Dla przeprowadzonej serii obliczeń maksymalny uzysk krzemu w układzie  $Fe-Si-O-C$  ( $n = 0,15$ ) wynosi 0,898 mol/mol  $SiO_2$  i odpowiada temperaturom reaktora  $T_1, T_2$  odpowiednio 2100 i 3100 K oraz udziałowi reduktora w mieszance reakcyjnej  $C/SiO_2 = 1,9$ . Podobnie jak w układzie  $Si-O-C$  związek pomiędzy uzyskiem krzemu a jednostkowym wskaźnikiem zużycia można wyrazić w postaci funkcji potęgowej (7.23).



Rys. 7.13. Porównanie wyników obliczeń uzysku Si oraz udziału fazy  $SiC$  w strefie 2 dla układu  $Si-O-C$  ( $n=0$ ) oraz  $Fe-Si-O-C$  ( $n=0,15$ ).

Zawartość  $Si$  (ułanki masowe) w fazie metalicznej strefy 2 układu  $Fe-Si-O-C$  ( $T_1=2100K$ ,  $T_2=3100K$ ,  $P=1,013$ )

Fig. 7.13. Comparison of calculation results for  $Si-O-C$  system ( $n=0$ ) and  $Fe-Si-O-C$  system ( $n=0,15$ ) concerned Si yield and  $SiC$  phase contribution in zone 2. Si content (mass fractions) in metallic phase of zone 2  $Fe-Si-O-C$  system. ( $T_1=2100K$ ,  $T_2=3100K$ ,  $P=1,013$ )

Tablica 7.4

Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na wartości współczynników  $A, B$  zależności (7.23) dla układu  $Fe-Si-O-C$  ( $n=0,15$ ;  $m=1,7 \div 2,1$ ;  $P=1,013$ ;  $\eta=0,89$ )

$T_1, T_2$	Współczynnik A			$T_1, T_2$	Współczynnik B		
	3000	3100	3200		3000	3100	3200
2000	8,0245	7,7342	7,3298	2000	0,6562	0,6733	1,0749
2100	7,782	7,8113	6,6096	2100	0,6789	0,6909	0,9831
2200	7,073	7,0572	6,5388	2200	0,6281	0,6504	0,9253

W zależności od warunków temperaturowych uzyskane na podstawie modelu wartości współczynników  $A, B$  zamieszczono w tablicy 7.4 oraz przedstawiono w sposób graficzny w postaci wykresów słupkowych (rys.7.16). Wyniki obliczeń dotyczące zależności pomiędzy uzyskiem krzemu a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii poddano weryfikacji porównując z zależnościami w postaci równań regresji liniowej wyznaczonymi na podstawie danych przemysłowych z Huty Łaziska [65]:

- dla pieców 20 MVA, żelazokrzem FeSi 75 (rys.7.17) [65]:

$$E = 21.15 - 0.150 \cdot \mu, \text{ MWh/t}, R = 0.94, N = 15 \quad (7.27)$$

- dla pieców 2x7.75, 12, 20 MVA, żelazokrzem FeSi75 (rys.7.18) [65]:

$$E = 23.59 - 0.175 \cdot \mu, \text{ MWh/t}, R = 0.91, N = 32 \quad (7.28)$$

W tablicy 7.5 zamieszczono porównanie uzyskanych na podstawie przyjętego modelu wielkości charakteryzujących proces redukcji krzemionki węglem z cytowanymi w literaturze [16,36,88] danymi przemysłowymi dotyczącymi wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$ . Prezentowane w tablicy 7.5 dane teoretyczne odpowiadają warunkom, w których dla przeprowadzonej serii obliczeń uzyskano najwyższy uzysk krzemu ( $T_1 = 2100K$ ,  $T_2 = 3100K$ ,  $C/SiO_2 = 1,84 \div 1,94$ ). W tablicy tej zamieszczono również porównanie wyników obliczeń dotyczących rozkładu ciepła w reaktorze ( $q_w$ ) z danymi eksperymentalnymi [33,89] uzyskanymi na drodze pomiarów parametrów elektrycznych pieców przemysłowych. Pomimo przyjęcia wielu uproszczeń przedstawione w tablicy 7.5 wyniki obliczeń uzyskane dla przyjętego modelu metodą minimalizacji Gibbsa wykazują dobrą zgodność z danymi przemysłowymi dla produkcji żelazokrzemu  $FeSi75$ .

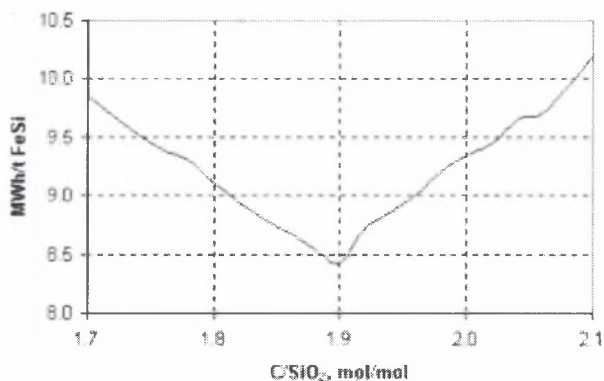
Tablica 7.5

Wielkości charakteryzujące proces redukcji krzemionki węglem.  
Porównanie modelu z danymi literaturowymi.  
Układ  $Fe-Si-O-C$ ;  $m = 1,84 \div 1,94$ ;  $n = 0,15$ ;  
 $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3100K$ ;  $P = 1,013$

Wielkość	Model	Dane literaturowe (**) [16,36,88]
C/SiO <sub>2</sub>	1,84 ÷ 1,94	
Uzysk Si	0,836 ÷ 0,898	0,914; 0,923; 0,820 ÷ 0,890
Metal, %Si	73,6 ÷ 75,0	75
Kwarc, kg/t FeSi	1788 ÷ 1877	1785, 1785, 1800 ÷ 1950
Pył, kg/t FeSi	182 ÷ 302	
Energia, MWh/t	8,425 ÷ 8,859 (°)	8,60; 8,49; 8,50 ÷ 9,20
$q_w$	0,709 ÷ 0,724	0,65 ÷ 0,69 [89] 0,70 ÷ 0,75 [74]

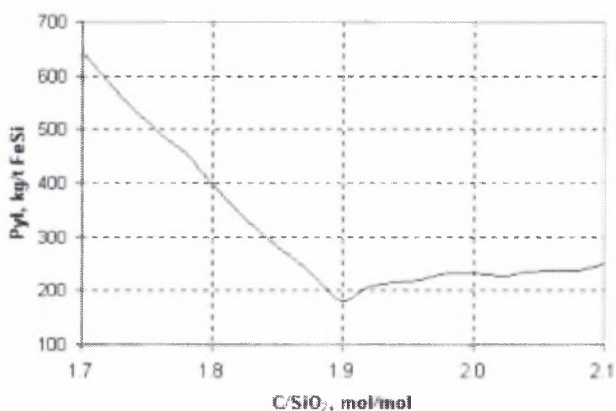
(°) –  $\eta = 0,89$

(\*\*) – żelazokrzem,  $FeSi75$ , piece elektryczne rezystancyjno-lukowe otwarte



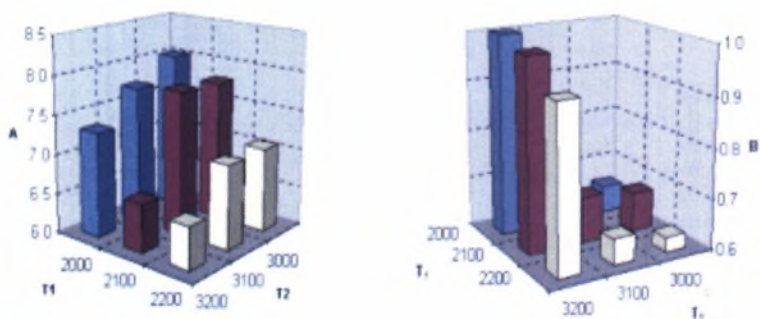
Rys. 7.14. Wyznaczona na podstawie przyjętego modelu zależność teoretyczna pomiędzy jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii a udziałem reduktora w mieszance reakcyjnej. Układ  $Fe-Si-O-C$ ;  $n = 0,15$ ;  $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3100K$ ;  $\eta = 0,89$

Fig. 7.14. Theoretical relationship between energy consumption index and reducer in reaction mixture participation fixed on the model basis.  $Fe-Si-O-C$  system;  $n = 0,15$ ;  $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3100K$ ;  $\eta = 0,89$



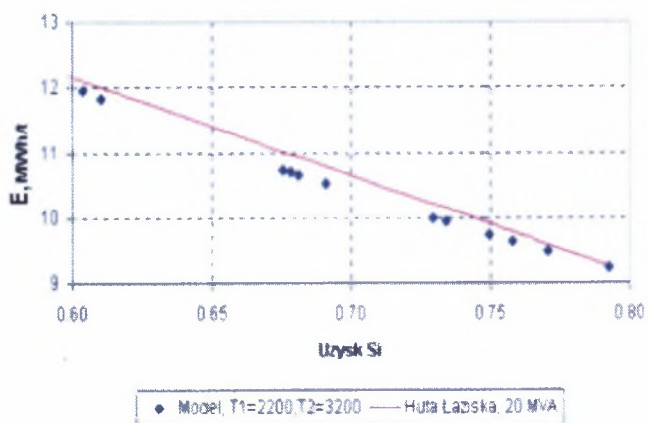
Rys. 7.15. Wyznaczona na podstawie przyjętego modelu zależność teoretyczna pomiędzy masą pyłu a udziałem reduktora w mieszance reakcyjnej  
Układ  $Fe-Si-O-C$ ;  $n = 0,15$ ;  $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3100K$

Fig. 7.15. Theoretical relationship between dust emission and reducer participation in reaction mixture fixed on the model basis.  $Fe-Si-O-C$  system;  $n = 0,15$ ;  $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3100K$



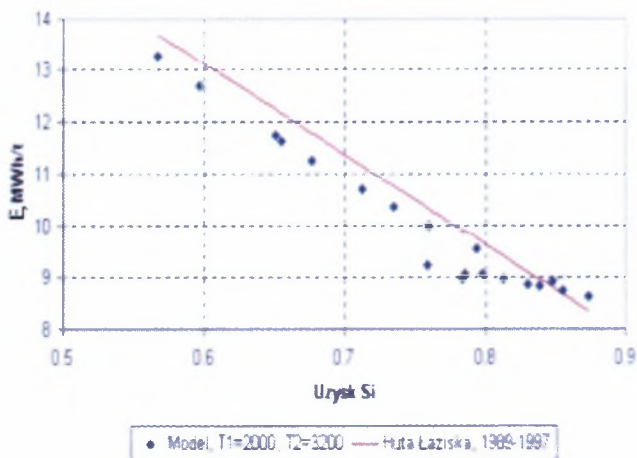
Rys.7.16. Wpływ temperatur  $T_1$  i  $T_2$  na wartości współczynników  $A, B$  zależności (7.23) dla układu  $Fe-Si-O-C$  ( $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 + 2,1$ ;  $P = 1,013$ ;  $\eta = 0,89$ )

Fig.7.16. Influence of  $T_1, T_2$  temperatures on  $A, B$  coefficients of (7.23) relationship in  $Fe-Si-O-C$  system ( $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 + 2,1$ ;  $P = 1,013$ ;  $\eta = 0,89$ )



Rys. 7.17. Porównanie zależności empirycznej (7.27) pomiędzy uzyskiem krzemu a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii wyznaczonej na podstawie danych przemysłowych ( $FeSi75$ , piec 20 MVA) z wynikami obliczeń teoretycznych uzyskanymi na podstawie modelu (układ  $Fe-Si-O-C$   $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 + 2,1$ ;  $T_1 = 2100K$ ;  $T_2 = 3200K$ ;  $\eta = 0,89$ )

Fig. 7.17. Comparison of (7.27) empirical relationship between silicon yield and energy consumption index fixed on the basis of industrial data ( $FeSi75$ , 20 MVA furnace) with result of theoretical calculations ( $Fe-Si-O-C$  system,  $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 + 2,1$ ;  $T_1 = 2200K$ ;  $T_2 = 3200K$ ;  $\eta = 0,89$ )

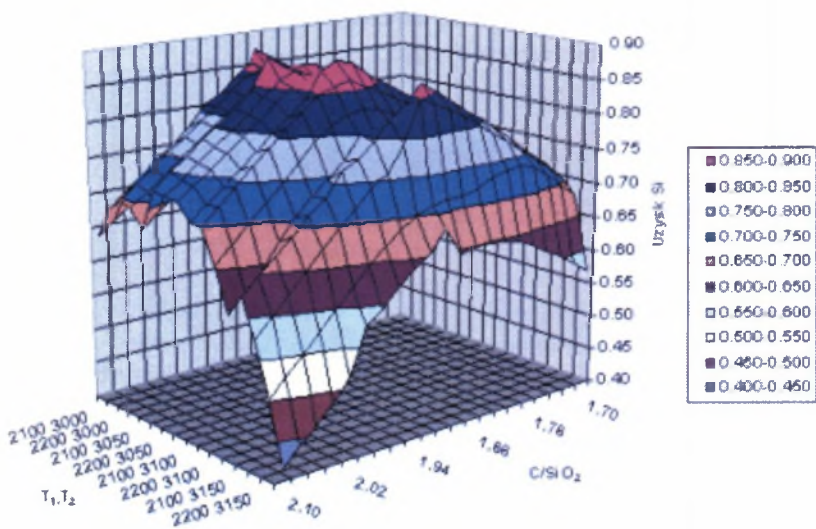


Rys. 7.18. Porównanie zależności empirycznej (7.28) pomiędzy uzyskiem krzemu a jednostkowym wskaźnikiem zużycia energii wyznaczonej na podstawie danych przemysłowych (FeSi75, piece 20 MVA) z wynikami obliczeń teoretycznych uzyskanymi na podstawie modelu (układ  $Fe-Si-O-C$   $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $T_1 = 2000K$ ;  $T_2 = 3200K$ ;  $\eta = 0,89$ )

Fig. 7.18. Comparison of (7.28) empirical relationship between silicon yield and energy consumption index fixed on the basis of industrial data (FeSi75, 20 MVA furnace) with result of theoretical calculations ( $Fe-Si-O-C$  system,  $n = 0,15$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $T_1 = 2000K$ ;  $T_2 = 3200K$ ;  $\eta = 0,89$ )

#### 7.4. Proces redukcji krzemionki węglem w układzie $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$

W procesach przemysłowych niewielkie ilości składników zawierających  $Al, Ca, Mg$ , a także inne pierwiastki ( $Ti, P, S, Ba$ ), zawsze towarzyszą procesowi redukcji krzemionki węglem i pochodzą z zanieczyszczeń kwarcytu, a także są składnikami popiołu reduktorów. W porównaniu z układami  $Si-O-C$  i  $Fe-Si-O-C$  w układzie  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  występuje znacznie większa liczba składników. Z powodu ograniczeń procedur optymalizacyjnych zawartych w opcji Solver (Excel), dotyczących liczby zmiennych, w obliczeniach uwzględniono jedynie  $N = 100$  składników w każdej ze stref. Ograniczając liczbę składników, pominięto w fazie gazowej składniki jonowe oraz część składników tlenkowych fazy żuźlowej, których wartość standardowej entalpii swobodnej Gibbsa jest największa, a tym samym ich wpływ na skład równowagowy układu określony na podstawie kryterium minimalizacji Gibbsa (7.8) jest niewielki. Rozwiązując zagadnienie (7.8) dla układu  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ , określono oprócz uzysku składnika podstawowego ( $Si$ ) stopień redukcji domieszek  $Al, Ca, Mg$  oraz ich rozkład pomiędzy występującymi w układzie fazami (fazy metaliczna, żuźlowa i gazowa). Wyniki obliczeń dotyczące wpływu parametrów procesu ( $T_1, T_2, m$ ) na udział krzemu w fazie metalicznej strefy 2 (uzysk  $Si$ ) przedstawiono w sposób graficzny na rys. 7.19.



Rys. 7.19. Wpływ temperatur  $T_1$  i  $T_2$  oraz udziału reduktora w mieszance reakcyjnej na uzysk Si. Układ  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ;  $n=0,125$ ;  $m=1,7+2,1$ ,  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$

Fig. 7.19.  $T_1$ ,  $T_2$ , temperature influence and reducer participation in reaction mixture on the Si yield.  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  system;  $n=0,125$ ;  $m=1,7+2,1$ ,  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$

Maksymalne uzyski krzemu wynoszą: 0,889 dla  $T_1=2150K$ ;  $T_2=3050K$ ;  $m=1,96$ ; oraz 0,887 dla  $T_1=2100K$ ;  $T_2=3100K$ ;  $m=1,92$  i zgodnie z przeprowadzoną w punkcie 5.4 dyskusją są nieznacznie niższe w porównaniu z analogicznymi wynikami obliczeń dla układu  $Fe-Si-O-C$  (0,898 dla  $T_1=2100$ ,  $T_2=3100$ ,  $m=1,9$ ). Porównując wyniki obliczeń dotyczące bilansu cieplnego procesu warto zwrócić uwagę na wyższe zapotrzebowanie na energię w odniesieniu do jednostki masy metalu (wskaźnik zużycia energii  $E$ ,  $MWh/tFeSi$ ) w układzie  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  w porównaniu z układem  $Fe-Si-O-C$ . Oprócz wpływu na aktywność krzemu w fazie metalicznej oraz krzemionki w fazie żużlowej większa liczba gramoatomów wchodzących w skład mieszanki reakcyjnej układu  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  wymaga dodatkowego zapotrzebowania na ciepło dla ogrzania do temperatury reakcji. Oznaczając przez  $N_1$  i  $N_2$  sumaryczne liczby gramoatomów odpowiednio w układach  $Fe-Si-O-C$  i  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  oraz uwzględniając (7.22), możemy zgodnie z prawem Dulonga Petita [24] obliczyć względne zapotrzebowanie na ciepło w obydwu układach:

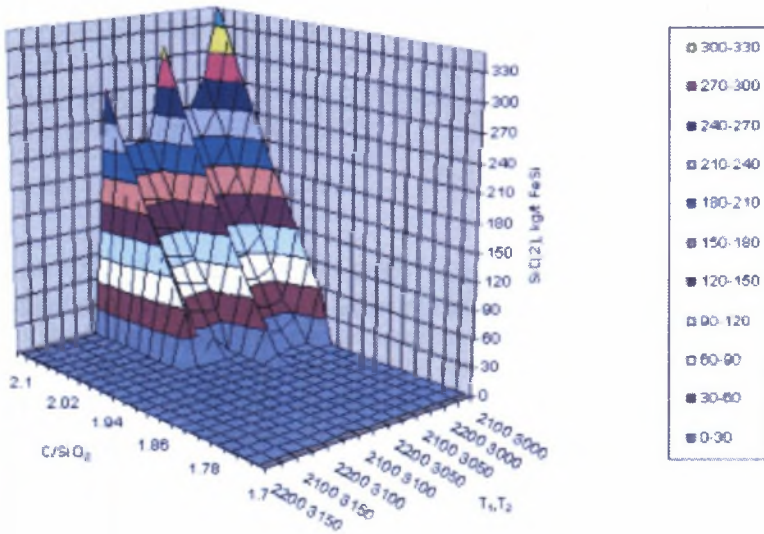
$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3+m+n}{3+m+n+5p+2(q+r)} = 0,89 \quad (7.29)$$



Wielkość ta jest zgodna z przyjętą wartością współczynnika dopasowującego  $\eta$  w równaniu (7.17) na jednostkowy wskaźnik zużycia energii:

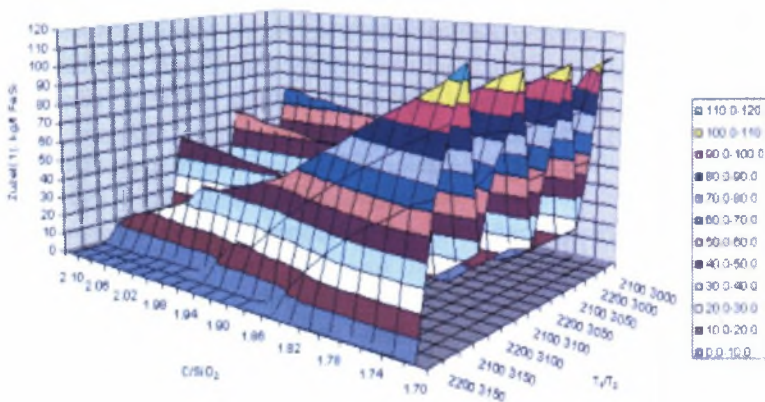
- dla układu  $Fe-Si-O-C$  :  $\eta = 0,89$ ,
- dla układu  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  :  $\eta = 1$ .

Wyniki obliczeń potwierdzają niekorzystny wpływ zawartości zanieczyszczeń w surowcach na jednostkowy wskaźnik zużycia energii. Uzasadnia to potrzebę stosowania wstępnego przygotowania surowców dla procesu wytopu żelazokrzemu polegającego na ograniczaniu udziału podziarna (przesiewanie, płukanie), w którym koncentracja zanieczyszczeń jest największa. W warunkach rzeczywistych, dla prawidłowego przebiegu procesu technologicznego konieczne jest zapewnienie warunków, w których wydzielanie się niepożądanych faz w strefie reakcyjnej ( $SiC$ , żużel, nadmierna objętość gazu w komorze łuku) jest ograniczone. Wyniki obliczeń dotyczące wpływu parametrów modelu ( $T_1, T_2, m$ ) na udział wymienionych faz w warunkach równowagi przedstawiono w sposób graficzny na rys. 7.20 ÷ 7.22.



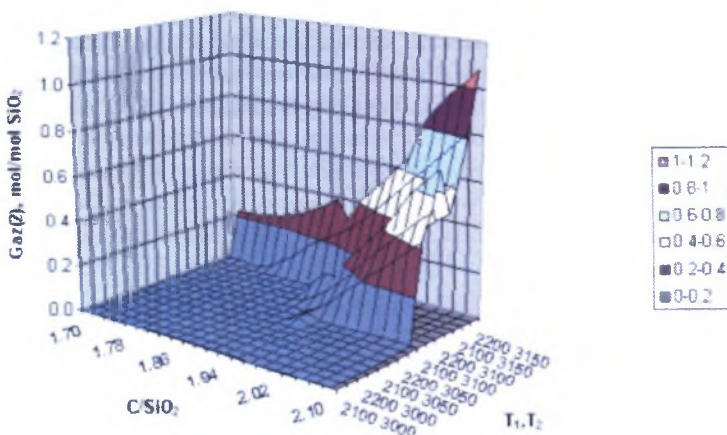
Rys. 7.20. Wpływ temperatur  $T_1$  i  $T_2$  oraz udziału reduktora w mieszance reakcyjnej na udział fazy węgla  $SiC$  w strefie 2. Układ  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ;  $n = 0,125$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

Fig. 7.20.  $T_1, T_2$  temperature influence and reducer participation in reaction mixture on  $SiC$  carbide phase participation in zone 2.  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  system;  $n = 0,125$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$



Rys.7.21. Wpływ temperatur  $T_1$  i  $T_2$  oraz udziału reduktora w mieszance reakcyjnej na masę żużla w strefie 1. Układ  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ;  $n=0,125$ ;  $m=1,7 \div 2,1$ ;  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$

Fig.7.21.  $T_1, T_2$  temperatures influence and reducer participation in reaction mixture on mass of slag in zone 1.  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  system;  $n=0,125$ ;  $m=1,7 \div 2,1$ ;  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$



Rys. 7.22. Wpływ temperatur  $T_1$  i  $T_2$  oraz udziału reduktora w mieszance reakcyjnej na liczbę moli gazu w strefie 2. Układ  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ;  $n=0,125$ ;  $m=1,7 \div 2,1$ ;  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$

Fig. 7.22.  $T_1, T_2$  temperatures influence and reducer participation in reaction mixture on moles number of gas in zone 2.  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  system;  $n=0,125$ ;  $m=1,7 \div 2,1$ ;  $p=0,015$ ;  $q=0,008$ ;  $r=0,003$

Podobnie jak w układzie  $Fe-Si-O-C$  występowaniu fazy węglkowej  $SiC$  w strefie 2 (rys.7.20) sprzyjają wyższe udziały węgla w układzie ( $m > 1.92$ ) oraz niższe temperatury dolnej strefy ( $T_2 = 3000 \div 3100K$ ). Ze wzrostem temperatury  $T_2$  obszar występowania fazy  $SiC$  w strefie 2 zawęża się i przesuwają w stronę coraz wyższych udziałów węgla, a w temperaturze  $T_2 = 3150K$  niemal całkowicie zanika. Wyższy udział składników żużlotwórczych sprawia, że równowagowy udział fazy żużlowej w układzie  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$  jest znacznie wyższy aniżeli w rozważanych wcześniej układach  $Si-O-C$ ,  $Fe-Si-O-C$ . Występowaniu fazy żużlowej w strefie 1 (rys.7.21) sprzyja niższa temperatura tej strefy ( $T_1$ ) oraz niedobór węgla w układzie (w mieszanke reakcyjnej). Występowanie nadmiernej ilości gazów w strefie 2 (rys.7.22), co w praktyce objawia się silnymi wydmuchami z pieca, związane jest z wysoką temperaturą  $T_2$  oraz podwyższonym udziałem węgla  $m$  w układzie. Podobnie jak warunek (7.26) dla układu  $Si-O-C$  przyjęto następujące założenia określające w sposób formalny warunki dla prawidłowego przebiegu procesu technologicznego wytopu żelazokrzemu:

- uzysk  $Si$  jest większy od 0,72,
- masa fazy węglkowej w strefie 2 ( $SiC(2)$ ) nie przekracza  $1,5 \text{ kg/t FeSi}$ ,
- masa fazy żużlowej w strefie 1 nie przekracza  $55 \text{ kg/t FeSi}$ ,
- sumaryczna liczba moli gazu w strefie 2 nie przekracza  $0,15 \text{ mol/mol SiO}_2$ .

(7.30)

Przyjęcie w (7.30) większej dopuszczalnej masy żużla w porównaniu z (7.26) jest uzasadnione większą rzadkością żużli krzemionkowych w układzie  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$  w porównaniu z czystą krzemionką  $SiO_2$ . Zmniejsza to niebezpieczeństwo powstawania zaburzeń procesu technologicznego polegających na trudnych wypływach metalu z powodu gęstego żużla. Szczególnie niebezpieczne dla procesu technologicznego wytopu żelazokrzemu jest osadzanie się trudno topliwego węgla  $SiC$  w strefach reakcyjnych, co prowadzi do stopniowego zarastania przestrzeni roboczej pieca oraz zmiany właściwości elektrycznych (konduktywności) strefy przewodzącej. Efektem tego są stopniowe zmiany rozkładu pól elektrycznego i temperaturowego w przestrzeni roboczej pieca, co prowadzi do niekorzystnego rozkładu temperatur i dalszego pogarszania się warunków dla przebiegu procesów redukcji w piecu. W tablicach (7.6÷7.8) zamieszczono średnie dla obszaru (7.30) wskaźniki, charakteryzujące proces redukcji, oraz dane dotyczące składu chemicznego metalu, żużla i pyłu. Uzyskane na podstawie modelu wyniki obliczeń porównano z danymi literaturowymi [16,36,88] dla wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  w warunkach przemysłowych. Niektóre z rozbieżności pomiędzy danymi z przemysłu a wynikami obliczeń mogą być związane z przyjętymi uproszczeniami, dotyczącymi modelu strefy reakcyjnej, a także innymi czynnikami, takimi jak np.:

- zanieczyszczenie pyłów drobnymi frakcjami wsadu porywanymi z pieca,
- obecność składników wchodzących w skład wsadu, nie uwzględnianych w obliczeniach (np. tlenki metali alkalicznych).

Niektóre z zamieszczonych w tablicach (7.6÷7.8) zależności, dotyczące wpływu temperatur  $T_1$  i  $T_2$  na proces redukcji krzemionki węglem, przedstawiono w sposób graficzny na rys. (7.23÷7.25).

Tablica 7.6

Przedziały dotyczące udziału węgla oraz uśrednione w obszarze (7.30) teoretyczne charakterystyki procesu redukcji krzemionki węglem. Porównanie modelu z danymi przemysłowymi dla procesu wytopu  $FeSi75$ . Układ  $Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg$ ;

$$m = 1,7 \div 2,1; n = 0,125; p = 0,015; q = 0,008; r = 0,003$$

T <sub>1</sub> , K	2100	2150	2200	2250	2100	2150	2200	2250	Dane literaturowe <sup>(**)</sup> [16,36,88] Proces FeSi75
T <sub>2</sub> , K	3000	3000	3000	3000	3050	3050	3050	3050	
C/SiO <sub>2</sub> – zakres spełniający (7.25)	1,88-1,90	1,82-1,92	1,76-1,92	1,78-1,92	1,88-1,96	1,82-1,96	1,76-1,94	1,74-1,96	
C/SiO <sub>2</sub> – uzysk Si max <sup>(***)</sup>	1,90	1,92	1,92	1,92	1,88	1,96	1,94	1,96	
Uzysk Si	0,865	0,829	0,785	0,782	0,861	0,844	0,794	0,788	0,914; 0,923; 0,820 ÷ 0,890
Uzysk Si – max	0,872	0,859	0,850	0,850	0,861	0,889	0,869	0,859	
Stopień redukcji Al	0,378	0,601	0,787	0,946	0,338	0,675	0,646	0,919	0,600 ÷ 0,687
Stopień redukcji Ca	0,348	0,522	0,705	0,875	0,241	0,194	0,723	0,862	0,672
Kwarc, kg/t FeSi	1889	1936	2003	1994	1902	1906	1986	1987	1785; 1785; 1800 ÷ 1950
Pyl, kg/t FeSi	252	334	440	447	260	302	419	437	
MWh/t FeSi (°)	8,347	8,620	8,972	9,052	8,380	8,534	8,933	9,021	8,60; 8,49; 8,50 ÷ 9,20
q <sub>w</sub> %	72,5	73,6	74,8	74,8	72,6	73,1	74,5	74,7	65 ÷ 69 [74] 70 ÷ 75 [89]

T <sub>1</sub> , K	2100	2150	2200	2250	2100	2150	2200	2250	Dane literaturowe <sup>(**)</sup> [16,36,88] Proces FeSi75
T <sub>2</sub> , K	3100	3100	3100	3100	3150	3150	3150	3150	
C/SiO <sub>2</sub> – zakres spełniający (7.25)	1,88-1,94	1,82-1,98	1,76-1,96	1,76-1,94	1,88-1,94	1,84-1,92	1,76-1,84	xxx-xxx	
C/SiO <sub>2</sub> – uzysk Si max <sup>(***)</sup>	1,92	1,92	1,92	1,88	1,88	1,90	1,78	xxx	
Uzysk Si	0,877	0,838	0,792	0,768	0,830	0,825	0,733	xxx	0,914; 0,923; 0,820 ÷ 0,890
Uzysk Si – max	0,887	0,864	0,827	0,811	0,864	0,850	0,739	xxx	
Stopień redukcji Al	0,396	0,507	0,717	0,683	0,242	0,591	0,491	xxx	0,600; 0,687
Stopień redukcji Ca	0,394	0,605	0,676	0,838	0,238	0,451	0,338	xxx	0,672
Kwarc, kg/t FeSi	1869	1917	1993	2026	1958	1946	2,134	xxx	1785; 1785; 1800 ÷ 1950
Pyl, kg/t FeSi	231	320	427	488	343	345	586	xxx	
MWh/t FeSi (°)	8,329	8,651	9,013	9,222	8,848	8,763	9,627	xxx	8,60; 8,49; 8,50 ÷ 9,20
q <sub>w</sub> %	71,7	72,2	73,4	74,0	69,6	72,2	73,1	xxx	65 ÷ 69 [74] 70 ÷ 75 [89]

(°) –  $\eta = 1$

(\*\*) – żelazokrzem,  $FeSi75$ , piece elektryczne rezystancyjno-łukowe otwarte

(\*\*\*) – udział reduktora w mieszance reakcyjnej (C / SiO<sub>2</sub>), przy którym uzysk Si jest maksymalny

Tablica 7.7

Uśredniony w obszarze (7.30) teoretyczny skład chemiczny metalu i żużła (faza metaliczna strefy 2, faza żużłowa strefy 1). Porównanie modelu z danymi przemysłowymi dla procesu wytopu FeSi75 [16,36,88].

Układ  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0.125$ ;

$p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0.003$

Metal

T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub>	C/SiO <sub>2</sub>	Si	Al	Ca
2100, 3000	1,88-1,90	76,50	0,96	0,35
2150, 3000	1,82-1,92	75,08	1,56	0,53
2200, 3000	1,76-1,92	73,45	2,11	0,74
2250, 3000	1,78-1,92	72,85	2,54	0,93
2100, 3050	1,88	76,61	0,87	0,25
2150, 3050	1,82-1,96	75,16	1,72	0,61
2200, 3050	1,76-1,94	73,61	2,12	0,75
2250,3050	1,74-1,96	73,04	2,46	0,91
2100, 3100	1,88-1,94	76,69	1,00	0,36
2150, 3100	1,82-1,98	73,70	1,61	0,61
2200, 3100	1,76-1,96	73,79	1,92	0,71
2250, 3100	1,76-1,94	72,75	2,31	0,90
2100, 3150	1,88-1,94	76,04	0,79	0,25
2150, 3150	1,84-1,92	75,08	1,55	0,47
2200, 3150	1,76-1,84	73,18	1,41	0,39
2250, 3150	xxx	xxx	xxx	xxx
Literatura [16,36,88]				
		74-76	1,40	0,72

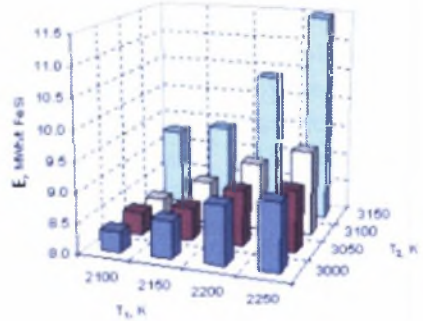
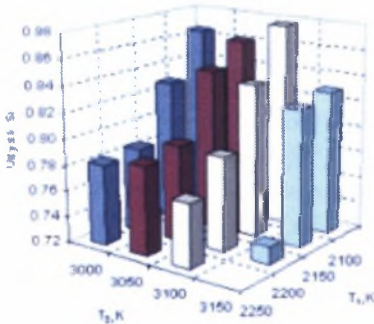
Żużel

T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub>	C/SiO <sub>2</sub>	Masa, kg/t FeSi	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO
2100, 3000	1,88-1,90	45,5	13,7	65,6	20,1	0,58	0,001
2150, 3000	1,82-1,92	29,4	10,3	67,0	22,3	0,29	0,002
2200, 3000	1,76-1,92	14,4	13,6	58,5	24,5	2,31	0,495
2250, 3000	1,78-1,92	0,40	19,1	50,9	28,2	1,54	0,164
2100, 3050	1,88	48,8	16,8	61,9	20,7	0,60	0,001
2150, 3050	1,82-1,96	23,9	10,6	61,4	22,2	0,68	0,065
2200, 3050	1,76-1,94	13,7	11,0	61,5	23,4	2,28	0,849
2250,3050	1,74-1,96	0,80	20,6	41,7	25,5	6,20	2,750
2100, 3100	1,88-1,94	46,5	12,0	66,8	20,7	0,52	0,020
2150, 3100	1,82-1,98	20,7	11,0	66,2	22,4	0,28	0,016
2200, 3100	1,76-1,96	13,4	13,9	57,6	25,2	1,80	0,680
2250, 3100	1,76-1,94	1,30	19,7	43,1	26,5	5,00	2,606
2100, 3150	1,88-1,94	44,6	18,5	59,4	21,8	0,34	0,001
2150, 3150	1,84-1,92	19,0	21,3	53,8	24,6	0,35	0,001
2200, 3150	1,76-1,84	11,8	16,3	55,5	28,1	0,09	0,003
2250, 3150	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Literatura [16,36,88]		35,0-60,0	18,7-25,7	35,9-36,1	24,9-27,8	1,80-2,19	1,74-2,43

Tablica 7.8

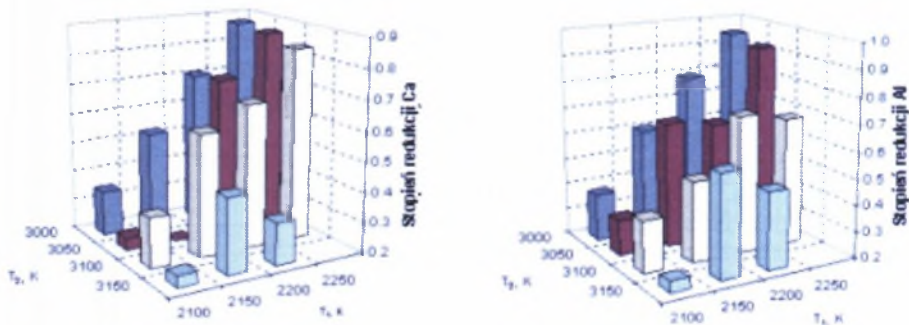
Uśredniony w obszarze (7.30) teoretyczny skład chemiczny pyłu.  
 Porównanie modelu z danymi przemysłowymi dla procesu wytopu  
*FeSi75*. Układ *Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg*;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  
 $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

$T_1, T_2$	C/SiO <sub>2</sub>	Masa, kg/t FeSi	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	C
2100, 3000	1,88-1,90	252	98,5	0,07	0,03	1,36	0,01
2150, 3000	1,82-1,92	334	98,5	0,21	0,11	1,13	0,03
2200, 3000	1,76-1,92	440	98,4	0,41	0,24	0,93	0,02
2250, 3000	1,78-1,92	447	98,0	0,63	0,40	0,93	0,01
2100, 3050	1,88	260	98,6	0,07	0,03	1,30	0,02
2150, 3050	1,82-1,96	302	98,4	0,25	0,11	1,26	0,02
2200, 3050	1,76-1,94	419	98,4	0,38	0,25	0,99	0,02
2250,3050	1,74-1,96	437	97,8	1,89	0,40	0,98	0,24
2100, 3100	1,88-1,94	231	97,6	0,37	0,04	1,54	0,40
2150, 3100	1,82-1,98	320	96,8	1,18	0,16	1,17	0,70
2200, 3100	1,76-1,96	427	97,1	1,25	0,23	0,94	0,53
2250, 3100	1,76-1,94	488	96,7	1,58	0,40	0,85	0,48
2100, 3150	1,88-1,94	343	95,1	1,44	0,09	1,10	2,26
2150, 3150	1,84-1,92	345	97,4	0,86	0,11	1,09	0,50
2200, 3150	1,76-1,84	586	96,7	1,74	0,39	0,72	0,48
2250, 3150	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Literatura [16,36,88]							
			85,1- 92,5	0,40- 3,20	0,30- 2,50	0,30- 2,00	2,20- 5,60



Rys. 7.23. Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na uśrednione w obszarze (7.30) wartości uzysku *Si* oraz jednostkowego wskaźnika zużycia energii (tablica 7.6).  
 Układ *Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg*;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  
 $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

Fig. 7.23.  $T_1, T_2$  temperatures influence on averaged in region (7.30) *Si* yield and energy consumption index (Table 7.6). *Fe-Si-O-C-Al-Ca-Mg* system;  
 $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

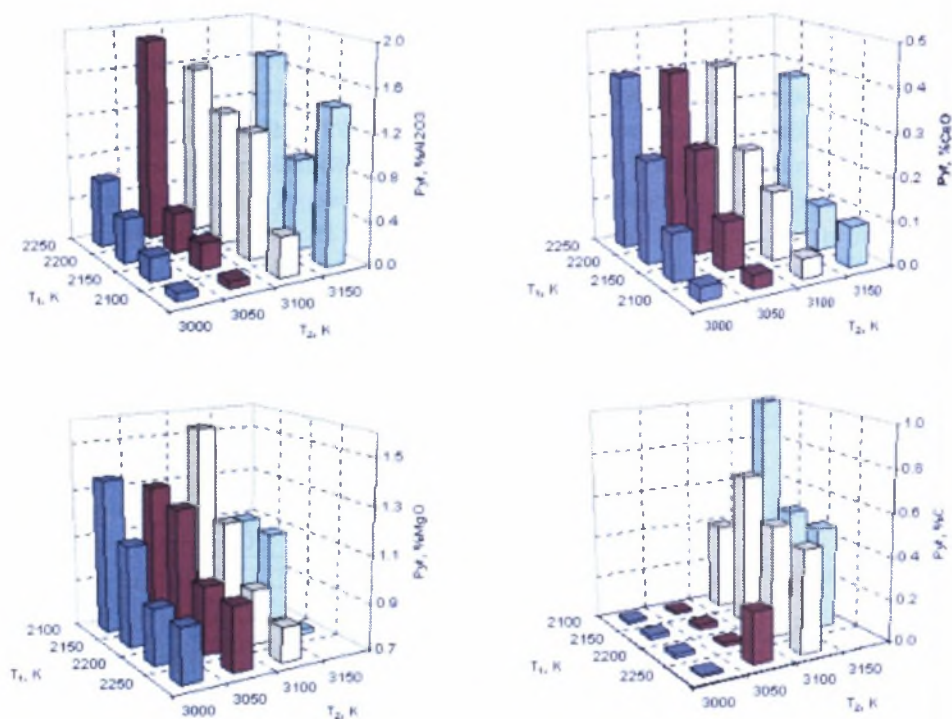


Rys. 7.24. Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na uśrednione w obszarze (7.30) wartości uzysku domieszek towarzyszących procesowi redukcji krzemionki ( $Al, Ca$ ) (tablica 7.6). Układ  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

Fig. 7.24.  $T_1, T_2$  temperatures influence on averaged in region (7.30) yield of impurities occurred in silica reduction process ( $Al, Ca$ ) (Table 7.6).  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$  system;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

Przedstawiona na rys.7.23 zależność wskazuje na niekorzystny wpływ podwyższonej temperatury górnej strefy reaktora ( $T_1$ ) na efektywność procesu redukcji (uzysk składnika podstawowego, wskaźnik zużycia energii). Podwyższona temperatura  $T_1$  wpływa również na wyższy stopień redukcji domieszek  $Al, Ca$ , które zwykle są niepożądane w składzie chemicznym żelazokrzemu. Przedstawione na rys.7.23 i 7.24 zależności są zgodne z dobrze znanymi przez służby technologiczne wynikami obserwacji procesów przemysłowych wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$ . Masa oraz skład chemiczny pyłu, będącego produktem ubocznym w procesie wytopu żelazokrzemu, mają ścisły związek z uzyskiem składnika podstawowego oraz warunkami temperaturowymi procesu. Podobnie jak dla układu  $Fe - Si - O - C$  teoretyczną masę pyłu określono na podstawie bilansu pierwiastków  $Fe, Si, C, Al, Ca, Mg$  będących składnikami fazy gazowej stref 1 i 2. Skład chemiczny pyłu określono na podstawie obliczeń stechiometrycznych, zakładając, że składnikami pyłu są:  $SiO_2, Al_2O_3, CaO, FeO, MgO$  i  $C$ . Obliczając skład chemiczny pyłu, przyjęto założenie, że węgiel pochodzi z rozkładu nietrwałych w niższych temperaturach składników fazy gazowej stref 1 i 2, takich jak:  $Si_2C(g), SiC_2(g), C(g), \dots$ . Ponadto przyjęto, że część węgla występującego w fazie gazowej w postaci trwałych w niższych temperaturach składników ( $CO(g), CO_2(g)$ ) wchodzi w skład spalin i nie powiększa masy pyłu. W zależności od warunków temperaturowych procesu oraz uzysku krzemu średnia dla obszaru (7.30) masa pyłu wynosi od  $231 \div 586$  kg/t  $FeSi$  (tablica 7.6). Analizując przedstawione w tablicach 7.6  $\div$  7.8 oraz na rys. 7.23  $\div$  7.25 zależności, można zauważyć, że przy stałym składzie mieszanki reakcyjnej wyższa temperatura górnej strefy  $T_1$  wpływa na wzrost zawartości  $Al_2O_3$  i  $CaO$  oraz spadek

$MgO$  w pyłe. Szczególnie silny związek występuje pomiędzy temperaturą dolnej strefy ( $T_2$ ) a zawartością węgla w pyłe. Wyższa temperatura  $T_2$  wpływa na wzrost procentowej zawartości węgla w pyłe (rys.7.25). Mechanizm przechodzenia węgla do pyłu związany jest z obecnością gazowych węglików, takich jak  $Si_2C(g)$ ,  $SiC_2(g)$  w fazie gazowej dolnej strefy. Prezentowane zależności teoretyczne potwierdzają duży wpływ warunków temperaturowych strefy reakcyjnej na proces redukcji krzemionki, wskaźniki techniczno-ekonomiczne oraz skład chemiczny metalu i pyłu w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu.



Rys. 7.25. Wpływ temperatur  $T_1, T_2$  na uśrednioną w obszarze (7.30) zawartość domieszek w składzie chemicznym pyłu (tablica 7.8).

Układ  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$ ;  $m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$

Fig.7.25.  $T_1, T_2$  temperature influence on averaged in region (7.30) impurities content in dust chemical composition (Table 7.8).  $Fe - Si - O - C - Al - Ca - Mg$  system;

$m = 1,7 \div 2,1$ ;  $n = 0,125$ ;  $p = 0,015$ ;  $q = 0,008$ ;  $r = 0,003$



## 8. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Uzyskane na podstawie modelu zależności teoretyczne pomiędzy warunkami temperaturowymi ( $T_1, T_2$ ) a wielkościami charakteryzującymi proces redukcji, takimi jak: uzysk składnika podstawowego, wskaźnik zużycia energii, skład chemiczny pyłu, zostaną wykorzystane dla celów weryfikacji prezentowanego modelu. W warunkach przemysłowych skład chemiczny surowców nie jest stały i podlega losowym wahaniom. Może to wpływać na zmiany składu chemicznego produktów niezależnie od warunków temperaturowych procesu. W odróżnieniu od zawartości  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  i  $MgO$  przedstawiona na rys.7.25 zależność dotycząca zawartości węgla w pyłe może być najbardziej wiarygodnym estymatorem warunków temperaturowych procesu, a szczególnie temperatury komory gazowej łuku. Dla celów porównawczych wykorzystano dane z lat 1997÷2001, dotyczące średniego składu chemicznego pyłów z procesu wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  w Hucie Łaziska dla pieców z transformatorami  $2 \times 7,75$  MVA oraz 20 MVA [29,63,65,68]. Od chwili wprowadzenia do eksploatacji piece 20 MVA charakteryzowały się zawsze gorszymi wskaźnikami techniczno-ekonomicznymi w procesie wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  w porównaniu z mniej nowoczesnymi piecami z transformatorami  $2 \times 7,75$  MVA (tablica 8.1).

Tablica 8.1

Dane archiwalne dotyczące średnich wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców produkujących żelazokrzem  $FeSi75$  w Hucie Łaziska w latach 1975÷1997 [65,67]

Wskaźnik	Okres	Typ pieca	
		$2 \times 7,75$ MVA	20 MVA
Energia, kWh/t	1975 ÷ 1985	8864	9902
	1986 ÷ 1997	8802	10105
Uzysk Si, %	1975 ÷ 1985	83,0	79,4
	1986 ÷ 1997	83,6	77,8

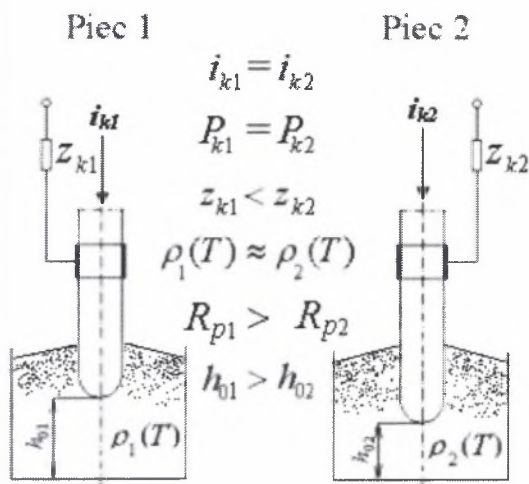
Różnice występowały pomimo stosowania takich samych surowców, a wielokrotnie powtarzane ekspertyzy potwierdzały lepsze parametry techniczne transformatorów oraz pieców wielkopropadowych pieców 20 MVA. Testy statystyczne (tablica 8.2) wskazują na istotne różnice dotyczące składu chemicznego pyłów z procesu wytopu żelazokrzemu dla porównywanych w tablicy 8.1 pieców. Dotyczy to zawartości takich składników, jak:  $MgO$ , C,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  oraz masy pyłu i ma bezpośredni związek z uzyskiem składnika podstawowego. Można założyć, że istniejące różnice w składzie chemicznym pyłów omawianych pieców wynikały z różnic w warunkach temperaturowych przestrzeni roboczej oraz stref reakcyjnych. Porównując zamieszczone w tablicy 8.2 dane z przedstawionymi na rys.7.23÷7.25 zależnościami modelowymi, można wywnioskować, że w porównaniu z piecami 20 MVA piece  $2 \times 7,75$  MVA charakteryzowały się niższą temperaturą strefy wsadu ( $T_1$ ) oraz wyższą temperaturą w komorze łuku ( $T_2$ ). Na wyższą temperaturę strefy gazowej pieców  $2 \times 7,75$  MVA wskazuje wyższa zawartość węgla w składzie chemicznym pyłu

w porównaniu z piecami 20 MVA. Na różnice w temperaturach górnej strefy wskazują zawartości takich składników, jak  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ . Wynika stąd, że niewłaściwy rozkład temperatur stref reakcyjnych był główną przyczyną osiągania niekorzystnych wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców 20 MVA w procesie wytopu żelazokrzemu. Związane jest to z konstrukcją torów wielkopądowych oraz wpływem parametrów zewnętrznego obwodu elektrycznego na położenie elektrod oraz rozkład pól elektrycznych i temperaturowych w piecu (pkt. 6.2). Dzięki nowoczesnej konstrukcji toru wielkopądowe pieców 20 MVA charakteryzują się znacznie mniejszą impedancją w porównaniu z przestarzałymi torami pieców 2x7,75 MVA. Przy identycznych właściwościach elektrycznych mieszanek wsadowych jedynym sposobem kompensacji różnic w zewnętrznych obwodach elektrycznych rozważanych pieców była zróżnicowana głębokość zanurzenia elektrod we wsadzie. Wpływ położenia elektrod na rozkład pól elektrycznych i temperaturowych w piecu oraz właściwości elektryczne stref reakcyjnych opisano w punktach 6.1 i 6.2 (tablice 6.1, 6.3, 6.4), oraz w sposób poglądowy przedstawiono na rys. 8.1.

Tablica 8.2

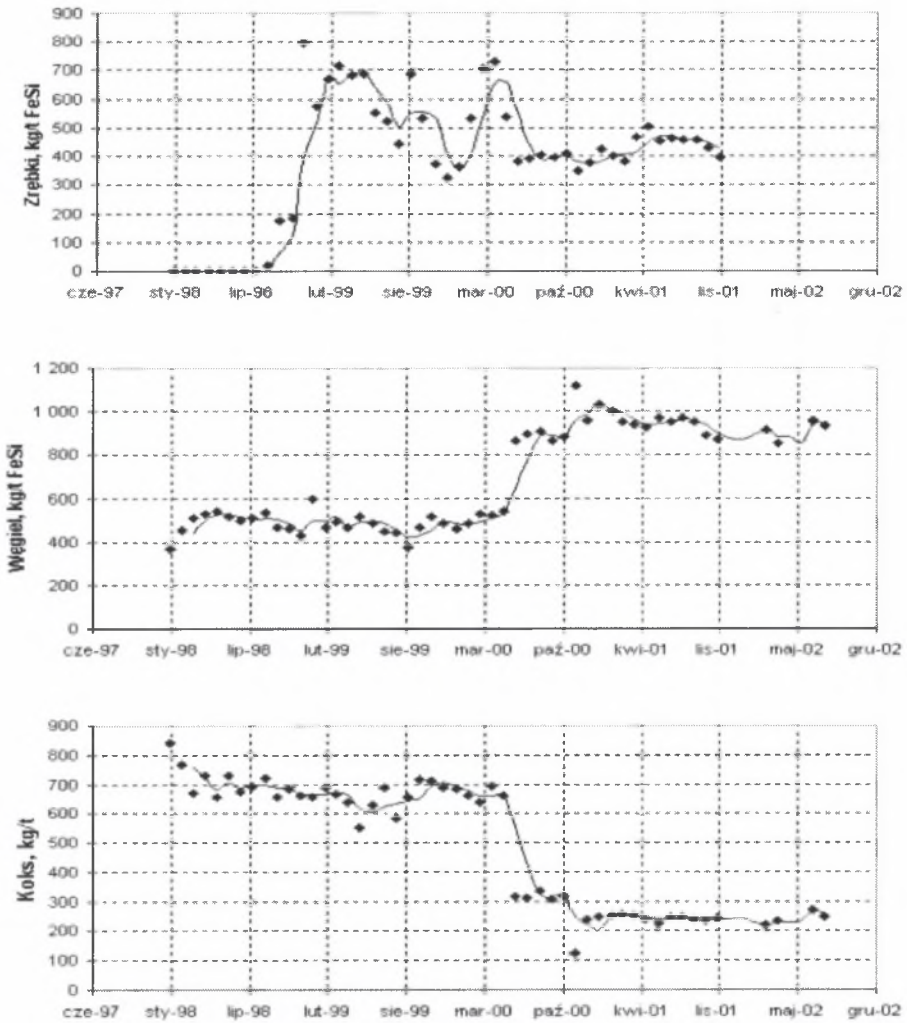
Porównanie składu chemicznego pyłów z procesu wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  dla pieców 2x7,75 oraz 20 MVA w Hucie Łaziska . Dane archiwalne, lata 1997 ÷ 1998

Składnik pyłu	Test o równości średnich			
	2x7,75 MVA	20 MVA	Statystyka	Wynik testu
	Zaw. śr. %	Zaw. śr. %	t	Różnica
SiO <sub>2</sub>	93,1138	93,7632	3,3021	Istotna
MgO	0,7269	0,4693	11,2175	Istotna
C	0,8351	0,5778	9,7809	Istotna
P	0,0230	0,0204	2,5961	Istotna
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4556	0,5870	6,1882	Istotna
CaO	0,1883	0,2304	4,1322	Istotna
MnO	0,2085	0,2100	0,1363	Nieistotna
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0682	0,0684	0,0159	Nieistotna
TiO <sub>2</sub>	0,0187	0,0183	0,2980	Nieistotna
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4994	0,5341	0,7019	Nieistotna
Liczébnosć próbki - N	94	185		
Wartość $t_{kryt}$ $P = 0,95$			1,970	



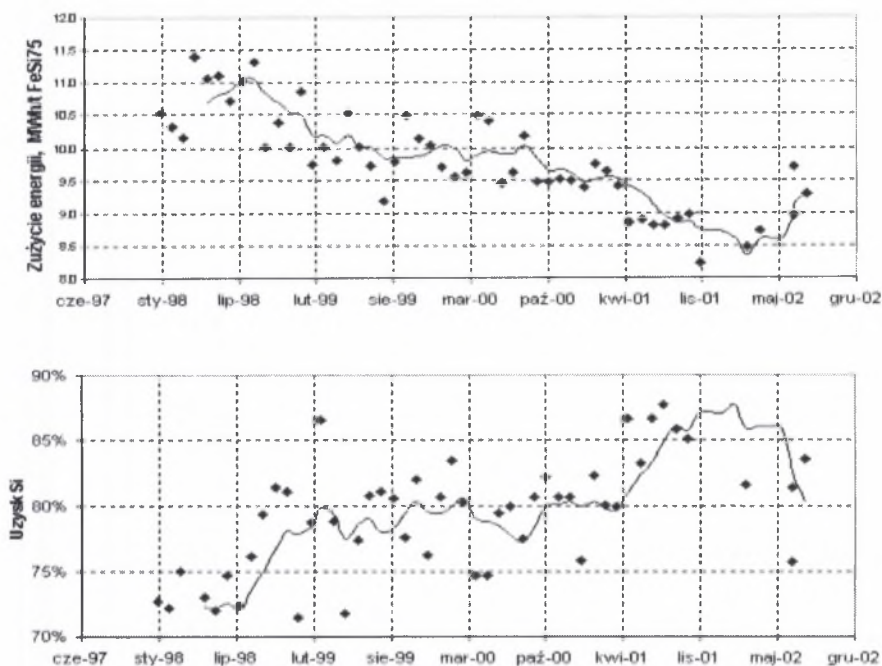
Rys. 8.1. Położenie elektrod w piecach o zróżnicowanych parametrach torów wieloprądowych  $z_1, z_2$ , przy założeniu że właściwości elektryczne wsadu są jednakowe  
 Fig. 8.1. Electrode position in furnaces with differential high current circuits parameters  $z_1, z_2$  at assumption that charge electric properties are equal

Pomimo wielokrotnie powtarzanych prób nie zdołano poprawić wyników produkcyjnych pieców 20 MVA aż do czasu, kiedy w latach 1999-2001 zaczęto stopniowo zwiększać rezystywność wsadu. Poprawę warunków temperaturowych procesu oraz wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców 20 MVA osiągnięto najpierw poprzez zastosowanie zrębek drewna w namiarze, a następnie poprzez zmianę składu reduktorów we wsadzie. Zwiększono udział węgla kamiennego przy równoczesnym ograniczaniu koksu w mieszance wsadowej. Oprócz zmiany właściwości elektrycznych wsadu zwiększono rezystancję pieców poprzez zmniejszenie powierzchni kontaktu elektrod ze wsadem w wyniku obniżenia poziomu wsadu w piecu oraz likwidację wysokich stożków wokół elektrod. Zgodnie z przedstawionym w punkcie 6 modelem stref przewodzących pieca, podjęte działania wpłynęły na zwiększenie rezystancji strefy wsadu ( $R_{kw}$ ,  $k=1,2,3$ ) oraz zmniejszenie udziału mocy  $q_w$  wydzielanej w górnych strefach pieca. Efektem zmian warunków temperaturowych w piecu była radykalna poprawa wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców 20 MVA, zmniejszenie masy pyłu oraz zmiana jego składu chemicznego. Wyniki obserwacji z poszczególnych etapów prób zmierzających do poprawy warunków temperaturowych w piecach 20 MVA przedstawiono w sposób graficzny na rys. 8.2 ÷ 8.5. Wyniki obserwacji procesów przemysłowych wskazują, że reakcja pieca 20 MVA wyrażona zmianą wskaźników techniczno-ekonomicznych i składem chemicznym pyłu na stopniowe zmiany rezystywności wsadu oraz warunków temperaturowych przestrzeni roboczej jest zgodna z przedstawionymi na rys. 7.23 ÷ 7.25 wynikami obliczeń modelowych. Największą zgodność z wynikami obliczeń wykazuje zawartości węgla w pyle. Podobną zależność pomiędzy zawartością węgla w pyle a masą pyłu stwierdzono w trakcie badań przemysłowych [37]. Autor publikacji nie potrafi wyjaśnić mechanizmu wzrostu zawartości węgla w pyle, gdy maleje jego masa.



Rys. 8.2. Zmiany udziału poszczególnych reduktorów we wsadzie zmierzające do wzrostu rezystywności mieszanki wsadowej oraz poprawy warunków temperaturowych pieców 20 MVA w procesie wytopu żelazokrzemu  $FeSi_{75}$  w latach 1997÷2002 [29]

Fig. 8.2. Reducer portion changes tend towards resistivity increase of charge mixture and temperature conditions improvement in 20 MVA ferrosilicon furnaces within 1997÷2000 years [29]



Rys. 8.3. Zmiana wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców 20 MVA w procesie wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  wraz ze zmianą rezystywności wsadu oraz warunków temperaturowych stref reakcyjnych [29]

Fig. 8.3. Technical-economic indexes improvement of 20 MVA furnaces for ferrosilicon  $FeSi75$  melting process in answer to charge mixture resistance changes and working zones temperature conditions [29]

Uzyskane na podstawie modelu wyniki obliczeń oraz wyniki obserwacji przemysłowych pieców 20 MVA wskazują (rys.7.25 i 8.5), że skład chemiczny pyłu, a w szczególności zawartość węgla związane są z warunkami temperaturowymi stref reakcyjnych. Zgodnie z wynikami obliczeń istnieje także zależność pomiędzy warunkami temperaturowymi procesu a zawartością  $Al_2O_3$  i  $CaO$  w pyłe, jednak z uwagi na wahania składu chemicznego surowców zależność ta nie jest tak wyraźna jak w przypadku zawartości węgla (rys. 8.5). Dane porównawcze dotyczące masy oraz składu chemicznego pyłu z poszczególnych okresów pracy pieców 20 MVA obejmujących wprowadzanie zrębek drewna oraz zmianę proporcji koks/węgiel w namiarze zamieszczono w tablicach 8.3 i 8.4. Znaczną poprawę wyników produkcyjnych pieców 20 MVA osiągnięto po wprowadzenie do namiaru kwarcytu ukraińskiego (kwiecień 2001), zamiast stosowanego dotychczas kwarcytu "Bukowa Góra" (rys. 8.3 i 8.4).

Tablica 8.3

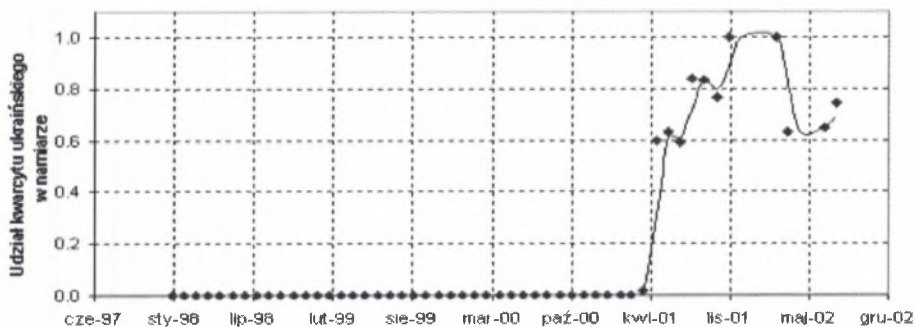
Wpływ podwyższenia rezystancji wsadu poprzez zastosowanie w namiarze zrębek drewna na zmianę składu chemicznego pyłu pieców 20 MVA [29]

Rok	1998	1999
Zrębki drewna, kg/t FeSi75	0	589
Pył, kg/t FeSi75	490	340
Pył, %C	0,53	0,61
Pył, %MgO	0,45	0,73
Pył, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	0,54
Pył, %CaO	0,225	0,224

Tablica 8.4

Wpływ zmiany rezystancji wsadu poprzez zmianę w namiarze proporcji koks/węgiel na zmianę składu chemicznego pyłu pieców 20 MVA [29]

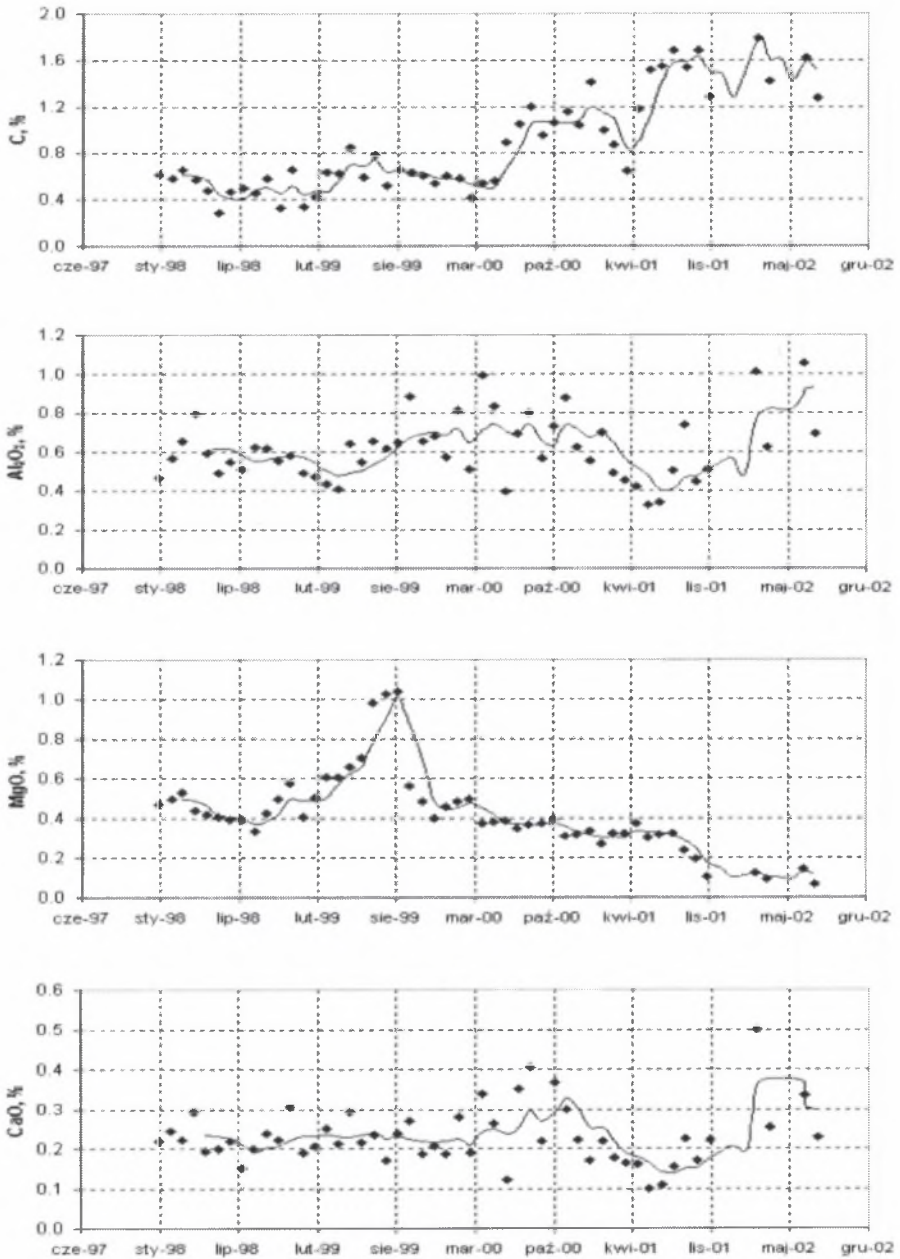
Rok	01-06 2000	07-12 2000
Koks, kg/t FeSi75	633	338
Węgiel, kg/t FeSi75	422	802
Zrębki, kg/t FeSi75	602	481
Pył, kg/t FeSi75	340	300
Pył, %C	0,54	1,05
Pył, %MgO	0,43	0,34
Pył, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,64
Pył, %CaO	0,32	0,26



Rys. 8.4. Wprowadzenie do wsadu kwarcytu ze złoża ukraińskiego w miejsce stosowanego dotychczas kwarcytu „Bukowa Góra” [29]

Fig. 8.4. Introduce into charge quartzite from Ukrainian deposit instead of “Bukowa Góra” quartzite [29]

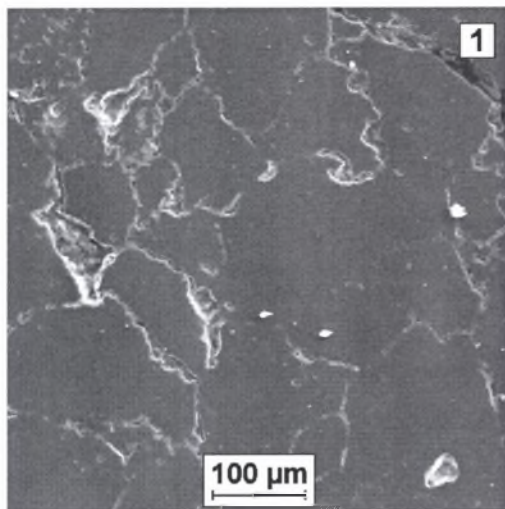
Przypuszczenia, że poprawa pracy pieców wynika z różnic w składzie chemicznym kwarcytów nie potwierdziły analizy chemiczne ani rentgenowska analiza fazowa [46]. Z badań wynika, że wprowadzenie do namiaru kwarcytu ukraińskiego związane jest z dalszą zmianą składu chemicznego pyłu, polegającą na wzroście zawartości węgla (rys.8.4 i 8.5). Można stąd wywnioskować, że korzystny wpływ kwarcytu ukraińskiego na proces redukcji związany jest ze zmianą warunków temperaturowych w piecu, a w szczególności dalszym wzrostem temperatur strefy gazowej łuku oraz spadkiem temperatury w strefie wsadu. Wyniki badań strukturalnych, przeprowadzone na mikroskopie skaningowym wyposażonym w system mikroanalizy rentgenowskiej [99], wskazują na istnienie różnic w budowie strukturalnej obydwu kwarcytów (rys.8.6 i 8.7). Struktura kwarcytu "Bukowa Góra" (rys.8.6) charakteryzuje się dużymi ziarnami, pomiędzy którymi jest wyraźnie widoczna ciągła siatka pęknięć. W kwarcycie ukraińskim granice ziarn są słabiej widoczne, a ziarna są dużo mniejsze. W żadnej z próbek kwarcytu ukraińskiego nie stwierdzono ciągłej siatki, a ziarna występują w postaci wyraźnie oddzielonych od siebie obszarów. Badania te wskazują na istnienie różnic we właściwościach fizycznych obydwu kwarcytów. Można przypuszczać, że mniejsza wielkość ziarn oraz brak ciągłej siatki w strukturze kwarcytu ukraińskiego utrudnia przepływ prądu w wysokich temperaturach oraz wpływa na większą jego rezystywność w porównaniu z kwarcytem „Bukowa Góra”. Poprawa wyników produkcyjnych pieców 20 MVA z chwilą wprowadzenia do procesu kwarcytu ukraińskiego związana jest zatem z jego korzystnym wpływem na rozkład pól elektrycznego i temperaturowego, a w szczególności wzrost temperatur dolnych stref pieca.



Rys. 8.5. Zmiany składu chemicznego pyłu pieców 20 MVA jako efekt zmian rezystywności wsadu oraz warunków temperaturowych w procesie wytopu żelazokrzemu  $FeSi75$  [29]

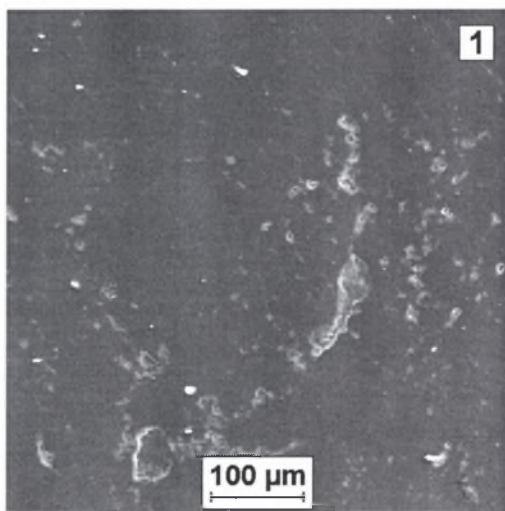
Fig. 8.5. The chemical composition changes dust of 20 MVA furnaces as effect of changes resistance charge mixture and temperature furnace conditions in the  $FeSi75$  ferrosilicon melting process [29]





Rys. 8.6. Obraz struktury kwarcytu „Bukowa Góra” uzyskany na mikroskopie skaningowym Hitachi S-4200 [99]

. Fig. 8.6. Quartzite “Bukowa Góra” structure image obtained on scanning microscope Hitachi S-4200 [99]



Rys. 8.7. Obraz struktury kwarcytu ukraińskiego uzyskany na mikroskopie skaningowym Hitachi S-4200 [99]

Fig. 8.7. Ukrainian quartzite structure image obtained on scanning microscope Hitachi S-4200 [99]

## 9. WNIOSKI

Opracowany model fizykochemiczny strefy reakcyjnej oraz uzyskane za jego pomocą wyniki obliczeń, a także obserwacje procesu wytopu żelazokrzemu w warunkach przemysłowych pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Piec elektryczny rezystancyjno-łukowy pracujący w procesie wytopu żelazokrzemu jest nie tylko odbiornikiem energii elektrycznej o dużej mocy, ale przede wszystkim jest reaktorem chemicznym i jego efektywność zależy od składu mieszanki reakcyjnej oraz warunków temperaturowych.
2. Największy wpływ na proces elektrotermicznej redukcji krzemionki węglem mają warunki temperaturowe stref reakcyjnych, a w szczególności stref wsadu tworzących ściany komór gazowych łuku oraz przestrzeni wewnętrznych komór.
3. Rozkład temperatur w strefach reakcyjnych ma ścisły związek z proporcjami w wielkościach mocy wydzielanych w wyniku przepływu prądu we wsadzie oraz za pośrednictwem łuku elektrycznego wewnątrz komór gazowych.
4. Rozkład temperatur w piecu zależy od właściwości sprzężonych pól elektrycznych i temperaturowych w przestrzeni roboczej pieca, na które największy wpływ ma rezystywność wsadu oraz położenie elektrod.
5. Właściwości zewnętrznego obwodu elektrycznego pieca, a szczególnie parametry elektryczne toru wielkoprądowego, wywierają wpływ na położenie elektrod oraz rozkład temperatur w piecu.
6. W celu zapewnienia odpowiedniego rozkładu temperatur w piecach z nowoczesnymi torami wielkoprądowymi o niskiej impedancji niezbędne jest zastosowanie wsadu o większej rezystywności elektrycznej lub podjęcie innych działań zmierzających do wzrostu rezystancji elektrycznej pieca przy zachowaniu odpowiednio niskiego położenia elektrod.
7. Właściwości elektryczne wsadu (rezystywność) zależą nie tylko od rodzaju oraz granulacji stosowanych reduktorów węglowych, ale także od właściwości fizycznych kwarcytów związanych z budową ich mikro- i makrostruktury.
8. Rozkład temperatur w strefach reakcyjnych ma wpływ na wskaźniki techniczno-ekonomiczne oraz skład chemiczny metalu, żużla i pyłu.
9. Zawartość węgla w pyle jest najbardziej wiarygodnym estymatorem warunków temperaturowych procesu, a szczególnie temperatury komory gazowej łuku.

## LITERATURA

1. Agiejew I.W., Rostowcew S.T., Kulikow I.S. i inni: Struktury faz i procesy wostanowienia elementow w twierdych i zidkich sistemach. Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1978.
2. Andrea F.V.: Trans. Electrochem. Soc., 1927, 52, s.152.
3. Bale C.W., Pelton A.P., Thomson W.T.: Facility for the Analisys of Chemical Thermo dynamics. FACT – Win – User Manuel, Ecole Polytechnique de Montreal, Quebec, Canada, 1999, Internet: [http:// www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca).
4. Bale C.W., Pelton A.P.: Unified interaction parameter formalism-thermodynamic consistency and applications. Metallurgical Transactions A 1990, vol.21A, s.1997-2002.
5. Baron B., Gawłowski A.: Identyfikacja parametrów elektrycznych pieca XXIII w celu właściwej oceny pracy pieca, Pracownia Projektów Automatyki ASA, Praca naukowo-badawcza wykonana na zlecenie Huty Łaziska, Gliwice 1977, nie publikowana.
6. Bierdnikow W.I., Mizin W.G., Kartelewa M.I.: Fazowe rawnowiesie systemy SiO<sub>2</sub>-C. Izwestia Wyssh.Ucz.Zaw., Czorna Mietałurgia, 1982, nr 12, s.31-34.
7. Bierdnikow W.I., Mizin W.G., Kartelewa M.I.: Opredelajuszczre reakcji pri wzaimodiejstwi kremzema s uglerodom. Izw. Wyssh. Ucz. Zaw. Czorna Mietałurgia, 1983, nr 10, s.10-13.
8. Bierdnikow W.I.: O mechanizmie wostanowienia kremnia iz kremnizema. Izw. Wyssh.Ucz. Zaw. Czorna Mietałurgia, nr 8, 1984, s. 7-11.
9. Bockman O.C.: Crater resistance of submerged arc smelting furnaces simulated by a simple model, J. Electrochem. Soc. 107, 1960, Nr 8, s.688-691.
10. Bolikowski J., Czarniecki L., Miłek M.: Pomiary wartości skutecznej i mocy w obwodach o przebiegach niesinusoidalnych. PWN, Warszawa 1990.
11. Brzózka J.: Ćwiczenia z automatyki w Matlabie i Simulinku. Wydawnictwo Edu-Micom s.c., Warszawa 1997.
12. Buchowski H., Ufnalski W.: Roztwory. Wykłady z chemii fizycznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
13. Burghardt A., Bartelmus G.: Inżynieria reaktorów chemicznych, Tom1. Reaktory dla układów homogenicznych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
14. Comsol AB: FEMLAB Model Library. Comsol AB 2001, Instrukcja obsługi do programu FEMLAB, Internet: <http://www.femlab.com>.
15. Dresler W.: Activities of Silicon and Carbon in Liquid Iron-Silicon-Carbon Alloys, 48th Ironmaking Conference Proceedings, April 2-5, Chicago 1989, s.95-100.
16. Durrer R., Volkert G.: Metallurgie Der Ferrolegerungen. Springer-Verlag, Berlin, New York 1972.
17. ELKEM, Norwegia: Materiały ofertowe na budowę Piecowni V w H.Łaziska, 1978.
18. Eriksson G., Johansson T.: Chemical and Thermal Equilibrium Calculations for a Quantitative Description of a Non-Isothermal Reactor with Application to the Silicon Arc Furnace. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1978, nr 7, s.264-270.
19. Eriksson G.: Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. III Solgas, a Computer Program for Calculating the Composition and Heat Condition of an Equilibrium Mixture. Acta Chemica Scandinavia, 1971, 25, s.2651-2658.
20. Eriksson G.: Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. XII Solgasmix, a Computer Program for Calculation of Equilibrium Compositions in Multifaze Systems. Chemica Scripta, 1975, 8, s.100-103.
21. Flux2D: Flux2D v.7.70. User's Guide. Cerat-Grenoble, France 2000.
22. Gasik M.I., Ljakiszew N.P., Jemlin B.I.: Tieoria i tiechnologija proizvodstwa ferrosplawow. Mietałurgia, Moskwa 1988.
23. Gawriłow W.A., Poliakov I.I., Poliakov O.I.: Optimizacja reżimow raboty ferrosplawnych pieczy. Mietałurgia, Moskwa 1996.

24. Glinka N.L.: General Chemistry. Moskwa 1981, tom 1.
25. Hansen H.: Optimum selection and use of reducers for Si and FeSi production in the U.S. and Scandinavia. Scancarbon Inc., Rockwood, TN, USA, nie publikowana.
26. Hering M.: Podstawy elektrotermii, cz.I. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.
27. Himmelbau D.M.: Applied Nonlinear Programming. McGraw-Hill Book Comp., 1972.
28. Hobler T.: Ruch ciepła i wymienniki. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1986.
29. Huta Łaziska: Dane archiwalne, nie publikowane.
30. Hutchison S.G., Richarson L.S., Wai C.M.: Carbothermic Reduction of Silicon Dioxide-A thermodynamic Investigation. Metallurgical Transactions B, 1988, Vol.19B, s.249-253.
31. Iwanciv J.: Wyznaczanie parametrów roztworu regularnego. XII International Scientific Conf. - "Iron and Steelmaking", Podolanki 18-20.09.02, Czechy.
32. Izydorczyk J., Płonka G., Tyma G.: Teoria sygnałów. Wstęp, Wyd. Helion, Gliwice 1999.
33. Jegorow A.W.: Elektroplawilnyje pieczy czernoi mietalurgii. Mietalurgia, Moskwa 1985.
34. Jegorow A.W.: Rasczet moszcznosti i parametrov elektropieczej czernoi mietalurgii. Mietalurgia, Moskwa 1990.
35. Jelutin W.P., Pawłow J.A., Lewin B.E.: Proizvodstvo ferrosplawow. Mietalurgia, Moskwa 1951.
36. Jemlin B.I., Gasik M.I.: Sprawocznik po elektrotermicznych procesam. Mietalurgia, Moskwa 1978.
37. Johansen S.T., Tveit H., Gradahl S., Valderhaug A., Byberg A.: Environmental aspects of Ferro-Silicon furnace operations - an investigation of waste gas dynamics. INFACON 1998, revised edition, 2002, Internet:[http://www.sintef.no/units/matek/2420/242025/publication/FeSi\\_furnace.pdf](http://www.sintef.no/units/matek/2420/242025/publication/FeSi_furnace.pdf).
38. Johansson T., Ericsson G.: Technical Aspects on the Silicon ARC Furnace Process Based on Chemical and Thermal Equilibrium Computations. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1980, nr 9, s.283-291.
39. Johansson T., Eriksson G.: Computer Simulation of Carbothermic Reduction Processes. J.Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 1984, nr 2, vol.131, s.365-370.
40. Jowsa J.: Kryteria równowagi w plazmowym reaktorze metalurgicznym PRM. Politechnika Częstochowska, seria Monografie, nr 51, Częstochowa 1998.
41. Jowsa J.: Obliczenia i symulacje termodynamiczne przy projektowaniu technologii metalurgicznych. 4 Seminarium Naukowe pt. Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Katowice 1996, s.132-135.
42. Jowsa J., Garmcarek S.: Termodynamika chemiczna w metalurgii i inżynierii materiałowej. Przykłady zadań i problemów z rozwiązaniami. Pol. Częstochowska, Seria Metalurgia, nr 7, Częstochowa 2000.
43. Jowsa J.: Współczesne narzędzia wspomaganie analiz termodynamicznych w pracy metalurga. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, Nr 3, 1999, s.126-130.
44. Karaśkiewicz E.: Zarys teorii wektorów i tensorów. PWN, Warszawa 1974.
45. Kelly W.M.: Carbon and Graphite News, 1958, Nr 5.
46. Kopeć G.: Modelowanie komputerowe procesu wytopiania żelazokrzemu FeSi75 w piecu rezystancyjno-łukowym. Praca doktorska, Pol. Śląska, Katowice 2001, nie publikowana.
47. Krakowski M.: Elektrotechnika teoretyczna. PWN, Warszawa 1990.
48. Kręglewski T., Rogowski T. i inni: Metody optymalizacji w języku Fortran. WNT, Warszawa 1984.
49. Kulikow I.S.: Tiermodinamika karbidow i nitridow. Sprawocznik, Izdatielstwo Mietalurgia, Czelabińsk 1988.
50. Kulikow I.S.: Ob ugletermiczskom wostanowleni kremnia. Mietalły, 1977, 2, s.19-24.
51. Kulikow I.S.: Tiermicheska disocjacja sojedineni. Mietalurgia, Moskwa 1969.
52. Kulikow I.S.: Tiermodinamika oksidow. Sprawocznik. Mietalurgia, Moskwa 1986.

53. Kulnicz W.I.: Dopełnietelna informacja o procesie pławki ferrosilicia i podchody k jego optimizacji. Izw. Wyssh. Ucz. Zaw. Czorna Mietałurgia, Nr 10, 1996, s.10-23.
54. Larsen Bent L. Rasmussen P., Fredenslund A.: A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase. Equilibria and Heats of Mixing. Ind. Eng. Chem, Res., 1987, 26, s.2274-2286.
55. Li Hongjie, Morris A.E., Robertson D.G.C: Thermodynamic Model for MnO-Containing Slags nad Gas-Slag-Metal Equilibrium in Ferromanganese Smelting. Metallurgical and Materials Transactions B, Vol.29B, 1998, s.1181-1190.
56. Little J., Shure L.: Signal Processing Toolbox for use with Matlab. User's Guide. The MathWorks, Inc., 1988.
57. Machulec B, Sosnowski R., Blacha L.: Modelowanie matematyczne strefy reakcyjnej oraz estymacja warunków metalurgicznych w elektrotermicznym procesie wytopu żelazokrzemu. Sprawozdanie z projektu badawczego nr 7 T08B 03212, Pol. Śląska, Katowice 2000, nie publikowane.
58. Machulec B., Kopeć G.: Model strefy reakcyjnej w elektrotermicznym procesie wytopu żelazokrzemu. VIII International Scientific Conference - Iron and Steelmaking, 23-25.09.1998, Mala Lucivna, Słowacja, s.269-272.
59. Machulec B., Kopeć G.: Zastosowanie metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa w badaniach równowagi złożonych układów metalurgicznych. International Scientific Conference-Iron and Steelmaking., 22.9-24.9.1999, Malenowice, Czechy, s.93-96.
60. Machulec B., Sosnowski R., Kopeć K.: Równowaga układu Fe-Si-O-C w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, Nr 4, 1999, s.168-171
61. Machulec B., Sosnowski R.: Modelowanie procesu redukcji krzemionki węglem z zastosowaniem metody minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa. II Seminarium Naukowe "Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej", Pol. Śląska, Katowice 1994.
62. Machulec B., Sosnowski R.: Dobór parametrów elektrycznych redukcyjnych pieców łukowo-oporowych. VI Konferencja Badania Naukowe w Elektrotermii, Szczyrk 1994, s.98-107.
63. Machulec B., Sosnowski R.: Wpływ warunków fizykochemicznych strefy reakcyjnej na skład chemiczny pyłów w procesie elektrotermicznym wytopu żelazokrzemu FeSi75. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2001, nr 2, s.53-58.
64. Machulec B.: Wpływ temperatur strefy reakcyjnej oraz składu mieszanki na uzysk Si, Al, Ca w procesie elektrotermicznym żelazokrzemu FeSi75. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2001, nr 4, s.140-144.
65. Machulec B.: Analiza porównawcza pieców o zróżnicowanych parametrach geometrycznych oraz mocy transformatorów produkujących żelazokrzem w Hucie Łaziska. Sprawozdanie z pracy BK-237/RM1/97, Katowice 1987, nie publikowana.
66. Machulec B.: Estymacja warunków fizykochemicznych strefy reakcyjnej w procesie wytopu żelazokrzemu FeSi75. Sprawozdanie z pracy naukowo badawczej BW-521/RM1/98, Katowice 1998, nie publikowana.
67. Machulec B.: Program 9000. Program poprawy wskaźników techniczno-ekonomicznych pieców 12, 20 MVA w procesie wytopu żelazokrzemu FeSi75. Huta Łaziska, 1998, nie publikowane.
68. Machulec B., Kurek K.: Termoelektryczny model nagrzewania wsadu w piecu do wytopu żelazokrzemu. XII International Scientific Conference-Iron and Steelmaking, 18-20.09.02, Podolanki, Czechy.
69. Margenau H., Murphy G.M.: The Mathematics of Physics and Chemistry. New York 1950, tłumaczenie na j.polski, Matematyka w fizyce i chemii. PWN, Warszawa 1956.

70. Materiały reklamowe. Carbon Produkts, Elkem a/s, Fiskaa Verk, 1982.
71. MathWorks: Optimization Toolbox For Use with Matlab. User's Guide. The MathWorks, ver. 2.
72. Mikuliński A.S.: Stal, 1979, 7, s.510-513 (ros.).
73. Moraczewski A.G.: Termodynamika ciekłych metali i stopionych soli. WNT, Warszawa 1993.
74. Morgulew S.A., Maier W.J.: O szuntirowanej długiej ferrosplawnej piecy i jej metali- czeskoj przewodimosti, Elektrotechnika, 1989, Nr 2, s.46-50 (ros.).
75. Muller L., Wilk A.: Teoria podobieństwa w badaniach modeli fizycznych i matema- tycznych. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
76. Muller M.B., Olsen E.E., Tuset J.Kr.: Heat and Mass Transfer in the Ferrosilicon Process. Scandinavian Journal of Metallurgy, Nr 1, 1972, s.145-155.
77. Nikolskii L.E. i inni: Promyslennyye ustanovki elektrodugowo nagrewa i ich parametry. Energia, Moskwa 1990.
78. Otani Y., Saito M., Usui K., Chino N.: The inner structure in submerged arc furnaces. Paper 112, discussion N 117D, VIth International Congress of Electroheat, Brighton 1968.
79. Paszinkin A.S., Spiwak M.M., Małkowska A.C.: Primienienie diagram parcjalnych dawleni w mietałurgii. Mietałurgia, Moskwa 1984.
80. Pelton A.P., Bale C.W.: Modified interaction parameter-formalizm for non-dilute solu- tions. Metallurgical Transactions A, 1986, vol.17A, s.1211-1215.
81. Persson J.A.: The Significance of Electrode to Hearth Voltage in Electric Smelting Fur- nace. Electric Furnace Conf. Prosidings, 1970, 28, s.168-169.
82. Praca zbiorowa pod redakcją Biezobrazow S.B., Szczedrowicki J.S i innych: Kriemistyjje ferrosplawy. Mietałurgia, Moskwa 1988, s.72-77.
83. Praca zbiorowa: Steelmaking Data Source Book. Gordon&Breach Science Publisher TN, New York 1988.
84. Ragulina R.I., Jemlin B.I.: Elektrotermia kremnia i silumina. Mietałurgia, Moskwa 1972.
85. Rao Y.K.: Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Process. University Press, Cambridge 1985.
86. Rath G., Metalmann O.H.: Operational aspects on the FeSi and Si-metal production. Electric Furnace Proc. Conf., 10-13.12.1985, Atlanta, s.293-297.
87. Roine A.: Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Users Guide. HSC Chemistry 4.0, 1999, Internet: <http://www.outokumpu.com/hsc>.
88. Ryss M.A.: Proizwodstwo ferrosplawow. Mietałurgia, Moskwa 1975.
89. Schafer J.S., Muhlbauer A.: Energieumsetzung in Silicium reduktionsofen. Elektrowarme International, 43, 1985, B5, s.B220-B223.
90. Schei A., Tuset J.Kr., Tveit H.: Production of High Silicon Alloys. Tapir Forlag, Trond- heim 1998.
91. Schei A., Larsen K.: A stoichiometric Model of the Ferrosilicon Process. 39 Electric Furnace Conf., Huston, 8-11.12.1981, 310-318.
92. Schei A.: On the Chemistry of Ferrosilicon Production. Norwegian Journal of Chemistry, Mining and Metallurgy, t.27, 1967, nr 8-9, s.152-158.
93. Selmer-Olsen S.: The Silicon Metal Process (A Thermodynamic Study). 39 Electric Furnace Conf. Proc., Huston, 8-11.12.1981, 310-318.
94. Smith W.R., Missen R.W.: Chemical reaction equilibrium analysis. John Wiley & Sons, New York 1982.
95. Sosnowski R., Machulec B., Podbiół S.: Metody pośrednie oceny położenia elektrod i zrównoważenia węgla w przestrzeni wewnętrznej pieca elektrycznego łukowo-oporowego wytapiającego żelazokrzem. Pol. Śląska, Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, zlec. Huty Łaziska, Katowice 1987, nie publikowane.

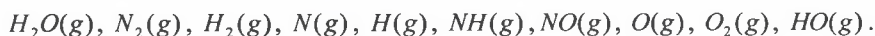
96. Strandlund H.: Development of fan interface between Thermo-Calc and Matlab, 2000, Internet, <http://www.thermocalc.com/download/>.
97. Struński B.M.: Raszczety rudnotermicznych pieczech. Mietałurgia, Moskwa 1982.
98. Struński M.B.: Rudnotermicheskie pławilnyje pieczy. Mietałurgia, Moskwa 1972.
99. Szala K.: Wyniki badań kwarcytów na mikroskopie skaningowym Hitachi S-4200. Pol. Śląska, Katowice 2002, nie publikowane.
100. Szarawara J.: Termodynamika chemiczna stosowana. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
101. Szekely J., Evans J.W., Brimacombe J.K.: The Mathematical and Physical Modeling of Primary Metals Processing Operations. John Wiley & Sons, New York 1988.
102. Suris A.L.: Plazmo-chimicheskie processy i apparaty. Chimija, Moskwa 1989.
103. Ufnalski W.: Równowagi chemiczne. Wykłady z chemii fizycznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
104. Valderhaug A., Tveit H.: Applying estimators in the operation and control of FeSi furnaces. INFACON 7, Trondheim, Norway, June 1995, s.495-504.
105. Walas S.M.: Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann, Boston, London, Oxford 1985.
106. Wang J., Biringer P.P.: The influence of asymetry on the arc stability in three phase arc furnaces. Elektrowarme International, 46, 1988, B5.
107. White W.B., Johnson S.M., Dantzing G.B.: Chemical equilibrium in complex mixtures. Journal of Chemical Physics, 1958, vol.42, s.127-131.
108. Wyczęsany A.: Równoczesne równowagi chemiczne i fazowe w złożonych procesach przerobu ropy naftowej i syntezy organicznej. Monografia 209, Pol. Krakowska, Kraków 1996.
109. Żediew I.T., Dekjanow N.M., Wołkow V.T., Kozniecowa L.T., Dawats V.N., Poliakow I.I.: Struktura wanny pieców produkujących żelazokrzem FeSi45. Izw. Wyssh. Ucz. Zaw., Czorna Mietałurgia, 1962, nr 3, s.77-87 (ros.).
110. Żerdiew I.T., Dawats V.N., Poliakow I.I.: Badania struktury przestrzeni wewnętrznej pieców żelazokrzemowych. Izw. Wyssh. Ucz. Zaw., Czorna Mietałurgia, 1963, Nr 9, s.173-181 (ros.).
111. Żerdiew I.T., Moskowcew D.P., Jaskow E.S.: Rozmiary komór gazowych w piecach żelazokrzemowych. Stal, 1965, nr 8, s.716-719 (ros.).
112. Żerdiew I.T., Poliakow I.I., Moskowcew D.P., Jaskow E.S.: Methods and results from investigations of the operation of ferrosilicon furnaces. Paper N.113, VIth International Congress of Electroheat, Brighton 1968.

## **DODATEK**



## ZASTOSOWANIE ARKUSZA KALKULACYJNEGO DO ROZWIĄZYWANIA ZAGADNIENI MINIMALIZACJI GIBBSA

Rozwiązanie zagadnienia minimalizacji Gibbsa sprowadza się do rozwiązania zagadnienia optymalizacji nieliniowej (2.16) z ograniczeniami równościowymi wynikającymi z bilansu masy. Użyteczne i wygodne w zastosowaniach narzędzia do rozwiązywania zagadnień optymalizacji nieliniowej zawarte są w opcji Solver arkusza kalkulacyjnego Excel. Do rozwiązywania zagadnienia minimalizacji Gibbsa zastosowano metodę gradientów sprzężonych [27,48], której algorytm zawarty jest w opcji Solver. W celu zademonstrowania zastosowania arkusza kalkulacyjnego do rozwiązania zagadnień minimalizacji Gibbsa wykorzystano znany z literatury przykład układu homogenicznego H-N-O, w skład którego wchodzi jedna faza gazowa złożona z 10 składników. Po raz pierwszy zagadnienie to było rozwiązane przez White'a i współpracowników [107] i od tej pory w wielu publikacjach jest wykorzystywane jako swoisty standardowy test do weryfikacji różnych algorytmów obliczania składu równowagowego mieszaniny gazowej [40]. Zakłada się, że mieszaninę o składzie początkowym (mol):  $N_2H_4(g)=0,5$ ,  $O_2(g)=0,5$  umieszczono w zamkniętym reaktorze, w którym warunki temperatury i ciśnienia są następujące:  $T = 3500K$ ,  $P = 51,663$ . Ponadto przyjmuje się, że w warunkach równowagi składniki układu są następujące ( $N^1 = 10$ ):



Korzystając z danych zawartych w pakiecie HSC4.0, dotyczących wartości standardowych potencjałów chemicznych, zagadnienie minimalizacji Gibbsa sformułowano na arkuszu kalkulacyjnym, którego początkową postać przedstawiono na rys. D.1, przyjmując (2.17) jako punkt startowy:

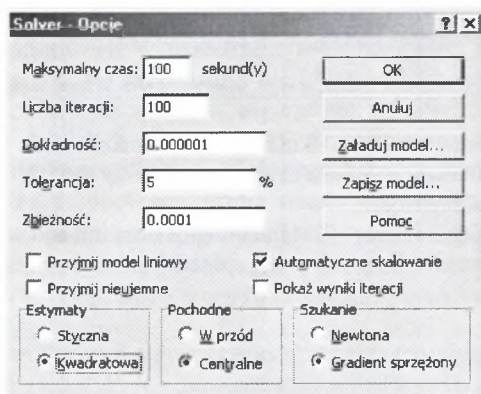
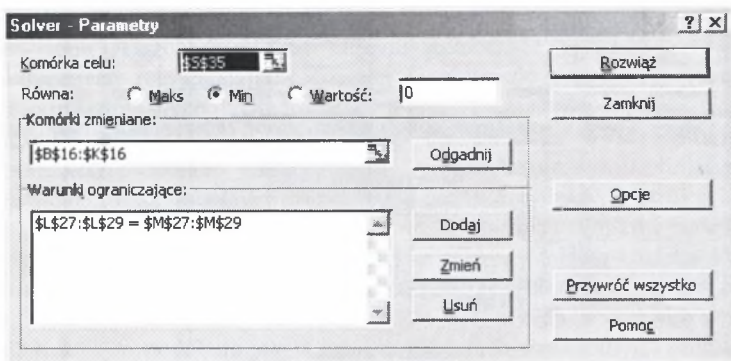
$$\begin{aligned}n_i^1 &= 0,1, \quad i = 1, \dots, N^1 \\y_i^1 &= \ln(0,1), \quad i = 1, \dots, N^1\end{aligned}$$

Pokazane w dolnej części rys. D.1 formuły zawarte w poszczególnych komórkach arkusza wynikają z algorytmu minimalizacji Gibbsa opisanego zależnościami (2.6 + 2.17). Na rys. D.2 przedstawiono ustawienia poszczególnych parametrów niezbędne do zainicjowania wchodzącego w skład opcji Solver algorytmu gradientów sprzężonych. Na rys. D.3 zaprezentowano końcową postać arkusza kalkulacyjnego po zakończeniu iteracji oraz rozwiązaniu zagadnienia minimalizacji Gibbsa. W tablicy D.1 zestawiono wyniki obliczeń dotyczące składu równowagowego układu H-N-O uzyskane za pomocą arkusza kalkulacyjnego Excel oraz porównano z wynikami analogicznych obliczeń publikowanymi w literaturze. Pomijając błędy numeryczne, pewne niewielkie różnice w wynikach obliczeń wynikają z przyjęcia jako danych wejściowych wartości standardowych potencjałów chemicznych z bazy termodynamicznej HSC4.0, które nieco różnią się od tych, jakie przyjęto w pracy White'a [107].

i	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
2	T	H <sub>2</sub> O(g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	N(g)	H(g)	NH <sub>3</sub> (g)	NO(g)	O(g)	O <sub>2</sub> (g)	HO(g)		
3		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G		
4	K	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol		
5													
6		3500	-267.745	-201.458	-148.726	-42.195	-70.764	-101.975	-197.134	-102.542	-215.134	-184.393	
7													
8	B	atm	bar										
9	P	51	51.663				1 J (cal)	4.186 <sup>8</sup>					
10	T, K	3500					R, cal/mol	1.98717 <sup>9</sup>					
11							R, J/mol K	8.31829 <sup>9</sup>					
12	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.5 <sup>2</sup>					1 atm (bar)	1.013					
13	O <sub>2</sub>	0.5 <sup>2</sup>					1 bar (atm)	0.98717					
14													
15													
16	$\gamma = \ln(n)$	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259		
17													
18	$n = \exp(\gamma)$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		Sum
19													
20													
21													
22	H	2	0	2	0	1	1	0	0	0	0	1	
23	N	0	2	0	0	1	0	1	1	0	0	0	
24	O	1	0	0	0	0	0	0	1	1	2	1	
25													
26													
27	H	0.2	0	0.2	0	0.1	0.1	0	0	0	0	0.1	AX
28	N	0	0.2	0	0	0.1	0	0.1	0	0	0	0	B
29	O	0.1	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.7
30													0.8
31													
32	$\gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
33													
34													
35	a	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1		
36													
37													
38	GRT	-3.6867	-2.73363	-1.97545	-0.44375	-0.8548	-1.30327	-2.87146	-1.31142	-2.93026	-2.48827		Sum(GRT)
													-20.399

i	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
2	T	H <sub>2</sub> O(g)	N <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	N(g)	H(g)	NH <sub>3</sub> (g)	NO(g)	O(g)	O <sub>2</sub> (g)	HO(g)		
3		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G		
4	K	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol		
5													
6		3500	-267.745	-201.458	-148.726	-42.195	-70.764	-101.975	-197.134	-102.542	-215.134	-184.393	
7													
8	B	atm	bar										
9	P	51	=B9*\$H\$12				1 J (cal)	4.186 <sup>8</sup>					
10	T, K	3500					R, cal/mol	1.98717 <sup>9</sup>					
11							R, J/mol K	8.31829 <sup>9</sup>					
12	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.5 <sup>2</sup>					1 atm (bar)	1.013					
13	O <sub>2</sub>	0.5 <sup>2</sup>					1 bar (atm)	0.98717					
14													
15													
16	$\gamma = \ln(n)$	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259	-2.30259		
17													
18	$n = \exp(\gamma)$	=EXP(B16)					=EXP(F16)						Sum
19													
20													
21													
22	H	2	0	2	0	1	1	0	0	0	0	1	
23	N	0	2	0	0	1	0	1	1	0	0	0	
24	O	1	0	0	0	0	0	0	1	1	2	1	
25													
26													
27	H	=B\$18*\$B22			=E\$18*\$E22								AX
28	N	=B\$18*\$B23			=E\$18*\$E23								B
29	O	=B\$18*\$B24			=E\$18*\$E24								=K\$18*\$K22 = SUMA(B27:K27) = 4*B12
30													=K\$18*\$K23 = SUMA(B28:K28) = 2*B12
31													=K\$18*\$K24 = SUMA(B29:K29) = 2*B13
32	$\gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
33													
34													
35	a	=B32*\$B\$9*\$B18/\$L\$18					=F32*\$F\$9*\$F18/\$L\$18						
36													
37													
38	GRT	=B18*(1000*B6/(R*T))*LN(B35)					=F18*(1000*F6/(R*T))*LN(F35)						Sum(GRT)
													=SUMA(B38:K38)

rys. D.1. Początkowa postać arkusza kalkulacyjnego oraz formuły odpowiadające poszczególnym jego komórkom dla przykładu sformułowanego przez White'a [107]  
 Fig. D.1. Initial form and formulas particular cells of spreadsheet for the example formula-  
 ted by White [107]



Rys. D.2. Parametry opcji Solver odpowiadające przedstawionej na rys. D.1 początkowej postaci arkusza kalkulacyjnego demonstrującego zastosowanie opcji Solver do rozwiązywania zagadnienia minimalizacji Gibbsa

Fig. D.2. Parameters of Solver correspond to presented on Fig. D.1 initial form of spreadsheet showed Solver application for the Gibbs minimization problem

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
2	T	H2O(g)	N2(g)	H2(g)	N(g)	H(g)	NH(g)	NO(g)	O(g)	O2(g)	HO(g)		
3		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G		
4	K	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol		
5													
6	3500	-267.745	-201.458	-148.726	-42.195	-70.784	-101.975	-197.134	-102.542	-215.134	-184.393		
7													
8		atm	bar										
9	P	51	51.663				1 J (cal)	4.186 <sup>8</sup>					
10	T, K	3500 <sup>8</sup>					R, cal/(mol K)	1.98717 <sup>8</sup>					
11							R, J/(mol K)	8.31829 <sup>8</sup>					
12	N2H4	0.5 <sup>8</sup>					1 atm (bar)	1.013					
13	O2	0.5 <sup>8</sup>					1 bar (atm)	0.98717					
14													
15													
16	$\gamma = \ln(n)$	-0.24404	-0.72002	-1.93402	-8.07507	-3.20219	-8.36438	-3.65066	-4.0947	-3.34023	-2.2725		
17												$\Sigma n_i$	
18	$n = \exp(\gamma)$	0.783454	0.486741	0.144566	0.000311	0.040673	0.000233	0.025974	0.016661	0.035429	0.103054	1.637096	
19													
20													
21													
22	H	2	0	2	0	1	1	0	0	0	1		
23	N	0	2	0	1	0	1	1	0	0	0		
24	O	1	0	0	0	0	0	1	1	2	1		
25													
26													
27	H	1.566907	0	0.289133	0	0.040673	0.000233	0	0	0	0.103054	2	2
28	N	0	0.973482	0	0.000311	0	0.000233	0.025974	0	0	0	1	1
29	O	0.783454	0	0	0	0	0	0.025974	0.016661	0.070858	0.103054	1	1
30													
31													
32													
33													
34													
35	a	24.40672	15.16331	4.503635	0.009695	1.267078	0.007259	0.809159	0.519027	1.103703	3.210419		
36													
37													
38	G/RT	-27.657	-12.7753	-2.87381	-0.00333	-0.40431	-0.00456	-0.7417	-0.25656	-1.09238	-2.61196	-48.4289	

Rys. D.3. Końcowa postać arkusza kalkulacyjnego po zakończeniu iteracji oraz rozwiązaniu zadania minimalizacji Gibbsa metodą gradientów sprzężonych za pomocą arkusza kalkulacyjnego

Fig. D.3. Final form of spreadsheet after finishing of iteration and solution Gibbs minimalization problem with using spreadsheet and conjugate gradient method

Tablica D.1

Wyniki obliczeń składu równowagowego fazy gazowej układu  $H-N-O$  o składzie początkowym:  $N_2H_4 = 0,5$ ;  $O_2 = 0,5$  w warunkach:  $P = 51,663$ ;  $T = 3500$  K

Składnik - i		Obl. własne	Dane literaturowe		
		Excel Solver	White [107]	Smith [94]	Jowša [40]
1	H2O(g)	0,7834536	0,782628	0,78314	0,783141
2	N2(g)	0,4867409	0,485247	0,48525	0,485246
3	H2(g)	0,1445663	0,14773	0,14774	0,147737
4	N(g)	0,0003112	0,001414	0,001414	0,001414
5	H(g)	0,0406731	0,040668	0,040673	0,040672
6	NH(g)	0,0002330	0,000693	0,000693	0,000693
7	NO(g)	0,0259739	0,027399	0,027400	0,027400
8	O(g)	0,0166607	0,017947	0,017949	0,017949
9	O2(g)	0,0354288	0,037314	0,037316	0,037316
10	HO(g)	0,1030542	0,096872	0,096876	0,096876
-G/RT		48,42095	-	47,76136	47,76138

# TEORETYCZNE PODSTAWY PROCESU ELEKTROTERMICZNEGO WYTOPU ŻELAZOKRZEMU ORAZ KRZEMU TECHNICZNIE CZYSTEGO

## Streszczenie

Procesy wytopu żelazokrzemu oraz krzemu technicznie czystego prowadzone są w piecach elektrycznych rezystancyjno-łukowych i należą do najbardziej energochłonnych procesów elektrotermicznych. Długoletnia teoria i praktyka eksploatacji urządzeń elektrotermicznych przywiązywała mało uwagi do wnikania w skomplikowaną naturę zależności pomiędzy procesami elektrycznymi i fizykochemicznymi. Niniejsza praca jest usystematyzowaniem oraz uogólnieniem wyników badań dotyczących teorii procesu wytopu żelazokrzemu zamieszczonych w publikacjach, a także własnych wyników badań i obserwacji przemysłowych zebranych w trakcie wieloletniej współpracy z Hutą Łaziska. Przyjmuje się, że w procesie wytopu żelazokrzemu piec elektryczny rezystancyjno-łukowy jest nie tylko odbiornikiem energii elektrycznej o dużej mocy, ale przede wszystkim jest reaktorem chemicznym, w którym podobnie jak w innych reaktorach chemicznych decydujący wpływ na warunki fizykochemiczne mają warunki temperaturowe oraz skład mieszanki reakcyjnej. Rozkład temperatur w strefach reakcyjnych ma ścisły związek z właściwościami pól elektrycznych i temperaturowych w przestrzeni roboczej pieca, a parametry elektryczne i fizykochemiczne wzajemnie się przenikają i nie mogą być rozpatrywane w oderwaniu od siebie. Bazując na niestechiometrycznym algorytmie minimalizacji entalpii swobodnej Gibbsa, przedstawiono model fizykochemiczny zlokalizowanych wokół elektrod stref reakcyjnych w postaci zamkniętego układu złożonego z dwóch stref izotermicznych. Strefa o niższej temperaturze ( $T_1$ ) odpowiada strefie wsadu tworzącego sklepienia oraz ścianki komór gazowych łuku. W strefie tej ciepło wydziela się bezpośrednio na rezystancji wsadu w wyniku przepływu prądu i zużywane jest głównie w procesie topienia się krzemionki. Strefa o wyższej temperaturze ( $T_2$ ) odpowiada wnętrzu komór gazowych, w których ciepło wydziela się za pośrednictwem łuku elektrycznego. Wysoka temperatura oraz wydzielane tam ciepło sprawiają, że topi się węgiel krzemu, a także występują warunki termodynamiczne dla przebiegu silnie endotermicznej reakcji pomiędzy  $SiO_2$  oraz  $SiC$ . Przedstawiony model różni się w sposób istotny od modelu stechiometrycznego redukcji krzemionki węglem Scheia oraz modelu Erikssona i Johansona bazującego na metodzie minimalizacji Gibbsa. W odróżnieniu od modelu stechiometrycznego w zaprezentowanym modelu nie określa się reakcji chemicznych opisujących proces, a jedynie składniki oraz fazy, jakie występują w warunkach równowagi. W odróżnieniu od modelu Erikssona i Johansona, złożonego z większej liczby stref, przedstawiony model jest prostszy i nie wymaga przyjmowania w sposób subiektywny współczynników określających przepływ masy i energii pomiędzy strefami. Model posiada ścisły związek z mechanizmem wydzielania ciepła w piecu i ułatwia zrozumienie wzajemnych zależności pomiędzy procesami fizykochemicznymi i elektrycznymi. Umożliwia symulację procesu elektrotermicznego wytopu żelazokrzemu i teoretyczną interpretację różnych jego stanów. Uzyskane wyniki obliczeń teoretycznych poddano weryfikacji, porównując z danymi przemysłowymi.

# FUNDAMENTAL THEORY OF THE FERROSILICON AND SILICON METAL ELECTROTHERMAL PROCESS

## Summary

The ferrosilicon and silicon metal melting process operated in submerged-arc furnaces are numbered among the most energy-consuming electro-thermal processes. Historical, theory and practice of electro-thermal installations operating had not penetrated too deep into complicated nature of interdependence between electrical and physicochemical processes. Presented thesis are the test of generalisation and ordering of theory ferrosilicon melting process finding in publications as well as own researches and industrial observations those had been collected during many years of co-operation with Laziska Ferroalloys Work. It has been assumed that the submerged resistance-arc furnace for the ferrosilicon melting process is not only a big electric energy receiver, but above all it is the chemical reactor in which the temperature conditions and reaction mix composition determine the physicochemical processes. The temperature distribution in reaction zone has exact connection with temperature and electric fields characteristics in a furnace working space as well as electrical and physicochemical parameters are mutually penetrate and cannot be separately considered. Based on non-stoichiometric algorithm of the Gibbs free energy minimization method it has been presented physicochemical model of reaction zones located around electrodes tips in the form of the closed system with two isothermal segments. The segment with lower temperature ( $T_1$ ) is correspond to the charge zone which form ceiling and walls of arc-gas chambers. In this zone heat is produced directly on the charge resistance as the result of current flow and it is used for the silica melting. The segment with higher temperature ( $T_2$ ) is correspond to inside gas chambers in which the heat is produced by electric arc. The high temperatures and the heat that is produced there make possible to SiC melting and create thermodynamic conditions for the strongly endothermic reaction between  $\text{SiO}_2$  and SiC. Presented model is fundamentally differing from Shei's stoichiometric model of silica reduction by carbon as well as Eriksson's and Johanson's model based on Gibbs minimization method. Distinct from stoichiometric model in presented model is not defining chemical reactions which describe the process but only components and phases which appear in equilibrium conditions. Distinct from Eriksson's and Johanson's model which consist with many number of segments, presented model is simpler and don't require assuming by subjective way coefficients which determine mass and energy flows between segments. Model has close connection with the mechanism of heat production in furnace and make easier to understand mutual relationship between electrical and physicochemical processes. The model make possible the ferrosilicon metal process simulation and theoretical interpretation its different conditions. Theoretical calculation results have been verified by comparison with industrial data.

**Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**  
**ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel. (0-32) 237-13-81**  
**<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>**

**Sprzedż i Marketing**  
tel. (0-32) 237-18-48  
[wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)

---

Nakł. 100+50

Ark. wyd. 14

Ark. druk. 8,5

Papier offset. 70x100, 80 g

Oddano do druku 12.08.2003 r.

Podpis. do druku 12.08.2003 r.

Druk ukończ. we wrześniu 2003 r.

---

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1  
zam. 243/03

## **Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach**

### **GLIWICE**

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Górnictwa i Geologii Pol. Śl. ul. Akademicka 2
- ◆ „FORMAT” – Wydział Budownictwa ul. Akademicka 5
- ◆ „FORMAT” – Wydział Architektury ul. Akademicka 7
- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki Pol. Śl. – ul. Akademicka 16

### **BIAŁYSTOK**

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Dolistowska 3

### **DĄBROWA GÓRNICZA**

- ◆ „ANEKS” – ul. Ludowa 19A/III

### **GDAŃSK**

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

### **KATOWICE**

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Metalurgii, Inżynierii Materiałowej i Transportu Pol. Śl. – ul. Krasińskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Dulęby 7

### **KRAKÓW**

- ◆ Techniczna – ul. Podwale 4
- ◆ Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30

### **ŁÓDŹ**

- ◆ „POLITECHNIKA 100” – Żeromskiego 116 PŁ.

### **POZNAŃ**

- ◆ Księgarnia „POLITECHNIK” – ul. Piotrowo 3
- ◆ DOM Książki – Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 14

### **TYCHY**

- ◆ „I Ja Tours” ul. Żółkiewskiego 45

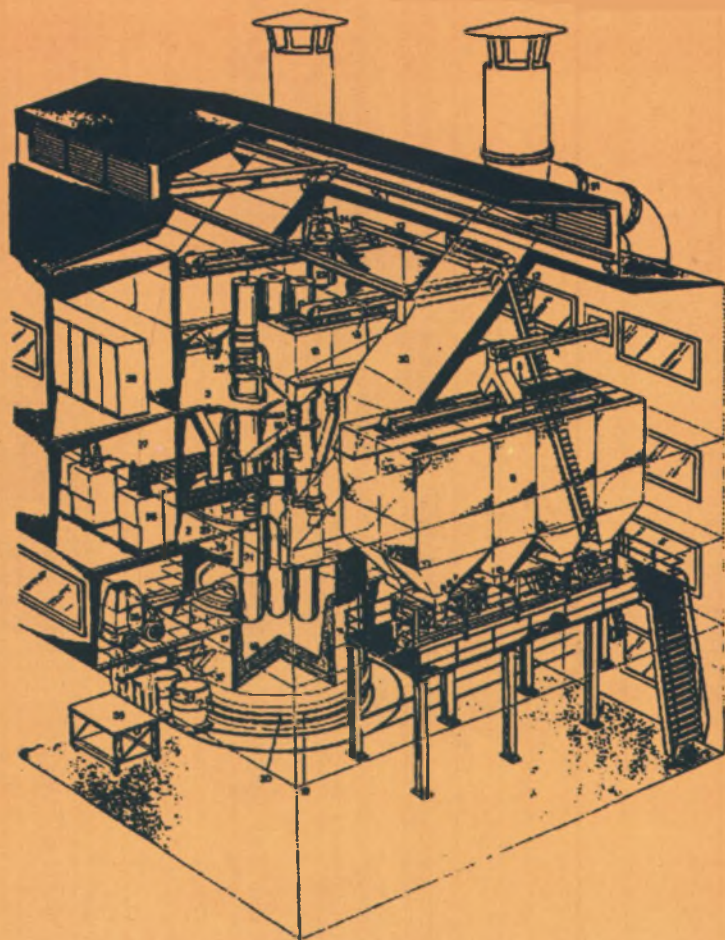
### **WARSZAWA**

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1
- ◆ Techniczna (filia Księgarni Ekonomicznej) K. Leki – ul. Kaliskiego 15
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

### **ZABRZE**

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Organizacji i Zarządzania Pol. Śl., ul. Roosevelta 26





PL ISSN 0324-802-X

**Wydawnictwo Politechniki Śląskiej**

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5, tel./fax (0-prefiks-32) 237-13-81

<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

**Sprzedaż i Marketing**

tel. (0-prefiks-32) 237-18-48, e-mail: [wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)