

УДК 66.045.1

Капустенко П.А., Илюнин О.О., Перевертайленко А.Ю., Самер Лага

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ТРАВЛЕНИЯ ЛИСТОВОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Удаление окалины с поверхности листа является важным технологическим процессом (ТП), определяющим качество выходной продукции. Техническое совершенство данного процесса определяет производительность линии проката, а также возможность обработки листа различной толщины. Это весьма актуально для производств холодного проката углеродистой стали в связи с растущим спросом рынка на данную продукцию.

Процесс травления листовой стали заключается в разрушении слоя окалины на поверхности листа в процессе происходящих химических реакций травильного раствора с окислами железа, формирующими слой окалины. Для травления листовой углеродистой стали на непрерывных травильных линиях (НТЛ) применяют растворы соляной или серной кислот. Подробно механизм взаимодействия травильного раствора с окалиной описан в [1,2].

Травление тонколистовой углеродистой стали в растворе соляной кислоты получило широкое распространение за рубежом. В России уже пущены, а в Украине монтируются травильные линии итальянской компании TESHINT S.p.A, использующие раствор соляной кислоты, которые содержат узел регенерации отработанного раствора [3]. На металлургических предприятиях Украины, производящих листовую прокат из углеродистой стали, в качестве травильного раствора в основном используется раствор серной кислоты с концентрацией до 20–24 %.

Основными технологическими параметрами процесса сернокислотного травления листовой углеродистой стали является температура травильного раствора $t_{p-ра}$ и концентрация серной кислоты $v_{H_2SO_4}$ в нем. Температура раствора в отечественных НТЛ листовой углеродистой стали составляет, как правило, 88–98 °С в зависимости от порядка расположения травильных ванн по ходу движения листовой полосы. Поддержание $t_{p-ра}$ в ваннах осуществляется путем его нагрева, причем в отечественной практике используется впрыск перегретого пара (250 °С–260 °С) непосредственно в ванну с раствором. Рулон металла конвейер разматывает и протягивает сквозь комплекс травильных ванн НТЛ. Температура в каждой ванне поддерживается барботированием-пробулькиванием высокопотенциальным острым паром, через специальные сопла, которые располагаются в травильном растворе под полосой на днище ванн. Конденсат пара, образующийся в процессе нагрева раствора, переходит в травильный раствор, что влечет за собой изменение v , увеличение расхода серной кислоты и сброса раствора (на регенерацию в купоросное отделение) и является одним из факторов неопределенности. Для поддержания концентрации раствора v в заданных пределах в каждой ванне производится периодическое измерение с частотой 1–2 раз в час химическим титрованием вручную: измеряется – общая кислотность и концентрация раствора H_2SO_4 , содержание гидратов железа структуры $FeSO_4 \cdot n(H_2O)$. На основании полученных данных принимается решение о полном сливе, освежении или разбавлении раствора водой. Корректировка v травильного раствора происходит путем добавления H_2SO_4 и H_2O в ванну № 4. Перемешивание травильного раствора в ваннах происходит за счет подачи

острого пара и движения полосы в противоток подаваемому раствору, что способствовало повышению скорости травления.

Ввиду простоты исполнения этот метод нагрева в настоящее время является наиболее распространенным в существующих отечественных НТЛ.

Непосредственно процесс травления в ваннах происходит при обеспечиваемых с невысокой точностью температурных режимах, достаточно большими потерями на испарение и вынос раствора. Комплекс, структурно-параметрическая схема которого приведена на рис. 1, состоит из 4-х ванн, наполненных растворами различной концентрации H_2SO_4 и постоянно подогреваемыми до определенных температур.

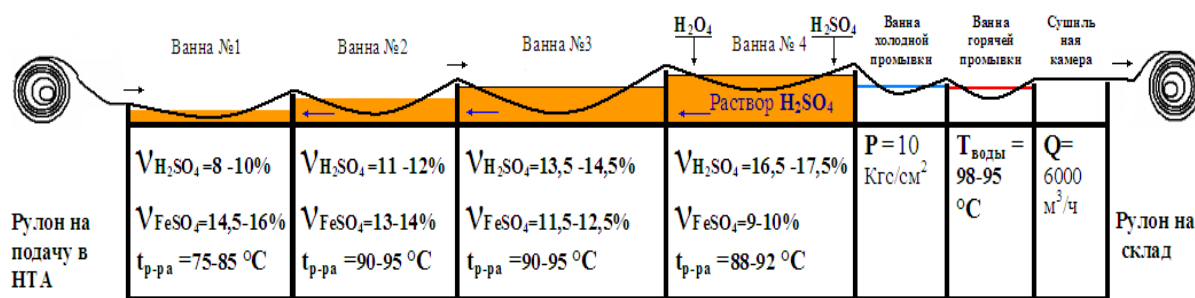


Рисунок 1 – Структурно-параметрическая схема НТА

При анализе работы травильного комплекса было отмечено сильное колебание параметров греющего пара. Неравномерность его потребления как абонентами заводской технологической котельной, так и самим комплексом, который должен обеспечить индивидуальный температурный режим ванн травильной линии, можно принять как фактор неопределенности в данном технологическом процессе [4]. Главными недостатками этого метода являются большие энергозатраты на перегрев пара, повышенные потери тепла, повышенный расход серной кислоты на поддержание концентрации постоянно разбавляемого паром раствора. Также следует отметить большие объемы отходов и повышенную нагрузку на станцию регенерации раствора. По этим причинам применяемая технология не отвечает техническому уровню по энергоэффективности и контролю за выбросами в окружающую среду, установленному директивой ЕС 96/61 [5].

В связи с вышеизложенным, руководством Мариупольского металлургического комбината им. Ильича была поставлена задача: разработать автоматизированный комплекс технических средств для НТА, который обеспечит минимизацию энергопотребления и расхода ресурсов в рамках применяемой технологии травления.

Наилучшим доступным методом в настоящее время признан метод нагрева травильного раствора в выносном теплообменном аппарате с регулированием подающегося на него тепла. Такой метод широко применяется за рубежом при травлении в серно-азотных растворах. В качестве выносных теплообменников используются аппараты из коррозионностойкого импрегнированного графита. Тип аппарата (кожухотрубчатый, блочный, пластинчатый) выбирается в результате расчетов в зависимости от объемов циркуляции раствора и греющей рабочей среды.

В работе [6] приведены результаты промышленных испытаний модуля нагрева травильного раствора на базе пластинчатого теплообменника ALFA-LAVAL, поверхность теплопередачи которого была изготовлена из импрегнированного графита

DIABON NS1. Испытания были проведены на существующей травильной линии ММК им. Ильича.

В качестве греющей среды для нагрева раствора в пластинчатом теплообменнике применили насыщенный пар 110–150 °С. Такой разбег температур обусловил необходимость регулирования параметров теплоносителя. На рис. 2 представлены нормированные графики Q_c^n – энергопотребления процесса до применения автоматизации и Q_p^n – после; T_p^c график температур травильного раствора до применения автоматизации и T_p^n – после соответственно.

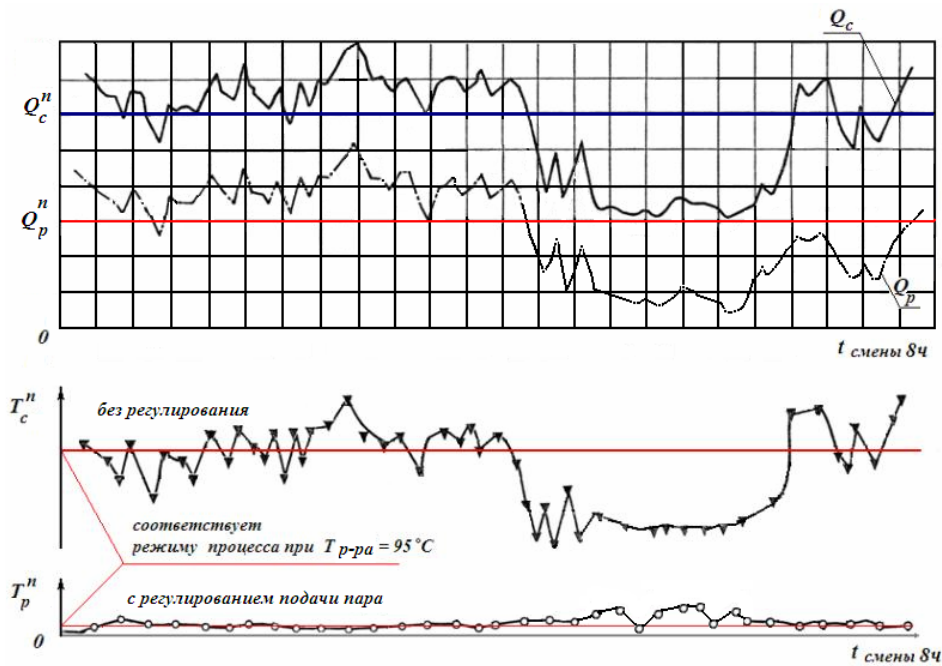


Рисунок 2 – Экспериментальные данные работы теплового ввода

В результате применения модуля нагрева травильного раствора (МН) на базе пластинчатого теплообменника ALFA-LAVAL, отказа от прямого нагрева травильного раствора, внедрения автоматизации расхода подачи насыщенного пара, стабилизировалась температура в травильных ваннах ($\Delta t_{p-ра} = \pm 1^\circ\text{C}$), существенно снизилась энергоёмкость процесса $Q_p^n \approx 0,29 \cdot Q_c^n = 75,1$ Гкал/ч.

Таким образом подтверждена возможность успешного применения пластинчатых теплообменников с пластинами из DIABON NS1 для подогрева сернокислотного травильного раствора на отечественных непрерывных травильных линиях листового проката.

Принципиальная схема модуля приведена на рис. 3.

Целью данной работы является оценка необходимого для ТП количества массы веществ в системе химических реагентов с целью оптимизировать их расход при поддержании постоянной скорости травления (реакции).

Скорость травления зависит от двух видов технологических параметров: к первым относят характеристики стали, состав и структуру окалина, зависящих от процессов предшествующих травлению. Ко вторым относятся концентрация кислоты в растворе и его температура. Если для различных марок сталей влияние состава травильных растворов достаточно изучено, то количество и состав окалина, изменяющиеся в зависимости от локализации по поверхности всей длины рулона, условий и времени его ру-

лонирования и остывания [7] является следующим фактором неопределенности технологического процесса.

Наиболее значимой переменной при травлении является температура, затем концентрация травильного раствора, а концентрация ионов железа имеет значение лишь как ограничивающий фактор времени жизни раствора до полного слива. В общем случае функцию скорости травления можно представить как

$$v = f(t_{p-ра}, M(H_2SO_4), M(H_2O), M(FeSO_4)), \quad (1)$$

где M – массы реагентов в системе.

Причем следует отметить, что влияние слабоуправляемых изменений переменной $t_{p-ра}$ в пределах $\Delta t_{p-ра} = \pm 1$ °C несущественно, изменение $M(H_2O)$ управляемо технически и ими можно пренебречь. Таким образом, мы связываем максимально возможное количество свободных переменных, и в нашем случае без потери информативной корректности системы [8] принимаем:

$$v = f(M(H_2SO_4), M(FeSO_4)). \quad (2)$$

Поверхность рулона проката перед процессом травления многослойна, ее структура и переходные физико-химические процессы во время остывания, которое происходит от внутренних слоев к поверхности, представлены на рис. 4.

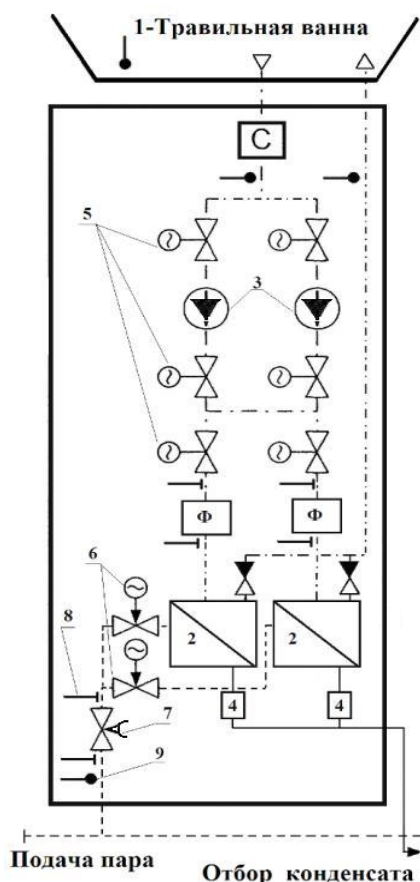


Рисунок 3 – Принципиальная схема модуля нагрева травильного раствора

- 1 – травильная ванна;
- 2 – теплообменники;
- 3 – циркуляционные насосы;
- 4 – конденсатоотводчики;
- 5 – электродвигатели;
- 6 – управляемые задвижки подачи пара;
- 7 – редуктор давления;
- 8 – датчик давления;
- 9 – датчик температуры;
- С – кондуктометр (датчик кислотности раствора);
- Ф – фильтр.

Для объективной оценки процесса травления необходимо учитывать влияние технологических факторов на основные параметры в их совокупности и взаимодействии, что можно сделать только на основе математической модели процесса травления. Приведенные в литературе линейные уравнения для кислотного травления сталей не всегда адекватно описывают систему, к тому же авторы не дают их интерпретации и не проводят поиск оптимума. Сравнительно хорошо исследовано влияние на длительность удаления окалина и скорость коррозии сталей таких факторов, как концентрация кислоты и температура травильного раствора [1,2]. Кинетика электрохимической коррозии железа и сталей в травильных растворах изучена с помощью методов

математического моделирования кинетики гетерогенных процессов [8]. Процесс может быть описан полиномиальными уравнениями 2-й степени [11].

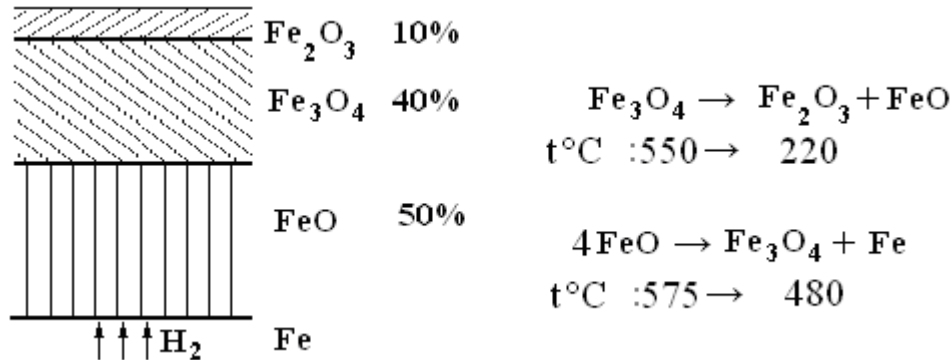
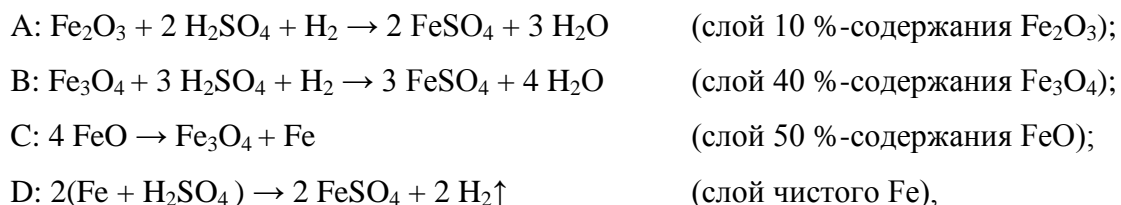


Рисунок 4 – Структура поверхности стального проката во время остывания

Установлены общие закономерности:

- активность раствора растет только до некоторого предела концентрации H_2SO_4 , более или менее общего для всех опытов, а далее начинает падать;
- повышение температуры раствора вплоть до температуры, близкой к кипению, всегда ведет к увеличению его активности.
- в процессе травления раствор насыщается гидратами железа структуры $\text{FeSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, $n = 1-7$, которые с охлаждением раствора при превышении определенных концентраций FeSO_4 в растворе выпадают в виде кристаллов вплоть до остановки процесса травления.

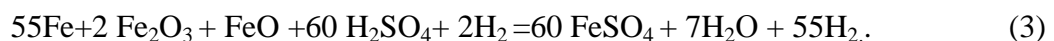
При травлении железа и его окислов в растворах серной или соляной кислот наряду с образованием солей железа одновременно выделяется водород. Реакции растворения серной кислоте трех окислов железа, содержащихся в окалине, более точно можно описать следующим образом [9]:



причем скорости реакций растут от А к С и последняя максимальна.

Согласно опытным данным, оптимальная активность раствора, т.е. время $T = 28$ с полного удаления окалины с поверхности металла, достигается при $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20-22\%$, $t_{\text{p-ра}} = 95-99^\circ\text{C}$, при этом концентрация гидратов солей FeSO_4 в растворе должна составлять в нашем случае не более 15 % согласно технологии.

По усредненным опытным данным об удельном расходе кислоты на травление (55 % на растворение Fe, 25 %-потери выноса раствора полосой, 15 %-выливается с использованным раствором, и только 5 %-на травление окалины [1]) и процентном содержании оксидов разной валентности, подходим к балансному уравнению с учетным параметром массы $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$:



Пересчет балансного уравнения при условии толщины оксидной пленки 13,6 мк полностью покрывающей условный лист, что соответствует 570 кг оксидов, показал необходимый расход 997 кг H₂SO₄ при нормативном расходе 1270 кг и образование 213,64 кг H₂O, что обоснованно дает возможность снизить верхнюю границу запаса H₂SO₄ и H₂O.

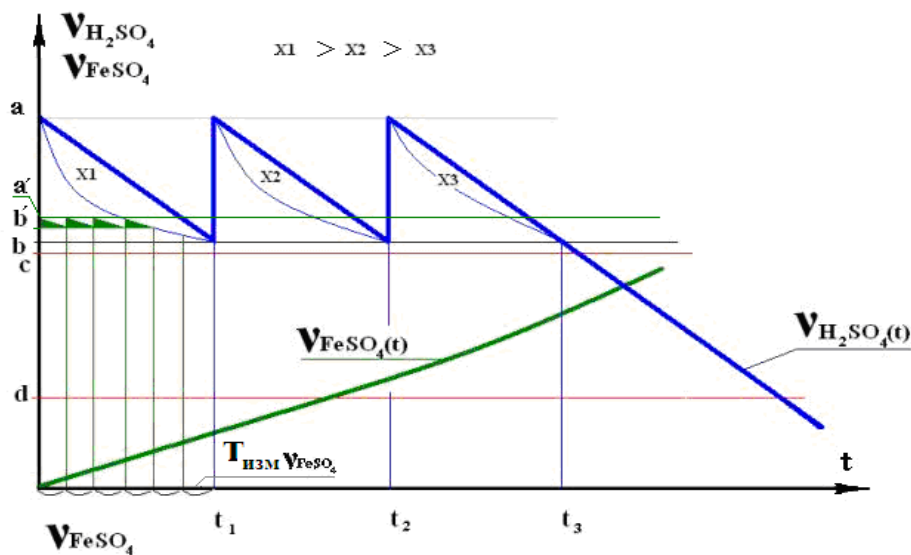
Как видно из графика работы травильного раствора (рис. 5), задача управления концентрацией раствора, потребляемого со скоростью U и пополняемого со скоростью V, является типичной MRP-II (Manufacturing Resource Planning) задачей [10]:

$$\frac{dv(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = V - U \quad (4)$$

с обязательным для реального процесса условием $V - U \geq 0$, где $v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ представляет собой функцию времени, описываемую предложенным в [7] уравнением, модифицированным к нашей задаче:

$$\ln \frac{v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{v(0)_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)t}, \quad (5)$$

где $v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрация кислоты по незавершению травления; $v(0)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – начальная концентрация кислоты; A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; E_a – энергии активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (°K); t – время.



Рабочий диапазон концентрации раствора $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [a; b]$

Границы активности раствора $V_{\text{FeSO}_4} \geq c$ раствор сливают или освежают

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq d$ и $V_{\text{FeSO}_4} \geq c$ раствор сливают

Рисунок 5 – График работы травильного раствора

Уменьшение площади сегментов X1, X2, X3 на рис. 5 подтверждает падение с течением времени E_a – энергии активации, необходимой для выхода ион-атомов из металла и перехода их в раствор, что и является процессом электролитической коррозии [1], т.е. активность раствора экспоненциально падает в связи с наличием большого количества ионов железа и невозможностью создать достаточное количество электрохимических пар с водородом [9,11].

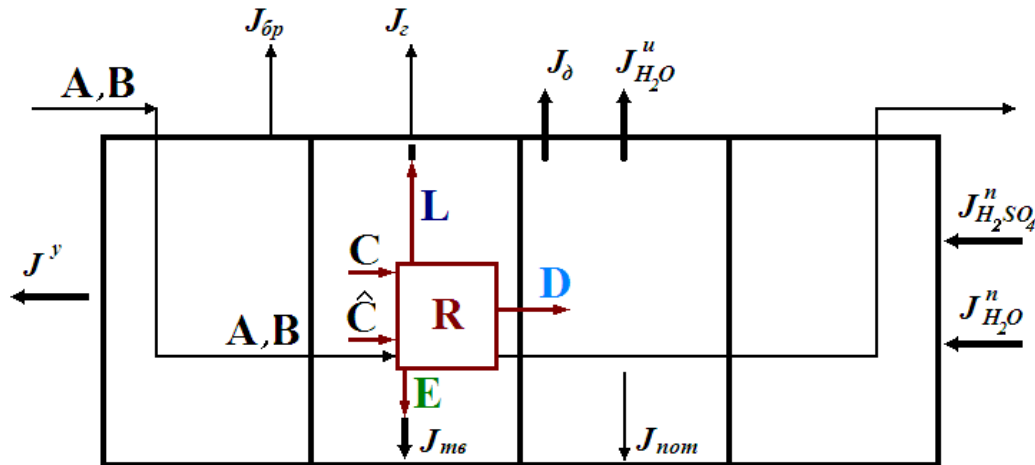


Рисунок 6 – Схема массовых потоков НТА

На рисунке приведена классическая схема массовых потоков J_m реакции [12] травления оксидов железа R:

$J_{п}$, $J_{у}$ – потоки приходящих и уходящих растворов H_2SO_4 и H_2O ;

$J_{тв}$ – поток твердого продукта $FeSO_4 \cdot H_2O$;

$J_{г}$ – поток газообразного продукта $H_2 \cdot SO_4^{-2}$;

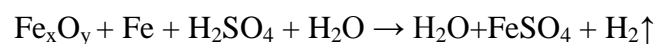
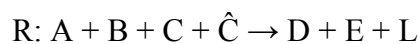
$J_{H_2O}^u$ – поток испаряющейся с поверхности бассейна ванн H_2O ;

$J_{бp}$ – поток брызг травильного раствора, уносимых воздухоотсосом;

$J_{д}$ – поток слоя раствора, уносимого с полосой в ванну горячей промывки (в случае выработки отжимных валиков может составлять до $0,25 \cdot m_{H_2SO_4}$ раствора);

$J_{пот}$ – поток потерь раствора в результате проливов, капли и др.

Из схемы видно, что реакция проходит по следующему упрощенному принципу взаимодействия потоков:



причем

$$J_{п} = J_{у} + J_{тв} + J_{г} + J_{H_2O}^u + J_{бp} + J_{д} + J_{пот}. \quad (6)$$

после исключения незначимых для моделирования потоков, общей долей которых по сравнению с $J_{п}$ можно пренебречь, (6) приходит к виду:

$$J_{п} = J_{тв} + J_{H_2O}^u + J_{д}, \quad (7)$$

где верхнюю границу $J_{\text{ТВ}}$ можно оценить по балансовому уравнению (3), а величины $J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$ и $J_{\text{д}}$ также являются факторами неопределенности ТП. Как рекомендовано в [13] количество воды испаряющейся из травильного раствора кг/ч (наличием ионов SO_4^{-2} в парах воды пренебрегаем), зависящую от скорости движения воздуха над зеркалом бассейна

$$G^{\text{H}} = \frac{J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}}{\Delta t} \quad (8)$$

можно оценить с помощью уравнения Дальтона:

$$G^{\text{H}}(\omega) = 6,46 \cdot \omega^{0,8} \frac{(p_1 - p_2) \cdot S \cdot \tau}{p}, \quad (9)$$

где ω – скорость движения воздуха над зеркалом бассейна, зависит от объема вентиляционного отсоса воздуха и скорости движения воздуха над зеркалом, в нашем случае 0,1–3 м/с; S – площадь зеркала бассейна ванны; τ – время испарения, ч; p_1 – давление насыщенного водяного пара над раствором ванны при определенных концентрации $v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $t_{\text{p-ра}}$ °С; p_2 – парциальное давление водяного пара при определенной t °С воздуха в цеху, зависит от относительной влажности в цеху; p – барометрическое давление ($\approx 1,013 \cdot 10^5$ Па).

Разброс значений G^{H} , рассчитанных при фиксированных (хотя это и далеко от реалий ТП) $t_{\text{p-ра}} = 100$ °С и $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18$ %, составляет около 4 тонн/ч:

$$G^{\text{H}}(0,1075) \approx 3938 \text{ кг/ч}, \text{ а } G^{\text{H}}(2,47) \approx 8076 \text{ кг/ч}.$$

Количество раствора, уносимого с полосой в ванну горячей промывки в единицу времени зависит от скорости движения металлической полосы в растворе и его вязкости. Вязкость раствора, в свою очередь, зависит от температуры и концентрации раствора. Т.о.

$$G^{\text{Л}} = \frac{J_{\text{д}}}{\Delta t} \quad (10)$$

можно оценить с помощью уравнений [13]:

$$G^{\text{Л}}(t_{\text{p-ра}} \text{ °С}, v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = \delta \cdot S \cdot \rho; \quad (11)$$

$$\delta(\omega) = 0,93 \frac{(\mu \cdot \omega)^{2/3}}{\sigma^{1/6} \cdot (\rho g)^{1/2}}, \quad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости раствора ≈ 62 дин/см; S – площадь поверхности травильного бассейна; ρ – плотность травильного раствора 1,040 г/см³; $\mu = f(t_{\text{p-ра}} \text{ °С}, v(t)_{\text{H}_2\text{SO}_4})$ – динамическая вязкость травильного раствора в паузах; ω – скорость движения полосы в растворе 67–200 м/сек, величина непостоянная в связи с остановами НТА на дотрав полосы; g – постоянная ускорения Ньютона 9,8 см/сек².

В нашем случае унос раствора с движущейся полосой металла $G^{\text{Л}}$ колеблется в пределах 753,3–3934 кг/ч. Таким образом дополнительно необходимый уровень запаса

воды, с учетом образующейся в процессе уравнивания реакции (3), составит 11786,36 кг/ч. Это соответствует установленной технологией концентрации кислоты в 4-й ванне $v_{H_2SO_4} = 8-9\%$ на 997 кг H_2SO_4 .

Уравнение (5) всегда имеет одно единственное решение, причем повышение точности решения требует уменьшения шага Δt , или периода измерения концентрации кислоты и ведет к локальной асимптотической устойчивости динамической системы химических реагентов. Как показано на рис. 5, данная методика приводит к предложению о минимизации запаса v до уровня a' , что и рекомендовано в [10] для данного класса задач.

Однако, сложная взаимосвязанность переменных в функциях, описывающих поведение реагентов в системе НТА, затрудняет нахождение оптимального решения в момент применения управляющих воздействий вычислительными методами, поэтому авторы считают целесообразным в дальнейшем разработку регулятора, использующего нечеткую логику для поддержания параметров системы в оптимальной области по критерию минимизации расхода реагентов. Результатом проведенных исследований и разработок стало внедрение средств автоматизации подсистемы регулирования $t, ^\circ C$, травильного раствора НТА в условиях неопределенности на ММК им. Ильича (см. рис. 3).

В связи с этим перспективой разработок в данном направлении является создание АСУ ТП реального времени с учетом влияний внешней среды (факторов неопределенности). Для этого необходимо выполнение следующих этапов:

- разработка подсистемы контроля текущего состояния ТП в условиях изменяющейся во времени внешней среды;
- моделирование системы реагентов в заданных пределах параметров с целью определения оптимальных по различным критериям областей устойчивости системы в целом;
- разработка подсистемы контроля качества выходной продукции, реализуемой с помощью алгоритмов нечеткой логики и технических средств цифровой оптической идентификации;
- разработка цифрового регулятора скорости вращения рулоносматывателя в зависимости от вектора общего состояния АСУ ТП в целом.

Литература

1. Ледков В.Г. Непрерывные травильные линии.– М:Металлургиздат.– 1961.– 158 с.
2. Hasler F., Stone N. The Whys and Hows of Hydrochloric Acid Pickling: chemical and operating data for effluent free pickling. Esco Engineering, Kingsville, Ontario: October 1997, 63 pp.
3. Martines S., Marelli S. Modernisation of Pickling lines at the Magnitogorsk Irons & Steel Works. “Millenium Steel”.– 2006.– p. 233–236.
4. Иванов С.С., Лукашкин Н.Д., Хламкова С.С. Линия травления окисленных металлических материалов.– М: Сборник трудов Международной конференции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхностей».– 2001.– 123 с.
5. European Comission. Reference Document on Best Available Techniques for the Ferrous Metals Processing Industry. Decembe.– 2001.– 538 pp.
6. Kapustenko P.A., Perevertaylenko A.Yu., Khavin G.L., Arsenyeva O.P. Graphite Plate Heat Exchangers as Energy Saving Tool for Corrosive Media Duties. “Chemical Engineering Transactions”.– 2007.– v. 12, p. 219–224.

7. Gines M.J.L., Benitez G.I., Perez T., Merli E., Firpo M.A., Egli W. Study of the Picklability of 1,8 mm Hot-Rolled Steel Strip in Hydrochloric Acid. Latin American Applied Research. CINI-FUDETEC. June.– 2002.– p. 281–288.

8. Малышева Т.В., Руденко Н.П., Чудновский Е.М. Использование математических моделей для анализа процесса кислотного травления сталей. Днепропетровск.– 1982.– 13 с. Рукопись представлена ред. журнала "Технология и организация производства". Деп. в Укр.НИИНТИ 8.08.1982, 3254–982.

9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии, кн.2. – М.: Высшая школа. – 2001.– 503 с.

10. Питеркин С.В., Оладов Н.А., Исаев С.Н. Практика применения EPR-систем.– Альпина Паблшер. – 2003. – 368 с.

11. Малышева Т.В., Руденко И.П. Коррозионно-электрохимическое поведение железа и сталей в серной кислоте, содержащей ферроионы. В кн.: Тезисы докладов III республиканской научно-технической конференции "Химическая и электрохимическая обработка проката".– Днепропетровск.– 1983.– С. 53.

12. Герасимов Я.И. Физическая химия.– т.2. М.: Химия.– 1986. – 575 с.

13. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Влияние течения поверхностного слоя травильных растворов на очищение поверхности металлов и сплавов. Физика и химия обработки материалов.– 1981.– № 1.– С. 79–89.

УДК 66.045.1

Капустенко П.О., Ілюнін О.О., Перевертайленко О.Ю., Самер Лага

ДО ПИТАННЯ АВТОМАТИЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ БЕЗПЕРЕРВНОГО ТРАВЛІННЯ ЛИСТОВОЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ЗА УМОВ НЕВИЗНАЧЕННОСТІ

У статті запропонована структура комплексу технічних засобів автоматизації параметрів процесу безперервного травління. Запропоновано спосіб підігріву травільного розчину сірчаної кислоти у виносних графітових теплообмінниках насиченою парою, дозволяє регулювати температуру розчину та концентрацію сірчаної кислоти в ньому. Відмічено що, в певному сенсі, регулювання концентрації розчину є типовою задачею поповнення запасу. Наведено модифіковане рівняння зміни концентрації сірчаної кислоти в розчині.

Kapustenko P.O., Ilunin O.O., Perevertaylenko O.Yu., Samer Laga

ON THE PROBLEM OF AUTOMATION FOR CONTINUOUS PROCESS OF CARBON STEEL STRIP PICKLING FOR UNCERTAIN CONDITIONS

In the article appropriate structure of automated technical complex development is proposed. The proposed pickling liquor heating in graphite-heat exchangers with saturated steam lets to control the temperature of pickling vat and appropriate sulfuric acid concentration. It is underlined that on appropriate level the task of acid concentration control is the just-in-time Manufacturing Resource Planning Task. The modified equation of acid concentration change in pickling vat is presented.