

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

*У статті запропонована структура комплексу технічних засобів автоматизації параметрів процесу безперервного травління. Існуюча технологія безперервного травління листової вуглецевої сталі, що застосовується на вітчизняних підприємствах, не дозволяє провести автоматизацію процесу через значні коливання режимних параметрів перегрітої пари, що вприскується в травільний розчин. Запропонований спосіб підігріву травільного розчину сірчаної кислоти у виносних графітових теплообмінниках насиченою парою, дозволяє регулювати температуру розчину та концентрацію сірчаної кислоти в ньому. Визначена залежність швидкості сірчано-кислого травлення від основних технологічних параметрів. Відмічено що, в певному сенсі, регулювання концентрації розчину є типовою задачею поповнення запасу. Наведено модифіковане рівняння зміни концентрації сірчаної кислоти в розчині.*

Черная металлургия является основной бюджетообразующей отраслью Украины. Среди выпускаемой номенклатуры важное место занимает листопрокатная продукция, в том числе и холодный прокат. 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 также 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 листовой 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°C 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°C - 260°C) 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  $\nu$  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.

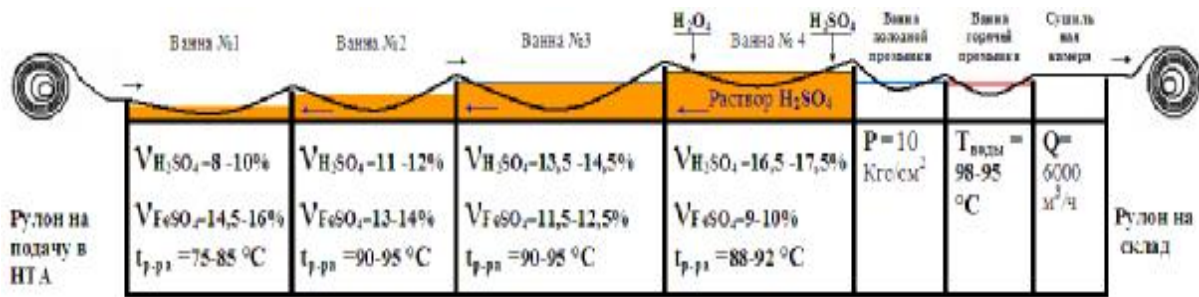


Рис.1. Структурно – параметрическая схема НТА

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.

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].

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 солянокислотных 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°C. 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;

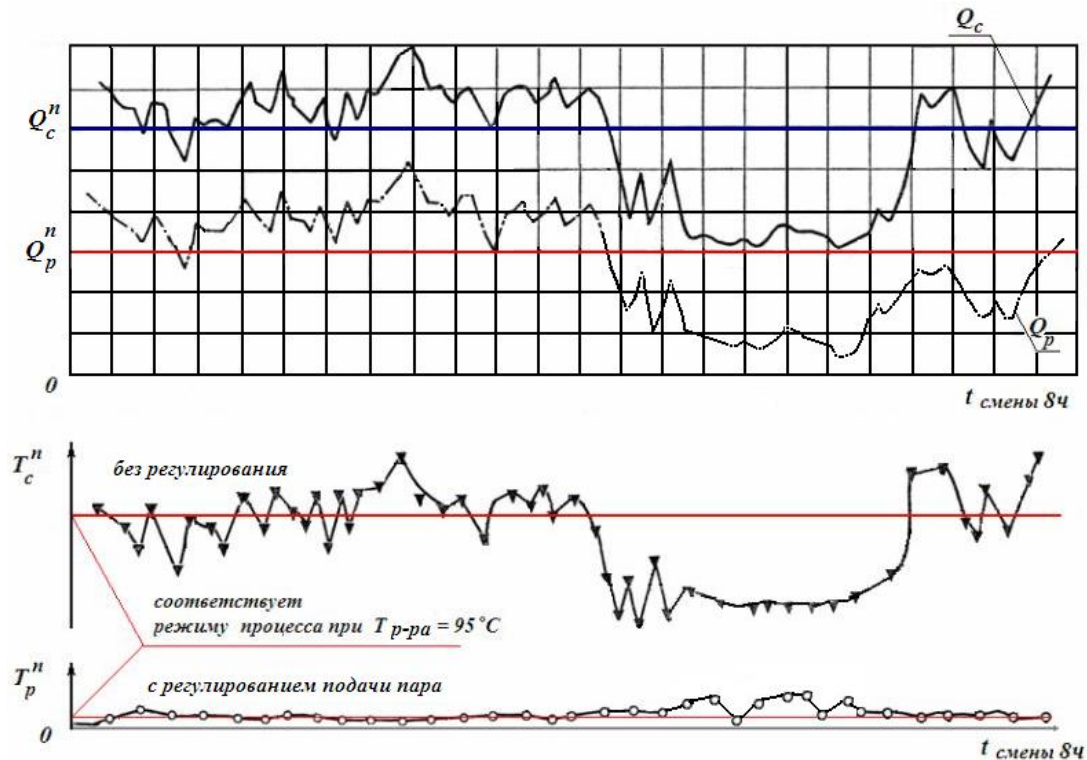


Рис. 2. Экспериментальные данные работы теплового ввода

$T_p^c$  - графік температур травильного розчину до застосування автоматизації і  $T_p^n$  - після відповідно.

В результаті застосування модуля нагріву травильного розчину (МН) на базі пластинчатого теплообмінника ALFA-LAVAL, відмови від прямого нагріву травильного розчину, впровадження автоматизації витрати подачі насиченого пару, стабілізувалась температура ( $\Delta t_{p-ра} = \pm 1^\circ C$ ) в травильних ваннах, суттєво знизилась енергоємність процесу  $Q_p^n \approx 0,29 \cdot Q_c^n = 75,1 \text{ Гкал/ч}$ .

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 оптимизация количества массы веществ в системе химических реагентов при ограничении их общего количества в системе с целью минимизировать 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 рулонирования и остывания [7] является следующим фактором неопределенности технологического процесса.



Рис.3. Принципиальная схема модуля нагрева травильного раствора

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  $\Delta t_{p-ра} = \pm 1^\circ C$  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

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

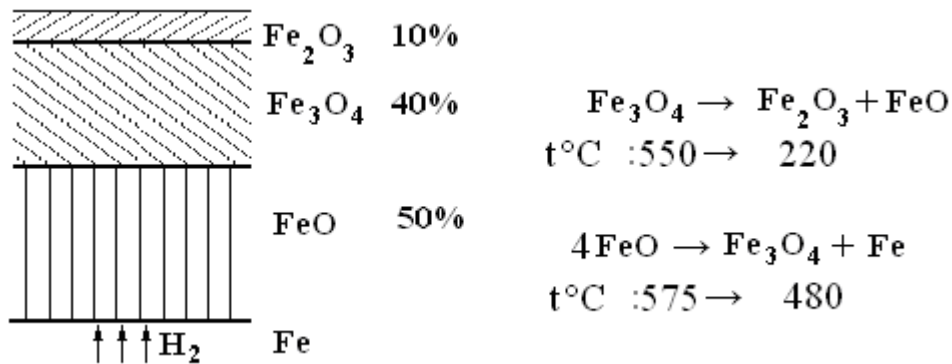


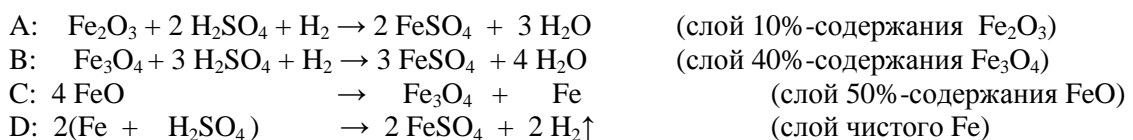
Рис.4. Структура поверхні сталюго прокату во время оствывания

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 окалины 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].

Установлены общие закономерности:

- активность раствора растет только до некоторого предела концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{FeSO}_4$  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  $T=28$ сек 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  $\text{FeSO}_4$  в растворе должна составлять в нашем случае не более 15% согласно технологии.

С учетом опытных данных по удельному расходу кислоты на травление (55% на растворение  $\text{Fe}$ , 25%- потери выноса раствора полосой, 15%- выливается с использованным раствором, и только 5% - на травление окалины [1]) и процентного содержания 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 13,6мк полностью покрывающей условный лист, что соответствует 570кг оксидов, показал необходимый расход 997кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нормативном расходе 1270кг, что позволяет обоснованно снизить верхнюю границу расхода  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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]:

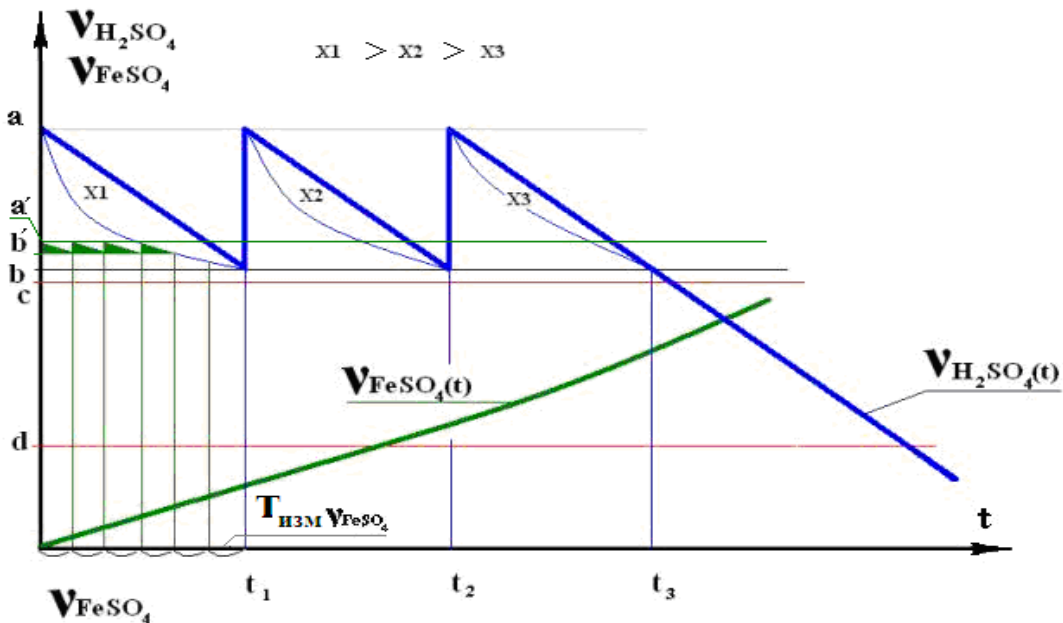
$$\frac{dn(t)_{H_2SO_4}}{dt} = V - U, \quad (4)$$

с обязательным для реального процесса условием  $V - U \geq 0$ , где  $v(t)_{H_2SO_4}$  представляет собой функцию времени, описываемую предложенным в [7] уравнением, модифицированным к нашей задаче:

$$\ln \frac{n(t)_{H_2SO_4}}{n(0)_{H_2SO_4}} = A \cdot e^{-(E_a/R \cdot T) \cdot t}, \quad (5)$$

где  $v(t)_{H_2SO_4}$  -концентрация кислоты по незавершению травления;  
 $v(0)_{H_2SO_4}$  -начальная концентрация кислоты;  
 $A$ -предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса;  
 $E_a$  -энергии активации;  
 $R$ -универсальная газовая постоянная;  
 $T$ - температура (°K);  
 $t$ - время.

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



Рабочий диапазон концентрации раствора  $V_{H_2SO_4} = [a; b]$

Границы активности раствора  $V_{FeSO_4} \geq c$  раствор сливают или освежают

$V_{H_2SO_4} \leq d$  и  $V_{FeSO_4} \geq c$  раствор сливают

Рис.5. График работы травильного раствора

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].

Уравнение (5) всегда имеет одно единственное решение, причем повышение точности решения требует уменьшения шага  $\Delta t$ , 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.

Данное решение было предложено к реализации в виде автоматизированного комплекса технических средств (АКТС) НТА на ММК им. Ильича (рис.6)

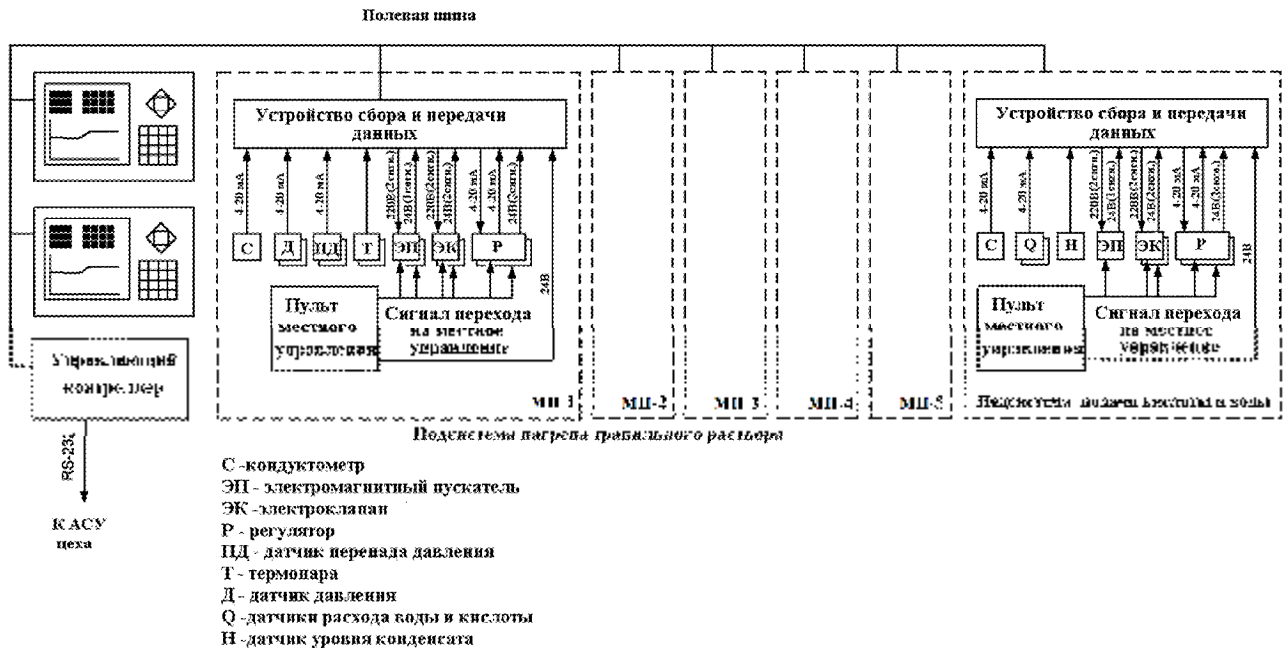


Рис.6. Автоматизированный комплекс технических средств НТА

Блоки МН-1, МН-2, МН-3, МН-4 аналогичны по составу и функциям и представляют собой модули нагрева травильного раствора (см. рис.3), МН-5 (горячая промывка) выполнен на базе теплообменника для работы в неагрессивной среде по системе «пар-вода» с пластинами из стали AISI 316.

АКТС НТА обеспечивает ведение технологического процесса по заданной технологии и выполняет следующие основные функции:

- сбор данных от датчиков и их обработку;
- управление режимом работы;
- постоянный контроль и регистрацию показателя общей кислотности конденсата (и воды в ванне горячей промывки);
- регулирование подачи греющего пара;
- постоянный контроль, регистрацию и поддержание заданных температур травильного раствора в ваннах (и воды в ванне горячей промывки);
- постоянный контроль и регистрацию показателя общей кислотности травильного раствора в ваннах и регулирование подачи воды и кислоты;
- обмен информацией с системами управления более высокого уровня.

Данная АКТС относится к классу автоматизированных систем управления (АСУ) нижнего уровня управления с непрерывным характером протекания технологического процесса и обеспечивает автоматический режим прямого цифрового управления процессами нагрева и регулирования концентрации травильного раствора.

Результатом проведенных исследований и разработок стало внедрение средств автоматизации подсистемы регулирования  $t^{\circ}\text{C}$  травильного раствора в условиях неопределенности. В связи с этим перспективой разработок в данном направлении является

создание АСУ ТП реального времени с учетом воздействий 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 АКТС НТА 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 АКТС НТА в целом.

1. Ледков В.Г. Непрерывные травильные линии, М:Металлургиздат,1961,158с.
2. F.Hasler, N.Stone. The Whys and Hows of Hydrochloric Acid Pickling: chemical and operating data for effluent free pickling. Esco Engineering, Kingsville, Ontario: October 1997, 63pp.
3. S.Martines, S.Marelli. 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. December, 2001, 538pp.
6. P.A.Kapustenko, A.Yu.Perevertaylenko, G.L.Khavin, O.P.Arsenyeva. Graphite Plate Heat Exchangers as Energy Saving Tool for Corrosive Media Duties. "Chemical Engineering Transactions", 2007, v.12, p.219-224
7. M.J.L.Gines, G.I.Benitez, T.Perez, E.Merli, M.A.Firpo, W.Egli. Study of the Picklability of 1,8 mm Hot-Rolled Steel Streep 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 – 13с. 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 – 2001–503с.
10. Питеркин С.В., Оладов Н.А., Исаев С.Н. Практика применения EPR- систем. – Альпина Паблишер – 2003 – 368с.
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