

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терещенко В.Т. Механизм раскисления стали монолитным углеродом / В.Т. Терещенко, В.С. Сапиро, Н.П. Семенов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1975, № 1. – С.31–34.
2. Сапиро В.С. Причины отрицательных отклонений фактических концентраций кислорода от равновесных при окислении углерода в сталеплавильной ванне / В.С. Сапиро, Н.П. Семенов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1989, № 3. – С.43–46.
3. Наконечный А.Я. Оценка десульфурации железа марганцем / А.Я. Наконечный, В.Н. Урцев, Р.В. Синяков [и др.] // Сталь. – 2010, № 5. – С.69–73.
4. Наконечный А.Я. Марганец как десульфуратор металла / А.Я. Наконечный, Р.В. Синяков // Труды конференции "Инновационные технологии внепечной металлургии чугуна и стали". – Донецьк, ДонНТУ, 2011. – С.137-142.
5. Харченко А.В. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов / А.В. Харченко, А.Г. Пономаренко // Наукові праці ДонНТУ Вип.66. Серія "Металургія". – Донецьк, ДонНТУ, 2003. – С.17-24.
6. Харченко А.В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса //Металл и литье Украины. – 2005, № 6. – С.13-17.
7. Пономаренко А.Г. Термодинамика и кинетика в современных системах управления металлургической плавкой / А.Г. Пономаренко, Р.В. Синяков, С.В. Довгонюк, Е.Л. Корзун // Вестник ЮУрГУ. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. – № 2 – С.32–35.
8. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин – М.: Металлургия, 1987. – 272с.
9. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222с.

Надійшла до редакції 26.10.2011

Рецензент д.т.н., проф. О.А. Троянський

© Синяков Р.В., Корзун Е.Л.

УДК 669.15-198

А.С. Петрищев, С.М. Григорьев, И.В. Прус

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ Cr-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМОСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИГАТУРЫ

Проведены соответствующие расчёты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления с участием в качестве восстановителя карбидов хрома, который свидетельствует о большой вероятности параллельного развития карбидообразования. Это подтверждает ничтожно низкую вероятность получения безуглеродистого продукта в этой системе. Полученные результаты являются одним критерием теоретической основы для разработки методов утилизации хрома из металлооксидного сырья при выплавке хромосодержащих марок стали, где нет жёстких ограничений по углероду.

Ключевые слова: углеродное восстановление, хром, кислород, углерод, карбидообразование, утилизация хрома, оксидсодержащее сырьё.

Введение

Практика получения и использования губчатых легирующих материалов подтверждает перспективность этого направления в металлургии [1].

В процессе комбинированного восстановления оксидов металлов принимают участие твёрдые и газообразные восстановители. Как правило, в качестве твёрдого восстановителя используют углерод, а газообразного – водород или конвертированный природный газ [2]. Организация такого промышленного производства нуждается в высоком уровне специализации и установлении сложного и дорогостоящего оборудования, для чего в данный период практически отсутствуют источники финансирования.

Восстановление металлов, которое осуществляется благодаря углероду, принадлежит к группе важных металлургических процессов и перспективы использования его возможностей далеко не исчерпаны [3].

Дефицит финансовых средств для технического развития и организации производства на большинстве металлургических предприятий осложняет внедрение технологий, способствующих сокращению техногенных отходов и выбросов вредных веществ [1,4].

Цель работы

Целью настоящей работы являлась разработка основных технологических параметров восстановления металлооксидных техногенных хромосодержащих отходов, а конкретные задачи этого этапа исследований заключались в развитии представлений о термодинамическом равновесии восстановительных процессов в гетерогенной системе Cr-O-C.

Основная часть

Формальный термодинамический анализ свидетельствует о предпочтительности реакций образования всех видов карбидов хрома в сравнении с реакцией металлизации хрома из оксида [5,6], что также наблюдается с реакциями углеродотермического восстановления оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в системе Me-O-C [7,8].

Для сравнительной оценки стойкости оксидов хрома и углерода в интервале температур 300-2000К были использованы данные термодинамических величин (ΔH , S , C_p), которые взяты из справочников [9-13]. Для повышения точности расчетов использован метод Симпсона с учетом влияния изменения теплоемкости C_p материала с повышением температуры и влияния полиморфных преобразований исследуемых веществ на указанные выше термодинамические величины [14].

Карбиды хрома в системе Cr-O-C являются продуктами реакций карбидизации оксидов хрома углеродом и монооксидом углерода. Хотя поверхность контакта карбидов хрома с оксидами меньше, чем поверхность

контакта газообразного монооксида углерода, тем не менее, целесообразным является рассмотреть возможность участия карбидов в реакциях восстановления в исследуемой системе (рис. 1).

Положение соответствующих кривых свидетельствует о эндотермичности реакций. Наиболее склонен к восстановлению карбидами триоксид хрома CrO_3 (рис.1,а). Восстановление до хрома металлического с образованием CO_2 в качестве продукта реакции приобретает высокую вероятность уже при сравнительно небольшом повышении температуры (кривые 4-6). В температурном интервале $500\div 700\text{K}$ данные реакции имеют свободную энергию Гиббса около -200 кДж. При повышении температуры до $700\div 900\text{K}$ повышается вероятность протекания реакций восстановления CrO_3 карбидами с образованием хрома металлического и монооксида углерода CO (кривые 1-3), который в свою очередь также является сильным восстановителем и неминуемо будет принимать участие в дальнейшем протекании процесса. Из вышесказанного следует, что парциальное давление CO в системе повышается с ростом температуры.

В температурном интервале существования оксида хрома CrO_2 кривые его восстановления карбидами лежат в положительной части графика (рис.1,б) в интервале $200\div 1000$ кДж.

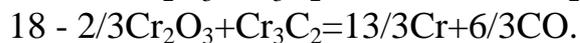
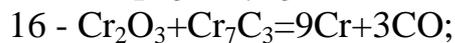
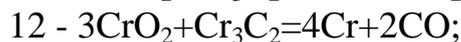
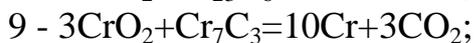
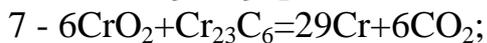
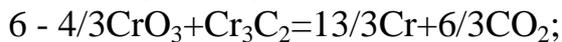
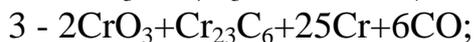
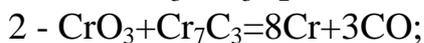
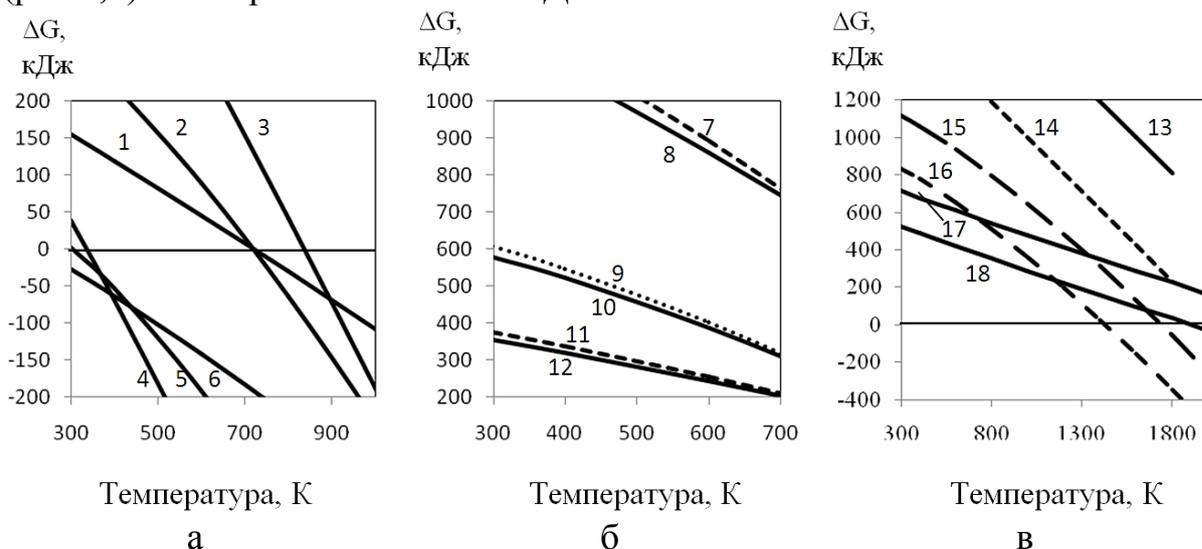


Рисунок 1 – Графики зависимостей свободной энергии Гиббса от температуры реакций восстановления оксидов хрома его карбидами.

Это свидетельствует о возможности первоочередного протекания процессов распада диоксида хрома на низшие оксиды, чем процессов его восстановления до хрома металлического при повышении температуры.

При рассмотрении процессов восстановления Cr_2O_3 карбидами хрома до хрома металлического выявлено, что процессы восстановления приобретают более высокую вероятность при температурах выше, чем 1500K (рис 1,в, кривые 15-18), что находится практически в том же температурном интервале, как и в случае с использованием в качестве восстановителя углерода. Эта закономерность подтверждает конкурентоспособность карбидов хрома как восстановителя в системе Cr-O-C.

Наличие в системе двух газообразных компонентов реакции позволяет построить диаграмму равновесия и с некоторой достоверностью предусмотреть области существования фаз в зависимости от двух взаимосвязанных факторов: температуры и концентрации CO. Соотношение CO и CO_2 в зависимости от температуры дает дополнительные данные о прохождении равновесных кривых реакций в рассматриваемой системе.

Результаты настоящих исследований термодинамики в системе Cr-O-C положены в основу начальных стадий разработки технологии производства хромосодержащей лигатуры на основе рудных концентратов и техногенных отходов. Результаты выплавки стали с применением лигатуры по усвоению хрома, содержанию углерода, серы и фосфора, показали, что она может применяться наряду со стандартным ферросплавом, подтверждена эффективность и перспективность использования этого легирующего материала взамен стандартных марок высоко- и среднеуглеродистого феррохрома.

Сквозное использование хрома из руды через передел выплавки стандартного феррохрома значительно ниже. Степень извлечения хрома в ферросплавном производстве углеродистых марок сплава составляет 0,85. При производстве хромосодержащей лигатуры с частичной или полной металлизацией ведущего элемента потери хрома могут иметь место в основном при механической обработке шихтовых компонентов, а степень перехода ведущего элемента в брикет составила не менее 0,95.

За счет повышения восстановительного потенциала шихты на плавку стали путем введения хромосодержащей легатуры с избыточным содержанием углерода на 30÷40 % снижен расход ферромарганца.

Выводы

Проведены соответствующие расчёты равновесия в системе Cr-O-C и выполнен анализ термодинамических закономерностей углеродотермического восстановления, который свидетельствует о высокой вероятности протекания реакций восстановления оксидов хрома его карбидами до хрома металлического наряду с участием в качестве восстановителей углерода и монооксида углерода. Выведенные зависимости свидетельствуют, что

вероятность получения безуглеродистого продукта в данной системе ничтожно мала. Полученные результаты являются первым этапом теоретических исследований при разработке методов утилизации хромосодержащего металлооксидного сырья при изготовлении марок стали, где нет жёстких ограничений по углероду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Острик П.Н. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / П.Н. Острик, М.М. Гасик, В.Д. Пирог – Киев: Техника, 1992. - 128с.
2. Острик П.Н. Комбинированное восстановление железной окалины в вертикальных муфельных печах непрерывного действия / П.Н. Острик, С.А. Артеменко, А.Н. Попов, Н.Ф. [и др.] // Порошковая металлургия. -1966, №12. – С.1-8.
3. Елютин В.П. Исследование взаимодействия окислов тугоплавких металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков [и др.] // Физическая химия окислов. - М.: Наука. 1971. – С.66-76.
4. Григорьев С.М. Совершенствование методики экономической оценки технических решений по получению материалов из вторичного сырья / С.М. Григорьев, А.Н. Пивень, Е. Н. Архипенкова // Цветные металлы. – 1992, №4. – С.7-9.
5. Попов А.А. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Cr-O-C / А.А. Попов, П.Н. Острик, М.М. Гасик // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1986, №10. – С.2-4.
6. Попов А.А. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Fe-Cr-O-C / А.А. Попов, П.Н. Острик, М.М. Гасик // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1987, №4. – С.2-4.
7. Григорьев С.М. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама / С.М. Григорьев, Д.С. Григорьев, М.С. Карпунина // Черные металлы. – 2006, №2. – С. 49-54.
8. Петрищев А.С.. Деякі термодинамічні особливості вуглецевотермічного відновлення ванадійвмісної металооксидної сировини / А.С. Петрищев, С.М. Григор'єв // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2009, №2. – С.115-120.
9. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Л. Жидкова [и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
10. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения.– М.: Металлургия, 1976. – 176с.
11. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 328с.
12. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических систем / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий [и др.]. – М.: Государственное научно-техническое издание литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 356с.
13. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 138с.
14. Карпунина М.С. Термодинамический анализ и математическое моделирование применительно к технологии получения губчатого вольфрама / М.С. Карпунина, А.С. Москаленко, С.М. Григорьев [и др.] // Сталь. – 1999, №11. – С.33-36.

Надійшла до редакції 11.05.2011

Рецензент д.т.н., проф. М.П. Ревун

© Петрищев А.С., Григорьев С.М., Прус И.В.