

Л.С. Молчанов, М.В. Пушкаренко, В.Г. Кисляков

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОПЕРАЦІЇ ПАРАЛЕЛЬНОГО ВИДАЛЕННЯ СІРКИ ТА КРЕМНІЮ З ЧАВУНУ

Анотація. В сучасних умовах існування підприємств металургійної галузі дуже гостро постає проблема дефіциту якісних шихтових матеріалів, що спричиняє необхідність розвитку інноваційних процесів позапічної обробки металургійних розплавів, а саме комплексне видалення сірки та кремнію одночасно. Метою даного дослідження є визначення раціональної технічної схеми здійснення процесу паралельної десульфурації та десіліконізації чавуну в промислових умовах. Виходячи з різної фізико-хімічної природи процесів десульфурації та десіліконізації за умови їх одночасного протікання в межах однієї металургійної системи (один чавунозаливний ківш) їх необхідно максимально розмежувати у просторі. З метою встановлення пріоритетності протікання певних хімічних перетворень було використано методи термодинамічного аналізу. У якості показника, що визначає черговість протікання певних хімічних перетворень було обрано константу рівноваги. Шляхом термодинамічного аналізу встановлено, що окислення кремнію можливо при вдуванні газоподібного кисню. При цьому у якості відновників при десульфурації вапном раціонально використовувати марганець, оскільки він не впливає на процеси відновлення окисленого кремнію. Введення марганцю у розплав необхідно організовувати паралельно з проведенням операції десіліконізації, щоб уникнути перевитрати марганцю при окисненні домішок чавуну газоподібним киснем.

Ключові слова: термодинамічний аналіз, комплексне рафінування, рідкий чавун, паралельні хімічні перетворення, десіліконізація, десульфурація, вапно, відновник.

Актуальність та завдання дослідження

В сучасних умовах існування підприємств металургійної галузі дуже гостро постає проблема дефіциту якісних шихтових матеріалів, що спричиняє необхідність розвитку інноваційних процесів позапічної обробки металургійних розплавів [1]. В контексті позапічної обробки чавуну найбільшої поширеності набули технології з його десульфурації за рахунок введення вапна, металевого магнію або їх сумішей [2]. Окрім цього, були розроблені

спеціальні процеси з позапічної дефосфорації та десиліконізації розплавів, що зумовлено потребами більшефективної подальшої переробки у сталь[3].

З метою зменшення часу загальної обробки чавуну були запропоновані методи комплексного рафінування чавуну, які передбачають видалення декількох домішок одночасно. При цьому найбільший інтерес представляють саме процеси одночасного видалення сірки та кремнію з чавуну. Перевагою зазначеного технічного рішення є зменшення теплових втрат при десульфурації та зниження вмісту кремнію в чавуні до раціонально обґрунтованої концентрації з позицій подальшої переробки чавуну у кисневих конвертерах.

Таким чином метою даного дослідження є визначення раціональної технічної схеми здійснення процесу паралельної десульфурації та десиліконізації чавуну в промислових умовах.

Методика виконання досліджень

Процеси десульфурації та десиліконізації залізовуглецевого розплаву є дуже різними за своєю фізико-хімічною природою, тому потребують різних умов для повного протікання: процеси видалення кремнію з розплаву потребують надходження великої кількості окисників, що приводить до локального переокислення розплаву; процеси десульфурації розплаву потребують якомога нижчого вмісту кисню у розплаві [4]. Виходячи з різної фізико-хімічної природи процесів десульфурації та десиліконізації за умови їх одночасного протікання в межах однієї металургійної системи (один чавунозаливний ківш) їх необхідно максимально розмежувати у просторі.

Враховуючи світовий досвід позапічної обробки чавуну найбільш раціональним методом введення реагентів є інжекція [2], тому запропонована технологічна схема процесу передбачає введення порошкоподібного вапна у струмені газоподібного кисню. А для створення умов для здійснення процесу десульфурації в розплав додатково вводиться відновник – матеріал, що містить металевий марганець або алюміній. Загальна схема хімічних перетворень, що протікають у металевій ванні при здійсненні процесу представлена на рис. 1.

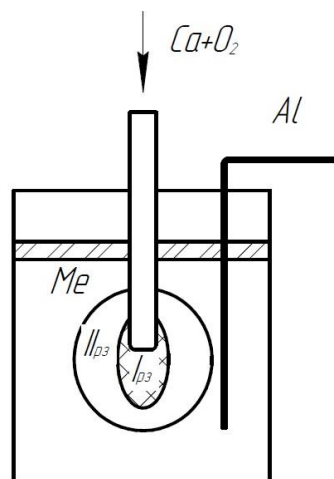


Рисунок 1 – Схема протікання фізико-хімічних реакцій при здійсненні паралельного видалення кремнію та сірки з розплаву:

- I – зона взаємодії розплаву з кисневим струменем, що містить порошок вапна;
 II – зона взаємодії продуктів, що утворилися в зоні I з складовими металевого розплаву;
 B – зона введення металевого відновника в розплав

З метою встановлення пріоритетності протікання певних хімічних перетворень використовувалися методи термодинамічного аналізу. У якості показника, що визначає черговість протікання певних хімічних перетворень було обрано K_p (константу рівноваги). Це викликано універсальністю зазначеного термодинамічного показника та можливістю більш точної його інтерпретації [5]. Константа рівноваги є похідною від Енергії Гібса і може бути розраховано за рівнянням:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (1)$$

де ΔG – енергія Гібса, Дж/моль;

ΔH – ентальпія, Дж/ моль;

ΔS – ентропія, Дж/моль·К;

T – температура, К;

$R = 8,31$ – універсальна газова стала, Дж/моль·К.

Значення K_p для певних реакцій хімічних перетворень розраховувалося відповідно до температурних залежностей, що приведені в довідковій літературі. У разі відсутності зазначеної залежності в довідковій літературі, вона аналітично розраховувалася із з використанням відомих термодинамічних величин [6].

Результати дослідження

З досвіду киснево-конвертерної плавки відомо, що в зоні взаємодії кисневого струменя з залізовуглецевим розплавом відбувається тотальне окислення всіх складових компонентів металевого розплаву [7]. Таким чином процес вдування в рідкий чавун газоподібного кисню буде призводити до подібного ефекту в межах первинної реакційної зони. Узагальнені рівняння процесів хімічних перетворень та відповідні аналітичні вирази для розрахунків значення констант рівноваги в залежності від температури приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Узагальнені рівняння хімічних реакцій та аналітичні вирази, що їм відповідають для умов зони взаємодії компонентів чавуну з газоподібним киснем [8, 9]

№	Рівняння хімічної реакції	Рівняння для визначення константи рівноваги в залежності від температури
1	$[\text{Fe}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{FeO})$	$\lg K_p = 12439/T - 2,584$
2	$[\text{Si}] + \{\text{O}_2\} = (\text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 43060/T - 11,46$
3	$[\text{Mn}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{MnO})$	$\lg K_p = 18880/T - 5,83$
4	$2[\text{Al}] + 3/2 \{\text{O}_2\} = (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\lg K_p = 82150/T - 20,14$
5	$[\text{S}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$	$\lg K_p = -26134/T + 3,99$
6	$[\text{S}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}\}$	$\lg K_p = -4373/T + 4,52$
7	$[\text{C}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{CO}_2\}$	$\lg K_p = -25400/T + 9,30$
8	$[\text{C}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = \{\text{CO}\}$	$\lg K_p = 7287/T + 2,22$
9	$2[\text{P}] + 5/2 \{\text{O}_2\} = (\text{P}_2\text{O}_5)$	$\lg K_p = -95948/T + 10,82$

Побудована графічна залежність логарифму константи рівноваги від температури для хімічних реакцій, що протікають за умови взаємодії компонентів рідкого чавуну з газоподібним киснем приведені на рис. 2. Відповідно до даних представлених на ньому можна зробити висновок про черговість окислення домішок, які складають рідкий чавун: в першу чергу протікає процес окислення алюмінію, розчиненого у розплаві (за його наявності); наступним відбувається процес окислення кремнію; потім окислення вуглецю до монооксиду; наступним окислюється марганець; потім відбувається утворення оксиду заліза (II). Окислення сірки, фосфору та вуглецю з утворенням його діоксиду за рахунок прямого контакту газоподібного кисню з компонентами рідкого чавуну є малоімовірним, оскільки для вказаних реакцій характерним є значення $K_p < 1$. Загалом черговість окислення домішок, що входять до складу рідкого чавуна відповідає відомим закономірностям,

характерним для виробництва сталі в кисневих конвертерах, що зумовлено найбільшою спорідненістю алюмінію та кремнію до кисню з поміж компонентів, що розглядаються. Таким чином, можна зробити висновок про те, що попереднє розкислення рідкого чавуну алюмінієм буде створювати додаткові ускладнення при окисленні кремнію, а саме доки не окислиться весь алюміній, процес окислення кремнію буде ускладнений. Таким чином попереднє розкислення рідкого чавуну алюмінієм є не раціональним, оскільки буде погіршувати умови окислення кремнію в межах первинної реакційної зони і призводити до перевитрати металевого алюмінію.

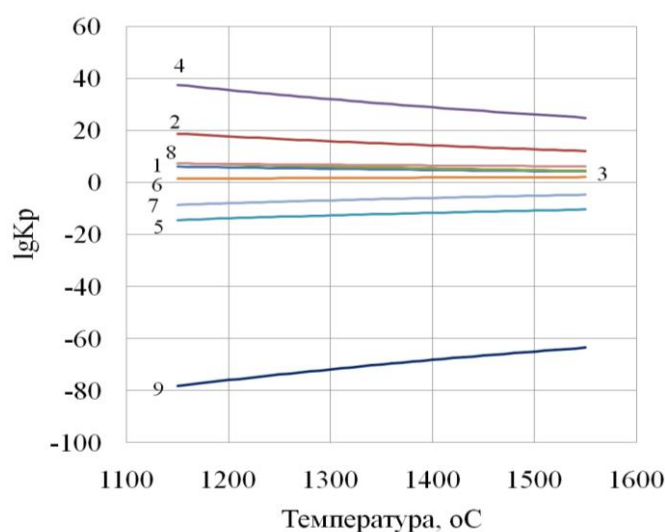


Рисунок 2 – Залежність $\lg K_p$ від температури для реакцій хімічних перетворень, що протікають в зоні контакту струменя газоподібного кисню з рідким чавуном: цифри біля ліній – порядкові номери відповідних рівнянь хімічних перетворень у таблиці 1

Узагальнені рівняння хімічних реакцій, що можуть протікати при взаємодії продуктів реакцій окислення домішок чавуну газоподібним киснем з компонентами розплаву і відповідні аналітичні вирази для розрахунку констант рівноваги в залежності від температури представлені у таблиці 2.

Використовуючи відомості наведені в таблиці 2 була побудована залежність $\lg K_p$ від температури для рівнянь хімічних реакцій взаємодії компонентів рідкого чавуну з продуктами окислення газоподібним киснем (рис. 3). Відповідно до даних представлених на ньому можна стверджувати, що відновлення діоксиду кремнію можливо алюмінієм. Що стосується процесів відновлення діоксиду кремнію вуглецем, то такий процес є малоімовірним у наслідок малих значент $\lg K_p$. Враховуючи можливість утворення комплексних

оксидних сполук між лі оксидом кремнію та оксидом кальцію, можна стверджувати що вказані процеси будуть мати значно меншу пріоритетність у порівнянні з відновленням діоксиду кремнію алюмінієм у наслідок значно менших величин $\lg K_p$.

Таблиця 2

Узагальнені рівняння хімічних реакцій та аналітичні вирази,
що їм відповідають для умов зони взаємодії компонентів чавуну з
продуктами окислення газоподібним киснем [8, 10]

№	Рівняння хімічної реакції	Рівняння для визначення константи рівноваги в залежності від температури
1	$2\langle \text{CaO} \rangle + [\text{S}] + 1/2[\text{Si}] = (\text{CaS}) + 1/2\langle 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$\lg K_p = 11800/T - 3,90$
2	$\langle \text{CaO} \rangle + [\text{S}] + [\text{C}] = (\text{CaS}) + \{\text{CO}\}$	$\lg K_p = -3860/T + 3,29$
3	$\langle \text{CaO} \rangle + [\text{S}] + [\text{Mn}] = (\text{CaS}) + (\text{MnO})$	$\lg K_p = 23400/T - 11,58$
4	$\langle \text{CaO} \rangle + [\text{S}] + [\text{Fe}] = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$	$\lg K_p = 16960/T - 8,63$
5	$\langle \text{CaO} \rangle + [\text{S}] + 2/3[\text{Al}] = (\text{CaS}) + 1/3\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$	$\lg K_p = 31566,7/T - 12,62$
6	$\langle \text{CaO} \rangle + (\text{SiO}_2) = \langle \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$\lg K_p = 4666,98/T - 0,026$
		$\lg K_p = 4358,29/T + 0,178$
7	$2\langle \text{CaO} \rangle + (\text{SiO}_2) = \langle 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$\lg K_p = 6604,72/T - 0,263$
8	$3\langle \text{CaO} \rangle + (\text{SiO}_2) = \langle 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$\lg K_p = 5323,76/T - 0,87$
9	$[\text{Si}] + 2(\text{FeO}) = (\text{SiO}_2) + 2[\text{Fe}]$	$\lg K_p = 20200/T - 10,6$
10	$[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$	$\lg K_p = 6440/T - 2,95$
11	$[\text{Si}] + 2(\text{MnO}) = 2[\text{Mn}] + (\text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 5200/T - 0,4$
12	$[\text{C}] + (\text{FeO}) = \{\text{CO}\} + [\text{Fe}]$	$\lg K_p = -5160/T + 4,74$
13	$[\text{C}] + (\text{MnO}) = \{\text{CO}\} + [\text{Mn}]$	$\lg K_p = -5272/T + 5,02$
14	$2[\text{C}] + (\text{SiO}_2) = 2\{\text{CO}\} + [\text{Si}]$	$\lg K_p = -28400/T + 15,77$
15	$2/3[\text{Al}] + (\text{FeO}) = 1/3\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle + [\text{Fe}]$	$\lg K_p = 14606,7/T - 3,99$
16	$2/3[\text{Al}] + (\text{MnO}) = 1/3\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle + [\text{Mn}]$	$\lg K_p = 8166,7/T - 1,04$
17	$4/3[\text{Al}] + (\text{SiO}_2) = 2/3\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle + [\text{Si}]$	$\lg K_p = 11133,4/T - 1,67$

* - в температурному діапазоні 298-1483 К існує α $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,
а при 1483 – 1813 – β $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Що стосується процесів десульфурзації рідкого чавуну за рахунок взаємодії оксиду кальцію з компонентами розплаву, то вказані реакції можливі при використанні у якості відновлювачів алюмінію, кремнію, марганцю та вуглецю розчинених у розплаві. Проте ефективність вказаних процесів прямо пропорційна до спорідненості вказаних елементів до кисню.

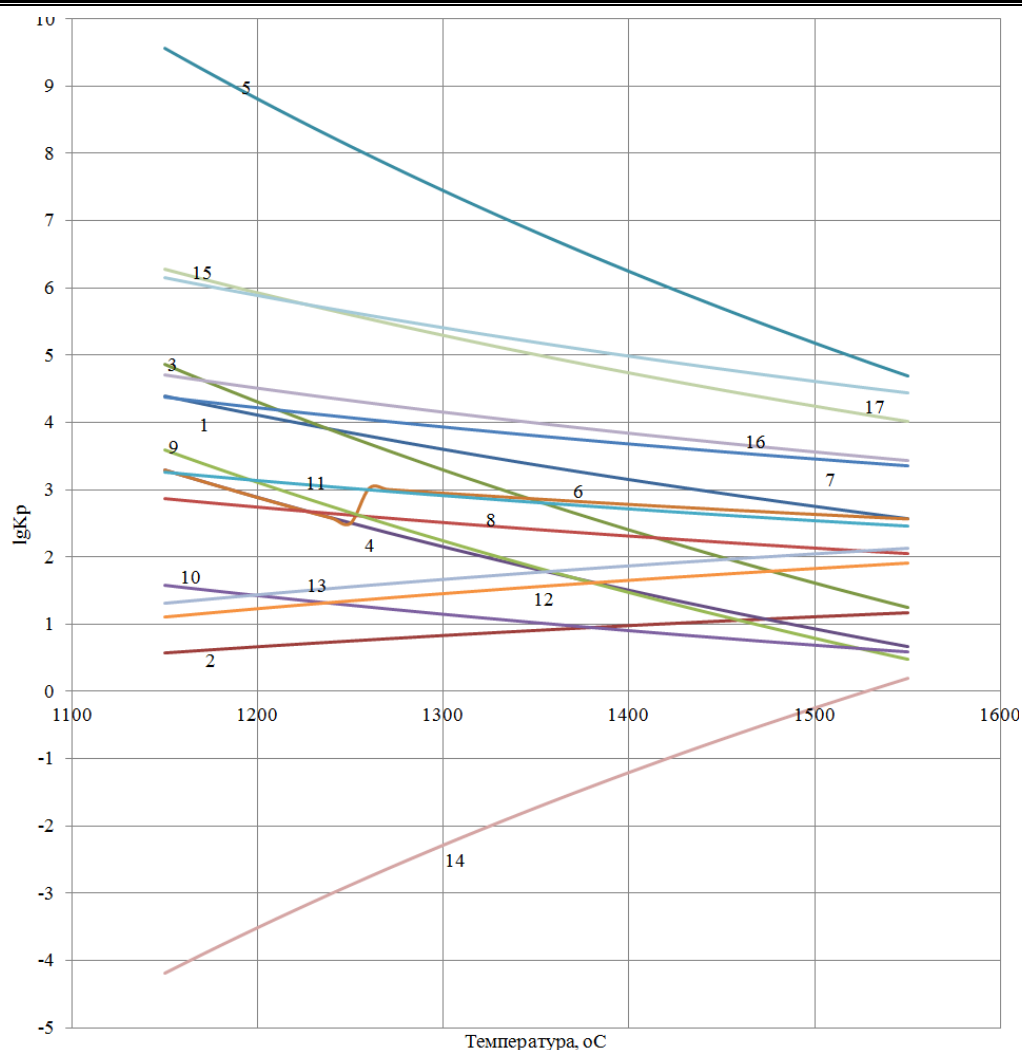


Рисунок 3 – Залежність $\lg K_p$ від температури для реакцій хімічних перетворень, що протікають в зоні взаємодії продуктів окислення газоподібним киснем з рідким чавуном: цифри біля ліній – порядкові номери відповідних рівнянь хімічних перетворень у таблиці 2

Виходячи з наведеного вище необхідно зазначити, що використання металевого алюмінію у якості відновника для здійснення процесів десульфурзації чавуну за рахунок обробки порошкоподібним вапном при здійсненні технології паралельного видалення сірки та кремнію з розплаву є недоцільним, оскільки буди викликати відновлення кремнію з діоксиду та зворотнє його надходження до розплаву. Серед розглянутих відновників найбільш перспективним для вказаного процесу є марганець. Враховуючи його спорідненість до кисню, він буде ефективно приймати участь у процесі десульфурзації з використанням вапна, а нижча спорідненість до кисня у порівнянні з кремнієм забезпечить уникнення повторного відновлення

кремнію з оксиду. Крім того кремній, що розчинений у розплаві буде додатково використовуватися на процес десульфурації чавуну вапном.

Висновки

Проведено термодинамічний аналіз процесу паралельного видалення сірки та кремнію з розплаву за рахунок вдування порошкоподібного вапна в струмені кисню та введення у розплав додаткового відновника. Встановлено, що окислення кремнію можливо при вдуванні газоподібного кисню. При цьому у якості відновників при десульфурації вапном раціонально використовувати марганець. Введення марганцю у розплав необхідно організовувати паралельно з проведенням операції десіліконізації, щоб уникнути перевитрати марганцю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бойченко Б.М., Поляков В.Ф., Харахулах В.Ф. Состояние и проблемы сталеплавильного производства Украины. – Вестник ПГТУ. – 1999. – Вып. № 7. – С. 17 – 23.
2. А.Ф. Шевченко, И.А. Маначин, А.С. Вергун и др. Внепечная десульфурация чугуна в ковшах Технология. Исследования. Анализ. Совершенствование: Монография.—Днепропетровск: Дніпро–VAL, 2017. – 256с.
3. Молчанов Л.С., Вакульчук В.В., Кобеляцький О.С. Аналіз сучасних технологій позапічної обробки чавуну / Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра: матеріали XVI Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 17 квітня 2018 р. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – с. 273 – 286.
4. Меджибожський М.Я. Основы термодинамики і кінетики сталеплавильних процесів: Підручник / М.Я. Меджибожський, П.С. Харлашин. – Київ: Вища школа, 1994. – 327с.
5. Теорія металургійних процесів: Підручник/В.Б. Охотський, О.Л. Костюлов, В.К. Симонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
6. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
7. Баптизманский В.И., Меджибожский М.Я., Охотский В.Б. Конвертерные процессы производства стали. Теория, технология, конструкции агрегатов: Учебник. - Киев, Донецк: Вища школа, 1984 - 343 с.
8. Охотский В.Б. Модели металлургических систем. - Днепропетровск: Системные технологии, 2006. — 287 с.
9. Бойченко Б.М., Охотский В.Б., Харлашин П.С. Конвертерное производство стали: теория, технология, качество стали, конструкции агрегатов, рециркуляция материалов и экология: Учебник. - Днепропетровск: Днепр-ВАЛ, 2006. - 454 с.
10. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. - 240с.

REFERENCES

1. Boychenko B.M., Polyakov V.F., Harahulah V.F. Condition and problems of steel-making production in Ukraine. Vestnik PGU.-1999. – № 7 – p.17-23.
2. A.F.Shevchenko, I.A.Manachin, A.S.Vergun and others. Out-of-furnace sulphur removing from the cast iron in ladles. Technology. Research. Analysis. Developing. Monograph. – Dnepropetrovsk. Dnipro–VAL, 2017.-256 p.

3. Molchanov L.S., Vakulchuk V.V., Kobelatskii O.S. Analysis of the modern technologies of out-of-furnace cast-iron treatment/ Special metallurgy: yesterday, today, tomorrow: materials of XVI Ukrainian science-practical conference, Kyiv, 17 april 2018 – K: I.Sikorsky KPI, 2018. – p.273 – 286.
4. Medzhibozhsky M. Y. Basis of thermodynamics and kinetics of steel-making processes: Coursebook / M.Y. Medgibogsky, P.S. Harlashin. – Kyiv: High school, 1994. – 327 p.
5. Theory of metallurgical processes: Coursebook/ Ohotsky V.B. Costolov O.L., Simonov V.K. and others – K.: IZMN, 1997. – 512 p.
6. Kazachkov E.A. Calculations of the theory of metallurgical processes. – M.: Metallurgy, 1988. – 288 p.
7. Baptizmansky V.I., Medzhibozhsky M.Y., Ohotsky V.B. Converter processes of steel-making. Theory, technology, construction of machines: Coursebook, – Kyiv, Donetsk: High school, 1984 – 343 p.
8. Ohotsky V.B. Models of metallurgical systems. – Dnepropetrovsk: System technologies, 2006. – 287 p.
9. Boychenko B.M., Ohotsky V.B., Harlashyn P.S. Converter producing of steel: theory, technology, quality of steel, construction of machines, recycling of materials and ecology: Coursebook. – Dnepropetrovsk: Dnepr-VAL, 2006. – 454 p.
10. Voronova N.A. Removing sulphur from cast-iron with the magnesium. – M.: Metallurgy, 1980. – 240 p.

Received 21.02.2022.

Accepted 03.03.2022.

UDK 669.162

L. Molchanov, M. Pushkarenko, V. Kislyakov

THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL OPERATION OF PARALEL SULPHUR AND SILICON REMOVING FROM THE CAST IRON

In the modern conditions of existence of metallurgical industry enterprises there is a problem. It is a problem of the lack of charging materials quality, that causes the necessity of innovative processes development. It means the processes of metallurgical alloys out-of-furnace treatment, that includes complex removing of sulphur and silicon simultaneously. The aim of this research is identification of rational technical scheme. It means the scheme of realizing of technological processes. These are the processes of the parallel removing sulphur and silicon from cast-iron in manufacture conditions. Taking into account different physical and chemical nature of processes of removing sulphur and silicon on condition of their simultaneous occurring within the limits of one metallurgical system (one iron-pouring ladle) they must be maximally delimited in space. With the aim of the priority examination of certain chemical transformations based on the methods of thermodynamics analysis were used. As an index that determines the order of occurring of certain chemical transformations it was selected the constant of equilibrium. It is set by a thermodynamics analysis, that oxidization of silicon maybe at insufflation of gaseous oxygen. In addition as reducing agent during removing sulphur with a lime it is rationally to use a manganese, because it does not influence on the processes of the oxidized silicon formation. Manganese

adding to fusion should be organized in parallel with operation realizing of sulphur removing. It is necessary in order to avoid the maganese overrun during the oxidation of cast-iron admixtures by gaseous oxygen.

Keywords: thermodynamic analysis, complex refining, liquid cast-iron, parallel chemical transformation, removing of sulphur and silicon, lime, deoxidizer.

Молчанов Лавр Сергійович, к.т.н, завідувач відділом Фізико-технічних проблем металургії сталі Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

Пушкарєнко Микита Володимирович, аспірант кафедри металургії чавуну та сталі Інституту промисловості та бізнес технологій УДУНіТ.

Кисляков Володимир Генадійович, к.т.н., завідувач відділу Фізико-технічних проблем позапічної обробки чавуна Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

Molchanov Lavr, Ph.D., Head of the Department of Physical and Technical Problems of Steel Metallurgy of Iron and steel Institute of Z.I. Nekrasov of NAS of Ukraine.

Pushkarenko Mykyta, post graduate student of steel and cast-iron metallurgy department of the Institute of Manufacture and Business technologies UDUNiT.

Kislyakov Volodymyr, PhD., Head of the Department of Out of Furnace Cast_Iron Treatment of Iron and steel Institute of Z.I. Nekrasov of NAS of Ukraine.