

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА В РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ

К.К. Каскин

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF A PROGRAM FOR THERMODYNAMIC CALCULATION OF CHROMIUM REDUCTION IN ORE-THERMAL FURNACE

K.K. Kaskin

Разработана программа для термодинамического расчета восстановления хрома в руднотермических печах.

Ключевые слова: термодинамический расчет, хромовая руда.

A program for thermodynamic calculation of chromium reduction in ore-thermal furnace is developed.

Keywords: thermodynamic calculation, chromium ore.

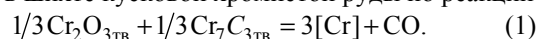
В работах [1, 2] приведены результаты выплавки хромоникелевого полупродукта, содержащего до 20 % Cr и около 10 % Ni, в полупромышленной рудовосстановительной печи мощностью 1,2 МВ·А с использованием в шихте металлургических железорудных окатышей, хромовой руды, кокса и закиси никеля. По ходу опытных кампаний концентрация углерода в полупродукте, постепенно увеличиваясь, достигла 3,5–3,91 %, то есть превышала оптимальные его содержания в металле, в дальнейшем подвергаемом аргоно-кислородному рафинированию. В связи с этим возникла необходимость теоретически проанализировать полученные результаты и установить возможность выплавки в рудовосстановительных печах полупродукта с более низким содержанием углерода.

Рассматриваемая технология выплавки хромистого полупродукта в принципе отличается от технологии производства углеродистого феррохрома только содержанием хрома в шихте и готовом расплаве. Однако в теории ферросплавного производства восстановление хрома твердым углеродом, в частности на заключительной стадии, описывается только общей схемой ее уточнения термодинамическим анализом и количественными расчетами, поэтому целью настоящей работы является разработка компьютерной программы по восстановлению хрома.

В монографии [3] рассмотрены первые стадии твердофазного восстановления хромита $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, как основного минерала хромистых руд. Первоначально до металла восстанавливается только железо, а оксид хрома преобразуется в стойкие при высоких температурах карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_3 .

Стандартная свободная энергия образования этих карбидов примерно одинаковая и в интервале

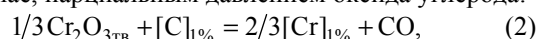
1403–1430 К парциальное давление равно 100 кПа (1 атм). Это позволяет принять для термодинамических расчетов любой карбид хрома. Авторы работы [3] отдают предпочтение карбиду Cr_7C_3 , образующемуся в широком интервале концентраций хрома в сплаве. По их мнению, карбид Cr_7C_3 взаимодействует с невосстановленным оксидом хрома Cr_2O_3 как при непосредственном контакте в нижней части колошника, так и в рудном слое, образующемся на границе шлака с металлом при наличии в шихте кусковой хромистой руды по реакции



Естественно, что образующийся здесь металлический хром растворяется в жидком металле.

Присутствие тугоплавких металлов в рудном слое легко объяснимо. На первой стадии твердофазного восстановления хромита образуется металлическое железо. Однако сам процесс его образования в связи с необходимостью перестройки кристаллических решеток растягивается во времени [4] и по высоте колошника. Науглероженное и плавящееся железо стекает с кусков руды в горн печи, по пути только частично растворяя образовавшиеся карбиды хрома. При отсутствии рудного слоя процесс растворения карбидов в жидком металле, по-видимому, завершается в горне печи.

На границе рудного слоя с металлом в том же температурном интервале наряду с реакцией (1) не исключено и развитие реакции взаимодействия оксида хрома с растворенным в металлической фазе углеродом, контролируемой, как и в первом случае, парциальным давлением оксида углерода:



т. е. протекание этих реакций взаимно увязано. Стандартная свободная энергия реакции (1) ΔG_T°

Таблица 1

Использованные экспериментальные данные

Проба	Химический состав			Температура, К	[% C] по расчету	[C _p] – [C _ф], %
	% Cr	% Ni	% C			
1-я кампания (пылеватая руда)						
1	5,65	5,5	3,10	1753	8,13	5,03
2	9,45	8,5	3,42	1763	5,93	2,52
3	14,75	11,35	3,91	1773	4,42	0,51
2-я кампания (кусовая руда)						
4	12,7	10,8	3,15	1723	4,45	1,30
5	14,3	9,55	3,42	1768	4,56	1,14
6	19,3	8,60	3,50	1823	4,28	0,78

при растворении хрома в металле, подсчитанная по исходным уравнениям [5], выражается уравнением:

$$\Delta G_T^\circ(1) = 87\,136 - 70,83T,$$

$$\lg K_{p(1)} = 3 \lg a_{Cr} + \lg P_{CO} = -\frac{19\,046}{T} + 15,482. \quad (3)$$

Для реакции (2) по тем же данным

$$\Delta G_T^\circ(2) = 58\,770 - 35,57T,$$

$$\lg K_{p(2)} = 2/3 \lg a_{Cr} + \lg a_C - \lg P_{CO} =$$

$$= -\frac{12\,846}{T} + 8,212, \quad (4)$$

где a_{Cr} и a_C – активность хрома и углерода в расплаве.

Приравнявая выражение $\lg P_{CO}$ по уравнениям (3) и (4), получим

$$\lg a_C = [\lg K_{p(1)} - \lg K_{p(2)}] - 2,33 \lg a_{Cr}. \quad (5)$$

Параметр взаимодействия e_{Cr}^{Cr} , судя по данным последних исследований [6], равен $3 \cdot 10^{-4}$, т. е. находится в пределах точности определения. Поэтому активность хрома a_{Cr} можно приравнять к его концентрации в сплаве. В области концентрации хрома до 20 %, наоборот, коэффициент активности углерода f_C установлен достаточно точно и для сплавов Fe–Cr–Ni–C может быть представлен выражением

$$\lg f_C = e_C^C [\% C] + e_C^{Cr} [\% Cr] + e_C^{Ni} [\% Ni] =$$

$$= 0,14 [\% C] - 0,024 [\% Cr] + 0,012 [\% Ni]. \quad (6)$$

Приравнявая правые части уравнения (5) и выражения $\lg a_C = \lg [\% C] + \lg f_C$ после подстановки в него значения f_C из уравнения (6), получим уравнение для расчета равновесной концентрации углерода в металле

$$\lg [\% C] + e_C^C [\% C] + e_C^{Cr} [\% Cr] + e_C^{Ni} [\% Ni] =$$

$$= [\lg K_{p(1)} - \lg K_{p(2)}] - 2,33 \lg a_{Cr}. \quad (7)$$

Всего на шихте с повышенным содержанием хрома (18 % по расчету) было проведено две полупромышленные кампании, отличавшиеся только использованием пылеватой (1-я кампания) или кусковой хромитовой руды (2-я кампания). Через каждые 3–4 часа выпускали из печи шлак и ме-

талл, на желобе измеряли его температуру и загружали следующую порцию шихты. Высота слоя шихты на колошнике постепенно возрастала. Состав металла, его температура и расчетное содержание углерода в сплаве, подсчитанное на ЭВМ по уравнению (7) (табл. 1).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что по мере приближения к непрерывному процессу увеличивалась степень восстановления хрома и расчетные значения концентраций углерода в металле приближались к фактическим. Относительное отклонение фактических и расчетных концентраций углерода в расплаве в этом случае 11,5 и 18,2 %, что подтверждает наш термодинамический расчет. При работе на пылевидных рудах в неустановившемся режиме работы печи нет и такого совпадения.

Таким образом, предложенный нами метод расчета применим только для тех условий, когда на границе металла и шлака, т. е. в рудном слое (рис. 1), присутствует непрореагировавший оксид хрома.

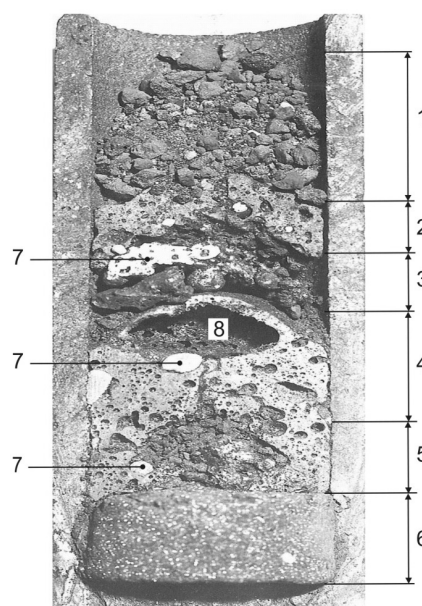


Рис. 1. Структура металла при выплавке хромистых сплавов: 1 – слой шихтовых материалов; 2 – полурасплавленная масса; 3 – слой легкоплавкого шлака; 4 – слой плотного шлака; 5 – рудный слой; 6 – металл; 7 – «королек» металла; 8 – газовая полость

При использовании пылевидных руд типичный рудный слой отсутствует. Однако баланс хрома в шихте, в металле и в шлаке перед первым и вторым выпусками первой кампании обнаружил постепенное накопление в печи значительных количеств оксида хрома, не успевшего в наших условиях перейти на колошнике в карбид. Накопившийся к третьему выпуску в печи твердый оксид вступил в активное взаимодействие с углеродом металла, чем и объясняется совпадение в этом случае расчетных и экспериментальных данных.

Таким образом, высказанное предположение об одновременном развитии в рудном слое непрерывно действующих руднотермических печей процессов восстановления оксида Cr_2O_3 до металла как за счет растворенного в нем углерода, так и в результате твердофазного взаимодействия оксида и карбидов хрома, достаточно обоснованно и позволяет количественно оценить активность и концентрацию углерода в металле.

Составляем таблицу для нахождения для реакции (1) изменения энтальпии, энтропии и температурных коэффициентов (табл. 2), затем производим термодинамический анализ.

В связи с этим предлагается программа, разработанная в среде Delphi 7 «Термодинамический расчет металлургических процессов» (рис. 2), которая позволяет: провести аналитический расчет в интервалах температур 400–3000 К с шагом в 50° с графическим изображением системы по данным расчета, что позволяет автоматизировать процесс

расчета уравнений любых химических реакций, рассчитывая выход реакции.

На рис. 2, 3 представлена компьютерная программа термодинамического расчета.

Из анализа аналитических данных следует, что в температурном интервале 400–2400 К энергия Гиббса до 2100 К больше нуля, а константа равновесия меньше единицы. Следовательно, в температурном интервале 400–2100 К реакция твердофазного восстановления хрома находится в устойчивом равновесии.

На основе аналитического расчета определяем среднее ΔH графическим методом.

В верхней части окна (рис. 4) расположен график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$, в нижней части среднее ΔH аналитического и графического методов расчета для сравнения. Для того чтобы на графике увидеть температурную точку твердофазного восстановления хрома, выбираем режим «Анализ графика».

В нижней части окна (табл. 3) показываются средние значения ΔH и ΔS .

Таким образом, на основании аналитического и графического расчетов получаем уравнение свободной энергии

$$\Delta G = 1\,025\,301,5 - 493,1429 T, \text{ Дж.}$$

Из анализа (рис. 4, 5) следует, что реакция твердофазного восстановления хрома начинается при 1560 К, при расчете реакции (1) производим полный термодинамический анализ реакции (2).

Таблица 2

Реагент	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	$\Delta C_p = f(T)$, кДж/моль·К		
			Δa_0	$\Delta a_1 \cdot 10^3$	$\Delta a_2 \cdot 10^{-5}$
9Cr	0	212,76	219,87	88,83	-33,12
3CO	-331,59	592,65	85,23	12,3	-1,38
$\sum_{\text{прод. реак}}$	-331,59	805,41	305,1	101,13	-34,5
Cr_2O_3	-1140,56	81,177	119,37	9,2	-15,65
Cr_7C_3	-228,35	201,12	238,66	60,92	-42,4
$\sum_{\text{исх. реаг}}$	-1368,91	282,29	358,03	70,12	-58,05
$\sum_{\text{прод}} - \sum_{\text{исх}}$	1037,32	523,12	-52,93	31,01	23,55

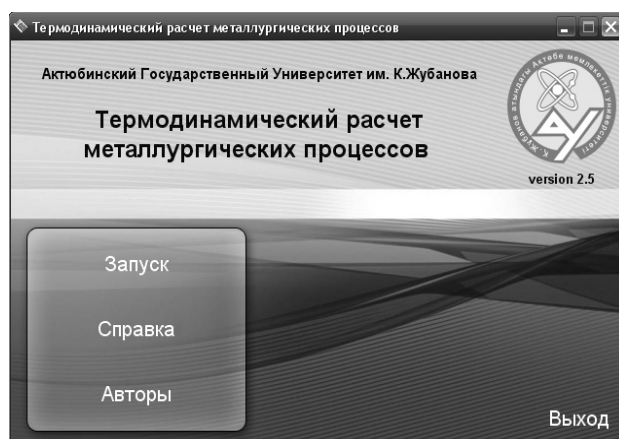


Рис. 2. Главное окно программы

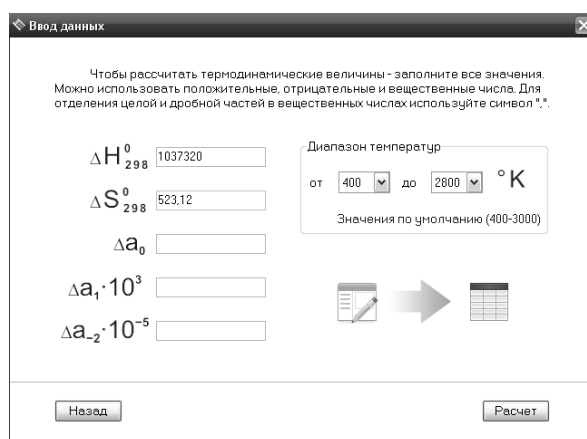


Рис. 3. Окно ввода данных

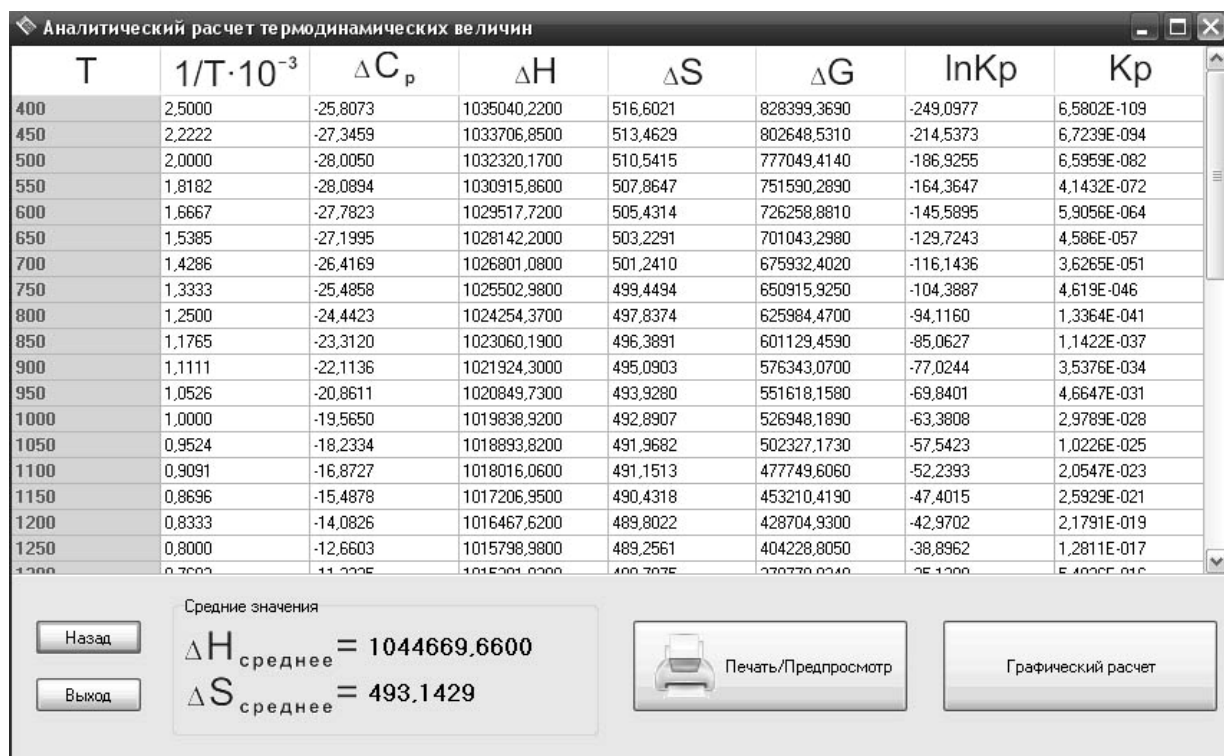


Рис. 4. Аналитический расчет термодинамических величин

Таблица 3

T	1/T·10 ⁻³	ΔC _p	ΔH	ΔS	ΔG	lnK _p	K _p
400	2,5	-25,8073	1035040	516,6021	828397,8024	-249,217	6,8394E ⁻¹⁰⁹
450	2,222222	-27,3459	1033707	513,4629	802679,2423	-214,649	6,01457E ⁻⁹⁴
500	2	-28,005	1032320	510,5415	777048,841	-187,015	6,02919E ⁻⁸²
550	1,818182	-28,0894	1030916	507,8647	751599,8741	-164,446	3,82E ⁻⁷²
600	1,666667	-27,7823	1029518	505,4314	726256,0252	-145,659	5,50907E ⁻⁶⁴
650	1,538462	-27,1995	1028142	503,2291	701039,0602	-129,786	4,31179E ⁻⁵⁷
700	1,428571	-26,4169	1026801	501,241	675930,5618	-116,199	3,43038E ⁻⁵¹
750	1,333333	-25,4858	1025503	499,4494	650903,3898	-104,437	4,40151E ⁻⁴⁶
800	1,25	-24,4423	1024254	497,8374	625981,0656	-94,1608	1,27785E ⁻⁴¹
850	1,176471	-23,312	1023060	496,3891	601105,4987	-85,1002	1,10012E ⁻³⁷
900	1,111111	-22,1136	1021924	495,0903	576327,9454	-77,0595	3,41576E ⁻³⁴
950	1,052632	-20,8611	1020850	493,93	551587,6895	-69,8699	4,52794E ⁻³¹
1000	1	-19,565	1019839	492,8907	526939,056	-63,4102	2,89258E ⁻²⁸
1050	0,952381	-18,2334	1018894	491,9682	502300,553	-57,567	9,97665E ⁻²⁶
1100	0,909091	-16,8727	1018016	491,1513	477745,9113	-52,2641	2,00447E ⁻²³
1150	0,869565	-15,4878	1017207	490,4318	453186,4953	-47,4218	2,5408E ⁻²¹
1200	0,833333	-14,0826	1016468	489,8022	428703,2332	-42,9907	2,1349E ⁻¹⁹
1250	0,8	-12,6603	1015799	489,2561	404204,605	-38,9126	1,2603E ⁻¹⁷
1300	0,769231	-11,2235	1015202	488,7875	379774,8091	-35,1546	5,40213E ⁻¹⁶
1350	0,740741	-9,77432	1014677	488,3911	355317,2706	-31,6724	1,75725E ⁻¹⁴
1400	0,714286	-8,31447	1014225	488,062	330921,4106	-28,4443	4,43386E ⁻¹³
1450	0,689655	-6,8454	1013846	487,7958	306498,3428	-25,4366	8,97478E ⁻¹²
1500	0,666667	-5,36833	1013540	487,5886	282130,8235	-22,6338	1,47995E ⁻¹⁰
1550	0,645161	-3,88427	1013309	487,4368	257742,7206	-20,0103	2,04002E ⁻⁰⁹
1600	0,625	-2,39408	1013152	487,337	233405,2544	-17,5545	2,3777E ⁻⁰⁸
1650	0,606061	-0,89849	1013070	487,2862	209018,7213	-15,244	2,3966E ⁻⁰⁷

T	$1/T \cdot 10^{-3}$	ΔC_p	ΔH	ΔS	ΔG	$\ln K_p$	K_p
1700	0,588235	0,601879	1013062	487,2816	184676,7822	-13,0726	2,10202E ⁻⁰⁶
1750	0,571429	2,10648	1013130	487,3208	160286,1771	-11,0219	1,63397E ⁻⁰⁵
1800	0,555556	3,614852	1013273	487,4013	135934,837	-9,08777	0,00011304
1850	0,540541	5,126593	1013491	487,5209	111546,3235	-7,88312	0,000377056
1900	0,526316	6,641355	1013785	487,6777	87192,9432	-5,52239	0,003996304
1950	0,512821	8,158829	1014155	487,8699	62789,12418	-3,8748	0,020758582
2000	0,5	9,67875	1014601	488,0956	38416,05	-2,31144	0,099118912
2050	0,487805	11,20088	1015123	488,3533	13973,34038	-0,82025	0,440322297
2100	0,47619	12,72501	1015722	488,6415	-10443,521	-2,28612	0,101660536
2150	0,465116	14,25096	1016396	488,9588	-34907,22563	1,953781	7,055312321
2200	0,454545	15,77857	1017147	489,3039	-59348,463	3,246278	25,69453878
2250	0,444444	17,30769	1017974	489,6756	-83814,37175	4,482651	88,46891525
2300	0,434783	18,83818	1018877	490,0728	-108259,9083	5,664203	288,3580132
2350	0,425532	20,36994	1019858	490,4943	-132804,8005	6,800563	898,3531936
2400	0,416667	21,90285	1020914	490,9392	-157334,4152	7,888809	2667,266453

Графический расчет термодинамических величин

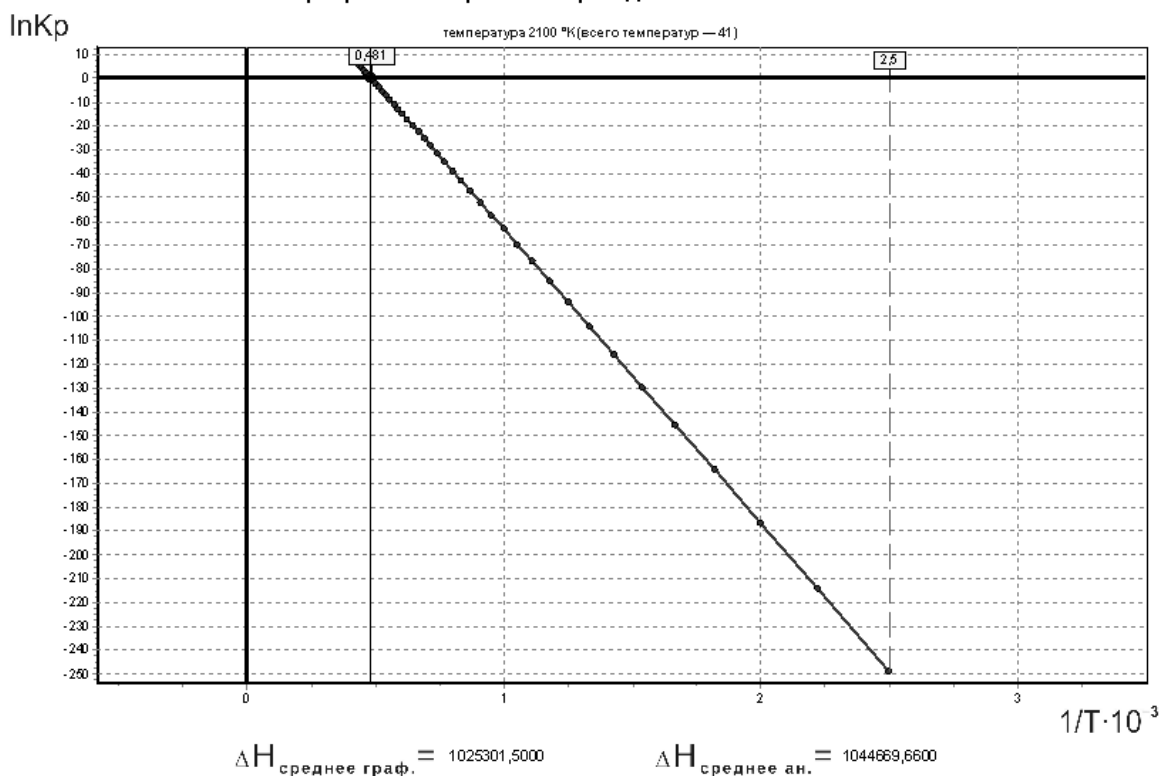


Рис. 5. Графический расчет

Из анализа аналитических данных следует, что в температурном интервале 400–2400 К энергия Гиббса до 1550 К больше нуля, а константа равновесия меньше единицы. Следовательно, в температурном интервале 400–1550 К реакция восстановления хрома находится в устойчивом равновесии.

Процесс восстановления хрома идет самопроизвольно только после 1550 К. Таким образом на основании аналитического и графического

расчетов, получаем уравнение свободной энергии:

$$\Delta G = 800\,340,266 - 513,0249 T, \text{ Дж.}$$

Из анализа (рис. 6) следует, что реакция твердофазного восстановления хрома начинается при 1560 К.

Таким образом, в настоящей работе в результате анализа технологических параметров выплавки хромоникелевого полупродукта с помощью разработанной компьютерной программы термо-

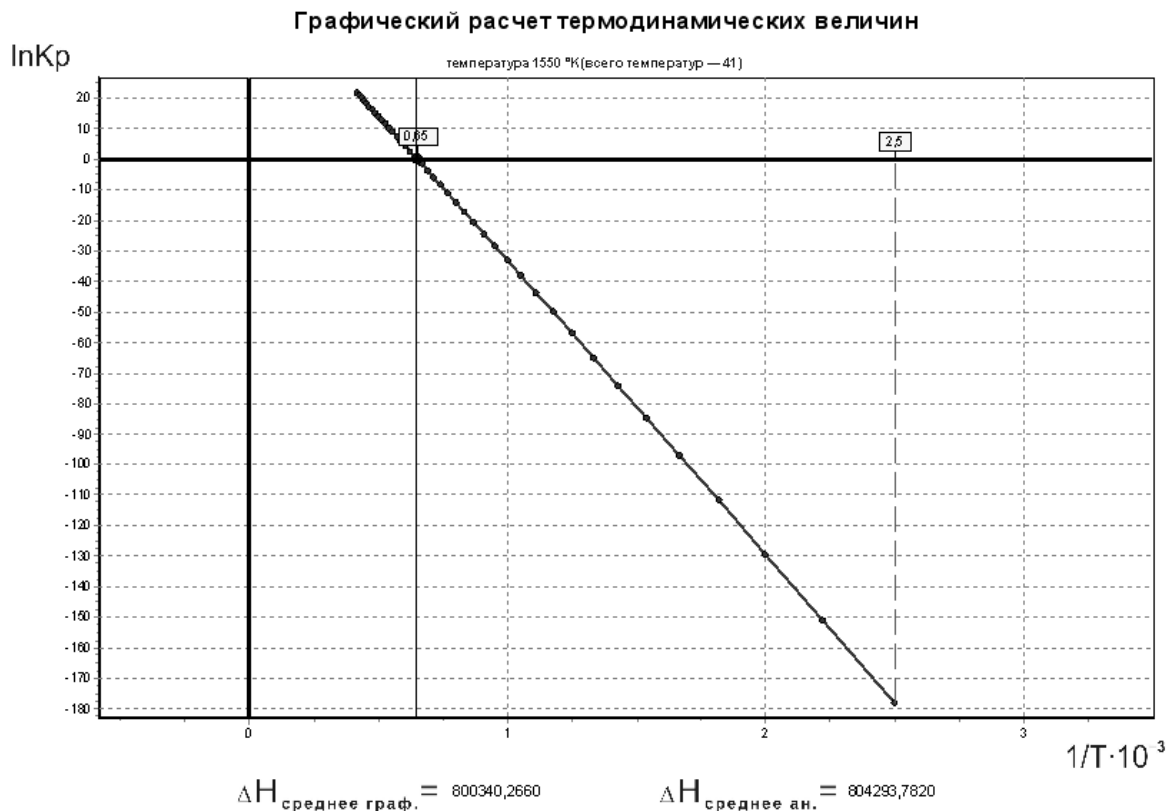


Рис. 6. Графический расчет

динамического расчета восстановления хрома установлено следующее.

1. Твердофазное восстановление хрома начинается при 1560°K согласно графического (рис. 5, 6) и термодинамического расчетов (см. рис. 2–4) компьютерной программы.

2. Высказанное предположение об одновременном развитии в рудном слое непрерывнодействующих процессов восстановления оксида до металла как за счет растворенного в нем углерода, так и в результате взаимодействия оксида и карбидов хрома достаточно обосновано.

3. Предложенные расчетные уравнения позволяют количественно оценить активность и концентрацию углерода в металле.

4. Установлено, что по мере приближения к непрерывному процессу увеличилась степень восстановления хрома, а расчетные значения концентрации углерода в металле на разработанной компьютерной программе приближались к фактическим.

5. Результаты, полученные с использованием данной программы, позволяют провести аналитический расчет в интервале температур 400–2000 K с шагом 50°, с графическим изображением системы по данным расчета, что позволяет автоматизировать процесс расчета уравнений любых химических реакций и произвести расчет выхода реакций.

Литература

1. Кадарметов, А.Х. Выплавка хромоникелевого продукта непрерывным процессом / А.Х. Кадарметов, К.К. Каскин, А.Н. Учаев // *Повышение качества и эффективности производства электростали: науч. тр. НИИМ. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение*, 1989.
2. Каскин, К.К. Разработка программы термодинамического расчета восстановления хрома в руднотермических печах / К.К. Каскин, Ч.А. Ахметов // *Научно-технический прогресс в металлургии: тр. V Междунар. науч.-практ. конф. МОН РК. – Тегертау*, 2009.
3. Гасик, М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
4. Гельд, П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / П.В. Гельд, О.А. Есин. – Свердловск: Металлургиздат, 1957. – 646 с.
5. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
6. Григорян, В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М.: Металлургия, 1979. – 256 с.

Поступила в редакцию 13 марта 2012 г.