

*аспирант Кузнецов Д. Ю.,
аспирант Васильев Д. Б.,
к. т. н., доц. Куберский С. В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЫ НА СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНИЯ В МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Наведено аналіз термодинамічних та фізичних властивостей оксидних сполук шлакової системи установки ковш-піч і умов їх утворення; досліджено вплив оксида магнію як компонента шлаку на вміст кремнію в маловуглецевій сталі при її ковшовій обробці в умовах ВАТ «Алчевський металургійний комбінат».

В последние годы с целью предотвращения восстановления кремния при производстве низкокремнистых малоуглеродистых марок стали разрабатываются новые технологии рафинирования металла на установках ковш-печь (УКП). Однако на сегодняшний день данная проблема остается актуальной и требуются дополнительные исследования для дальнейшего ее решения.

Данная статья посвящена исследованию влияния термодинамических условий шлаковой системы установки ковш-печь на содержание кремния в малоуглеродистой низкокремнистой стали во время внепечной обработки в условиях сталеплавильного производства ОАО «АМК».

Для глубокой десульфурации суммарное содержание ($\text{FeO}+\text{MnO}$) должно быть не более 0,5 %. Чем глубже раскисление шлака, тем вероятнее взаимодействие вводимого в виде алюминиевых гранул алюминия с кремнеземом и восстановление кремния. В ходе проведенной работы была установлена возможность протекания алюмотермического и карботермического восстановления кремния из кремнезема во всем температурном интервале, характерном для условий внепечной обработки стали.

Однако в шлаках УКП системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ кремнезем, присутствующий там в виде кристобалита, связывается в термодинамически более прочные сложные оксидные соединения, что затрудняет восстановление кремния. Исходя из этого можно утверждать, что основная часть кремния восстанавливается в зоне дуги. В условиях низкотемпературной плазмы в зоне работы дуги происходит разложение

сложных оксидных соединений, и освобождающийся кремнезем восстанавливается алюминием, введенным в шлак в виде гранул, алюминием растворенным в металле и углеродом графитовых электродов.

Для анализа термодинамической вероятности образования комплексных оксидных соединений с участием кремнезема была выбрана система CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. По данным работы [1] в этой системе возможно образование семи двойных CaSiO₃, CaSiO₄, Ca₃SiO₅, Ca₃Si₂O₇, MgSiO₃, MgSiO₄, Al₆Si₂O₁₃ и восьми тройных CaMgSiO₄, Ca₃MgSi₂O₈, Ca₂MgSi₂O₇, CaMgSi₂O₇, CaMgSi₂O₆, CaAl₂Si₂O₈, Ca₂Al₂SiO₇, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, Mg₂Al₁₀Si₂O₂₃ соединений. В табл. 1 приведены термодинамические данные образования и физические свойства этих соединений [2]. Соединения, образованные с участием всех четырех оксидов не рассматривались, поскольку отсутствует достоверная информация об их термодинамических свойствах.

Анализ данных, показывает, что при температуре шлака на УКП 1800-1900 К, в устойчивой форме существуют только моно- и ортосиликаты кальция (CaO-SiO₂, 2CaO-SiO₂), силикат (3CaO-SiO₂), форстерит (2MgO-SiO₂), муллит (3Al₂O₃-2SiO₂), диопсид (CaO-MgO-SiO₂), анортит (CaO-Al₂O₃-2SiO₂) и геленит 2CaO-Al₂O₃-SiO₂. Учитывая то, что, во-первых, наиболее полно термодинамические свойства системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ определены в [3,4] и, во-вторых, изменения значения величин энтальпии образования комплексных оксидных соединений и их молярной энтропии, приведенные в различных источниках, незначительны, при определении термодинамической вероятности протекания химических реакций, использовали данные [3,4]. При этом термодинамически предпочтительнее будет образование муллита и анортита.

На рис. 1 представлена температурная зависимость энергии Гиббса для реакций образования комплексных оксидных соединений с участием кремнезема.

Наличие в системе кремния и его оксида предполагает высокую термодинамическую вероятность протекания при высоких температурах в зоне дуги реакции газификации кремнезема:



Температура начала этой реакции по данным различных источников составляет 2050 - 2150 К [1], что значительно ниже температуры восстановления оксида магния кремнием. Наличие в системе газообразного монооксида кремния может привести к обратной реакции окисления алюминия в жидком виде и паров других восстановленных металлов при их охлаждении окружающим железоуглеродистым расплавом и интенсивному переходу кремния в металл, так как разделить

Таблица 1 - Термодинамические и физические свойства оксидных соединений в системе CaO-MgO-AL₂O₃-SiO₂

№	Соединение	-ΔН° 298 кДж/ моль	S° 298, Дж/ моль-К	Коэффициенты уравнения теплоемкости*			Темпер. интерв., К	Тпл.**, К
				А	В	С		
1	CaO-SiO ₂	1629 1626 1577.5	87.5 87.3 82.1	108.5	16.46	23.62	298-1700	1817
2	2CaO-SiO ₂	2306.2 2305.3 2252.5	127.7 127.5	151.77	36.97	30.31		2403
3	3CaO- SiO ₂	2927.8 2926.4	168.7 168.45	208.38	36.04	42.43	298-1800	2173 p 2343
4	3CaO-2SiO ₂	3820.6 3952.6	168.7 210.6 7	267.52	37.82	69.4		1737ин
5	MgO-SiO ₂	1547.02 1498.5	67.7	102.62	19.81	26.25	298-1800	1883 p
6	2MgO- SiO ₂	2044.0 2174.4 2175.8	95.25 94.89	149.69	27.34	35.61	298-1800	2163
7	3Al ₂ O ₃ - 2SiO ₂	6810.5	269.3	453.86	66.04	125.2	298-1800	2126
8	CaO-MgO- SiO ₂	2260.5	*** (108,3)					1770 ин
9	3CaO- MgO-2SiO ₂	4562.5	252.9	305.01	50.0	60.36	298-1605	1848 ин
10	2CaO-MgO- 2SiO ₂	3873.2	209.0	251.18	47.65	47.65	298-1700	1731 ин
11	CaO-MgO- -SiO ₂	3202.7	142.96	220.99	32.77	65.79	298-1600	1665
12	CaO-AL ₂ O ₃ -2SiO ₂	4218.87	202.3	269.28	57.27	70.6	298-1605	1826
13	2CaO-AL ₂ O ₃ - SiO ₂	3982.3	198.13	266.43	33.44	63.2	298-1800	1863
14	2MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂	(9158.4)	406.7	601.21	107.84	153.8	298-1650	1738 ин
15	4MgO- 5Al ₂ O ₃ .SiO ₂	(12715)	(439)	—	—	—	—	1748ин

*уравнение теплоемкости $C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T - C \cdot 10^{-3} \cdot T^2$;

**ин - инконгруэнтное плавление, p - разлагается в твердой фазе;

***в скобках приведены ориентировочные данные.

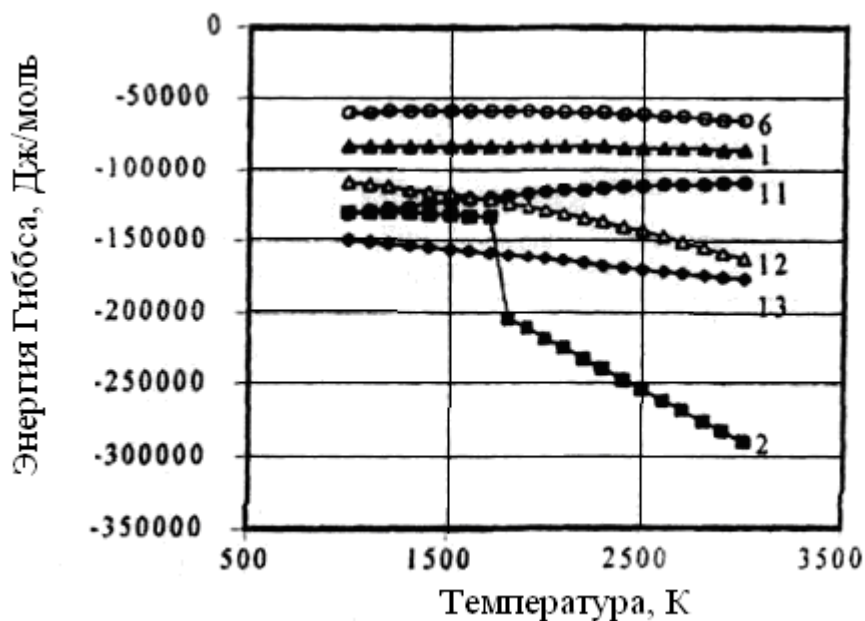


Рисунок 1 - Изменение энергии Гиббса для реакций образования комплексных оксидных соединений (цифры у кривых соответствуют порядковому номеру соединения в табл. 1).

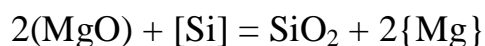
продукты реакций восстановления в газообразном состоянии не представляется возможным. Избежать этого возможно только в случае снижения температуры начала реакций восстановления оксидов щелочно-земельных металлов ниже температуры начала реакции газификации кремнезема. Достигнуть этого возможно либо за счет создания вакуума, что при ведении процесса на УКП невозможно, либо за счет связывания оксида кремния в комплексные оксидные соединения, образование которых в ковшевом шлаке было рассмотрено выше.

На УКП ОАО «АМК» существует практика введения магнезито-вого порошка в наведенный рафинировочный шлак при быстром росте содержания кремния в стали. Это приводит к загущению шлака и замедлению перехода кремния в металл. Согласно данным работы [5] при температуре свыше 2200 °С, достигаемой в зоне работы дуги, кремний может быть восстановителем магния. Следовательно, при введении магнезита в зону работы дуги кремний, растворенный в металле, и восстанавливаемый из кремнезема кремний будет расходоваться на восстановление магния из MgO. Таким образом можно не только предотвратить переход кремния в металл, но и снизить его содержание в стали.

Кроме того, с ростом температуры увеличивается восстановительная способность углерода. Кремний восстанавливается углеродом, источником которого служат графитовые электроды УКП, из кремнезема при температуре около 1840 К.

Таким образом, в зоне высоких температур возле электрической дуги будут происходить следующие процессы с участием кремния: карботермия кремния, силикотермия магнезия, алюмотермия кремния.

В основе силикотермического процесса получения магнезия лежит реакция:



Как видно из рис. 2, процесс восстановления магнезита кремнием по этой реакции может начаться только при температурах свыше 2200 °С. Согласно графику, повышение температуры сопровождается сближением кривых $\Delta G = f(T)$ и свойств различных окислов.

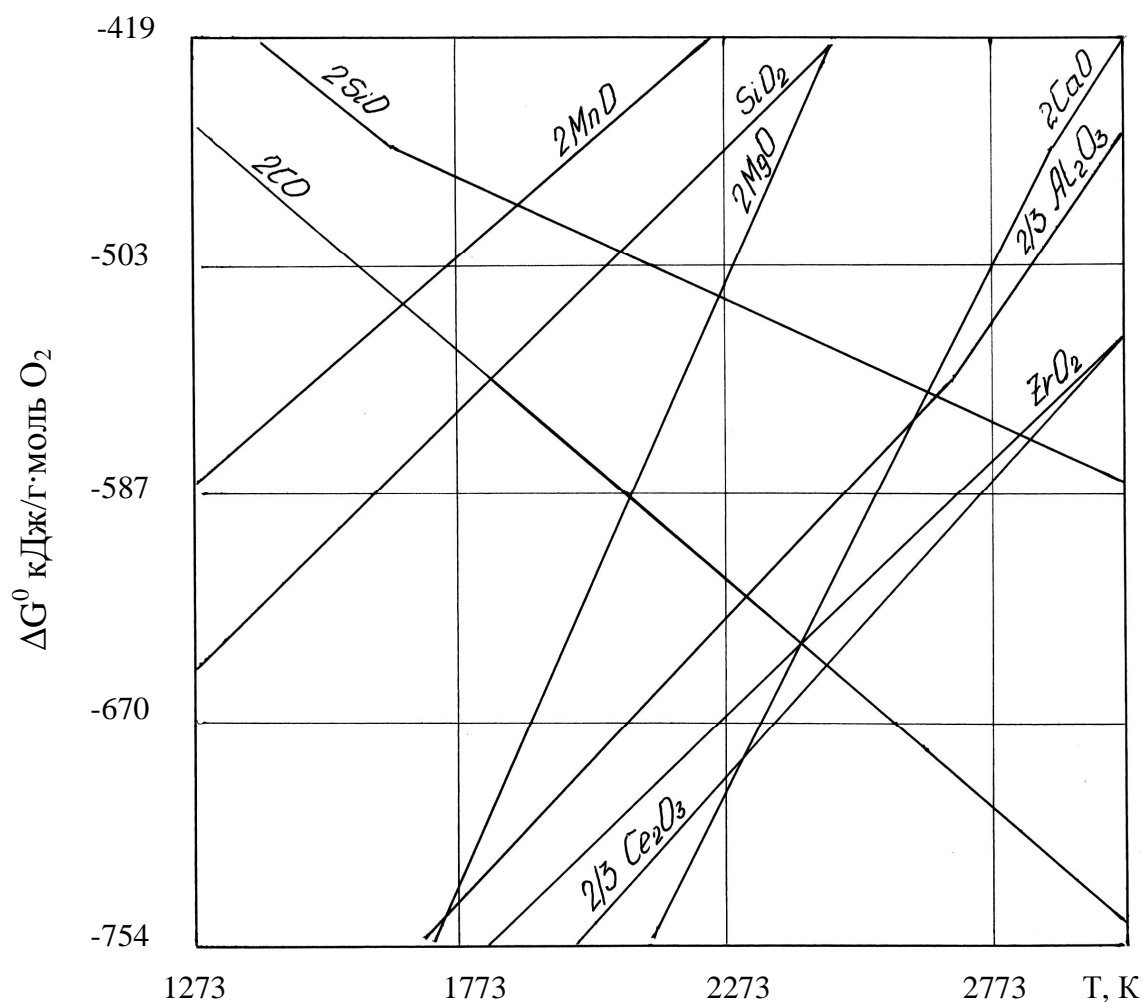


Рисунок 2 – График температурной зависимости изменения энергии Гиббса [5]

Такое сближение кривых для MgO и SiO₂ приводит к их пересечению и изменению порядка прочности окислов. При этом становится возможным восстановление магния из MgO кремнием. Очевидно, что в зоне работы электрической дуги, где температура достигает 4000-5000 °С, происходят процессы силикотермического восстановления магния из магнезита. Источником восстановителя для таких процессов является кремний, поступающий как продукт реакции восстановления кремнезема алюминием, а также кремний, уже растворенный в металле. Этим и объясняется снижение содержания кремния в стали после присадки магнезита в шлак.

Следует отметить, что при присадке магнезита на шлак вне зоны работы дуги будет происходить только процесс загущения (увеличения вязкости) шлака, что замедлит алюмотермию кремния и, соответственно, его прирост в металле, но не обеспечит силикотермию магния и снижение содержания кремния в стали.

Приведен анализ термодинамических и физических свойств оксидных соединений шлаковой системы установки ковш-печь и условий их образования; исследовано влияние оксида магния как компонента шлака на содержание кремния в малоуглеродистой стали при ее ковшевой обработке в условиях ОАО «Алчевский металлургический комбинат».

The analysis of thermodynamics and physical properties of oxide connections of the LF-process slag system and terms of their education is resulted; influence of magnox as a component of slag on maintenance of silicon in low-carbon steel at its ladle treatment in the conditions of OJSC «Alchevsk iron and steel works» is investigated.

Библиографический список.

1. Низяев К.Г., Бойченко Б.М. // *Металлургия и горнорудная промышленность.* – 2002. – № 7. – С. 23-25.
2. Низяев К.Г. *Термодинамические закономерности восстановления магнезита под слоем жидкого металла* // *Труды IX международной научно-технической конференции «Теория и практика кислородно-конвертерного процесса».* - Днепропетровск: ГМетАУ. – 1998. – С.26-27.

3. Кубашевский О.А., Олкокк К.Б. *Металлургическая термехимия. Пер. с англ.* – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.

4. Бережной А.С. *Многокомплексные системы окислов.* – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.

5. *Сталеплавильное производство. Справочник, т.1 / Под ред. А.М.Самарина.* – М.: Металлургия, 1964. – 527 с.

*Рекомендовано к печати
д. т. н., проф. Петрушовым С.Н*