

## МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.745.456

В.А. Коровин<sup>1</sup>, Т.Д. Курилина<sup>1</sup>, П.П. Степанов<sup>2</sup>

### ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЭЛЕКТРОПЕЧНОГО ШЛАКА И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА В ПЕЧИ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева<sup>1</sup>,  
ОАО «Выксунский металлургический завод»<sup>2</sup>

Рассмотрена термодинамика восстановления железа из электропечного шлака электродуговой печи с алюмосодержащей высокоглиноземистой смесью. Приведен расчет теплового баланса реакций восстановления. Применение технологии с введением в период плавки в электродуговую сталеплавильную печь алюмосодержащей высокоглиноземистой смеси позволяет перевести часть железа из шлака в металл, а выделение тепла обеспечивает снижение расхода электроэнергии, сокращение цикла плавки и повышение производительности печи.

*Ключевые слова:* экзотермическая реакция, восстановление, электродуговая печь, железо, алюминий, прибыль, производительность.

Целью любого технологического процесса является сохранение и, что более предпочтительно, снижение расхода сырьевых материалов и энергоресурсов. Аналогичные требования стоят перед любым вариантом усовершенствованной технологии производства стали и чугуна.

Для детального рассмотрения процесса плавки и выявления параметров, влияющих на ход процесса и способных вносить изменения, могут быть проведены расчеты материального и теплового баланса электропечи в условиях ОАО «ОМК - Сталь».

Теоретические и практические данные свидетельствуют о важной роли степени окисленности шлака, причем следует выделять из общего содержания оксидов железа в шлаке долю  $Fe_2O_3$ .

При одном и том же общем содержании оксидов железа в шлаке кардинально может меняться как масса образующегося шлака, так и его свойства. Причиной такого явления следует считать разное отношение  $FeO/Fe_2O_3$  в печном шлаке.

Совершенствование технологии, применение активных компонентов и постоянный контроль над остаточным содержанием углерода в металле и оксидов железа в шлаке позволит регулировать шлаковый режим процесса. Причем недопустимо уменьшение соотношения  $FeO/Fe_2O_3$  в шлаке.

При выплавке с использованием 100%-ного стального лома расход карбонизатора должен быть не менее 6-7 кг/т шихты. Содержание углерода в карбонизаторе должно быть не менее 85%. В противном случае нарушается равновесное содержание оксидов железа в шлаке и углерода в металле, уменьшается соотношение  $FeO/Fe_2O_3$  и весь углерод расходуется не на восстановление оксидов железа, а на «сдерживание» дальнейшего окисления железа. При этом может наблюдаться неустойчивая пена шлака и его повышенное количество.

В настоящее время предлагается две технологии по использованию карбида кремния в сталеплавильном производстве: технология раскисления и легирования стали и технология подогрева металла за счет сжигания SiC.

Используемая в настоящее время технология производства стали предусматривает при выпуске металла из сталеплавильного агрегата в ковш предварительное раскисление.

В качестве раскислителей используются чушковый алюминий (первичный, вторичный), ферросилиций, силикокальций.

Расход конкретного раскислителя регламентируется особенностями технологии сталеплавильного агрегата, наличием специального оборудования, окисленностью металла и соответственно наличием указанных материалов.

Наиболее распространенным, является способ предварительного раскисления стали чушковым алюминием. Однако при этом возникают определенные проблемы, связанные с образованием трудноудаляемых неметаллических включений типа  $Al_2O_3$ , а также трудности при разливе металла, в особенности на мелкосортных МНЛЗ (затягивание стаканчика).

Предлагаемая технология раскисления основана на высоком сродстве к кислороду карбида кремния, при этом активность комплексного раскислителя (SiC) близка к активности алюминия и на много выше, чем отдельно у кремния и углерода.

Наиболее целесообразно отдавать карбид кремния непосредственно на струю при выпуске металла из печи (это связано с невысокой плотностью SiC и возможностью хорошего перемешивания в данном периоде).

В структуре расходного коэффициента металла в металлургическом переделе стали в электродуговой печи основной составляющей являются угар и потери железа, поэтому определение технологических решений по его снижению очень важно как с экономической точки зрения, так и с экологической.

Усвоение SiC (угар) колеблется от 70 до 80 % в зависимости от окисленности металла и шлака в ковше, от 20 до 30 % кремния и углерода переходит в металл в качестве легирующих компонентов, отсюда возможность использования SiC ограничено по нижнему пределу марками стали с содержанием  $Si < 0,15\%$  и  $C < 0,12\%$ .

Практика использования SiC при раскислении стали на ОАО «Северсталь» показала возможность полного отказа от использования чушкового алюминия. При этом алюминий использовался только в виде катанки для обеспечения остаточного алюминия в стали в соответствии с требованиями ГОСТ или ТУ.

В настоящее время при наличии агрегатов печь-ковш, окончательное раскисление также может быть обеспечено SiC путем раскисления шлака в ковше, тем самым можно полностью отказаться от алюминия.

Эффективность данного мероприятия складывается из прямой замены карбидом кремния чушкового алюминия и снижения потребления ферросилиция, так как часть кремния из SiC идет на легирование.

Вторым положительным фактором, который пока не оценен в денежном эквиваленте, является факт значительного улучшения качества стали по структуре неметаллических включений.

А при разливе металла на мелкосортных МНЛЗ полностью исключается проблема затягивания стаканчика шлаком ( $Al_2O_3$ ).

С целью повышения степени восстановления железа из электропечного шлака и минимизации расхода электроэнергии можно применить для ввода в электродуговую печь алюмосодержащий высокоглиноземистый материал следующего состава:  $Al_{мет}$  -15–20%,  $Al_2O_3$  – 55–35%, SiC - 1–3%,  $Si_{мет}$  – 10–8%, C – 9–6%. Восстановление железа из его окислов – это экзотермическая реакция с участием алюминия, позволяющая активно восстанавливать железо и использовать энергию химических реакций в процессе плавки вместо электроэнергии.

При введении алюмосодержащей высокоглиноземистой смеси (АВГС) в первичном шлаке дуговой печи происходят следующие реакции [1, 2, 3]:



Тепловой эффект реакции определяется:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(Al_2O_3) - 3 \cdot \Delta H_{298}^0(FeO),$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{FeO}) = -263,68 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -1675 - 3 \cdot (-263,68) = -883,96 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции восстановления железа из оксида металлическим алюминием составляет  $-883,96$  кДж/моль, или при окислении 1 кг Al выделяется 16370 Дж тепла.

Принимаем, что теплоемкость компонентов реакции не зависит от температуры  $\Delta C_p = \text{const}$  и находим тепловой эффект реакции при температуре  $1600^\circ\text{C}$ :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 (T - 298),$$

$$C_{p298}^0 (\text{Al}_{\text{кр}}) = 24,34 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{Al}_2\text{O}_3) = 79 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{Fe}) = 25,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{FeO}) = 48,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta C_{p298}^0 = 79 + 3 \cdot 25,23 - 2 \cdot 24,34 - 3 \cdot 48,12 = -38,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

При температуре  $1600^\circ\text{C}$  тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 (T - 298) = -883960 - 38,53 \cdot (1873 - 298) = -944644,75 \text{ Дж/моль}$$

или  $\Delta H^0 = -944,645$  кДж/моль.

Таким образом, при введении 1 кг Al выделяется 17493 Дж теплоты.



$$\Delta H_{298}^0 (\text{FeO}) = -263,68 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{SiO}_2) = -859,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -859,3 - 2 \cdot (-263,68) = -331,94 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции восстановления железа из оксида металлическим алюминием составляет  $-331,94$  кДж/моль, или при окислении 1 кг Si выделяется 11855 Дж тепла.

Принимаем, что теплоемкость компонентов реакции не зависит от температуры  $\Delta C_p = \text{const}$  и находим тепловой эффект реакции при температуре  $1600^\circ\text{C}$ :

$$C_{p298}^0 (\text{SiO}_2) = 44,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{Fe}) = 25,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{Si}_{\text{кр}}) = 19,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{p298}^0 (\text{FeO}) = 48,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta C_{p298}^0 = 44,68 + 2 \cdot 25,23 - 2 \cdot 48,12 - 19,8 = -20,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

При температуре  $1600^\circ\text{C}$  тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p298}^0 (T - 298) = -331940 - 20,9 \cdot (1873 - 298) = -364857,5 \text{ Дж/моль}$$

или  $\Delta H^0 = -364,858$  кДж/моль.

Таким образом, при введении 1 кг Si выделяется 13031 Дж теплоты.



$$\Delta H_{298}^0 (\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{SiO}_2) = -859,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{FeO}) = -263,68 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{SiC}) = -73,18 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -110,5 + (-859,3) - 3 \cdot (-263,68) - (-73,18) = -105,58 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции восстановления железа из оксида карбидом углерода составляет  $-105,58$  кДж/моль, или при введении карбида углерода в количестве 1 кг произойдет выделение 2639,5 Дж тепла.

Принимаем, что теплоемкость компонентов реакции не зависит от температуры  $\Delta C_p = \text{const}$  и находим тепловой эффект реакции при температуре 1600°C:

$$C_{P298}^0(\text{SiO}_2) = 44,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{Fe}) = 25,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{CO}) = 29,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{FeO}) = 48,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{SiC}) = 5,75 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

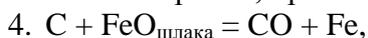
$$\Delta C_{P298}^0 = 44,68 + 29,15 + 3 \cdot 25,23 - 3 \cdot 48,12 - 5,75 = -0,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

При температуре 1600°C тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P298}^0(T - 298) = -105580 - 0,59 \cdot (1873 - 298) = -106509,25 \text{ Дж/моль}$$

или  $\Delta H^0 = -106,51 \text{ кДж/моль}$ .

Таким образом, при введении 1 кг SiC выделится 2663 Дж теплоты.



$$\Delta H_{298}^0(\text{FeO}) = -263,68 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -110,5 - (-263,68) = 153,18 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции восстановления железа из оксида металлическим алюминием составляет 153,18 кДж/моль, или при восстановлении железа введением углерода в количестве 1 кг произойдет поглощение 12765 Дж тепла.

Принимаем, что теплоемкость компонентов реакции не зависит от температуры  $\Delta C_p = \text{const}$  и находим тепловой эффект реакции при температуре 1600°C:

$$C_{P298}^0(\text{CO}) = 29,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{Fe}) = 25,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{FeO}) = 48,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{C}) = 8,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta C_{P298}^0 = 29,15 + 25,23 - 48,12 - 8,53 = -2,27 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

При температуре 1600°C тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P298}^0(T - 298) = 153180 - 2,27 \cdot (1873 - 298) = 149604,75 \text{ Дж/моль} \quad \text{или}$$

$\Delta H^0 = 149,605 \text{ кДж/моль}$ .

Таким образом, при введении 1 кг C поглощается 12467 Дж теплоты.

5. При протекании плавки тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция также вносит вклад в тепловой баланс:



$$\Delta H_{298}^0(\text{CaCO}_3) = -1206 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CaO}) = -635,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^0 = -635,1 - 393,51 - (-1206) = 177,39 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции разложения  $\text{CaCO}_3$  составляет 177,39 кДж/моль, или при разложении 1 кг произойдет поглощение 1773,9 Дж тепла.

Принимаем, что теплоемкость компонентов реакции не зависит от температуры  $\Delta C_p = \text{const}$  и находим тепловой эффект реакции при температуре 1600°C:

$$C_{P298}^0(\text{CaCO}_3) = 81,85 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0(\text{CaO}) = 42,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$C_{P298}^0 (\text{CO}_2) = 37,13 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град},$$

$$\Delta C_{P298}^0 = 42,8 + 37,13 - 81,85 = 1,92 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

При температуре 1600°C тепловой эффект реакции составит:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P298}^0 (T - 298) = 177390 + 1,92 \cdot (1873 - 298) = 180414 \text{ Дж/моль} \quad \text{или}$$

$$\Delta H^0 = 180,414 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, при введении 1 кг CaCO<sub>3</sub> поглощается 1804,14 Дж теплоты.

Результаты расчета теплового баланса плавки стали сведены в табл. 1.

Таблица 1

## Расчет теплового баланса плавки

Компонент АВГС	Содержание компонентов смеси, %	На одну плавку		На одну тонну стали	
		Расход компонентов смеси, кг	Тепловой эффект, кДж	Расход компонентов смеси, кг	Тепловой эффект, кДж
Al металлический	15-20	345-460	(-6035,1)-(-8046,78)	1,125-1,5	(-19,68)-(-26,25)
Si металлический	8-10	184-230	(-2397,7) – (-2997,13)	0,6-0,75	(-7,82) – (-9,773)
SiC	1-3	23-69	(-61,25) – (-183,75)	0,075-0,225	(-0,2) – (-0,6)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-55	805-1265	-	2,625-4,125	-
C	6-9	138-207	1720,5 – 2580,7	0,45-0,675	5,61 – 8,415
<b>Тепловой баланс:</b>			<b>(-6773,56)-(-8646,96)</b>		<b>(-22,09)-(-28,214)</b>
CaCO <sub>3</sub>	-	1000-1200	1804,14 - 2165	6,25-7,5	11,28 – 13,53
<b>Итого:</b>			<b>(-4969,42)-(-8625,31)</b>		<b>(-10,81)-(-14,684)</b>

По реакциям 1,2,3,4 за счет 1 кг АВГС восстанавливается из шлака 1,33 кг железа, т.е. для того, чтобы снизить угар на 1%, необходимо затратить до 7,5 кг смеси на 1 т стали.

Введение экзотермической АВГС приводит к восстановлению железа, снижению уга-ра элементов и к выделению тепла по сумме протекающих химических реакций.

В конечном итоге, за счет применения новой технологии с введением в период плавки в электродуговую сталеплавильную печь алюмосодержащей высокоглиноземистой смеси можно сократить массовую долю железа в электропечном шлаке примерно на 3-4%. Благодаря этому, железо, содержащееся в шлаке в виде оксида, переводится в расплав. При этом достигается экономия металла, что позволяет снизить затраты и уменьшить себестоимость тонны стали.

Важное практическое значение имеет и тот факт, что выделение тепла химических реакций обеспечивает снижение расхода электроэнергии, сокращение времени цикла плавки стали и повышение производительности электродуговой печи.

Сочетание этих факторов в итоге дает экономическую эффективность при промышленном использовании предлагаемого способа.

## Библиографический список

1. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

2. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – 7-е изд. – Л.: - Химия, 1974. – 200 с. [Электронный ресурс], <http://eugene980.narod.ru/fh.htm>, [Свободный доступ].
3. Steel times. Информационный портал о черной и цветной металлургии, [Электронный ресурс], <http://steeltimes.ru/books/theory/theorymetalproc/theorymetalproc.php>, [Свободный доступ].

*Дата поступления  
в редакцию 01.04.2014*

**V.A. Korovin<sup>1</sup>, T.D. Kurilina<sup>1</sup>, P.P. Stepanov<sup>2</sup>**

**THERMODYNAMICS OF IRON REDUCTION FROM ELECTRIC FURNACE  
SLAG AND CHANGING THE HEAT BALANCE IN THE FURNACE**

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev<sup>1</sup>,  
OJSC «Vyksa metallurgical plant»<sup>2</sup>

Spoke about the thermodynamic of iron reduction from electric arc furnace slag, adding aluminum-containing high-alumina mixture. The calculation of the heat balance of redox reactions. Using technology with adding in an electric smelting furnace aluminum-containing high-alumina mixture in the period of melting, can translate some of the iron from the slag to the metal, the heat of reaction reduces the energy consumption, and reduces cycles of melting, increases productivity of the furnace.

*Key words:* exothermic reaction, reduction, electric arc furnace, iron, aluminum, performance.