

Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов магния для десульфурации железоуглеродистых расплавов

Рассмотрены процессы восстановления оксида магния различными восстановителями. Проведен подробный термодинамический анализ процессов восстановления оксида магния углеродом, кремнием и алюминием. Установлено, что наиболее рациональным способом восстановления оксида магния является алюмотермия.

Ключевые слова: восстановление, оксид магния, алюмотермия, углеродотермическое восстановление, силикотермия

Постановка задачи исследования. Внепечная десульфурация чугуна на современном этапе развития является неотъемлемой составляющей большинства отраслей металлургического производства [1]. Существует много различных технологий по внепечному удалению серы из расплава, наибольшее распространение среди которых получили связанные с использованием магния [2-4]. Их применение дает возможность достичь довольно низкое содержание серы в жидком чугуне, однако у таких технологий достаточно недостатков, таких как: применение дорогостоящего материала – металлического магния и использование сложного вспомогательного оборудования. Существует технология, позволяющая устранить главные недостатки внепечной десульфурации чугуна, – это обработка расплава магнием, восстановленным из оксида непосредственно в объеме жидкого расплава за счет теплоты электрической дуги [5]. Но все-таки значительные затраты электроэнергии – весомый недостаток метода внепечного рафинирования жидкого чугуна.

Таким образом, цель данного исследования – определение оптимального восстановителя и поиск альтернативных источников теплоты для восстановления оксидов магния непосредственно в объеме жидкого металлического расплава.

Методика проведения исследований. У данных исследований характер теоретический и в процессе их проведения предусматривали: расчет температуры начала восстановления оксида магния различными восстановителями; анализ экзотермических процессов с целью определения оптимального источника теплоты; термодинамический анализ процессов восстановления оксида магния различными восстановителями; определение составов экзотермических смесей для восстановления оксида магния непосредственно в объеме жидкого чугуна.

Температура начала восстановления оксида металла восстановителем рассчитана согласно равенству энергии Гиббса и реакций окисления металла и восстановителя соответственно. В первом приближении энергия Гиббса определена по следующему выражению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \times T, \quad \text{Дж/моль}, \quad (1)$$

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия, Дж/моль; ΔS_{298}^0 – стандартная энтропия системы, Дж/(К·моль).

Исходя из этого, температуру начала восстановления оксида восстановителем можно рассчитать по формуле

$$T = \frac{\Delta H(B)_{298}^0 - \Delta H(Me)_{298}^0}{\Delta S(Me)_{298}^0 - \Delta S(B)_{298}^0}, \quad \text{К}, \quad (2)$$

где $\Delta H(B)_{298}^0$ и $\Delta H(Me)_{298}^0$ – стандартная энтальпия реакций окисления восстановителя и металла соответственно, Дж/моль; $\Delta S(B)_{298}^0$ и $\Delta S(Me)_{298}^0$ – стандартная энтропия реакций окисления восстановителя и металла, Дж/(К·моль).

Анализ эффективности использования для нагрева различных экзотермических реакций заключался в определении количества теплоты, выделяемой с единицы массы веществ, участвующих в химическом превращении.

Термодинамический анализ предусматривал определение влияния давления и температуры на процессы восстановления оксида магния различными восстановителями.

Расчет составов экзотермической смеси для восстановления магния из оксида непосредственно в объеме жидкого металлического расплава проводили согласно стехиометрического соотношения и исходя из термичности рассчитанной смеси, которую можно вычислить из равенства

$$q = \Delta H_{298}^0 / \sum_{i=1}^n M_i, \quad (3)$$

где M_i – молекулярная (атомная) масса i -ого исходного вещества, принимающего участие в химическом превращении, г/моль; ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия химической реакции, Дж/моль.

Результаты проведения исследований. В ходе выполнения исследований определена температура начала восстановления оксида магния различными восстановителями (рис. 1). Согласно данным, приведенным на диаграмме, восстановление оксида магния принципиально возможно всеми рассмотренными восстановителями, но для использования в качестве восстановителя железа и марганца температура начала восстановления увеличивается на 28



Рис. 1. Температура начала восстановления оксидов магния различными видами восстановителей

и 15 % соответственно по сравнению с использованием кремния. То есть, восстановление оксида магния железом и марганцем связано с использованием значительно большего количества теплоты, чем при использовании алюминия, кремния и углерода.

Для покрытия дефицита теплоты на процесс восстановления оксида магния предложено использовать тепло смежно протекающих экзотермических реакций. Наибольшая энергетическая эффективность из всех экзотермических реакций у процессов алюмотермического восстановления оксидов металлов, среди которых можно особо выделить оксиды следующих металлов: марганца, железа, ванадия, молибдена, вольфрама и хрома. Реакции процесса алюмотермического восстановления оксидов указанных выше металлов и соответствующее им тепловыделение приведены в табл. 1, согласно данным которой принципиально возможно использование в качестве источника теплоты всех рассматриваемых оксидов, кроме гаусманита (закись-окиси марганца). Процесс алюмотермического восстановления указанного выше соединения производит недостаточно теплоты даже для произвольного его протекания. Алюмотермические процессы восстановления оксидов марганца (IV), молибдена (VI) и хрома (VI) сопровождаются выделением значительного количества теплоты и носят взрывной характер. Поэтому их применение для восстановления оксидов магния непосредственно в объеме

металлического расплава нетехнологично и опасно вообще. Таким образом, в качестве источника теплоты при восстановлении оксида магния непосредственно в объеме железоуглеродистого расплава наиболее целесообразно использовать алюмотермические процессы восстановления оксидов ванадия, молибдена (IV), вольфрама и железа (табл. 1). Их восстановление сопровождается выделением достаточного количества теплоты и не носит взрывного характера. Поскольку вольфрам, молибден и ванадий относятся к группе легирующих элементов, отличающихся

Таблица 1
Реакции процесса алюмотермического восстановления оксидов и соответствующее им тепловыделение [6]

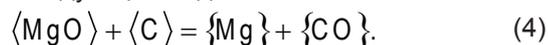
Металл, оксид которого восстанавливается	Реакция восстановления	Тепловыделение процесса восстановления, кДж/кг
Марганец	$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$	2490
	$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$	4750
Железо	$3FeO + 2Al \rightarrow 3Fe + Al_2O_3$	2810
	$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	3560
Молибден	$3MoO_2 + 4Al \rightarrow 3Mo + 2Al_2O_3$	3050
	$MoO_3 + 2Al \rightarrow Mo + Al_2O_3$	4520
Вольфрам	$WO_3 + 2Al \rightarrow W + Al_2O_3$	2890
Хром	$CrO_3 + 2Al \rightarrow Cr + Al_2O_3$	6700
Ванадий	$3V_2O_3 + 10Al \rightarrow 6V + 5Al_2O_3$	3370

высокой стоимостью, то их использование в нашем случае нерационально. Поэтому, для осуществления процесса восстановления оксида магния непосредственно в объеме металлического расплава в качестве источника теплоты наиболее пригодны реакции алюмотермического восстановления оксидов железа, из которых самым распространенным в природе является оксид железа (II). Дальнейшие расчеты проведены непосредственно для него.

Поскольку максимальная температура во фронте протекания вышеуказанного процесса составляет 2500 °C [7], то в определенных условиях восстановление оксида магния возможно кремнием, углеродом и алюминием. Каждый из процессов далее рассмотрен более детально.

Углеродотермическое восстановление оксида магния

Главная особенность процесса углеродотермического восстановления оксидов металлов – то, что одним из продуктов восстановления является монооксид углерода. Таким образом, для данного метода получения магния химическая реакция восстановления имеет следующий вид:



Термодинамические условия для протекания приведенной реакции обеспечиваются при температурах выше температуры кипения магния. Константу равновесия углеродотермического восстановления магния можно записать в виде [8]

$$K_p = P_{CO} P_{Mg};$$

$$\ln K_p = \frac{-77892,66}{T} - 3,71 \cdot \lg T + 48,61. \quad (5)$$

При снижении температуры ниже равновесной химическая реакция восстановления оксидов магния протекать не будет, а равновесие всей системы, в соответствии с принципом Ле-Шателье, смещается в сторону образования исходных веществ. В этих условиях пары образовавшегося магния будут окисляться монооксидом углерода.

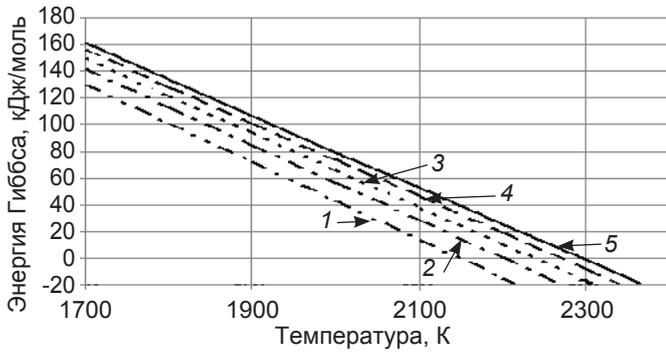


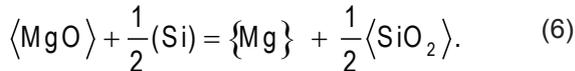
Рис. 2. Влияние давления на зависимости энергии Гиббса от температуры процесса углеродотермического восстановления оксида магния: 1 – стандартные условия; избыточное давление – 2 – 1 атм; 3 – 0,5 атм; 4 – 1,5 атм; 5 – 2,0 атм

Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции углеродотермического восстановления оксида магния приведена на рис. 2, на котором видно, что рост давления в системе на 1 атм по сравнению с атмосферным приводит к увеличению температуры начала восстановления на 98 К и достигает 2247 К.

Таким образом, использование углерода в качестве восстановителя оксида магния является практически невозможным в промышленном исполнении.

Силикотермическое восстановление оксида магния

В случае использования силикотермического способа восстановления магния в объеме жидкого металлического расплава химическую реакцию восстановления рассчитывают по уравнению



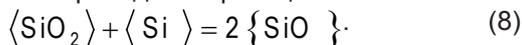
С учетом второго начала термодинамики для реакции силикотермического восстановления оксида магния зависимость энергии Гиббса от температуры (рис. 3) вычисляют по формуле [8]

$$\Delta G_{T(\text{MgO}-\text{Si})}^0 = 283195 + 30,8 T \cdot \lg(T) - 214,65 T, \quad (7)$$

Дж/моль ($T = 1700 - 2500 \text{ K}$).

Влияние изменения давления на значение энергии Гиббса для реакции силикотермического восстановления оксидов магния согласно данным рис. 3 довольно значительно. Так, повышение давления в системе на 1 атм по сравнению с атмосферным приводит к повышению температуры начала восстановления оксидов магния до 2720 К (на 134 К).

Установлено [9], что при высоких температурах и наличии углерода оксиды кремния достаточно легко переходят в газообразное состояние. В этом случае углерод выступает в качестве катализатора процесса газификации, и в условиях металлического расплава, насыщенного углеродом, образование монооксида кремния проходит по реакции



Таким образом, парциальное давление монооксида кремния можно определить по выражению

$$\ln P_{\text{SiO}} = -\frac{42696,96}{T} - 3,25 \cdot \lg T + 31,29. \quad (9)$$

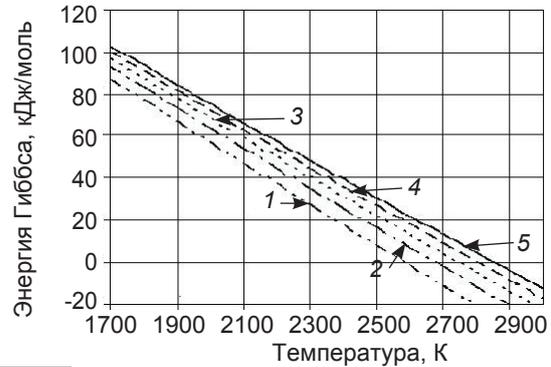


Рис. 3. Влияние давления на изменение энергии Гиббса от температуры процесса силикотермического восстановления оксида магния: 1 – стандартные условия; избыточное давление – 2 – 1 атм; 3 – 0,5 атм; 4 – 1,5 атм; 5 – 2,0 атм

Влияние температуры на парциальное давление монооксида кремния в графическом виде приведено на рис. 4. по которому видно, что с ростом температуры значительно возрастает парциальное давление SiO и при достижении температуры 2083 К становится возможным самопроизвольное его образование.

Поскольку температура начала восстановления магния значительно выше температуры начала процесса образования газообразного монооксида кремния, то существует довольно высокая вероятность протекания термодинамического процесса при наличии кремния и его оксида. Учитывая это, возможно снижение эффективности восстановления оксидов магния, а также присутствует вероятность окисления паров восстановленного металла монооксидом кремния при снижении температуры вследствие их взаимодействия с железоуглеродистым расплавом. Поэтому для реализации силикотермического восстановления оксидов магния под слоем жидкого металла необходимо обеспечить разделение газообразного монооксида кремния и паров магния. Осуществить это можно за счет снижения температуры начала реакции восстановления оксидов магния и повышения температуры начала реакции образования монооксида кремния. Таким образом, процесс промышленного силикотермического восстановления оксидов щелочноземельных металлов необходимо проводить в условиях пониженного давления (вакуума). Но, учитывая тот факт, что под слоем жидкого металла действует избыточное давление,

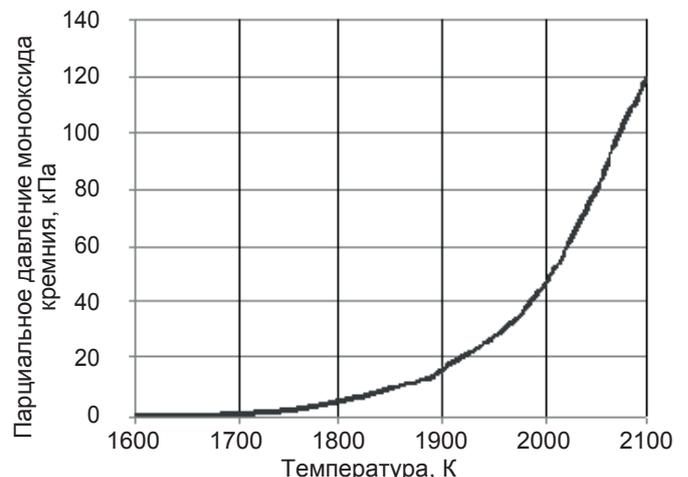


Рис. 4. Изменение парциального давления SiO от температуры

Термодинамические характеристики комплексных оксидных соединений в системах CaO-Al₂O₃ и MgO-Al₂O₃[10]*

Номер п/п	Соединение	Температурный интервал, К	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения для определения теплоемкости $C_p = (A + B) \cdot 10^{-3} T - C \cdot 1057^{-2}$		
					A	B	C
1	CaAl ₂ O ₄	298-1800	-2323,62	114,14	150,50	24,91	33,27
2	CaAl ₄ O ₇	298-1800	-3974,76	177,65	276,26	22,91	74,40
3	Ca ₃ Al ₂ O ₆	298-1800	-3583,93	205,24	260,33	19,14	50,20
4	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	1310-1800	-19410,67	1044,58	955,21	411,48	–
5	Ca ₅ Al ₆ O ₁₄	1310-1800	-(8228,14)	(439,32)	(403,87)	(173,97)	–
6	CaAl ₁₂ O ₁₉	298-1800	-(10656,50)	(308,50)	–	–	–
7	MgAl ₂ O ₄	298-1800	-35,53	80,47	153,82	26,75	40,88

* – в скобках приведены ориентировочные данные

можно сделать вывод, что силикотермическое восстановление оксидов магния согласно промышленной технологии практически невозможно. Применение кремния в качестве восстановителя оксидов магния требует значительного усложнения технологии и введения дополнительных материалов для связывания монооксида кремния. Это, в свою очередь, снижает эффективность десульфурации, поскольку уменьшается количество магния, восстановленного с килограмма исходной шихты.

Алюмотермическое восстановление оксида магния

Процесс алюмотермического восстановления оксида магния в условиях высокотемпературного металлического расплава можно описать следующим уравнением:



Такой химической реакции соответствует следующее соотношение для расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры [8]:

$$\Delta G_{T(\text{MgO}-\text{Al})}^0 = 581190 + 76,75T \cdot \lg T - 563,8T, \quad (11)$$

Дж/моль ($T = 1700 - 2500 \text{ K}$).

Применение в качестве восстановителя алюминия имеет некоторые преимущества, главное из которых – значительное снижение температуры начала восстановления по сравнению с другими восстановителями и конденсированное состояние оксидов алюминия. Анализ системы Al-O при температуре ниже 3000 К показывает, что все оксидные соединения существуют в конденсированном состоянии.

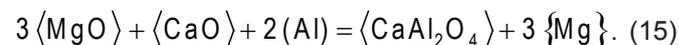
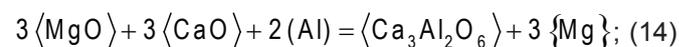
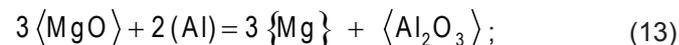
В процессе алюмотермического восстановления образуется оксид алюминия, который интенсивно вступает во взаимодействие с оксидами щелочноземельных металлов, образуя комплексные оксидные соединения. Все это препятствует алюмотермическому восстановлению оксидов. Таким образом, для преодоления сложившейся ситуации необходимо связывать оксид алюминия в комплексные оксидные соединения и удалять из зоны восстановления щелочноземельных металлов.

С целью поиска устойчивых комплексных оксидных соединений проведен анализ оксидных систем CaO-Al₂O₃ и MgO-Al₂O₃, в которых обнаружили сле-

дующие соединения: Ca₃Al₂O₆, Ca₅Al₆O₁₄, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉ и MgAl₂O₄. Термодинамические характеристики данных комплексных оксидных соединений приведены в табл. 2.

Учитывая устойчивость комплексных оксидных соединений и условия протекания реакций (объем жидкого чугуна – нейтрально-восстановительная среда) для дальнейшего анализа применили соединения под номерами 1, 3 и 7 из табл. 2.

Далее необходимо более подробно рассмотреть реакции алюмотермического восстановления оксида магния с образованием этих соединений:



Для сравнения вероятности протекания реакций (12-15) построили G-T диаграмму (рис. 5).

Таким образом, образование комплексных оксидов в процессе алюмотермического восстановления

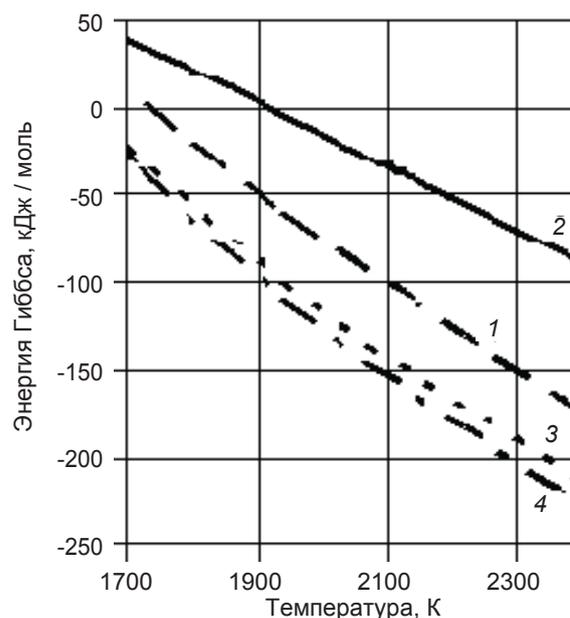


Рис. 5. G-T диаграмма реакций алюмотермического восстановления оксидов магния: 1 – реакция (12); 2 – реакция (13); 3 – реакция (14); 4 – реакция (15)

Состав и термичность исходной смеси для восстановления магния из оксида

Номер реакции	Состав смеси, %				Термичность, Дж/г
	FeO	MgO	Al	CaO	
12	61,0	16,0	23,0	–	2529
14	53,0	12,0	18,0	17,0	2568
15	58,0	14,0	21,0	7,0	2513

оксидов магния способствует снижению температуры начала восстановления. Алюмотермия является наиболее рациональным методом восстановления оксидов магния непосредственно в объеме жидкого металлического расплава.

Согласно реакциям (12), (14) и (15) рассчитаны составы и термичность смесей для восстановления магния из оксида (табл. 3)

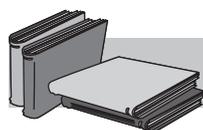
Выводы

1. Установлена температура начала восстановления оксида магния при использовании в качестве восстановителя железа, марганца, кремния, углерода и алюминия.

2. Проанализированы термодинамические особенности восстановления оксида магния с помощью углерода, кремния и алюминия.

3. Определена эффективность применения алюминия для восстановления оксида магния с учетом образования комплексных соединений на основе оксида кальция.

4. Рассчитаны составы экзотермических смесей для восстановления магния из оксида.



ЛИТЕРАТУРА

1. Выбор рациональной технологии внепечной десульфурации чугуна в условиях современного металлургического производства / А. Ф. Шевченко, Б. В. Двоскин, Л. В. Быков, А. В. Зотов // Металлургическая и горнорудная пром-сть. – 1999. – № 5. – С. 23-27.
2. Дюдкин Д. А., Гринберг С. Е., Маринцев С. Н. Сопоставление эффективности способов десульфурации чугуна // Сталь. – 2001. – № 4. – С. 17-19.
3. Рациональная технология десульфурации чугуна гранулированным магнием в большегрузных заливочных ковшах / А. Ф. Шевченко, Б. В. Двоскин, А. С. Вергун и др. // Бюл. «Черметинформация». – 2001. – № 1. – С. 12-14.
4. Вергун А. С. Исследование и разработка оптимального химического состава магнийсодержащего реагента для внедоменной десульфурации чугуна // Теория и практика металлургии. – 2000. – № 3. – С. 21-24.
5. Экспериментальные исследования десульфурации чугуна магнезитом в условиях ДЗПВ / К. Г. Низяев, А. Г. Величко, Б. М. Бойченко и др. // Теория и практика металлургии. – 2001. – № 6. – С. 16-19.
6. Гопенко В. Г., Петрович С. Ю., Черепанов В. П. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и область применения. – СПб.: СПбГПУ, 2011. – 48 с.
7. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М.: ЗАО «Издательство БИНОМ», 1999. – 176 с.
8. Кубашевский О., Олкок К. Б. Металлургическая термохимия: Пер с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
9. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наук. думка, 1970. – 544 с.

Анотація

Молчанов Л. С., Нізяєв К. Г., Бойченко Б. М., Стоянов О. М., Синєгін Є. В.

Термодинамічний аналіз процесів відновлення оксидів магнію для десульфуратії залізовуглецевих розплавів

Розглянуто процеси відновлення оксидів магнію різними відновниками. Проведено детальний термодинамічний аналіз процесів відновлення оксиду магнію вуглецем, кремнієм та алюмінієм. Встановлено, що найбільш раціональним способом відновлення оксиду магнію є алюмотермія.

Ключові слова

відновлення, оксид магнію, алюмотермія, вуглецевотермічне відновлення, силіко-термія

Summary

Molchanov L. S., Nizyaev K. G., Boichenko B. M., Stoyanov A. N., Sinegin E. V.

Thermodynamic analysis of reduction process of magnesium oxide for desulphurization of ferric-carbon smelts

The reduction processes of magnesium oxide by various reducing agents were considered. A detailed thermodynamic analysis of magnesium oxide reduction by carbon, silicon and aluminum was made. Found that the most efficient way to reduce magnesium oxide is aluminothermal reduction.

Keywords

reduction, magnesium oxide, aluminothermal reduction, carbothermal reduction, silicothermal reduction

Поступила 17.07.13

**Предлагаем разместить в нашем журнале
рекламу продукции или рекламного материала
о Вашем предприятии**

РАСЦЕНКИ НА РАЗМЕЩЕНИЕ РЕКЛАМЫ

(цены приведены с учетом налога на рекламу)

2, 3-я страницы обложки		страница внутри журнала	
цветная	1400 грн.	цветная	1050 грн.
черно-белая	700 грн.	черно-белая	500 грн.
1/2 страницы формата		1/2 страницы формата А4	
цветная	900 грн.	цветная	800 грн.
черно-белая	500 грн.	черно-белая	450 грн.
1/4 страницы формата		1/4 страницы формата А4	
цветная	550 грн.	цветная	300 грн.
черно-белая	300 грн.	черно-белая	200 грн.

При повторном размещении рекламы – скидка 15 %

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ!

В редакцию журнала **«Металл и литье Украины»**
принимаются рукописи на *русском языке*
и при наличии номера УДК.

Статьи обязательно должны содержать
на **3-х языках** (*русском, украинском и английском*)
фамилии, имена, отчества авторов,
название статьи, аннотации, ключевые слова