

Виконані розрахунки коефіцієнтів заміни флюсів і агломерату в доменній плавці на СКШ. Так використання СКШ у складі шихти доменної плавки дозволить замінити агломерат з коефіцієнтом 0,5 і повністю виключити з складу шихти вапняк. Крім цього, при витраті СКШ 100 кг/т чавуну вноситься додатково 28 кг/т оксидів кальцію, що дозволить замінити в шихті доменної плавки офлюсований агломерат.

УДК 669

К. Г. Нізяєв¹, О. М. Стоянов¹, Є. В. Синегін¹, А.В. Скрипник¹, С. Б. Бойченко²

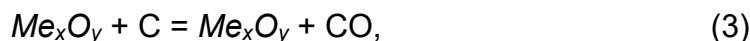
¹Український державний університет науки і технологій, Дніпро

²Jansen Steel Tubes, Швейцарія

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ВОГНЕТРИВУ З ВУГЛЕЦЕМ

Для вогнетривів системи оксид-вуглець (MeO – C) велике значення мають реакції взаємодії вуглецю з оксидом в присутні кисню. В загальному виді систему можна представити як потрійну M–O–C.

Взаємодія оксидів металу (в складі вогнетриву) з вуглецем проходить по реакції $Me + C = Me + CO$, яку слід розглядати як результуючу двох сумісних реакцій:



Умовою рівноваги системи, тобто реакції (3), є однаковий склад рівноважної газової фази ($CO + CO_2$) рівнянь (1) и (2).

Склад газової суміші ($CO + CO_2$) для наведених реакцій змінюється з температурою, а для реакції (2) - ще й в від залежності загального тиску в системі.

Якщо Me, MeO и C є твердими фазами і в системі не виникають тверді розчини, рівновага реакції (3) характеризується одним ступенем свободи. Тому при фіксованому тиску в системі температура, при якій реакція (3) знаходиться в рівновазі, має суворо визначене значення і називається температурою початку відновлення оксиду металу вуглецем – $T_{н.в.}$.

По В.П. Єлютину, оксиди металів взаємодіють з вуглецем при температурі:

$$T_{н.в.} = 0,467T_{пл} + 250, \quad (4)$$

де $T_{пл}$ - температура плавлення оксиду.

Температура початку взаємодії відповідає початку хімічної активності, тобто при досягненні цієї температури вірогідність відриву частки від поверхні кристалу і переходу її в газову фазу різко підвищується. Температура Бочвара–Таммана, при якій стає помітною дифузія в решітці твердого тіла і протікає хімічний процес, дорівнює $\sim 0,5$ температури плавлення оксиду. Цю температуру ще називають «реакційною» температурою речовини.

Процес прямої взаємодії оксиду з вуглецем виникає на початковому етапі взаємодії та протікає до тих пір, поки існує безпосередній контакт. Такий контакт в реальних твердих тілах складає дуже незначну частку їх повної поверхні, і в наслідок зміни об'єму в ході реакції контакт між частками додатково погіршується, особливо для реакцій, при яких виникає газоподібний продукт. Потім відновлення здійснюється непрямим шляхом через газову фазу. В цьому випадку швидкість взаємодії значно збільшується, оскільки в реакції приймає участь практично вся поверхня зерен дисперсного оксиду.

На початкових етапах взаємодії оксиду з вуглецем для реакції (3) термодинамічна температура $T_{н.в.}$ може бути знайдена з рівняння залежності зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції від температури. За термодинамічну температуру початку взаємодії приймають температуру, при якій величина $\Delta G_T = 0$.

Дослідження взаємодії вуглецю з оксидами, що містяться у вогнетриві, має важливе значення для визначення механізму руйнування футеровки сталеплавильних агрегатів під дією високих температур. Як правило, периклазовуглецеві вогнетриви містять в собі наступні оксиди: MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, FeO, при цьому вміст перерахованих оксидів (без урахування MgO) не перевищує 1–2 %. Тому доцільно, в першу чергу, розглядати механізм взаємодії вуглецю з MgO. Взаємодія вказаних компонентів з вуглецем можлива при наявності хімічно активного кисню, дифузія якого, наприклад, до поверхні контакту MgO з вуглецем, є лімітуючою ланкою процесу. Дифузія кисню у вогнетрив визначається за рівнянням:

$$D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5):$$

де D_0 – передекспоненціальний множник, м²/с;

E – енергія активації, кДж/кмоль;

R – газова стала.

Вирішуючи рівняння (5) для температурних умов експлуатації футеровки сталеплавильних агрегатів, отримуємо наступні значення коефіцієнту дифузії кисню (табл.1).

Таблиця 1

Коефіцієнт дифузії кисню в об'єм вогнетриву при різних температурах

Температура, °С	$D_0 \times 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	$E \times 10^{-3}, \text{ кДж/кмоль}$	$D, \text{ м}^2/\text{с}$
1300	$2,5 \times 10^{-6}$	261,6 *	$0,5 \times 10^{-20}$
1400			$1,68 \times 10^{-20}$
1500			$4,86 \times 10^{-20}$
1600			$12,5 \times 10^{-20}$
1700			$29,4 \times 10^{-20}$

* - в інтервалі температур 1300 – 1750 °С [44].

Залежність коефіцієнту дифузії D від температури середовища має наступний вигляд (рис.1).

Залежність коефіцієнту дифузії від температури

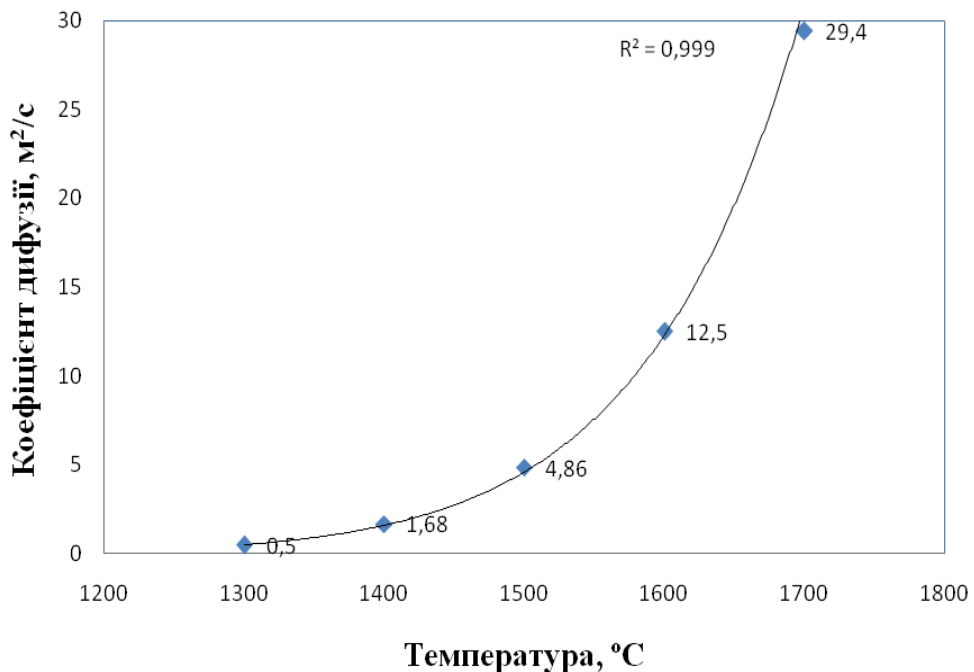


Рис.1. Залежність коефіцієнту дифузії D від температури середовища

Як видно з рис.10.1, при підвищенні температури процесу відбувається значне зростання коефіцієнту молекулярної дифузії.

Встановлено, що з підвищенням температури процесу швидкість проникнення кисню в вогнетрив значно зростає, що підвищує можливість відновлення MgO зі зростанням кількості окисленого вуглецю вогнетриву.