

С. Г. Мельник, д-р техн. наук, e-mail: melnik.sg@gmail.com

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ

Представлены результаты анализа процесса обезуглероживания расплавов Fe–C в окислительных условиях. Значения энергии активации расплавов Fe–C, полученные экспериментально, порядка $E = 10$ кДж/моль (2,3 ккал/моль), меньше, чем величины энергии активации химических процессов. Результаты исследования кинетических возможностей удаления углерода из расплавов Fe–C во внешнедиффузионном режиме реагирования показывают, что процесс окисления углерода в расплавах на основе Fe–C при $|C| > |C|_k$ в температурном диапазоне от 1720 до 2110 К ограничен диффузией окислителя – кислорода в газовой фазе.

Ключевые слова: расплав Fe–C, окисление примесей, обезуглероживание, критические концентрации, химическая кинетика, внешнедиффузионное лимитирование, энергия активации.

Наведено результати аналізу процесу зневуглецювання розплавів Fe–C в окислювальних умовах. Значення енергії активації розплавів Fe–C, отриманих експериментально, порядку $E = 10$ кДж/моль (2,3 ккал/моль), менше, ніж величини енергії активації хімічних процесів. Результати дослідження кінетичних можливостей видалення вуглецю з розплавів Fe–C в зовнішньому дифузійному режимі реагування показують, що процес окислення вуглецю в розплавах на основі Fe–C при $|C| > |C|_k$ в температурному діапазоні від 1720 до 2110 К обмежений дифузією окислювача – кисню в газовій фазі.

Ключові слова: розплав Fe–C, окислення домішок, зневуглецювання, критичні концентрації, хімічна кінетика, зовнішньодифузійне лімітування, енергія активації.

The results of analysis of process decarburization of Fe–C melts in oxidative conditions are presented. The values of the activation energy of the decarburization of Fe–C melts obtained experimentally of the order $E = 10$ kJ/mol (2,3 kcal/mol) are smaller than apparent activation energy of chemical processes. The results of kinetic possibilities of removal of carbon from Fe–C melts in external diffusion regime of the reaction shows that process of carbon oxidation in melts based on Fe–C at $|C| > |C|_k$ in the temperature range from 1720 to 2110 K are limited by diffusion of oxidizer – oxygen in the gas phase.

Keywords: Fe–C melt, oxidation of impurities, decarburization, critical concentrations, chemical kinetics, external diffusion limiting, activation energy.

Процесс окисления углерода является основным сталеплавильным процессом, от которого в немалой степени зависит завершенность химических реакций окисления примесей металлической ванны и в конечном итоге – интенсивность выплавки стали в сталеплавильном агрегате. Поэтому исследование кинетических особенностей выплавки в конвертерах углеродистого полупродукта и уточнение механизма процессов окисления примесей металлического расплава на основе Fe–C представляется необходимым для совершенствования производства качественных сталей с одновременным снижением материальных и энергетических затрат.

Сталь по-прежнему остается основным конструкционным материалом в мире, причем большинство качественных сталей различного сортамента производят в современных высокомеханизированных конвертерных цехах, оснащенных средствами внепечной обработки и непрерывной разливки. Конвертерный процесс производства стали характеризуется сравнительно низкими капитальными вложениями, высокой производительностью основных агрегатов, возможностью использования

современных средств механизации и автоматизации, большой технологической гибкостью. Дальнейшее развитие конвертерного производства качественных сталей осуществляется в направлении совершенствования основного и вспомогательного оборудования предприятий металлургии, сопровождаемого разработкой новых и совершенствованием существующих технологических процессов.

Особенностью кислородно-конвертерного способа выплавки стали, применяемого для производства металлопродукции широкого сортамента, является наличие окислительных условий, оказывающих влияние на физико-химические процессы, его сопровождающие, в том числе на реакции окисления примесей металлической ванны.

При выплавке металла в LD-конвертере с продувкой технически чистым кислородом с содержанием кислорода не менее 99,5 % удельный его расход достигает 60 м³/т жидкой стали. Так, для обеспечения требуемых параметров конвертирования стали в большегрузных конвертерах емкостью 300–400 т металл продувают технически чистым кислородом в количестве около 20000 м³. Это приводит к существенному увеличению в металле сверхравновесного по реакции обезуглероживания кислорода [1], значительно превышающего расчетные величины по равенству Вачера – Гамильтона для условий термодинамического равновесия $m = [C] \cdot [O] = 0,0025$. Концентрация кислорода в металлическом расплаве, в свою очередь, зависит от температуры металла, содержания углерода в нем, интенсивности перемешивания газошлако-металлической эмульсии и других технологических параметров [2]. Вместе с тем, ожидаемой интенсификации процесса окисления углерода в железоуглеродистых расплавах при увеличении массы исходных веществ, вступающих в реакцию, в ряде случаев не наблюдается. Иными словами, «не работает» закон действующих масс Гульдберга – Вааге. Объяснение этому можно отыскать в положениях диффузионной кинетики Д. А. Франк-Каменецкого [3], в которых кинетические параметры физико-химических процессов макроскопической кинетики рассматриваются с точки зрения лимитирования механизмов реакций массопереносом вступающих в реакцию исходных веществ к реакционной поверхности или массопереносом продуктов реакции от реакционной поверхности.

Эти положения макроскопической кинетики, изложенные Д. А. Франк-Каменецким [4], применил профессор С. И. Филиппов при разработке теории обезуглероживания стали и связанной с ней теории критических концентраций, объясняющей механизмы процессов окисления примесей металлической ванны. Согласно теории критических концентраций профессора Филиппова С. И. [5], при окислении углерода в расплаве на основе Fe–C существует критическая концентрация углерода $[C]_{кр}$. При содержании углерода в металлическом расплаве $[C]$ большем критического $[C]_{кр}$ ($[C] > [C]_{кр}$), на реакционной поверхности накапливается поверхностно-активный углерод и процесс окисления углерода лимитируется массопереносом кислорода из газовой фазы к реакционной поверхности. Кинетические условия процесса обезуглероживания определяются выражением:

$$V'_C = -\frac{d[C]}{d\tau} = \frac{Q}{V} \cdot \alpha\{O\}, \quad (1)$$

где $[C]$ – массовая доля углерода в расплаве; Q – площадь реакционной поверхности, см²; V – объем металлического расплава, см³; α – константа скорости процесса, см/мин; $\{O\}$ – содержание кислорода в потоке окислителя, моль·см³. При концентрации углерода в металлическом расплаве меньшей критической $[C]_{кр}$, когда ($[C] < [C]_{кр}$), на реакционной поверхности происходит преимущественное накопление поверхностно-активного кислорода, а лимитирующее влияние на процесс обезуглероживания оказывает массоперенос углерода из объема расплава к реакционной поверхности. Реализуется так называемый внутридиффузионный

режим лимитирования процесса обезуглероживания. Скорость обезуглероживания V_C'' в этих условиях определяется по следующему уравнению:

$$V_C'' = -\frac{d|C|}{d\tau} = \frac{Q}{V} \cdot \gamma \cdot |C|, \quad (2)$$

где γ – константа скорости процесса, см/мин; $|C|$ – содержание углерода в металлическом расплаве, моль-см⁻³.

Теоретические положения химической кинетики, применимые и к процессам, протекающим в сталеплавильных агрегатах при выплавке стали, в том числе и в кислородных конвертерах, основаны на зависимостях кинетических параметров процессов от времени, температуры и на представлении об уровне активной энергии частиц. Энергия активации процесса, являющаяся энергетическим барьером, который исходные продукты реакции должны преодолеть на пути образования конечных продуктов, отражает кинетические особенности процесса и, как следствие, механизма его осуществления.

Для исследования особенностей механизма окисления примесей на примере реакции обезуглероживания на установке, предназначенной для изучения окислительных процессов в металлических расплавах на основе Fe–C [6, 7], были проведены экспериментальные плавки с продувкой железоуглеродистых расплавов кислородом. Целью экспериментов было определение кинетических параметров процесса окисления углерода и значений энергии активации реакции обезуглероживания моделированием в условиях окислительной плавки. Методика исследований заключалась в инициировании процесса окисления углерода в расплаве Fe–C в индукционной печи с герметичным рабочим пространством при помощи кислорода и регистрации кинетических параметров процесса оптико-акустическими газоанализаторами ОА–2109, ОА–2209 и МН–5130. Результаты исследования влияния температуры на кинетические особенности окисления углерода в расплаве Fe–C позволяют определить возможное лимитирующее звено процесса обезуглероживания.

С привлечением положений теории критических концентраций в области расплава Fe–C при содержании углерода $|C|$, большем значения критической концентрации углерода $|C|_{кр}$, $|C| > |C|_{кр}$, для определения константы массопереноса кислорода α_c применяем уравнение Аррениуса в виде:

$$\alpha_c = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{E_\alpha}{RT}}, \quad (3)$$

где E_α – энергия активации процесса, кДж/моль; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль-град (0,082 л-атм/град); α_c – константа массопереноса кислорода.

Уравнение (3) можно представить в полулогарифмической форме:

$$\lg \alpha_c = \lg \alpha_0 - \frac{E_\alpha}{2,303 \cdot R \cdot T}. \quad (4)$$

С учетом экспериментальных значений константы массопереноса кислорода α_c для изменяющегося температурного фактора была получена зависимость $\lg \alpha_c = f(1/T)$. Данные 45-ти опытных плавок обработаны методом наименьших квадратов с помощью стандартной компьютерной программы.

Для интервала температур 1710–2110 К получена полулогарифмическая зависимость константы массопереноса кислорода в газовой фазе α_c от температуры T :

$$\lg \alpha_c = 1,76 - \frac{517}{T}. \quad (5)$$

По тангенсу угла наклона полученной прямой зависимости $\lg \alpha_c = f(1/T)$ к оси абсцисс θ были рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса обезуглероживания Fe–C расплава:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \theta . \quad (6)$$

В результате обработки экспериментальных данных для рассмотренных условий установлена величина кажущейся энергии активации процесса окисления углерода в расплаве Fe–C 10 кДж/моль (2,3 ккал/моль).

По мнению Ричардсона [8], если процесс находится в кинетической области и лимитируется химической реакцией, энергия активации процесса должна иметь величину порядка 1050 кДж/моль (250 ккал/моль). Если процесс контролируется смешанным диффузионно-кинетическим режимом, то ему соответствуют значения энергии активации от 1050 до 210 кДж/моль (от 250 до 50 ккал/моль), а при значениях энергии активации меньших 210 кДж/моль (50 ккал/моль) процесс протекает в диффузионной области, то есть лимитируется диффузией компонентов. Подобное мнение высказывал ряд исследователей, например М. Я. Меджибожский [9]. По его мнению обычно считают, что при значениях энергии активации $E \geq 400$ кДж/моль процесс находится в кинетической области, то есть лимитируется скоростью химической реакции или адсорбцией. При значениях $E \leq 150$ кДж/моль процесс лимитируется диффузией, то есть находится в диффузионной области. При $150 < E < 400$ кДж/моль процесс находится в промежуточной области, то есть лимитируется одновременно диффузионными и химическими звеньями процесса и имеет место смешанный контроль протекания процесса.

Определенные экспериментально при исследовании кинетических особенностей процессов окисления примесей в расплавах Fe–C значения энергии активации процесса окисления углерода порядка $E = 10$ кДж/моль (2,3 ккал/моль) значительно меньше приведенных в [8, 9] граничных значений кажущейся энергии активации химических процессов. Это подтверждает лимитирование процесса окисления углерода в расплавах на основе Fe–C при $|C| > |C|_{\text{кр}}$ в области температур от 1720 до 2110 К диффузией окислителя – кислорода в газовой фазе. Полученные данные могут использоваться при разработке энерго- и ресурсосберегающих технологических процессов производства стали и совершенствовании их с учетом особенностей физико-химических процессов в окислительных условиях плавки.



Список литературы

1. Тарасевич Н. И., Мельник С. Г., Якобше Р. Я. и др. Технология производства конвертерной стали с полиреагентным рафинированием. – К.: Информлитъ, 2010. – 350 с.
2. Арсентьев П. П., Квитко М. П. Конвертерный процесс с донным дутьем. – М.: Металлургия, 1983. – 128 с.
3. Франк – Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 402 с.
4. Филиппов С. И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 280 с.
5. Филиппов С. И. Теория процесса обезуглероживания стали. – М.: Металлургиздат, 1956. – 166 с.
6. Filipov S. I., Mel'nik S. G. Parameters of the Intensification of the Decarburization of iron Melts in the Presence of Surface Active Sulfur. // Izvestia Vysshikh Uchebnykh Zavedenij Chernaya Metallurgiya. – 1977.
7. Filipov S. I., Mel'nik S. G. Intensifying removal of carbon from Fe–C melts by action of neutral argon gas. – Steel USSR. – 1977.

8. Richardson F.D. Rates of slag/metal reactions and steelmaking processes. – Iron and Coal, 1961. – V. 183. – № 4871. – P. 1105–1116.
9. Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев; Донецк: Вища шк. Головн. изд – во, 1986. – 280 с.



References

1. Tarasevich, N. I., Melnik, S. G., Yakobshe, R. Ya. et al. (2010) Tekhnologiya proizvodstva konverternoy stali s polireagentnym rafinirovaniem [*The technology of production of converter steel with polyreagent refining*]. K.: Informlite, 350 p. [in Russian].
2. Arsentev, P. P., Kvitko, M. P. (1983) Konverternyy protsess s donnym dutom [*Converter process with bottom blowing*]. Moscow: Metallurgiya, 128 p. [in Russian].
3. Frank-Kamenetskiy, D. A. (1967) Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike [*Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*]. Moscow: Nauka, 402 p. [in Russian].
4. Filippov, S. I. (1967) Teoriya metallurgicheskikh protsessov [*Theory of metallurgical processes*]. Moscow: Metallurgiya, 280 p. [in Russian].
5. Filippov, S. I. (1956) Teoriya protsessa obezuglerozhivaniya stali [*Theory of the process of decarburization of steel*]. Moscow: Metallurgizdat, 166 p. [in Russian].
6. Filipov, S. I., Mel'nik, S. G. (1977) Parameters of the Intensification of the Decarburization of iron Melts in the Presence of Surface Active Sulfur. Izvestia Vysshikh Uchebnykh Zavedenij Chernaya Metallurgiya [in English].
7. Filipov, S. I., Mel'nik, S. G. (1977) Intensifying removal of carbon from Fe-C melts by action of neutral argon gas. Steel USSR [in English].
8. Richardson, F. D. (1961) Rates of slag / metal reactions and steelmaking processes. Iron and Coal, Vol. 183, no. 4871, pp. 1105–1116 [in English].
9. Medzhibozhskiy, M. Ya. (1986) Osnovy termodinamiki i kinetiki staleplavilnykh protsessov [*Fundamentals of thermodynamics and kinetics of steelmaking processes*]. Kiev; Donetsk: Vishcha shkola, 280 p. [in Russian].

Поступила 19.02.2018

ВНИМАНИЕ!

*Подписку на наши журналы «Процессы литья»,
«Металл и литье Украины» можно оформить
в редакции.*

**Физико-технологический институт металлов и
сплавов НАН Украины**
03142, Киев, бул. Вернадського, 34/1

Тел. (044) 424-12-50;
Факс: 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua
Internet: <http://www.ptima.kiev.ua>