

(18 мин) расход воды составляет  $G_{H_2O} = 300\,000 \cdot 0,3 = 90\,000$  кг. При перепаде температур воды на входе и выходе  $17^\circ\text{C}$  это количество воды отнимает от фурмы тепла  $Q_{H_2O} = G_{H_2O} C_{H_2O} \Delta t_{H_2O} \frac{1}{10G_0}$ , то есть  $90\,000 \cdot 4,19 \cdot 17 \cdot 10^{-1} \cdot 350^{-1} = 1931,6$  кДж/100 кг металлозавалки, где  $C_{H_2O} = 4,19$  кДж/(кг·К) – теплоемкость воды.

При суммарном приходе тепла за плавку  $52\,000 - 58\,000$  Вт·ч/100 кг металлозавалки потери тепла с охлаждающей фурму водой составят  $0,87 - 0,97\%$  от прихода тепла за плавку.

*Потери тепла на нагрев кислорода продувки.* Температура кислорода до выхода из фурмы может быть принята равной  $30^\circ\text{C}$ .

Кислород, проходя через сопла Лаваля наконечника фурмы, адиабатически расширяется, вследствие чего его температура понижается и составляет

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 303 \left( \frac{0,11}{1,2} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 153 \text{ К},$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температура кислорода перед соплом ( $303 \text{ К}$ ) и после расширения, К;  $p_1 = 1,2$  МПа и  $p_2 = 0,11$  МПа – давление кислорода до и после расширения;  $\kappa$  – показатель адиабаты (для кислорода 1,4).

Как видно, охлаждение кислорода значительное, и в тепловом балансе потери тепла на нагрев кислорода необходимо учитывать.

При известном расходе кислорода на продувку, например  $v_{O_2} = 5,78$  м<sup>3</sup>/100 кг металлозавалки, расход тепла на его нагрев (принимая условно до нуля) составит  $Q_{O_2} = i_{O_2} v_{O_2} = 159,22 \cdot 5,78 = 920,3$  кДж/100 кг металлозавалки, где  $i_{O_2}$  – удельная энтальпия кислорода при  $153 \text{ К}$ , кДж/м<sup>3</sup>. Это составит от  $(920,3/210\,000) \cdot 100 = 0,44\%$  до  $(920,3/188\,000) \cdot 100 = 0,49\%$  прихода тепла за плавку.

Таким образом, тепловые потери 350-т конвертера складываются из следующих статей расходной части теплового баланса в начале и в конце кампании конвертера (в процентах от приходной части):

- потери тепла теплопроводностью через футеровку и корпус конвертера  $0,37 - 0,41\%$  и  $0,70 - 0,80\%$ ;
- потери тепла на нагрев футеровки в межпродувочный период  $1,86 - 2,07\%$  и  $2,4 - 2,7\%$ ;
- потери тепла излучением через горловину конвертера  $0,72 - 0,81\%$ ;
- потери тепла на охлаждение кислородной фурмы водой  $0,88 - 0,98\%$ ;
- потери тепла на нагрев кислорода продувки  $0,44 - 0,49\%$ .

**Выводы.** Количество теплотерь в процессе плавки даже в условиях ритмичной работы конвертера составляет  $4,27 - 5,77\%$  от общего прихода тепла, что значительно выше известных данных литературных источников. Наибольшие потери тепла – в межпродувочный период, потери существенно увеличиваются при неритмичной работе агрегата. В связи с износом футеровки общие потери тепла значительно возрастают, для обеспечения сбалансированности шихты в тепловом отношении необходимо по ходу кампании конвертерной плавки производить корректировку тепловой стороны процесса.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бойченко Б.М., Охотский В.Б., Харлашин П.С. Конвертерное производство стали: теория, технология, качество стали, конструкция агрегатов, циркуляция материалов и экология. – Днепропетровск: РВА Дніпро – ВАЛ, 2006. – 454 с.
2. Михеев М.А., Михеева М.И. Основы теплопередачи. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.
3. Металлургическая теплотехника. Т. 1. Теоретические основы / В.А. Кривандин, В.А. Артюхов, Б.С. Матрюков и др. – М.: Металлургия, 1986. – 424 с.
4. Корнфельд В.Н., Войтов А.О., Штейнберг Л.С. Исследование и наладка тепловой работы мартеновских печей. – М.: Металлургия, 1971. – 456 с.
5. Назаров И.С. Основы теории промышленных печей. – М., Свердловск: Металлургиздат, 1941. – 314 с.
6. Кремянский Д.В., Окоороков Б.Н., Коминов С.В. и др. // Сталь. 1978. № 1. С. 21 – 25.

© 2012 г. И.П. Герасименко, Е.В. Протопопов,  
Р.С. Айзатулов, С.А. Филиппенко, И.А. Жибина  
Поступила 10 февраля 2012 г.

УДК 669.041

**Н.Ф. Якушевич, И.В. Строкина, О.А. Полях**

Сибирский государственный индустриальный университет

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Fe – C – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>

Решение многих вопросов, связанных с проблемами современной металлургии, требует углубленного и постоянно расширяющегося применения методов и идей химической термодинамики. Особенно важно,

чтобы в распоряжении специалистов, работающих в отраслях черной и цветной металлургии, было достаточно данных для осуществления термодинамических расчетов.

Во многих технологических процессах необходимо учитывать фазово-химические превращения в системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$  – это и восстановительные процессы, например металлизация железа, и процессы окисления, такие как образование окалины.

Важно обозначить параметры перехода оксидов железа между собой, образование железа металлического, а также выявить термодинамические условия для получения класса сложных оксидов – шпинелей.

Последние применяют для изготовления диэлектриков, элементов запоминающих устройств ЭВМ, используют в качестве катализаторов химико-технологических процессов (например, в синтезе этиленоксида), в производствах пигментов, керамики, огнеупоров, термостойких красок.

Обобщение имеющегося материала по количественным характеристикам равновесия реакций восстановления оксидов железа отдельных систем  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$  и  $\text{Fe} - \text{C} - \text{H}$ , которые неоднократно определяли экспериментальным и расчетным путями [1 – 4], выявило температурные функции реакций образования соединений в системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ . Очевидно, что изменения термодинамических характеристик прочности оксидов железа в сложной системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$  закономерны. Протекание реакций окисления и восстановления

зависит от таких термодинамических параметров, как температура, давление, состав газовой фазы.

Для обозначения фазово-химических превращений в системе  $\text{Fe} - \text{O}_2 - \text{C} - \text{H}_2$  применялась методика термодинамического расчета равновесного состава для случая постоянства температуры и давления в предположении, что конденсированные фазы не образуют твердых растворов. Подробное описание «константного» метода расчета приведено, например, в работе [5]. Исходная информация для расчетов принималась по данным работы [6].

Расчет фазово-химических равновесий в системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ , обоснование оптимальных параметров восстановления оксидов железа, построение диаграмм отдельных равновесных поверхностей, описывающих термодинамические закономерности восстановления высшего оксида до железа металлического и равновесной поверхности углеродоотложения в системе  $\text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ , изложены ранее [7 – 10].

В настоящей работе представлена обобщенная информация о термодинамических закономерностях фазово-химических равновесий и окислительно-восстановительных свойствах газовой фазы системы  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ .

На рис. 1 изображена диаграмма фазово-химических равновесий системы  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ , на которой в координатах

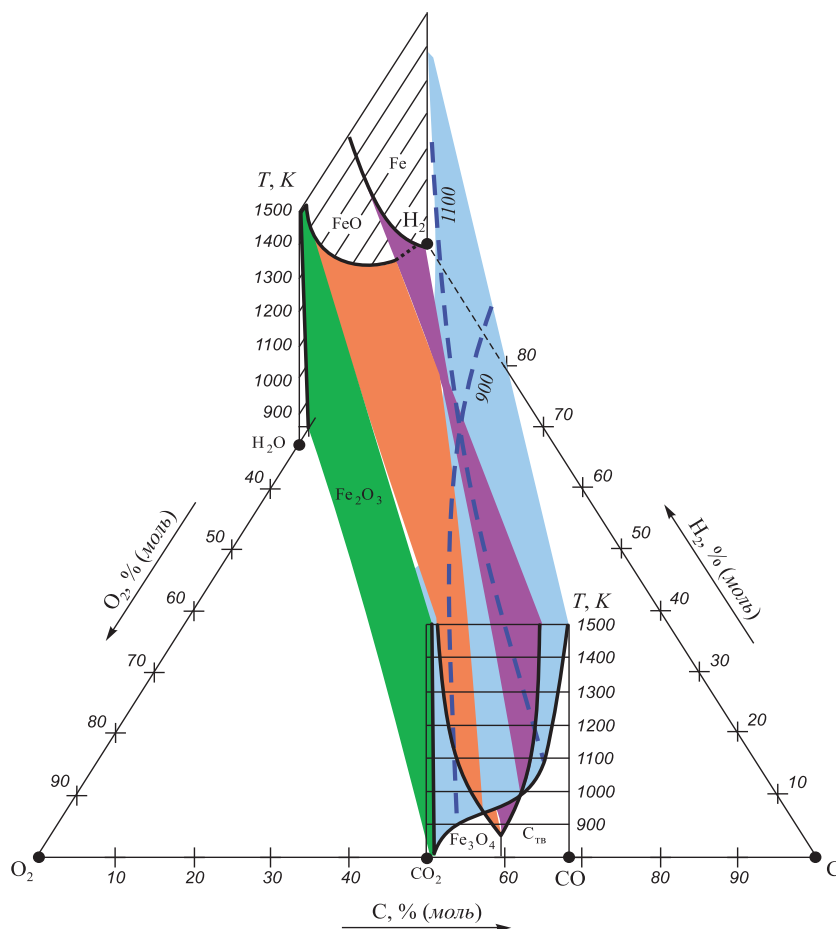


Рис. 1. Диаграмма фазово-химических равновесий в системе  $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ . Равновесные трехфазные поверхности:

■ –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  – газ; ■ –  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$  – газ; ■ –  $\text{FeO} - \text{Fe}$  – газ; ■ –  $\text{Fe} - \text{C}_{\text{тв}}$  – газ; --- – изотермы поверхности углеродоотложения

натах температура – состав газовой фазы выделены объемные области существования отдельных твердых фаз ( $C_{\text{ТВ}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ), сосуществующих с газовой фазой, состав которой представляется на треугольнике концентраций в координатах  $C_{\text{ТВ}} - \text{H}_2 - \text{O}_2$ , % (моль). Разделяющие эти области поверхности представляют трехфазные равновесия ( $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{газ}$ ,  $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{газ}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{газ}$ ,  $\text{Fe} - C_{\text{ТВ}} - \text{газ}$ ), а линии их пересечения – соответствующие четырехфазные равновесия ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - C_{\text{ТВ}} - \text{газ}$ ,  $\text{FeO} - \text{Fe} - C_{\text{ТВ}} - \text{газ}$ ).

На треугольнике концентраций выделена область составов, в которой интенсивно протекают физико-химические взаимодействия, возможные в четырехкомпонентных газовых смесях системы  $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . В этой области на рис. 2 представлены фрагменты поверх-

ностей одинаковых равновесных значений кислородного потенциала газовой фазы  $\lg p_{\text{O}_2}$  (–10, –12, –14, –16, –18), пересекающие двухфазные области, поверхности трехфазных равновесий, а на линии пересечения поверхностей – четырехфазных (например  $\text{FeO} - \text{Fe} - C_{\text{ТВ}} - \text{газ}$ ), характеризующие основные параметры технологических процессов (температуру, окислительно-восстановительные свойства газовой фазы, возможность выделения сажа и углерода). Изотермические сечения объемной диаграммы (например, выделено изотермическое сечение 1200 К) показывают необходимое соответствие параметров ( $T$ ,  $\lg p_{\text{O}_2}$ , состав газовой фазы).

Для удобства практического использования представленных результатов и быстрого нахождения необходимых параметров в табл. 1 собраны значения кисло-

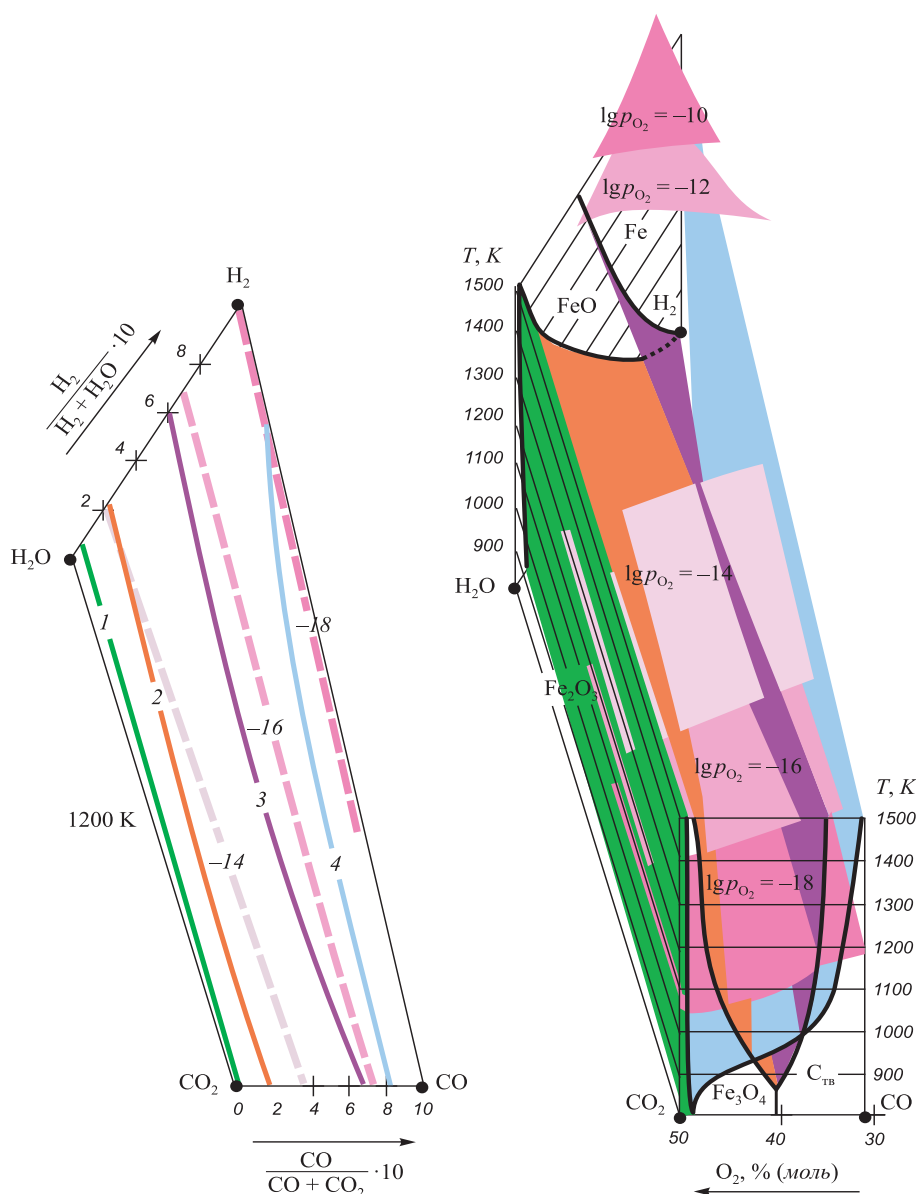


Рис. 2. Диаграмма фазово-химических равновесий в системе  $\text{Fe} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (справа) и ее изотермический разрез при 1200 К (слева).

Кривые 1, 2, 3, 4 – проекции изотерм 1200 К равновесных трехфазных поверхностей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{газ}$  (■),  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{газ}$  (■),  $\text{FeO} - \text{Fe} - \text{газ}$  (■),  $\text{Fe} - C_{\text{ТВ}} - \text{газ}$  (■); ... – равновесные поверхности  $\lg p_{\text{O}_2} = \text{const}$

Т а б л и ц а 1

**Значения кислородного потенциала газовой фазы, выраженные через  $\lg p_{O_2}$ ,  
в зависимости от состава гомогенной газовой смеси и температуры**

Номер смеси	Состав газовой фазы, % (моль)			$\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10$	$\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 10$	Значения $-\lg p_{O_2}$ при соответствующих составах и температуре						
	$\sum H_2$	$\sum C$	$\sum O_2$			900 K	1000 K	1100 K	1200 K	1300 K	1400 K	1500 K
10-1	10	44	46	1	1	21,6**	18,6**	16,0**	13,5**	11,0**	9,0*	7,0*
10-2	10	46	44	2	2	22,2**	19,0**	16,3**	13,8**	11,3*	9,4*	7,5*
10-3	10	48	42	3	3	23,0**	19,5**	16,6*	14,1*	11,6*	9,8*	8,0*
10-4	10	50	40	4	4	23,5**	20,1**	17,0*	14,5*	12,0*	10,3*	8,5*
10-5	10	52	38	5	5	—	21,0**	17,5*	15,0*	12,5*	10,9*	9,0*
10-6	10	54	36	6	6	—	21,6	18,0	15,5*	13,2*	11,6*	9,6*
10-7	10	56	34	7	7	—	22,3	18,5	16,0	14,0	12,4	10,3*
10-8	10	58	32	8	8	—	—	19,0	16,5	14,7	13,2	11,0
10-9	10	59	31	9	9	—	—	—	17,0	15,4	14,0	11,8
10-10	10	60	30	10	10	—	—	—	—	16,0	14,8	12,5
20-1	20	37	43	1	1	21,5**	19,0**	16,0**	13,5**	11,0**	9,0*	7,0*
20-2	20	39	41	2	2	22,0**	19,5**	16,3**	13,8*	11,3*	9,5*	7,5*
20-3	20	41	39	3	3	22,5**	20,0**	16,7*	14,2*	11,7*	10,1*	8,0*
20-4	20	43	37	4	4	23,0**	20,5*	17,1*	14,6*	12,1*	10,7*	8,5*
20-5	20	45	35	5	5	23,5*	21,1*	17,5*	15,0*	12,5*	11,3*	9,0*
20-6	20	47	33	6	6	—	21,7	18,0	15,5*	13,2*	11,9*	9,6*
20-7	20	49	31	7	7	—	22,3	18,6	16,1	13,9	12,5	10,3
20-8	20	50	30	8	8	—	22,9	19,3	16,8	14,6	13,2	11,0
20-9	20	52	28	9	9	—	—	—	17,5	15,3	14,0	11,8
20-10	20	54	26	10	10	—	—	—	—	16,0	14,8	12,5
30-1	30	29	41	1	1	21,5**	19,0**	16,0**	13,5**	11,0**	9,1*	7,1*
30-2	30	31	39	2	2	22,0**	19,3**	16,3**	13,8*	11,2*	9,6*	7,6*
30-3	30	33	37	3	3	22,8**	19,6**	16,7*	14,2*	11,6*	10,1*	8,1*
30-4	30	35	35	4	4	23,4**	20,0*	17,1*	14,6*	12,0*	10,6*	8,6*
30-5	30	37	33	5	5	24,0*	20,4*	17,5*	15,0*	12,5*	11,2*	9,2*
30-6	30	39	31	6	6	—	20,8*	18,0*	15,5*	13,1*	11,9*	9,9*
30-7	30	41	29	7	7	—	21,3*	18,6*	16,1*	13,8*	12,6*	10,6*
30-8	30	43	27	8	8	—	21,9	19,3	16,8	14,6	13,3	11,3
30-9	30	45	25	9	9	—	—	20,0	17,5	15,3	14,0	12,0
30-10	30	47	23	10	10	—	—	—	18,2	16,0	14,7	12,7
40-1	40	23	37	1	1	21,6**	19,0**	16,0**	13,5**	10,9**	9,2*	7,5*
40-2	40	24	36	2	2	22,1**	19,5**	16,3**	13,8**	11,2*	9,6*	7,9*
40-3	40	26	34	3	3	22,6**	20,0**	16,6*	14,1*	11,6*	10,1*	8,4*
40-4	40	28	32	4	4	23,0**	20,5*	17,0*	14,5*	12,0*	10,6*	8,9*
40-5	40	30	30	5	5	23,4**	21,0*	17,4*	14,9*	12,4*	11,1*	9,4*
40-6	40	32	28	6	6	24,0*	21,5	17,9	15,4	12,9	11,7	10,0
40-7	40	34	26	7	7	—	22,0	18,5	16,0	13,5	12,4	10,7
40-8	40	36	24	8	8	—	22,5	19,1	16,6	14,2	13,2	11,5
40-9	40	38	22	9	9	—	—	19,8	17,3	15,0	14,0	12,3
40-10	40	40	20	10	10	—	—	—	18,0	15,8	14,8	13,1

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Номер смеси	Состав газовой фазы, % (моль)			$\frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} \cdot 10$	$\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}} \cdot 10$	Значения $-\lg p_{\text{O}_2}$ при соответствующих составах и температуре						
	$\sum \text{H}_2$	$\sum \text{C}$	$\sum \text{O}_2$			900 К	1000 К	1100 К	1200 К	1300 К	1400 К	1500 К
50-1	50	15	35	1	1	21,5**	19,0**	16,2**	13,7**	10,9**	9,3*	7,7*
50-2	50	17	33	2	2	22,0**	19,6**	16,6**	14,1**	11,2*	9,7*	8,1*
50-3	50	20	30	3	3	22,8**	20,2**	17,0**	14,5*	11,6*	10,1*	8,5*
50-4	50	22	28	4	4	23,2**	20,6**	17,4*	14,9*	12,0*	10,6*	9,0*
50-5	50	24	26	5	5	23,6**	21,0*	17,8*	15,3*	12,5*	11,1*	9,5*
50-6	50	26	24	6	6	24,0*	21,4*	18,3*	15,58*	13,0	11,7	10,1
50-7	50	28	22	7	7	24,3*	21,8	18,8	16,3	13,5	12,4	10,8
50-8	50	30	20	8	8	—	22,2	19,4	16,9	14,2	13,2	11,6
50-9	50	32	18	9	9	—	—	20,0	17,5	15,0	14,0	12,4
50-10	50	34	16	10	10	—	—	—	18,1	15,8	14,8	13,2
60-1	60	7	33	1	1	21,4**	19,0**	16,2**	13,7**	10,9**	9,3*	7,7*
60-2	60	10	30	2	2	21,8**	19,5**	16,6**	14,1**	11,2*	9,7*	8,1*
60-3	60	12	28	3	3	22,2**	20,0**	17,0**	14,5*	11,6*	10,1*	8,5*
60-4	60	15	25	4	4	22,6**	20,4**	17,4*	14,9*	12,0*	10,6*	9,0*
60-5	60	17	23	5	5	23,0**	20,8*	17,8*	15,3*	12,5*	11,1*	9,5
60-6	60	18	22	6	6	23,4*	21,2*	18,3*	15,8	13,0	11,7	10,1
60-7	60	21	19	7	7	23,8*	21,6	18,8	16,3	13,5	12,4	10,8
60-8	60	23	17	8	8	24,2	22,0	19,4	16,9	14,2	13,2	11,6
60-9	60	25	15	9	9	—	22,4	20,0	17,5	15,0	14,0	12,4
60-10	60	27	13	10	10	—	—	—	18,1	15,8	14,8	13,2
70-1	70	0	30	1	1	21,0**	19,4**	16,3**	13,8**	10,9**	9,3*	7,7*
70-2	70	3	27	2	2	21,4**	19,8**	16,6**	14,1**	11,2*	9,7*	8,1*
70-3	70	4	26	3	3	21,8**	20,2**	16,9**	14,4*	11,6*	10,2*	8,6*
70-4	70	7	23	4	4	22,2**	20,6**	17,3*	14,8*	12,0*	10,7*	9,1*
70-5	70	9	21	5	5	22,6**	21,0*	17,7*	15,2*	12,5*	11,3	9,7
70-6	70	11	19	6	6	23,0*	21,3*	18,3*	15,7*	13,0	11,9	10,3
70-7	70	13	17	7	7	23,4*	21,6*	18,8	16,2	13,5	12,5	10,9
70-8	70	15	15	8	8	23,8	21,9	19,3	16,8	14,2	13,2	11,6
70-9	70	17	13	9	9	24,2	22,3	19,8	17,4	15,0	14,0	12,4
70-10	70	20	10	10	10	24,3	22,7	20,3	18,0	15,8	14,8	13,2
80-4	80	0	20	4	4	22,5**	20,4**	17,6*	15,1*	13,0*	10,9*	9,3*
80-5	80	2	18	5	5	22,7**	20,8*	18,1*	15,6*	13,6*	11,5	9,9
80-6	80	4	16	6	6	23,0*	21,2*	18,6*	16,1	14,0	12,1	10,5
80-7	80	6	14	7	7	23,3*	21,6*	19,1	16,6	14,5	12,8	11,2
80-8	80	9	11	8	8	23,6	22,0	19,6	17,1	15,0	13,5	11,9
80-9	80	12	8	9	9	24,0	22,4	20,0	17,5	15,5	14,2	12,6
80-10	80	14	6	10	10	24,4	22,8	20,4	17,9	16,0	14,9	13,3
90-7	90	0	10	7	7	23,3*	21,9*	19,2	17,2	15,2	13,0	11,4
90-8	90	3	7	8	8	23,5	22,2	19,6	17,6	15,6	13,6	12,0
90-9	90	5	5	9	9	23,8	22,4	20,0	18,0	16,0	14,3	12,7
90-10	90	7	3	10	10	24,1	22,6	20,3	18,4	16,6	15,0	13,4

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2  $-\lg p_{\text{O}_2}^{**}$ ,  $-\lg p_{\text{O}_2}^*$ ,  $-\lg p_{\text{O}_2}$  — равновесные значения кислородного потенциала газовой фазы в областях существования соответственно  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_{\text{Me}}$ .



родного потенциала газовой фазы, выраженные через  $\lg p_{O_2}$ , в зависимости от состава гомогенной газовой смеси и температуры.

Состав гомогенных газовых смесей представлен как в координатах треугольника концентраций ( $C, H_2, O_2$ , % (моль)), так и в координатах системы  $CO - CO_2 - H_2 - H_2O$  в виде базовых отношений  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10 = 1 \div 10$  и  $\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 10 = 1 \div 10$  (10 ÷ 100 % (объемн.)), что позволяет использовать данные приборных анализов.

Искомая точка состава на треугольнике концентраций может быть определена на коноде, проведенной через точки составов заданных параметров  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10$  и  $\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 10$  (т.е. составов газовой фазы в координатах  $CO - CO_2, H_2 - H_2O$ ) при фиксированной концентрации водорода ( $\sum H_2 = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$  % (моль)).

В табл. 1 представлены коноды при равных соотношениях  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10$  и  $\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 10$ , хотя через каждую точку состава на треугольнике концентраций можно провести множество конод при разных соотношениях.

Схемы пересчета состава газовой фазы из одной координатной системы в другую представлены в работе [9].

В табл. 2 приведены значения  $\lg p_{O_2}$  смесей, из которых при охлаждении может выделяться сажистый углерод. Количество сажистого углерода  $C_{\text{саж}}$ , выделившегося из таких смесей от температуры начала сажеотложения  $T_{\text{н.с.}}$  до 800 К, состав и количество остаточной равновесной газовой фазы рассчитаны по методике, представленной в работе [9].

Используя графические и табличные данные, можно рекомендовать оптимальные режимы для некоторых технологических процессов. Например, для получения тонкодисперсной шпинели для пигментов, очевидно, процесс необходимо осуществлять при минимальных температурах (1000 К) в области термодинамически стабильного существования магнетита (с целью ограничения скорости роста образовавшихся из исходного сырья кристаллических зародышей) при значениях  $\lg p_{O_2} = -18 \div -21$ , что может быть реализовано практически при любых соотношениях  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10$  и

$\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 10$  при концентрации водорода в газовой фазе

0 – 40 % (моль). При этом размеры образующихся кристаллитов регулируются кинетическим режимом синтеза, а окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы ( $\lg p_{O_2}$ ) непрерывно контролируется, например при помощи ячейки ЭДС.

При получении крупнокристаллической шпинели с целью обеспечения высоких скоростей роста кристаллов твердофазный синтез необходимо осуществлять при

максимально высоких температурах (1400 – 1500 К) и значениях  $\lg p_{O_2} = -7 \div -12$ , достижимых практически при любых соотношениях  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 100$ ,  $\frac{H_2}{H_2 + H_2O} \cdot 100$  и любых, в том числе нулевых, концентрациях водорода, и может обеспечиваться, например, бесконтактным по отношению к твердым реагентам присутствием в реакторе твердого углерода.

В процессах магнетизирующего обжига железорудных концентратов или упрочняющего обжига окатышей или брикетов, осуществляемых при температурах 1000 – 1100 К значение  $\lg p_{O_2}$  должно поддерживаться в узких пределах  $-18 \div -20$  при 1000 К и  $-16 \div -17$  при 1100 К, что может быть обеспечено при сжигании углеводородного топлива с коэффициентом избытка воздуха менее единицы.

При восстановительном обжиге рудугольных окатышей или брикетов с целью достижения максимальной степени восстановления необходимо при температурах процесса 1100 – 1200 К обеспечить поддержание в реакционной зоне в газовой фазе значение  $\lg p_{O_2} = -20 \div -24$  при 1100 К и  $\lg p_{O_2} = -19 \div -22$  при 1200 К, что в присутствии твердого углерода (табл. 2) может достигаться при невысоких концентрациях диоксида углерода в газовой фазе  $\frac{CO}{CO + CO_2} \cdot 10 = 6 \div 10$  и концентрациях водорода 0 ÷ 40 % (моль).

При повышении температуры (если это возможно по условиям стойкости футеровки, спекания материала) процесс может осуществляться при более высоких значениях  $p_{O_2}$  (при 1373 К  $\lg p_{O_2} \approx -15$ ) при минимальных (практически нулевых концентрациях  $CO_2$  и  $H_2O$ ) и любых (в том числе и нулевых) концентрациях водорода в конечной газовой фазе.

При нагреве стали с целью термической обработки изделий или обработке заготовок давлением на поверхности металла образуются пленки из оксидов железа. Угар заготовок, нагреваемых под прокатку в методических печах, достигает 1,5 %. Окисление металла можно в значительной степени уменьшить, обеспечив оптимальный режим нагрева, и в том числе состав продуктов сгорания топлива. При рекомендуемых для большинства марок стали температурах нагрева перед прокаткой (1400 – 1500 К) значения  $\lg p_{O_2}$  должны составлять не более  $-11 \div -14$  (см. рис. 3), что может быть достигнуто лишь при достаточно высоких концентрациях монооксида углерода и водорода в продуктах сгорания. При снижении значений  $\lg p_{O_2}$  до  $-12 \div -14$  возможно выделение из газовой фазы сажистого углерода, что предохраняет сталь от окисления и обезуглероживания поверхностных слоев. С этой точки зрения с целью поддержания низкого кислородного потенциала целесообразно в топливную смесь вводить часть твердого углерода или использовать наряду с газовыми пылеугольные горелки. Во всех случаях необходимые значения  $\lg p_{O_2}$  могут быть получены только при коэф-

**Количественные изменения состава газовой фазы и вариации значений  $\lg p_{O_2}$ ,  
газовых смесей, из которых при охлаждении (до 800 К) выделяется сажистый углерод**

Номер смеси	Состав исходной газовой фазы, % (моль)			$T_{н.с.}, K$	$\frac{C_{саж}}{\sum C + \sum H_2 + \sum O_2}$	Состав конечной газовой фазы, % (моль)			Изменения значений $-\lg p_{O_2}$ при охлаждении исходных газовых смесей от $T_{н.с.}$ до температуры			
	$\sum H_2$	$\sum C$	$\sum O_2$			$H_2$	$C$	$O_2$	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
10-5	10	52	38	940	0,108	10	47	43	23,0** ÷ 24,0*	Табл. 1	Табл. 1	Табл. 1
10-6	10	54	36	960	0,149	11	47	42	23,0** ÷ 24,4	То же	То же	То же
10-7	10	56	34	990	0,176	12	47	41	23,0** ÷ 24,8	– // –	– // –	– // –
10-8	10	58	32	1050	0,216	13	46	41	23,0** ÷ 25,3	– // –	– // –	– // –
						11	54	35	Табл. 1	22,3 ÷ 22,7	– // –	– // –
10-9	10	59	31	1150	0,243	13	46	41	23,0** ÷ 25,8	Табл. 1	– // –	– // –
						11	54	35	Табл. 1	22,3 ÷ 23,2	– // –	– // –
						10	57	33	– // –	Табл. 1	19,5 ÷ 20,0	– // –
10-10	10	60	30	1373	0,284	14	45	41	23,0** ÷ 25,0	– // –	Табл. 1	– // –
						13	54	33	Табл. 1	22,3 ÷ 23,6	– // –	– // –
						12	55	33	То же	Табл. 1	19,5 ÷ 20,5	– // –
						11	58	31	– // –	То же	Табл. 1	17,0 ÷ 17,7
20-6	20	47	33	945	0,101	22	40	38	23,5* ÷ 24,0	– // –	То же	Табл. 1
20-7	20	49	31	980	0,152	24	41	35	23,5* ÷ 24,3	– // –	– // –	То же
20-8	20	50	30	1040		25	39	36	23,6* ÷ 24,7	– // –	– // –	– // –
20-9	20	52	28	1110	0,228	26	38	36	23,6* ÷ 25,0	– // –	– // –	– // –
						23	47	30	Табл. 1	22,2 ÷ 23,2	– // –	– // –
						22	50	28	– // –	Табл. 1	19,5 ÷ 20,0	– // –
20-10	20	54	26	1373	0,259	26	38	36	23,6* ÷ 25,3	– // –	Табл. 1	– // –
						23	47	30	Табл. 1	22,2 ÷ 23,6	– // –	– // –
						22	50	28	То же	Табл. 1	19,8 ÷ 20,3	– // –
						21	52	27	– // –	То же	Табл. 1	17,0 ÷ 17,7
30-6	30	39	31	940	0,083	32	36	32	23,5* ÷ 24,0	– // –	То же	Табл. 1
30-7	30	41	29	965	0,119	33	33	34	23,5* ÷ 24,3	– // –	– // –	То же
30-8	30	43	27	1010	0,153	35	35	30	23,6* ÷ 24,6	– // –	– // –	– // –
30-9	30	45	25	1100	0,198	36	34	30	23,7* ÷ 25,0	– // –	– // –	– // –
						32	41	27	Табл. 1	22,8 ÷ 23,3	– // –	– // –

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Номер смеси	Состав исходной газовой фазы, % (моль)			$T_{н.с}, K$	$\frac{C_{сак}}{\sum C + \sum H_2 + \sum O_2}$	Состав конечной газовой фазы, % (моль)			Изменения значений $-\lg p_{O_2}$ при охлаждении исходных газовых смесей от $T_{н.с}$ до температуры			
	$\sum H_2$	$\sum C$	$\sum O_2$			$H_2$	$C$	$O_2$	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
30-10	30	47	0	1373	0,230	37	33	30	23,8* ÷ 25,3	Табл. 1	– // –	– // –
						33	40	27	Табл. 1	22,8 ÷ 23,6	– // –	– // –
						32	43	25	– // –	Табл. 1	19,8 ÷ 20,1	– // –
40-7	40	34	26	930	0,067	43	31	26	24,0* ÷ 24,3	То же	Табл. 1	– // –
40-8	40	36	24	970	0,111	45	30	25	24,0* ÷ 24,6	– // –	То же	– // –
40-9	40	38	22	1090	0,146	47	29	24	24,1* ÷ 25,0	– // –	– // –	– // –
						44	35	21	Табл. 1	23,0 ÷ 23,5	– // –	– // –
40-10	40	40	20	1373	0,170	49	29	22	24,4* ÷ 25,3	Табл. 1	– // –	– // –
						46	34	20	Табл. 1	23,1 ÷ 23,8	– // –	– // –
						45	36	19	– // –	Табл. 1	19,8 ÷ 20,0	– // –
50-8	50	30	20	930	0,042	52	28	20	24,4* ÷ 24,6	То же	Табл. 1	– // –
50-9	50	32	18	1030	0,082	54	27	19	24,5 ÷ 25,0	– // –	То же	– // –
						52	30	18	Табл. 1	23,2 ÷ 23,5	– // –	– // –
50-10	50	34	16	1373	0,110	56	26	18	24,6 ÷ 25,3	Табл. 1	– // –	– // –
						53	30	17	Табл. 1	23,3 ÷ 23,7	– // –	– // –
						51	32	17	– // –	Табл. 1	20,2 ÷ 20,4	– // –
60-9	60	25	15	950	0,020	61	24	15	24,6 ÷ 24,7	То же	Табл. 1	– // –
						62	24	14	24,6 ÷ 24,7	– // –	То же	– // –
60-10	60	27	13	1373	0,039	62	25	13	Табл. 1	23,6 ÷ 23,8	– // –	– // –
						62	26	12	– // –	Табл. 1	20,3 ÷ 20,4	– // –

П р и м е ч а н и е. Табл.1 обозначает, что равновесные значения  $\lg p_{O_2}$  газовых фаз, ненасыщенных углеродом, приведены в таблице 1.



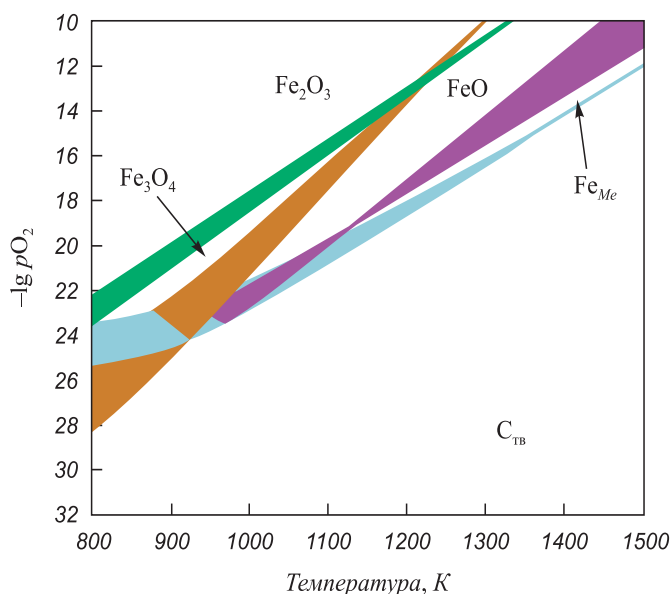


Рис. 3. Фазово-химические равновесия в системе Fe – C – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> в зависимости от  $\lg p_{O_2}$  газовой фазы и температуры:

■ – поверхность углеродоотложения; ■ – поверхность перехода FeO в Fe<sub>Me</sub>; ■ – поверхность FeO – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ■ – поверхность Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

коэффициенте избытка воздуха  $\gamma_b < 1$ , а необходимый тепловой баланс процесса должен обеспечиваться за счет увеличения расхода топлива.

**Выводы.** Основные параметры технологических процессов, связанных с окислением, а также восстановлением оксидов железа, для удобства практического применения систематизированы в виде таблиц со значениями кислородных потенциалов газовой фазы в зависимости от состава гомогенной газовой смеси и температуры. Обозначены также исходные и конечные составы газовых смесей, температура начала сажеотложения и количество сажистого углерода, выделяющего-

ся при охлаждении из насыщенной углеродом исходной газовой фазы. На основе собранных данных рекомендованы оптимальные режимы для некоторых технологических процессов, таких как получение шпинелей (тонкодисперсных и крупнокристаллических), упрочняющего и восстановительного обжига рудугольных окатышей, а также термической обработки металлических изделий.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967. – 280 с.
2. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. Реакции между газообразными и твердыми фазами. – 2-е изд., испр. и дополн. – Свердловск: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 671 с.
3. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
4. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Под ред. Д.И. Рыжонкова. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
5. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 – 4 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – 1982. – 1620 с.
7. Якушевич Н.Ф., Чужина И.В. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. Вып. 20. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2007. С. 25 – 36.
8. Якушевич Н.Ф., Елкин К.С., Чужина И.В. // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. Вып. 21. – Новокузнецк, изд. СибГИУ, 2008. С. 27 – 33.
9. Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 32 – 36.
10. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 13 – 18.

© 2012 г. Н.Ф. Якушевич, И.В. Строкина, О.А. Полях  
Поступила 3 октября 2011 г.

УДК 669.14.018.5-176

**Р. Лазарова<sup>1</sup>, П. Кузманов<sup>1</sup>, Р. Димитрова<sup>1</sup>, А. Черепанов<sup>2</sup>, В. Манолов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт металловедения, сооружения и технологии «Акад. А. Балеви» БАН (София, Болгария)

<sup>2</sup> Учреждение академии наук Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (Новосибирск, Россия)

## СВОЙСТВА СТАЛИ 110Г13Л И ЧУГУНА СЧ 25, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ\*

Качество металлоизделий, их механические и эксплуатационные свойства во многом определяются макро- и микроструктурой металла. Поэтому поиск

эффективных способов управления процессом формирования кристаллической структурой является важной задачей литейного и металлургического производств. В последние годы большое внимание уделяется применению нанопорошков тугоплавких соединений в качестве экзогенных модифицирующих добавок. Было установлено, что введение в расплав специально под-

\* Работа проведена при содействии Национального фонда «Научные исследования» Республики Болгарии – Проект ТК01/076, интеграционного проекта СО РАН № 12, Россия и гранта РФФИ № 11-08-00814.