

УДК 669.046:662.61.66-971

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАКЕЛОВ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ РАСПЛАВА В АГРЕГАТАХ КОНВЕРТЕРНОГО ТИПА. СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАКЕЛА ГОРЕНИЯ С МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ В КОНВЕРТЕРНОЙ ВАННЕ

*Солоненко В.В., соискатель степени к.т.н. кафедры металлургии  
черных металлов (mchmsis@mail.ru)*

*Протопопов Е.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии  
черных металлов (protopopov@sibsiu.ru)*

*Фейлер С.В., к.т.н., доцент, заведующий кафедрой металлургии черных  
металлов (feylersv@gmail.com)*

*Темлянец М.В., д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики  
и экологии (uchebn\_otdel@sibsiu.ru)*

*Якушевич Н.Ф., д.т.н., профессор-консультант кафедры цветных металлов  
и химической технологии (kafcmetsibsiu.ru)*

Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** Выполнен термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих в ванне конвертера при использовании газокислородных горелок для интенсивного нагрева ванны. В рабочем пространстве агрегата при взаимодействии факелов горения с конвертерной ванной подаваемые через горелки кислород и природный газ, а также подаваемый через фурму кислород взаимодействуют в барботируемой шлакометаллической эмульсии, в результате чего окисляются железо и примеси. Установлено, что использование факельных горелок изменяет состав газовой фазы, в которой кроме  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  присутствуют  $H_2$  и  $H_2O$ , наличие которых изменяет окислительную способность газовой фазы. Присутствие твердого углерода (например, пылеугольного топлива) в факеле горелки может контролировать и интенсифицировать процесс горения, причем наиболее эффективен процесс горения при окислении углерода до  $CO$  при коэффициенте избытка кислорода менее 1,0. При окислении углерода расплава при изменении активности углерода в зависимости от его концентрации в расплаве и температуры изменяются и условия окисления углерода. В качестве универсальной характеристики описания равновесия в системе  $Me-O-C$  предложено использовать парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$ , а также сопутствующие характеристики  $P_{CO}/P_{CO_2}$  и  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ . Определено, что окисление железа может осуществляться кислородом и в незначительной степени диоксидом углерода, в то время как водяной пар при температурах 1600 – 2000 К железо практически не окисляет. Окисление растворенного в металле углерода осуществляется достаточно эффективно кислородом и диоксидом углерода до концентрации менее 0,1 %. Пар воды является очень плохим окислителем углерода, слабым окислителем марганца и кремния. С повышением температуры интенсивность окисления растворенного в металле углерода кислородом возрастает, марганца и кремния – понижается. Переокисленный шлак с высоким содержанием оксида  $FeO$  при температурах выше 1800 К может служить окислителем кремния (до  $Si < 2\%$ ), марганца ( $Mn < 1\%$ ), углерода ( $C < 1,5\%$ ).

**Ключевые слова:** конвертер, газокислородный факел, метан, углеводороды, сталь, продувка, термодинамический анализ.

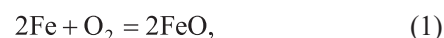
DOI: 10.17073/0368-0797-2017-10-811-819

В работе [1] показано, что при использовании для нагрева металла дополнительных дутьевых устройств в виде газокислородных горелок [2 – 6] в конвертер вместе с кислородом в качестве окислителей из пламени горелок поступают пары воды и углекислый газ.

В рабочем пространстве агрегата при взаимодействии факелов горения с конвертерной ванной подаваемые через горелки кислород и природный газ и подаваемый через фурму кислород взаимодействуют

в барботируемой шлакометаллической эмульсии [7 – 13], в результате чего окисляются железо и примеси (углерод (в основном до  $CO$ ), марганец, кремний, фосфор).

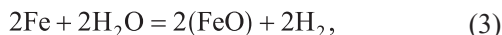
Окисление железа осуществляется по следующим реакциям:



$$K_1 = \frac{a_{FeO}^2}{a_{Fe}^2 P_{O_2}}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{FeO}} P_{\text{CO}}}{a_{\text{Fe}} P_{\text{CO}_2}};$$



$$K_3 = \frac{a_{\text{FeO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{Fe}}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Все стехиометрические соотношения реакций приведены к 1 моль кислорода  $\text{O}_2$ .

При известных значениях активностей  $a_{\text{Fe}}$  и  $a_{\text{FeO}}$  равновесие реакций может однозначно характеризоваться составом газовой фазы, выраженным отношениями  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  или более универсальной характеристикой – парциальным давлением кислорода  $P_{\text{O}_2}$ . Это позволяет сопоставлять вероятность преимущественного протекания реакций окислительно-восстановительных процессов, в том числе при изменении составов газовой и конденсированных фаз. На рис. 1 представлена диаграмма зависимости значений  $\Delta G^\circ = f(T)$  для оксидов (газообразных и некоторых конденсированных ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ )), равновесие которых характеризуется значениями  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $P_{\text{O}_2}$ , каждое из которых представлено на отдельной шкале, рассчитанной по константам равновесия достаточно хорошо изученных «газовых реакций».

Пересечение линеаризованных зависимостей  $\Delta G^\circ = f(T)$  для оксидов с такими для реакций взаимодейст-

вия восстановителей ( $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Me}$ ) с кислородом позволяет оценить при заданных условиях равновесный состав газовой фазы ( $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $P_{\text{O}_2}$ ) и возможность протекания той или иной реакции.

Исходные координаты точек  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$  на шкале  $\Delta G^\circ$  при 0 К получены путем экстраполяции значений  $\Delta G^\circ = f(T)$  для газовых реакций на нулевые значения температур.

При окислении чистого железа (например, металлолома) с образованием оксидных фаз, насыщенных оксидом железа  $\text{FeO}$ , можно принять, что  $a_{\text{Fe}} = 1$  и  $a_{\text{FeO}} = 1$ .

В этом случае равновесие реакции (1) при температуре плавления железа (точка «К» на линии  $\Delta G^\circ_{(1)}$ ) характеризуется параметрами  $T = 1535^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} \approx 9 \cdot 10^{-9}$  (точка «К'» на шкале  $P_{\text{O}_2}$ ).

Для расплава, содержащего примеси, при оценке возможности протекания реакций окисления – восстановления необходимо учитывать активности компонентов в металлическом и шлаковом расплавах [14].

При небольшом (до 5 %) содержании примесей в металлическом расплаве активность железа при изменении температуры и концентрации примесей меняется незначительно. Так, при  $T = 1600\text{ К}$  и изменении концентрации углерода в металле от 3 до 4 % (область гомогенных расплавов)  $a_{\text{Fe}} = 0,80 \div 0,73$ ; при 1800 К и концентрации углерода менее 3 %  $a_{\text{Fe}} = 0,99 \div 0,85\%$ , а при 1973 К  $a_{\text{Fe}} = 1 \div 0,86$  (рис. 2).

Активности оксида железа  $\text{FeO}$  в оксидных расплавах системы  $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ , соответствующих

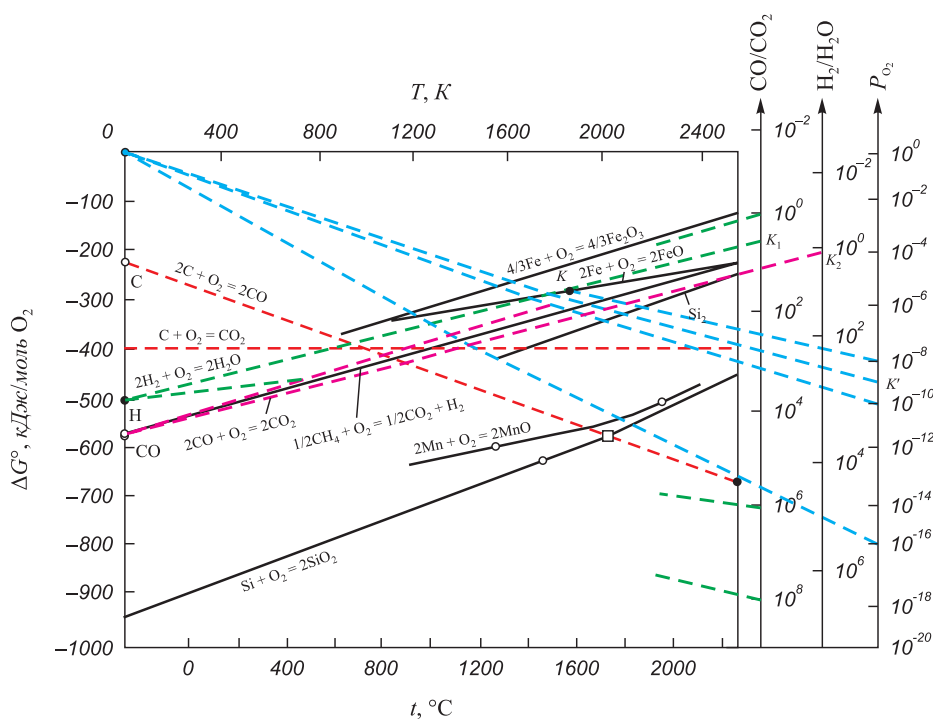


Рис. 1. Диаграмма  $\Delta G^\circ = f(T)$  реакций образования оксидов:  
 ○ – температура плавления металла; □ – температура плавления оксида

Fig. 1. Diagram  $\Delta G^\circ = f(T)$  of reactions of oxides formation:  
 ○ – melting point of the metal; □ – melting point of the oxide

по составу конвертерным шлакам, которые содержат 15 – 30 % FeO, 20 – 30 % SiO<sub>2</sub>, в зависимости от состава и температуры при 1800 – 1900 К находятся в пределах 0,25 – 0,40 [15 – 17].

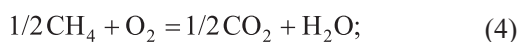
Параметры окисления железа в расплаве, рассчитанные с учетом изменения активностей  $a_{Fe}$  и  $a_{FeO}$  изменяются незначительно, в основном в области низких (менее 1550 °С) температур.

При окислении железа продуктами окисления метана (H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>) по реакциям (2) и (3) точка  $K$  равновесных параметров смещается в  $K_1$  для реакции (2) ( $P_{O_2} = 9 \cdot 10^{-10}$ , CO/CO<sub>2</sub> ≈ 4) и в  $K_2$  для реакции (3) (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ≈ 1) (рис. 3).

Таким образом, окисление железа возможно кислородом ( $P_{O_2} = 10^{-11} \div 10^{-6}$ ), менее интенсивное окисление – углекислым газом ( $P_{O_2} = 10^{-4} \div 10^{-2}$ ). Окисление железа парами воды при температурах конвертерной плавки практически невозможно.

### Окисление углерода

Сжигание газокислородного топлива в факеле горелок описывается реакцией



$$\Delta G_{(4)-1600 K}^{\circ} = -377,9 \text{ кДж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(4)-2000 K}^{\circ} = -356,0 \text{ кДж/моль } O_2.$$

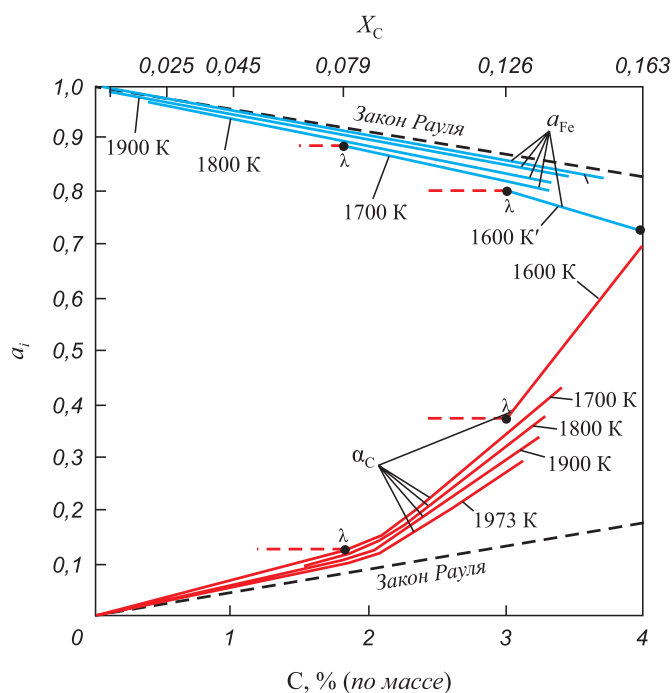


Рис. 2. Зависимость активностей железа и углерода в расплавах Fe – C от температуры и концентрации углерода:

○ – граница двухфазных равновесий  $\gamma$ -Fe + X<sub>C</sub> (ликвидус)

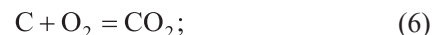
Fig. 2. Dependence of iron and carbon activities in Fe – C alloys on temperature and concentration of the carbon:

○ – boundary of two-phase equilibria  $\gamma$ -Fe + X<sub>C</sub> (liquidus)

Значение энергии Гиббса для этой реакции меньше, чем для реакции окисления твердого углерода до CO и до CO<sub>2</sub> [18]:



$$\Delta G_{(5)}^{\circ} = -235 977 - 168,7T \text{ Дж/моль } O_2;$$



$$\Delta G_{(6)}^{\circ} = -397 480 + 0,75T \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(5)-1800 K}^{\circ} = -569,6 \text{ кДж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(5)-2000 K}^{\circ} = -573,4 \text{ кДж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(6)-1800 K}^{\circ} = -396,1 \text{ кДж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(6)-2000 K}^{\circ} = -396,0 \text{ кДж/моль } O_2.$$

Это говорит о том, что присутствие твердого углерода (например, пылеугольного топлива) в факеле горелки может контролировать и интенсифицировать процесс горения, причем наиболее эффективен процесс горения при окислении углерода до CO, то есть при коэффициенте избытка кислорода менее 1,0. При этом равновесные значения  $P_{O_2}$  находятся в пределах  $10^{-15} \div 10^{-18}$ ,  $P_{CO}/P_{CO_2} > 10^4$ .

При окислении углерода расплава, когда активность углерода в зависимости от его концентрации в расплаве и температуры изменяется от 0,65 до 0,3 ( $C = 4\%$  по массе),  $t = 1200 \div 2000$  °С) и до 0,01 – 0,001 при  $C = 0,1\%$ ,  $t = 1600 \div 1800$  °С, условия окисления углерода значительно изменяются.

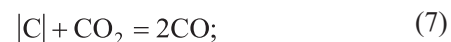
В качестве окислителей углерода расплава могут выступать кислород (фурменная продувка), продукты окисления метана (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) и оксиды железа перекисленного шлака.

При взаимодействии углерода металла с кислородом по реакции (5)

$$K_{(5)} = P_{CO}^2 a_C^{-2} P_{O_2}^{-1}.$$

При температурах 1500 – 2000 °С  $P_{O_2} = 10^{-17} \div 10^{-13}$  (рис. 3).

При окислении углерода металла диоксидом углерода по реакции



$$\Delta G_{(7)}^{\circ} = -170 780 - 174,56T \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$K_{(7)} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_{[C]}};$$

$$\Delta G_{(7)1800 K}^{\circ} = -485 024 \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(7)2000 K}^{\circ} = -519 940 \text{ Дж/моль } O_2.$$

Для начальной стадии плавки (после заливки чугуна) при  $T \approx 1600$  К,  $[C] = 3,2$  (по массе),  $a_C = 0,35$ ,  $P_{CO}/P_{CO_2} = 3,4 \cdot 10^3$ ; в конце плавки при  $T = 1900$  К

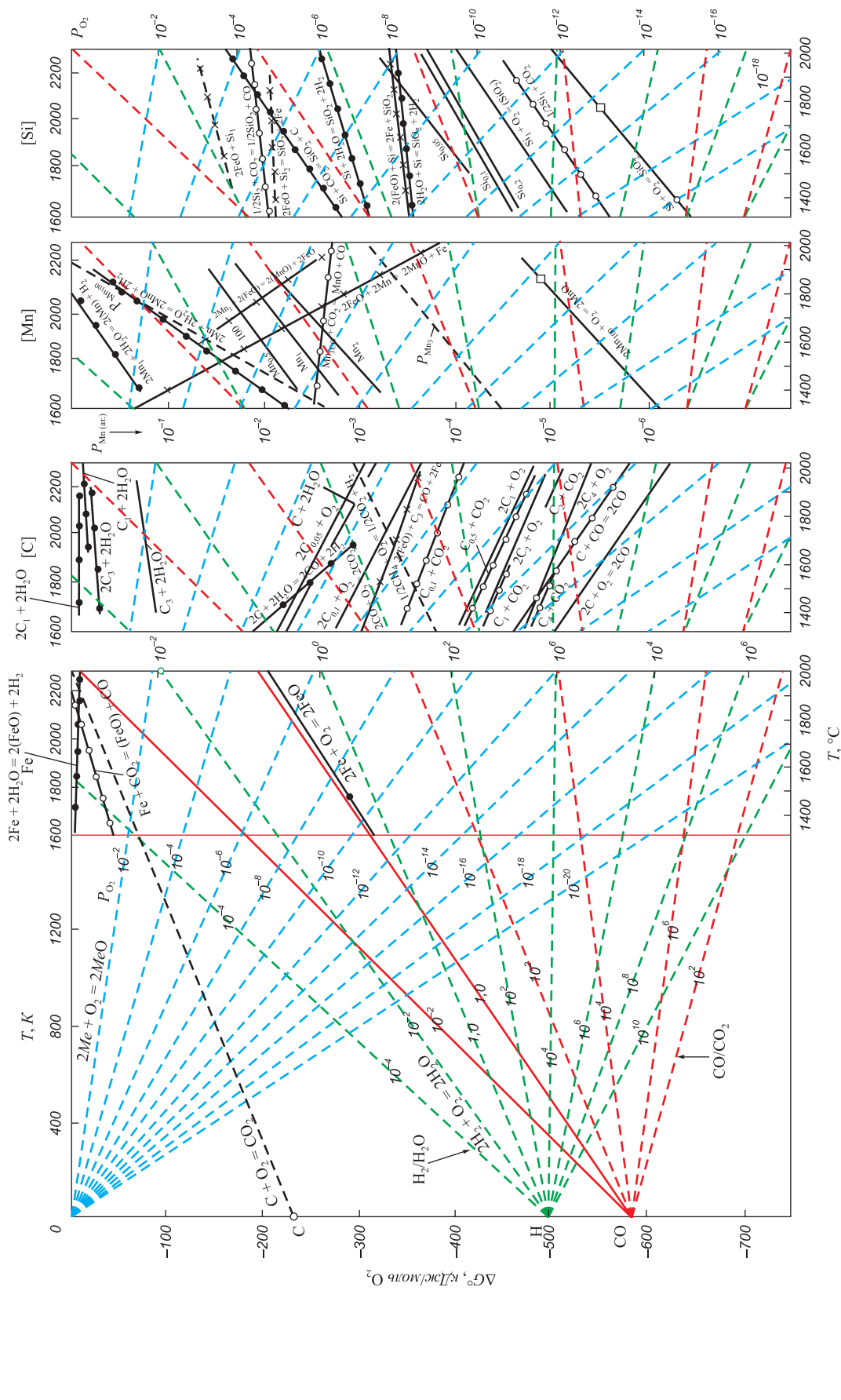


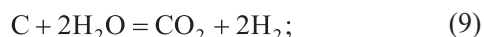
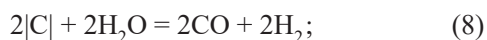
Рис. 3. Параметры реакций окисления элементов, растворенных в стали:

--- линии равновесных значений  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ; --- линии равновесных значений  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ; --- линии равных равновесных значений  $P_{\text{O}_2}$ ; --- линии равных равновесных значений  $P_{\text{O}_2}$ ;  $\text{FeO}$ ; нижний индекс – концентрация растворенного в стали элемента, % (по массе) ( $\text{Mn}_{100}$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_1$ ,  $\text{Si}_1$ ,  $\text{Si}_{0,05}$ ); ---  $P_{\text{Mn}}$  – давление пара марганца; O – температура плавления металла;  $\square$  – температура плавления оксида

Fig. 3. Parameters of oxidation reactions of elements dissolved in steel:  
 --- lines of equal equilibrium values of  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ; --- lines of equal equilibrium values of  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ; --- lines of equal equilibrium values of  $P_{\text{O}_2}$ ; --- lines of equal equilibrium values of  $P_{\text{O}_2}$ ; parameters of  $\Delta G_T^\circ$  of oxidation reactions of  $x_i$  (C, Fe, Mn, Si) elements with oxygen, carbon dioxide, water vapor and iron oxide dissolved in the slag (the subscript is the concentration of the element dissolved in steel, % (by mass) ( $\text{Mn}_{100}$ ,  $\text{Mn}_2$ ,  $\text{Mn}_1$ ,  $\text{Si}_1$ ,  $\text{Si}_{0,05}$ ); ---  $P_{\text{Mn}}$  – vapor pressure of manganese; O – melting point of metal;  $\square$  – melting point of oxide

$|C| = 0,5$ ,  $a_C = 0,3$ ,  $P_{CO}/P_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^4$ . Равновесное значение  $P_{O_2}$  в начале плавки составляет примерно  $10^{-16}$ , в конце плавки  $10^{-11}$ .

При окислении углерода парами воды по реакциям



$$\Delta G_{(8)1800K}^\circ = -245\,768 \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(8)2000K}^\circ = -302\,820 \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(9)1800K}^\circ = -249\,408 \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$\Delta G_{(9)2000K}^\circ = -277\,150 \text{ Дж/моль } O_2;$$

$$K_{(8)} = \frac{P_{H_2}^2 P_{CO}^2}{P_{H_2O}^2 a_C^2};$$

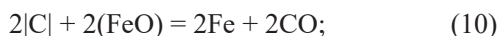
$$K_{(9)} = \frac{P_{H_2}^2 P_{CO_2}^2}{P_{H_2O}^2 a_{|C|}}.$$

Для реакции (8) при  $|C| = 3 \%$  и  $T = 1800 \text{ К}$   $\Delta G^\circ = -30\,206 \text{ Дж}$ , при  $2000 \text{ К}$   $\Delta G^\circ = -20\,470 \text{ Дж}$ ; при  $C = 1,0 \%$   $\Delta G_{(7)1800}^\circ = -1228 \text{ Дж}$  и  $\Delta G_{(7)2000}^\circ = -916,3 \text{ Дж}$  соответственно, а при  $|C| = 0,1 \%$  (моль)  $\Delta G_{(7)1800}^\circ = -30 \text{ Дж/моль}$  и  $\Delta G_{(7)2000}^\circ = -6,1 \text{ Дж/моль}$ .

Для реакции (9) (при  $|C| = 3 \%$  и  $T = 1800 \text{ К}$ )  $\Delta G_{1800K}^\circ = -249\,408 \text{ Дж}$ , при  $2000 \text{ К}$   $\Delta G_{2000K}^\circ = -277\,150 \text{ Дж}$ ; при  $|C| = 1 \%$  (по массе)  $\Delta G_{2000K}^\circ = -14\,966 \text{ Дж}$ , а при  $|C| = 0,1 \%$  (по массе) ( $a_C = 0,005$ )  $\Delta G_{1800K}^\circ = -1247 \text{ Дж}$  и  $\Delta G_{2000K}^\circ = -2771 \text{ Дж}$ .

Таким образом, в условиях плавки окисление углерода металла газообразными окислителями осуществляется преимущественно кислородом, в меньшей степени диоксидом углерода ( $P_{O_2(5)} = 10^{-17} \div 10^{-13}$ ;  $P_{O_2(6)} = 10^{-16} \div 10^{-11}$ ;  $CO/CO_2 = 2,5 \cdot 10^4$ ) и в очень незначительной степени (в основном при низких температурах и высоких концентрациях углерода) парами воды при значениях  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  менее  $10^{-3}$ .

Окисление углерода оксидами железа шлакового расплава осуществляется по реакциям



$$\Delta G_{(10)1800}^\circ = -193\,184 \text{ Дж};$$

$$\Delta G_{(11)1800}^\circ = -319\,708 \text{ Дж};$$

$$\lg K_{(10)1800} = 5,6;$$

$$\lg K_{(11)1800} = 9,28;$$

$$K_{(10)} = \frac{a_{(Fe)}^2 P_{CO}^2}{a_{(FeO)}^2 a_{|C|}^2};$$

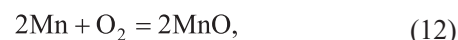
$$K_{(11)} = \frac{a_{(Fe)}^2 P_{CO}}{a_{(FeO)}^2 a_{|C|}}.$$

При  $T = 1800 \text{ К}$  и содержании углерода в металле  $3 \%$  (по массе) ( $a_C = 0,8$ ;  $a_{Fe} = 0,32$ ) равновесные значения  $P_{CO}$  и  $P_{CO_2}$  должны составлять:  $P_{CO(10)1800K} = K_{(10)1800K} a_C a_{FeO} \times \alpha_{Fe}^{-1} = 7,635$ ,  $P_{CO_2 1800K} = K_{(11)1800K} a_{FeO}^2 a_C \alpha_{Fe}^{-2} = 4,78 \cdot 10^8$ ; при  $T = 2000 \text{ К}$  ( $a_C = 0,25$ ;  $a_{Fe} = 0,81$ ;  $a_{FeO} = 0,4$ )  $P_{CO(10)2000K} = 5,4 \cdot 10^3$ ;  $P_{CO_2 2000K} = 2,3 \cdot 10^7$ .

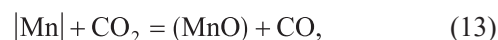
Таким образом окисление углерода оксидами железа переокисленного шлакового расплава протекает преимущественно с образованием  $CO_2$  (по реакции 11), при увеличении температуры концентрация  $CO$  в газовой фазе увеличивается.

### Окисление марганца

Окисление марганца, растворенного в металле, кислородом может осуществляться по следующим реакциям:



$$K_{(12)} = \frac{a_{MnO}^2}{a_{Mn}^2 P_{O_2}};$$



$$K_{(13)} = \frac{a_{(MnO)} P_{CO}}{a_{(Mn)} P_{CO_2}};$$



$$K_{(14)} = \frac{a_{(MnO)}^2 P_{H_2}^2}{a_{(Mn)}^2 P_{H_2O}^2};$$



$$K_{(15)} = \frac{a_{(MnO)}^2 a_{[Fe]}^2}{a_{(Mn)}^2 a_{(FeO)}^2}.$$

Так как марганец и железо образуют расплавы, близкие по своим термодинамическим характеристикам к идеальным, принимается, что  $a_{Mn} = X_{Mn}$ .

Активность ( $a_{MnO}$ )  $MnO$  в шлаковых расплавах системы  $CaO-MnO-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащих  $7-12 \%$   $MnO$  [16, 19] при температурах  $1550-1650 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $0,02-0,20$ .

Принятые для расчета параметров равновесия исходные термодинамические данные и результаты расчетов приведены в табл. 1 и представлены графически на рис. 3.

Из представленных результатов можно заключить, что марганец при отсутствии углерода будет окисляться кислородом преимущественно по отношению к железу при содержании его в стали более  $5 \%$  (по массе). При низких ( $< 2 \%$ ) содержаниях марганца он окисляется параллельно с железом, при преимущественном окислении последнего.

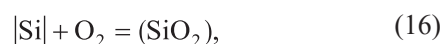
Равновесное содержание кислорода при  $T = 1800 \text{ К}$  с  $5 \cdot 10^{-15}$  для чистого марганца повышается до  $6 \cdot 10^{-6}$  при содержании марганца в стали примерно  $1 \%$  (по массе) и до  $7 \cdot 10^{-5}$  при содержании марганца примерно  $0,05 \%$ .

При окислении марганца диоксидом углерода  $\text{CO}_2$  по реакции (13) значение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  снижается с  $2 \cdot 10^3$  (при содержании марганца 100 %) до 0,1 (при содержании марганца 0,05 %). Аналогично, для реакции (14) значение  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  снижается с  $3 \cdot 10^3$  до 0,02, из чего следует, что окисление марганца диоксидом углерода и парами воды при температурах конвертерной плавки малоэффективно.

Окисление марганца шлаком с высоким (до 30 %) содержанием  $\text{FeO}$  по реакции (15) маловероятно. При содержании марганца в металле 2 % (по массе) значения  $\Delta G_{(14)1873\text{K}}^\circ = -100$  кДж/моль  $\text{O}_2$ ,  $\Delta G_{2000\text{K}}^\circ = -112$  кДж/моль  $\text{O}_2$ , то есть энергия Гиббса для этой реакции значительно меньше, чем для реакций окисления марганца кислородом, оксидом углерода  $\text{CO}_2$  или парами воды. Однако при повышении температуры наблюдается тенденция к повышению значений  $\Delta G_{(14)}^\circ$  и при очень высоких (выше 2000 °С) температурах возможность рафинирования металла шлаком может оказаться реальной.

### Окисление кремния

Окисление кремния кислородом протекает по реакции [18, 20]



$$\Delta G_{(15)}^\circ = -981\,862 + 188,46T \text{ Дж.}$$

Содержание оксида кремния  $\text{SiO}_2$  в кислородноконвертерных шлаках составляет 10 – 25 % (по массе).

Значения  $a_{\text{SiO}_2}$  при температуре 1873 К находятся в пределах 0,83 – 0,33 [15, 16] (меньшие значения для шлаков с более высокой основностью (до  $R > 2$ )).

Активность кремния при концентрациях кремния в металле от 2 % (по массе) (в исходных чугунах) до 0,05 % в конце продувки при температурах 1693 – 2643 К находится в пределах от  $3,5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5 \cdot 10^{-7}$ .

Расчет значений  $P_{\text{O}_2}$ , равновесных с кремнием, растворенным в металле, в соответствии с константой равновесия реакции (16) приведен в табл. 2 и на рис. 3.

Равновесные параметры реакций окисления растворенного в металле кремния диоксидом углерода, парами воды и оксидом железа  $\text{FeO}$  представлена в табл. 3 и на рис. 3, из которых видно, что кремний окисляется всеми газообразными окислителями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Окисление кремния оксидами железа шлакового расплава также может протекать достаточно полно, вплоть до достижения концентрации кремния в металле менее 0,05 % (по массе)  $P_{\text{O}_2(14)} = 10^{-4} \div 10^{-10}$ .

Т а б л и ц а 1

### Исходные термодинамические данные и параметры равновесия реакций окисления марганца

Table 1. Initial thermodynamic data and equilibrium parameters of manganese oxidation reactions

Реакция	Реакции, параметры	Значение параметра при температуре, К, и содержании марганца, %						
		1600			1873		2120	
		100 % Mn	1 % Mn	0,5 % Mn	100 % Mn	1 % Mn	100 % Mn	1 % Mn
	$a_{\text{Mn}} \approx X_{[\text{Mn}]}$	1,0	0,0102	0,051	1,0	0,108	1,0	0,11
	$a_{\text{MnO}}$	1,0	0,035	0,03	1,0	0,09	1,0	0,12
	$a_{(\text{FeO})}$	0	0,33	0,30	0	0,36	0	0,40
12	$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$							
	$\Delta G_{(11)}^\circ$ , кДж/моль $\text{O}_2$	-565,1			-465,9		-436,3	
	$P_{\text{O}_2(11)}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$			$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-5}$
13	$\text{Mn} + \text{CO}_2 = \text{MnO} + \text{CO}$							
	$\Delta G_{(12)}^\circ$ , кДж/моль $\text{O}_2$	-556,0					-545,0	
	$P_{\text{O}_2(12)}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$		$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$	$3 \cdot 10^{13}$	$1,75 \cdot 10^{13}$				$3,2 \cdot 10^9$	
14	$2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{MnO}) + 2\text{H}_2$							
	$\Delta G_{(13)}^\circ$ , кДж/моль $\text{O}_2$	-224,5					-246,9	
	$P_{\text{O}_2(13)}$		$1 \cdot 10^{-3}$				0,10	~0
	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$				0,05	0,15
15	$2\text{Mn} + 2(\text{FeO}) = 2(\text{MnO}) + 2\text{Fe}$							
	$\Delta G_{(14)}^\circ$ , кДж/моль $\text{O}_2$	-123,0					-254,0	
	$P_{\text{O}_2(14)}$	$-1 \cdot 10^{-4}$	$-1 \cdot 10^{-3}$				$-1 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Расчет значений  $P_{O_2}$ , равновесных с кремнием

Table 2. Calculation of values of  $P_{O_2}$  that are in equilibrium with silicon

Параметр	$t, ^\circ\text{C}, \text{K}$	$K_{(16)}$	Содержание кремния, % (по массе)				
			2,00	1,00	0,20	0,10	0,05
$a_{\text{Si}}$	1420 $^\circ\text{C}$	$2,82 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$a_{\text{SiO}_2}$	1600 $^\circ\text{C}$	(1693 K)	0,25	0,30	0,35	0,30	0,25
$P_{O_2}$	1693 K	$-3,55 \cdot 10^{-21}$	$2,22 \cdot 10^{-17}$	$5,32 \cdot 10^{-17}$	$3,10 \cdot 10^{-16}$	$4,85 \cdot 10^{-16}$	$8,87 \cdot 10^{-16}$
$a_{\text{Si}}$	1600 $^\circ\text{C}$	$3,48 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$a_{\text{SiO}_2}$	1600 $^\circ\text{C}$	(1873 K)	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20
$P_{O_2}$	1873 K	$2,88 \cdot 10^{-18}$	$4,00 \cdot 10^{-16}$	$5,61 \cdot 10^{-15}$	$1,15 \cdot 10^{-13}$	$4,01 \cdot 10^{-13}$	$3,85 \cdot 10^{-10}$
$a_{\text{Si}}$	1700 $^\circ\text{C}$	$1,426 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$a_{\text{SiO}_2}$	1760 $^\circ\text{C}$	(1973 K)	0,45	0,35	0,20	0,15	0,10
$P_{O_2}$	1973 K	$7,01 \cdot 10^{-17}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$1,23 \cdot 10^{-13}$	$2,55 \cdot 10^{-12}$	$5,26 \cdot 10^{-12}$	$3,50 \cdot 10^{-11}$

Равновесные параметры реакций окисления кремния диоксидом углерода  $\text{CO}_2$ , парами воды и оксидом железа  $\text{FeO}$

Table 3. Equilibrium parameters of the reactions of silicon oxidation with carbon dioxide  $\text{CO}_2$ , water vapor and iron oxide  $\text{FeO}$

Параметр	Значение параметра при температуре, K, и содержании кремния, %			
	1873		1973	
	100 % Si	1 % Si	100 % Si	1 % Si
(17) $\text{Si} + \text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$ $\Delta G_{(16)}^\circ$ , Дж/моль $\text{O}_2$ $P_{O_2}(16)$	-232 801 $3,12 \cdot 10^6$		-214 030 $4,65 \cdot 10^5$	
(18) $1/2  \text{Si}  + \text{CO}_2 = 1/2(\text{SiO}_2) + \text{CO}$ $\Delta G_{(17)}^\circ$ , Дж/моль $\text{O}_2$ $P_{O_2}(17)$	-193 881 $\sim 9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-16}$	-192 731 $\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-14}$
(19) $2\text{H}_2\text{O} +  \text{Si}  = (\text{SiO}_2) + 2\text{H}_2$ $\Delta G_{(18)}^\circ$ , Дж/моль $\text{O}_2$ $P_{O_2}(18)$	-696 982 $-2 \cdot 10^{-8}$		-675 344 $9 \cdot 10^{-7}$	
(20) $\text{Si} + 2(\text{FeO}) = (\text{SiO}_2) + 2\text{Fe}$ $\Delta G_{(19)}^\circ$ , Дж/моль $\text{O}_2$ $P_{O_2}(19)$	-343 954 $1 \cdot 10^{-10}$	-152 359 $3 \cdot 10^{-5}$	-337 618 $6 \cdot 10^{-9}$	-145 388 $9 \cdot 10^{-5}$

**Выводы.** Выполненный термодинамический анализ физико-химических процессов, протекающих в ванне конвертера при использовании для более интенсивного нагрева газокислородных горелок, показал, что использование факельных горелок изменяет состав газовой фазы, в которой кроме традиционно присутствующих  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  появляются  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Их присутствие изменяет окислительную способность газовой фазы. В качестве универсальной характеристики описания равновесия в системе  $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$  предложено использовать парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$ , а также сопутствующие характеристики  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Окис-

ление железа может осуществляться кислородом и в незначительной степени диоксидом углерода. Водяной пар при температурах 1600 – 2000 K железо практически не окисляет. Окисление растворенного в металле углерода осуществляется достаточно эффективно кислородом и диоксидом углерода до концентрации менее 0,1 % C (по массе). Пар воды является очень плохим окислителем углерода, слабым окислителем марганца и кремния. Интенсивность окисления растворенного в металле углерода кислородом возрастает с повышением температуры, марганца и кремния – понижается. Переокисленный шлак с высоким содержанием  $\text{FeO}$

при температурах выше 1800 К может служить окислителем для кремния (до Si < 2 %), марганца (Mn < 1 %), углерода (C < 1,5 %).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Фейлер С.В., Якушевич Н.Ф. Термодинамическое обоснование возможности использования высокотемпературных факелов горения для окисления примесей расплава в агрегатах конвертерного типа. Сообщение 1. Термодинамический анализ процессов, протекающих в факеле горения при использовании природного газа // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 7. С. 556 – 564.
2. А.с. 1560566 СССР. Боковая фурма для подогрева лома и дожигания отходящих газов в полости конвертера / А.Г. Чернятевич, Р.С. Айзатулов, Г.С. Гальперин, А.В. Гресс, Е.В. Протопопов, Л.А. Ганзер, Н.Р. Золотухин; заявл. 03.03.1988; опубл. 30.04.1990. Бюл. № 16.
3. Тулин Н.А., Морозов А.Н., Кравцов Н.Ф., Марков Б.Л., Кирсанов А.А. Работа 130-тонных конвертеров с нагревом лома газокислородными горелками // Сталь. 1974. № 5. С. 402, 403.
4. Patent US3479178 A. Method of preheating and charging scrap to a BOF / James J. Bowden. 24.05.1966.
5. Нугуманов Р.Ф., Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г. Перспективные технологии предварительного подогрева лома в полости конвертера // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 63 – 66.
6. Heikki J. Experiences in Physicochemical Modelling of Oxygen Converter Process (BOF), Shon International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials – Thermo and Physicochemical Principles // Iron and Steel Making. 2006. Vol. 2. P. 541 – 554.
7. Trentini B. Scrap consumption in the oxygen converter // Steel Times. 1985. No. 12. P. 608 – 610.
8. Протопопов Е.В., Лаврик А.Н., Ганзер Л.А. Математическая модель гидродинамики и переноса газа в газшлаковой и газо-металлической фазах в конвертере при комбинированной продувке // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. 2001. № 10. С. 45 – 54.
9. Kubisek K., Froberg M.G. Hydrodynamische Modelluntersuchungen zum bodenblasender Converter. // Arch. Eisenhüttenw. 1981. Bd. 52. No. 1. S. 7 – 14.
10. Баптизманский В.И., Борисов Ю.Н., Лонский А.М., Трубакин В.И., Махницкий В.А., Булавка О.А. Волнообразование в конвертере при комбинированной продувке // Изв. вуз. Черная металлургия. 1987. № 8. С. 21 – 24.
11. Chatterjee A. On some aspects of supersonic jets of interest in LD Steelmaking // Iron and Steel. 1972. Vol. 45. No. 6. P. 627 – 634.
12. Klein H., Liesch I., Iso H., Goedert F. Scrap ratio increase by coal injection in the BOF // Steelmaking Proceedings. 1983. Vol. 68. P. 129 – 136.
13. Goedert F., Klein H., Henrion R. et al. The ALCI Technology ARBED lance Coal Injection // Fochberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung. 1986. Vol. 24. No. 4. P. 214 – 219.
14. Зайцев А.И., Могутов Б.М., Шахназов Е.Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт наука, 2008. – 351 с.
15. John F. Elliott, Molly Gleiser. Thermochemistry for steelmaking. Reading, Mass. – Addison-Wesley Pub, 1960. – 296 p.
16. Атлас шлаков: справ. изд. / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 308 с.
17. Белов Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: Учебное пособие для вузов. – М.: МИСИС, 2007. – 360 с.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 – 6 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979 – 1982. – 1620 с.
19. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.
20. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. – Academic Press, 1980. – 447 p.

Поступила 31 июля 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 10, pp. 811–819.

## THERMODYNAMIC JUSTIFICATION OF OPPORTUNITY OF USING HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION FLANKS FOR OXIDATION OF MELT IMPURITIES IN AGGREGATES OF CONVERTER TYPE.

### REPORT 2. INTERACTION OF THE FLANK WITH METAL AND SLAG IN THE CONVERTER BATH

*V.V. Solonenko, E.V. Protopopov, S.V. Feiler, M.V. Temlyantsev, N.F. Yakushevich*

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

**Abstract.** A thermodynamic analysis of the physicochemical processes taking place in the converter bath using gas-oxygen burners for intensive bath heating was performed. In the working space of the unit, when the combustion flanks interact with the converter bath, the oxygen supplied by the burners and the natural gas, as well as the oxygen supplied through the tuyere, react in a bubbling slag and metallic emulsion, as a result of which iron and impurities are oxidized. It is established that the use of flank burners changes the composition of the gas phase in which in H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, changing the oxidizing ability of the gas phase, are found in addition to O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. The presence of solid carbon (for example, pulverized coal fuel) in the flank burner can control and intensify the burning process. The burning process is the most efficient in the oxidation of carbon to CO with the excess oxygen factor less than 1.0. During melt carbon oxidation at a change in the carbon activity depending on its concentration in the melt and

temperature, the oxidation conditions of carbon also change. As a universal characteristic of the description of Me–O–C system equilibrium it is proposed to use the oxygen partial pressure  $P_{O_2}$ , as well as the accompanying characteristics  $P_{CO}/P_{CO_2}$  and  $P_{H_2}/P_{H_2O}$ . It is determined that the oxidation of iron can be carried out by oxygen to insignificant degree with carbon dioxide, while water vapor at temperatures of 1600 – 2000 K practically does not oxidize iron. Oxidation of carbon dissolved in the metal is carried out quite efficiently with oxygen and carbon dioxide to the concentration less than 0.1 %. The water vapor is a very poor carbon oxidant, a weak oxidant of manganese and silicon. The intensity of oxidation of oxygen dissolved in the metal of carbon increases with the increase of temperature, of silicon and manganese – decreases. The reoxidized slag with a high content of FeO oxide at temperatures above 1800 K can serve as an oxidizer for: silicon (up to Si < 2 %), manganese (Mn < 1 %), carbon (C < 1.5 %).

**Keywords:** converter, gas-oxygen flame, methane, hydrocarbons, steel, blowing, thermodynamic analysis.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-10-811-819



## REFERENCES

1. Solonenko V.V., Protopopov E.V., Feiler S.V., Yakushevich N.F. Thermodynamic justification of opportunity of using high-temperature combustion flanks for oxidation of melt impurities in aggregates of converter type. Report 1. Thermodynamic analysis of the processes in combustion flame when using natural gas. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 7, pp. 556–564. (In Russ.).
2. Chernyatevich A.G., Aizatulov R.S., Gal'perin G.S., Gress A.V., Protopopov E.V., Ganzer L.A., Zolotukhin N.R. *Bokovaya furma dlya podogreva loma i dozhiganiya otkhodyashchikh gazov v polosti konvertera* [Side lance for scrap preheating and afterburning of waste gases in the converter cavity]. Certificate of authorship USSR no. 1560566. *Byulleten' izobretenii*. 1990, no. 16. (In Russ.).
3. Tulin N.A., Morozov A.N., Kravtsov N.F., Markov B.L., Kirsanov A.A. Operation of 130t oxygen furnaces with preheating of the scrap by gas-oxygen burners. *Steel USSR*. 1974, vol. 4, no. 5, pp. 356–358.
4. Bowden J.J. *Method of preheating and charging scrap to a BOF*. Patent US no. 3479178 A. 24.05.1966.
5. Nugumanov R.F., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G. Prospective technologies for preheating scrap in the cavity of the converter. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 2, pp. 63–66. (In Russ.).
6. Heikki J. Experiences in physicochemical modelling of oxygen converter process (BOF), Shon International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials – Thermo and Physicochemical Principles. *Iron and Steel Making*. 2006, vol. 2, pp. 541–554.
7. Trentini B. Scrap consumption in the oxygen converter. *Steel Times*. 1985, no. 12, pp. 608–610.
8. Protopopov E.V., Lavrik A.N., Ganzer L.A. Mathematical model of hydrodynamics and gas transport in gas-slag and gas-metal phases in a converter with combined blowing. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi sektsii Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2001, no. 10, pp. 45–54. (In Russ.).
9. Kubisek K., Froberg M.G. Hydrodynamische Modelluntersuchungen zum bodenblasender Converter. *Arch. Eisenhüttenw.* 1981, bd. 52, no. 1, pp. 7–14.
10. Baptizmanskii V.I., Borisov Yu.N., Lonskii A.M., Trubavin V.I., Makhnitskii V.A., Bulavka O.A. Wave formation in the converter with a combined blowing. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1987, no. 8, pp. 21–24. (In Russ.).
11. Chatterjee A. On some aspects of supersonic jets of interest in LD Steelmaking. *Iron and Steel*. 1972, vol. 45, no. 6, pp. 627–634.
12. Klein H., Liesch I., Iso H., Nakamura K. Scrap ratio increase by coal injection in the BOF. *Steelmaking Proceedings*. 1983, vol. 68, pp. 129–136.
13. Goedert F., Klein H., Henrion R. etc. The ALCI Technology: ARBED lance coal injection. *Fochberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung*. 1986, vol. 24, no. 4, pp. 214–219.
14. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhpazov E.Kh. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh shlakov* [Physical chemistry of metallurgical slags]. Moscow: Interkontakt nauka, 2008, 351 p. (In Russ.).
15. John F. Elliott, Molly Gleiser. *Thermochemistry for steelmaking*. Reading, Mass., Addison-Wesley Inc., 1960, 296 p.
16. *Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, 1981, 282 p. (Russ. ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.).
17. Belov N.A. *Diagrammy sostoyaniya troinykh i chetvernykh sistem: uchebnoe posobie dlya vuzov* [State diagrams of triple and quad systems: Textbook for universities]. Moscow: MISIS, 2007, 360 p. (In Russ.).
18. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. T. 1 – 6* [Thermodynamic properties of individual substances. Vols. 1 – 6]. Glushko V.P. ed. Moscow: Nauka, 1979 – 1982, 1620 p. (In Russ.).
19. Tolstoguzov N.V. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya plavki kremnistykh i margantsevykh splavov* [Theoretical bases and technology of melting of siliceous and manganese alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 239 p. (In Russ.).
20. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high temperature technology*. Academic Press, 1980, 447 p.

## Information about the authors:

**V.V. Solonenko**, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Ferrous Metallurgy (mchmsis@mail.ru)  
**E.V. Protopopov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy (protopopov@sibsiu.ru)  
**S.V. Feiler**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair of Ferrous Metallurgy (feylersv@gmail.com)  
**M.V. Temlyantsev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Thermal Power and Ecology” (uchebn\_otdel@sibsiu.ru)  
**N.F. Yakushevich**, Dr. Sci. (Eng.), Professor-Consultant of the Chair “Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering” (kafcmetsibsiu.ru)

Received July 31, 2017