

METALLURGY

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-79-2-1.36>

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ХРОМУ ЙОГО ВИЩІМ КАРБІДОМ

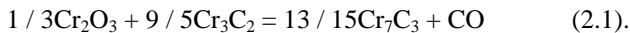
Гришин О. М.

*кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри теорії металургійних процесів і хімії
Національної металургійної академії України*

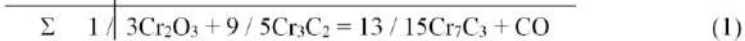
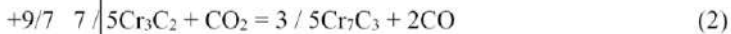
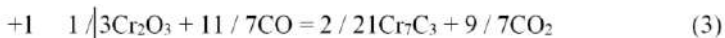
Петренко В. О.

*доктор технічних наук, професор,
професор кафедри інтелектуальної власності
Національної металургійної академії України
м. Дніпро, Україна*

Відновлення оксиду хрому вищим карбідом останнього може бути описана реакцією:



Незалежно від дійсного механізму, її термодинамічний аналіз доцільно здійснювати на основі двох реакцій:



Температурна залежність константи рівноваги реакції (2) була отримана за допомогою термохімічних даних [1]: $\text{Ln } K = 22270 / T + 20.283$ (4)

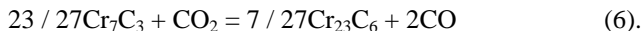
Для розрахунку рівноважного складу газової фази використовувалося рівняння:

$$\begin{aligned} \% \text{CO} &= 50 \cdot \frac{K}{P} \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{4P}{K}} - 1 \right]; \% \text{CO}_2 = 100 - \% \text{CO} \text{ і } \text{Ln } K = \\ &= -3232.9/T - 5.7857 \end{aligned}$$

Якщо $P_{\text{CO}_2} = X$, то отримаємо рівняння:

$$y = X^{9/11} + K^{7/11} \cdot X - K^{7/11} \cdot P = 0 \quad (5)$$

Проведено аналіз також реакція:



Рівноважний склад газової фази розраховували за формулою (5). Розрахункові дані для всіх трьох реакцій графічно ілюструється рисунок 1. Аналіз їх свідчить про те, що відновлення Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 стає термодинамічно можливим при $\sim 1300^\circ\text{C}$. Це близько до розрахункової величини: $T_{\text{H}} = 1287^\circ\text{C}$; використання термохімічних відомостей інших авторів призводить до значень T_{H} від 1270

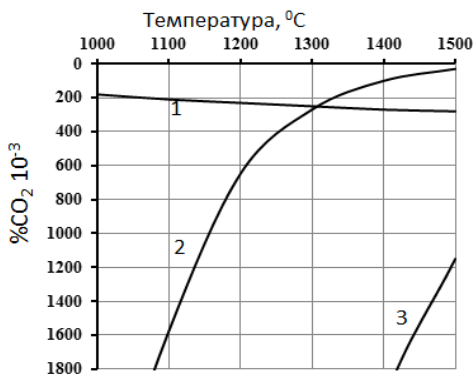
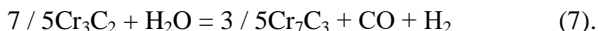


Рис. 1. Рівноважний склад газової фази в реакціях відновлення Cr_2O_3 (1) і газифікації карбідів хрому (2, 3)

до 1283°C [2, с. 11]. Відновлення Cr_2O_3 за рахунок карбиду Cr_7C_3 в розглянутому температурному діапазоні і $P = 1$ неможливо. При подачі в реактор водню число можливих реакцій значно зростає. Необхідно, зокрема, враховувати взаємодію карбиду Cr_3C_2 з водяною парою:



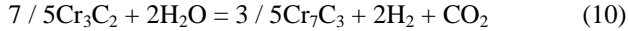
Константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\% \text{H}_2) \cdot (\% \text{CO})}{(\% \text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{P}{100}; \quad \ln K = -\frac{18243.6}{T} + 16.8254 \quad (8)$$

Позначивши $\% \text{H}_2\text{O} = X$, $\% \text{H}_2 = \% \text{CO} = (100 - X) / 2$, можна записати

$$P \cdot X^2 - 2 \cdot 10^2 (2K + P) X + 10^4 P = 0; \quad X = 100 \cdot \frac{(2K + P) - 2K\sqrt{1 + P/K}}{P} \quad (9)$$

Рівноважний склад газової фази, представлено на рисунку 2. Видно, що взаємодія Cr_3C_2 з H_2O має суттєві термодинамічні переваги перед його реакцією з CO_2 . Були перевірені також умови, необхідні для розвитку реакції:



$$K = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{(\% \text{H}_2)^2 \cdot (\% \text{CO}_2)}{(\% \text{H}_2\text{O})^2} \cdot \frac{P}{100}; \quad \ln K = -\frac{14217.4}{T} + 13.2169 \quad (11)$$

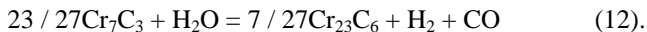
Позначивши $\% \text{CO}_2 = X$; $\% \text{H}_2 = 2X$ і $\% \text{H}_2\text{O} = 100 - 3X$, отримаємо рівняння для розрахунку рівноважного складу газової фази:

$$K = \frac{(2X)^2 \cdot X}{(100 - 3X)^2} \cdot \frac{P}{100}; \quad y = 4PX^3 - 9 \cdot 10^2 \cdot K \cdot X^2 + 6 \cdot 10^4 \cdot K \cdot X - 10^6 \cdot K$$

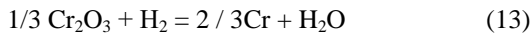
Розрахунок показав, що рівноважна концентрація водяної пари багаторазово вище, ніж в реакції (2). При $1300 - 1400^\circ\text{C}$ ця різниця перевищує два порядки.

Отже, реакція (10) не отримує в процесі відновлення Cr_2O_3 свого розвитку.

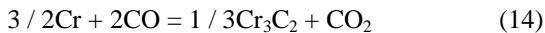
Було встановлено, що термодинамічно у визначених умовах неможливо реакція:



Комплексне відновлення оксиду хрому за участю водню має супроводжуватися реакцією:



Однак існування металевого хрому в умовах значних величин P_{CO} при температурах до 1500°C стає неможливим. Поява вищого карбіду хрому за рахунок CO описується реакцією:



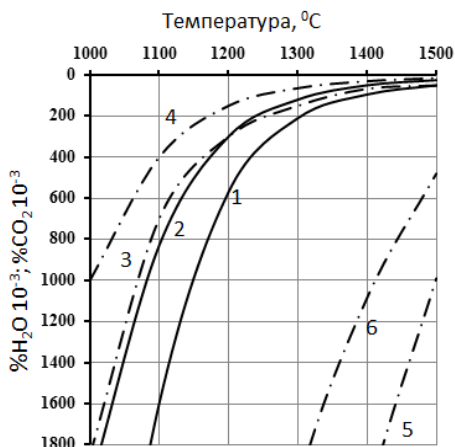
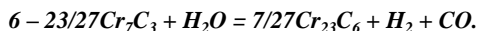
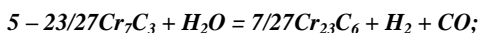
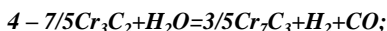
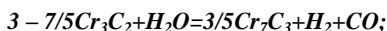
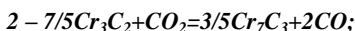
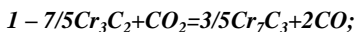
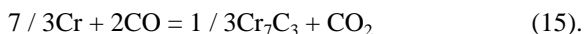


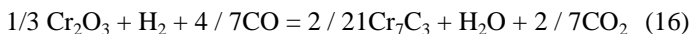
Рис. 2 Рівноважний склад газової фази для реакцій газифікації Cr_3C_2 при тиску 1 атм. – 1,3,5; і 0.5 атм. – 2,4,6.



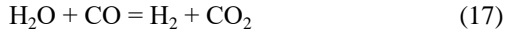
Рівноважний склад газової фази реакції (14), який визначимо по вже використаному вище алгоритмом, представлені на рисунку 3. Аналогічно було виконано розрахунок рівноваги для реакції:



Результати розрахунку представлені на рисунку 3. Тут же показаний рівноважний склад газу для реакції (3), яка протікає відносно швидко і контролює склад газової фази. Зіставлення даних рисунку 3 дозволяє зробити висновок, що металевий хром, з'являється згідно реакції (13), фактично утворює Cr_3C_2 , тому що реакції (2) і (7) обумовлять нестійкість Cr_3C_2 , і слід замість (13) записати:



Таким чином, до основних реакцій комплексного відновлення оксиду хрому слід віднести (2), (3), (7) і (16), а також реакцію



Із зазначених реакцій лише три є незалежними. Як було встановлено раніше при відновленні Cr_2O_3 графітом відносно повільній ланкою є газифікація $\text{C}_{\text{тв}}$ діоксином вуглецю: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Газифікація вуглецю, пов'язаного в карбід, зустрічає ще більші труднощі, тому що реакції (2) і (7) можна вважати лімітуючими ланками. Решта реакції протікають відносно швидко і визначають склад газової фази в реакційному просторі.

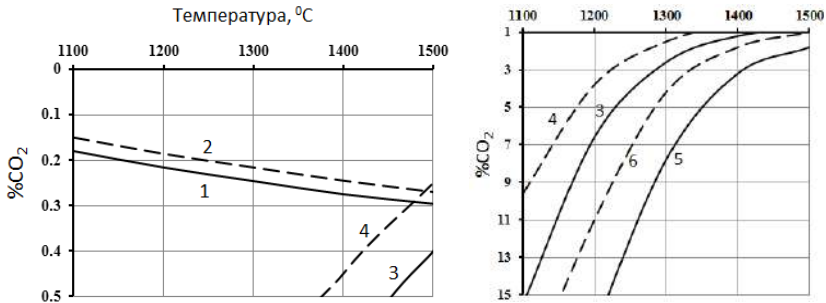


Рис. 3. Рівноважний склад газової фази реакцій відновлення Cr_2O_3 та утворення карбідів, при: 1 атм – 1,3,5; і 0,5 атм – 2,4,6.
 5,6 – $7/3\text{Cr} + 2\text{CO} = 1/3\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{CO}_2$
 1,2 – $1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 11/7\text{CO} = 2/21\text{Cr}_7\text{C}_3 + 9/7\text{CO}_2$; 3,4 –
 $3/2\text{Cr} + 2\text{CO} = 1/2\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{CO}_2$;

З опорою на викладене, був проведений термодинамічний аналіз комплексного відновлення Cr_2O_3 – карбідом Cr_3C_2 в потоці H_2 . Прийнято: $P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1$; при цьому $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 0,5$. Константа рівноваги реакції (17):

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{24} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{0,5 - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ отсюда следует } P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,5}{1 + K_{24} \cdot P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}} \quad (18)$$

Величини P_{CO} і P_{CO_2} відповідають рівноваги реакції (3) при тиску вуглецевовмістких газів 0,5 атм (0,05 МПа). Результати розрахунків дозволяють зробити висновок, що реакція (1) стає принципово можливою при $\sim 1250^{\circ}\text{C}$. Зниження температури початку відновлення

Cr_2O_3 карбідом Cr_3C_2 (див. рис. 1) цілком природно через розведення вуглецевмістких газів сумішшю $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Водень входить в комплексне відновлення Cr_2O_3 ще раніше – при температурі $\sim 1130^\circ\text{C}$. Таким чином існують термодинамічні передумови для інтенсифікації вилучення хрому з оксидних фаз за рахунок карбіду Cr_3C_2 за участю водню.

Література:

1. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Пер. с англ. – М. : Металлургия, 1985. – 344 с.
2. Острик П.Н. Металлургия губчатых и порошковых лигатур / Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. – К. : Техніка, 1992. – 128 с.

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-79-2-1.37>

RESEARCH OF THE UNLOADING OF CHARGE MATERIALS FROM THE CONE VALVE OF THE LOADING DEVICES OF THE BLAST FURNACE

Selegej A. N.

*Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Applied Mechanics
National Metallurgical Academy of Ukraine*

Petrenko V. A.

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Intellectual Property Department
National Metallurgical Academy of Ukraine*

Kvasova L. S.

*Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Management
National Metallurgical Academy of Ukraine
Dnipro, Ukraine*

The method for determining the parameters of the output of charge materials from the hoppers of the cone-free charging devices of blast furnaces can be used to calculate the consumption of charge materials when the conical charging device of the blast furnace leaves the large cone