

*Theoretical calculations on possibility of realization of the iron-carbon alloys recovery and production are given.*

Д. М. КУКУЙ, БНТУ, Л. Е. РОВИН, ГГТУ им. П. О. Сухого,  
В. А. МАТОЧКИН, Т. Н. ЛИПАТКИНА, РУП «БМЗ»,  
С. Л. РОВИН, УП «ТЕХНОЛИТ»

УДК 669.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ РУП «БМЗ» В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных хозяйственных задач, таких, как экономия основного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объемов производства деталей и изделий, производство новых для предприятия товаров [1].

Последовательность образования и возможные пути утилизации отходов в промышленности показаны на рис. 1.

Несмотря на это, вследствие различных, как правило, организационных и экономических причин, в промышленности происходит накопление значительного количества отходов, прежде всего твердых. Одними из таких потенциально весьма

перспективных материалов являются скапливающиеся на металлургических и машиностроительных предприятиях железосодержащие отходы. Учитывая, что за последние годы в республике отмечался устойчивый рост производства металлопроката из черных и цветных металлов, наращивание темпов производства металлопродукции приводит к постоянному росту количества таких отходов [2].

Например, на РУП «БМЗ» в сталеплавильных и прокатных цехах ежегодно в результате окисления поверхности непрерывнолитой заготовки и поверхности заготовки металла во время нагрева с последующим охлаждением образуется около 100 тыс. т окалины, химический состав которой приведен в табл. 1.

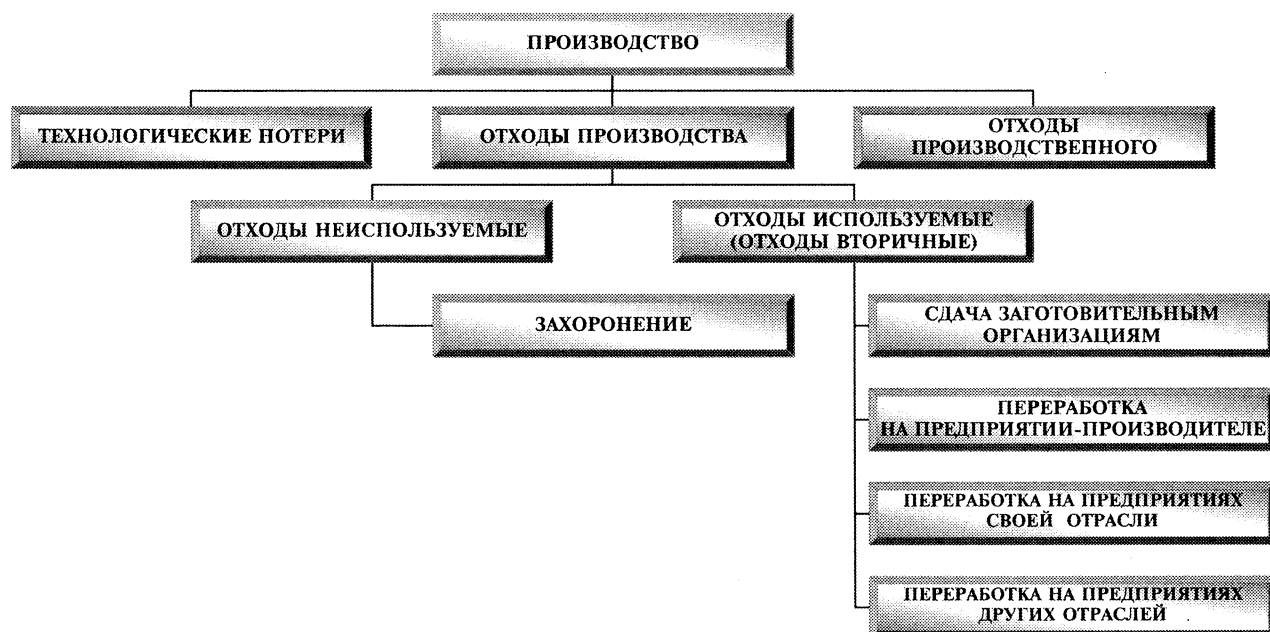
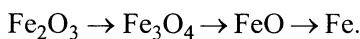


Рис. 1. Последовательность образования и возможные пути утилизации отходов в промышленности

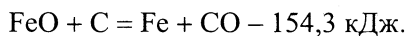
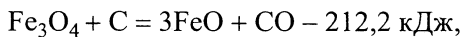
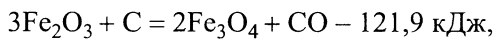
Таблица 1. Химический состав окалины электросталеплавильного и прокатного производств

Материал	Fe мет.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	C	S	Si	P	Mn	Cr	Ni	Cu
		%									
Окалина	0,5–1,0	27–43	54–69	0,08–0,13	0,01–0,04	0,09–0,26	0,010–0,014	0,36–0,54	0,02–0,06	0,02–0,08	0,04–0,16

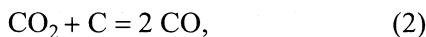
Теоретический термодинамический анализ восстановления оксидов железа твердым углеродом показывает возможность переработки окалины и получения железоуглеродистого сплава. В соответствии с выявленными акад. А. А. Байковым закономерностями восстановление оксидов железа протекает ступенчато от высших к низшим [3, 4]:



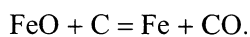
Восстановителями оксидов железа служат углерод, оксид СО и водород. Реакции прямого восстановления углеродом протекают с образованием СО и требуют значительных затрат тепла:



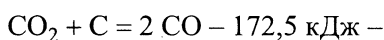
Приведенные реакции прямого восстановления не отражают механизма их протекания. Непосредственное взаимодействие углерода с твердыми оксидами ограничено, так как поверхность контакта между неровными кусками мала. Поэтому фактически прямое восстановление протекает через газовую фазу и состоит из двух этапов:



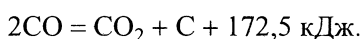
что после суммирования дает итоговую реакцию прямого восстановления:



В присутствии твердого углерода при анализе восстановления оксидов железа следует учитывать равновесие в системе С–СО–СО<sub>2</sub>:



реакция газификации (реакция Белла–Будуара),



Реакция газификации углерода (или обратная ей реакция распада оксида углерода) определяет термодинамическую возможность восстановления оксидов железа и в значительной степени влияет на результирующий состав газовой фазы. На рис. 2 показаны кривые равновесия реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода и газификации углерода. Если исходить из термодинамических соотношений, то восстановление

закиси железа до оксида углерода возможно только при температуре выше 700 °С, при которой пересекаются кривые равновесия реакций (1), (2). Выше 700 °С реакция газификации углерода обеспечивает состав газа (более 60% СО и менее 40% СО<sub>2</sub>), который является восстановительным по отношению к закиси железа. Ниже этой температуры оксид углерода распадается с образованием СО<sub>2</sub> и С и при достижении равновесия дает газ, окислительный по отношению к железу.

По справочным данным о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, определены основные термодинамические характеристики реакций для стандартных условий (табл. 2). Установлено приближенное значение температуры, при которой константа равновесия образования продукта реакции равна единице [5–7].

Таблица 2. Основные термодинамические характеристики реакций для стандартных условий

Химические реакции	$\Delta H_{298}^0$ , Дж	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/К	$T = \Delta H_{298}^0 / \Delta S_{298}^0$ , К
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	121900	222,0	> 549
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$	212200	228,0	> 930
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	154300	158,3	> 974

Константа равновесия реакции позволяет судить о практической возможности рассматриваемой реакции, глубине ее протекания. При  $K_p \geq 1$  процесс протекает со значительным выходом реакции, при  $K_p \leq 1$  выход продуктов реакции мал,

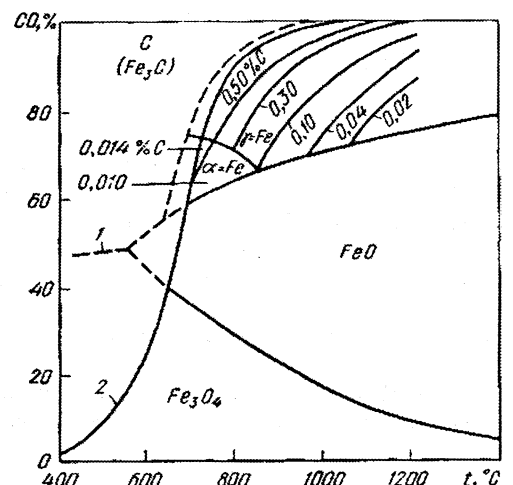


Рис. 2. Диаграмма равновесия реакций восстановления оксидов железа оксидом углерода (1), газификации углерода (2) и цементации

реакция нерентабельна для технологического применения.

В табл. 3, 4 приведены термодинамические характеристики реакций в зависимости от температуры процесса.

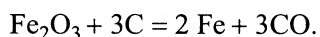
Таблица 3. Термодинамические характеристики реакции  $FeO + C = Fe + CO$

T, К	$\Delta C_p$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , Дж	$\Delta S^\circ$ , Дж	$\Delta G^\circ$ , Дж	$\ln(K_p)$	$K_p$
600	-10,707	151191	151,318	60400	-12,1081	0,551E-5
700	-7,177	150287	149,918	45344	-7,7913	0,413E-3
800	-2,785	149784	149,239	30393	-4,5696	0,104E-1
900	2,109	149747	149,190	15476	-2,0683	0,126E+0
1000	7,314	150216	149,680	536	-0,0645	0,938E+0
1100	12,722	151216	150,629	-14476	1,5829	4,869E+0
1200	18,269	152765	151,973	-29603	2,9672	1,944E+1
1300	23,914	154873	153,658	-44882	4,1526	6,360E+1
1400	29,629	157550	155,639	-60345	5,1845	1,785E+2
1500	35,397	160801	157,879	-76018	6,0956	4,439E+2
1600	41,204	164631	160,349	-91927	6,9106	1,003E+3

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакции  $Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$

T, К	$\Delta C_p$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H^\circ$ , Дж	$\Delta S^\circ$ , Дж	$\Delta G^\circ$ , Дж	$\ln(K_p)$	$K_p$
600	-24,227	211163	221,165	78464	-15,7293	0,148E-6
700	-32,548	208312	216,788	56560	-9,7185	0,602E-4
800	-39,835	204687	211,958	35121	-5,2804	0,509E-2
900	-46,520	200365	206,876	14177	-1,8947	0,150E+0
1000	-52,833	195395	201,645	-6250	0,7517	2,121E+0
1100	-58,902	189807	196,323	-26148	2,8591	1,745E+1
1200	-64,804	183620	190,944	-45513	4,5619	9,577E+1
1300	-70,590	176850	185,528	-64336	5,9525	3,847E+2
1400	-76,291	169505	180,087	-82617	7,0979	1,209E+3
1500	-81,929	161594	174,631	-100353	8,0469	3,124E+3
1600	-87,519	153121	169,165	-117543	8,8362	6,879E+3

В а р и а н т 1. Ориентировочный расчет количества восстановителя на 500 кг окалины ( $Fe_2O_3$ ):



Химическое количество  $Fe_2O_3$ :  $n = m/M = 500/160 \cdot 10^{-3} = 3125$  моль, соответственно масса углерода для восстановления  $m_{углерода} = Mn = 12 \cdot 10^{-3} \times 3125 \cdot 3 = 112,5$  кг.

В а р и а н т 2. Химический состав окалины показывает среднее содержание  $Fe_2O_3 \approx 40\%$ ,  $FeO \approx 55\%$ , исходя из этого проведен ориентировочный расчет количества восстановителя на 500 кг окалины, температура процесса 1000 °С.

Величина	$Fe_2O_3$	FeO
$m$ , кг	$500 \cdot 40/100 = 200$	$500 \cdot 55/100 = 275$
$n = m/M$ , моль	$200 \cdot 10^3/160 = 1250$	$275 \cdot 10^3/72 = 3819$
$n_{углерода}$ , моль	$1250/3 = 416$	$3819/1 = 3819$
$M_{углерода} = M_c n_c$ , кг	$416 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 4,9$	$3819 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 45,8$

Учитываем, что при температуре 1000 °С газ содержит около 70% CO и 30%  $CO_2$ , т. е.  $CO / CO_2 = 2,3$  (рис. 2). Следовательно, по реакции  $FeO + C = Fe + CO$  на один атом железа необходимо 2,3 атома углерода.

Масса необходимого углерода для восстановления FeO составляет  $\approx 105,4$  кг,  $Fe_2O_3 \approx 5$  кг.

Использование железосодержащих отходов в качестве вторичных материальных ресурсов позволяет решить проблему накопления низкосортных отходов и получить металл, который может заменить импортные шихтовые материалы.

Приведенные теоретические расчеты свидетельствуют о возможности осуществления восстановления окалины и получения железоуглеродистых сплавов. Для промышленных процессов восстановления окалины твердым углеродом с термодинамической точки зрения процесс целесообразно осуществлять при максимально высоких температурах, которые возможно получить в практических условиях. Только в этом случае можно обеспечить необходимые условия для создания оптимальных кинетических параметров процесса.

### Литература

1. Бобович Б. Б., Девяткин В. В. Переработка отходов производства и потребления. М.: «Интермет Инжиниринг», 2000.
2. Андрианов Н. В. Белорусскому металлургическому заводу – 25 // Литье и металлургия 2009. № 2(51). С. 5–14.
3. Воскобойников В. Г., Кудрин В. А., Якушев А. М. Общая металлургия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002.
4. Юсфин Ю. С., Гиммельфарб Л. А., Пашков Н. Ф. Новые процессы получения металла. М.: Металлургия, 1994.
5. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. М.: Металлургия, 1985.
6. Барон Н. М., Квят Э. И. и др. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1967.
7. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1986.