

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ФАЗ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА

Аннотация. При обработке массивов данных по выплавке углеродистого ферромарганца функция $\exp \Delta G/RT$ связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn. При стационарном течении процесса величина неравновесности системы металл-шлак по элементам сохраняется. На этой основе рассчитаны фактические (неравновесные) коэффициенты распределения элементов между шлаком и металлом. С их использованием составлены балансовые уравнения и использованы для построения статической математической модели. Проведено моделирование и установлено ряд факторов, влияющих на извлечение марганца.

Ключевые слова: ферромарганец, равновесие, металл, шлак, распределение, моделирование, основность.

Анотація. При обробці масивів даних при виплавці вуглецевого ферромарганця функція $\exp \Delta G/RT$ пов'язана з вмістом провідного елементу в металі - Mn. При стаціонарному перебігу процесу величина нерівноважності системи метал-шлак по елементах зберігається. На цій основі розраховані фактичні (нерівноважні) коефіцієнти розподілу елементів між шлаком і металом. Складені балансові рівняння і використані для побудови статичної математичної моделі. Проведено моделювання і встановлено ряд чинників, що впливають на видобуток марганцю.

Ключові слова: ферромарганець, рівновага, метал, шлак, розподіл, моделювання, основність.

Annotation. At treatment of arrays given is there a function of $\exp \Delta G/RT$ related to maintenance of leading element in a metal - Mn. At stationary motion of process size of the non-equilibrium system a metal-slag on elements is saved. On this basis the actual (non-equilibrium) coefficients of distributing of elements are expected between a slag and metal. With their use worked out balance equations and used for the construction of static mathematical model. A design is conducted and set row of factors which influence on the booty of manganese.

Keywords: ferromanganese, balance, metal, slag, distribution, the modeling, the basicity

Введение

Основным производителем сырьевых и конструкционных материалов для других отраслей промышленности и основным потребителем топлива, металлов и других ресурсов является горнометаллургический комплекс Украины. В структуре добычи и переработки рудного сырья марганец занимает второе место после железа и является важнейшим компонентом при выплавке многих марок сталей [1-2]. Задача рационального

использования марганца в настоящее время приобрела большое значение [3].

Постановка задачи. При промышленном производстве высокоуглеродистого ферромарганца оптимизируют процесс, как правило, по экономическому показателю – себестоимости ферромарганца. Однако решение экономических задач производства сплава в значительной мере основывается на термодинамических факторах. В первую очередь это относится к температуре процесса, основности шлака, составу сплава и др. Практический интерес в этой связи представляет анализ равновесия в системе высокоуглеродистый расплав-шлак.

Расчёты коэффициентов активности компонентов металла и шлака.

Для оценки величины реальных неравновесных коэффициентов распределения элементов между шлаком и металлом использовали базу данных промышленных массовых плавов этого сплава, которая включает содержание в металле Mn, Si, C, Fe, P и S и содержание компонентов в соответствующих им шлаках Mn, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, P, S.

Экономичность процесса получения высокоуглеродистого ферромарганца оценивается в первую очередь по величине полезного извлечения марганца в сплав и контролю концентрации кремния в сплаве. Для определения коэффициента активности кремния использованы данные [4], полученные интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема для сплава Mn-Si-C, насыщенного углеродом. Необходимые сведения о зависимостях коэффициента активности C от состава сплава и температуры имеются в соответствующей литературе, например [4] и [5].

Результаты расчётов значений γ_{Mn} , приведенных в [6,7] для системы Mn - Fe - C в виде графических зависимостей обработаны и представлены в виде уравнений. Концентрационная зависимость коэффициентов активности γ_P и γ_{Mn} для температуры 1573 К приводятся в [5].

Высокоуглеродистый ферромарганец выплавляют в основном процессе экономичным бесфлюсовым процессом [1,8]. При этом получают высокомарганцевый передельный шлак с содержанием марганца до 38% и используют его как исходную шихту для выплавки силикомарганца с низким содержанием фосфора. При флюсовом способе плавку ведут с использованием марганцевых концентратов, коксика и извести.

Методика оценки неравновесности в системе металл-шлак

Как показано [1], теоретическая температура начала восстановления марганца до карбида марганца составляет 1597К. С учетом содержания углерода в металле ~7%, сплав можно представить состоящим из карбидов Mn₇C₃ (Mn,Fe)₇C₃. Близкие температуры плавления ферромарганца и температуры начала восстановления до карбида марганца обеспечивают нахождение в жидком состоянии капель ферромарганца. Эти капли проходят через слой шлака, где происходит термодинамически разрешенные реакции на границе раздела шлак-металл.

В целом, показатели взаимодействия между шлаком и металлом в ванне ферросплавной печи определяет развитие ряда реакций, формирующих металл заданного состава, основными из которых являются углеродотермическое восстановление MnO и восстановление SiO₂ карбидом марганца. Однако, как показали исследования [9] на границе раздела шлак-металл реакция восстановления кремнезема карбидом в прямом направлении не протекает, а в прямом направлении протекает обратная реакция восстановления MnO шлака кремнием металлического расплава. Ход процесса выплавки ферромарганца определяется величинами отклонения реакций от равновесия [10]. При установившемся состоянии эти отклонения для данного состава металла являются величинами постоянными и определяются технологическими режимами ведения процесс.

Отклонение реакций от равновесия определялось из уравнения изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT (\ln \Pi \cdot C_i^{v_i} - \ln K_i) , \quad (1)$$

где K - константа равновесия реакции; $\Pi C_i^{v_i}$ - произведение фактических концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.

При этом степень отклонения от равновесия описана выражением:

$$\Delta G / RT = \ln(\Pi \cdot C_i^{v_i} / K_i) \quad (2)$$

Для дальнейших расчётов уравнение (2) записано в следующем виде

$$\exp(\Delta G_i / RT) = \frac{\Pi \cdot C_i^{v_i}}{K_i} . \quad (3)$$

Как показал анализ массивов данных при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца непрерывным процессом, функция $\exp \Delta G_i / RT$ в первую очередь связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn. Последующей статистической обработкой установлена тесная функциональная зависимость величины степени отклонения реакций от равновесия с содержанием марганца в ферромарганце $\exp(\Delta G_i / RT) = f(X_{Mn})$, ($r = 0,58 \dots 0,76$). Полученные выражения использованы для расчёта реальных коэффициентов распределения Mn, Si и Fe между металлом и шлаком и расчета равновесных составов металла и шлака [9].

Расчетом равновесных составов металла и шлака установлено, что фактическое содержание MnO для бесфлюсовой плавки значительно выше, чем его равновесная концентрация, а при флюсовой выплавке ферромарганца содержание MnO в шлаке выше равновесного в 1,1-1,8 раза. По содержанию SiO₂ для обеих технологий шлак равновесный с металлом характеризуется меньшим по сравнению с равновесным фактическим содержанием SiO₂. Равновесное содержание FeO в шлаке для флюсовой и бесфлюсовой технологии выплавки высокоуглеродистого ферромарганца примерно в 150-450 раз меньше фактических концентраций. Следовательно, при достижении равновесия практически весь оксид железа

восстанавливается до металлического железа и полностью переходит в металл, что было учтено при построении модели физико-химических взаимодействий при выплавке углеродистого ферромарганца [11].

Расчёты показали, что фактическое содержание марганца в металле ниже его равновесных значений и не зависит от способа плавки, а отклонение фактических концентраций от равновесных уменьшается с ростом мольной доли марганца. Фактическое содержание кремния в сплаве выше его равновесных значений в 3-10 раз и имеет тенденцию к приближению их к равновесной концентрации с ростом мольной доли марганца. При этом сохраняется превышение над равновесными концентрациями примерно в 3 раза для обоих типов плавки высокоуглеродистого ферромарганца. Фактическое содержание углерода в металле выше равновесных концентраций, но ниже углерода насыщения.

Моделирование некоторых показателей получения ферромарганца

На основании полученной информации о равновесных концентрациях компонентов в металле и шлаке при выплавке углеродистого ферромарганца рассчитаны реальные неравновесные коэффициенты распределения элементов между фазами, что положено в основу уравнений детерминированной статической модели выплавки углеродистого ферромарганца [12].

В показатели процесса включены составы получаемых продуктов, выход получаемых продуктов, расходы сырых материалов, общие материальный и тепловой балансы, балансы основных элементов, участвующих в процессе. Настройка программы производилась по промышленным данным выплавки углеродистого ферромарганца путем уточнения величин коэффициентов распределения элементов между шлаком и металлом и газовой фазой. При этом были установлены предельные значения задаваемых факторов, обеспечивающие нормальный ход расчета. При выходе за предельные значения факторов на экран дисплея выводятся об этом сообщения и даются рекомендации по корректировке исходных данных.

С целью поиска путей оптимизации выплавки высокоуглеродистого ферромарганца было произведено моделирование влияния некоторых факторов на основные параметры процесса [12]. В качестве таких факторов выбраны: основность шлака, как величина определяющая распределение Mn между шлаком и металлом, и содержание марганца в шихте, которое определяет количеством пустой породы, а, следовательно, и кратность шлака.

Анализ полученных данных моделирования по флюсовой технологии выплавки ферромарганца показал следующее. Расход марганцевой шихты в первую очередь определяется содержанием в ней марганца. При повышении основности расход марганцевой шихты снижается незначительно. Соответственно с этим кратность шлака возрастает как с понижением содержания марганца в шихте, что связано с увеличением

массы пустой породы, так и с повышением основности в связи с увеличением расхода основного флюса. Содержание MnO в конечном шлаке связано, главным образом, с основностью шлака, определяющей активности MnO и SiO_2 в нём. При постоянном заданном содержании марганца в сплаве (78%) состав марганцевой шихты практически не влияет на (% MnO) в шлаке.

Извлечение марганца из шихты в первую очередь определяется составом марганцевой шихты и в несколько меньшей степени основностью шлака. При повышении основности $(\% CaO + \% MgO) / (\% SiO_2)$ выше 1,8 прирост извлечения марганца практически прекращается, что связано с потерями марганца со шлаком, которые зависят от массы шлака и содержания MnO в конечном шлаке. Содержание кремния в сплаве связано главным образом с основностью шлака: снижение активности SiO_2 с ростом основности шлака приводит к уменьшению содержания кремния в сплаве. В меньшей степени влияет на содержание кремния количество марганца в шихте. Подобные закономерности установлены ранее [13].

Расход кокса возрастает как с ростом основности, так и с уменьшением содержания марганца в шихте. Такая зависимость объясняется повышением расхода углерода главным образом на реакцию газификации CO_2 . Произведенный анализ показал, что масса CO_2 , образовавшегося при реакциях косвенного восстановления колеблется незначительно (31-35 кг/100 кг сплава). В тоже время масса CO_2 , вносимого основным флюсом (известняк, сырой доломит и др.), может колебаться в пределах 0,2-67 кг/100 кг сплава. Расход основного флюса возрастает с повышением основности шлака и уменьшением % Mn в шихте. Этим и объясняется влияние указанных факторов на расход кокса. Одним из показателей, по которым предъявляются требования к ферромарганцу, является содержание в нем кремния. Произведенное моделирование показало, что наиболее существенное влияние на содержание кремния в сплаве оказывает основность шлака.

Бесфлюсовая технология получения ферромарганца направлена, в первую очередь, на переработку марганцевой шихты с высоким содержанием в ней марганца при минимальной кратности шлака, которая при высоких содержаниях Mn в шихте близка или несколько ниже, чем при флюсовой плавке. Извлечение марганца из шихты (рис. 1) возрастает с увеличением % Mn в шихте и заданного содержания марганца в сплаве. Извлечение марганца из шихты при бесфлюсовой технологии существенно ниже, чем при флюсовой. Это связано с меньшей активностью MnO при низких основностях. Расход кокса при бесфлюсовой плавке в среднем ниже, чем при флюсовой, что связано с меньшим поступлением карбонатов с исходной шихтой.

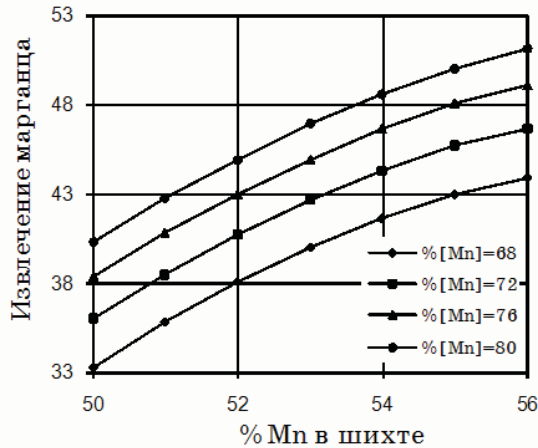


Рис. 1. Влияние состава шихты и сплава на извлечение марганца в сплав при бесфлюсовой плавке углеродистого ферромарганца

Кратность шихты при бесфлюсовой плавки в 1,5 - 2 раза выше, чем при флюсовой и определяется содержанием марганца в исходной шихте (рис. 2). Шлак бесфлюсовой технологии в связи высоким содержанием MnO (рис. 3) используется для получения других ферросплавов. Как видно из рисунка содержание MnO в шлаке определяется главным образом содержанием марганца в шихте.

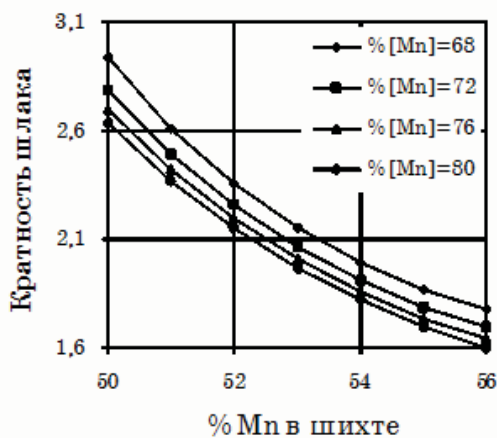


Рис. 2. Изменение кратности шлага от содержания марганца в шихте и в сплаве для бесфлюсовой плавки углеродистого ферромарганца

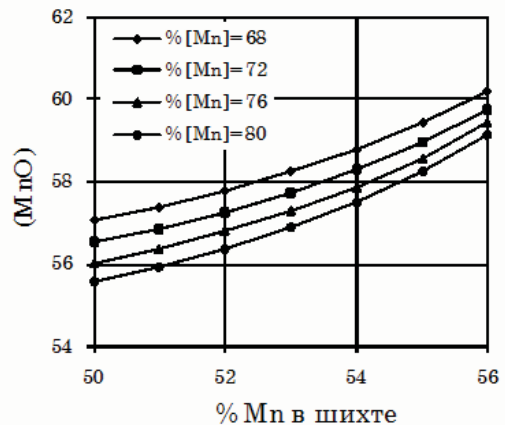


Рис. 3. Зависимость содержания оксида марганца в шлаке от состава марганцевой шихты и сплава при бесфлюсовой плавке

Общее содержание (MnO) в шлаке по данным моделирования близко к литературным данным [14]. Полученные при моделировании данные показывают, что разработанная программа расчета плавки углеродистого ферромарганца может быть использована для анализа, исследования и оптимизации процесса получения этого сплава.

Выводы. На основе анализа обработки массивов данных при выплавке углеродистого ферромарганца определена величина отклонения

от равновесия основных реакций, протекание которых возможно на границе раздела металл-шлак в ванне ферросплавной печи. Функция $\exp \Delta G / RT$, которая характеризует величину неравновесности, в первую очередь связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn.

При стационарном течении процесса величина неравновесности системы металл-шлак по элементам будет сохраняться. Это даёт возможность использовать фактические (неравновесные) коэффициенты распределения элементов между шлаком и металлом для составления балансовых уравнения, являющихся основными при построении математической модели.

Моделированием установлено влияние некоторых технологических факторов на извлечение марганца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005г. – 448 с.
2. Рысс М. А. Производство ферросплавов [Текст] / Рысс М. А. - М.: Металлургия, 1985. - 344 с.
3. Гасик М.И. Электрометаллургическое производство ферросплавов и электростали на пути расширения внедрения инновационных технологий [Текст] / М.И.Гасик // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 2010. - №2. – С.78-81.
4. Ашин А. К. Анализ условий фазовых равновесий в системах Fe-Si-O-C и Mn-Si-O-C [Текст] / А. К. Ашин // Структуры фаз и процессы восстановления элементов в твёрдых и жидких системах : сб. науч. трудов. - М.: Наука, 1979. - С. 59-78.
5. Гасик М. И. Электрометаллургия ферросплавов [Текст] / М.И. Гасик, Б.И. Емлин. - Киев - Донецк, 1983. - 375 с.
6. Tanaka Akiniko Activities of manganese in Mn-Fe-C, Mn-Si-C and Mn-Fe-Si-C systems at 1673 K [Текст] / Akiniko Tanaka // Trans Jap. Inst. Metals. - 1980. - V. 21. - №1. - P. 27-33.
7. Толстогузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов [Текст] / Толстогузов Н. В. - М.: Металлургия, 1992. - 238 с.
8. Влияние основных технологических факторов на показатели процесса выплавки ферромарганца в электропечах РПЗ-48М2 [Текст] / О.Г. Ганцеровский, Ю.В. Чепеленко, А. Н. Овчарук [и др.] // Сталь. - 1978. - №5. - С. 434-436.
9. Стовба Я.В. Неравновесное состояние системы металл-шлак и реальные коэффициенты распределения элементов между ними в ванне печи при выплавке углеродистого ферромарганца / Стовба Я.В., Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. // Теория и практика металлургии. – Днепропетровск: НМетАУ. – 1998. - №2. – С.7-9.
10. Яковлев Ю. Н. Исследование и анализ металлургических процессов методами неравновесной термодинамики. [Текст] / Ю.Н. Яковлев, Л.В. Камкина, Я.В. Стовба / Теория и практика металлургии. - 1997. - №1. - С. 6-9.
11. Стовба Я.В. Качественная физико-химическая модель формирования расплава Mn-Fe-C / Я. В. Стовба, Л. В. Камкина // Материалы четвёртой международной научно-практической конференции «Научные исследования – теория и эксперимент’2008». – Полтава: ИнтерГрафика, 2008. – Т. 8. – С. 64-69.
12. Стовба Я. В. Моделирование извлечения марганца в сплав при получении высокоуглеродистого ферромарганца с использованием статистической модели

[Текст] / Я.В. Стомба, Л.В. Камкина, В.П. Камкин // Тезисы докладов межгосударственной научно-методической конференции «Проблемы математического моделирования». 28-30 мая 2008. – Днепро-дзержинск. – С. 150-151.

13. Гладких В. А. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из шлаков, насыщенных кремнезёмом [Текст] / В.А. Гладких // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов : сб. науч. трудов. - М., 1977. - С. 66-71.

14. Куцин В.С. Оценка эффективности работы печей для выплавки марганцевых ферросплавов [Текст] / Кучер И.Г., Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Дедов Ю.Б. / Сталь. - 2006. - №6. - С.74-77.