

УДК 669.15`74-198:536.755

Я.В.Стовба, Л.В.Камкина

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ И РАЗРАБОТКА ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА

Введение

Оптимизация процесса получения высокоуглеродистого ферромарганца производится обычно по себестоимости сплава при выполнении установленных расходных коэффициентов шихтовых материалов и норм электроэнергии. Существенным резервом являются физико-химические факторы – температура, основность шлака, требуемый состав готового сплава. Трудности установления оптимальных характеристик процесса связаны с непостоянством и невозможностью точного контроля состава используемых сырьевых материалов. Прогноз состава конечного металла оказывается, а затраты на производство неопределенными. Решение поставленной задачи возможно на основе результатов моделирования процесса, что вызывает необходимость построения математической модели, адекватной реальному процессу.

При выплавке ферромарганца в промышленных условиях в качестве железной составляющей шихты вводится либо железная (чугунная) стружка, либо железорудные окатыши. В случае ввода железорудных окатышей к началу восстановления марганца, железо уже практически полностью восстановлено. Образованием первичного железоуглеродистого расплава происходит до начала заметного восстановления закиси марганца, в присутствии которого марганец начинает восстанавливаться при меньших температурах по сравнению с восстановлением из чистой закиси марганца. Однако, не известны количественные характеристики скоростей совместного восстановления оксидов.

Состав металла и шлака в шахтных печах формируется в зоне плавления рудно-флюсовой части шихты. Фактором, который определяет этот процесс, является поток углерода, расходуемый на восстановление оксидов шихты. При этом температурные условия

ванны печи определяют физико-химические характеристики конечного металла и шлака.

Основная часть. Кинетика совместного восстановления оксидов

В лабораторных исследованиях железная составляющая вводилась в виде порошка металлического железа. Состав исходной шихты флюсовой плавки, %: MnO-55,07; SiO₂ -19,0; Fe - 3,36; CaO - 21,56; основность 1,14. В качестве восстановителя использовался углерод графитового тигля, что обеспечивало спокойное течение процесса, а образовавшийся при восстановлении металл полнее обособлялся в продуктах взаимодействия. Температура исследований составляла 1723К. Металл и шлак взвешивали, измельчали и химическим анализом определяли их состав. С учетом времени изотермической выдержки шихты и величины поверхности контакта углерода тигля с расплавом рассчитывалась скорость расходования углерода на восстановление. Подобный подход к определению показателей кинетики взаимодействия углерода с расплавленными шлаками в виде скорости расходования углерода на процесс восстановления кг/(м² · с) используется часто [1-3]. Результаты исследований показывают, что масса восстановленного кремния по сравнению с массой восстановленного марганца невелика. Содержание углерода в восстановленном металле близко к насыщению. Во всех случаях основность образовавшегося шлака несколько выше основности исходной шихты. Это связано с расходованием части SiO₂ шихты на восстановление кремния.

Известные литературные источники [4, 5-7], на основе изучения фазового состава промышленных образцов металла и шлака при плавках марганцевых сплавов, свидетельствуют о многообразии структурных составляющих, образующихся при взаимодействии веществ. Известный интерес представляет получение сведений о приближении исследуемого процесса к состоянию равновесия.

Расчет равновесного состояния через константы равновесия и массы израсходованного на восстановление углерода для такой сложной системы представляет известные сложности, поскольку активности оксидов в ходе восстановления непрерывно изменяются. В данной работе расчет равновесного состояния был выполнен с использованием программы "Астра" [8], в основу которой положен универсальный термодинамический метод определения

характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем с использованием принципа максимума энтропии и сопоставлен с экспериментальными данными (табл. 1).

Расчетные составы металла и шлака близки к экспериментальным. Это подтверждает высказанные ранее предположения [9] о том, что при совместном восстановлении нескольких оксидов углеродом из жидких оксидных расплавов при протекании процесса в нестационарном состоянии, состав образующегося металла приближается к равновесному с данным шлаком известного состава.

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и расчётных данных при одинаковых массах исходных составляющих шихты флюсовой плавки

Вре- мя, с	Состав металла, %				Состав шлака, %				Масса продуктов, г	
	Si	Mn	Fe	C	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	металла	шлака
Экспериментальные данные										
2400	0,35	56,48	36,47	6,7	16,0	62,3	-	21,7	0,594	8,59
3600	0,28	63,25	28,77	7,7	19,8	56,77	-	23,43	1,219	8,611
4200	0,28	70,54	21,58	7,6	18,04	43,03	-	28,93	1,77	8,587
6000	0,26	69,51	22,43	7,8	20,82	53,89	-	25,29	2,282	6,679
8000	0,28	71,03	20,89	7,8	19,82	54,73	-	25,45	2,382	6,923
10800	0,37	73,04	19,99	6,6	21,68	52,37	-	25,95	2,837	3,515
Расчётные данные										
2400	0,31	49,73	43,04	6,92	20,14	56,91	0,05	22,89	0,64	11,19
3600	0,59	63,18	27,38	8,85	20,86	55,3	0,025	23,84	1,15	12,21
4200	0,87	71,91	16,97	10,25	22,19	52,18	0,013	25,56	1,56	9,51
6000	0,97	74,08	14,26	10,69	22,9	50,55	0,01	26,53	1,94	9,57
8000	0,92	74,35	14,04	10,69	22,7	50,63	0,01	26,64	20,6	10,05
10800	1,07	75,53	12,33	11,05	23,66	48,81	0,008	27,54	2,32	9,55

Обработкой экспериментальных данных, известных в литературе, данных [10] для системы Mn-Si-O-C и данных этой работы для системы Mn-Si-Fe-O-C,

методами множественной корреляции получено выражение

$$V_C = 0,000037 + 0,000032 \cdot K_{Mn} X_{MnO} + 0,000985 K_{Si} X_{SiO_2} \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции 0,746, что следует считать вполне удовлетворительным, где свободный член и коэффициенты имеют размерность кг/(м² · с) и учитывают пересчет мольных концентраций в объемные и константы скоростей восстановления.

Расчет массы восстановленного металла может быть проведен интегрированием выражения

$$dM_{мет} = k V_C d\tau, \quad (2)$$

где V_C является сложной функцией температуры и состава шлака $V_C = f(T, X_{MnO}, X_{SiO_2})$, k - коэффициент пересчета массы израсходованного углерода на массу восстановленного металла.

Анализ кинетических данных по влиянию на показатели восстановления количества и крупности восстановителя, ввода металлического железа на показатели восстановления показал, что процесс формирования сплава Fe – Mn следует рассматривать с участием углерода. Решением задачи диффузии в неограниченной пластине показано, что при использовании в шихту металлического железа в виде стружки, время ее науглероживания до насыщения составляет менее 1 ч. Это значительно меньше времени пребывания шихты в зоне плавления. При появлении расплава Fe-C в него начинает восстанавливаться марганец в виде расплава Mn-C. Обнаруженные кинетические факты, сведения о температурах плавления чистых марганца и железа и комплексных железомарганцевых карбидов, образование которых возможно при восстановлении смеси оксидов, позволили разработать качественную физико-химическую модель формирования Fe-Mn-C расплава. На ее основе разработана динамическая модель процессов в зоне плавления восстановления в руднотермической печи.

Методика построения динамической модели

В связи с тем, что параметры системы изменяются по высоте печи, то нестационарность состояния процессов в печи можно рассматривать как функцию высоты, а не времени. Скорость изменения параметров состояния системы, которая обычно рассматривается как функция времени $V = dC / dt$, может быть выражена через вертикальную координату x . Изменение параметров по координате можно записать в виде выражения $V = V/W = dC/dx$. Для упрощения полного аналитического описания ферросплавных процессов в дифференциальных уравнениях и их решения, эти уравнения можно выразить через конечные разности $V = \Delta C / \Delta x$, где ΔC – разность параметров на вертикальном участке печи Δx .

В рабочем пространстве печи могут быть выделены отдельные зоны с однотипными физико-химическими процессами. На вертикальном сечении выбранной зоны одно состояние будет являться входным, а другое – выходным. Выходные условия одной

зоны будут входными для другой, которая граничит с ней. Динамическую модель процесса выплавки ферромарганца можно представить в виде системы частных моделей для каждой отдельной зоны по вертикальному сечению рабочего пространства. Частная модель описывается системой уравнений материального и теплового балансов, зависимостей, определяющих величину отклонения системы от равновесия

Согласно, имеющимся литературным данным в ферросплавных печах непрерывного действия могут быть выделены четыре основных зоны: зона твёрдого состояния; зона плавления рудно-флюсовой части шихты и частичного восстановления её жидкой составляющей; зона, в которой вся рудно-флюсовая часть проплавлена и происходит стекание жидких пленок по кускам кокса (“коксовый слой”); ванна печи, в которой происходят процессы взаимодействия металла и шлака. Для исследования процессов плавления и восстановления наибольший интерес представляют вторая и третья зоны, для которых и строится модель.

Моделирование процессов плавления – восстановления

Для удобства расчетов начало координат расположено на верхней границе участка зоны плавления. В расчёте принята общая высота второй и третьей зон $L \sim 1,5$ м, длина второй зоны $L_{рф} \sim 1$ м, а расстояние от начала координат l является текущей координатой. Вся зона динамической модели разбита на n участков высотой Δl , верхняя часть которых определяет входные и выходные условия, а нижняя выходные.

В связи с тем, что тепловое состояние печи при устойчивой работе является стационарным, скорость плавления рудно-флюсовой части шихты в каждой локальной зоне обеспечивает ее полное расплавление на длине $L_{рф}$. Тепловой поток на составляющие рудно-флюсовой части шихты в этом случае могут быть приняты пропорциональными разности температуры в данной локальной зоне и температуры плавления: $\frac{dm}{d\phi} = A(t - t_{пл})$, где A – коэффициент скорости плавления.

При переходе от координаты по времени к координате по расстоянию выражение примет вид: $\frac{dm}{dl} = \frac{A}{W_{шх}}(t - t_{пл})$, где $W_{шх}$ – скорость

опускания шихты в печи. Выражение для величины A находили интегрированием при следующих граничных условиях: при $l=0$, $m=0$; при $l=L_{рф}$, $m=M_{шх}$, где $M_{шх}$ - масса проплавленной шихты в данном локальном (вертикальном) объеме печи. Масса проплавленной шихты

определяется выражением: $M_{шх} = \int_0^{L_{рф}} \frac{A}{W_{шх}} (t - t_{пл}) dl$. В связи с тем, что

в это выражение входят два переменных значения температур t и $t_{пл}$ решение уравнения производилось методами численного интегрирования в процессе реализации программы динамической модели.

Расчет состава оксидного расплава

При плавлении рудо-флюсовых шихт первые порции расплава по составу близки к эвтектическому. При своем движении вниз жидкие оксидные пленки стекают по кускам твердых шихтовых материалов, способствуя их растворению и переходу в образующийся расплав. Вероятность распределения шихтовых материалов в объеме печи может быть принята пропорционально объему составляющих частей шихты, а при близости насыпных масс – их массам. Исходя из этого при построении модели принято, что содержание компонентов, образующегося в процессе плавления оксидного расплава, пропорционально их массовой доли в исходной шихте, а состав, формирующегося в момент плавления оксидного расплава, соответствует среднему составу рудно-флюсовой части шихты. Массы соответствующих оксидов в шлаковом расплаве пропорциональны их среднему содержанию в шихте и скорости плавления.

Изменение массы оксидов шлакового расплава по высоте будет определяться разностью между массой расплавленного и восстановленного оксида. При этом принято, что массы CaO в расплаве и прочих оксидов, которые не восстанавливаются, увеличиваются только пропорционально скоростям их плавления.

Масса MnO в шлаковом расплаве на расстоянии l от начала координат будет

$$M(\text{MnO}) = 0,01(\text{MnO})_{\text{ух}} \int_0^l \frac{A}{W} (t - t_{\text{н}}) dl - \int_0^l m(\text{MnO})_{\text{вс}} dl. \quad (3)$$

Аналогичный вид имеет выражение для определения $M_{(\text{SiO}_2)}$.

Расчет активной поверхности кокса

Реакции восстановления MnO и SiO_2 из жидких оксидных расплавов углеродом кокса являются гетерогенными, и скорость их расходования при восстановлении будет определяться площадью поверхности кусков кокса, на которой протекает реакция. При определении площади поверхности кокса учитывалась его доля в общем объеме шихты. Объемы составляющих шихты принимались равными отношению масс соответствующих ее составляющих к насыпному весу. Убыль объема составляющих рудно-флюсовой шихты считалась пропорциональной переходу твердой части шихты в жидкое состояние. Убыль объема кокса определялась по разности исходного объема и расхода на восстановление.

Формирование состава металла

При анализе возможных физико-химических процессов в зонах плавления-восстановления принято, что восстановление и плавление железо-углеродистого расплава происходит до начала плавления рудно-флюсовой части шихты и восстановления марганца и кремния. Скорость восстановления Mn и Si определяется скоростью расходования углерода на их восстановление. Масса металла на данном горизонте печи является суммой (смесью) масс (порций) металла, восстановленного как равновесный со шлаком на соответствующих вышележащих горизонтах и пришедших к данному горизонту. Масса израсходованного углерода определяется его количеством, которое пошло на восстановление Fe , Mn , Si и растворение углерода в железо-углеродистом и марганецуглеродистом расплавах

$$M_C = 0,218 M_{\text{Mn}} + 0,857 M_{\text{Si}} + 0,214 M_{\text{Fe}} + M_{\text{C}_{\text{Fe}}} + M_{\text{C}_{\text{Mn}}} \quad (4)$$

За начальную температуру процесса принята температура начала плавления оксидного расплава.

Результаты моделирования

Скорости восстановления марганца резко возрастают при переходе к коксовому слою и повышением температуры в локальной

зоне. Снижение скорости восстановления марганца в нижних горизонтах коксового слоя связано с понижением содержания MnO в оксидном расплаве и уменьшением его массы.

Изменение относительного расхода углерода (по отношению к массе восстановленного металла) приведено (рис. 1б) показывает, что относительный расход углерода возрастает с повышением температуры, что связано с более высокими скоростями восстановления.

Вывод

Вычислительный эксперимент, проведенный с использованием динамической модели, дает возможность установить основные закономерности формирования состава металла и шлака и кинетику хода плавления-восстановления по высоте печи при выплавке углеродистого ферромарганца. Использование модели позволило выполнить анализ влияния крупности используемых материалов, их состава, температуры, соотношения в шихте различных марганцевых материалов на извлечение марганца. Уточнение зависимости скорости расходования углерода на восстановление позволит точно прогнозировать скоростные возможности процесса, что имеет значение для совершенствования процесса.

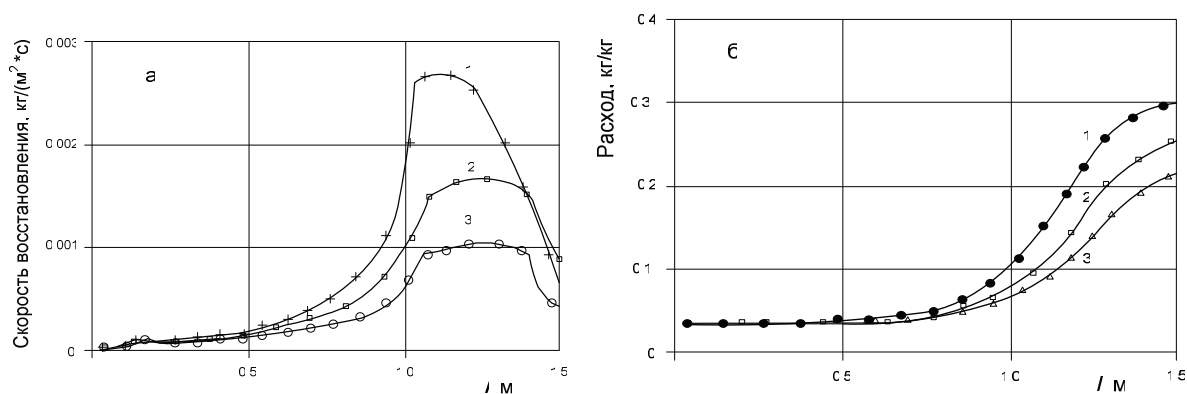


Рис. 1 - Скорость восстановления марганца в зонах конечных температур (а) и относительные расходы углерода (б) в зонах конечных температур: $1700^{\circ}C$ - 1; $1600^{\circ}C$ - 2 и $1500^{\circ}C$ - 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Шурыгин П.М., Бороненков В.Н., Крюк В.И., Ревецов В.В. Кинетика прямого восстановления окислов железа из расплавов //Изв. вузов. Черная металлургия. - 1965. -№ 2.- С. 23-29.

2. Кухтин Б.А., Бороненков В.Н., Есин О.А., Топорищев Г.А. Кинетика восстановления марганца из расплавленных шлаков твердым углеродом //Изв. АН СССР. Металлы. - 1969. - № 1. - С.119-124.
3. Бороненков В.Н., Есин О.А., Лямкин С.Н. Кинетика восстановления металлов из жидких шлаков твердым углеродом // Изв. АН СССР. Металлы. 1972.- № 1.- С. 23-30.
4. Гасик М.И. Марганец –М.: Металлургия. -1992. -668 с.
5. Гасик М.И. Лысенко В.Ф. Металлофизические исследования фазового состава синтетических и промышленных сплавов системы Mn-Fe-Si-C// Восстановительные процессы в производстве ферросплавов: Сб.научн.трудов.- М.: Наука, 1977. - С. 12-15
6. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. Труды института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Выпуск 2:М.:Изд-во АН СССР.1956.- 326 с.
7. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г.В.Синярев, Н.А.Ватолин, Б. Г.Трусов, К.М.Моисеев. М.: Наука, 1982. -263 с.
8. Стомба Я.В., Яковлев Ю.Н., Камкина Л.В. Неравновесное состояние системы металл-шлак и реальные коэффициенты распределения элементов между ними в ванне печи при выплавке углеродистого ферромарганца.//Теория и практика металлургии. -1998. -№2. -С.7-9.
9. Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н. Состав восстановленного металла при нестационарном состоянии процесса совместного восстановления кремния и марганца из оксидных расплавов углеродом // Теория и практика металлургии. -1998. -№2. –С. 22-25.

Получено 21.03.2008 г.