

## Библиографический список

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Учебник для вузов. – Днепропетровск: ГНПП Системные технологии, 2008. – 453 с.
2. Куцин В. С., Гладких В. А., Ольшанский В. И., Рубан А. В., Кузьменко С. Н., Филиппов И. Ю. Влияние электрических характеристик на показатели выплавки ферросиликомарганца. – М.: Сталь. – 2014. – № 2. – С. 30-33.
3. Кучер А. Г., Ткач Г. Д., Катунин В. М., Кучер И. Г., Филиппов И. Ю. Влияние добавок в шихту железорудных окатышей на процесс плавки и разлива силикомарганца. Труды международной научно-практической конференции «Теория и практика электротермии ферросплавов». – Днепропетровск: ВПОП «Дніпро», 1996. – С. 145-148.
4. Лысенко В. Ф., Дедов Ю. Б., Гладких В. А., Филиппов И. Ю., Лях Д. А. Металлографические исследования структуры промышленного силикомарганца с пониженным содержанием марганца. Труды международной научно-практической конференции «Теория и практика электротермии ферросплавов». – Днепропетровск: ВПОП «Дніпро», 1996. – С. 45-47.
5. Гасик М. И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с. ISBN 5-229-00661-7.
6. Электротермический металлический марганец: учебн. пособ. / О. П. Сезоненко, М. И. Гасик, О. Н. Поляков. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 160 с. ISBN 978-966-2596-05-2.

Поступила 09.12.2014



УДК 669.15'74-198

Наука

Пройдак Ю. С. /д. т. н./, Мянновская Я. В. /к. т. н./  
НМетАУ

## Теоретический анализ возможностей диффузионных процессов по сравнению с кинетическими при совместном восстановлении марганца и кремния

Показано, что при восстановлении элементов из жидких оксидных пленок в жидкие металлические фазы величина чисел Дамкелера имеет порядок  $10^{-7}-10^{-16}$ , что свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими и чисто кинетическом режиме процесса. Для таких условий восстановления физико-химические критерии равновесия  $Pa = 0$  и контакта  $Ko = 1$ , что указало на полную необратимость процесса и его инвариантность. Такие процессы всегда подобны и не зависят от масштаба модели, а также от преобразования переменных, характеризующих ход процесса (координаты, время). Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

**Ключевые слова:** моделирование, восстановление, число Дамкелера, критерий, кинетика

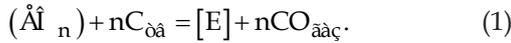
*It is shown that the reduction of the liquid element oxide films in the liquid metal phase Damkohler number value is of the order of  $10^{-7}-10^{-16}$ , reflecting the high possibilities of diffusion processes, as compared to a purely kinetic and kinetic mode process. For these conditions the recovery physicochemical equilibrium criteria  $Pa = 0$  and contact  $Ko = 1$ , which indicated the complete irreversibility of the process and its invariance. These processes are always similar and do not depend on scale model, and transformation of the variables characterizing the process (the position, time).*

**Keywords:** modeling, restoration, number Damkellera criterion, kinetics

В восстановительных металлургических процессах наиболее широко используется углеродотермическое восстановление. При его проведении в шахтных печах, работающих слоевым процессом, прямое восстановление осуществляется из жидких оксидных пленок, стекающих по кускам углеродистого восстановителя (кокса) [1]. В этом случае определяющее значение

имеет поток углерода, расходуемого на восстановление различных элементов.

В общем виде реакция восстановления элемента [E] твердым углеродом из пленки жидкого оксида (EOn) с образованием пленки жидкого металла имеет вид



Уравнение гомогенного процесса образования i-го элемента [E], кг/м<sup>3</sup>, в металлической фазе и его диффузионного переноса имеет вид:

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} = r_i - D_i \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где  $r_i$  – скорость образования i-го элемента, кг/(м<sup>3</sup>·с),  $D_i$  – коэффициент его диффузии в металлической фазе, (м<sup>2</sup>/с). Приведение уравнения (2) к безразмерному виду выполнено с помощью введения безразмерных величин: концентрации  $\rho_i = E/E_{\text{max}}$  и координаты  $\eta = x/\delta$ , где  $E_{\text{max}}$  – максимальная концентрация элемента, в качестве которой может быть принята концентрация, равновесная со шлаком,  $\delta$  – толщина пленки металла. Соответственно,  $E_i = \rho_i \cdot E_{\text{max}}$  и  $x = \eta \cdot \delta$ . После подстановки и соответствующих преобразований будет

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = \frac{r_i \delta^2}{D_i E_i} - \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial \eta^2}. \quad (3)$$

Таким образом, получено два критерия: число Фурье диффузионное  $Fo = D_i \tau/\delta^2$  и второе число Дамкелера  $Da_2 = r_i \delta^2/D_i E_i$ , которое является мерой отношения изменения числа молей от химической реакции к изменению числа молей от молекулярного переноса.

Можно считать, что скорость реакции с образованием металлической пленки пропорциональна произведению константы скорости реакции  $k_i$ , кг/(м<sup>3</sup>·с) на концентрацию углерода и разность равновесной и текущей концентраций

восстанавливаемого элемента. В начальный момент образования пленки концентрация металла  $[E] = 0$ , при взаимодействии пленки оксида с твердым углеродом  $a_c = 1$ , то при  $P_{CO} = 1$  равновесная со шлаком концентрация элемента определяется из выражения

$$X_{[E]} = K_{Pi} X_{(EO_n)} Y_{(EO_n)} / Y_{[E]} \quad (4)$$

где  $K_{Pi}$  – константа равновесия реакции восстановления (1).

Скорость реакции восстановления равна потоку углерода на поверхности контакта куска восстановителя с оксидной пленкой

$$I_{Ci} = k_i X_{(EO_n)} Y_{(EO_n)} K_{Pi} / \delta_{[E]}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (5)$$

откуда  $r_i = n I_{Ci} / \delta$  или

$$r_i = n k_i X_{(EO_n)} Y_{(EO_n)} K_{Pi} / \delta_{[E]}. \quad (6)$$

Величина  $\delta$  введена в выражение для  $r_i$  с целью пересчета поверхностной константы скорости в объемную; принято, что реакция протекает в объеме металлической пленки.

После подстановки соответствующих величин в выражение для числа Дамкелера получено

$$Da = \frac{n k_i X_{(EO_n)} Y_{(EO_n)} K_{Pi}}{D_E [E]_i Y_{[E]}}. \quad (7)$$

На основании данных по кинетике совместного восстановления Mn и Si [2, 3] рассчитаны основные отношения кинетических и массообменных характеристик процессов при совместном восстановлении Mn и Si из оксидного расплава: на кусках углеродистого восстановителя при  $\delta_1 = 7 \cdot 10^{-8}$  м и пленках жидкого металла, насыщенных углеродом, при  $\delta_2 = 4 \cdot 10^{-4}$  м, которые приведены в таблице. Как видно, во всех случаях значения числа Da на много десятичных порядков ниже единицы.

Таблица

**Относительные характеристики кинетики и массообмена при совместном восстановлении Si и Mn**

Величина	Единица измерения	Значения при температуре, °C			
		1400	1500	1600	1650
$I_C^{Mn}$	кг/(м <sup>2</sup> ·с)	1,65 10 <sup>-6</sup>	2,63 10 <sup>-6</sup>	5,68 10 <sup>-6</sup>	8,24 10 <sup>-6</sup>
$I_C^{Si}$	кг/(м <sup>2</sup> ·с)	5,4 10 <sup>-8</sup>	2,7 10 <sup>-7</sup>	1,65 10 <sup>-6</sup>	1,65 10 <sup>-6</sup>
[Mn]	кг/м <sup>3</sup>	6540	6470	6130	5870
[Si]	кг/м <sup>3</sup>	55	170	550	860
$D_{Mn}$	м <sup>2</sup> /с	3,62 10 <sup>-9</sup>	4,52 10 <sup>-9</sup>	5,5 10 <sup>-9</sup>	6,03 10 <sup>-9</sup>
$D_{Si}$	м <sup>2</sup> /с	2 10 <sup>-9</sup>	2,29 10 <sup>-9</sup>	2,6 10 <sup>-9</sup>	2,76 10 <sup>-9</sup>
$\delta_1$	м	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>	7 10 <sup>-8</sup>
$k_{Mn}$	кг/(м <sup>3</sup> ·с)	2,38 10 <sup>-13</sup>	1,29 10 <sup>-13</sup>	1,06 10 <sup>-13</sup>	1,02 10 <sup>-13</sup>
$k_{Si}$	кг/(м <sup>3</sup> ·с)	6,43 10 <sup>-12</sup>	2,38 10 <sup>-12</sup>	1,22 10 <sup>-12</sup>	9,2 10 <sup>-13</sup>
$Da_{Mn}$		2 10 <sup>-16</sup>	4,47 10 <sup>-16</sup>	8,33 10 <sup>-16</sup>	1,07 10 <sup>-15</sup>
$Da_{Si}$		2,42 10 <sup>-15</sup>	3,14 10 <sup>-15</sup>	6,83 10 <sup>-15</sup>	9,8 10 <sup>-15</sup>
$\delta_2$	м	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>	4 10 <sup>-4</sup>
$k_{Mn}$	кг/(м <sup>3</sup> ·с)	1,32 10 <sup>-9</sup>	7,37 10 <sup>-9</sup>	6,05 10 <sup>-10</sup>	5,8 10 <sup>-10</sup>
$k_{Si}$	кг/(м <sup>3</sup> ·с)	3,67 10 <sup>-8</sup>	1,36 10 <sup>-8</sup>	6,97 10 <sup>-9</sup>	5,25 10 <sup>-10</sup>
$Da_{Mn}$		6,56 10 <sup>-9</sup>	1,46 10 <sup>-8</sup>	2,72 10 <sup>-8</sup>	3,49 10 <sup>-8</sup>
$Da_{Si}$		7,9 10 <sup>-8</sup>	1,02 10 <sup>-7</sup>	2,32 10 <sup>-7</sup>	3,2 10 <sup>-7</sup>

Это свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими в объемах жидких металлических пленок как образующихся на кусках твердого восстановителя, так и на стекающих пленках жидкого металла, насыщенного углеродом. Следовательно, при существующих условиях восстановления скорости массообменных процессов равны скорости прямой реакции -  $U_{пр}$  [4]:

$$U_{пр} = U_{обм} = U_{обр} = 0, \quad (8)$$

где  $U_{обм} = D_i \cdot \delta^2 \cdot E_i / \partial x^2$  - скорость процессов массообмена,  $U_{обр}$  - скорость обратной реакции.

Для характеристики отношения скорости реакции  $U_{пр} = nr$  к скорости обмена в теории физико-химического подобия [4] существуют критерии равновесия  $Pa = U_{обр} / U_{пр}$  и контакта  $Ko = U_{пр} / U_{обм}$ . Для условий восстановления Si и Mn в жидкие металлические пленки  $Pa = 0$ ,  $Ko = 1$ . Такие значения критериев свидетельствуют, что эти процессы полностью необратимы и инвариантны в кинетическом отношении, т. е. всегда подобны и не зависят от масштаба модели, а также не зависят от преобразования переменных, связанных с этими выражениями, в частности при переходе от временных координат к линейным.

При восстановлении элемента углеродом, растворенным в металле, уравнение для углерода может быть записано как:

$$\frac{\partial [C]}{\partial \tau} = \sum nr_i + D_C \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2}, \quad (9)$$

где  $r_i$  - скорость реакции восстановления i-го элемента.

В свою очередь  $r_i = k([E]_p - [E]_n)$ , при  $[E]_n = 0$ ,  $r_i = k_i[E]_p$ , где  $[E]_p$  - равновесная со шлаком и  $[E]_n$  - начальная концентрация восстанавливаемого элемента. Равновесная концентрация восстанавливаемого элемента при  $a_{[C]} = 1$  и  $P_{CO} = 1$  будет такой же, как (3).

В этом случае скорость реакции может быть записана:

$$r_i = k'_i \cdot K_{Pi} \cdot X_{(EOn)} \quad (10)$$

где  $k'_i = k_i \cdot \gamma_{(EOn)} / \gamma_{[E]}$ .

Скорость изменения концентрации углерода,  $кг/(м^3 \cdot с)$  может быть заменена потоком углерода -  $I_C$ , но в связи с тем, что этот поток имеет единицу измерения  $кг/(м^2 \cdot с)$ , все члены уравнения (9) должны быть умножены на характерный размер, в качестве которого выбрана толщина пленки металла -  $\delta$ . Приведение уравнения к безразмерному виду может быть сделано также вводом безразмерной координаты  $\eta = x/\delta$  и безразмерной концентрации  $\delta_C = C/C_{max}$ :

$$\frac{I_C \delta^2}{C_{max} D_C} = \sum \frac{k'_i K_{Pi} X_{(EOn)} \delta^2}{D_C C_{max}} + \frac{\partial^2 \rho_C}{\partial \eta^2}. \quad (11)$$

Выражение под знаком  $\sum$  есть число Дамкелера, т. е. безразмерный поток углерода на восстановление равен сумме чисел Дамкелера по углероду.

Для стационарного процесса изменение градиента концентрации  $\partial^2 \rho / \partial \eta^2 = 0$  и уравнение (11) примет вид:

$$I_C = \sum nk'_i K_{Pi} X_{(EOn)}. \quad (12)$$

Для случая восстановления, например, Si, Mn и Fe уравнение (12) будет:

$$I_C = n_1 k'_{Mn} K_{Mn} X_{(MnO)} + n_2 k'_{Si} K_{Si} X_{(SiO_2)} + n_3 k'_{Fe} K_{Fe} X_{(FeO)}, \quad (13)$$

где  $k'_{Mn}$ ,  $k'_{Si}$ ,  $k'_{Fe}$  - относительные константы скоростей реакций восстановления  $кг/(м^2 \cdot с)$ ;  $K_{Mn}$ ,  $K_{Si}$ ,  $K_{Fe}$  - константы равновесия реакций восстановления. Распределение потока углерода между восстанавливаемыми элементами может быть найдено определением относительных констант скоростей на основании экспериментальных данных, например, методами множественной корреляции.

Значительно более сложным является расчет углерода на восстановление отдельных элементов. При расчетах взаимодействия металла со шлаком могут быть случаи, когда концентрация одних элементов в металле ниже, а других - выше, равновесных со шлаком. Однако в процессах совместного восстановления элементов твердым углеродом из одного и того же шлакового расплава, когда только начинает образовываться пленка металлического расплава, трудно предположить, что концентрация элемента в металле может быть выше равновесной с оксидным расплавом. Наиболее вероятным следует считать образование металлического расплава с содержанием элементов, равновесным со шлаковым расплавом. При известной величине потока углерода масса восстановленного металла для трех вышеупомянутых элементов будет

$$M_{мет} = I_C / (0,00218[Mn]_p + 0,00857[Si]_p + 0,00214[Fe]_p) / (1 - 0,01[C]_n), \quad (14)$$

где  $[Mn]_p$ ,  $[Si]_p$ ,  $[Fe]_p$  - равновесные со шлаком концентрации элементов,  $[C]_n$  - концентрация углерода насыщения.

### Выводы

Теоретический анализ показателей восстановления и установленные величины относительных характеристик кинетики и массообмена при совместном восстановлении Si и Mn сви-

детельствуют о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими в объемах жидких металлических пленок, как образующихся на кусках твердого восстановителя, так и на стекающих пленках жидкого металла, насыщенного углеродом. При совместном прямом углеродотермическом восстановлении кремния и марганца из жидких оксидных пленок диффузионные процессы превалируют над кинетическими, скорости массообменных процессов равны скорости прямой реакции восстановления. Распределение потока углерода между восстанавливаемыми элементами может быть найдено определением относительных констант скоростей на основании экспериментальных данных методами множественной корреляции.

### Библиографический список

1. Яковлев Ю. Н. Эффективность различных видов массообмена между твердыми и жид-

кими фазами в шахтных плавильных печах / Ю. Н. Яковлев, Л. В. Камкина // Международная конференция «Экология и теплотехника – 1996»: 2-5 июля 1996 г.: тез. докл. – Днепропетровск, 1996. – С. 308-309.

2. Кухтин Б. А. Кинетика восстановления марганца из расплавленных шлаков твердым углеродом / Б. А. Кухтин, В. Н. Бороненков, О. А. Есин, Г. А. Топорищев // Изв. АН СССР. Металлы. – 1969. – № 1. – С. 119-124.

3. Бороненков В. Н. Кинетика восстановления металлов из жидких шлаков твердым углеродом / В. Н. Бороненков, О. А. Есин, С. Н. Лямкин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 1. – С. 23-30.

4. Брайнес Я. М. Подobie и моделирование в химической и нефтехимической технологии / Я. М. Брайнес. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 220 с.

Поступила 09.12.2014



УДК 669.112.2

Наука

Сокур Ю. И., Камкина Л. В. /д. т. н./,  
Безшкуренко А. Г.  
НМетАУ

Тогобицкая Д. Н. /д. т. н./  
ИЧМ им. З. И. Некрасова НАН Украины

## Исследование влияния состава и свойств шлаков на переход паров воды через границу шлак-металл

*В работе особое внимание уделяется моделированию свойств шлаковых расплавов и прогнозированию влияния состава шлака на степень растворимости в нем водорода и паров воды. В условиях восстановительной атмосферы (доменного шлака) на поглощение паров воды оказывает влияние изменение параметров  $\rho$ . Для окислительных условий должна учитываться роль химического взаимодействия водорода с атомами матрицы (кислорода). Ил. 1. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.*

**Ключевые слова:** водородопроницаемость и сорбционная способность шлака, механизм передачи водорода, расплав, межатомное взаимодействие

*In the work special attention is paid modeling the properties of slag melts and predicting the influence of the composition of slag on the degree of solubility therein hydrogen and water vapor. For conditions reducing atmosphere (blast furnace slag) on the absorption of water vapor has an effect the parameter change  $\rho$ . For oxidative terms should take into account role of chemical interaction of hydrogen with atoms of the matrix (oxygen).*

**Keywords:** hydrogen permeability and sorption capacity of slag, hydrogen transfer mechanism, melt, interatomic interaction

Как известно, качество готовой металлопродукции в значительной степени определяется содержанием вредных примесей, в том числе и водорода. Водород является неизбежной примесью, ухудшающей эксплуатационные свойства

сталей и сплавов. Проблема борьбы с водородом в стали остается одной из актуальных и трудно решаемых. Как отмечал В. И. Явойский [1], существуют некоторые приемы, обеспечивающие снижение содержания растворенных газов в ме-