ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 1. С. 40 – 45.
© 2018. *Акбердин А.А., Конуров У.К., Султангазиев Р.Б.*

УДК 669.046.545.2:536.7

МАРГАНЦОВИСТАЯ ЕМКОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ ОСНОВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Акбердин А.А.*[1], *д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Бор»
Конуров У.К.*[1], *к.т.н., профессор
Султангазиев Р.Б.*[2], *к.т.н., докторант (sulrus83@mail.ru)

[1] **Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева**
(100009, Республика Казахстан, Караганда, ул. Ермекова, 63)
[2] **Карагандинский государственный технический университет**
(100027, Республика Казахстан, Караганда, Бульвар Мира, 56)

Аннотация. В исследовательской практике для оценки распределения элементов между конденсированными фазами используют понятие емкости шлаков. Таковыми являются сульфидная, фосфатная, хроматная, нитридная емкости шлаков. В настоящей работе предпринята попытка вывода математической модели марганцовистой емкости. Для этого из константы равновесия окислительно-восстановительной реакции марганца [Mn] + 1/2O_2 = (MnO) (1) выведены два равнозначных показателя марганцовистой емкости, отображающие распределение марганца между металлом и шлаком и не зависящие от состава металла и газовой фазы. Один из них выглядит следующим образом: $C^{\mathrm{Mn}} = \dfrac{K_{\mathrm{Mn}}}{\gamma_{(\mathrm{MnO})}}$ (2). Логарифмирование его и использование известной константы равновесия K_{Mn} реакции (1) позволяет записать уравнение (2) как $\lg C^{\mathrm{Mn}} = \dfrac{21\,122}{T} - \lg\gamma_{(\mathrm{MnO})} - 4{,}5509$ (3). Для нахождения коэффициента активности закиси марганца ставились равновесные опыты между передельным, литейным чугуном, ферросилицием, ферромарганцем и соответствующими шлаками при различных температурах. Они проводились на установке, основанной на циркуляционном принципе изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы. Методическая основа установки – контроль и автоматическая регистрация изменения объема газовой фазы в ходе протекания реакций и автоматическое поддержание постоянного давления в системе. Дополнительным признаком достижения равновесия являлась неизменность химического состава конденсированных фаз во времени. Наличие численных значений коэффициента активности закиси марганца $\gamma_{(\mathrm{MnO})}$ позволило по уравнению (3) рассчитать марганцовистую емкость всех шлаков. Для удобства практического применения ее связали с температурой и оптической основностью шлаков $\lambda_{\text{эп}}$, вычисляемой по известной для элементов Периодической системы электронной плотности. Полученное уравнение имеет вид: $\lg C^{\mathrm{Mn}} = -1{,}866\lambda_{\text{эп}} + \dfrac{21\,049}{T} - 3{,}131$; $R^2 = 0{,}997$. По данному уравнению марганцовистая емкость зависит только от характеристики шлака $\lambda_{\text{эп}}$ и температуры и может быть использовано для металлов и шлаков практически любого состава.

Ключевые слова: марганец, металл, шлак, коэффициент распределения, константа равновесия, коэффициент активности, марганцовистая емкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-40-45

Наиболее широко применяемой легирующей добавкой при производстве углеродистых, низколегированных конструкционных и трубных марок стали является марганец. При легировании марганец оказывает измельчающее действие на структуру стали, повышает ее прочность, увеличивает глубину прокаливания, улучшает ковкость и прокатываемость стали. Потребление марганцевых сплавов непрерывно возрастает: в 60-е и начале 70-х годов прошлого века оно составляло 7 кг (в пересчете на марганец) на 1 т стали, а в настоящее время этот показатель достиг уровня 10 кг. Однако при обогащении руд, выплавке ферросплавов, раскислении и легировании стали существуют потери этого ценного элемента. При выплавке, например, марганцевых ферросплавов они достигают 30 % используемого сырья, что является одной из причин дефицита марганца. В связи с этим, актуальными становятся работы по экономии марганца. Ниже приведены исследования в этом направлении.

В металлургии наиболее распространенной является практика восстановления марганца карботермическим способом:

$$(\mathrm{MnO}) + \mathrm{C} = [\mathrm{Mn}] + \{\mathrm{CO}\}. \qquad (1)$$

Успешность извлечения марганца в металл обычно оценивают через найденный из константы равновесия данной реакции

$$K_{\mathrm{Mn-C}} = \frac{P_{\mathrm{CO}}\gamma_{[\mathrm{Mn}]}N_{[\mathrm{Mn}]}}{a_{[\mathrm{C}]}\gamma_{(\mathrm{MnO})}N_{(\mathrm{MnO})}} \qquad (2)$$

коэффициент распределения

$$L_{\mathrm{Mn}} = \frac{N_{(\mathrm{MnO})}}{N_{[\mathrm{Mn}]}} = \frac{1}{K_{\mathrm{Mn-C}}}\frac{P_{\mathrm{CO}}\gamma_{[\mathrm{Mn}]}}{a_{[\mathrm{C}]}\gamma_{(\mathrm{MnO})}}. \qquad (3)$$

Можно видеть, что он зависит от свойств металла $\left(\frac{\gamma_{[Mn]}}{a_{[C]}}\right)$, шлака ($\gamma_{(MnO)}$), газа ($P_{CO}$), температуры (через константу K_{Mn-C}) и применим только для этих конкретных условий. Исследования по нахождению для L_{Mn} обобщающих зависимостей проводились ранее, но они выполнены либо для шлаков конкретного производства [1], либо основаны на данных производственной практики [2, 3], где нельзя гарантировать достижения равновесия.

Авторами предпринята попытка разработать модель, пригодную для широкого круга металлов и шлаков. Для этого выполнены как теоретические, так и экспериментальные исследования. Последние были направлены на изучение равновесного распределения марганца между металлом и шлаком. Они проводились на установке, основанной на циркуляционном принципе изучения гетерогенных равновесий с участием газовой фазы [4, 5]. Этот способ обладает наибольшей надежностью по сравнению с динамическим и статистическим методами. Методической основой установки является контроль и автоматическая регистрация изменения объема газовой фазы в ходе протекания реакций и автоматическое поддержание постоянного давления в системе. Последнее реализовано применением комплекса технических средств. Для автоматического контроля достижения равновесия по составу газовой фазы применен оптико-акустический газоанализатор. Дополнительным признаком достижения равновесия являлась неизменность химического состава конденсированных фаз во времени.

Рассмотрена обратимая реакция окисления – восстановления марганца

$$[Mn] + 1/2\,O_2 = (MnO), \tag{4}$$

направление которой определяется величиной парциального давления кислорода в рассматриваемой системе, регулируемая при производстве металлов присутствием элементов, имеющих более высокое, чем марганец, сродство к кислороду. Для реакции (4) константа равновесия имеет вид:

$$K_{Mn} = \frac{\gamma_{(MnO)} N_{(MnO)}}{\gamma_{[Mn]} N_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{N_{(MnO)}}{N_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \frac{\gamma_{(MnO)}}{\gamma_{[Mn]}} = \frac{L_{Mn}}{\gamma_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \gamma_{(MnO)}. \tag{5}$$

Назовем выражение

$$C^{Mn} = \frac{L_{Mn}}{\gamma_{[Mn]} P_{O_2}^{1/2}} \tag{6}$$

приведенным коэффициентом распределения марганца или марганцовистой емкостью шлака. Фактически, это коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, не зависящий от состава металла и газовой среды. Более наглядно это видно, если его выразить следующим образом:

$$C^{Mn} = \frac{K_{Mn}}{\gamma_{(MnO)}}. \tag{7}$$

Рассмотрим оба уравнения. В уравнении (6) неизвестна величина $P_{O_2}^{1/2}$, которая зависит от условий равновесных опытов. Если, например, восстановителем является углерод и эксперименты проводятся в графитовых тиглях при $P_{CO} = 1$ атм, то парциальное давление кислорода можно найти на основании реакции [6]

$$CO = C + 1/2O_2, \quad \Delta G_T^{\circ} = 27\,370 + 20{,}57T, \text{ кал/моль}. \tag{8}$$

Ее константа равновесия

$$K_C = \frac{a_C P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} \tag{9}$$

при $a_C = 1$ и $P_{CO} = 1$ примет вид $K_C = P_{O_2}^{1/2}$, температурная зависимость логарифма которой может быть найдена как

$$\lg K_C = \lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{4{,}575T} = -\frac{5983}{T} - 4{,}5. \tag{10}$$

Температурные зависимости энергии Гиббса и константы равновесия реакции (4), пересчитанные по данным, приведенным в работе [7] для диапазона 1473 – 1973 К, имеют вид:

$$\Delta G_T = -404{,}57 + 0{,}0872T, \text{ кДж/моль}; \tag{11}$$

$$\lg K_{Mn} = \frac{21\,122}{T} - 4{,}5509. \tag{12}$$

Логарифмирование уравнения (6) и подстановка в него значения парциального давления кислорода из уравнения (10) $\lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{5983}{T} - 4{,}5$ позволяет представить его в следующем виде:

$$\lg C^{Mn} = \lg L_{Mn} - \lg \gamma_{[Mn]} + \frac{5983}{T} + 4{,}5. \tag{13}$$

Логарифмирование уравнения (7) и подстановка в него значения константы равновесия из уравнения (12) $\lg K_{Mn} = \frac{21\,122}{T} - 4{,}5509$ приводит к выражению

$$\lg C^{Mn} = \frac{21\,122}{T} - \lg \gamma_{(MnO)} - 4{,}5509. \tag{14}$$

Уравнения (13) и (14) могут быть преобразованы для практического использования. Ниже это показано на примере уравнения (14).

Для нахождения $\lg C^{Mn}$ по этому уравнению необходимы численные значения коэффициента активности закиси марганца $\gamma_{(MnO)}$. Для их нахождения ставились равновесные опыты между передельным, литейным чугуном, доменным ферросилицием, углеродистым ферромарганцем и соответствующими шлаками при 1723, 1773 и 1823 К. Коэффициент активности закиси марганца $\gamma_{(MnO)}$ найден по составу экспериментальных равновесных шлаков, используя имеющиеся рекомендации [8]. Применением этого подхода, например, при изучении равновесного распределения фосфора между многокомпонентными шлаками и металлом [9] показана возможность его использования для количественного описания равновесия.

Наличие значений $\gamma_{(MnO)}$ позволило рассчитать (по уравнению (14)) марганцовистую емкость $\lg C^{Mn}$ всех шлаков. Обычно емкость шлаков для практических расчетов связывают с их составом или основностью [10 – 19]. С учетом ранее проведенных исследований [11, 12] было решено для этих целей использовать оптическую основность $\lambda_{эп}$ [20]. В таблице в качестве примера приведены результаты равновесных опытов и расчетные данные параметров уравнения (14) для ферромарганца и литейного чугуна при 1773 К.

Используя приведенные в таблице данные для всех 18 шлаков, найдена парная связь между $\lg C^{Mn}$ и оптической основностью $\lambda_{эп}$. Полученное уравнение имеет вид:

$$\lg C^{Mn} = -1,9987\lambda_{эп} + 8,839 \text{ (1773 К)}. \quad (15)$$

Аналогичные расчеты для других металлов и шлаков при 1723 и 1823 К приводят к следующим уравнениям:

$$\lg C^{Mn} = -1,5826\lambda_{эп} + 8,888 \text{ (1723 К)}, \quad (16)$$

$$\lg C^{Mn} = -2,0372\lambda_{эп} + 8,533 \text{ (1823 К)}. \quad (17)$$

Видно, что в них характеристики изученных металлов (передельный, литейный чугун, доменный ферросилиций, углеродистый ферромарганец) не присутствуют, что соответствует поставленной цели и достигнуто предложенным уравнением (6).

По характеру изменения парных корреляционных зависимостей следует указать на два обстоятельства:

– во-первых, приведенный коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, выражающий отношение остаточной концентрации марганца в шлаке к его содержанию в металлической фазе, уменьшается с ростом основности шлакового расплава $\lambda_{эп}$ при всех исследованных значениях температур;

– во-вторых, в пределы одной прямолинейной температурной зависимости логарифма приведенного коэффициента распределения марганца от оптической основности шлака хорошо укладываются эксперимен-

Равновесные составы (% по массе) ферромарганца (1 – 11), литейного чугуна (12 – 18), шлаков и параметры уравнения приведенного коэффициента распределения марганца

Equilibrium compositions (mass %) of ferromanganese (1 – 11), foundry iron (12 – 18), slags and parameters of the equation of the reduced manganese distribution coefficient

№	Mn	Si	C	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	$\lg\gamma_{(MnO)}$	$\lambda_{эп}$	$\lg C^{Mn}$
1	73,92	1,88	7,21	34,06	38,53	3,88	5,81	17,75	–0,10854	0,691559	7,470777
2	77,20	0,19	7,84	27,25	31,22	14,74	9,25	14,15	–0,09039	0,696730	7,452630
3	76,76	0,20	7,83	32,70	33,28	9,88	8,17	13,90	–0,07080	0,701964	7,433039
4	77,42	0,36	7,77	35,20	32,18	14,42	5,70	10,67	–0,07522	0,698401	7,437458
5	76,98	0,14	7,86	34,50	30,16	13,76	7,31	10,98	–0,05256	0,707812	7,414802
6	76,54	0,06	7,89	33,61	27,32	14,66	9,25	12,16	–0,02762	0,720930	7,389861
7	77,64	0,12	7,87	39,96	29,66	12,23	9,46	9,80	–0,01215	0,725055	7,374394
8	77,42	0,07	7,89	35,88	25,83	15,93	6,67	14,27	–0,02658	0,727524	7,388823
9	77,64	0,06	7,89	49,05	31,22	7,50	4,73	10,30	–0,02536	0,733036	7,387601
10	74,04	1,33	7,41	33,36	37,80	4,05	3,94	17,67	–0,12216	0,687407	7,484406
11	76,36	0,05	7,90	32,90	24,09	15,36	5,71	14,98	–0,03252	0,727090	7,394759
12	0,74	2,72	4,12	34,86	39,67	14,84	8,47	0,69	–0,12920	0,668041	7,491439
13	0,51	2,44	4,22	37,60	34,40	26,00	1,80	0,44	–0,14892	0,669972	7,511163
14	0,77	2,74	4,11	44,78	44,29	5,04	3,89	0,73	–0,13465	0,668977	7,496896
15	0,82	2,94	4,04	48,56	38,40	9,00	1,58	0,64	–0,10407	0,687352	7,466310
16	0,72	2,66	4,14	50,47	41,58	5,86	1,06	0,38	–0,12173	0,681886	7,483971
17	0,78	2,90	4,05	50,20	37,70	8,40	1,25	0,47	–0,09891	0,692332	7,461152
18	0,58	2,72	4,11	44,08	37,38	10,24	7,90	0,40	–0,05638	0,694100	7,418623

тальные данные всех типов сплавов (чугуны, доменный ферросилиций и углеродистый ферромарганец). Это проиллюстрировано на рисунке с довольно высокими коэффициентами корреляции ($R = 0{,}97 \div 0{,}96$).

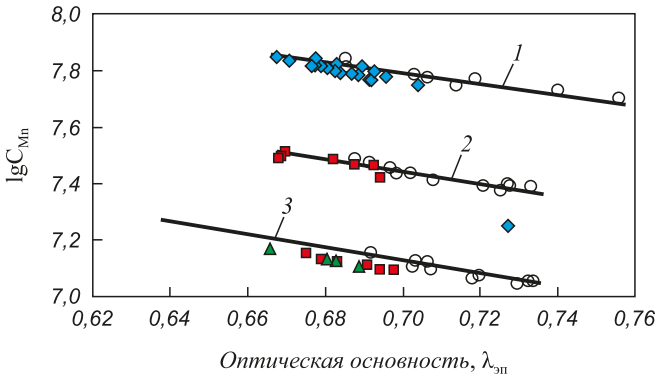
В дальнейшем была поставлена задача вывести выражение, учитывающее не только основность шлака $\lambda_{эп}$ как в уравнениях (15), (16) и (17), но и температуру, что предусмотрено уравнениями (13) и (14). Для этого для всех изученных 76 шлаков производства передельного, литейного чугуна, доменного ферросилиция и углеродистого ферромарганцем найдены $\lg\gamma_{(MnO)}$, $\lambda_{эп}$, а температура представлена в виде ее обратной величины $1/T$. Далее, с использованием метода множественной линейной регрессии определена зависимость коэффициента активности закиси марганца от оптической основности и температуры. Полученное уравнение имеет вид:

$$\lg\gamma_{(MnO)} = 1{,}866\lambda_{эп} + \frac{72{,}90}{T} - 1{,}4199. \qquad (18)$$

Подстановка его в уравнение (14) приводит к выражению

$$\lg C^{Mn} = \frac{21\,049}{T} - 1{,}866\lambda_{эп} - 3{,}131, \quad R^2 = 0{,}997. \qquad (19)$$

В данном уравнении C^{Mn} не зависит от состава выплавляемого металлического расплава и выражение пригодно для оценки марганцовистой емкости шлаков практически любого состава, поскольку оперирует оптической основностью, вычисляемой по известной для элементов Периодической системы электронной плотности. Таким образом, задача вывода уравнения для оценки равновесного распределения марганца между металлом и шлаком любого состава решена.



Зависимость марганцовистой емкости от оптической основности шлака и температуры, К:
1 – 1723; *2* – 1773; *3* – 1823;
◆ – чугун передельный; ■ – чугун литейный; ▲ – ферросилиций; ○ – ферромарганец

Dependence of manganese capacity on the optical basicity of slag and temperature at K:
1 – 1723; *2* – 1773; *3* – 1823;
◆ – conversion pig iron; ■ – cast iron; ▲ – ferrosilicon; ○ – ferromanganese

Использованная в работе оптическая основность λ_i для индивидуальных компонентов шлака находится через среднюю электронную плотность (Д) [20]:

$$\lambda_i = \frac{1}{1{,}34(Д + 0{,}6)}. \qquad (20)$$

Оптическая основность многокомпонентного шлака определяется по правилу аддитивности:

$$\lambda_{эп} = \sum \lambda_i X_i, \qquad (21)$$

где λ_i – оптическая основность i-го компонента; X_i – содержание анионов.

Для облегчения численных расчетов авторами предложено уравнение, оперирующее массовыми процентами:

$$\begin{aligned}\lambda_{эп} = \big[&0{,}0179(CaO) + 0{,}016(SiO_2) + \\ &+0{,}0178(Al_2O_3) + 0{,}0195(MgO) + 0{,}0083(MnO) + \\ &+0{,}0071(FeO) + 0{,}018(B_2O_3) + 0{,}0109(Cr_2O_3) + \\ &+0{,}0153(TiO_2) + 0{,}0075(BaO)\big] \big/ \big[0{,}0179(CaO) + \\ &+0{,}0333(SiO_2) + 0{,}0294(Al_2O_3) + 0{,}025(MgO) + \\ &+0{,}0141(MnO) + 0{,}0139(FeO) + 0{,}0429(B_2O_3) + \\ &+0{,}0197(Cr_2O_3) + 0{,}025(TiO_2) + 0{,}0065(BaO)\big]. \qquad (22)\end{aligned}$$

В это уравнение могут быть добавлены и иные, в отличие от показанных, оксиды, а также фториды, хлориды, бромиды и т. д., что исключено при использовании обычных показателей основности.

Таким образом, предложенная модель позволяет выбрать шлаки для максимального извлечения марганца в металл. Возможно решение и обратной задачи – получение богатого марганцовистого шлака для дальнейшей переработки его на качественные сплавы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Явойский В.И., Савов П.Х., Хузгин В.П. и др. Исследование распределения марганца и кислорода между жидким железом и многокомпонентными оксидными расплавами // Изв. вуз. Черная металлургия. 1976. № 3. С. 28 – 32.
2. Щедровицкий В.Я., Саранкин В.А. и др. Равновесие шлак-металл в процессах выплавки марганцевых ферросплавов // Физико-химия и металлургия марганца: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1983. С. 24 – 26.
3. Толстогузов Н.В. Распределение кремния и марганца между металлом и шлаком при производстве марганцевых сплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1966. № 2. С. 56 – 62.
4. Якушевич Н.Ф., Толстогузов Н.В. и др. Исследование восстановления закиси марганца углеродом // Производство стали и ферросплавов. Вып. 6. Новокузнецк, 1969. С. 3 – 11.
5. Ким В.А., Акбердин А.А., Николай Э.И. Установка для исследования равновесия в системе металл – шлак объемным методом // Заводская лаборатория. 1982. № 8. С. 52 – 54.
6. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
7. Куликов И.С. Раскисление сплавов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

8. Банья С., Донг-Шим. Применение модели регулярных растворов к сталеплавильным шлакам // IX Советско-японский симпозиум по физико-химическим основам металлургических процессов. – М.: ИМЕТ АН СССР, 1983. С. 21 – 41.
9. Чичко А.Н., Андрианов Н.В., Чичко А.А. и др. Экспериментальное исследование равновесия фосфора при выплавке стали и возможности его расчета // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 10. С. 19 – 22.
10. Shirota Y., Katohgi K., Klein K. etc. Phosphate capacity of FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5 and FeO-Fe_2O_3-CaO-CaF_2-P_2O_5 slags by levitation melting // Transactions ISIJ. 1985. Vol. 25. P. 1132 – 1140.
11. Жмойдин Г.И., Акбердин А.А., Киреева Г.М. Серопоглотительная способность и оптическая основность металлургических шлаков // Металлы. 1996. № 3. С. 3 – 12.
12. Ким А.С., Акбердин А.А., Конуров У. Сорбционная способность металлургических шлаков // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: Тр. Междунар. конф. Алматы, 3 – 5 окт. 2006. С. 384 – 395.
13. Стадниченко Д. В. Изучение деазотации стали шлаковыми смесями с высокой нитридной емкостью и регулируемым уровнем окисленности: Дис…канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 2000.
14. Мельник С.Г. О влиянии сульфидной емкости рафинировочных шлаков на эффективность десульфурации конвертерной стали // Металл и литье Украины. 2010. № 11. С. 17 – 19.
15. Wagner C. The concept of the basicity of slags // Metal.Trans. B. 1975. September. P. 405 – 409.
16. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. – М.: Металлургиздат, 1962. – 306 с.
17. Лунев В.В., Аверин В.В. Сера и фосфор в стали. – М.: Металлургия, 1988. – 257 с.
18. Бурлаков В.И. К вопросу десульфурации на АКП низкокремнистой конвертерной стали, раскисленной алюминием // Вестник Приазовского государственного технического университета. 2014. Вып. 28. С. 67 – 74.
19. Жмойдин Г.И., Куликов И.С. Серопоглотительная способность расплавов силикатов и алюмосиликатов кальция. – В кн.: Процессы восстановления и плавления железа. – М.: Наука, 1965. С. 62 – 74.
20. Nakamura T.,Ueda Y., Toguri J. A new development of the optical basicity // J. Jap. Inst. Metals. 1986. Vol. 50. No. 5. P. 456 – 461.

Поступила 21 февраля 2017 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 1, pp. 40–45.

MANGANESE CAPACITY AND OPTICAL BASICITY OF METALLURGICAL SLAGS

***A.A. Akberdin*[1], *U.K. Konurov*[1], *R.B. Sultangaziev*[2]**

[1] Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Republic of Kazakhstan, Karaganda
[2] Karaganda State Technical University, Republic of Kazakhstan, Karaganda

Abstract. In research practice, the concept of slag capacity is used to estimate the distribution of elements between condensed phases. Such elements are the sulphide, phosphate, chromate, nitride capacities of slags. An attempt was made to derive a mathematical model of manganese capacity. So two equivalent quantities of manganese capacity, representing the distribution of manganese between the metal and slag, are derived from the equilibrium constant of the oxidation-reduction reaction of manganese [Mn] + 1/2O_2 = (MnO) (1) and they don't depend on the compositions of metal and gas phase. One of them looks like this: $C^{Mn} = \frac{K_{Mn}}{\gamma_{(MnO)}}$ (2). Using its logarithm and the known equilibrium constant K_{Mn} of the reaction (1) allows us to write equation (2) as follows: $\lg C^{Mn} = \frac{21\,122}{T} - \lg\gamma_{(MnO)} - 4,5509$ (3). To find the activity coefficient of manganese oxide, equilibrium experiments were performed between the pig iron, cast iron, ferrosilicon, ferromanganese and the corresponding slags at different temperatures. They were carried out in an installation based on the circulating principle of studying heterogeneous equilibria involving the gas phase. The methodological basis of the installation is the control and automatic recording of changes in the volume of the gas phase during the course of the reactions and the automatic maintenance of constant pressure in the system. An additional sign of achieving equilibrium was the invariance of the chemical composition of the condensed phases over time. The presence of the numerical values of the manganese activity coefficient of $\gamma_{(MnO)}$ made it possible to calculate the manganese capacity of all the slags according to equation (3). For the convenience of practical application, it was associated with the optical basicity of slags (λ_{ed}), calculated from the electron density of periodic elements, and the temperature. The resulting equation has the form: $\lg C^{Mn} = -1,866\lambda_{эп} + \frac{21\,049}{T} - 3,131$; R^2 = 0.997 (4). According to this, manganese capacity depends only on slag characteristics (λ_{ed}) and temperature (T) and can be used for metals and slags of almost any composition.

Keywords: manganese, metal, slag, distribution coefficient, equilibrium constant, activity coefficient, manganese capacity.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-40-45

REFERENCES

1. Yavoiskii V.I., Savov P.Kh., Khuzgin V.P., Ivanchev I., Erinin Khr. Investigation of the distribution of manganese and oxygen between liquid iron and multicomponent oxide melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1976, no. 3, pp. 28–32. (In Russ.).
2. Shchedrovitskii V.Ya., Sarankin V.A. etc. Slag-metal equilibrium in the processes of smelting manganese ferroalloys. *Fiziko-khimiya i metallurgiya margantsa*. Moscow: Nauka, 1983, pp. 24–26. (In Russ.).
3. Tolstoguzov N.V. Distribution of silicon and manganese between metal and slag in the production of manganese alloys. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1966, no. 2, pp. 56–62. (In Russ.).
4. Yakushevich N.F., Tolstoguzov N.V. etc. Research of the recovery of manganese oxide by carbon. In: *Proizvodstvo stali i ferrosplavov* [Production of steel and ferroalloys]. Issue 6. Novokuznetsk: 1969, pp. 3–11. (In Russ.).
5. Kim V.A., Akberdin A.A., Nikolai E.I. Installation for the study of equilibrium in metal-slag system by volumetric method. *Zavodskaya laboratoriya*. 1982, no. 8, pp. 52–54. (In Russ.).
6. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison - Wesley Inc., 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
7. Kulikov I.S. *Raskislenie splavov* [Alloy deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
8. Ban'ya S., Dong-Shim. Application of the model of regular solutions to steel-smelting slags. In: *IX Sovetsko-yaponskii simpozium po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov* [IX Soviet-Japanese Symposium on the Physicochemical Basis of Metallurgical Processes]. Moscow: IMet AN SSSR, 1983, pp. 21–41. (In Russ.).
9. Chichko A.N., Andrianov N.V., Chichko A.A. etc. Experimental study of the equilibrium of phosphorus in steel smelting and possibility of its calculation. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 10, pp. 19–22. (In Russ.).

10. Shirota Y., Katohgi K., Klein K., Engell H., Janke D. Phosphate Capacity of $FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5$ and $FeO-Fe_2O_3-CaO-CaF_2-P_2O_5$ Slags by Levitation Melting. *Transactions ISIJ*. 1985, vol. 25, pp. 1132–1140.

11. Zhmoidin G.I., Akberdin A.A., Kireeva G.M. Sulfur-absorbent ability and optical basicity of metallurgical slags. *Metally*. 1996, no. 3, pp. 3–12. (In Russ.).

12. Kim A.S., Akberdin A.A., Konurov U. Sorption ability of metallurgical slags. In: *Metallurgiya XXI veka – Sostoyanie i strategiya razvitiya: trudy mezhd. konf. Almaty, 3-5 okt. 2006* [Metallurgy of the XXI century – The state and development strategy, the works of the Int. Conf., Almaty, 3-5 October. 2006]. pp. 384–395. (In Russ.).

13. Stadnichenko D.V. *Izuchenie deazotatsii stali shlakovymi smesyami s vysokoi nitridnoi emkost'yu i reguliruemym urovnem okislennosti. Dis…kand. tekhn. nauk* [Study of deazotation steel slag mixtures with high nitride capacity and a regulated level of oxidation. Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 2000, 100 p. (In Russ.).

14. Mel'nik S.G. Influence of the sulphide capacity of refining slags on the efficiency of desulphurization of converter steel. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2010, no. 11, pp. 17–19. (In Russ.).

15. Wagner C. The Concept of the Basicity of Slags. *Metal. Trans. B*. 1975, September, pp. 405–409.

16. Kulikov I.S. *Desul'furatsiya chuguna* [Desulfurization of cast iron]. Moscow: Metallurgizdat, 1962, 306 p. (In Russ.).

17. Lunev V.V., Averin V.V. *Sera i fosfor v stali* [Sulfur and phosphorus in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 257 p. (In Russ.).

18. Burlakov V.I. On the issue of desulfurization on automatic transmission of low-silicon converter steel, deoxidized with aluminum. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014, Issue 28, pp. 67–74. (In Russ.).

19. Zhmoidin G.I., Kulikov I.S. Sulfur-absorbent capacity of silicates and aluminosilicates of calcium. In: *Protsessy vosstanovleniya i plavleniya zheleza* [Processes of restoration and melting of iron]. Moscow: Nauka, 1965, pp. 62–74. (In Russ.).

20. NakamuraT., Ueda Y., Toguri J. A new development of the optical basicity. *J. Jap. Inst. Metals*. 1986, vol. 50, no. 5, pp. 456–461.

Information about the authors:

A.A. Akberdin, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory "Boron"*

U.K. Konurov, *Cand. Sci. (Eng.), Professor*

R.B. Sultangaziev, *Cand. Sci. (Eng.), Doctoral* (sulrus83@mail.ru)

Received February 21, 2017