

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.046.46:544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ШЛАКА*

С.А. Макеев, научн. сотрудник

А.К. Зайцев, к.т.н., доцент кафедры «Физическая химия»

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Москва, Россия)

Аннотация. Применительно к жидкофазным технологиям получения чугуна проведено термодинамическое моделирование восстановления железа из шлаковых расплавов углеродом. Показано, что восстановление до металлического железа термодинамически возможно только из шлаковых расплавов с абсолютным доминированием двухвалентного железа (FeO). Этой стадии обязательно предшествует восстановление в шлаке трехвалентного железа (Fe_2O_3) до двухвалентного состояния (FeO). Формирование капель малоуглеродистых расплавов железа при температуре 1450 °С возможно при остаточной концентрации FeO в шлаке на уровне 0,5 – 0,2 %.

Ключевые слова: жидкофазное восстановление железа, термодинамическое моделирование, двух- и трехвалентное железо, процесс Ромелт.

E-MAIL: makeev@misis.ru

Под «жидкофазным восстановлением железа» понимают совокупность процессов, приводящих к образованию железоуглеродистых расплавов при восстановлении углеродом оксидов железа, растворенных в жидком шлаке. В одностадийных жидкофазных технологиях получения чугуна, в частности в процессе Ромелт [1], железорудные материалы, уголь и флюсы загружаются непосредственно в реактор, и все стадии процесса (нагрев, растворение и плавление, восстановление железорудного железа и формирование чугуна) протекают в одном агрегате – плавильном реакторе. По сложившимся представлениям конечной стадией процесса является восстановление двухвалентного закисного железа (FeO):



При использовании рудного сырья в шлаке будет появляться заметное количество трехвалентного железа (Fe_2O_3), что может оказывать существенное влияние на восстановление железа и формирование чугуна в шлаковой ванне.

Целью работы было термодинамическое моделирование восстановления оксидов железа из шлака.

Основой термодинамического моделирования (ТДМ) являются расчеты равновесных составов реагирующих смесей, которые определяются заданием термодинамических параметров (давление и температура), исходного состава системы (числа моделей элементов или соединений), выбором возможных соединений и конденсированных фаз (самостоятельная фаза или компонент раствора). Моделирование восстановления оксидов железа из шлака выполнено с использованием

специального расчетного модуля, совместимого с программным комплексом ИВТАНТЕРМО [2].

Отличительной особенностью этого модуля является возможность расчета равновесного состава систем при автоматическом изменении числа молей одного из веществ (в нашем случае восстановителя) с заданным шагом. При этом в расчете каждого состояния сохраняются и участвуют только конденсированные вещества предыдущего равновесия, а его газовые компоненты не участвуют (удаляются). Такая методика ТДМ наиболее адекватно соответствует реальному протеканию жидкофазного восстановления, при котором газообразные продукты удаляются из шлакового расплава [1]. Кроме того, методика позволяет проследить последовательность стадий восстановления по мере увеличения расхода восстановителя.

В использованном расчетном модуле сохраняются традиционные опции программного комплекса ИВТАНТЕРМО: выбор возможных веществ системы, нахождение отдельных компонентов в растворах, ручной ввод коэффициентов активности компонентов раствора.

Расчеты выполнены для давления 1 атм и температуры 1450 °С. При этой температуре Fe_2O_3 и Fe находятся в твердом состоянии, поэтому для ТДМ были экстраполированы термодинамические данные базы ИВТАНТЕРМО для жидких Fe_2O_3 и Fe. Для (FeO) использованы данные вюстита со стехиометрией FeO.

Методика задания состава шлака была аналогична использованной ранее при ТДМ диссоциации Fe_2O_3 [3]. Во всех моделях расчетов принимается, что оксиды железа в шлаковом расплаве ведут себя идеально (активности оксидов равны их мольным долям в шлаке), а базовые компоненты (SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , MgO) не вза-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-00022-а.

имедействуют с углеродом. В этом случае все прочие компоненты шлака можно формально заменить одним любым соединением, поэтому исходный состав задавали в числах молей $2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ и 98SiO_2 . Это соответствует массовому содержанию ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) 3,7 % [3]. Равновесный состав шлака рассчитывался для системы из SiO_2 , FeO и Fe_2O_3 , которые образуют одну фазу – идеальный раствор.

Выбор возможных соединений и конденсированных фаз системы – важный элемент ТДМ, который во многом определяет адекватность физико-химической модели процесса. В таблице приведены основные характеристики пяти моделей расчетов, использованных при ТДМ восстановления оксидов железа из шлака.

Во всех моделях восстановление железа идет из идеального шлакового раствора. В базовой модели 1 (с углеродом в качестве восстановителя) конечный продукт восстановления – чистое железо, а возможными компонентами газовой фазы являются CO и CO_2 . Такой состав газовой фазы сохраняется и в других моделях, кроме модели 2, где в состав газа дополнительно включен O_2 . В этом случае становится возможной диссоциация в шлаке Fe_2O_3 [3]:



Особенностью модели 3 является использование в качестве восстановителя CO . В моделях 4 и 5 конечным продуктом восстановления являются железоуглеродистые расплавы. В модели 4 железо и углерод образуют идеальный раствор. В модели 5 учитываются фактические активности Fe и C .

На основе обработки экспериментальных данных и фазовой диаграммы $\text{Fe}-\text{C}$ Чипман предложил уравнения для активностей углерода $a_{[\text{C}]}$ и железа $a_{[\text{Fe}]}$ в железоуглеродистых расплавах по отношению к чистым графиту и железу [4]:

$$\lg a_{[\text{C}]} = \frac{1180}{T} - 0,87 + \left(0,72 + \frac{3400}{T}\right) y_{\text{C}} + \lg \frac{y_{\text{C}}}{1 - y_{\text{C}}}; \quad (3)$$

$$\lg a_{[\text{Fe}]} = -\left(0,36 + \frac{1700}{T}\right) y_{\text{C}}^2 + \lg(1 - y_{\text{C}}); \quad (4)$$

$$y_{\text{C}} = \frac{X_{\text{C}}}{1 - X_{\text{C}}}, \quad (5)$$

где T – абсолютная температура, X_{C} – мольная доля углерода в расплаве.

Уравнения Чипмана (3) – (5) позволяют вычислить коэффициенты активности углерода $\gamma_{[\text{C}]}$ и железа $\gamma_{[\text{Fe}]}$ с заданным значением X_{C} в пределах однофазной области расплавов, которая, согласно фазовой диаграмме $\text{Fe}-\text{C}$ при 1450°C , простирается примерно от 5 до 19,9 ат. % [5]. С учетом этого методика «ручного» расчета модели 5 сводилась к следующему. Исходный состав первого расчета брали по результату модели 4, соответствующему $X_{\text{C}} = 0,05$ с добавлением заданного шага по углероду. После ввода значений $\gamma_{[\text{C}]}$ и $\gamma_{[\text{Fe}]}$ проводили расчет равновесного состава и получали новые значения чисел молей конденсированных веществ, которые использовали в качестве исходного состава в следующем расчете. По полученному значению X_{C} вычисляли и вводили новые значения $\gamma_{[\text{C}]}$ и $\gamma_{[\text{Fe}]}$. Операции повторяли до появления в равновесном составе свободного углерода (графита, $\text{C}_{\text{гр}}$).

Шаг расчета по числу молей углерода в моделях 1, 2, 4 был 0,025 моль, в модели 5 – 0,05 моль. Для модели 3 (восстановитель CO) шаг расчета при малых расходах CO (до 7,5 моля) составлял 0,05 моль, а при больших – 7,5 моль.

Для визуализации результатов расчета всех моделей были выбраны зависимости от расхода восстановителя следующих величин:

– доля Ξ (C , Fe) – показывает долю (%) элемента Ξ , связанного в данном веществе, в состав которого входит этот элемент.

– мольный процент – мольный процент компонентов в газовой фазе, шлаковом и металлическом растворах (расплавах).

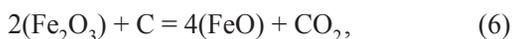
При обозначении зависимостей использована следующая символика. Если вещество является компо-

Варианты моделей ТДМ жидкофазного восстановления Fe_2O_3 из шлака

Модель	Восстановитель	Шлак	Металл	Газовая фаза
1	C	SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO Идеальный раствор	Fe	CO , CO_2
2	C	SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO Идеальный раствор	Fe	CO , CO_2 , O_2
3	CO	SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO Идеальный раствор	Fe	CO , CO_2
4	C	SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO Идеальный раствор	Fe, C Идеальный раствор	CO , CO_2
5	C	SiO_2 , FeO Идеальный раствор	Fe, C Учет $\gamma_{[\text{C}]}$, $\gamma_{[\text{Fe}]}$	CO , CO_2

нентом газовой фазы или чистым конденсированным веществом, то оно обозначается его химической формулой. Для компонента шлакового раствора его формула заключается в круглые скобки, а для компонента металлического раствора – в квадратные скобки.

Расчеты модели 1 (рис. 1) показывают, что по мере роста расхода углерода сначала происходит восстановление (Fe_2O_3) до (FeO) , при этом доля CO в газовой фазе пренебрежительно мала и основным компонентом является CO_2 . Таким образом, при избытке Fe_2O_3 восстановление углеродом идет по стехиометрии реакции



т.е. на восстановление 2 молей (Fe_2O_3) требуется 1 моль углерода.

Восстановление до металлического железа становится возможным только после практически полного протекания реакции (6) (рис. 1, б) при остаточной концентрации (Fe_2O_3) , близкой к нулю (менее $6 \cdot 10^{-5} \%$, здесь и далее концентрации приводятся в мольных процентах). Доминирующим компонентом газовой фазы становится CO , т.е. процесс описывается реакцией (1),

и на восстановление 4 молей (FeO) идет примерно 4 моля углерода. По мере развития восстановления равновесная концентрация CO_2 снижается от 1,4 % практически до нуля.

При появлении свободного углерода (рис. 1, а) система становится невариантной, и дальнейшее добавление восстановителя приводит лишь к увеличению количества (доли) $C_{гр}$, а составы газовой фазы и шлакового раствора не меняются. При равновесии с графитом содержание CO_2 в газовой фазе 0,0124 %, а остаточная концентрация (FeO) в шлаке составляет всего 0,0344 %.

Включение O_2 в число веществ модели 2 приводит к изменениям лишь при малых расходах восстановителя (рис. 2). Это связано с частичной диссоциацией гематита в шлаке (2), что проявляется в появлении O_2 в газовой фазе и приводит к незначительному снижению расхода углерода на восстановление (Fe_2O_3) до (FeO) . Дальнейший характер процессов не отличается от результатов модели 1.

Легкость превращения (Fe_2O_3) в (FeO) подтверждается результатами расчета модели 3, в которой восстановителем является CO (рис. 3). В этом случае восстановление описывается реакцией

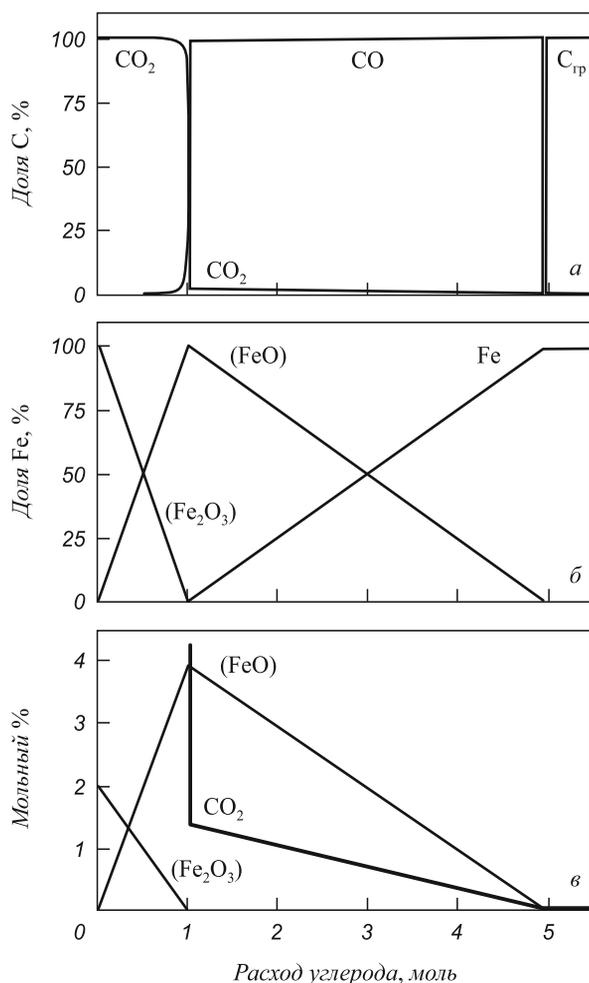


Рис. 1. Результаты расчета модели 1

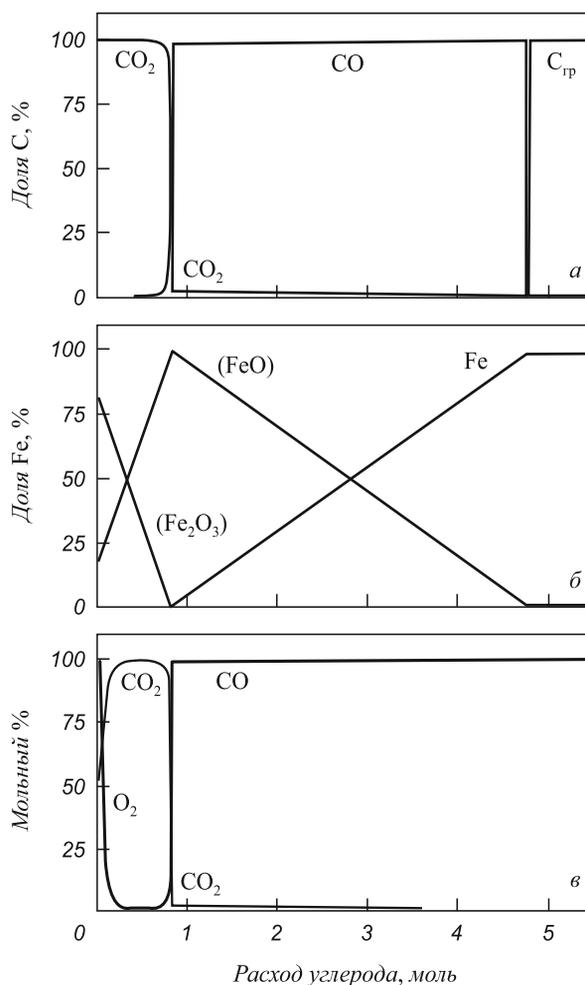
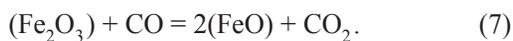


Рис. 2. Результаты расчета модели 2



Согласно уравнению (7) на 2 моля (Fe_2O_3) надо 2 моля CO . Как и ранее, восстановление до металлического железа начинается после полного восстановления (Fe_2O_3) (рис. 3, б). Поскольку в газовой фазе домини-

рует CO , то полное протекание процесса возможно при очень большом расходе восстановителя. На 4 моля (FeO) , полученных из 2 молей (Fe_2O_3) , требуется более 1342 молей CO (рис. 3, в, г). При появлении свободного углерода состав газовой фазы и остаточная концентрация (FeO) аналогичны значениям для моделей 1 и 2.

Учет образования металлической фазы в виде идеальных растворов $\text{Fe}-\text{C}$ в модели 4 приводит к увеличению расхода углерода из-за его содержания в растворе (рис. 4). Отметим, что в области восстановления (Fe_2O_3) до (FeO) расчетные характеристики не отличаются от результатов базовой модели 1. В области малоуглеродистых расплавов при концентрациях растворенного углерода 5 и 10 % (массовое содержание $[\text{C}]$ 1,1 и 2,3 %) равновесные концентрации (FeO) составляют 0,65 и 0,31 % соответственно. Однако приближение об идеальности раствора $\text{Fe}-\text{C}$ является довольно грубым и не учитывает ограниченную растворимость углерода в расплаве железа, которая при 1450 °C не может превышать 19,9 %.

Этот недостаток устраняется в модели 5 учетом фактических значений коэффициентов активности $\gamma_{[\text{C}]}$ и $\gamma_{[\text{Fe}]}$. На рис. 5 представлены результаты расчета для $\gamma_{[\text{C}]}$, $\gamma_{[\text{Fe}]}$, $a_{[\text{C}]}$, $a_{[\text{Fe}]}$ по уравнениям (3) – (5) для 1450 °C.

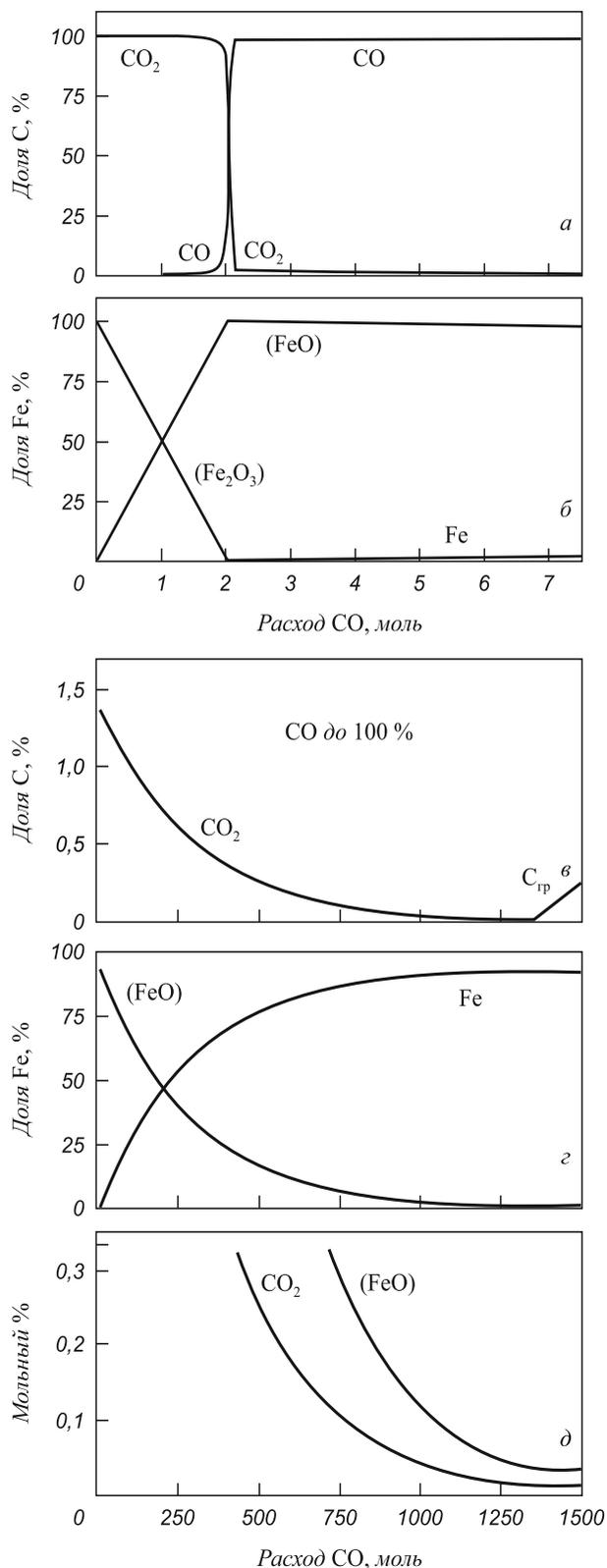


Рис. 3. Результаты расчета модели 3

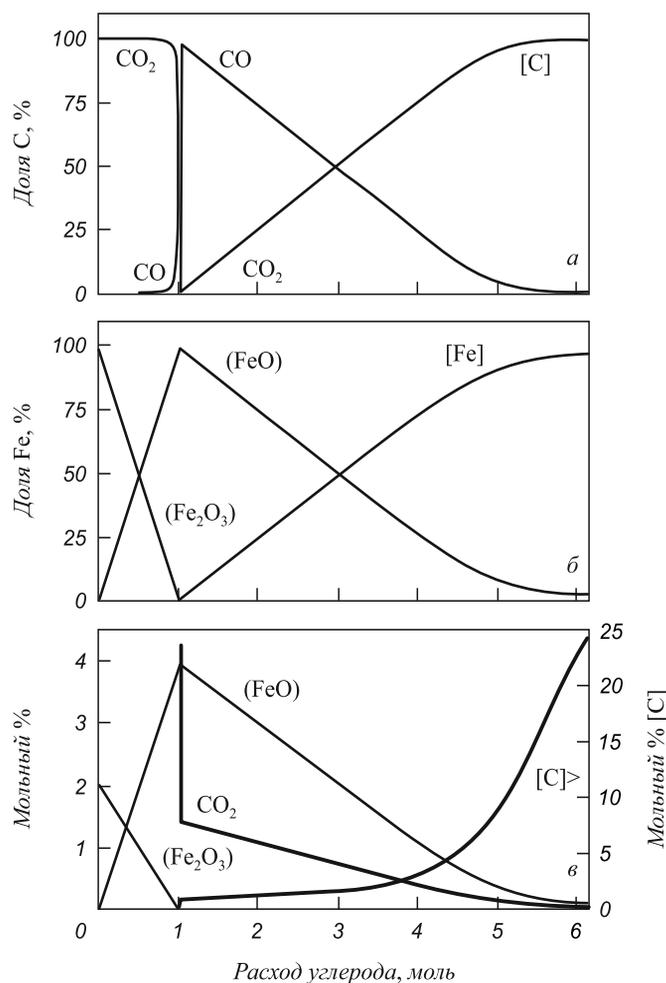


Рис. 4. Результаты расчета модели 4

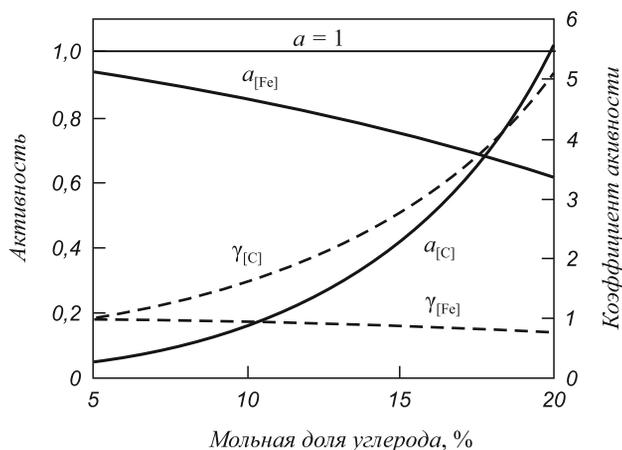


Рис. 5. Зависимость активностей углерода $a_{[C]}$, железа $a_{[Fe]}$ и коэффициентов активности углерода $\gamma_{[C]}$, железа $\gamma_{[Fe]}$ от концентрации углерода в расплаве при 1450 °С

Рост концентрации углерода приводит к разнонаправленному изменению значений: снижению $\gamma_{[Fe]}$ и $a_{[Fe]}$ и, напротив, к увеличению $\gamma_{[C]}$ и $a_{[C]}$. При $X_C = 0,1986$ значение $a_{[C]}$ больше 1 и графит становится более устойчивой формой углерода по сравнению с его состоянием в растворе, что и определяет предельную растворимость углерода в расплаве железа.

Результаты расчета модели 5 (рис. 6) более точно воспроизводят значения концентраций (FeO) в равновесии с малоуглеродистыми расплавами Fe–C. При 5 и 10 % [C] они составляют 0,65 и 0,19 % соответственно, а при 15 % [C] (массовое содержание 3,65 %) равновесная концентрация (FeO) снижается до 0,07 %. При равновесии с избыточным углеродом и максимальной концентрации [C] 19,86 % (5,1 % по массе) остаточное содержание (FeO) равно 0,0214 %. Это заметно (в 1,6 раза) меньше аналогичного значения для базовой модели 1 (0,0344 %), что объясняется величиной $a_{[Fe]} < 1$. При этом концентрация CO_2 в газе остается прежней – 0,0124 %.

В заключение следует отметить, что проведенное ТДМ жидкофазного восстановления железа отражает общие закономерности процесса, но расчетные характеристики носят качественный характер. Прежде всего, это обусловлено использованием модели идеального шлакового раствора без учета активностей оксидов железа в шлаке. Кроме того, применительно к условиям технологических агрегатов, в частности для печи Ромелт, необходимость предварительного восстановления Fe_2O_3 до FeO в шлаке следует рассматривать как вывод о доминирующем характере поведения Fe_2O_3 при жидкофазном восстановлении. Это не означает невозможность восстановления железа и формирования капель железоуглеродистых расплавов в шлаковой ванне со средним объемным содержанием Fe_2O_3 , отличным от нуля. При замешивании частиц угля в шлак, безусловно, локально создаются условия для восстановления железа и формирования капель

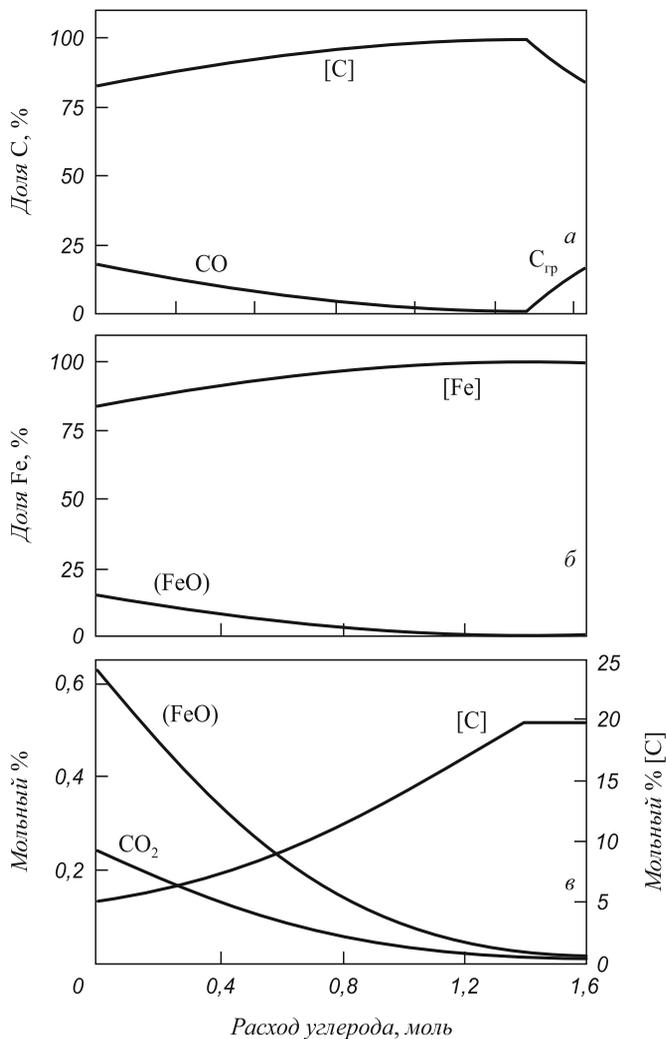


Рис. 6. Результаты расчета модели 5

чугуна вне зависимости от содержания Fe_2O_3 в шлаковой ванне. Однако присутствие этого оксида, по видимому, может отрицательно сказываться на общей кинетике жидкофазного восстановления железа.

Выводы. Термодинамическое моделирование показывает, что жидкофазное восстановление железа углеродом становится возможным только после восстановления в шлаковом расплаве Fe_2O_3 до FeO. Процесс требует относительно малого расхода восстановителя в соответствии со стехиометрией реакции восстановления Fe_2O_3 до FeO с образованием CO_2 . Формирование капель малоуглеродистых расплавов железа при 1450 °С возможно при остаточной концентрации FeO в шлаке на уровне 0,5 – 0,2 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Процесс Ромелт / Под ред. В.А. Роменца. – М.: МИСиС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 400 с.
2. Иориш В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладных термодинамических расчетах. – М. Объединенный институт высоких температур РАН, 1998. – 56 с.

3. Зайцев А.К., Makeev С.А., Валавин В.С., Похвиснев Ю.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 57–61.
4. Chipman J. // Metallurgical Transactions, 1972. Vol. 3. P. 55–64.
5. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

© 2013 г. С.А. Makeev, А.К. Зайцев
Поступила 27 августа 2013 г.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF IRON REDUCTION FROM LIQUID SLAG

S.A. Makeev, Research associate

A.K. Zajtsev, Cand. Eng., Assist. Professor of the Chair of Physical Chemistry

National University of Science and Technology “MISIS” (Moscow, Russia)

E-MAIL: makeev@misis.ru

Abstract. Thermodynamic simulation of iron reduction from liquid slag by carbon was carried out in the context of smelting reduction technologies of iron production. It is shown that iron reduction from liquid slag is thermodynamically possible only in case of the absolute domination of bivalent iron (FeO). This stage is always preceded by reduction of trivalent iron (Fe₂O₃) dissolved in slag up to bivalent iron. The formation of low-carbon iron drops at 1450 °C is possible with the residual concentration 0.5 – 0.2 % FeO in slag.

Keywords: iron smelting reduction, thermodynamic simulation, bi- and trivalent iron, Romelt process.

REFERENCES

1. Process Romelt (Romelt process). Romenec V.A. ed. Moscow: MISiS, Publish.House «Ruda i Metally», 2005. 400 p.
2. Iorish V.S., Belov G.V., Jungman V.S. *Programmnyj kompleks IVTANTHERMO dlja Windows i ego ispol'zovanie v prikladnyh termodinamicheskikh raschetah* (IVTANTHERMO software package for Windows and its use in the application of thermodynamic calculations). Moscow: Preprint № 8-415. Ob'edinennyj institut vysokih temperatur RAN. 1998. 56 p.
3. Zajcev A.K., Makeev S.A., Valavin V.S. etc. *Izv. vuz. Chernaja metallurgija*. 2013. № 7. S. 57 – 61.
4. Chipman J. Metallurgical Transactions, 1972. V. 3. pp. 55 – 64.
5. Kubashevski O. Diagrams of binary systems based on iron (Russ. Ed. Kubashevski O. *Diagrammy sostojanija dvojnyh sistem na osnove zheleza*). Moscow: Metallurgija. 1985. 184 p.

Received 27 August 2013