

Глава IV. Анализ физико-химических процессов при выплавке металла

4.1. Общая физико-химическая характеристика процессов получения металлов и методы их исследования

При рассмотрении того или иного процесса, протекающего в условиях определенного промышленного (или лабораторного) агрегата, возникают следующие основные вопросы:

1. Направление процесса и продукты, которые он может дать. При этом известно исходное состояние системы (концентрации реагирующих веществ, давление, температура и т.п.).

2. Характеристика последней стадий процесса, пределы, до которых может протекать процесс, и состояние системы при окончании процесса.

3. Скорость протекания процесса, её зависимость от отдельных параметров, характеризующих данную систему, и изменению во времени при протекании процесса. Иными словами, возможна производительность агрегата, в котором совершается процесс.

Аналогичные вопросы в той или иной форме возникают и у инженера – металлурга. Ему приходится решать, например, будут ли окисляться или восстанавливаться также элементы, как железо, сера, марганец, фосфор, мышьяк, хром или кремния в условиях определенного процесса плавки.

Часто, актуальным является вопрос о том, до каких пределов может быть понижена концентрация компонентов, например серы или фосфора, в условиях данного процесса. Наконец, постоянно возникает вопрос о подборе такого состава шихты или таких условий хода процесса, минимальный срок и давали бы максимальную производительность металлургического агрегата.

На первые две группы вопросов чётких ответ может дать химическая термодинамика, в настоящий время уже достаточно

детально разработана... и позволяющая решать почти любые задачи о равновесии в системе металл-шлак-газ того или иного металлургического процесса.

Данные о равновесии системы в тех условиях, которые практически могут быть созданы в промышленном агрегате, позволяют получить ответ на второй вопрос, поскольку течение процесса возможно только в сторону равновесного состояния и до достижения равновесия, а не от равновесного состояния.

Сравнивая равновесные концентрации реагирующих компонентов с исходными, например, с концентрациями меди, железа, углерода, марганца или серы после расплавления металла, можно определить направление процесса. Если исходные концентрации выше равновесных, то в системе будут развиваться процессы, проводящие к удалению реагирующих компонентов. Обратный процесс может происходить только в том случае, если исходная концентрация элемента ниже равновесной и если в контакте с рассматриваемой металлической фазой находится та или иная фаза, которая может быть источником этого элемента.

Значительно сложнее решить вопросы о скорости процесса. Почти все частные процессы, совершающиеся при выплавке металла, являются сложными и многостадийными. Как известно, результирующая скорость процесса определено его наиболее медленными звеном. Как показали многочисленные исследования, при высоких температурах, свойственных сталеплавильным процессом, в гомогенной среде (в расплаве или в газообразной фазе) скорость химического взаимодействия обычно значительно превышает (во всяком случае, на несколько порядков) скорость таких процессов, как диффузия в жидких (и тем более в твердых) фазах, (металл или шлак) или масса перенос через границу раздела контактирующих фаз металл-шлак, шлак-газ и т.п. В свою очередь скорость диффузии в жидких средах или перехода веществ через границу контактирующих фаз в большой мере (при данной температуре) зависит от гидродинамических характеристик этих

фаз. Эти скорости резко возрастают с увеличением удельных величин контактных поверхностей и т.п.

Статистическая термодинамика – это термодинамика огромных коллективов молекул учитывающейся на основе законов вероятности распределение микронеровностей (флуктуаций), например энтропии частиц в расплаве или в твердой фазе, микрокомпрессии сгустки частиц флуктуации плотности в жидкости) и т.п. Все это обеспечивает уточнение сведения о равновесии в системе металл-шлак-газ-огнеупоры.

При достаточно частом отборе проб металла и шлака можно обнаружить обычно плавный переход от ветви кривой, соответствующий окислению элемента и переходу его в шлак, к ветви кривой соответствующий обратному переходу компонента из шлака в металл.

Экспериментально данные от концентрации изучаемого компонента в металле и шлаке, соответствующие условию

$$V = \frac{L[Ca]}{dz} = 0$$

Где: $[Ca]$ – концентрация или активность изучаемого компонента, принимаются за равновесие.

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о достижимости равновесия в условиях сталеплавильных агрегатов. Рассмотрим для примера мартеновую печь, хотя выводы можно распространить также на случай конверторной плавки и на окислительный период электроплавки.

Состав газовой фазы в мартеновой печи зависит от топлива, избытка воздуха, качества распыления и т.п., но для определенного вида топлива состав печных газов меняется мало. В среднем можно принять такой состав газов:

4.2. Методы исследования физико-химических процессов протекающих при выплавке металлов

Система металл-шлак-газ в металлургических печах всегда являются многокомпонентной, поэтому в ней одновременно протекает целый ряд различных процессов, которую оказывают друг на друга определенное влияние и в той или мере взаимно связаны.

Наряду с этим протекание каждого из отдельно взятых процессов определяется рядом внешних факторов, таких как интенсивность теплопередачи к металлу, интенсивность перемешивания металла, а также степень совершенства контакта металла и шлака, кинетика растворения в шлаке флюсов и шлакообразования в целом и т.д. Все эти факторы чрезвычайно затрудняют изучению металлургических процессов, что приводит часто к неправильным представлениям о роли отдельных факторов в процессе и, в частности, о их влиянии на производительность агрегата, не выход горного металла или не качество готового металла.

Очень часто под влиянием логически вполне обоснованных предположений о роли того или иного фактора при исследовании производственных процессов поступают следующим образом: используем ряд производственных данных для того, чтобы отложить значению исследуемого параметра на оси абсцисс (в качестве аргумента); соответствующие этим значениям величины другого параметра откладывают на оси ординат. Часто такая обработка экспериментальных данных оказываются недостаточной.

Для выявления характера той или иной связи необходимо провести дополнительный анализ. Можно рекомендовать следующие методы.

Первый, наиболее простой, метод заключается в разбивке всех экспериментальных данных на несколько групп. Внутри каждой группы все факторы, влияющие на исследуемую величину,

являющуюся функцией какой либо одной переменной, принятой в качестве аргумента, остаются постоянными.

Очень часто все поле точек внутри каждой группы отчетливо указывает на наличие некоторой зависимости, располагаясь вдоль той или иной линии или узкой области.

Такой способ позволяет изучить характер изменения функции при изменении аргумента при том или ином значении других параметров, т.е. позволяет, например, определить значения

$$\frac{dy}{dx} = f(x)z, u, v, \dots$$

где y – значение функции:

x – значение аргумента;

z, u, v и т.д. – параметры которые могут влиять на величину функции и на скорость ее изменения (ее производную), но внутри данной группы точек остаются постоянными.

Второй прием состоит в том, что исследуемая величина рассматривается как функция нескольких переменных, которые могут быть скомбинированы в некоторый обобщенный аргумент. Так, например, концентрация водорода в шлаке во время плавки в мартеновской печи или дуговой печи зависит не только от количества приложенной извести (q), но также от интенсивности окисления углерода (v_c), вязкости шлака ($\eta_{шл}$), толщины его слоя ($\delta_{шл}$) и температуры металла (t_m). Поэтому можно попробовать взять в качестве аргумента соотношения из следующей последовательности:

$$\frac{q}{v_c}; \frac{q}{v_c \eta_{шл}}; \frac{q}{\eta_{шл} \delta_{шл}}; \frac{qt_m}{v_c \eta_{шл}}$$

или какие либо другие комбинации рассматриваемых параметров

Если на графике $y = f\left(\frac{q}{v_c}\right)$ или $y = f\left(\frac{q}{\eta_{шл} \cdot \delta_{шл}}\right)$

точки располагаются, около какой либо кривой, то это показывает, что данная определения группы факторов, взятых в виде комбинированного аргумента, оказывает наибольшее влияние на величину функций. Это позволяет заключить, что другие переменные факторы мало влияют на величину функции.

Весьма ценная сведения может дать коррекционный анализ имеющихся цифровых данных. Этот метод даёт, во-первых, возможность математически можно определить тип и положение линии (прямой или кривой), отвечающий массиву точек, характеризующих зависимость какого –то одного фактора от другого или от комплекса других факторов, принимаемых за независимые переменные. Часто таким переменным или комплексом таких аргументов выбираются факторы. Поддающиеся управлению со стороны экспериментатора или производителя.

Во вторых-, при помощи методов множественной корреляции удастся определить степень влияния каждого из нескольких независимых переменных (аргументов) на величину исследуемой переменной. Таким образом, удастся сравнит между собой не только однотипные факторы, как например влияние на концентрацию кислорода: C, Si, Mn, $t_{мет}$, (FeO), $\Sigma(Fe)$ и т.д. но и составить по степени эффективности такие различные по характеру категории, как качество огнеупоров или степень чистоты шихтовых материалов. Методы выполнение корреляционного анализа (метод усреднения и метод наименьших квадратов) применимы для обработки как в случае большого, так и небольшого числа данных. В последнем случае тоже всего цифровые данные разбиваются на несколько групп, каждая из которых соответствует примерно одному и тому же значению аргумента.

Для этой группы вычисляются среднеарифметическая или средневзвешенные значению функции, которая наносится на график.

В изучении физико-химических процессов, происходящих при выплавке металла, неоценимую услугу оказывают лабораторные исследования, а именно:

1. Лабораторные условия не представляет собой трудности обеспечить постоянство всех факторов, кроме данного исследуемого фактора.

2. В лабораторных условиях можно добиться равновесия в системе металл – шлак – огнеупоры - газ: отборов соответствующие пробы и изменив температуру (а иногда и давления), можно получить все данные, необходимые для расчета константа равновесия изучаемой реакции и изучить термодинамики отдельных реакцию металлургических процессов.

3. Изменяя условия проведения эксперимента на лабораторных условиях, можно изучить константу отдельных стадий процесса, увязав полученные данные с параметрами внешних условий (температурой, давлением, интенсивностью перемешивания, размерами межфазных поверхностей и .т.п.)

4. Только лабораторный эксперимент может дать надежные результаты измерений характеристик расплава, необходимых для изучения кинетики процессов плавки, таких как вязкость, плотность, поверхностное натяжения металла и шлака, скорость молекулярной диффузии реагирующих компонентов, удельная межфазная энергия на границе соприкосновения фаз металл-шлак или металл-огнеупор, электропроводность шлака и.т.п.

Таким образом, наибольшая ценность лабораторного исследования заключается в возможности находить физико-химические характеристики отдельных составляющих системы металл-шлак-газ, но не в копировании производственных процессов.

4.3. Примеры химических равновесий с участием металлов, шлаков и газов

Растворы, встречающиеся в металлургическом производстве, обычно содержат много компонентов. В результате межчастичного взаимодействия коэффициент активности данного компонента зависит и от его собственной концентрации и от концентрации остальных компонентов. Например, активность серы в жидкой стали увеличивается с ростом в ней концентрации углерода и кремния, а активность углерода уменьшается в присутствии марганца и хрома.

Растворим близкий к разбавленному раствор, в котором растворитель (1) имеет мольную (атомную) долю N , близкую к единице, а мольные доли растворённых веществ $2, 3, 4, \dots - N_2, N_3, N_4, \dots$ достаточно малы. В этом случае зависимость коэффициентов активности каждого из компонентов $2, 3, 4, \dots$ от состава раствора может быть найдена путём разложения в ряд Тейлора функции $f_i = \psi(N_2, N_3, N_4)$. Так, для компонента 2 это уравнение имеет вид:

$$\ln f_2 = \ln f_2^0 + N_2 \varepsilon_2^{(2)} + N_3 \varepsilon_2^{(3)} + N_4 \varepsilon_2^{(4)} \dots$$

где $\varepsilon_2^{(2)}, \varepsilon_2^{(3)}, \varepsilon_2^{(4)}$ - так называемые *параметры взаимодействия первого порядка*, выражающие влияние каждого из компонентов на коэффициент активности выбранного (в нашем случае компонента 2). Они являются частными производными:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{N_3, N_4} ; \quad \varepsilon_2^{(3)} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} \right)_{N_2, N_4}$$

Следовательно, $\ln f_2 = \sum \ln f_2^{(i)} + \ln f_2^0$, где $\ln f_2^{(i)} = N_i \varepsilon_2^{(i)}$

Как отмечалось, при $N_2 \rightarrow 0$, т.е. в разбавленном растворе компонента 2, в растворителе выполняется закон Генри и величины $f_2^0 = 1$. Тогда из вышеуказанных уравнений следует, что

$$f_2 = f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)}$$

где $f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots f_2^{(i)}$ - коэффициенты активности, определяющие влияние компонентов $3, 4, \dots, i$ на коэффициент активности компонента 2.

В качестве примера применения этих соотношений рассчитаем растворимость азота в легированном железе при 1600°C и $P_{N_2} = 1 \text{ ат}$ ($100 \text{ ат} / \text{см}^2$) по данным о величинах $\varepsilon_N^{(i)}$. В нелегированном железе при этих условиях $[N] = 0,043\%$. Очевидно, при одних и тех же давлении и температуре активность в любом сплаве при равновесии. Однако в сплавах из-за присутствия легирующих элементов изменится коэффициент активности азота f_N и, следовательно, его концентрация. Раствор азота в чистом железе является разбавленным, поэтому $a_N^{Fe} = [N]^{Fe}$. Таким образом, учитывая, что $a_N^{Fe} = a_N^{\text{ннэ}}$, при 1600°C :

$$a_N^{Fe} = [N]^{Fe} = 0,043 = f_N^{\text{ннэ}} [N]^{\text{ннэ}}$$

Допустим, сто сплав содержит $70\% \text{ Fe}$, $20\% \text{ Ni}$ и $10\% \text{ Cr}$. При указанном выборе единиц концентрации и использования десятичных логарифмов параметры взаимодействия имеют значения: $e_N^{(Cr)} = -0,042$, $e_N^{(Ni)} = +0,01$. Отсюда согласно уравнениям:

$$\lg f_N^{\text{ннэ}} = e_N^{(Cr)} [Cr] + e_N^{(Ni)} [Ni] = -0,042 \cdot 10 + 0,01 \cdot 20 = -0,22.$$

Таким образом, $f_N^{\text{ннэ}} = 0,76$ находим, что

$$[N]^{chl} = 0,043 : 0,76 = 0,0565\%.$$

Заметим, что параметр взаимодействия хромоотрицательная величина и присутствие хрома уменьшает коэффициент активности азота, который меньше единицы. Соответственно, увеличивается равновесная концентрация. Для никеля, наоборот, параметр взаимодействия положителен, а коэффициент активности $f_N^{(Ni)} > 1$. Вообще легирующие элементы, уменьшает f_N , а элементы, не образующие прочных подрядов, наоборот, повышают f_N . Такая же закономерность наблюдается и во влиянии легирующих элементов на активность углерода в металле.

Рассмотрим раствор азота в железе, содержащем только один легирующий элемент, например Ni . В этом случае из уравнения получим: $[N]^{Fe} = f_N^{(Ni)} [N]^{\text{ннэ}}$, что после логарифмирования

$$\lg \frac{[N]^{Fe}}{[N]^{\text{ннэ}}} = \lg f_N^{(Ni)} = e_N^{(Ni)} [Ni]$$

Подобное соотношение, определяющее влияние третьего компонента на растворимость второго, было впервые установлено И.М. Сеченовым, изучавшим зависимость растворимости углекислого газа в крови от концентрации в ней солей. Он указал на явление «*высаливания*», т.е. на понижение растворимости газов в воде при увеличении содержания в ней третьего вещества.

Расплавленные металлургические шлаки, подобно расплавленным солям, проводят электрический ток благодаря переносу зарядов ионами, т.е. они являются ионными растворами. Активность компонентов в шлаках, поэтому определяется активностями составляющих его ионов. Для примера рассмотрим простой случай равновесия газообразного HCl с его водным раствором, который описывается уравнением: $HCl_{(a)} = H^+_{(aq)} + \tilde{Cl}^-_{(aq)}$

Применяя (з. д. м. - закон действующих масс), найдём, что $K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{P_{HCl}}$. Таким образом, парциальное давление P_{HCl} и, следовательно, активность $HCl - a_{HCl}$ в водном растворе определяется произведением активностей ионов H^+ и Cl^- .

В разбавленных растворах, в которых $a_{H^+} = a_{Cl^-} = C_{HCl}$ и поэтому $K = \frac{C_{HCl}^2}{P_{HCl}}$, т.е. P_{HCl} пропорционально не концентрации, а её квадрату.

Как определяются активности концентратов в расплавленной стали? Для железа, являющегося растворителем, естественно выбрать за стандартное состояние чистый жидкий металл при той же температуре, что и раствор. Однако для растворённого углерода такой выбор неудобен, поскольку при этом стандартным состоянием при температурах сталеварения должен быть жидкий, переохлаждённый углерод. Поэтому за такое состояние принимаю раствор углерода в железе некоторой определённой концентрации, при котором он является разбавленным и активность равна концентрации, выражаемой в любых единицах, т.е. $a_c = [C]$. Область составов, где выполняются законы разбавленных растворов, можно определить экспериментально, например, изучая

равновесие: $[C] + CO_{2(a)} = 2CO_{(a)}$, для которого $K_a = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a_C}$. Если $a_C = [C]$,

то равновесное отношение $K'_a = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot [C]}$ должно быть постоянным,

не зависящим от $[C]$ и равным K_a . При более высоких концентрациях углерода $K' \neq K_a$. Деля K' на K_a можно найти коэффициент активности углерода $K'/K_a = a_C/[C] = f_C$.

4.4. Равновесие в системе шлак – штейн – газовая фаза

При автогенной плавке сульфидного медного концентрата шихта, состоящая из различных минералов (например, в простейшем случае FeS_2 , $CuFeS_2$, SiO_2 , $CaCO_3$, Al_2O_3 и др.), взаимодействуют с газообразным кислородом дутья при температуре $\sim 1600-1800$ К. В результате взаимодействия образуются штейн, состоящий в основном из сульфидов меди и железа, содержащий оксиды железа; шлак, в котором почти полностью концентрируются оксиды кремния, кальция, алюминия, не изменяющие своего стехиометрического состава, и оксиды двух- и трехвалентного железа, отношение концентраций которых определяется в основном парциальным давлением кислорода в системе. Газовая фаза содержит образующийся SO_2 , серу, кислород и инертные газы.

Из-за отсутствия систематизированных сведений о такой сложной многокомпонентной системе даже для упрощенного состава сырья, позволяющих точно прогнозировать составы всех равновесных фаз, металлурги рассчитывают составы штейна и шлака приближенно, исходя из состава исходных материалов и количества окислителя, поступающих в плавку, и предполагаемых взаимодействий. При этом широко используются термодинамические расчеты химических реакций для более точного установления состава равновесных фаз [7].

Наиболее полные данные о термодинамических характеристиках превращений имеются для основополагающих систем.

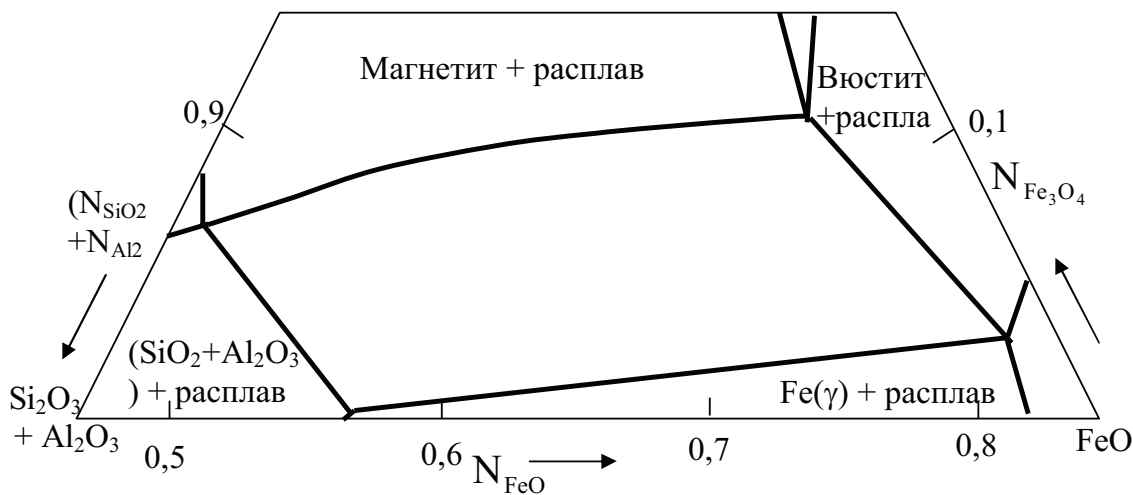


Рис. 4.1. Изотермический разрез системы FeO - Fe₃O₄ - (SiO₂ + Al₂O₃) при 1550 К

Тройная система FeO - Fe₂O₃ - (SiO₂ + Al₂O₃) исследовалась в ряде работ. На рис. 4.1. приведено изотермическое сечение диаграммы при 1550 К. Область гомогенных шлаковых расплавов граничит с четырьмя областями, где выделяются твердые фазы: металлическое железо, вюстит, магнетит и кварц. Равновесное давление кислорода в поле диаграммы изменяется на несколько порядков - от 0,1 - 1,0 мкПа на границе насыщения расплава γ-Fe и до 0,1 - 1,0 дПа на границе насыщения магнетитом. Содержание двух- и трехвалентного железа в шлаке связано с P_{O₂} соответствии с химической реакцией: FeO + 1/2 O₂ = (FeO_{1,5}).

Увеличение величины P_{O₂} приводит к сдвигу равновесия реакции вправо и соответствующему увеличению содержания Fe³⁺ в расплаве. Активности компонентов внутри области гомогенных расплавов не исследовались. Расчет активности компонентов (FeO, Fe₃O₄, SiO₂) вдоль границ насыщения гомогенных шлаковых расплавов твердыми фазами определяется интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема в соответствующей двухфазной области.

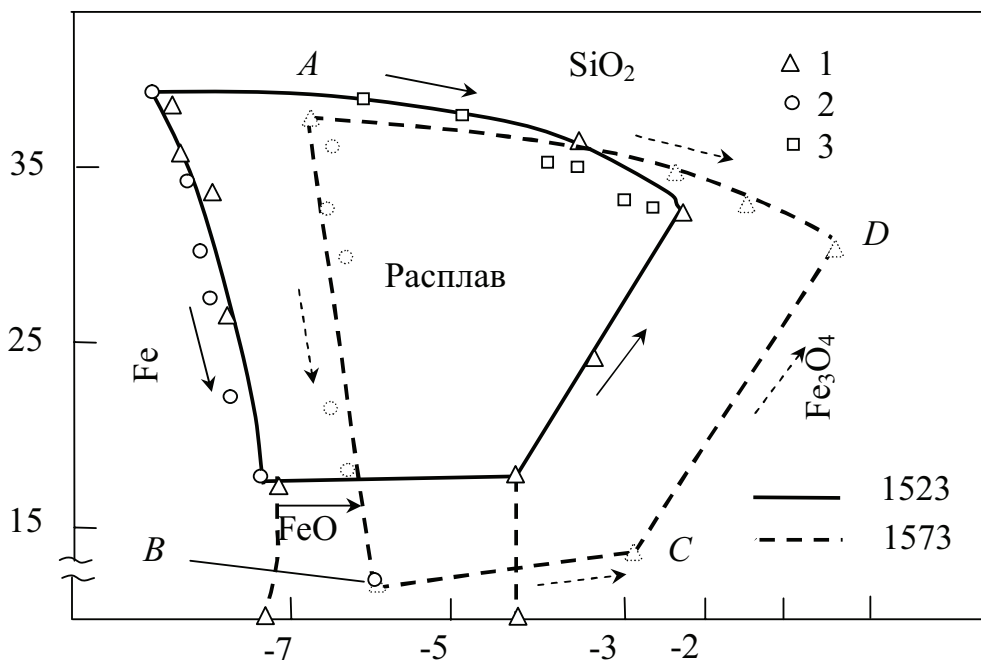


Рис. 4.2. Границы области гомогенности железосиликатных шлаков при температуре 1523 и 1573К: 1, 2, 3 — данные различных авторов

На практике изменение состава шлака при постоянном содержании кремнезема внутри области гомогенности и при гетерогенизации определяется активностью или парциальным давлением кислорода в системе. Поэтому на рис. 4.2 область гомогенности шлаков в рассматриваемой системе показана в координатах $(\text{SiO}_2) - \lg P_{\text{O}_2}$. Линии и экспериментальные точки на них указывают координаты границ области гомогенности. Химическими символами обозначены сосуществующие фазы, появляющиеся при смещении за границы гомогенного шлакового расплава.

Важным результатом исследований Туркдогана Е.Д. является то, что в узком интервале 1473 - 1573 К влияние температуры на активность компонентов несущественно и им можно пренебречь, что упрощает расчеты.

На рис. 4.3 приведены зависимости a_{FeO} , $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, γ_{FeO} от равновесного давления кислорода вдоль границы насыщения SiO_2 . Величина a_{FeO} меняется незначительно, т.е. почти постоянна.

Однако активность магнетита резко растет от нуля в точке двойного насыщения шлака γ -Fe и SiO_2 до единицы в точке равновесия шлак - магнетит - SiO_2 . Отметим, что на практике составы шлака автогенных процессов варьируют в достаточно узких пределах 30 - 35% SiO_2 . При этом величина a_{FeO} изменяется в пределах 0,3 - 0,4.

Наибольший интерес для практики представляет анализ условий насыщения расплава магнетитом и в сложных системах шпинелями на его основе. Образование гетерогенного по магнетиту шлака является значительным нарушением технологического процесса. Следует учитывать величину P_{O_2} , при которой происходит выделение магнетита в виде самостоятельной фазы и содержание трехвалентного железа в расплаве, отвечающее насыщению шлака магнетитом. Магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \pm x$ представляет собой нестехиометрическую фазу с узкой областью гомогенности $x < 0,01$ при 1523 К. Величина P_{O_2} изменяется в зависимости от стехиометрии на 5 порядков. При этом активность Fe_3O_4 , рассчитанная на стехиометрическую формулу, остается постоянной [8]. Система Fe - O - SiO_2 имеет в области фазовых равновесий газ - жидкий шлак - $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{ТВ})}$ две степени свободы. Поэтому при постоянной температуре (один параметр), величина P_{O_2} зависит еще от какого-то одного параметра системы. Рассмотрим зависимость P_{O_2}

от содержания SiO_2 в шлаке. Из-за равновесия $3(\text{FeO}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$,

величина $P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{a_{\text{FeO}}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{a_{\text{FeO}}^3}$ и отсюда следует, что рост

содержания SiO_2 уменьшает содержание FeO и соответственно снижает a_{FeO} увеличивает P_{O_2} при движении вдоль линии гетерогенизации шлака магнетитом. Это подтверждается как прямыми опытами так и производственными данными.

При постоянной температуре ярко выражена зависимость растворимости магнетита от содержания SiO_2 в шлаке (рис. 4.4). Следует учесть, что при построении зависимости (рис. 4.4) содержание Fe^{3+} в шлаке на границе насыщения пересчитано на Fe_3O_4 , хотя из многокомпонентных шлаков происходит выделение шпинелей более сложного состава, например $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$.

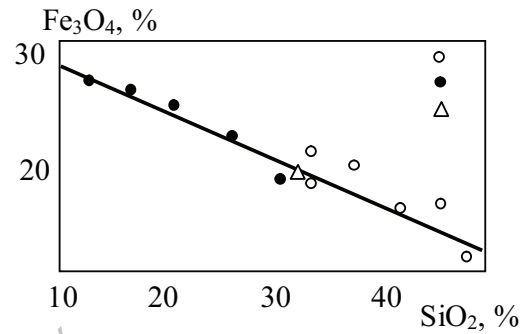
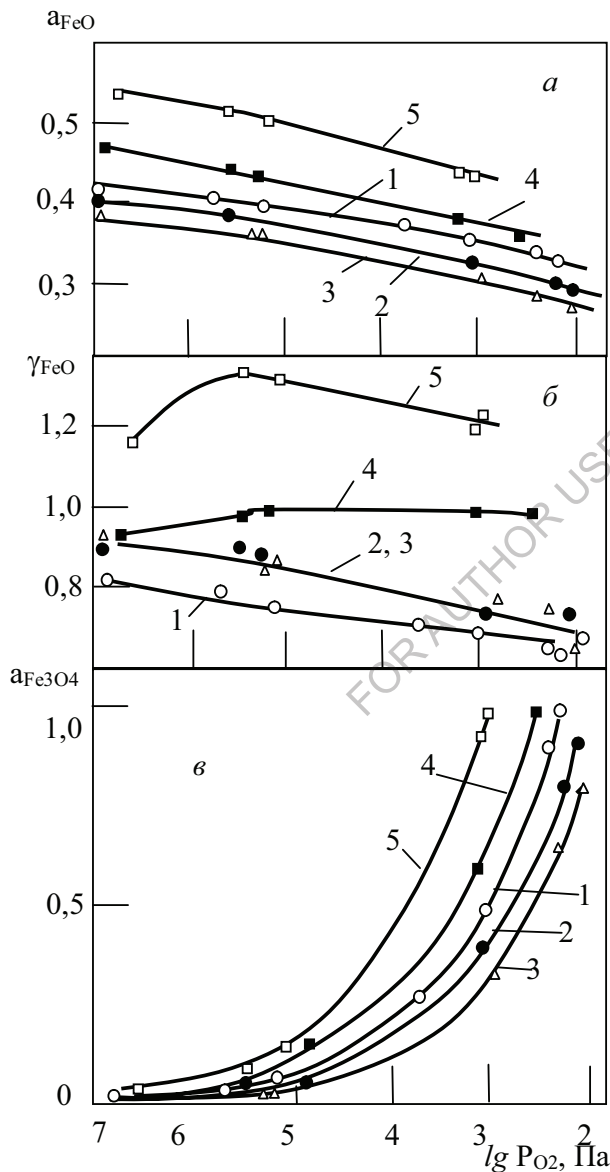


Рис. 4.3. Зависимость a_{FeO} (а), γ_{FeO} (б) и $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (в) от $\lg P_{\text{O}_2}$ для шлаков, насыщенных кремнезёмом (1523 К) при различных содержаниях, %: $\text{AlO}_{1,5}$ (1 – 0; 2 – 4,3; 3 – 8) и CaO (1–0; 4 – 3; 5 – 5,6)

Рис. 4.4. Зависимость растворимости Fe_3O_4 в шлаках различного состава от содержания в них SiO_2 : 1, 2, 3 – данные различных авторов

Введение в расплав Al_2O_3 вызывает некоторое снижение γ_{FeO} . При изменении содержания SiO_2 в расплаве γ_{FeO} изменяется мало. Более сильное влияние на γ_{FeO} оказывает введение CaO в

расплав. При этом также увеличивается и растворимость SiO_2 в шлаках.

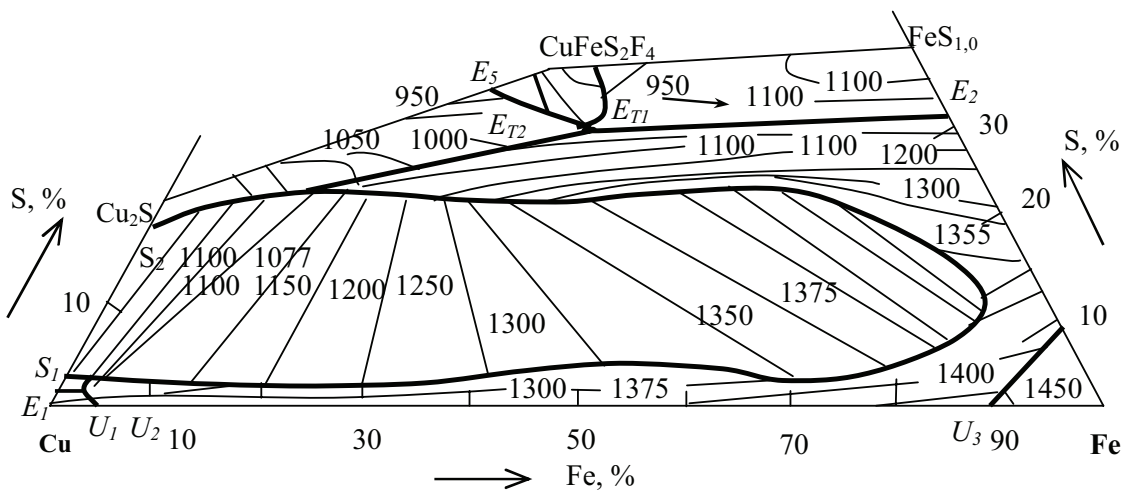


Рис. 4.5. Диаграмма фазовых равновесий в системе медь—железо—сера

Практика термодинамических расчетов показала, что возможны различные подходы к вычислению a_{FeO} в шлаках. Наиболее простой - это использование в расчетах постоянной величины $a_{\text{FeO}} = 0,35 - 0,4$. Такое предположение оправдано в том случае, когда состав шлака варьируют в относительно небольших пределах в области кислых шлаков.

При анализе плавков с высококальциевистыми шлаками расчет величины a_{FeO} возможен по диаграмме псевдотройной системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$, построенной по данным различных авторов для 1973 К. В этом случае приходится пренебречь температурным ходом активности. Анализ данных системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ показывает, что это предположение оправдывается с удовлетворительной точностью. Учитывая, что влияние окислительных условий на величину a_{FeO} невелико (рис. 4.3), можно получить ее оценку.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные определяют величину a_{FeO} в шлаках. Значительно сложнее оценить равновесное содержание магнетита в шлаках. Однако о

гетерогенизации по магнетиту, может быть решен, исходя из равновесия реакции $3(\text{FeO}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, для которой $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = K a_{\text{FeO}}^3 P_{\text{O}_2}^{1/2}$

Определяя $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ и учитывая, что в области гомогенных шлаков $a_{\text{FeO}} < 1$, зная a_{FeO} и P_{O_2} , можно оценить гетерогенность шлака по магнетиту. Величина P_{O_2} при плавке определяется из балансовых расчетов совмещенных реакций. Наряду с данными об активности FeO для расчета обменных взаимодействий между металлом, штейном и шлаком необходимы и значения активности соединений цветных металлов. Они могут быть получены из экспериментов о равновесии в системах шлак - газ, металл - шлак и штейн - шлак. При этом важно получить не только оценочные по порядку величины данные, но и математические уравнения их изменений возможно в более широком диапазоне параметров. Иногда удобно оперировать двумя компонентами MeO_x и MeS_x , определяющими соответственно оксидную и сульфидную растворимость металла в шлаке.

На основе равновесия медь - шлак и штейн - шлак получены уравнения для коэффициентов активности $\gamma_{\text{CuO}_{0,5}}$ и $\gamma_{\text{CuS}_{0,5}}$

$$\gamma_{\text{CuO}_{0,5}} = -2,84 - 2,86N_{\text{FeO}} - 1,52N_{\text{SiO}_2} + 6,54N_{\text{CaO}} + 4,54N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 7 \cdot 10^{-2} \ln P_{\text{O}_2} + 3,95 \cdot 10^{-3} T;$$

$$\gamma_{\text{CuO}_{0,5}} = \exp(-5,139 - 0,413 \ln P_{\text{O}_2} - 0,383 \ln P_{\text{S}_2})$$

которые использовались при анализе зависимости содержания растворенной в шлаке меди от различных технологических факторов.

Медные штейны при окислительных плавках необходимо рассматривать в системе Cu - Fe - S - O, изучение которой в настоящее время не закончено. Однако, количество данных достаточно для построения диаграммы состояния фазовых равновесий и системы активностей компонентов. Область бескислородных штейнов представляет собой довольно узкую полосу гомогенных расплавов вдоль псевдобинарного разреза $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ (рис. 4.5). Металлизация богатых по меди штейнов вызывает

расслаивание на две жидкости - обогащенный медью металлический расплав и сульфидную фазу. Из бедных по содержанию меди штейнов при их металлизации кристаллизуется твердый раствор Cu в γ -Fe.

В качестве компонентов бескислородных штейнов при термодинамическом анализе выбирают Cu_2S и FeS . Расчет $a_{[\text{FeS}]}$ и $a_{[\text{Cu}_2\text{S}]}$ проводится интегрированием уравнения Гиббса - Дюгема по экспериментальным данным о давлении паров серы над штейнами. Использование активности Cu_2S и FeS в расчетах имеет преимущества в том, что они зависят от содержания в штейне меди.

В работе [13] приведены результаты расчета активностей меди и железа в системе медь - железо - сера при 1473 К интегрированием уравнения Гиббса - Дюгема, исходя из аппроксимации экспериментальных данных о равновесном

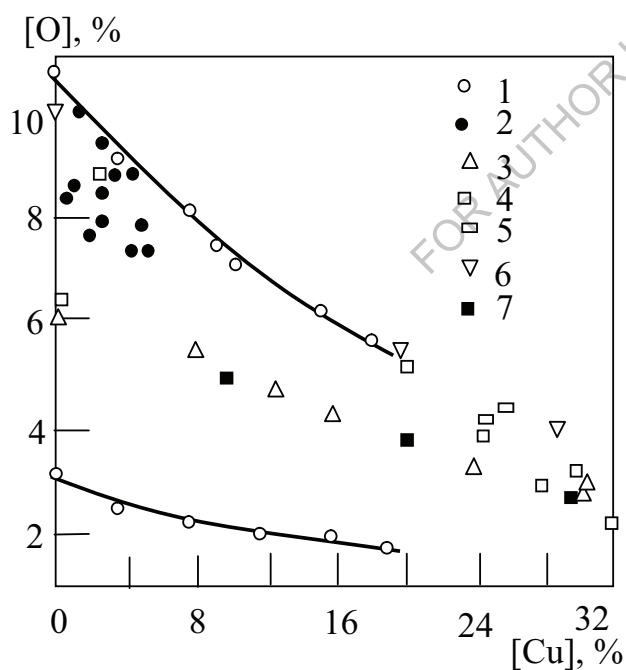


Рис. 4.6. Зависимость содержания кислорода в штейнах от содержания меди (1 — 7 — результаты исследований различных авторов)

давлением серы в виде функции от состава. В области штейна (рис. 4.6) с содержанием меди $> 30\%$, активности меди и железа мало меняются вдоль линии $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$ при изменении соотношения железа и меди и очень сильно зависят от отклонения содержания серы в штейне от линии $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$.

В ряде работ при расчете равновесий штейн - шлак авторы непосредственно используют активности компонентов в бескислородном штейне. Этот подход является чрезмерно упрощенным особенно для плавки на бедные

штейны. Содержание кислорода и кремнезема в бедных штейнах достаточно велико, и не следует пренебрегать их влиянием на активности сульфидных компонентов.

Максимальное содержание кислорода (рис. 4.7) в системе Fe - Cu - S - O обнаруживается при минимуме меди. В пограничной области Fe - S - SiO₂ в зависимости от величины P_{O₂} достигнуты значения 3,1 - 10,7 %, но без учета кислорода, связанного в кремнезем, количество которого также возрастает почти до 5 % .

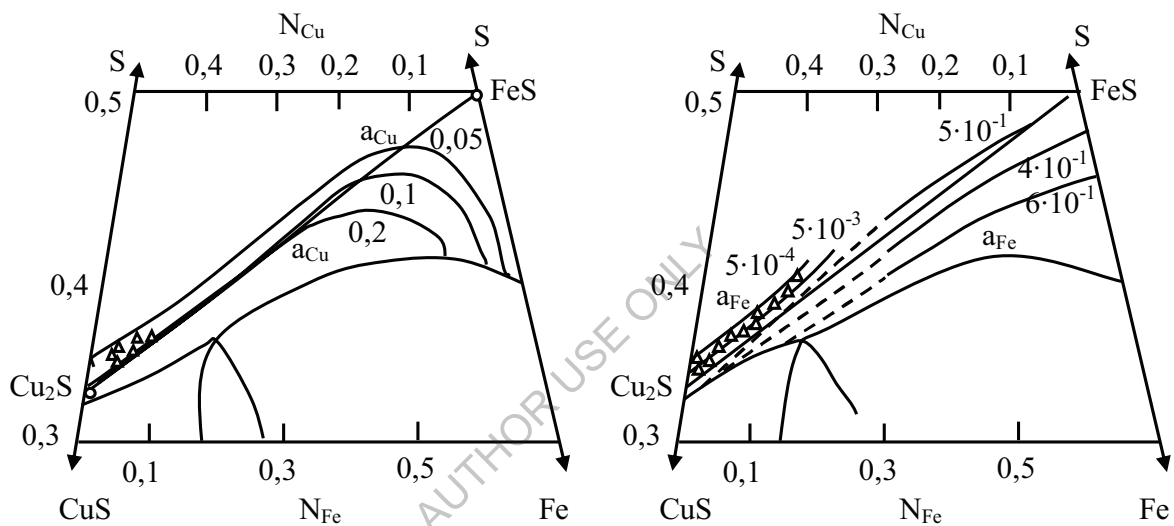


Рис. 4.7. Диаграммы изоактивности меди (а) и железа (б) при 1473 К

По результатам определения количества кислорода в кислород содержащих фазах твёрдого бедного штейна построено регрессионное уравнение содержания кислорода в штейне:

$$[O] = 79,38 - 0,24(Cu)/\lg P_{S_2} + 0,43(\lg P_{O_2})^2 - 202,76/(\lg P_{O_2})^2 + 8,1/\lg P_{S_2} - 9,07[Cu]/(\lg P_{O_2})^2 + 11,2 \cdot \lg P_{O_2} + 3,84 \cdot 10^{-3}[Cu]^2 + 2,43[Cu]/\lg P_{O_2} + 0,57/(\lg P_{S_2})^2$$

где P_{O₂}, P_{S₂} - равновесные парциальные давления кислорода и серы, 10⁻⁵ Па, соответственно; [Cu] - содержание меди в штейне, %.

Количественные зависимости содержания серы и кремнезема в штейнах также представлены в виде регрессионных уравнений:

$$[S] = 11,34 - 0,357(\lg P_{S_2})^2 - 1,37 \lg P_{O_2} \cdot \lg P_{S_2} + 2,17 (\lg P_{O_2})^2 - 0,128 [Cu] \cdot \lg P_{S_2} + 0,084 [Cu] \cdot \lg P_{O_2} + 0,561 [Cu] ;$$

$$[SiO_2] = 8,42 - 6,15 \cdot 10^2 (\lg P_{O_2})^2 - 18,73/(\lg P_{O_2} \cdot \lg P_{S_2}) - 4,1[Cu]/(\lg P_{O_2})^2$$

Состав железистых штейнов, вследствие значительной (до 4,5 %) растворимости кремнезема, соответствует пятикомпонентной системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O} - \text{SiO}_2$.

Содержание кислорода в штейнах определялось в зависимости от состава (Fe-SiO_2) шлака, с которым он находился в равновесии в восстановительных условиях. Величину a_{FeO} определяется по составу шлака, пренебрегая влиянием растворенной в шлаке серы. Затем состав штейна аппроксимируется псевдотройной системой $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS} - \text{FeO}$. Затем, используя в качестве граничных условий данные для системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$, проинтегрировав уравнение Гиббса - Дюгема, строится фундаментальная диаграмма изоактивностей компонентов в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS} - \text{FeO}$, приведенную на рис. 4.8.

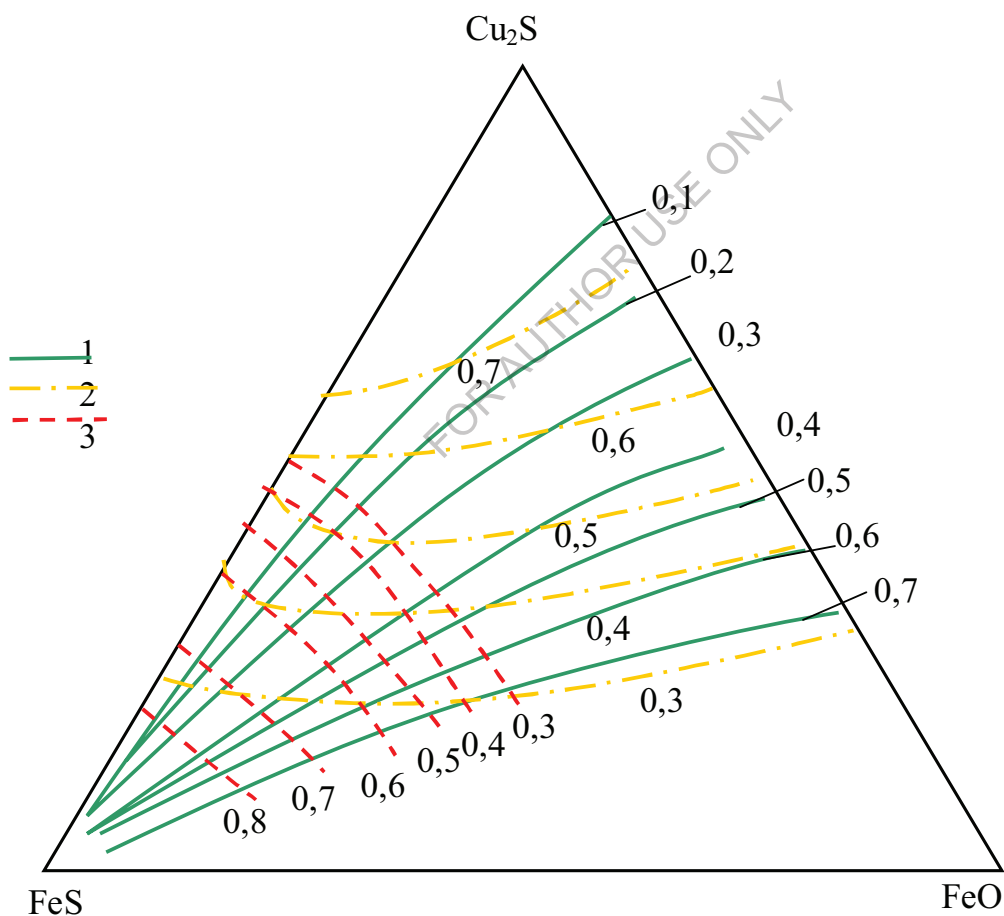


Рис. 4.8. Диаграмма изоактивностей:

a_{FeO} (1), a_{FeS} (2), $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ (3)

При расчете, содержание кислорода в штейне не учитывалось; состав штейна пересчитывали на систему $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS} - \text{FeO}$. При определении величины a_{FeS} и $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ использовали диаграмму рис. 4.8. Приближенность подобных расчетов очевидна. Тем не менее, результаты расчетов показали хорошее совпадение с промышленными данными.

Рассмотренные выше термодинамические данные являются основой для анализа медной плавки методом диаграмм химических потенциалов. Такая работа, предпринимавшаяся рядом исследователей [16], позволила детализировать условия стабильности различных фазовых ассоциаций, существование которых возможно при плавке на штейн и черновую медь (рис. 4.9).

При постоянной температуре число степеней свободы системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S} - \text{O} - \text{SiO}_2$ в соответствии с правилом Гиббса зависит от количества сосуществующих фаз:

1. $c = 3$ для равновесий штейн - шлак - газ (область *pqrstp*, рис. 3.9) и металл - шлак - газ (левая часть рис. 4.9);

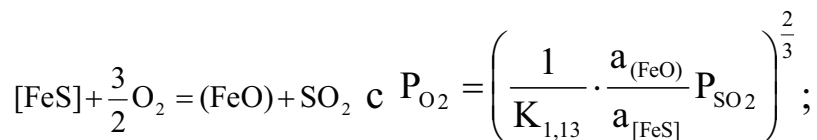
2. $c = 2$ для равновесий Fe_3O_4 - штейн - шлак - газ (выше линии *st*), система Fe - штейн - шлак - газ (ниже линии *qr*), Cu - штейн - шлак - газ (линия *rs*), SiO_2 - штейн - шлак - газ (область *pqrstp*);

3. $c = 1$ для равновесий системы $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ - штейн - шлак - газ (линия *st*), $\text{SiO}_2 - \text{Fe}$ - штейн - шлак - газ (линия *qr*), CuFe_3O_4 - штейн - шлак - газ (ниже точки *s* линии *rs*);

4. $c = 0$ для равновесия систем $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{SiO}_2$ - штейн - шлак - газ (точка *r*), $\text{Cu} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ - штейн - шлак - газ (точка *s*).

Все процессы, протекающие при медной плавке, могут быть рассмотрены в рамках фазовых ассоциаций, перечисленных выше.

Рассмотрим более подробно область плавки на штейн (п. 1). Зададим величину a_{FeO} постоянной. Тогда область равновесия штейн - шлак - газ будет определяться двумя независимыми переменными, т.е. представлять участок плоскости. В качестве таких независимых переменных удобно выбрать величину P_{SO_2} и содержание меди в штейне. Равновесие реакций:



определяет величину окислительного и сульфидирующего потенциалов.

Отметим, что при сделанных предположениях линия, отвечающая постоянному составу штейна, в координатах $\lg P_{\text{S}_2}$ - $\lg P_{\text{O}_2}$ - прямая. Это следует из равновесия $[\text{FeS}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 = (\text{FeO}) + \frac{1}{2} \text{S}_2$, при

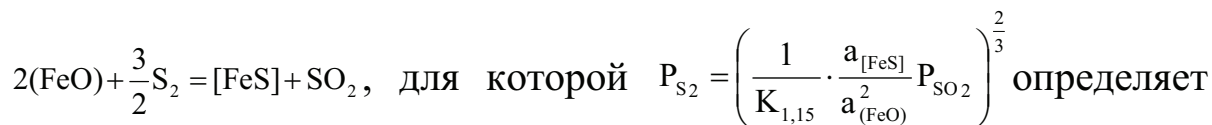
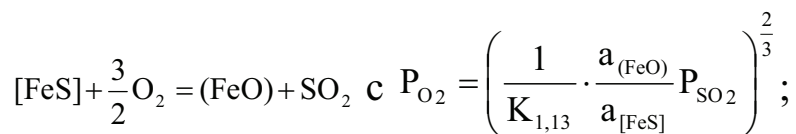
котором
$$\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{S}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_{1,17}} \cdot \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{FeS}]}}.$$

Все процессы, протекающие при медной плавке, могут быть рассмотрены в рамках фазовых ассоциаций, перечисленных выше.

Рассмотрим более подробно область плавки на штейн (п. 1). Зададим величину a_{FeO} постоянной.

Тогда область равновесия штейн - шлак - газ будет определяться двумя независимыми переменными, т.е. представлять участок плоскости. В качестве таких независимых переменных удобно выбрать величину P_{SO_2} и содержание меди в штейне.

Равновесие реакций:



определяет величину окислительного и сульфидирующего потенциалов. Отметим, что при сделанных предположениях линия, отвечающая постоянному составу штейна, в координатах $\lg P_{\text{S}_2}$ - $\lg P_{\text{O}_2}$ - прямая.

Это следует из равновесия $[\text{FeS}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 = (\text{FeO}) + \frac{1}{2} \text{S}_2$, при котором

$$\left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_{1,17}} \cdot \frac{a_{(FeO)}}{a_{[FeS]}}.$$

Таким образом, задав величину P_{S_2} и $[Cu]$, можно определить окислительный и сульфидирующий потенциалы системы, используя диаграмму изоактивностей компонентов (рис. 4.8). На рис. 4.9 приведены получаемые в результате расчёта активности компонентов. Определив величину P_{O_2} , можно затем рассчитывать активность магнетита.

На достаточно кислых шлаках (рис. 4.9) гетерогенизации шлака по магнетиту не происходит вплоть до получения черновой меди. Это соответствует тому, что прямая **ABC** (рис. 4.9), соответствующая $P_{SO_2} = 0,01$ МПа, пересекает линию равновесия $Cu - Cu_2S$ (*rs*) ниже точки **S**, выше которой происходит выделение магнетита.

Определив величину a_{Cu_2S} , P_{SO_2} и P_{O_2} , легко рассчитать и активность меди, необходимую для дальнейших вычислений равновесных потерь металлов со шлаками по реакции

$$Cu_2S + O_2 = Cu + SO_2, \text{ для которой } a_{Cu} = \left(K_{1,17} \cdot a_{Cu_2S} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{SO_2}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$\lg P_{S_2}, \text{МПа}$

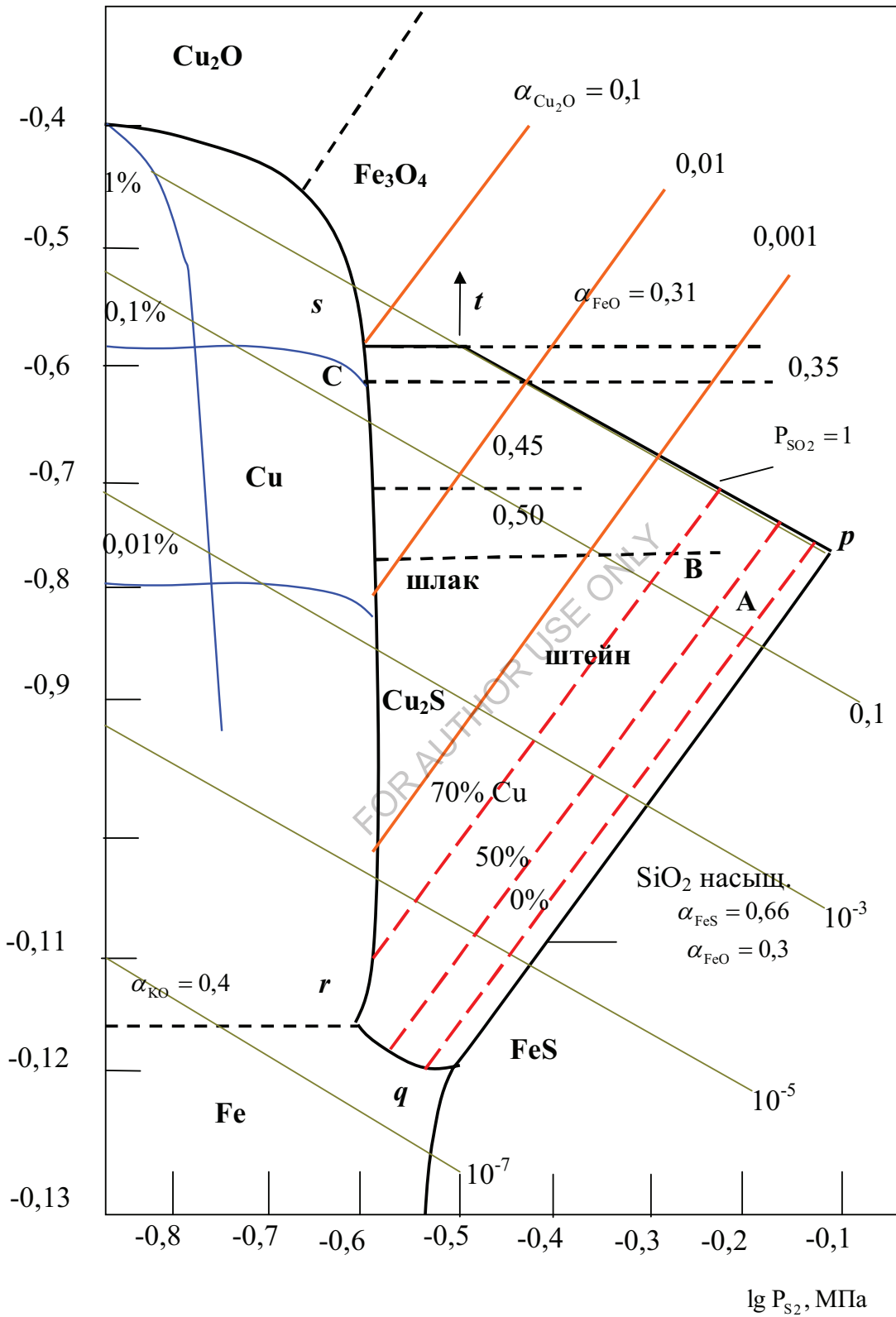


Рис 4.9. Диаграмма фазовых равновесий шлак - штейн - металл - газовая плавки