

А. А. Надточій, к.т.н., с.н.с. ORCID 0000-0001-5077-0562

Д. О. Степаненко, к.т.н., с.н.с. ORCID 0000-0002-0184-8295

Н. Є. Ходотова, мол.н.с. ORCID 0000-0002-6958-4636

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України

В. С. Киричок, аспірант, ORCID 0000-0001-6366-2448

Національна металургійна академія України

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ СКЛАДОВИХ У ШЛАКОВИХ СИСТЕМАХ, ЩО ХАРАКТЕРНІ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ МАРГАНЦЕВИХ ФЕРОСПЛАВІВ

Анотація. Метою дослідження є пошук високоєфективних схем використання вторинних сировинних матеріалів та безвідходних технологій, що дозволять повернути цінні хімічні елементи у металургійний переділ, насамперед марганцю. Ця проблема не може бути вирішена без теоретичного обґрунтування фізико-хімічних умов, створення яких дозволить досягнути більш повного використання потенціалу корисних властивостей матеріалів, що досліджуються. Аналіз основних фізико-хімічних властивостей марганцевмісних матеріалів, зокрема феросплавних шлаків, дозволить отримати вихідні дані та інтервали значень параметрів, необхідних для подальших досліджень з розробки ефективної технології переробки шлаків марганцевого виробництва. Термодинамічними розрахунками рівноваги у системі Mn-Si-Ca-Al-Mg-O показано, що підвищення кількості вільного оксиду марганцю пов'язано з визначенням значенням основності, досягнення якого забезпечує переважне зв'язування кремнезему у силікати кальцію. Підвищений вміст оксиду магнію підвищує кількість вільних оксидів кремнію та марганцю. Показано, що співвідношення оксидів в системі впливає на в'язкість та кристалізаційні характеристики цієї системи. Ступінь відновлення оксидів визначається активністю компонентів шлакової фази, що залежить від його хімічного складу і температури. Розрахунок активностей у системі на основі оксиду марганцю показав, що зростання основності та вмісту оксиду магнію у системі підвищує активність оксиду марганцю, а добавка оксиду алюмінію – знижують. Це співпадає з отриманими даними по розрахунку рівноважного розподілу фаз. Аналіз отриманих в роботі даних розрахунку активностей складових у складній шлаковій системі на основі оксиду марганцю обґрунтовує доцільність повторної переробки металургійних марганцевих шлаків, що дозволить повернути марганець у металургійний переділ.

Ключові слова: марганцевмісні шлаки, термодинаміка, розподіл фаз, основність, в'язкість, активність.

Посилання для цитування: *Надточій А. А., Степаненко Д. О., Ходотова Н. Є., Киричок В. С. Термодинамічне моделювання поведінки складових*

у шлакових системах, що характерні при виробництві марганцевих феросплавів. *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2021. Вип. 35. С. 263-274. (In Ukrainian). DOI 10.52150/2522-9117-2021-35-263-274

Стан проблеми. Марганець входить до складу практично всіх марок сталі у кількості від 0,05 до 15% [1], у чавунах – 0,2-12,5% [2]. При цьому середня витрата марганцю становить 7-9 кг/т сталі [3], а високолегованих може досягати 150 кг/т [4]. У чорній металургії марганець використовується у вигляді феромарганцю (ФМн), феросилікомарганцю (МнС) та марганцю металевого (Мн). Вилучення марганцю з руди досягає 80% [5], при чому його чад при розкисленні-легуванні може сягати 31% [3]. Тому наскрізне вилучення марганцю в залізовуглецеві розплави не вище 50% [6]. Розкислення залізовуглецевих сплавів та його легування корисними добавками зазвичай проводиться за допомогою феросплавів, отримання яких пов'язані з досить великими витратами енергії та матеріальних ресурсів. Останнім часом з'являються технології, що передбачають використання вторинних сировинних матеріалів, насамперед металургійних шлаків, які містять у своєму складі цінні для виробництва залізовуглецевих сплавів елементи у вигляді оксидів, тому пошук ефективних технічних рішень, пов'язаних із переробкою та утилізацією шлакових відвалів різних виробництв є досить актуальною проблемою.

В даний час проведено досить велику кількість досліджень [7-9] з вивчення доцільності повторної переробки металургійних шлаків в агломераційному, доменному, сталеплавильному та феросплавному виробництвах, що є великим резервом підвищення наскрізного вилучення цінних хімічних елементів та зниження їх втрат зі шлаками. Частина шлаків від виробництва марганцевих, титанових, хромових, вольфрамових та інших феросплавів довідновлюється [10-12], використовується для забезпечення необхідних властивостей покривного шлаку при виробництві сталі та її дифузійного розкислення, а деякі шлакові відходи застосовуються в агломерації та доменному процесі [13-14].

Серед металургійних відходів певний інтерес представляють марганцевмісні матеріали (табл. 1), кількість яких є найбільшою в порівнянні з кількістю відходів, що утворюються при виробництві інших видів феросплавів, а вміст марганцю в деяких з них перевищує вміст в марганцевмісній руді. Одним з найбільш складних матеріалів, що містять марганець, з точки зору його подальшого використання в металургійному переділі є силікомарганцевий шлак. З одного боку, він містить відразу декілька оксидів, відновлення яких може бути дуже привабливою та ефективною операцією. З іншого боку, цей шлак лише частково

використовується у шихті феросплавного виробництва, а основна кількість його спрямовується у відвали.

Таблиця 1 – Вміст основних компонентів у різних марганцевмісних шлаках [5].

Матеріал шлаків	Вміст основних компонентів шлаків, %					
	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃
електротермічного виробництва металевого марганцю	18-21	43-44	28-30	~ 4	0,2	
виробництва металевого марганцю	19,5	46,5	28,8	3	0,2	2
плавки середньовуглецевого феромарганцю флюсовим методом	27-29	28-30	33-36	1-1,5	до 1	1-1,5
виплавки силікомарганцю марок MnC 14-20	20-25	12-19	45-50	2-5	0,4-0,7	6-9
низькофосфористий високомарганцевий	62-66	3,5-5	25-27	1-2	0,2-0,6	2-4
виробництва високовуглецевого феромарганцю	40	6	29	1,5	0,8	8
високовуглецевого феромарганцю, що отримуються флюсовим способом	15-22	36-41	33-34	3-4		

Мета роботи. Пошук високоефективних схем рециклінгу відходів та безвідходних технологій, що дозволяють повернути цінний хімічний елемент у металургійний переділ з урахуванням агрегатного стану, фази, мінералу, в яких може знаходитися марганець. Аналіз основних фізико-хімічних властивостей марганецьмісних матеріалів дозволить отримати вихідні дані та інтервали значень параметрів, необхідних для подальших досліджень з розробки ефективної технології переробки шлаків марганцевого виробництва.

Основний матеріал досліджень. Шлаки виробництва марганцевих феросплавів у першому наближенні можна віднести до системи MnO-CaO-SiO₂, так як сума цих оксидів складає 95%. Розрахунок рівноваги у гетерогенній системі MnO-CaO-SiO₂ показав утворення з'єднань стабільних при високих температурах: MnO, SiO₂, CaO, силікати марганцю - MnO·SiO₂, 2MnO·SiO₂ та силікати кальцію - CaO·SiO₂, 3CaO·2SiO₂, 3CaO·SiO₂. Розрахунок провели з використанням

термодинамічних баз даних “HSC Chemistry 6.0”.

Вплив температури на рівноважний розподіл фаз у системі, що досліджується, показав, що з підвищенням температури до 1350 °С збільшується вміст вільного оксиду марганцю за рахунок розпаду ортосилікату марганцю, подальше зростання температури змінює напрямком кривих, що відповідають за ці сполуки. Вплив основності CaO/SiO₂ при постійній температурі на зміну рівноважного розподілу цих фаз показав, що збільшення основності при постійній кількості оксиду марганцю (40% MnO) у системі приводить до збільшення вільного оксиду MnO (рис. 1, а) за рахунок зв'язування SiO₂ у більш термодинамічно міцні силікати кальцію, що підтверджується даними для ΔG^0 реакцій утворення складних з'єднань (табл. 2), однак збільшення оксиду марганцю при постійній основності проводить до збільшення ортосилікату марганцю та зниженню силікатів кальцію. Для даної системи при температурі 1350⁰С мінімальну в'язкість мають шлаки з основністю 0,6-0,7 (рис. 1, в) [15], що пов'язано, швидше всього, з появою значних кількостей метасилікату кальцію (рис. 1, б). Розрахунок кристалізаційних характеристик цих шлаків показав, що найменшу енергію активації в'язкої течії E_η та температуру ліквідусу (T_η) має шлак з основністю 0,7.

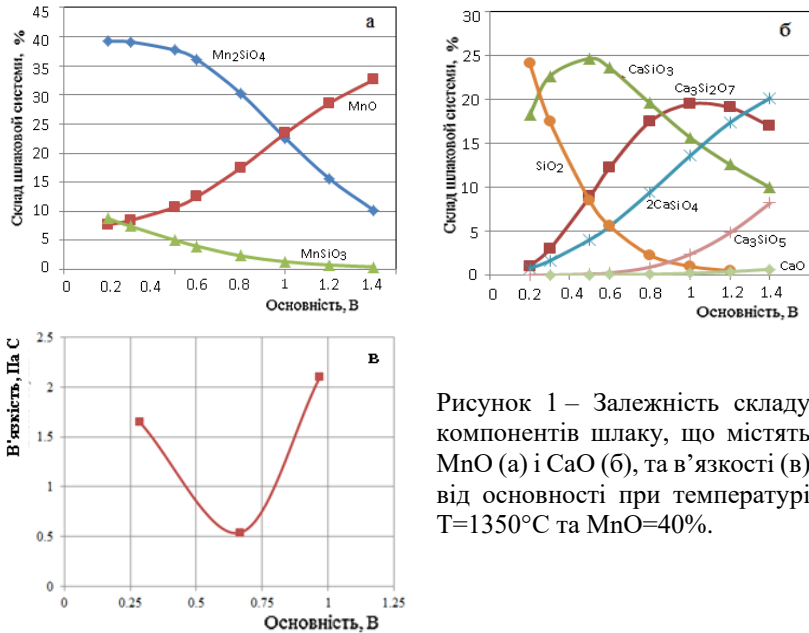


Рисунок 1 – Залежність складу компонентів шлаку, що містять MnO (а) і CaO (б), та в'язкості (в) від основності при температурі T=1350°C та MnO=40%.

Таблиця 2 - Термодинамічні характеристики реакцій утворення складних сполук, що утворюються в системі MnO-SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO.

№ п/п	Реакції	ΔH_{1350}° , Дж/моль	ΔS_{1350}° , ΔS_{1350}° , Дж/моль·°С	ΔG_{1350}° , ΔG_{1350}° Дж
1	CaO + SiO ₂ =CaSiO ₃	-89072	1,078	-90822
2	2CaO +SiO ₂ =Ca ₂ SiO ₄	-110267	22,258	-146396
3	CaO+SiO ₂ = Ca ₃ Si ₂ O ₇	-257316	0,794	-258605
4	3CaO+SiO ₂ =Ca ₃ SiO ₅	-96580	27,516	-141243
5	MnO+ SiO ₂ =MnSiO ₃	40302	27,842	-4890
6	2MnO+SiO ₂ =Mn ₂ SiO ₄	34053	50,759	-48336
7	MgO+SiO ₂ = MgSiO ₃	-36434	2,630	-40703
8	2MgO+SiO ₂ =Mg ₂ SiO ₄	-62715	-1,470	-60330
9	MnO+Al ₂ O ₃ = MnAl ₂ O ₄	-41981	-9,458	-26630
10	MgO+Al ₂ O ₃ = MgAl ₂ O ₄	-16419	14,541	-40022
11	3CaO+Al ₂ O ₃ = Ca ₃ Al ₂ O ₆	-2257	44,981	-75268
12	CaO+Al ₂ O ₃ = CaAl ₂ O ₄	-20177	19,056	-51108
13	CaO+2Al ₂ O ₃ = CaAl ₄ O ₇	-22421	28,779	-69133
14	CaO+6Al ₂ O ₃ = CaAl ₁₂ O ₁₉	-8805	56,520	-100547
15	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ = Al ₂ SiO ₅	-103047	8,875	-117452
16	3Al ₂ O ₃ + 2SiO ₂ = Al ₆ Si ₂ O ₁₃	19026	27,065	-24904
17	CaO+MgO+SiO ₂ =CaMgSi ₂ O ₆	-138550	0,713	-139708
18	CaO+MgO+SiO ₂ =CaMgSiO ₄	-109300	6,957	-120593
19	2CaO+MgO+2SiO ₂ =Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-187437	15,332	-212323
20	3CaO+MgO+2SiO ₂ =Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	-235874	24,494	-275631
21	2MgO+2Al ₂ O ₃ +5SiO ₂ =Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	-69946	18,344	-99721
22	3MgO+2Al ₂ O ₃ +5SiO ₂ =Mg ₃ Al ₂ Si ₅ O ₁₂	189719	158,509	-67564
23	CaO+ Al ₂ O ₃ +2SiO ₂ =CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-108858	18,903	-139541
24	2CaO + Al ₂ O ₃ + SiO ₂ = Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	-136934	39,552	-201134

Однак інтервал кристалізації цього шлаку $\Delta T = T_n - T_c = 58$ К найменший, що характеризує його як нестабільний у процесі плавки. У шлаку з основністю 0,3 в порівнянні зі шлаком з основністю 0,7 енергія активації в'язкої течії збільшилася в 1,8 рази, а інтервал кристалізації цього шлаку збільшився до 106 К, що свідчить про підвищену схильність низькоосновного шлаку до кристалізації. Шлак з основністю 1 за кристалізаційними характеристиками та інтервалу кристалізації займає проміжне положення між двома попередніми шлаками.

Додавка до системи Al₂O₃ призводить до появи складних сполук, що

містять Al_2O_3 . Підвищення Al_2O_3 у системі призводить до збільшення алюмініатів кальцію зі зниженням силікатів кальцію, це призводить до досить різкого збільшення в'язкості цього шлаку, причому збільшення вмісту Al_2O_3 від 2% до 8% призводить до збільшення в'язкості в 1,6 разів і як наслідок підвищує величину енергії активації в'язкої течії та інтервалу кристалізації цих шлаків.

Добавка в систему $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ MgO призводить до того, що MgO у силікатах кальцію заміщує CaO і утворюються силікати магнію $MgO \cdot SiO_2$ і $2MgO \cdot SiO_2$. У системі виникають помітні кількості вільного оксиду кальцію. Підвищення вмісту MgO вище 7% призводить до зниження силікатів магнію, що, у свою чергу, призводить до підвищення вільного кремнезему. Зростання MgO з 2 до 9% призводить до суттєвого підвищення в'язкості шлаку у 3,5 разів.

Для розрахунку активностей компонентів шлаку цієї системи використали рівняння моделі регулярного іонного розчину для основних шлаків В.О. Кожеурова [16]:

$$RT \ln y_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}$$

$$RT \ln y_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij},$$

$$a_i = y_i \cdot x_i,$$

де l – порядковий номер компонента, k – кількість компонентів у системі, x – мольна частка оксиду, Q_{ij} Q_{ij} – енергія зміщення компонентів, Дж/моль.

Активність компонента шлаку виражена рівнянням $a_i = y_i \cdot x_i$.

У системах з великим вмістом SiO_2 спостерігається явище полімеризації, тому в вирази для визначення коефіцієнта активності компонентів кислого шлаку В.О. Кожеуров ввів поправку, що обумовлена полімеризацією (формула 1.2 та 1.3) (SiO_2 має порядковий номер 5).

Для визначення коефіцієнта активності SiO_2 рівняння має вид:

$$RT \ln y_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{il} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij} +$$

$$6(1-x_5) \cdot (3x_5-1) \sum_{i=1}^{l-1} x_i q_i$$

$$RT \ln y_l = \sum_{i=1}^{l-1} x_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{il} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i \cdot x_j \cdot Q_{ij} + 6(1-x_5) \cdot (3x_5-1) \sum_{i=1}^{l-1} x_i q_i$$

де q_i - полімеризація енергетичних параметрів.

Для інших компонентів шлаку:

$$RT \ln y_i = \sum_{i=1}^{l-1} x_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=1}^k x_i Q_{il} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i \cdot x_j \cdot Q_{il} + (2x_5 - 1)^2 q_l - 6x_5(3x_5 - 1) \sum_{i=1}^{l-1} x_i q_i$$

У результаті розрахунку отримані значення активностей компонентів шлакових розплавів при різних значеннях основностей (рис. 2, а) та вмісту MnO (див. рис. 2, б).

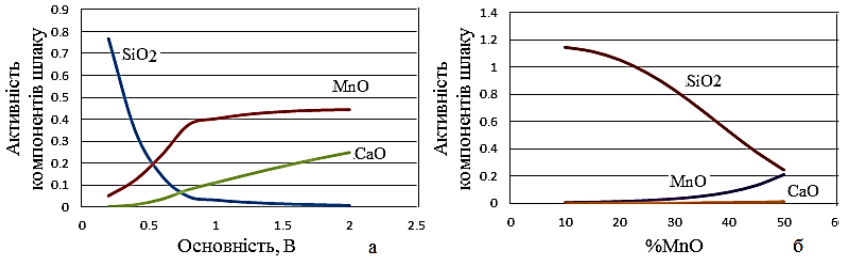


Рисунок 2 – Зіставлення активностей CaO, SiO₂ та MnO при різних значеннях основності (а) і вмісту MnO (б) при температурі 1350°C.

На відміну від добавки до системи Al₂O₃, який знижує активність оксиду марганцю, (рис. 3, б), добавка MgO призводить до підвищення активності MnO (рис. 3, в). Зіставлення отриманих даних показало, що добавка MgO у кількості 2-3% до складної системи MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ з основністю 0,7 призводить до підвищення активності MnO так само як підвищення основності до одиниці.

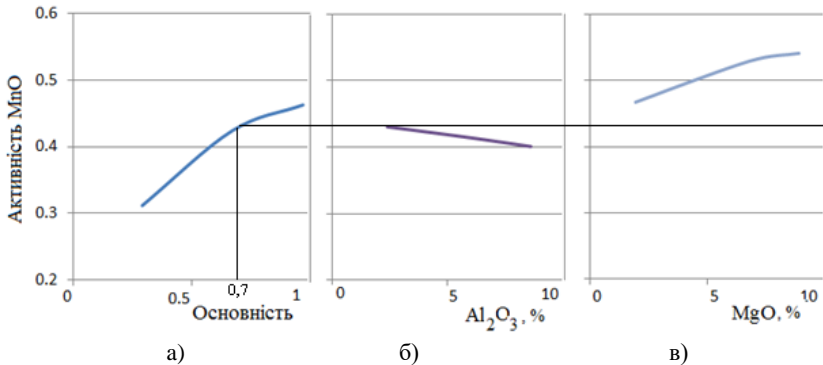


Рисунок 3 – Зміна активності оксиду марганцю в залежності від основності (а), вмісту Al₂O₃ (б) та MgO (в) при температурі 1350 °C.

Отримані дані можна вже розглядати в якості вихідних даних, необхідних для подальших досліджень. Наприклад, теоретична температура плавлення шлаку виробництва силікомарганцю, згідно квазітрійної системи $(\text{CaO})+(\text{MgO}) - (\text{FeO})+(\text{MnO}) - (\text{SiO}_2)+(\text{Al}_2\text{O}_3)$ становить 1240°C [17]. Для процесу відновлення низька температура плавлення рудної суміші не є позитивним фактором. Розплавлена при температурах нижче температур відновлення рудна частина буде віддалятися з високотемпературної реакційної зони не встигнувши прореагувати з відновником, що значно знизить ефективність процесу, тому добавки до складу шихти компонентів повинні сприяти збільшенню температури її плавлення, а значить і поліпшення умов відновлення марганцю. Для довідновлення марганцю зі шлаків виробництва силікомарганцю необхідно у шихтових матеріалах основність не нижче 1,2-1,4, вміст Al_2O_3 не вище 3-5 %, а вміст MgO треба піднімати до 6-8%. Ці показники не тільки підвищують активність оксиду марганцю, але і підвищують температуру плавлення та кристалізаційні характеристики цих шлаків.

Висновки

1. На основі аналізу літературних та розрахункових даних обґрунтовано доцільність вилучення складових марганцю зі шлаків виробництва марганцевих феросплавів.

2. Проведено розрахунок рівноважного розподілу фаз у складній системі на основі оксиду марганцю. Збільшення основності при постійній кількості оксиду марганцю призводить до зниження сполук силікатів марганцю та збільшення вільного оксиду MnO . Мінімальну в'язкість мають шлаки, основність яких становить 0,6-0,7. Добавка Al_2O_3 призводить до появи алюмінатів кальцію, причому вище 6% Al_2O_3 спостерігається збільшення сполуки $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ з одночасним зниженням подвійної сполуки $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, що веде до збільшення в'язкості цих шлаків. Зростання MgO з 2 до 9% призводить до суттєвого підвищення в'язкості шлаку. Підвищення вмісту MgO у шлаку вище 7 % призводить до розкладання сполук MgO із SiO_2 , що у свою чергу призводить до підвищення вільного оксиду SiO_2 та MnO .

3. Розрахунок активностей у системі на основі оксиду марганцю показав, що зростання основності та вмісту MgO у системі підвищує активність оксиду марганцю, а добавка Al_2O_3 – знижую, що співпадає з отриманими даними по розрахунку рівноважного розподілу фаз. Отримані в роботі дані можна розглядати в якості вихідних даних, необхідних для подальших досліджень пошуку схем рециклінгу відходів та безвідходних технологій, що дозволяють повернути цінний хімічний елемент – марганець – у металургійний переділ.

Перелік посилань

1. Колосков М. М., Каширский Ю. В. и др. Марочник сталей и сплавов. /под ред. А. С. Зубченко: 2-е изд. Москва : Машиностроение, 2007. 784 с.
2. Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н. и др. Металлургия чугуна / Под ред. Ю.С. Юсфина: 3-е изд. Москва : ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 с.
3. Айзатулов Р. С., Харлашин П. С., Протопопов Е. В., Назюта Л. Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов: учеб. пособие для вузов. Москва : МИСиС, 2002. 319 с.
4. Величко О. Г., Бойченко Б. М., Стоянов О. М. Технології підвищення якості сталі: підруч. Дніпропетровськ : Системні технології, 2009. 234 с.
5. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов : учебник для вузов. Москва : Metallurgy, 1988. 784 с.
6. Каплунова Е. А. Рынок марганецсодержащих ферросплавов. *Бюл. деловой и коммерческой информации. Вестник АО «Биржа металлов»*. 1991. № 6. С. 14-19.
7. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии : справочник : в 2-х т. Москва : Экономика, 1986. 344 с.
8. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: справ. изд. / под ред. Н. М. Эмануэля. Москва : Metallurgy, 1985. 408 с.
9. Гиммельфарб А. Н., Котов К. И. Процессы восстановления и шлакообразования в доменных шлаках. Москва : Metallurgy, 1982. 340 с.
10. Кучер А. Г., Мироненко П. Ф. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. Москва: Наука, 1977. С. 71-74.
11. Чуйченко А. А., Шермет Л. В. Производство ферросплавов. Москва : Metallurgy, 1980. 160 с.
12. Деханов Н. М., Александров А. П., Новиков А. С. Повышение эффективности производства и улучшения качества электроферросплавов. Днепропетровск, 1978. С. 75-76.
13. Панфилов М. И., Школьник Я. Ш., Орининский Н. В., Коломиец В. А., Сорокин Ю. В., Грабеклис А. А. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. Москва : Metallurgy, 1987. 238 с.
14. Литвиненко Д. Ф., Бобкова О. С., Рупов М. А. Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов. Тбилиси : Мецниереба, 1978. С. 171-173.
15. Ракитина Н. И., Туркина Н. А., Морозов А. А. и др. Исследование вязкости передельного шлака бесфлюсовой плавки углеродистого ферромарганца. Физикохимия и металлургия марганца : сб. науч. тр. Москва : Наука, 1983. С. 16–20.
16. Кожеуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: Metallurgy, 1965. 163 с.
17. Герасимов А. В. Экономическая оценка ресурсосберегающих технологий (на примере использования марганца) : автореф. дис. канд.экон.наук. : 08.00.05. Москва, 1990. 22 с.

References

1. Koloskov M.M., Kashirskiy YU.V. et al. (2007). *Marochnik staley i splavov [Grade*

«Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії». – 2021. – Випуск 35
 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2021. – Vypusk 35
 «Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2021. – Collection 35

- of steels and alloys]. A.C. Zubchenko (Ed.). 2nd ed. Moskva: Mashinostroyeniye. 2007, 784 p. [In Russian].
2. Vegman Ye.F., Zherebin B.N., Pokhvisnev A.N. et al. (2004). *Metallurgiya chuguna [Metallurgy of pig iron]* Yu.S. Yusfin (Ed.). 3rd ed. Moskva: IKTS «Akademkniga» [M.: ICC "Akademkniga"]. 2004. 774 p. [In Russian].
 3. Ayzatulov R.S., Kharlashin P.S., Protopopov Ye.V., Nazyuta L.YU. (2002). *Teoreticheskiye osnovy staleplavil'nykh protsessov [Theoretical foundations of steel-making processes]*. Moskva: MISiS. 2002. 319 p. [In Russian].
 4. Velychko O.H., Boychenko B.M., Stoyanov O.M. (2009). *Tekhnolohiyi pidvyshchennya yakosti stali [Technologies for improving the quality of steel]*. Dnipropetrovsk: Systemni tekhnolohiyi. 2009, 234 p. [In Russian].
 5. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Yemlin B.I. (1988). *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology of ferroalloys production]*. Moskva: Metallurgiya. 1988, 784 p. [In Russian].
 6. Kaplunova Ye.A. (1991). Rynok marganetssoedrzhashchikh ferrosplavov [The market for manganese-containing ferroalloys]. *Byul. delovoy i kommercheskoy informatsii. Vestnik AO «Birzha metallov» [Bul. business and commercial information. Bulletin of JSC "Metal Exchange"]*. 1991, 6, 14-19. [In Russian].
 7. *Vtorichnyye material'nyye resursy chernoy metallurgii*. (1986). [Secondary material resources of ferrous metallurgy]. (Vols. 1-2). Moskva: Ekonomika. 1986, 344 p. [In Russian].
 8. Sittig M. (1985). *Izvlecheniye metallov i neorganicheskikh soyedineniy iz otkhodov [Extraction of metals and inorganic compounds from waste]* N.M. Emanuel (Ed.). Moskva: Metallurgiya. 1985, 408 p. [In Russian].
 9. Gimmel'farb A.N., Kotov K.I. (1982). *Protsessy vosstanovleniya i shlakobrazovaniya v domennykh shlakakh [Processes of recovery and slag formation in blast-furnace slags]*. Moskva: Metallurgiya. 1982, 340 p. [In Russian].
 10. Kucher A.G., Mironenko P.F. (1977). *Vosstanovitel'nyye protsessy v proizvodstve ferrosplavov [Restoration processes in the production of ferroalloys]*. Moskva: Nauka. 1977, 71-74. [In Russian]
 11. Chuychenko A.A., Sheremet L.V. (1980). *Proizvodstvo ferrosplavov [Ferroalloy production]*. Moskva: Metallurgiya. 1980. 160 p. [In Russian].
 12. Dekhanov N.M., Aleksandrov A.P., Novikov A.S. (1978). *Povysheniye effektivnosti proizvodstva i uluchsheniya kachestva elektroferrosplavov [Increasing production efficiency and improving the quality of electroferroalloys]*. Dnepropetrovsk. 1978, 75-76. [In Russian].
 13. Panfilov M.I., Shkol'nik YA.SH., Orininskiy N.V., Kolomyets V.A., Sorokyn YU.V., Hrabeklyas A.A. (1987). *Pererabotka shlakov i bezotkhodnaya tekhnologiya v metallurgii [Slag processing and waste-free technology in metallurgy]*. Moskva: Metallurgiya. 1987, 238 p. [In Russian].
 14. Litvinenko D.F., Bobkova O.S., Rupov M.A. (1978). *Sovershenstvovaniye tekhnologii proizvodstva margantsevykh splavov [Improvement of manganese alloys production technology]*. Tbilisi: Metsniyereba [Tbilisi: Metsniereba]. 1978, 171-173. [In Russian].
 15. Rakitina N.I., Turkina N.A., Morozov A.A. et al. (1983). *Issledovaniye vyzkosty*

- peredelnogo shlaka besflyusovoy plavki uglerodistogo ferromargantsa [Investigation of the viscosity of conversion slag of flux-free smelting of carbon ferromanganese]. B.N. Laskorin (Ed.). *Fizikokhimiya i metallurgiya margantsa* [Physicochemistry and metallurgy of manganese]. Moskva: Nauka. 1983, 16–20. [In Russian].
16. Kozheurov V.A. (1965). *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov* [Thermodynamics of metallurgical slags]. Sverdlovsk: Metallurgiya. 1965, 163 p. [In Russian].
 17. Gerasimov A.V. (1990). *Ekonomicheskaya otsenka resursoberegayushchikh tekhnologiy (na primere ispol'zovaniya margantsa)* [Economic assessment of resource-saving technologies (on the example of the use of manganese)]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Moskva. 1990, 22 p. [In Russian].

A. A. Nadtochii, Ph.D., Senior Researcher ORCID 0000-0001-5077-0562

D. O. Stepanenko, Ph.D., Senior Researcher, ORCID 0000-0002-0184-8295

N. E. Khodotova, Junior Researcher, ORCID 0000-0002-6958-4636

Iron and Steel Institute named after of Z. I. Nekrasov of the NAS of Ukraine

V. S. Kyrychok, graduate student

National Metallurgical Academy of Ukraine

THERMODYNAMIC MODELING OF BEHAVIOR OF COMPONENTS IN SLAG SYSTEMS CHARACTERISTIC IN THE MANUFACTURE OF MANGANESE FERROAL ALLOYS

Summary. The aim of the study is to find highly efficient schemes for the use of secondary raw materials and waste-free technologies that will return valuable chemical elements to the metallurgical redistribution, primarily manganese. This problem cannot be solved without a theoretical substantiation of physicochemical conditions, the creation of which will allow to achieve a fuller use of the potential of the useful properties of the studied materials. Analysis of the main physicochemical properties of manganese-containing materials, in particular ferroalloy slags, will allow to obtain the initial data and intervals of values of parameters necessary for further research on the development of an effective technology for processing manganese slags. Thermodynamic equilibrium calculations in the system Mn-Si-Ca-Al-Mg-O show that the increase in the amount of free manganese oxide is associated with a certain value of basicity, the achievement of which provides the predominant binding of silica to calcium silicates. The increased content of MgO oxide increases the amount of free oxides of silicon and manganese. The ratio of oxides in the system affects the viscosity and crystallization characteristics of this system. The degree of reduction of oxides is determined by the activities of the components of the slag phase, which depends on its chemical composition and temperature. Calculation of activities in the system based on manganese oxide showed

that increasing the basicity, and magnesium oxide content in the system increases the activity of manganese oxide and the addition of aluminium oxide - decreases, which coincides with the data obtained by calculating the equilibrium phase distribution. The analysis of the data obtained in the calculation of the activities of components in a complex slag system based on manganese oxide justifies the feasibility of reprocessing metallurgical manganese slag, which will return manganese to the metallurgical redistribution.

Keywords: manganese-containing slag, thermodynamics, phase distribution, basicity, viscosity, activity.

For citation: *Nadtochii A.A., Stepanenko D.O., Khodotova N.E., Kyrychok V.S.* Termodynamichne modelyuvannya povedinky skladovykh u shlakovykh systemakh, shcho kharakterni pry vyrobnytstvi marhantsevykh ferosplaviv [Thermodynamic modeling of behavior of components in slag systems characteristic in the manufacture of manganese ferroalloys]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii* [Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy], 2021, 35, 263-274. (In Ukrainian). DOI 10.52150/2522-9117-2021-35-263-274

*Стаття надійшла до редакції збірника 01.12.21 року,
пройшла внутрішнє і зовнішнє рецензування
(Протокол засідання редакційної колегії
збірника №4 від 22 грудня 2021 року)*