МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

НацІональна металургІЙНА академІя украЇни

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

**Ду Юньшен**

УДК 669.743.1-196.66.971.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА  
РАФІНОВАНИХ СПЛАВІВ МАРГАНЦЮ В КОНВЕРТЕРІ  
З ДОННОЮ ПРОДУВКОЮ**

05.16.02–металургія чорних і кольорових

металів та спеціальних сплавів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**Ду Юньшен**

підпис Ініціали та прізвище дисертанта

Науковий керівник: **Величко Олександр Григорович**

член-кореспондент Національної

академії наук України, доктор

технічних наук, професор

Дніпро – 2020

**АНОТАЦІЯ**

*Ду Юньшен.* Розробка та дослідження технології виробництва рафінованих сплавів марганцю в конвертері з донною продувкою. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - «Металургія чорних та кольорових металів і спеціальних сплавів» - Національна металургійна академія України, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпро 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-прикладної задачі в області теорії і технології рафінування сплавів марганцю в конвертерах з донним дуттям з метою отримання середньовуглецевого феромарганцю шляхом застосування технології силікотермічного відновлення оксидів марганцю з шлаку.

В результаті теоретичних і експериментальних досліджень в області виробництва марганцевих феросплавів були знайдені нові відомості про закономірності взаємодій при окислювальному рафінуванні високовуглецевих марганцевих розплавів з застосуванням продувки газоподібним киснем в конвертері донного дуття та отримано нові наукові рішення та практичні результати.Термодинамічним аналізом реакцій і фазових перетворень вихідних речовин, які приймають участь в хімічних реакціях відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненим в марганці, в присутності оксиду кальцію, встановлено суттєву різницю в значеннях ентальпії реакцій в початковий період плавки, яка має екзотермічний характер, а при зниженні концентрації кремнію в марганці переходить в ендотермічний, що обумовлює необхідність застосування додаткових енергоносіїв. Розвинуті уявлення про закономірності масообмінних та теплових процесів при силікотермічному відновленні оксидів марганцю з шлакового розплаву в конвертері з донним дуттям. Для збалансованого теплового режиму обробки, забезпечення стійкості футеровки конвертера та інтенсифікації масообміну між шлаком та металом застосовано періодичність подачі кисню та аргону, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю. Проведено комплексне дослідження технології виробництва рафінованих сплавів марганцю в конвертері з донною продувкою та показано, що наявність в розплаві кремнію та його висока спорідненість до кисню приводить до переважного окислення кремнію та блокування окислення марганцю. Ступінь відновлення марганцю залежить від вмісту відновника - кремнію в сплаві. Зменшення відновлення марганцю відзначено при вмісті кремнію понад 50%, що можливо пов'язано зі зростанням в’язкості утвореного кислого шлаку, що зменшує швидкість масообмінних процесів на межі розподілу шлак-метал. Оптимальний вміст кремнію в сплаві для відновлення марганцю становить 20-22,5%, що відповідає товарному силікомарганцю. На підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування. Визначенням залежності активності MnO в шлаку від вмісту СаО показано, що активність MnO збільшується при додаванні оксиду кальцію, кількість якого впливає позитивно до 20% по масі, а потім в силу розведення шлакового розплаву і зменшення в ньому концентрації оксиду марганцю зменшується відновлення марганцю.

На основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень розроблено інноваційну технологію одержання середньо вуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донної подачею енергоносіїв», що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів від 83% до 86%. В умовах заводу компанії “Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd” м. Тайюнань, КНР на промислових плавках в 15т конверторі з продувкою киснем і аргоном при рафінуванні марганцевих сплавів для одержання заданого по хімічному складу середньо вуглецевого феромарганцю і металевого марганцю, отримані дослідні партії рафінованих сплавів марганцю, склади яких відповідають стандартним значенням. Вміст марганцю в дослідному сплаві складає 85…86%, що відповідає вмісту марганцю в середньо вуглецевому феромарганці і досягає до 95% в металевому марганці без погіршення металургійних властивостей; збільшилось загальне використання марганцю в конвертерному переділі і зменшились втрати марганцю зі шлаком; досягнута висока продуктивність конвертерного обладнання при технологічній простоті реалізації розробленої технології.

Ключові слова: марганець, феросплави, рафінування, кисневий конвертер, донне дуття, фосфор, вуглець.

**ABSTRACT**

Du Yunsheng. Development and research of technology for the production of refined manganese alloys in a converter with bottom purge. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys" - National metallurgical academy of Ukraine, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro 2020.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific and applied problem in the field of theory and technology of refining of manganese alloys in converters with bottom blast in order to obtain medium carbon ferromanganese by applying the technology of silicothermal reduction of manganese oxides from slag.

As a result of theoretical and experimental research in the field of manganese ferroalloys production, new information was found on the regularities of interactions in oxidative refining of high-carbon manganese melts using oxygen purge in a bottom blast converter and new scientific solutions and practical results were obtained. Thermodynamic analysis of reactions and phase transformations of starting materials involved in chemical reactions of manganese oxide reduction with silicon dissolved in manganese in the presence of calcium oxide revealed a significant difference in the enthalpy of reactions in the initial period of melting, which has an exothermic concentration. silicon in manganese turns into endothermic, which necessitates the use of additional energy. Developed ideas about the laws of mass transfer and thermal processes in the silicothermal reduction of manganese oxides from slag melt in a converter with a bottom blast. For a balanced thermal treatment mode, ensuring the stability of the converter lining and intensification of mass transfer between slag and metal, the periodicity of oxygen and argon supply is used, which provides an increase in the useful extraction of manganese. A comprehensive study of the technology of production of refined manganese alloys in a converter with bottom purge and showed that the presence of silicon in the melt and its high affinity for oxygen leads to the predominant oxidation of silicon and blocking the oxidation of manganese. The degree of reduction of manganese depends on the content of the reducing agent - silicon in the alloy. Decreased manganese reduction was observed when the silicon content was more than 50%, which may be due to the increase in the viscosity of the formed acid slag, which reduces the rate of mass transfer processes at the slag-metal interface. The optimal content of silicon in the alloy for the reduction of manganese is 20-22.5%, which corresponds to commercial silicomanganese. Based on the analysis of physicochemical features of the known methods and mechanism of dephosphorization of manganese alloys and conditions for achieving the required degrees of phosphorus conversion into the slag phase, the expediency of the process of dephosphorization of the alloy in one stage using briquetted mixture, which includes iron scale, lime, bauxite and sodium orthosilicate, which increased the rate of throughput of manganese from the raw material. Exclusion from the composition of materials for dephosphorization of fluoride compounds increases the environmental friendliness of the refining process. Determining the dependence of MnO activity in the slag on the CaO content shows that the MnO activity increases with the addition of calcium oxide, the amount of which has a positive effect up to 20% by weight, and then due to the dilution of the slag melt and reducing the concentration of manganese oxide. Based on the results of theoretical and experimental research, an innovative technology for producing medium-carbon ferromanganese by the duplex process "arc electric furnace - gas-oxygen converter with bottom energy supply" was developed, which increases the useful extraction of manganese from raw materials from 83% to 86%. In the conditions of the plant of the company "Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd" in Taiyunan, China on industrial melting in a 15t converter with purge of oxygen and argon in refining manganese alloys to obtain a given chemical composition of medium carbon ferromanganese and metallic manganese obtained refined manganese alloys, the compositions of which meet the standard values. The manganese content in the experimental alloy is 85… 86%, which corresponds to the manganese content in medium carbon ferromanganese and reaches up to 95% in metallic manganese without deterioration of metallurgical properties; the total use of manganese in the converter redistribution increased and the losses of manganese with slag decreased; high productivity of the converter equipment at technological simplicity of realization of the developed technology is reached.

Key words: manganese, ferroalloys, refining, oxygen converter, bottom blast, phosphorus, carbon.

**Список публікацій здобувача**

**Монографія**

1. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеродистого ферромарганца: монографія // А.Г.Величко, **Юньшен Ду**, М.И.Гасик. Днепропетровск. НМетАУ. 2016. - 259 с.

**Статті у наукових фахових виданнях України:**

2. Величко А.Г., **Ду Юньшен**, Лысаков А.В. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого марганца в конвертере с донным дутьём. // Металлургическая и горнорудная промышленность // 2015. № 3. С.23-25.

3. Величко А.Г., **Ду Юньшен**, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеро-дистого ферромарганца // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015. № 4. С.34-37.

4. Величко А.Г., **Ду Юньшен**, Гасик М.И. Влияние щелочного алюмосиликата-пегматита на свойства шлаков и снижение потерь сплава при выплавке ферросиликомарганца // Теория и практика металлургии. 2015. №3-6. С.22-26.

5. Величко А.Г., **Ду Юньшен**, Гасик М.И. Анализ информационного ресурса данных о температурных зависимостях вязкого течения марганца, кремния и растворов марганец-кремний // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015.№5. С. 19-25.

6. Мяновська Я.В., **Ду Юньшен**, Ванюков А.А. Розрахункове визначення активності фосфору в системі Fе-Мn-С-Р для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза.//Теорії і практика металургії. 2017. №3–4. С.186-187.

7.Куцін В.С.,Величко О.Г.,Камкіна Л.В., Мяновська Я.В., **Ду Юньшен**. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. Системные технологии. №5 (118). 2018. С.196-204.Index Copernicus

8. Мяновська Я.В., Мішалкін А.П., **Ду Юньшен**, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є.,Анкудінов Р.В.,Варіцев А.О.Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди//Теорія і практика металургії.2019.№2. С.186-188.

9. Величко О.Г., Мяновська Я.В., Карбовничек М., **Ду Юньшен**, Мішалкін А.П., Камкіна Л.В. Безвідходна окислювальна дефосфорація високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки // Теорія і практика металургії. №6.2019. С.19-30.

10. Velychko O., **Du Yunshen**, Mianovska Y., Kamkina L., Ankudinov R. Physical and chemical bases of decarburization of high-carbon ferromanganese melt // Теорія і практика металургії. - №1. - 2020. С.30-35.

**Іноземне фахове видання**

11. Величко А.Г., Гасик М.И., **Ду Юньшен**. Рафинирование высокомарган цовистого расплава при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем // Series: Monographs No 68 . “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering, production engineering and physics”. Czestochova, Poland, 2017. – P. 42 – 46.

**Матеріали міжнародних наукових конференцій:**

12. **Ду Юньшен**, Величко А.Г Вязкость марганцевых шлаков и ее прогнозирование на основе параметров межатомного взаимодействия. / Матеріали VIII Міжнародної конференції « Молоді вчені 2017 – від теорії до практики » 17 лютого 2017 р., м. Дніпро, Україна . С. 25-28

13. КамкінаЛ.В., НадточійА.А., **Ду Юньшен**. Аналіз впливу основності на рівноважний склад фаз в системі MnO-CaO-SiO2 .Інформаційні технології в мета-лургії та машинобудуванні: Матеріали міжнародної науково-технічній конферен-ції., НМетАУ, ІВК «ITMM», м.Дніпро, 28-30 березня 2017. – С.37.

14. **Ду Юньшен**, Величко А.Г., Мяновская Я.В. Моделирование равновесного распределения компонентов системы металл-шлак при производстве низкоуглеродистого ферромарганца. Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ’2018. м. Дніпро, 27 – 29 березня 2018 р. – С. 64.

15. **Ду Юньшен**, Величко А.Г. Получение металлического марганца в кон-вертере с донным дутьем.//XI Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» Варна, Болгария. 2015. С.45-46.

16. А.Г.Величко, **Ду Юньшен**, Я.В.Мяновская. Окислительное рафинирование жидкого феросиликомарганца марганцевым агломератом в конвертере с донной подачей дутья.Х1V Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании. Т.2. 2018г. С.34-40.

**ЗМІСТ**

|  |  |
| --- | --- |
| ВСТУП | 11 |
| **РОЗДІЛ 1.**  **СУЧАСНИЙ СТАН ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВОГО ФЕРОМАРГАНЦЮ ТА РАФІНУВАННЯ ВІД ВУГЛЕЦЮ ТА ФОСФОРУ** | 19 |
| 1.1 Сучасні вимоги до підвищення якості сталі | 19 |
| 1.2 Сплави марганцю і їх значення в процесах виробництва сталі | 21 |
| 1.3. Сучасні технології отримання високовуглецевого феромарганцю | 25 |
| 1.4 Аналіз відомих способів зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю | 27 |
| 1.5 Мета роботи і завдання дослідження. | 29 |
| Висновки до розділу 1 | 30 |
| Список використаної літератури до розділу 1 | 31 |
| **РОЗДІЛ 2**  **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РАФІНУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ МАРГАНЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ РЕАГЕНТІВ У РІЗНОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ** | 36 |
| 2.1 Теоретичні та технологічні передумови при зневуглецюванні високовуглецевого марганцевого розплаву газоподібним киснем | 36 |
| 2.2 Аналітичний огляд існуючих технологічних рішень рафінування від фосфору сплавів на основі марганцю | 43 |
| 2.3 Розрахункове визначення активності фосфору в системах Fe-Mn-C-P для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза | 52 |
| 2.4 Експериментальні дослідження дефосфорації марганцевих сплавів | 56 |
| Висновки до розділу 2 | 66 |
| Список використаної літератури до розділу 2 | 66 |
| **РОЗДІЛ 3**  **ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФЕРОСПЛАВНИХ ШЛАКІВ ТА ЗНИЖЕННЯ ВТРАТ МАРГАНЦЮ ПРИ ВИПЛАВЦІ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЮ** | 72 |
| 3.1 Аналіз рівноважного розподілу фаз, стабільних при високих температурах в складних системах на основі MnO | 72 |
| 3.2 Аналітично розрахункове визначення в’язкості марганцевих шлаків | 79 |
| 3.3 Вплив оксидів Na2O+K2O у складі лужного алюмосилікату на властивості марганцевого шлаку та зменшення втрат марганцю | 82 |
| 3.4 Безвідходна окислювальна дефосфорація високо фосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки | 86 |
| Висновки до розділу 3 | 104 |
| Список використаної літератури до розділу 3 | 106 |
| **РОЗДІЛ 4**  **ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ З ОКИСНИХ МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЕМ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВОГО ФЕРОМАРГАНЦЮ** | 113 |
| 4.1. Розробка і реалізація інноваційних підходів до вдосконалення марочного складу і технології виплавки низько- і середньовуглецевого феромарганцю | 113 |
| 4.2 Силікотермічний метод отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертері з донним дуттям | 117 |
| 4.2.1. Аналіз перспектив застосування силікотермічного відновлення оксидів марганцю | 117 |
| 4.2.2 Експериментальне дослідження процесу силікотермічного відновлення | 121 |
| Висновки до розділу 4 | 125 |
| Список використаної літератури до розділу 4 | 126 |
| **РОЗДІЛ 5**  **ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА МЕТАЛЕВОГО МАРГАНЦЮ В КОНВЕРТЕРІ З ДОННОЮ ПРОДУВКОЮ** | 129 |
| 5.1 Фізико-хімічне обґрунтування показників металотермічного відновлення компонентів системи Mn-Fe-O кремнієм і алюмінієм | 129 |
| 5.2 Проведення лабораторних дослідів виплавки металевого марганцю | 131 |
| 5.3 Дослідно-промислове опробування виробництва металевого марганцю при рафінуванні в конверторі з донною продувкою | 137 |
| 5.3.1 Методика проведення і результати дослідних плавок з застосуванням пилоподібного вапна | 138 |
| 5.3.2 Застосування конвертера з донним дуттям при виплавці металевого марганцю | 147 |
| 5.4 Дослідно-промислове випробування конвертерної технології отримання рафінованих сплавів марганцю | 154 |
| Висновки до розділу 5 | 158 |
| Список використаної літератури до розділу 5 | 158 |
| Загальні висновки | 160 |

ВСТУП

**Актуальність теми.** Висока конкуренція металопродукції на світових ринках вимагає від сталеплавильної промисловості України використання якісних матеріалів, в тому числі марганцевих феросплавів. Виснаження запасів високосортних марганцевих руд призвело до збільшення залучення в їх виробництво низькосортних окисних і карбонатних марганцевих концентратів з низьким вмістом марганцю і високим вмістом фосфору. Виплавити феросплави з необхідним вмістом фосфору можливо тільки при забезпеченні виробництва марганцевою сировиною з низьким вмістом фосфору. У зв'язку з цим отримання стандартних по фосфору феросплавів вимагає попередньої дефосфорації концентратів. Численні роботи Гасика М.І., Хитрика С.І., Гладких В.А., Куціна В.С., Гаврилова В.А., Сезоненко А.Н. та інш. внесли значний вклад в розробку, освоєння і вдосконалення технологій отримання якісних по фосфору марганцевих феросплавів. Електрометалургійна підготовка марганцевих концентратів для зниження вмісту фосфору ускладнює схему отримання стандартних по фосфору марганцевих феросплавів за одночасним високим корисним вилученням марганцю.

Потреба сталеплавильної промисловості в середньо вуглецевому феромарганці і металевому марганці задовольнялася застосуванням досить складної технології. Так, технологія виплавки металевого марганцю включала три стадії: виплавку переробного малофосфористого марганцевого шлаку, виплавку переробного силікомарганцю, отримання металевого марганцю. Наскрізне вилучення марганцю знижувалося. Незважаючи на значне поліпшення отримання переробного малофосфористого шлаку (СМН-78) і високовуглецевого феромарганцю (ФМн78Б) в одну технологічну стадію, що значно поліпшило економічні показники, технологія переробки високовуглецевого феромарганцю в середньовуглецевий і отримання металевого марганцю вимагає проведення подальших досліджень.

Дедалі більшого поширення в металургійній промисловій практиці набувають конвертера з донним або комбінованим підведенням дуття. Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окисного потенціалу продувочної газової суміші, а також інтенсифікація відновлювальних взаємодій шляхом енергійного перемішування компонентів конвертерної ванни нейтральним газом, визначають перспективність їх застосування не тільки для виробництва спеціальних сталей, а й для отримання рафінованих сортів феросплавів і сплавів. Практично не залежно від групи феромарганцю за вмістом фосфору фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у феромарганці (марганці). Перераховані особливості протікання процесу прямої конвертації вуглецевого феромарганцю, з метою отримання середньовуглецевого феромарганцю, визначили необхідність випробування технології силікотермічного відновлення оксидів марганцю з шлаку в конвертері з донним дуттям.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**. Поставлені і отримані в дисертаційній роботі конкретні рішення актуальної задачі в області теорії і технології рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям відповідають Державній програмі розвитку і реформування гірничо-металургійного комплексу України, відповідають пріоритетам Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно до закону України №2519-17 від 12.10.2010), планам НДР Національної металургійної академії України.

**Мета роботи і завдання дослідження**. Метою даної роботи є дослідження процесу рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям, створення моделей для обчислення активностей компонентів розплавів і розподілу елементів в системі шлак-метал.

Для цього вирішувалися такі основні завдання:

- провести оцінку сучасного стану та проблем отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів;

- визначити активність фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C та встановити залежність від складу сплаву та температури;

- теоретично обґрунтувати та експериментальним шляхом визначити показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом обробки оксидними сумішами;

- провести термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O і оцінити вплив деяких параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем;

- визначити вплив оксидів лужних металів на в’язкість шлаків при виплавці марганцевих феросплавів;

- на основі теорії спрямованого хімічного зв'язку розробити моделі, що дозволяють визначати активності компонентів металевого і шлакового розплавів;

- визначити фізико-хімічні особливості зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю для одержання середньовуглецевого;

- дослідити термодинаміку реакцій відновлення марганцю зі шлакового розплаву кремнієм силікомарганцю;

- провести експериментальні дослідження рафінування високовуглецевого феромарганцю продувкою в конвертері з донним дуттям.

**Об'єкт дослідження**. Процес рафінування високовуглецевого феромарганцю для одержання середньовуглецевого феромарганцю і розподіл фосфору, марганцю та інших елементів між шлаком і металом з метою підвищення показників процесу.

**Предмет дослідження**. Фізико-хімічний аналіз та термодинаміка реакцій розподілу компонентів при рафінуванні високовуглецевого феромарганцю з метою одержання середньовуглецевого феромарганцю; вплив температури, складу шихтових матеріалів, кількості продувочного газу в конвертері на підвищення показників процесу; проведення експериментальних досліджень в лабораторних і промислових умовах.

**Методи дослідження**. Теоретичні дослідження базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії та теорії металургійних процесів, масообміну. Використаний метод фізико-математичного моделювання, математичної статистики для обробки результатів. Усі експериментальні дослідження виконані з використанням повіреного і сертифікованого, відповідно до діючої нормативно-правової бази, обладнання та устаткування.

**Обґрунтованість і достовірність** наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації базується на фізико-хімічних передумовах та підтверджуються: задовільною збіжністю результатів теоретичного аналізу та моделювання з результатами експериментальних досліджень, випробувань технологій і позитивними результатами використання розробок. Помилка результатів експериментів знаходиться в межах від 3 до 5% відносних.

**Наукова новизна отриманих результатів**. В результаті теоретичних і експериментальних досліджень отримано нові відомості про закономірності взаємодій при окислювальному рафінуванні високовуглецевих марганцевих розплавів з застосуванням продувки газоподібним киснем в конвертері донного дуття.

Термодинамічним аналізом реакцій і фазових перетворень вихідних речовин, які приймають участь в хімічних реакціях відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненим в марганці, в присутності оксиду кальцію, встановлено суттєву різницю в значеннях ентальпії реакцій в початковий період плавки, яка має екзотермічний характер, а при зниженні концентрації кремнію в марганці переходить в ендотермічний, що обумовлює необхідність застосування додаткових енергоносіїв.

Розвинуті уявлення про закономірності масообмінних та теплових процесів при силікотермічному відновленні оксидів марганцю з шлакового розплаву в конвертері з донним дуттям. Для збалансованого теплового режиму обробки, забезпечення стійкості футеровки конвертера та інтенсифікації масообміну між шлаком та металом застосовано періодичність подачі кисню та аргону, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю.

Вперше проведено комплексне дослідження технології виробництва рафінованих сплавів марганцю в конвертері з донною продувкою та показано, що наявність в розплаві кремнію та його висока спорідненість до кисню приводить до переважного окислення кремнію та блокування окислення марганцю. Ступінь відновлення марганцю залежить від вмісту відновника - кремнію в сплаві. Зменшення відновлення марганцю відзначено при вмісті кремнію понад 50%, що можливо пов'язано зі зростанням в’язкості утвореного кислого шлаку, що зменшує швидкість масообмінних процесів на межі розподілу шлак-метал. Оптимальний вміст кремнію в сплаві для відновлення марганцю становить 20-22,5%, що відповідає товарному силікомарганцю.

Вперше на підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

Визначенням залежності активності MnO в шлаку від вмісту СаО показано, що активність MnO збільшується при додаванні оксиду кальцію, кількість якого впливає позитивно до 20% по масі, а потім в силу розведення шлакового розплаву і зменшення в ньому концентрації оксиду марганцю зменшується відновлення марганцю.

**Практичне значення результатів роботи.**

Розроблено інноваційну технологію одержання середньо вуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донної подачею енергоносіїв», що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів від 83% до 86%. В умовах заводу компанії “Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd” м. Тайюнань, КНР на промислових плавках в 15т конверторі з продувкою киснем і аргоном при рафінуванні марганцевих сплавів для одержання заданого по хімічному складу середньо вуглецевого феромарганцю і металевого марганцю, отримані дослідні партії рафінованих сплавів марганцю, склади яких відповідають стандартним значенням (акт впровадження від 3 березня 2017 р.).

Вміст марганцю в дослідному сплаві складає 85…86%, що відповідає вмісту марганцю в середньовуглецевому феромарганці і досягає до 95% в металевому марганці без погіршення металургійних властивостей; збільшилось загальне використання марганцю в конвертерному переділі і зменшились втрати марганцю зі шлаком; досягнута висока продуктивність конвертерного обладнання при технологічній простоті реалізації розробленої технології.

**Апробація результатів роботи**. Результати роботи доповідались на міжнародних науково-технічних конференціях“Nowe technologie I osiagniecia w metalurgii I inzynierii materialowej” (Czestohowa, 2017, 2018), «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, Болгария, 2018), «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні ІТММ-2018».

**Особистий внесок здобувача.** У дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень, виконаних особисто автором, під його керівництвом і за безпосередньою участю. Особисто дисертантом сформульована постановка задач, розроблена методика проведення експериментів. Експериментальні дослідження, результати яких наведені в дисертаційній роботі, розробка програмного засобу виконані безпосередньо автором за участю співробітників кафедри електрометалургії, металургії сталі і кафедри теорії металургійних процесів та хімії, що знайшло відображення в спільних публікаціях. Обробка експериментальних даних, розрахункові дослідження, розробка методики розрахунку коефіцієнтів розподілу елементів, побудова аналітичних залежностей в’язкості шлакових розплавів від температури та складу при отриманні марганцевих феросплавів, оцінка точності і порівняння результатів моделі з відомими даними в літературних джерелах проведено автором самостійно.

В публікаціях у співавторстві особисто здобувачем розроблені наступні положення і одержані результати (в порядку, наведеному у списку публікацій здобувача): [1]- узагальнені та проаналізовані існуючі данні щодо фазових рівноваг металевих та шлакових систем, дисоціації, аналіз особливостей виплавки марганцевих феросплавів та фізико-хімічні основи інтенсифікації процесів; [2, 10]- теоретичне обґрунтування використання конвертера з донним дуттям для рафінування марганцевих феросплавів, методика проведення дослідних плавок одержання середньовуглецевого феромарганцю; [3, 14]- результати дослідження термодинаміки відновлення марганцю кремнієм з чистого оксиду, в’язкості марганцевосилікатного шлаку та встановлення переваг кремнію як відновлювача при рафінуванні високовуглецевого марганцю, застосування дуплекс процесу «ДСП-кисневий конвертер» для переробки високовуглецевого феромарганцю для зниження вмісту вуглецю; [5, 4. 12, 13, 16] дослідження та аналіз температурної залежності в’язкості рідких марганцевокремнієвих розплавів, в’язкості шлакових марганцевих шлаків та вплив основності на рівноважний склад фаз в системі, вплив оксидів лужних металів на в’язкість шлаку; [6, 7, 8, 9] розрахункове визначення активності фосфору в металевому розплаві на основі марганцю, вибір складу сумішей для дефосфорації високо фосфористої лігатури; [9, 11, 15] експериментальне визначення показників рафінування марганцевого розплаву в конвертері з донним дуттям.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані: 1 монографія; 8 статей в наукових фахових виданнях України; 1 стаття – зарубіжна публікація в колективній монографії, 1 стаття – у виданні, яке входить в міжнародну науковометричну базу Index Copernicus) та 4 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації**. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку літературних джерел і додатків. Робота містить 163 сторінки основного тексту, зокрема, 37 таблиць, 26 рис. Перелік посилань включає 162 літературних джерел.

**РОЗДІЛ 1**

**СУЧАСНИЙ СТАН ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВОГО ФЕРОМАРГАНЦЮ ТА РАФІНУВАННЯ ВІД ВУГЛЕЦЮ ТА ФОСФОРУ**

* 1. Сучасні вимоги до підвищення якості сталі

До кінця процесу плавки розплавлена сталь містить ту чи іншу кількість кисню, яка при всіх видах сталеплавильних процесів істотно вище концентрацій, рівноважних з вуглецем. Наприклад, результати вимірювання активності кисню в киплячій ванні показують, що має місце певне переокислення киплячої ванни [1]. З огляду на відносно високу розкислю вальну здатність вуглецю і зменшення розчинності кисню в металі з пониженням температури, такий метал необхідно розкислювати для запобігання утворення пузирів і газової пористості.

В даний час відомо багато способів розкислення стали, основним з них, широко застосовуваним на практиці, є осаджуюче розкислення. Введені в рідкий метал розкислювачі взаємодіють з розчиненим у ньому киснем, утворюючи оксиди, що виділяються з металевого розплаву у вигляді твердої або рідкої фази. Власне розкислення сталі проводять в печі і ковші або тільки в ковші. Цей процес здійснюється в кілька стадій, що регламентують порядок введення розкислювачів і їх кількість. Останнім часом все частіше публікуються роботи, які відзначають, що на швидкість видалення неметалевих включень істотно впливає перемішування металу. В.І. Явойський з співробітниками показали [2] що при інтенсивному перемішуванні метал досить швидко очищається від глиноземистих включень. В іншій роботі [3] вказується на те, що навіть при невеликій інтенсивності перемішування металу алюмосилікатні включення (тверді) спливають на поверхню швидше силікатних (рідких).

Багато дослідників [4] відзначають, що при розкисленні і наступній витримці сталі очищення металу від кисню та первинних неметалевих включень відбувалося по затухаючій кривій з дуже круто падаючої гілкою в перші хвилини після присадки розкислювачів. Змінення сумарної концентрації кисню в металі після добавки різних розкислювачів при випуску металу тритонної електроплавки отримано за даними авторів [5], згідно з якими після припинення перемішування металу, наступна витримка в сталерозливному ковші приводила лише до незначної зміни вмісту кисню.

В іншій роботі [3] за даними про активність кисню і його сумарному вмісті, отриманим при вивченні кінетики процесів розкислення металу в печі опору, де є деякий рух металу під впливом теплової конвекції, приблизно оцінили швидкість спливання неметалевих включень, що утворилися в процесі розкислення . Ці дані показують, що найбільш інтенсивне видалення первинних неметалевих включень відбувається в початкові моменти часу після присадки розкислювачів.

Загально прийнято вважати, що результати видалення первинних неметалевих включень при витримці стали перед розливанням тим краще, чим більше можливостей для коагуляції легкоплавких сумішей оксидів. Тому прагнення підвищити чистоту стали від оксидних включень призвело до розробки комплексних розкислювачів, таких як силікомарганець, силікокальцій, КМК (кремній - марганець - кальцій) і ін. При цьому велике значення надається підбору складу розкислювачів для того, щоб вже при реагуванні з розчиненим у металі киснем утворилися включення, які відразу коагулювали б у великі частинки, які легко видаляються.

Розкислювачі додають у вигляді їх феросплавів або чистих металів. Розкислення тільки кремнієм є досить ефективним з утворенням твердих частинок SiO2. Розкислення тільки марганцем дає рідкі продукти реакції, але не є цілком ефективним з точки зору зниження вмісту розчиненого кисню. Коли ці два розкислювача застосовують разом, то спочатку утворюється продукт розкислення марганцем - рідкий шлак типу FeO-MnO, який захоплює твердий продукт розкислення кремнієм - частинки SiO2. Результуючим продуктом в цьому випадку є шлак типу FeО-MnO-SiO2, в якому активність оксидів кремнію і марганцю набагато нижче, ніж коли вони діють окремо [6, 7.]. Виникає синергетичний ефект підвищує ефективність марганцю і кремнію по зниженню рівня вмісту кисню в сталі [8, 9]. При спільному застосуванні марганцю і кремнію їх додають в розплав в певному співвідношенні, зазвичай в співвідношенні від 7: 1 до 4: 1 для отримання тонкої плівки рідкого шлаку як продукту реакції розкислення.

1.2 Сплави марганцю і їх значення в процесах виробництва сталі

Марганець відіграє важливу роль у чорній металургії. Близько 90 - 95% з усього марганцю, який виробляється в світі, використовується в виробництві чавуну і сталі у формі сплавів, таких як феромарганець і силікомарганець. На сьогоднішній день близько 30% марганцю застосовують в процесах виробництва сталі для десульфурації і в якості розкислювача [7]. Решта 70% марганцю використовується виключно в якості легуючого елемента при легуванні різних марок сталей і сплавів на залізній основі. Велика розмаїтість марок сталей обумовлює необхідність отримання марганцю і марганцевих феросплавів широкого сортаменту. Найбільш поширені марганцеві феросплави з допустимими межами концентрації вуглецю, кремнію, сірки і фосфору представлені в таблиці 1.1.

Високовуглецевий феромарганець марки ФMн70 з 0,35% фосфору підвищує концентрацію фосфору в сталі в 3-5 разів [10]. У конструкційній сталі з масовою часткою марганцю 0,5-1% ФMн70 вносить лише 0,003-0,005% фосфору, що в 5-10 разів нижче вимог стандартів. Однак в [11] показано, що і в цьому випадку зниження концентрації фосфору до тисячних часток відсотка дозволяє помітно підвищити пластичні і втомні властивості металу. Тому підвищення якості марганцевих сплавів за змістом в них фосфору і ефективності виплавки феросплавів з низьким вмістом фосфору має велике значення не тільки для виробництва високолегованої, але і простої вуглецевої сталі.

Таблиця 1.1

Вимоги до хімічного складу марганцевих феросплавів

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Феросплав | Марка | Хімічний склад, % (по масі) | | | | | |
| *Mn* | *C* | *Si* | *P* | | *S* |
| А | Б |
| **Феромарганець**  (ДСТУ 3547 - 97)  - низьковуглецевий  - середньовуглецевий  - високовуглецевий | ФМн90 | 85-95 | 0,5 | 1,8 | 0,05 | 0,3 | 0,03 |
| ФМн88 | 85-95 | 2 | 3 | 0,1 | 0,4 | 0,03 |
| ФМн78 | 75-82 | 7 | 6 | 0,05 | 0,7 | 0,03 |
| ФМн70 | 65-75 | 7 | 6 | 0,3 | 0,7 | 0,03 |
| **Силікомарганець**  (ДСТУ 3548 – 97) | МнС25 | ≥ 60 | 0,5 | 25-35 | 0,05 | 0,25 | 0,03 |
| МнС22 | ≥ 65 | 1,0 | 20-25 | 0,1 | 0,35 | 0,03 |
| МнС17 | ≥ 65 | 2,5 | 15-20 | 0,1 | 0,6 | 0,03 |
| МнС12 | ≥ 65 | 3,5 | 10-15 | 0,2 | 0,6 | 0,03 |
| **Металевий марганець**\* (ГОСТ 6008 – 90)  - електротермічний  -електролітичний | Мн965 | 96,5 | 0,10 | 0,8 | 0,05 | | 0,05 |
| Мн95 | 95,0 | 0,20 | 1,8 | 0,07 | | 0,05 |
| Мн998 | 99,8 | 0,04 | – | 0,003 | | 0,03 |
| Мн997 | 99,7 | 0,06 | – | 0,005 | | 0,10 |
| азотований марганець (ДОСТ 6008 – 90)  - електротермічний  -електролітичний | Мн87Н6 | 87,0 | 0,20 | 1,8 | 0,07 | | 0,05 |
| Мн89Н4 | 89,0 | 0,20 | 1,8 | 0,07 | | 0,05 |
| Мн91Н2 | 91,0 | 0,20 | 1,8 | 0,07 | | 0,05 |
| Мн92Н6 | 92,0 | 0,10 | – | 0,005 | | 0,10 |
| Примітка. \*За вимогою споживача металевий марганець виготовляють: з масовою часткою Si не більше 0,6% в марці Мн965; з масовою часткою Si не більше 1,3%, вуглецю не більше 0,13% в марці Мн95. | | | | | | | |

Марганець міститься в усіх сортах сталі і є розкислювачем або легующим елементом. Марганець у вигляді феромарганцю широко застосовують в сталеплавильних процесах. Він полегшує гарячу обробку стали тиском, утворюючи тугоплавкі з'єднання з сіркою і киснем. Залишкова кількість марганцю (0,25-1,0%), розчиняючись в фериті і частково утворюючи карбіди, позитивно впливає на механічні властивості стали. У цих межах марганець покращує прокалюваність сталі, підвищує межу плинності металу і майже не впливає на подовження. У конструкційні леговані стали вводять до 1,8% Мп. Марганець є аустенітоутворюючим елементом. Високовуглецева сталь з 13% Мп має в загартованому стані аустенітну структуру і добре чинить опір стиранню при ударному навантаженні. У комплексі з вольфрамом і молібденом марганець служить замінником нікелю в конструкційних сталях, а з азотом-в нержавіючих сталях.

В системі Mn-Fe, якою в першому наближенні можна описати феромарганець, існує велика температурно-концентраційна область твердих розчинів γ-Fe і γ-Mn. Діаграма рівноваги стану системи Mn-Fe представлена на рис. 1.1.

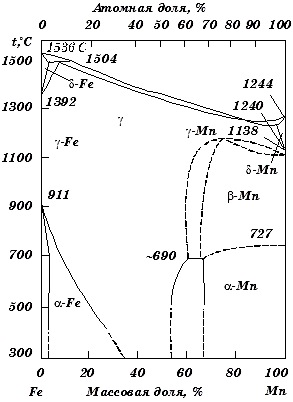


Рисунок 1.1 - Діаграма рівноважного стану системи Fe-Mn [18]

У рідкому стані залізо і марганець розчиняються необмежено з утворенням безперервного розчину. З підвищенням концентрації марганцю в сплавах системи Fe-Mn, температури ліквідусу і солідусу поступово знижуються, а потім підвищуються, доходячи до температури плавлення марганцю 1244ºС, проходячи через мінімум температури 1232ºС. Розчини на основі α-Mn і β-Mn існують при високих вмістах марганцю [12, 13]. З підвищенням концентрації марганцю в сплавах системи Fe-Mn температури ліквідусу і солідусу знижуються проходячи через мінімум при 87% (моль) Mn. У рідкому стані залізо і марганець розчиняються необмежена. Продукти розкислення заліза марганцем - оксиди FeO і MnO, утворюють безперервний ряд твердих розчинів [14.]. При введенні феромарганцю реакція розкислення наближається до рівноваги з марганцем [15, 16] на початку плавки і зберігає стан, що наближається до рівноваги, протягом усього періоду кипіння. Це обумовлено відсутністю утворення на феросплаві шару з тугоплавких оксидів, що гальмують процес розчинення марганцевих розкислювачів [17]. Температура плавлення феромарганцю знижується з підвищенням вмісту марганцю і вуглецю. Вона становить за даними Гасика М. І. [18] для маловуглецевого 1200-12500С, а для вуглецевого феромарганцю 1050-12000С. Доменний високовуглецевий феромарганець плавиться в інтервалі 1200-12200С. Розкислювальна здатність марганцю підвищується з пониженням температури [19.]. Тому при охолодженні сталі до температури кристалізації, марганець може продовжувати розкислювати метал. Це має важливе значення для виробництва киплячих сталей, які розкислюють одним марганцем.

Особливе значення має марганець, як розкислювач, у вигляді високо-вуглецевого феромарганцю при плавці киплячої сталі. Таку сталь розкислюють марганцем переважно в печі, при цьому угар марганцю досягає 60% [15]. Більш ефективний щодо угару і поліпшення якості металу є введення феромарганцю в ківш. При цьому зростають вимоги по вмісту кремнію в феромарганцю, оскільки при вмісті кремнію в ньому більше 1,0% [20] погіршується кипіння стали у виливниці і ростуть поверхневі пороки злитків через розташування стільникових пузирів близько до поверхні злитка і їх розкриття при нагріванні. За іншими рекомендаціями [21, 22] при введенні феромарганцю в ківш для розкислення киплячої сталі бажано, щоб вміст кремнію в ньому не перевищувало 1,5%.

Таким чином, використання високовуглецевого феромарганцю, як розкислювача і легуючого матеріалу, пред'являє високі вимоги до хімічного складу, в першу чергу, обмеження по вмісту кремнію. У вітчизняних стандартах на феромарганець передбачається виробництво низькофосфористого феромарганцю марки ФМн78А (Р< 0,05%), який є замінником дорогого металевого марганцю при виплавці сталей, головним чином, електропічного сортаменту. Допускається вміст фосфору не більше 0,3% і сірки до 0,02%. Ці вимоги можуть бути досягнуті при оптимальній технології виплавки вуглецевого феромарганцю, що забезпечує високі показники вилучення марганцю.

1.3. Сучасні технології отримання високовуглецевого феромарганцю

В даний час основна кількість феросплавів отримують в рудовідновлювальних дугових електропечах з використанням в якості відновника вуглецю, кремнію, алюмінію. У зв'язку із зростанням потреби народного господарства в марганцевих феросплавах і його експорту все більша увага приділяється питанням удосконалення технології їх отримання і пошуку шляхів інтенсифікації їх виплавки [23, 24].

Виробництво феромарганцю в електропечах. Одним з позитивних моментів електропічної плавки вуглецевого феромарганцю є відносно невисока величина втрат марганцю з реакційними газами [25]. В цьому випадку і при достатній кількості відновника в шихті (при активності вуглецю, близькою до одиниці) витяг марганцю буде визначатися розподілом його між металом і шлаком, яке, в свою чергу, залежить від активності марганцю в шлаку [26]. Якщо допустити, що такий розподіл в умовах промислової плавки близько до рівноважного, то, отже, воно повинно визначатися температурою реакційної зони і складом (основністю) шлаку і металу. Численні дослідження [25, 27] показують значний вплив основності шлаку на розподіл марганцю. При цьому одні автори [27] називають оптимальною величину основності близько 1,3, інші [28] - рекомендують більш високі значення основності при відповідному регулюванні транспортних властивостей шлаку [30].

В даний час основним способом підвищення технологічного вилучення марганцю при безперервній вуглецевотермічній плавці феромарганцю і інших марганцевих феросплавів є вибір і підготовка шихтових матеріалів, що передбачає надання їм необхідних, заданих фізико-хімічних властивостей, які надають, в кінцевому рахунку, вирішальний вплив на шлаковий і температурний режими процесу [28]. Залежно від основності шлаку процес виплавки високовуглецевого феромарганцю електротермічним способом ведуть на природній основності, яка визначається складом марганцевої шихти, без добавок основного флюсу - безфлюсовой спосіб виплавки або з добавками флюсу - флюсовий спосіб.

Безфлюсова технологія виплавки високовуглецевого феромарганцю, здійснюється при наявності багатих низькокремнистих руд з питомою масовою часткою марганцю на 1% кремнезему не менше 5 і має ряд переваг в порівнянні з флюсовим способом. Особливість і достоїнство безфлюсового способу полягає в утворенні двох корисних продуктів - високовуглецевого феромарганцю і низькофосфористого шлаку з вмістом 40 ... 50% MnO і близько 30% SiO2, який використовується як переробний при плавці низькофосфористого силікомарганцю. Безфлюсова плавка є практично безвідходним процесом. Шлаки безфлюсової плавки мають невисоку основність (CaO + MgO)/SiO2 близько 0,4, що при такому вмісті MnO в шлаку приводить до зниження активності SiO2 за рахунок утворення силікатів марганцю, а відновлення кремнію ускладнюється [19]. Крім того, виплавка високовуглецевого феромарганцю безфлюсовим способом відбувається при більш низькій температурі, що також ускладнює відновлення кремнезему, сплав виходить з вмістом кремнію не вище 1,0% [32]. Флюсовий спосіб виплавки високовуглецевого феромарганцю використовують при виробництві феромарганцю з бідних руд (відношення в руді Mn/SiO2 <4) для досягнення більш високого вилучення марганцю в сплав. Як флюс в шлак вводять матеріали, що містять СаО. Оптимальні значення основності шлаку становлять 1,5 ... 1,22 [26, 27].

1.4 Аналіз відомих способів зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю

Як вже зазначалося раніше, широке використання марганцю при одержанні сталі дещо обмежує його використання при розкисленні низьковуглецевих марок сталей в силу використання марганцю переважно у вигляді високовуглецевого феромарганцю. Вихідний переробний високовуглецевий феромарганець для окислювального рафінування від вуглецю з отриманням середньовуглецевого феромарганцю повинен мати низький вміст фосфору і кремнію [33]. Цим вимогам може відповідати високовуглецевий феромарганець, вироблений з використанням низькофосфористої марганцеворудної шихти і попередньо рафінований від кремнію киснем перед заливкою його в конвертер для подальшого зневуглецювання [34]. Як показали попередні дослідження середньовуглецевий феромарганець після окислювального зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю звичайного складу з нікопольських окисних концентратів, як правило, має підвищений вміст фосфору, що обмежує застосування середньовуглецевого феромарганцю в сталеплавильному виробництві. Тому для отримання середньовуглецевого феромарганцю з регламентованим стандартом низьким (0,1% Р) і зниженим (<0,4% Р) вмістом фосфору необхідно застосовувати високовуглецевий феромарганець, виплавлений за участю в шихті низькофосфористої марганцевої руди (імпортної) або малофосфористого марганцевого переробного шлаку, що істотно підвищує вартість переробного феромарганцю і, як наслідок, середньовуглецевого феромарганцю [29].

З числа інших вимог до вихідного високовуглецевого феромарганцю, як зазначено вище, першочерговим є низький вміст у ньому кремнію. У процесі продувки розплаву кремній окислюється вже в перші хвилини конвертації феромарганцю. Кремнезем, що утворився при взаємодії з закисом марганцю, підвищує хімічну агресивність шлакового розплаву по відношенню до періклазової футерівки. Кислий шлаковий розплав, впливаючи на основну футеровку, знижує її стійкість, що обумовлює необхідність застосовувати для футерування конвертерів достатньо дорогі періклазові вогнетриви в тому числі з електроплавленного магнезиту (періклазу) [12]. Підвищений вміст кремнію в вихідному високовуглецевого феромарганцs збільшує кількість SiО2 в шлаку, що супроводжується великою витратою вапна, яка також повинна мати низький вміст кремнезему для зменшення кратності шлаку і втрат марганцю з відвальних шлаком. Для зниження втрат металу за рахунок випаровування окислювальне конвертування низькокремнистого високовуглецевого феромарганцю необхідно зневуглецювання вести при раціональному температурному режимі. В умовах сировинної бази України феромарганець марок ФМн90А і ФМн88А з вмістом фосфору не більше 0,05% і 0,10% відповідно виплавляють в дугових електропечах з застосуванням в якості марганецьвмісного компонента шихти попередньо знефосфореного електрометалургійним способом переробного малофосфористого шлаку і низькофосфористого переробного силікомарганцю. Таким чином, практично не залежно від групи феромарганцю за вмістом фосфору фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у феромарганці. Велика увага розгляду фізико-хімічних закономірностей взаємодій та реалізації процесу у промислових умовах приділена в працях М.І.Гасика, С.Г.Грищенко, В.С.Куціна, А.М.Овчарука, В.А.Гладких, В.А.Гаврилова, О.Н.Сезоненко, А.Д.Крамарова, В.Я.Дашевського, С.М. Мазмишвили, N.A.Barcza, P.J.Bhonde, R.D.Angal, S.R.Mehta, M. Karbowniczek, S. Olsen, M.Tangstad та інших авторів.

Прийнято розглядати певну частку тривалості всього технологічного циклу як відновлювальну частину з поступовим переходом в умовно званий режим окислювального рафінування феромарганцю від розчиненого в ньому кремнію. Фізико-хімічно сутність силікотермічного способу отримання марганцю металевого, низько- і середньовуглецевого феромарганцю може бути представлена як поєднаний процес відновлення-рафінування з отриманням марганцевих феросплавів з заданим стандартом вмістом кремнію. Виходячи з фізико-хімічних умов інтенсифікації процесів рафінування та характеристики електропечей для їх виплавки перспективним є застосування конвертерів з донним дуттям киснем для рафінування високовуглецевого феромарганцю. У зв’язку з цим, актуальним є визначення термодинамічних характеристик процесів відновлення-окислення в системі Mn-Si-Fe-P-O-C шлак-метал-газ та розробка технології зневуглецювання високовуглецевих марганцевих розплавів при застосуванні продувки газоподібним киснем та обробки шлаковими розплавами певного складу.

1.5 Мета роботи і завдання дослідження.

Метою даної роботи є дослідження процесу рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям, створення моделей для обчислення активностей компонентів розплавів і розподілу елементів в системі шлак-метал.

Для цього вирішувалися такі основні завдання:

- провести оцінку сучасного стану та проблем отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів;

- визначити активність фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C та встановити залежність від складу сплаву та температури;

- теоретично обґрунтувати та експериментальним шляхом визначити показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом обробки оксидними сумішами;

- провести термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O і оцінити вплив де-яких параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем;

- визначити вплив оксидів лужних металів на в’язкість шлаків при виплавці марганцевих феросплавів;

- на основі теорії спрямованого хімічного зв'язку розробити моделі, що дозволяють визначати активності компонентів металевого і шлакового розплавів;

- визначити фізико-хімічні особливості зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю для одержання середньовуглецевого;

- дослідити термодинаміку реакцій відновлення марганцю зі шлакового розплаву кремнієм силікомарганцю;

- провести експериментальні дослідження рафінування високовуглецевого феромарганцю продувкою в конвертері з донним дуттям.

Висновки до розділу 1

1.Аналіз наявної літератури показав, що широке використання марганцю при одержанні сталі дещо обмежує його використання при розкисленні низьковуглецевих марок сталей в силу використання марганцю переважно у вигляді високовуглецевого феромарганцю. Вихідний переробний високовуглецевий феромарганець для окислювального рафінування від вуглецю з отриманням середньовуглецевого феромарганцю повинен мати низький вміст фосфору і кремнію. Цим вимогам може відповідати високовуглецевий феромарганець, вироблений з використанням низькофосфористої марганцеворудної шихти і попередньо рафінований від кремнію киснем перед заливкою його в конвертер для подальшого зневуглецювання.

2.Як показали попередні дослідження середньовуглецевий феромарганець після окислювального зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю звичайного складу з нікопольських окисних концентратів, як правило, має підвищений вміст фосфору, що обмежує застосування середньовуглецевого феромарганцю в сталеплавильному виробництві. Тому для отримання середньовуглецевого феромарганцю з регламентованим стандартом низьким (0,1% Р) і зниженим (<0,4% Р) вмістом фосфору необхідно застосовувати високовуглецевий феромарганець, виплавлений за участю в шихті низькофосфористої марганцевої руди (імпортної) або малофосфористого марганцевого переробного шлаку, що істотно підвищує вартість переробного феромарганцю і, як наслідок, середньовуглецевого феромарганцю. З числа інших вимог до вихідного високовуглецевого феромарганцю, як зазначено вище, першочерговим є низький вміст у ньому кремнію. У процесі продувки розплаву кремній окислюється вже в перші хвилини конвертації феромарганцю.

Список використаної літератури до розділу 1

1. Явойский В. И., Близнюков С. А., Вишкарёв А.Ф. Включения и газы в сталях. - М.; Металлургия, 1980.

2. Свяжин А. Г., Вишкарёв А.Ф., Явойский В.И. Теория и технология новых процессов в производстве стали. - М.; Металлургия, 1976.

3. Явойский В. И., Горохов Л.С. Вопросы поведения неметаллических включений в жидкой стали. Сталь. - 1970. - № 3. - С. 228-233.

4. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть 1. Термодинамические и кинетические закономерности/ Г. Кнюппель; пер. с нем. Г.Н.Еланского – М.: Металлургия, 1973. – 312с.

5. Plockinger E., Wahlster M. // Stahl und Eisen. 1960. № 10. S. 659-669.

6. Марганец. Гасик М.И. М.: Металлургия. – 1992. – 608 с.

7. Физико-химия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов / Гасик М.И., Лякишев Н.П. Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии». 2005. -448 с.

8. Камкина Л.В., Безшкуренко А.Г., Камкин В.Ю., Пройдак С.В. Раскисление стали и проблема удаления неметаллических включений / Сучаснi проблеми металургiї. – Т. 19. – Вип. 1. – 2016. – С. 176-185.

9. Синергетический эффект использования комплексных раскислителей стали. / Камкина Л.В., Безшкуренко А.Г., Камкин В.Ю., Колбин Н.А., Дрожжина В.С. // XVII International scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, materiał engineering and production engineering». Series: Monografie Nr 56. 15-20.05.16. – Częstochowa, Poland. -2016. - S. 54-60.

10. Влияние фосфора на сопротивление разрушению низкоотпущенной стали в зависимости от размера зерна / У.П. Латышова, Г.А. Островский, В.И. Сарак и др. // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т.45. – Вып. 2. – С. 417-419.

11. Носарева Е.С. О влиянии отношения на хладноломкость стали / Е.С. Носарева, К.В. Попов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1965. – № 2. – С. 131-133.

12. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеродистого ферромарганца: монографія // А.Г.Величко, Юньшен Ду, М.И.Гасик. Днепропетровск. НМетАУ. 2016. - 259 с.

13. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов : Справочник [Текст] : в 2 т. / Р.П. Элиот. - М. : Металлургия , 1970. - Т. 1-2.

14. .Линчевский Б.В. Растворимость кислорода в расплавах железо-хром и железо-хром-никель [Текст] / Б. В. Линчевский, А. М. Самарин // Известия АН СССР, ОТН. - 1953. - №5. - С. 29-36.

15. Строганов А. И. Производство качественной стали в мартеновских печах [Текст] / А.И. Строганов, М.И. Колосов. - М.: Металлургиздат, 1961. - 416 с.

16. Казачков И. П. Легирование стали [Текст] / Казачков И. П. - К.: Техника, 1982. - 120 с.

17. Михайлов Г. Г. Раскисление и десульфурация стали кальцием, марганцем и алюминием [Текст] / Г. Г. Михайлов, А. Г. Тюрин // Известия АН СССР. Металлы. - 1983. - №2. - С. 18-21.

18. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Анализ информационного ресурса данных о температурных зависимостях вязкого течения марганца, кремния и растворов марганец-кремний // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015.№5. С. 19-25.

19. Электрометаллургия стали и ферросплавов [Текст] / [Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рощин, М. А. Рысс и др.]. - М.: Металлургия, 1974. - 550 с.

20. Струговщиков Д. П. Производство малоуглеродистой стали [Текст] / Струговщиков Д. П. — М. : Металлургиздат, 1950. — 216 с.

21. Хан Б.Х. Раскисление, дегазация и легирование стали [Текст] / Хан Б.Х. - М.: Металлургиздат, 1960. - 237с.

22. Мартеновское производство стали (основной процесс) [Текст] // Комитет физической химии сталеплавления отдела чёрных металлов Американского общества горных инженеров и металлургов. - М.: Металлургиздат, 1947. - 718 с.

23. Куцин В.С. Оценка эффективности работы печей для выплавки марганцевых ферросплавов [Текст] / Кучер И.Г., Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Дедов Ю.Б. / Сталь. - 2006. - №6. - С.74-77.

24. Дашевский В.Я. Совершенствование технологических процессов произ-водства марганцевых ферросплавов [Текст] / В.Я. Дашевский, В.И. Ка-шин, Н.П. Лякишев., Б.Ф.Величко, В.И. Ишутин / Известия Вузов. Чёрная металлургия. - 1992. - №.12. - С.43 - 48.

25. Акбердин А.А., Конуров У.К., Султангазиев Р.Б. Марганцовистая емкость и оптическая основность металлургических шлаков. *Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия*. 2018;61(1):40-45. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-1-40-45>

26. Камкіна Л.В., Надточій А.А., Ду Юньшен Аналіз впливу основності на рівноважний склад фаз в системі MnO-CaO-SiO2.Інформаційні технології в мета-лургії та машинобудуванні: Матеріали міжнародної науково-технічній конферен-ції., НМетАУ, ІВК «ITMM», м.Дніпро, 28-30 березня 2017. – С.37.

27. Gasik M. (Eds.) Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2013. 536 p.

28. Куцин В.С. Электрические и технологические режимы виплавки крупнотоннажных марганцевих ферросплавов в высокомощных електропечах: монографія / В.С.Куцин, О.И.Поляков, М.И.Гасик. – Днепропетровск:ЧМП «Экономика», 2011. – 316с.

29. Velychko O., Du Yunshen, Mianovska Y., Kamkina L., Ankudinov R. Physical and chemical bases of decarburization of high-carbon ferromanganese melt // Теорія і практика металургії. - №1. - 2020. С.30-35.

30. Ду Юньшен, Величко А.Г Вязкость марганцевых шлаков и ее прогнозирование на основе параметров межатомного взаимодействия. / Матеріали VIII Міжнародної конференції « Молоді вчені 2017 – від теорії до практики » 17 лютого 2017 р., м. Дніпро, Україна . С. 25-28.

31. Стовба Я.В. Неравновесное состояние системы метал-шлак и реальные коэфициенты распределения элементов между ними в ванне печи при выплавке углеродистого ферромарганца / Стовба Я.В., Камкина Л.В., Яковлев Ю.Н // Теория и практика металлургии. – Днепропетровск: НМетАУ. 1998. №2. С.7-9.

32. Стовба Я.В. Моделирование извлечения марганца в сплав при получении высокоуглеродистого ферромарганца с использованием статической модели / Я.В.Стовба, Л.В.Камкина, В.П.Камкин //Тезисы докладов межгосударственной научно-методической конференции «Проблемы математического моделирования». 28-30 мая 2008г. Днепродзержинск. С.151-152.

33. Мяновська Я.В., Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди // Теорія і практика металургії. 2019. №2. С.186-188.

34. Величко А.Г., Гасик М.И., Ду Юньшен. Рафинирование высокомарганцовистого расплава при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем // Series: Monographs No 68 . “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering, production engineering and physics”. Czestochova, Poland, 2017. – P. 42 – 46.

35. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015. № 4. С.34-37.

Матеріали розділу опубліковано у [12, 18, 26, 29, 30, 33, 34, 35].

РОЗДІЛ 2

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РАФІНУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ МАРГАНЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ РЕАГЕНТІВ У РІЗНОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ**

2.1Теоретичні та технологічні передумови при зневуглецюванні високовуглецевого марганцевого розплаву газоподібним киснем

Марганцеві феросплави широко використовуються при виплавці сталі та сплавів, переважно у формі феромарганцю та феросилікомарганцю. При виплавці ряду марок сталі, необхідно використовувати феромарганець зі зниженим вмістом вуглецю - феромарганець середньо- та низьковуглецевий. Вихідний переробний високовуглецевий феромарганець для окисного рафінування від вуглецю з отриманням середньовуглецевого феромарганцю повинен мати низький вміст фосфору і кремнію. Цим вимогам може відповідати високовуглецевий феромарганець, вироблений з використанням низькофосфористої марганцеворудної шихти і попередньо рафінований від кремнію киснем перед заливкою його в конвертер для подальшого зневуглецювання. Як показали попередні досліди, середньовуглецевий феромарганець після окислювального зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю звичайного складу з нікопольських окисних концентратів, як правило, має підвищений вміст фосфору, що обмежує застосування середньовуглецевого феромарганцю в сталеплавильному виробництві. Тому для отримання середньовуглецевого феромарганцю з регламентованим стандартом низьким (0,1% Р) і зниженим (<0,4% Р) вмістом фосфору необхідно застосовувати високовуглецевий феромарганець, виплавлений з застосуванням низькофосфористої марганцевої руди (імпортної) або малофосфористого марганцевого переробного шлаку, що істотно підвищує вартість переробного феромарганцю і, як наслідок, середньовуглецевого феромарганцю.

З числа інших вимог до вихідного високовуглецевого феромарганцю першочерговим є низький вміст у ньому кремнію. У процесі продувки розплаву кремній окислюється вже в перші хвилини конвертації феромарганцю. Кремнезем, що утворюється, взаємодіє з закисом марганцю, підвищує хімічну агресивність шлакового розплаву по відношенню до періклазової футерівки. Кислий шлаковий розплав, впливаючи на основну футеровку, знижує її стійкість, що обумовлює необхідність застосовувати для футерування конвертерів високовогнетривкі дорогі періклазові вогнетриви в тому числі з електроплавленого магнезиту (періклазу).

Підвищений вміст кремнію в вихідному високо вуглецевому феромарганцю збільшує кількість SiО2 в шлаку, що супроводжується великою витратою вапна, яке також повинно мати низький вміст кремнезему для зменшення кратності шлаку і втрат марганцю з відвальним шлаком. Для зниження втрат металу в газову фазу окислювальне конвертування низькокремнистого високо вуглецевого феромарганцю для окислення вуглецю необхідно вести при раціональному температурному режимі.

*Теоретичні та технологічні передумови зневуглецювання розплаву високовуглецевого феромарганцю.*

Результати узагальнення та аналізу термодинамічних характеристик системи Mn-C представляють інтерес для порівняльного аналізу особливостей процесів отримання середньовуглецевого феромарганцю методом газокисневого зневуглецювання електропічного високовуглецевого феромарганцю (ДСТУ 3547-97, 75-82% Mn, максимальний вміст вуглецю 7%) і способом силікотермічного рафінування феросилікомарганцю (ДСТУ 3548-97, не менше 65% Mn, 15-20% Si, 2,5% С) від кремнію оксидами високомарганцевого шлакового розплаву.

В системі Mn-C існує ряд карбідів марганцю. Температурна залежність насиченого вмісту вуглецю в рідкому марганці може бути описана рівнянням -0,373, (2.1)

де мольна доля вуглецю в розплаві. При температурі 1773К розчинність вуглецю в рідкому марганці складає 7,892%, а при 1873К 8,116%.

Таблиця 2.1 Типи карбідів в системі марганець-вуглець

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Карбідна фаза, карбід | ɛ-фаза | Mn23C6 | Mn15C4 | Mn3C | Mn5C2 | Mn7C3 |
| Вміст вуглецю, %ат. | 17…27,5 | 20,7 | 21,1 | 25,0 | 28,6 | <30 |
| Вміст вуглецю, %мас. | - | 5,38 | 5,42 | 6,77 | 8,03 | 8,57 |

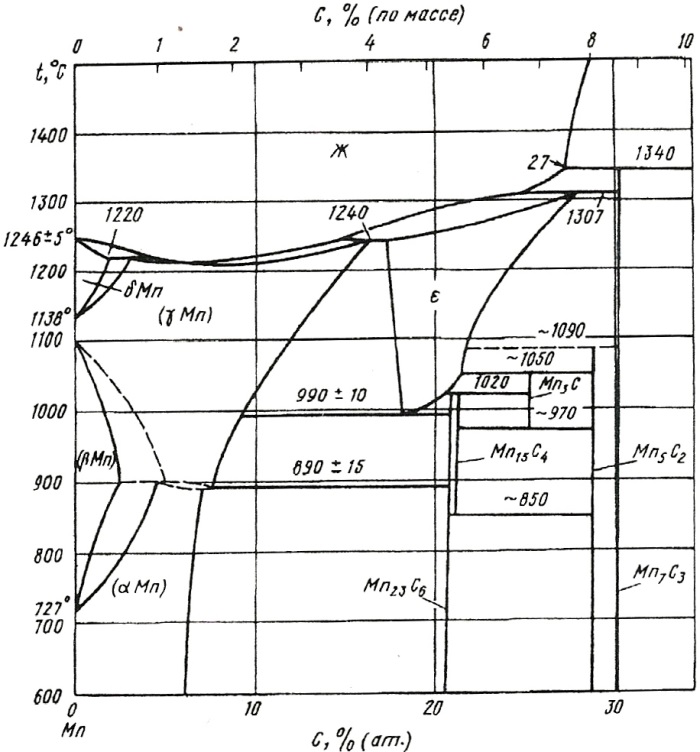


Рисунок 2.1 Діаграма рівноважного стану системи марганець - вуглець [1]

Найбільш достовірні дані [2] термодинамічних характеристик карбідів марганцю визначають, що взаємодія марганцю з вуглецем здійснюється по реакціям

7Mn + 3C = Mn2C3; ΔGT = - 94015 - 2,05∙Т, Дж / моль (2.2)

3Mn + C = Mn3C; ΔGT = - 13920 - 1,086∙Т, Дж / моль (2.3)

У твердому високовуглецевому переробному феромарганцю (~8% С) вуглець представлений карбідом [Mn,Fe]7C3 [3].

Реакція взаємодії вуглецю, розчиненого в рідкому марганці з оксидом марганцю

[C]Mn +MnO(тв., рідк.) =Mn(рідк.) +CO (2.4)

K=

може бути представлена сумою реакцій

MnO(тв.,рідк.) =Mn(рідк.) +1/2O2 (2.5)

ΔGт=406873-88.05T, Дж/моль

Cгр. +1/2O2=CO (2.6

ΔG=-114593-86.12T, Дж/моль

Cгр. =[C]1%(Mn) (2.7)

ΔG=*RTln*

Значення коефіцієнтів активності при нескінченному розбавленні за даними різних авторів значно відрізняються [4, 5]

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | 1673 | 1873 | 1628 | 1873 | 1628 | 1628-1773 |
|  | 0,384 | 0,414 | 0,151 | 0,340 | 0,749 | 0,266-0,301 |

Рівняння температурної залежності коефіцієнта активності має вигляд

=-0.853+6.531·10-4T (2.8)

З використанням рівняння (2.8) розраховано змінення енергії Гіббса реакцій (2.4) та (2.7)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т,К | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 |
| ΔG2.7, кДж/моль | -63,0 | -63,0 | -63,1 | -63,7 | -64,5 | -65.3 |
| ΔG2.4, кДж/моль | 76,6 | 59,0 | 42,0 | 25,0 | 8,4 | -81,3 |

Дані свідчать, що реакція (2.7) одержує помітний розвиток при температурі вище 1800°С для умови вмісту вуглецю в розплаві на рівні 1%. В промисловому високо вуглецевому феромарганці вміст вуглецю складає близько 6,5%. Значення активності при вмісті вуглецю 6,5% при температурі 1873К становить 2,5 [6], визначення змінення енергії Гіббса для реакцій (2.7) та (2.4) відповідно складає -33800 Дж/моль та -160Дж/моль. Таки чином, реакція взаємодії вуглецю, який міститься у високо вуглецевому розплаві феромарганцю з оксидом марганцю помітний розвиток отримує при 1600°С, тоді вміст вуглецю 2% може бути досягнуто при температурі 1750°С. Отримані дані співпадають з даними теоретичного аналізу рафінування високовуглецевого феромарганцю від вуглецю оксидом марганцю [7]

Обчислення коефіцієнтів активість і в залежності від вмісту кремнію в феромарганцю можна здійснювати за рівняннями, які наведені в роботі [8]

+ 771 (2.9)

[4.5+85*x* – 904 (2.10)

У дослідженнях за стандартний стан прийнятий рідкий марганець і графіт. У розрахунках за стандартний стан можна приймати значення насичених розчинів вуглецю в марганці. Дослідженням активності марганцю і вуглецю методом рівноваги розплаву системи Mn-С з твердим оксидом МnО і газовою фазою Ar-СО з контрольованим парціальним тиском СО по реакції [6 ]

, (2.11)

, (2.12)

встановлено константу рівноваги наведеної вище реакції і концентраційні залежності [5]. Залежності коефіцієнтів активностей марганцю і вуглецю від мольних часток марганцю і вуглецю в сплаві описується рівнянням

(2.13)

(2.14)

Окислювальним рафінуванням високо вуглецевого феромарганцю в кисневому конвертері з донною подачею кисню встановлено [9], що відношення [%Мn]/[%С] залежить від температури, і ця залежність задовільно описується рівнянням

(2.15)

З ростом температури знижується вміст вуглецю, але разом з тим, істотно підвищується і тиск пари марганцю, що випливає з виразу

(2.16)

Зневуглецювання феромарганцю газоподібним киснем слід вести при відносно помірних температурах для зменшення втрат марганцю через випаровування та узгоджуючи швидкість окислення вуглецю зі зниженням втрат марганцю через випаровування.

Рафінування високовуглецевого феромарганцю марганцевою рудою, високо марганцевими шлаковими розплавами було здійснено піонерськими дослідженнями В.А. Боголюбова [10, 11]. В дуговій електропечі сталеплавильного типу розплавляли високо вуглецевий феромарганець у суміші з марганцевою рудою. Хімізм процесу рафінування досить простий, не потребує виробництва феросилікомарганцю, що є привабливим для підприємств, які виплавляють тільки феромарганець.

За даними Н.В. Толстогузова [12] зміна енергії Гіббса реакції взаємодії МпО з розчиненим у марганці вуглецем має вигляд

*,* (2.17)

, Дж / моль. (2.18)

Теоретична температура рівноваги цієї реакції, прийнятої за температуру початку реакції дорівнює 1597К (1324°С).

Автори [5] труднощі отримання рафінованого високо вуглецевого феромарганцю окислювальним рафінуванням пояснюють утворенням розчину вуглецю в марганці при взаємодії рідкого марганцю з окисом вуглецю.

Як показано в роботі [4] реакція взаємодії вуглецю високо вуглецевого феромарганцю з оксидом марганцю може отримати помітний розвиток вже при температурі 1600°С, а вміст 2% може бути досягнутий при температурі близько 1750°С. Через напружений тепловий баланс рафінування високовуглецевого феромарганцю повітрям не отримало промислового впровадження. Однак ідеї, закладені в дослідах для продування розплаву феромарганцю повітрям, були розвинені в наступних роботах по зневуглецювання феромарганцю газоподібним киснем.

*Термодинамічні передумови взаємодії закису марганцю і кремнію*. Процес відновлення марганцю з чистою рідкого закису марганцю розчиненим у марганці кремнієм може бути представлений хімічною реакцією [13 – 15]

2МnОж + [Si] 1% p-p = 2Мnж + SiO2ж.  (2.19)

Залежність зміни енергії Гіббса реакції від температури з урахуванням термодинамічних даних фазових перетворень проміжних реакцій має вигляд

Дж г·ат Si. (2.20)

Апроксимування функціональної залежності для інтервалу температур 1250-1700 ° С призводить до спрощеної записи рівняння:

(2.21)

Для більш повного термодинамічної аналізу силікотермічного процесу слід враховувати, що відновлення марганцю при отриманні металевого марганцю і середньовуглецевого феромарганцю відбувається не з чистого закису марганцю, а з марганцевосилікатних розплавів, для яких можна прийняти існування як Mn2SiO4 (аналог природного мінералу тефроїту) і MnSiO3 (родоніту). Реакції відновлення марганцю з силікатних розплавів мають вигляд:

Mn2SiO4 + [Si] 1% p-p = 2Мnр + 2SiO2ж, (2.22)

MnSiO3 + [Si] 1% p-p = 2Мnр + 3SiО2ж. (2.23)

Введення в розплав системи MnO-SiО2 оксиду кальцію підвищує термодинамічні умови більш повного відновлення марганцю внаслідок збільшення активності закису марганцю і зниження активності кремнію в шлаку. Неповне протікання реакції до рівноважних низьких концентрацій МnО в шлаку обумовлено як зниженням по ходу процесу активності закису марганцю, так і активності кремнію, розчиненого в марганці.

Враховуючи високу спорідненість кремнію до кисню фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у феромарганцю (марганцю), тобто як поєднаний процес відновлення-рафінування з отриманням марганцевих феросплавів з заданим стандартом вмісту кремнію.

2.2 Аналітичний огляд існуючих технологічних рішень рафінування від фосфору сплавів на основі марганцю

На відміну від марганцевих руд Австралії, Індії, ПАР, які містять фосфору відповідно в мас.%: 0,0013; 0,012; 0,008, руди України мають більш високий вміст фосфору. Так в рудах Нікопольського родовища міститься фосфору в мас.%: 0,15…0,3 в оксидних рудах і до 0,6 в карбонатних рудах. Цей факт істотно впливає на технологію отримання низькофосфористого шлаку і товарного феромарганцю. Необхідно також відзначити, що припустима концентрація фосфору в марганцевих феросплавах постійно регламентується. Для відповідальних марок сталі з високими службовими характеристиками вміст фосфору строго обмежується [4]. Одним з факторів зниження вмісту фосфору в сталях є зменшення його вмісту в марганцевих феросплавах [5]. Його ефективність визначається рівнем розвитку теорії та практики феросплавного виробництва. Рафінування сплавів від фосфору, а також вторинних продуктів їх виробництва, до складу яких входять елементи з високою хімічною спорідненістю до кисню (Mn, Cr, Ti, Nb, V і ін.), є важливим завданням теорії і практики. Підвищення конкурентної боротьби за ринки збуту продукції вимагає від виробників феромарганцю отримувати сплави з масовою часткою фосфору 0,15 ч 0,35%, в яких відношення [P]/[Mn] має становити 0,0019 ч 0,0045 і менше [1]. Значний інтерес металургів до розробки способів рафінування марганцевих сплавів пояснюється необхідністю істотного зниження в сплавах і сталях вмісту фосфору, основним джерелом надходження якого в сплав є марганцеві руди. Рафінування розплавів, одержаних на їх основі, в окислювальних умовах шляхом продувки розплавів газоподібним киснем або шляхом присадки твердих окислювачів представляється малоефективним. У цих умовах разом з фосфором в шлак може перейти і частина марганцю - елемента з більш високою хімічною спорідненістю до кисню. Утворений шлак на основі оксидів цих елементів, насичений фосфором, є техногенним відходом, що важко утилізується. Раціональне рішення задач такого типу дозволить отримувати додаткову кількість сталей і сплавів, збільшивши при цьому коефіцієнт наскрізного вилучення цінних легуючих елементів з вихідної сировини при гарантовано низькому їх угару.

Існуючі способи рафінування сплавів на основі марганцю та інших елементів з високою хімічною спорідненістю до кисню можна розділити, виходячи з їх фізико-хімічної суті, технологічних особливостей і типу одержуваних продуктів на декілька груп.

По агрегатному стану об'єкта рафінування: рафінування сплаву в твердому або рідкому стані з отриманням продукту - низькофосфористого марганцевого сплаву і відходу, яким є шлак, насичений сполуками фосфору.

За типом основних реакцій, які забезпечують інтенсивне і досить повне переведення фосфору в заданому напрямку: окислювальні, відновлювальні, окислювально-відновлювальні або обмінного типу.

У напрямку основної реакції рафінування, яка забезпечує переведення фосфору: *з металу в шлакову фазу* з метою отримання металевого сплаву на основі марганцю з низьким вмістом в ньому фосфору з досягненням високих значень коефіцієнта розподілу фосфору між шлаком і металом; *з металу в газову фазу* шляхом утворення його летких з'єднань; із залишенням фосфору в металевій фазі з отриманням низькофосфористого марганцевого шлаку.

За температурою рафінування металу: найбільш доцільно проводити рафінування металів і сплавів при температурі, яка відповідає даній технологічній схемі їх отримання. Наприклад, при рафінуванні ванадієвого шлаку кисневої продувкою використовують вихідний фізично холодний чавун з температурою 1250…1300°С. Вихідна температура супутнього марганцевого сплаву становить 1320…1350°С.

За кількістю окремих стадій, які вирішують відповідні технологічні задачі за рахунок реалізації як відновлювальних так и окислювальних реакцій. З накопиченням нових даних наведена класифікація може бути розширена або уточнена.

На основі ретельного аналізу фізико-хімічної сутності, переваг та недоліків найбільш поширених способів видалення фосфору із марганцевого сплаву в твердому або рідкому станах, які підтверджені патентами, або випробувані в промислових умовах, можливо зробити обґрунтовані висновки. Існуючим способам дефосфорації феромарганцю притаманні недоліки, які обмежують або практично виключають можливість їх використання в промислових умовах (табл.1). Так, в способі дефосфорації феромарганцю в твердому стані передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням і нагріванням, необхідним для проведення дефосфорації сплаву при температурі 900…950°С сумішшю NaCl-Na2CO3 (1-3: 1), яку змішують з феромарганцем у співвідношенні 1:1…2 [16, 17]. Дефосфорація феромарганцю за цим способом здійснюється за наступною реакцією:

2Mn3P + 3Na2CO3 = 2Na3(PO4)2 + CO + 2Mn3C (2.24)

Отримані при апробації цього способу результати свідчать про те, що дефосфорація марганцевих сплавів (ФМн70, ФМн88Р30) тільки розплавом СaCl2, а також сумішшю CaCl2 і NaCl дозволяє отримати зниження фосфору в межах 11-25%. Досягти високих ступенів переводу фосфору зі сплаву в шлак, при використанні легкоплавких сумішей на основі хлористого натрію, кальцію, кальциту, натрієвої селітри і ін., на що вказують автори [6], можливо тільки при високих витратах сумішей зазначеного вище складу. Так ступінь дефосфорації ~ 80% може бути досягнута при співвідношеннях сіль:сплав, яке дорівнює 1,0. Авторами встановлено, що більш високі показники дефосфорації марганцевих сплавів досягаються при використанні легкоплавких солей з додаванням кисневовмісних компонентів: NaOH, Na2CO3, NaNO3 і CaCO3.

Таблиця 2.2 Способи дефосфорації марганцевих сплавів

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Джерело | Об’єкт рафінування | Характеристика способу | | |
| Основна реакція/склад реагенту | Температура рафінування | Результат обробки |
| [16] | Феромарга-  нець, фрак-  ція (1ч3 мм) | 2Mn3P + 3Na2CO2 = 2Na3(PO4)2+  +CO+2Mn3C;  суміш NaCl-Na2CO3  (1…3):1) з феромарган-  цем в співвідношенні  1:(1…2) | 900-950°С; рідкий сплав  обробляється протягом 10-  12 хв.,  твердий - 120хв. | Практична відсутність  інтенсифікації процесу  факторами зовнішнього  впливу. Вимагає вико-  нання додаткових опе-  рацій и обладнання. |
| [17] | Високолего-  ваний розп-  лав | [P]+3/2H2O+3/2C =  PH3 ↑ + 3/2CO | При температурі рідкого  розплаву | Окислювальний потен-  ціал в реакційній зоні  винен буті на рівні 10-  18 ч 10-20 атм. Пруж-  ність парів фосфору  над металевим розп-  лавом становить мен-  ше 10-8 ч 10-9 атм.  Виділення шкідливих  з’єднань, що містять  фтор. |
| [18] | феромарга-  нець | Шлаки ферохромового  виробництва, плавико-  вий шпат, карбонат на-  трію, шлаки фероти-  танового виробництва,  карбонат кальцію, гідро-  ксид натрію, гідрооксид  кальцію, оксиди заліза  або марганцю, кріоліт -  Na3AlF6 | При температурі рідкого  розплаву | Нагрів, розплавлення  феросплавів в печі та  випуск в ківш, який по-  передньо нагрівається  до 600-900°С, усклад-  нюється процес.  Висока токсичність крі-  оліту. |
| [19] | Феросиліко-  хром | 5СаО + Si + 2Р + С  =Са3P2+2CaO∙SiO2+СО | > 1500°С; рідкий розплав | Комплексні фосфіди  заліза та хрому мають  високу термодинамічну  міцність. Для досягнен-  ня високих коефіцієнтів  розподілу фосфору не-  обхідно підвищувати  вміст кремнію в сплаві. |
| [20] | феромарга-  нець | 2Mn3P+3Na2CO3=  2Na3(PO4)+CO+2Mn3C |  |  |

Більш перспективним, на наш погляд, є спосіб, в якому передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує необхідності попередньої крісталізації сплаву з наступним його подрібненням перед проведенням дефосфорації. Значний час обробки сплаву за практичною відсутністю способів інтенсіфікації процесу різко знижує продуктивність та підвищує собівартість продукції. На думку авторів, запропонована ними технологія дефосфорації може становити інтерес при утилізації дріб’язку, який утворюється при розливі, дробленні і класифікації марганцевих сплавів.

Спосіб дефосфорації легованих розплавів шляхом випаровування фосфору з металу в газову фазу здійснюється у дві стадії [21, 22]. На першій - окислювання фосфору до Р2О5 з подальшим його переходом в шлак. На другій стадії для переводу фосфору в газову фазу в зону утворення оксидної фази вводиться вуглець у вигляді графіту. Максимальне значення ступеню дефосфорації, отримане в ході рафінування на протязі 3-4 хвилин обробки. становило 50…60% з мінімальною втратою хрому. При більш тривалій витримці степінь дефосфорації зніжувалась до 20%. В якості окиснювача можливе використання газокисневих сумішей або твердого окиснювача. Слід відзначити, що перехід фосфору через шлак в газову фазу уявляється малоймовірнім, так як пружність парів фосфору над металевим розплавом становить величину менше 10-8…10-9 атм. Для реалізації за даним способом необхідне здійснення реакції: [P] + 3/2H2O + 3/2C = PH3 + 3/2CO.

Окислювальний потенціал системи повинен буті на рівні 10-18…10-20 атм. Необхідність підтримки низького окислювального потенціалу реакційної зони протягом усього часу рафінування пов'язано зі значними технологічними труднощами, що ставить під сумнів доцільність технологічної схеми для здійснення даного процесу в промислових умовах. Також продуктом даної реакції є PH3 (фосфін), що відноситься до речовини загальної отруйної дії та потребує додаткових витрат на його нейтралізацію.

Значна кількість компонентів-реагентів (шлаки ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, шлаки феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид натрію, гідроксид кальцію, оксиди заліза або марганцю, кріоліт - Na3AlF6), які складають суміші для дефосфорації, ускладнюють процес дефосфорації феросплавів, тому що включають нагрів сплаву, розплавлення в печі та випуск в ківш, який попередньо нагрівається до 600-900°С [18]. Висока токсичність кріоліту, як джерела утворення HF або шламу його виробництва, є окремим и досить суттєвим недоліком розглядає мого способу, який негативно впливає на екологічну безпеку. В якості додаткової інформації, яка може бути використана при розробці складів шлакоутворюючих сумішей рафінуючого призначення і вибору умов, що знижують шкідливий вплив криоліту, наведено його склад, мас. %:F - 51,5; Na - 22,8; Al - 15,5; SO4 - 0,35; SiO2 - 0,18; C - 1,45; Fe2O3 - 0,23. Результати проведених термодинамічних розрахунків дозволили отримати температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF4 і CaSO4 (рис.2.2). Аналіз наведених залежностей свідчить про те, що перехід сірки в ульфатну форму виключає утворення HF по реакції 1. Для отримання більш повної інформації про небезпеку використання матеріалів, що містять фтористі з'єднання, проведено розрахунки змінення концентрації НF на різних відстанях від джерела його виділення (рис. 2.3).

В якості джерела НF використано дослідні шлакові розплави на основі CaO, Al2O3, SiO2 та CaF2 при 1300°С. -



Рисунок 2.2 - Температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF4 і CaSO4 за реакціями:

1.CaF2 + H2SO4 → 2HF↑ + CaSO4; 2. CaF2 + H2O → 2HF↑ + CaO;  
 3. Ca(OH)2 + H2 SO4 → CaSO4 + 2H2O; 4. 4HF + SiO2 → SiF4↑ + 2H2O;   
5. CaS + 2HF → CaF2 + H2S; 6. CaCO3 + H2SO4 → CaSO4 + H2CO3; H2SO3 → CO2 + H2O Рисунок 2.3 - Залежність вмісту НF (мг/м3) в атмосфері від відстані від джерела НF (м) - дослідного шлаку при 1300°С: ряд 1 - вміст CaF2 - 10%; ряд 2 - вміст CaF2 - 20%.

Експериментальні дані про вміст НF на різних відстанях від джерела його утворення, які представлені на рис. 2.3, свідчать про те, що необхідний пошук замінників фторвмісних матеріалів, які застосовуються для зниження температури і в'язкості шлакових розплавів, використання яких на заводах країн Євросоюзу заборонено.

Згідно [23, 24] при нагріванні шламів електролітичного виробництва алюмінію, які можуть бути використані в якості одного з компонентів суміші для дефосфорації, з великою термодинамічною ймовірністю можуть протікати наступні реакції за участю фторидів кальцію і магнію, що входять до складу шламів, та фтористоводневої кислоти з концентрацією 25-35% і соди:

12HF + Al2O3 + 3Na2CO3 = 2Na3AlF6 + 3CO2 + 6H2O, (2.25)

Na2SO4 + 2HF = 2NaF + H2SO4, (2.26)

SiO2 + 6HF = H2SiF2 + 2H2O, (2.27)

Аналіз представлених реакцій (2.25-2.27) свідчить про те, що по реакції (2.25) відбувається утворення кріоліту. Для видалення сульфатів з розчинів га-зоочистки автори пропонують використовувати спосіб виведення сульфатів з використанням природного холоду, описаний в [24].

У дослідженнях дефосфорації залізохромистих сплавів встановлено, що сплави без кремнію, насичені вуглецем, рафінуються основними шлаками значно гірше [21, 25]. Сумарна реакція дефосфорації феросплаву в відновлювальних умовах має вигляд:

5СаО + Si + 2Р + С = Са3P2 + 2CaO∙SiO2 + СО (2.28)

В роботі [19] проведена оцінка рівноважних коефіцієнтів розподілу фосфору між розплавами в системі Mn - P - Ca - CaF2 - CaO, насиченими ок-сидом кальцію при 1600°С, в залежності від вмісту в них фосфору. Встановлено, що зниження температури, приводить до підвищення активності кальцію в шлаку, збільшує ефективність процесу відновлювальної дефосфорації. В роботі також відзначено, що введення заліза в марганець практично не впливає на рівноважний коефіцієнт розподілу фосфору, а введення кремнію і вуглецю декілька збільшує його. З огляду на те, що в реальних умовах в більшості плавильних агрегатів повітряна атмосфера, можна очікувати істотного зниження показника теоретичної дефосфорації. Кисень і азот повітря є більш сильними окислювачами, ніж фосфор, тому в реальних умовах це призведе до важко контрольованої рефосфорації, особливо при високих температурах процесу.

Пропонований авторами спосіб дефосфорації може бути досить ефективно реалізований в умовах шлакової дефосфорації в слабо окислювальних умовах (вакуум або інертна атмосфера при низькому парціальному тиску кисню та азоту). При виконанні цих умов можливий перехід фосфору в газову фазу і зв'язування його в стійкі неметалеві включення типу фосфідів без помітних втрат марганцю або інших елементів, що мають високу хімічну спорідненість до кисню. При цьому, додатковою умовою є використання футерування плавильного агрегату на основі матеріалів з низькими парціальними тисками кисню.

2.3 Розрахункове визначення активності фосфору в системах Fe-Mn-C-P для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза

Системи Fe-Mn-Р, Mn-C-P та Fe-Mn-C-P є найбільш важливими для металургії. Сплави на їх основі знаходять широке застосування в різних областях сучасної техніки. Для вдосконалення технології виробництва цілого ряду сталей і сплавів, марганцевих феросплавів, оптимізації процесів рафінування, легування сталі необхідне знання термодинамічних властивостей розплавів цих систем і, перш за все активності компонентів, а саме фосфору. Існують лише уривчасті відомості про активність фосфору в рідких сплавах системи Fe-Mn-Р [26, 27], Mn-C-P [28] і відсутні в системі Fe-Mn-C-P. Відомий ряд робіт, присвячених дослідженню активності фосфору в розплавах системи Fe-Р [29, 30] різними методами в широкому інтервалі температур. Результати цих робіт мали велике значення для успішного вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза. Наявні в літературі дані про активність фосфору в розплавах системи Mn-Р [31-35] суперечливі. У зв'язку з цим відсутня надійна інформація про активність фосфору в цій системі. Автори сходяться на думці тільки в тому, що в розплавах системи Mn-Р, Fe-P має місце сильна міжчасткова взаємодія марганцю з фосфором і заліза з фосфором, що характеризується значним негативним відхиленням від закону Рауля, причому в розплавах Mn-Р більш інтенсивна взаємодія між компонентами в порівнянні з Fe-P [34].

Недолік інформації про системи Fe-Mn-Р, Mn-C-P та Fe-Mn-С-P обумовлений об'єктивними труднощами, що виникають при експериментальному дослідженні, а саме тим, що при температурах стабільності рідкої фази марганець і фосфор характеризуються дуже високими величинами тиску насиченої пари і, крім того, марганець, маючи високу спорідненість до кисню, має здатність утворювати сполуки з різними ступенями окислення.

*Теоретичне визначення коефіцієнтів активності фосфору.* У даній роботі методом математичної статистики визначено рівняння найкращої поліноміальної функції яка апроксимує залежність активності фосфору від складу сплаву і температури:

= R2 =0.86 (2.29)

Встановлена величина апроксимації має достатнє значення, що вказує на адекватність цієї залежності реально спостережуваним значенням активності фосфору. Рівняння (2.29) може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Fe-Mn-Р.

При заміні в складі сплаву заліза на вуглець автори робіт [36, 37] дають такий вираз для коефіцієнтів активності фосфору при безкінечному розведенні, отримане на основі моделі квазіідеальних асоційованих розчинів [38]:

ln (2.30)

З урахуванням впливу вуглецю на активність фосфору в рідкому марганці ln отриманий масив даних залежності коефіцієнта активності від різних складів системи Mn-P-C і температури, обробкою якого отримано вираз для коефіцієнта активності фосфору для системи Mn-P-C

. = R2=0.99 (2.31)

Досить високе значення коефіцієнта кореляції (0,99) вказує на адекватність цієї залежності спостережуваним значенням коефіцієнтів активності фосфору. Рівняння (2.31) може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Mn-P-C.

Вперше отримано рівняння загальної залежності коефіцієнта активності фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-С шляхом обробки даних по системам Fe-Mn-P та Mn-P-С

= R2 =0,99 (2.32)

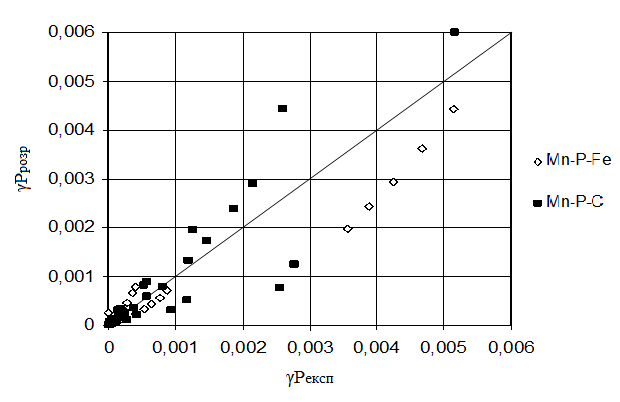


Рисунок 2.4 - Порівняння величин коефіцієнтів активності фосфору в розплавах систем Mn-PC та Mn-P-Fe зі значеннями, розрахованими за допомогою рівняння (2.32)



Рисунок 2.5 - Вплив вмісту фосфору на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах марганцю в сплаві при температурі 15500С (цифри у кривих вказують на вміст марганцю в сплаві).

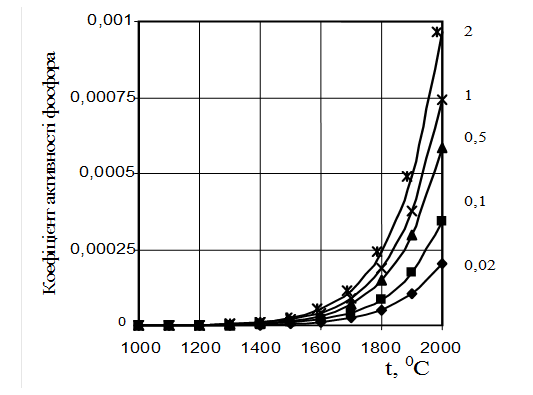


Рисунок 2.6 - Вплив температури на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах фосфору в сплаві (цифри у кривих вказують на вміст фосфору в сплаві).

З рисунка 2.4 випливає, що відхилення розрахованих величин від експериментальних не перевищує 15%, що говорить про хорошу узгодженість параметрів в досліджуваній функціональній залежності. Для визначення впливу температури розплаву і вмісту його компонентів на коефіцієнт активності фосфору проведено математичний аналіз. Початкові умови системи находяться в наступних межах: склад розплаву Mn=50-80%, P=0,02-2%, температура 1000-20000С. Вплив вмісту фосфору на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах марганцю в сплаві представлений на рисунку 2.6. З ростом фосфору в сплаві коефіцієнт активності фосфору збільшується, причому підвищення концентрації марганцю вище 70% призводить до значного збільшення значень коефіцієнтів активності фосфору, що говорить про залежність активності фосфору від вмісту марганцю в металі. Для обраних вмістів фосфору вплив температури на коефіцієнт активності фосфору ідентичний, з ростом температури коефіцієнт активності фосфору збільшується, при температурі вище 15000С спостерігається різкий стрибок активності фосфору. Таким чином, отримано рівняння залежності коефіцієнта активності фосфору від складу сплаву і температури для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-С. Дане рівняння дозволить розрахувати активність фосфору для різних сплавів системи Fe-Mn-P-С [39, 40].

2.4 Експериментальні дослідження дефосфорації марганцевих сплавів

При виплавці феромарганцю в рудовідновлювальних печах отримують товарні марки феромарганцю і фосфористий шлак. Основним компонентом шихти при виплавці марганцевих сплавів є малофосфористий шлак, який отримують з марганцевих концентратів в рудовідновлювальних печах шляхом селективного відновлення елементів. В залежності від якості руди та складу шлакооутворюючих матеріалів флюсовий спосіб плавки можна розділити на два різновиди: плавка під вапняними шлаками; плавка під магнезито-вапняними шлаками. При кратності шлаку <1,0 та його основності в межах 1,1-1,2 плавка під вапняними шлаками забезпечує вилучення не менше 80% Mn.

У випадку використання бідних руд в шихту вводять переробний низькофосфористий шлак з вмістом ~ 30% SiO2 и виплавку феромарганцю проводять під магнезито-вапняними шлаками. Основність шлаку (CaO+MgO)/(SiO2) в цьому випадку доводять до 1,6-1,65 за рахунок ~ 10-12% (MgO). Концентрація марганцю в шлаку може бути знижена до 4-7%. Автори [49] стверджують про можливість при використанні, навіть бідної руди з відношенням (Mn)p/(SiO2)p=2, підвищити вилучення марганцю в сплав мінімум на 10-12% и довести його до 80% та більше. З точки зору термодинаміки фосфор має менше спорідненість до кисню, ніж марганець. Ця особливість використовується для відновлення вуглецю коксика фосфорного ангідриду, оксидів заліза, усіх вищих оксидів марганцю, а такоже 5-10% закису марганцю до металевих марганцю з отриманням малофосфористого марганцевого шлаку та невеликої кількості металевої фази на основі марганцю, заліза, кремнію, фосфору та вуглецю . При цьому майже увесь закис марганцю та кремнезем переходять в шлак.

Склад малофосфористого шлаку наступний: 60…65% MnO; 28…30% SiO2; 0,02…0,04% P2O5; 0,5…0,8% FeO; 4,0…6,0% CaO. Температура плавлення шлаку складає близько 1400°С. Перехід марганцю з руди в шлак досягає 90%. Склад металевої фази (супутній високо фосфористий марганцевий сплав): 60…70% Mn; 2…4% Р; 5…6% С; 25…30% Fe. Кількість супутньої металевої фази становить 9-10% від маси малофосфористого марганцевого шлаку.

При реализації аналогічного процесу виробництва мало фосфористого марганцевого шлаку, відомого з [42] отримують малофосфористий шлак в якому містіться 45÷46% Мn та 0,01÷0,017% фосфору. Крім того при виплавці 1 т такого шлаку отримують 96кг супутнього металу, в якому містіться 35÷55% Мn; 27÷47% Fe; 4÷4,5% Р; 0,1÷0,3% Si та 3÷4,0% С. Такий супутній метал є відходом при виробництві марганцевих сплавів, при якому втрачається близько 50кг марганцю на кожну тону отриманого малофосфористого марганцевого шлаку. Аналогічні дані наведено в [43]. Шлак повинен містити не менше 26-28% SiO2, а інакше він стає рідиною з високою в’язкістю та містить значну кількість корольків високофосфористого металу. Якщо в марганцевій руді вміст кремнезему недостатній, то в шихту додають деяку кількість кварциту. Більш доцільно вводити в шихту нізькосортну висококремнеземісту марганцеву руду, оскільки вартість такої руди значно нижчих вартості високосортної марганцевої руди и кварциту, а результати плавки виходять однаковими.

Хімічний склад попутного високофосфористого продукту має розбіг, виходячи з інформації, наведеної в різних джерелах (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 - Хімічний склад попутного високофосфористого продукту за різними джерелами

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| компонент | Жуков В.І.  [44] | Толочко М.В.,  [45] | Храпко, С.А  [46] | Гасик М.І.  [42] | За даними НЗФ |
| Mn | 45…60 | 65 | 60…70 | 35…55 | 64,6 |
| Si | 0,5…1 | - | - | 0,1…0,3 | 0,75 |
| C | 3…4 | 5 | 5…6 | 3,0…4,0 | 5,8 |
| P | 2…4 | 3 | 2…4 | 4,0…4,5 | 1,37 |
| Fe | Решта | 28 | 25…30 | 27…47 | решта |

Супутній високофосфористий марганцевий сплав застосовується для розкислення високофосфористих сталей [70] та як джерело фосфору для ливарних чавунів. Втрата частки марганцю з супутнім металом знижує степінь наскрізного вилучення марганцю. Це приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування. На цей час його використовують, наприклад, при виплавці автоматних високо фосфористих сталей та в ливарному виробництві. Більша частина попутного сплаву відправляється у відвали, що зменшує ефективність розглянутої технології.

Зіставлення фізико-хімічних особливостей дефосфорації залізовуглецевого розплаву та прогнозуємих умов дефосфорації супутнього марганцевого сплаву (техногенного відходу виробництва малофосфористого марганцевого шлаку) показало, що дефосфорація попутного сплаву може бути ефективно реалізована двома шляхами. За першим способом можливе отримання товарного феромарганцю шляхом переводу фосфору в шлак за рахунок використання шлакоутворюючої суміші з високою фосфідною ємністю. За другим – отримання переробного малофосфористого марганцевого шлаку та сплаву на основі заліза і фосфору без утворення відходу рафінування сплаву шляхом окислювального рафінування попутного сплаву при використанні шлакоутворюючих матеріалів з обов’язковим виключенням з їх складу вапна.

Одним з раціональних способів дефосфорації представляється рафінування рідких сплавів з виділенням в окрему першу стадію окислювання кремнію розплаву з подальшою дефосфорацією з використанням шлакоутворюючої суміші (двостадійна схема). Згідно з двохстадійним способом, дефосфорацію вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію проводять у дві стадії [47]:

1 - окислення кремнію одним з відомих в металургії прийомів (марганцевою рудою, введення окалини або продувка киснем);

2 - дефосфорацію сплаву присадками суміші на основі карбіду та фториду кальцію при їх співвідношенні 1: 1.

Реалізація даного способу дозволяє досягати високої ступені рафінування при використанні відносно недефіцитних матеріалів при проведенні рафінування у рідкому стані без необхідності охолодження сплаву до твердого стану. Промислове впровадження даного способу обмежено тим, що на цей час процес не забезпечує ефективного окислення кремнію до вмісту його в сплаві, необхідного для проведення наступного етапу - інтенсівної дефосфорації сплаву. Крім того, при використанні для окислення кремнію газоподібного кисню, значно підвищується температура сплаву та шлаку. Це знижує інтенсивність екзотермічної реакції дефосфорації, збільшує угар марганцю, що відповідно впливає на металургійну цінність сплаву та обмежує застосування способу. При проведенні десиліконізації та дефосфорації сплаву важко контролювати змінення властивостей шлаку - температуру плавлення та в'язкість, зменшуються активності компонентів шлаку, які негативно впливають на повноту дефосфорації сплаву.

Крім того, необхідність ведення рафінування у дві стадії збільшує час рафінування, знижує продуктивність процесу дефосфорації сплаву. Значний інтерес може представляти процес дефосфорації марганцевого сплаву шляхом його окислювального рафінування, який реалізується одностадійно в одному агрегаті конвертерного типу. У цьому випадку значне виділення теплової енергії від реакцій окислюваності марганцю, кремнію та заліза буде потребувати використання охолоджувачів плавки.

Таки чином, найбільш ефективна за результатами, що можуть бути отримані, є дефосфорація марганцевих сплавів у їх вихідному рідкому стані. В якості десульфураторів доцільно використовувати шлакоутворюючі з високими рафінуючими здатностями (фосфідною ємністю) або шляхом окислювального рафінування рідкого сплаву з використаних при необхідності додатково матеріалів для охолоджування металевої та шлакової фази.

Враховуючи недоліки, розглянутих вище способів зниження вмісту фосфору, розроблено спосіб дефосфорації, технологічна сутність якого полягає в проведенні рафінування сплаву від фосфору та кремнію в одну стадію. Для забезпечення одностадійного проведення процесів десиліконізації та дефосфорації системи Mn-Fe-C-P-Si, в складі компонентів вихідної шлакоутворюючої суміші рафінуючого призначення доцільно використовувати в якості окислювача прокатну окалину (FeO+Fe2O3). В якості компонентів, призначених для створення умов для переводу домішок сплаву в шлакову фазу, використовують матеріали на основі СаО, Al2O3 та ортосилікат натрію Na4SiO4.

Результатами експериментальних досліджень обґрунтовано раціональний склад суміші и проаналізовано реакції в системі Mn-Fe-C-P-Si, які не заперечуються формальною термодинамікою. На основі розрахунку енергетичного балансу досліджуємого процесу оцінена можливість проведення дефосфорації без використання зовнішніх джерел теплової енергії. При обґрунтуванні раціонального складу суміші та встановленні ефективних параметрів способу рафінування використана системний метод, що враховує вихідну температуру сплаву, її можливе підвищення в процесі окислювального рафінування, хімічний склад и форму існування в розплаві фосфору, термодинамічні параметри основних реакцій и загальновідомі особливості кінетики дефосфорації та десіліконізації сплавів на основі марганцю та положення класичної схеми дефосфорації сталі.

При обмеженні рівня окислення марганцю та забезпеченні суттєвого зниження фосфору в сплаві, що рафінується, необхідно сформувати шлакову фази евтектичного складу з високими по відношенню до фосфору рафінуючими властивостями та температурою нижче за температуру сплаву у його вихідному перед рафінуванням стані. З використанням діаграми стану системи SiO2-CaO-Аl2O3 визначили раціональний компонентний склад вихідної суміші для забезпечення отримання шлакової евтектики з температурою плавлення біля 1200оС, що відповідає реальній температурі марганцевого сплаву – 1320…1350оС. Згідно з діаграмою стану системи SiO2-CaO-Аl2O3 необхідна температура плавлення шлаку (~1200°С) забезпечується наступним вмістом вказаних вище компонентів (мас.%) відповідно: (56…64):(20…26):(10…16). Мінімальна температура плавлення (1165°С) відповідає вмісту компонентів (мас.%): відповідно, 62:23:15. Такий склад рафінуючої суміші забезпечує шлаку на протязі тривалого часу рафінування сплаву високі рафінуючи властивості. З урахуванням результатів аналізу діаграми стану в якості основного компонента - дефосфоратора рафінуючої суміші використано ортосилікат натрію (Na4SiO4), вміст якого в суміші повинен відповідати кількості, яка необхідна для переводу всього фосфору у шлак.

Проведення процесу дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору і кремнію, який утворюється при виробництві малофосфористого шлаку, в одну стадію потребує використання шлакоутворюючої суміші заданого складу. Раціональним є використання попередньо брикетованої суміші на основі залізної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію при їх наступному співвідношенню, ваг.%: Залізна окалина - 52, 0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4.

Термодинамічні умови протікання реакції окислення кремнію та фосфору свідчать, що раціональна температура для здійснення реакцій дефосфорації повинна становити не більше 1350oC, яка практично співпадає з температурою реального розплаву на випуску (1250…1350оС). Оскільки реакція дефосфорації є екзотермічною, підвищення температур призведе до зниження повноти переводу фосфору в шлак. В реальних температурних умовах рідкоплинність шлаку, який утворюється при використанні дослідної шлакоутворюючої суміші буде достатньою для ефективної реалізації дефосфорації за час рафінування сплаву. Виходячи з даних відомостей, комп`ютерне моделюванні рівноважного розподілу компонентів в системі метал-шлак проводилося при температурі 1350оС.

Під час рафінування марганцевого сплаву здійснюється ряд реакцій. Розрахунок виконували за допомогою програми HSC Chemistry 5.11 для температури 1350°С. Реакції окислювання кремнію та фосфору марганцевого сплаву здійснюється гематитом та вюститом:

Si+6/19Fe2O3+60/57FeO=SiO2+96/57Fe (2.33)

ΔG1623K = -329.567 кДж; ΔH1623K = -367.927 кДж; K1623K = 4.043∙1010

2P+15/19Fe2O3+150/57FeO=P2O5+240/57Fe (2.34) ΔG1623K = -43.754 кДж; ΔH1623K = -113.185 кДж; K1623K = 25.60

Реакція дефосфорації сплаву при взаємодії з ортосилікатом натрію Na4SiO4 (2Na2O∙SiO2):

P2O5+1.5∙2Na2O∙SiO2=2Na3PO4+1.5SiO2 (2.35)

ΔG1623K = -461.355 кДж; ΔH1623K = -669.413 кДж; K1623K = 7.049∙1014

Cумарна реакція переводу кремнію та фосфору у шлак буде мати наступний вигляд:

Si+21/19Fe2O3+210/57FeO+2P+3/2Na4SiO4=336/57Fe+2Na3PO4+5/2SiO2  (2.36)

ΔG1623K = -834.676 кДж; ΔH1623K = -1150.525 кДж; K1623K = 7.294∙1026.

Розрахункова теплоздатність сумарної сумарної реакції становить 315 Ккал на один кілограм реагуючих компонентів. Теплова енергія, яка виділяється за сумарною реакцією може покрити значну частину витрат теплоти на утворення активної шлакової фази (нагрівання, розчинення та плавлення компонентів суміші). Зведені результати комп’ютерного моделювання розподілу елементів в металевій та шлаковій фазах і результати експериментальної плавки приведені у таблиці 2.4.

Результати комп'ютерного моделювання та експериментальне дослідження процесу рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом кремнію та фосфору свідчать про доцільність використання дослідної шлакоутворюючої суміші на основі Na4SiO4. Порівняння розрахункових даних з результатами дослідної плавки показують, що є розбіжності в їх значеннях. Ці розбіжності пов’язані з тим, що в реальних умовах термодинамічний прогноз не завжди співпадає з кінетикою реального процесу. Отримані експериментальні дані свідчать про досягнення аналізуємою системою стану динамічної рівновагі на відміну від даних термодинамічних розрахунків за програмою, яка не враховує кінетику протікання реального процесу та припущень, прийнятих при моделюванні.

Таблиця 2.4 - Результати теоретичного дослідження дефосфорації високофосфористого сплаву та показники рафінування дослідної плавки

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| До рафінування | | Після рафінування (комп'ютерне моделювання) | | | Результати дослідної плавки | |
| Склад металу | | Склад металу | Склад шлаку | | Склад металу | |
| Елемент | % | % | З'єднання | % | Елемент | % |
| Mn | 64.6 | 61.25 | Na3PO4 | 53.21 | Mn | 62.31 |
| C | 5.8 | 5.48 | CaO | 8.13 | C | 5.36 |
| Si | 0.75 | - | SiO2 | 25.01 | Si | 0.09 |
| P | 1.37 | 0.06 | Al2O3 | 7.95 | P | 0.42 |
| Fe | 27.48 | 33.21 | Na4SiO4 | 2.64 | Fe | 31.82 |
| - | - | - | FeO | 3.06 | - | - |
| Степінь дефосфорації,% | | | 95.75 | | 69.34 | |

Результати експериментальних досліджень показали, що прийняті фізико-хімічні особливості одностадійного способу рафінування сплаву від кремнію та фосфору при температурі ~ 1350оС, забезпечують захист марганцю від окислюваності при застосуванні Na4SiO4. Тому є доцільним впровадження розробленої схеми дефосфорації супутнього марганцевого сплаву, який утворюється при виробництві мало фосфористого шлаку, в промислових умовах. З урахуванням того, що лімітуючою ланкою процесу рафінування є реакція окислення фосфору сплаву за рахунок взаємодії з Fe2O3, доцільно використання примусового перемішування металу та сплаву шляхом продування нейтральним газом.

В реальних умовах виробництва при здійсненні процесу дефосфорації супутнього сплаву можливо застосування різних схем обробки та умов його проведення. При утворенні супутнього сплаву з температурою ~ 1300оС в умовах виробництва малофосфористого шлаку, з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації сплаву з використанням наявного обладнання цеху, проведення процесу рафінування може бути реалізовано по наступним схемам:

- нагрів ковша до температури 900…1000оС, в який випускається супутній сплав, з подальшою подачею на дно ковша 50% шлакоутворюючої суміші,яка необхідна на весь процес рафінування сплаву; випуск 1/3 супутнього сплаву на брикетовану частину ШУС, подача другої частини ШУС (50%) з подальшим випуском рідкого сплаву. У цьому разі тривалість процесу рафінування буде обмежена зниженням температури розплаву до температури плавлення шлакової евтектики (біля 1200оС);

- нагрів суміші (100%), яка попередньо брикетується, разом з ковшем, в яий буде випускатися супутній сплав, до температури 900…1000оС, що забезпечить більш тривале рафінування та скорочення часу утворення рідкої шлакової фази, активної по відношенню до кремнію та фосфору;

- у разі наявності установки піч - ківш для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргоном схема процесу дефосфорації може включати проведення наступних операцій: присадка 100% попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку піч-ковш, де буде підтримуватися по ходу рафінування оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно и більшу повноту протікання процесу рафінування. При реалізації третьої схеми обробки ефективність дефосфорації сплаву буде забезпечуватись за рахунок інтенсифікації тепло - и масообмінних процесів між компонентами металу и шлаку шляхом продувки ванни аргоном.

Для умов виробництва малофосфористого шлаку з одержанням високофосфористого супутнього сплаву найбільш прийнятною уявляється друга схема обробки з попереднім підігрівом ковшу з регламентованою кількістю суміші у вигляді брикетів, що забезпечить незначні загальні витрати та достатньо високу ступінь видалення фосфору.

Висновки до розділу 2

1. Недоліки розглянутих вище способів дефосфорації марганцевих сплавів, які мають комплексний характер, не дозволяють ефективно використовувати ці способи у промислових умовах виробництва якісних марганцевих феросплавів.

2. На підставі вивчення фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і аналізу умов досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію при їх наступному співвідношенню, ваг.%: залізна окалина - 52,0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосілікат натрію - 30,5…30,4. Досягнута степінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%. Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

Список використаної літератури до розділу 2

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 4-х т./Под. ред. академика Н.П. Лякишева. Т.2. – М.: Машиностроение. –1997. – С. 509-510.

2. Кубашевский О.,Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. Перев. С англ. М.: Металлургия. 1982. 392 с.

3. Таран Ю.Н., Новик В.Н. Малик И.В.Исследование роста и структуры монокристаллов карбидных фаз в железомарганец–углеродистых расплавах//Рост и дефекты металлических кристаллов. Киев: Наукова думка. 1972. С.353-359

4. Обезуглероживание расплава марганца. Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С., Александров А.А., Подгородецкий Г.С., Губанов В.И. Металлургические технологии. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. №7. 2012.С.15-17.

5. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. Пер. с нем. под научной редакцией д.т.н. М.И. Гасика, д.т.н. Б.И. Емлина, д.т.н. С.И. Хитрика. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.

6. Кацнельсон А.М. Активность марганца и углерода в расплавах марганца и углерода при 1628 К / А.М. Кацнельсон, Ф. Цукихаши, Н. Сано // Тезисы докладов научно-технической конференции «Современное состояние и перспективы электротермического производства ферросплавов. – Днепропетровск. – 1994. – С. 19-20.

7. Velychko O., Du Yunshen, Mianovska Y., Kamkina L., Ankudinov R. Physical and chemical bases of decarburization of high-carbon ferromanganese melt // Теорія і практика металургії. - №1. - 2020. С.30-35.

8. Витусевич В.Т. Термодинамические свойства жидких сплавов Mn-C / В.Т. Витусевич, А.Н. Билецкий, В.С. Шумихин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – №6. – С. 26-29.

9. Садовник Ю.В. Шлакообразование и температурный режим при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца с донным дутьем / Ю.В. Садовник, В.В. Мураховский, В.А. Сударушкин [и др.] // Металлургия и коксохимия. – К.:Техника. – 1986. – С. 61-65.

10. Григорович К.П., Боголюбов В.А., Елютин В.П., Самарин, А.М., Языков В.А. Ферросплавы: теория и практика выплавки ферросплавов в электрических печах. ОНТИ НКТП СССР, 1934.

11. Боголюбов В.А. Обезуглероживание ферромарганца в электропечи. – М.: Госмашметиздат, 1933.-27 с.

12. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремния и марганцевых сплавов/Н.В.Толстогузов.М.:Металлургия,1992. 238с.

13. Садовский Н.Г. Влияние температуры на равновесие жидкого марганца с оксидным расплавом системы Mn-O-Si, насыщенным кремнеземом / Н.Г. Садовский, М.И. Гасик // Металлургия и коксохимия. – 1978. – Вып. 56. – С. 46-49.

14. Величко А.Г. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем / А.Г. Величко, Ду Юньшен, А.В. Лысанов // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2015. - №3. – С. 23-25.

15. Величко А.Г. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца / А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2015. - №4. – С. 34-37.

16. Пат. 2209252 Россия, МПК С21С7/064. Способ дефосфорации ферромарганца/ Рожихина И. Д., Нохрина О.И., Латышев А.В., Кузьменко А.В. Опубл. 27.07.2003.

17. Рожихина ИД, Нохрина О.И. Дефосфорация марганцевых сплавов расплавами солей// Изв. вузов. ЧМ. - 2000. - № 12. - С. 11-13. 18. Пат. 2454467 Россия, МПК С21С7/076. Способ дефосфорации ферросплавов/ Гонгадзе А. Г. (Россия) и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченой ответственностью «Торговый дом СХМ». – № 2011111193/02; Заявл. 24.03.2011; Опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18. – С. 7.

19. Зайцев А.И., Королев Н.В., Литвина А.Д., Земченко М.А., Могутнов Б.М. Рафинирование стали и ферросплавов в восстановительных условиях. Международная конференция Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. М.: Металлургия. 1994. Т. 2. – С. 174 – 178.

20. Р.В. Синяков, А.В. Харченко. Исследование поведения фосфора в кислородном конвертере с использованием программного комплекса «DesigningMelt» МЕТАЛЛ И ЛИТЬЁ УКРАИНЫ №  11-12 (282-283) ’2016, с.13-22.

21. О получении силикотермического феррохрома с низким содержанием фосфора. /Гасик М.И., Погорелый В.И., Чупахин Ю.М., Вервинская Л.Г. //Металлургия и коксохимия. Республ. межвед. научн.-техн сб., 1976, вып.49, с. 29-31.

22. Термодинамика процессов дефосфорации железоуглеродистых расплавов шлаками на основе оксидов, хлоридов и фторидов кальция, алюминия и бария. /Бурцев В.Т., Журавлев В.М., Югов П.И., Шеттлер И. //Сталь. - 1991, N4. С.13-16.

23. Технология получения низкомодульного криолита из растворов очистки анодных газов алюминиевого производства. А.А. Гавриленко, А.Н. Баранов, Н.В. Немчинова, Л.В. Гавриленко, П.А. Якушевич. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2017 10(1) 22-29

24. Баранцев А.Г., Гавриленко Л.В., Чупров В.В. Способ кристаллизации сульфата натрия из растворов газоочистки электролитического производства алюминия. Патент на изобретение № 21-119/527 от 07.10.2002г.

25. Рафинирование железохромистих сплавов от S и Р комплексными щелочно-земельными и редкоземельными металлами. / Гасик М.И., Погорелый В.И. // В сб. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов., Тбилиси, 1974, с. 13-15.

26. Зайцев А.И., Доброхотова Ж.В., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства расплавов системы железо-марганец-фосфор. // Неорганические материалы. - 1995. -Том 31. - № 9. -С. 1164-1173.

27. Кунаева А.М., Шабденов Б.А., Бейсембаев Б.Б., Омаров Н.Г. Изучение термодинамического поведения марганца в расплавах системы железо-фосфор-марганец. // Вестник АН КазССР. - 1980. - №7. - С. 43-46.

28. Дашевский В.Я. Кацнельсон А.М., Маслов А.Д., Чижиков А.Д., Кашин В.И. Термодинамический анализ и экспериментальные исследования процесса восстановительной дефосфорации расплавов марганца // Теория и практика металлургии марганца. - М.: Наука, 1990. - С. 96-99.

29. Zaitsev A.I., Dobrokhotova Zh.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M. Thermodynamic Properties and Phase Equilibrium in Fe-P System. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. - 1995. - Vol. 95. - № 4. - P. 703-712.

30. Okomoto H. The Fe-P (Iron-Phosphorus) System. / Bull. Alloy Phase Diagrams. - 1990. - V. 11. - № 4. - P. 404-412.

31. Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Litvina A.D., Mogutnov B.M. Thermodynamic Properties of Mn-P Allous //Z. Metallkd. - 1993. - Vol. 84. - №3. - P. 178-184.

32. Lee Y.E. Thermodynamics of the Mn-P System. / Metal. Trans. B. - 1986. - V. 17. - №3. - P. 569-571.

33. Цикаридзе Н.Н., Островский О.И., Бараташвили И.Б. и др. Теплота растворения фосфора в марганце. / Изв. Вузов Чер. Металлургия. - 1977. - № 9. - С. 51-53.

34. Баталин Г.И., Стукало В.А., Нещименко Н.Я., Лизогуб В.А., Игнатьев В.С. Исследование термодинамической активности фосфора в жидких сплавах на основе марганца // Сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - М.: Наука. - 1977. - С. 45-48.

35. Дашевский В.Я., Кашин В.И., Ракитина Н.И. Термодинамические свойства сплавов системы марганец-фосфор. // Сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - М.: Наука. - 1977. - С. 48-53.

36. Пыткин Ю.Д. Исследование активности фосфора в расплавах железо-фосфор. // Изв. Вузов. Чер. Металлургия. - 1966. - №6. - С. 23-27.

37. Поляков А.Д., Пыткин Ю.Д., Вовк В.Т. и др. исследование активности фосфора в жидких растворах фосфора в железе. // Жур. физ. химии. - 1975. - Т.49. - №1. - С. 126-129.

38. Крылов А.С., Кацнельсон А.М., Кашин В.И. Модель квазиидеальных ассоциированных растворов. // Взаимодействие металлических расплавов с газами и шлаками. - М.: Наука. - 1986. - С. 57-63.

39. Анализ активности фосфора в системах Fe-Mn-C-P применительно к выплавке марганцевых ферросплавов / А. А. Надточий, Л. В. Камкина, Я. В. Стовба, В. И. Пищида // Металл и литье Украины. - 2007. - № 5. - С. 40-42.

40. Мяновська Я.В., Ду Юньшен, Ванюков А.А. Розрахункове визначення активності фосфору в системі Fе-Мn-С-Р, для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза // Теорії і практики металургії. 2017. №3 – 4. С.186-187.

41. П.Ф. Мироненко, Ю.Б. Дедов, В.А. Гладких, И.Ю. Филиппов, И.И. Кучер. Методика металлургической оценки качества марганцевого сырья по его химическому составу. Сталь, № 8. 2000. – С. 29-31.

42. Гасик М.І. Теорія і технологія виробництва феросплавів / М.І. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.І. Емлин. - М .: Металургія, 1988. 783с., С. 224

43. Толстогузов, Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов / Н. В. Толстогузов - М //Металлургия. – 1992.

44. Жуков, В. И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокооуглеродистый ферромарганец / Жучков В. И. [та ін.] - Екатеринбург: УрО РАН. – 2007. – 409 с.

45. Толочко М. В., Кондаков Э. В. Теоретический анализ возможности дефосфорации попутного ферромарганца и получения на его основе высокомарганцовистого чугуна //Теория и практика металлургии. – 2005. – №. 4/5. – С. 26-27.

46. Кинетика взаимодействия фаз в сталеплавильных агрегатах. С.А. Храпко. Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XI Международной конференции (25—27 сентября 2001 г., г. Челябинск). — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. — С. 35—37.

47. Пат. 1730175 Росія, МПК С21С7 / 064. Спосіб дефосфорации вуглецевого феромарганцю / Єремєєв А. П. (Росія) та ін .; заявник і власник патенту Центральний науково-дослідний інститут чорної металургії ім. І. П. Бардіна. - № 4673941/0; Заявл. 06.04.89; Опубл. 30.04.92, Бюл. № 16. - 3с. Матеріали розділу опубліковані [15 ] [16 ] [7 ] [55]

РОЗДІЛ 3

**ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФЕРОСПЛАВНИХ ШЛАКІВ ТА ЗНИЖЕННЯ ВТРАТ МАРГАНЦЮ ПРИ ВИПЛАВЦІ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЮ**

3.1 Аналіз рівноважного розподілу фаз, стабільних при високих температурах в складних системах на основі MnO

З досліджень металургійних характеристик різного марганцевої сировини, а також шихт для виплавки марганцевих феросплавів слід, що вони легкоплавкі і температури їх плавлення (1000 -1200°С) [1] істотно нижче температури початку відновлення марганцю (1310°С) [2]. Отже, процеси шлакоутворення в технології сплавів марганцю значно випереджають за часом процеси відновлення заліза, марганцю і кремнію. У більшості випадків процеси виплавки сплавів марганцю по валовому речовому складу їх шихт можна розглядати як процес відновлення заліза, марганцю і кремнію з оксидних розплавів системи FeO-MnO-CaO-SiO2-Al2O3. Елементи з розплавів зазначеної складної системи відповідно до термодинамічної міцності їх оксидів відновлюються в наступному порядку: залізо, марганець, кремній, алюміній і кальцій. У рудотермічних процесах виплавки феросплавів залізо починає відновлюватися в верхніх горизонтах печі, ще до розплавлення шихтових матеріалів. Відновлення ж марганцю і кремнію здійснюється з оксидів вже при розплавленні шихти. В цілому при відновленні складної за складом оксидної сировини по її розплавленні слід орієнтуватися на нормативний фазовий склад, стосовно рідких розплавів - на речовий склад, обумовлений сполуками, стабільними при високих температурах.

Все шлаки виробництва марганцевих феросплавів у першому наближенні можна віднести до потрійній системі MnO-CaO-SiO2, так як сума цих оксидів становить 95%. Розрахунок рівноваги в гетерогенній системі MnO-CaO-SiO2 проводили з використанням термодинамічних баз даних "HSC Chemistry5.1" <без урахування утворення розчинів і неідеальної поведінки компонентів. Розрахунок показав утворення наступних сполук стабільних при високих температурах: MnO, CaO·SiO2, 2MnO∙SiO2, 3CaO∙2SiO2, SiO2, MnO∙SiO2, 3CaO∙SiO2, CaO. У розрахунках рівноваги системи MnO-CaO-SiO2 досліджували вплив температури і основності на розподіл фаз.

Початкові розрахунки зроблені в інтервалі температур 1100-1450°С, результати якого представлені на рис. 3.1 для основності 0,286 і вміст MnO 48%.

|  |
| --- |
|  |
| Рисунок 3.1 - Вплив температури на рівноважний склад фаз, стабільних при високих температурах в системі MnO-CaO-SiO2 при вмісті MnO 47,85% і основності 0,286 |

Аналіз отриманих даних показав, що з підвищенням температури аж до температури 1350°С збільшується кількість вільного оксиду MnO за рахунок розпаду сполуки 2MnO∙SiO2, а вище температури 1350°С напрямок кривих, що відповідають за ці сполуки, змінюється. Подальші розрахунки були проведені при постійній температурі (1350°С) з метою більш детального аналізу впливу основності на рівноважний склад фаз (рис.3.2).

|  |
| --- |
|  |
| Рисунок 3.2 - Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO2 в залежності від основності шлаку при температурі 1350°С, вміст MnO 48% |

Встановлено, що збільшення основності при постійній кількості оксиду марганцю в потрійній системі MnO-CaO-SiO2 призводить до зниження з'єднань, що містять MnO, зокрема 2MnO∙SiO2 і MnO∙SiO2, і призводить до збільшення вільного оксиду MnO, що має полегшувати відновлення марганцю. Збільшення основності призводить до виключення вільного оксиду SiO2, який переходить в з'єднання з СаО, такі як CaO∙SiO2, 3CaO∙2SiO2, а після основності 0,6 з'являються помітні кількості оксиду 3CaO∙SiO2. На кривій зміни рівноважного складу фази CaO∙SiO2 спостерігається максимум при основності 0,6-0,7, подальше збільшення основності призводить до зниження вмісту CaO ∙ SiO2, що в свою чергу збільшує вміст вільного оксиду MnO. Змінення рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO2 в залежності від основності шлаку при різній температурі показано на рис.3.3.

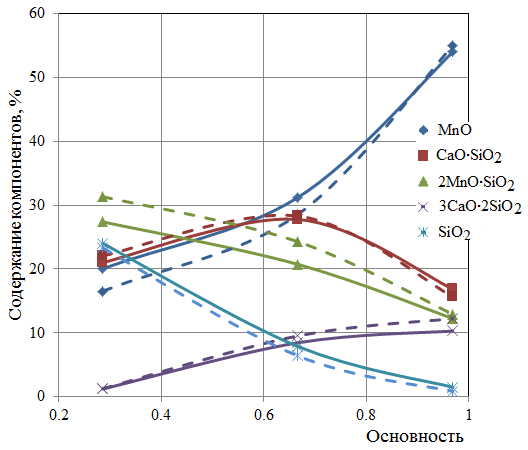


Рисунок 3.3 - Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO2 в залежності від основності шлаку при різній температурі: пунктирні лінії - 1150°С, суцільні - 1350°С

Вплив температури на зміну складу фаз незначний. Помітний вплив температури спостерігається тільки для систем з низькою основністю і для фаз MnO, 2MnO∙SiO2. Як говорилося раніше, з підвищенням температури аж до температури 1350°С збільшується кількість вільного оксиду MnO за рахунок розпаду сполуки 2MnO∙SiO2.

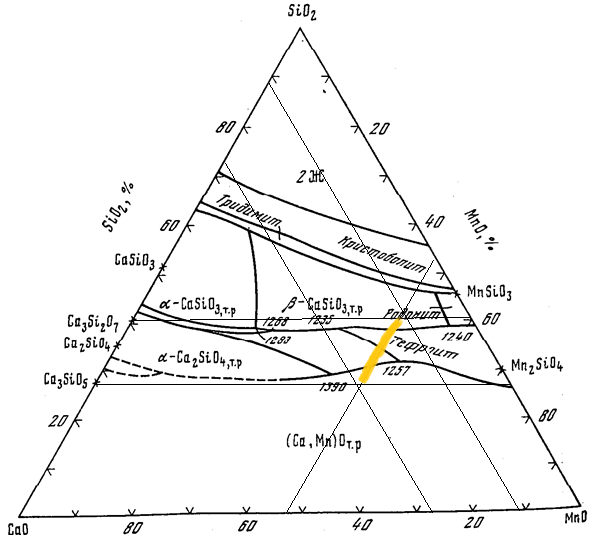


Рисунок 3.4 - Діаграма стану потрійної системи MnO-CaO-SiO2 (виділене поле відповідає вмістам досліджуваних складів шихт)

Шлаки з відношенням (MnO+CaO)/SiO2> 1, згідно потрійній діаграмі (рис.3.4), мають низьку температуру ліквідус, що обумовлює розшарування на розплав і відновник при веденні відновних процесів. Для шлаків, насичених кремнеземом (див. Рис.3.4, лівий кут діаграми), температура ліквідус набагато вище, що забезпечує до повного відновлення вільного кремнезему збереження тісного і розгалуженого контакту відновник - оксид і перешкоджає коагуляції шлакових частинок.

Крім трьох оксидів MnO, SiO2 і CaO, так само складовими феросплавних шлаків є Al2O3 і MgO, для визначення впливу кожної складової були досліджені системи MnO-SiO2-CaO-Al2O3 і MnO-SiO2-CaO-Al2O3-MgO. Добавка в потрійну систему MnO-SiO2-CaO четвертого компонента Al2O3 призводить до появи складної сполуки, що містить Al2O3, зокрема 3СаО∙Al2O3∙3SiO2 (рис. 3.5).

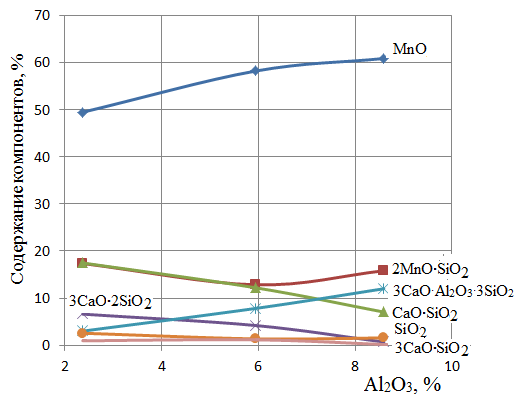


Рисунок 3.5 - Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-SiO2-CaO-Al2O3 в залежності від вмісту Al2O3 при температурі 1350°С, основності 0,67, вміст MnO 48%

Добавка в четвертну систему MnO-SiO2-CaO-Al2O3 п'ятого компонента MgO призводить до того, що MgO в подвійних з'єднаннях СаО з SiO2 заміщає СаО і можливе утворення сполук MgO∙SiO2 і 2MgO∙SiO2. В системі з'являються помітні кількості вільного оксиду кальцію (рис. 3.6).

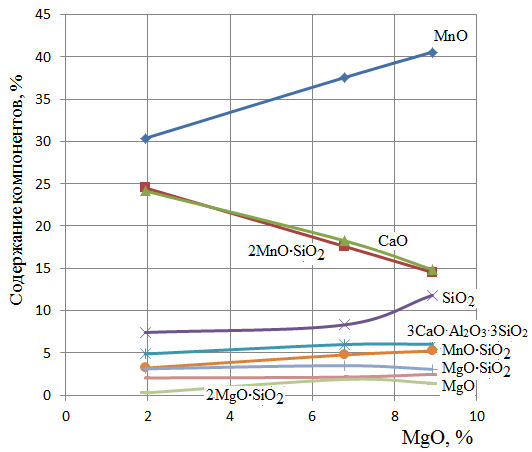


Рисунок 3.6 - Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-SiO2-CaO-Al2O3-MgO в залежності від вмісту MgO при температурі 1350 0С, основності 0,67 і вмістах MnO 48% і Al2O3 6%

Підвищення вмісту MgO в шлаку вище 7% призводить до розкладання подвійних сполук MgO з SiO2, що в свою чергу призводить до підвищення вільного оксиду SiO2, це має полегшувати відновлення даного оксиду, тому для шлаків виробництва силікомарганцю можливе підвищення MgO вище 7%.

В'язкість шлаку у виробництві феросплавів має суттєвий вплив на швидкість і повноту відновних реакцій, визначає розмір корольків металу, що залишаються в шлаку. Експериментальним шляхом [3] для шлаків, що містять MnO, SiO2, CaO, Al2O3 і MgO в широкому діапазоні їх значень, визначили в'язкість в інтервалі 1100-1450°С. Змінення в’язкості в залежності від основності, кількості MgO та Al2O3 у вигляді відповідних графічних залежностей представлені на рис. 3.7. При обговоренні встановлених залежностей пов’язували їх з результатами моделювання рівноважного складу фаз та змінення кількості фаз при зміні вихідного складу оксидної системи та температури [3 - 5].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | |
| Рисунок 3.7 - Ізотерми в'язкості шлаків MnO-SiO2-CaO (a), MnO-SiO2-CaO-Al2O3 (б), MnO-SiO2-CaO-Al2O3-MgO (в) при різних температурах | |

Для системи MnO-SiO2-CaO в досліджуваному температурному інтервалі температур мінімальну в'язкість мають шлаки, основність яких становить 0,4-0,8 (див. Рис. 3.7, а), що пов'язано, швидше за все, із з'єднанням CaO∙SiO2. Як видно з рис. 3.3 цій основності відповідає максимальна кількість даного з'єднання.

Для системи MnO-SiO2-CaO-Al2O3 зростання Al2O3 з 2 до 9% призводить до деякого збільшення в'язкості шлаку при 1300°С, однак зі зростанням температури вплив вісту Al2O3 на величину в'язкості істотно слабшає. При аналізі рис. 3.4 і рис. 3.7 (б) можна зробити висновок, що вміст Al2O3 в шлаках безфлюсовї плавки вуглецевого феромарганцю має перебувати в межах 3-5%.

Для системи MnO-SiO2-CaO-Al2O3 зростання MgO з 2 до 9% призводить до суттєвого підвищення в'язкості шлаку. Зі збільшенням температури цей вплив помітно послаблюється. При аналізі рис. 3.5 і рис. 3.8 (в) можна зробити висновок, що зміст MgO в шлаках виробництва силікомарганцю має перебувати вище 7%. У реальних шлаках безфлюсової плавки вуглецевого феромарганцю вміст MgO знаходиться в межах 2-3%.

3.2 Аналітично розрахункове визначення в’язкості марганцевих шлаків

Виснаження запасів високосортних марганцевих руд, які використовуються для виплавки феросплавів, викликало необхідність все більшого залучення у виробництво низькосортних окисних і карбонатних марганцевих концентратів з низьким вмістом марганцю і високим вмістом фосфору. Виплавка феросплавів з необхідним вмістом фосфору можлива тільки за умови забезпечення виробництва низькофосфористою марганцевою сировиною. У зв'язку з цим отримання стандартних по фосфору феросплавів вимагає попередньої дефосфорації концентратів. Так як основна маса марганцевих руд і концентратів містить фосфор від 0,16 до 0,21% можливість безпосереднього отримання з них високоякісних марганцевих сплавів практично виключена. У діючій технологічній схемі виробництва цих сплавів передбачена стадія попередньої електрометалургійної дефосфорації вихідних марганцевих концентратів з одержанням малофосфористого марганцевого переробного шлаку.

Численні роботи Гасика М.І, Хитрика С.І., Гладких В.А., Гаврилова В.А., Сезоненко О.Н. і ін. внесли значний вклад в розробку, освоєння і вдосконалення технологій отримання якісних по фосфору марганцевих феросплавів. Істотне вдосконалення отримала технологія виплавки переробного малофосфористого шлаку (ШМП-78) і високовуглецевого феромарганцю (ФМн78Б) в одну технологічну стадію.

Як відмічено в роботі [3] при отриманні різноманітних марганцевих феросплавів головною задачею підвищення корисного вилучення марганцю в сплав та зменшення втрат його з відвальними шлаками. В'язкість шлаку впливає на умови поділу і осадження рідких крапель металу, а також тепло- і масообмін між шаром феромарганцю і оксидним розплавом. У більшості робіт, присвячених вивченню властивостей шлаків виробництва марганцевих феросплавів, досліджувалася їх залежність від хімічного складу, хоча чисельні значення цих величин в ряді випадків істотно відрізнялися. Великого значення набуває задача прогнозування цих властивостей.

Для встановлення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей в залежності від параметрів електронної будови шлакових розплавів застосували розроблену Приходько Е.В. [6] модель електронної структури оксидного розплаву, яка трактується як хімічна єдина система, вплив складу якої на структуру і властивості визначається співвідношенням характеристик міжатомних зв'язків в безперервному аніонному каркасі та визначення за хімічним складом інтегральні характеристики хімічного та структурного стану розплавів. З їх визначенням встановлюються зв'язки з в'язкістю, електричною провідністю і іншими властивостями оксидних розплавів як диференційовано по кожному параметру, так і в їх комплексі з використанням графічного і кореляційно-регресійного методу аналізу. У роботах [7, 8] проаналізовані експериментальні дані про в'язкості гомогенних розплавів доменних і сталеплавильних шлаків з позицій теорії фізико-хімічного моделювання [9, 10]. В роботі встановлено, що в широкому діапазоні складів доменних і сталеплавильних шлаків величину в'язкості при постійній температурі можна оцінювати за показником стехіометрії ρ в поєднанні з хімічним еквівалентом складу Δе [11]. Для прогнозування величини в'язкості марганцевих шлаків феросплавного виробництва використовували відомості про інтегральні характеристики хімічного і структурного стану розплавів.

В роботах [12-16] наведені експериментальні дані про в'язкості шлакових розплавів, отриманих при виробництві силікомарганцю, виробництва високовуглецевого феромарганцю флюсовим і безфлюсовим способом, які були використані для прогнозування величини в’язкості шлакових розплавів. Визначали інтегральні характеристики хімічного та структурного стану розплавів: показник стехіометрії ρ, рівний відношенню числа катіонів до числа аніонів, параметр Δе, що характеризує середньостатистичний зв'язок в напрямку катіон-аніон, tgα - середньостатистичний параметр, що характеризує індивідуальність катионної підґратки.

На цій основі, з використанням теоретичних основ, викладених в [6] і експериментальних даних, уточнено прогнозні моделі, що дозволяють прогнозувати з достатнім ступенем точності, в'язкість шлакових розплавів в діапазоні складів феросплавних шлаків для різних температур (Па·с):

- для шлаків виплавки феромарганцю флюсовим способом

 *R*=0,84 (3.1)

- для шлаків виплавки феромарганцю безфлюсовим способом

 *R*=0,86 (3.2)

Коефіцієнти кореляції свідчать про достатню апроксимацію.

Для всього діапазону складів шлаку були знайдені залежності в’язкості шлаків для заданих температур [14, 15. 17 ]:

- для температури 1300°С

, *R*=0,74 (3.3)

- для температури 1400°С

, *R*=0,77 (3.4)

- для температури 1500°С

. *R*=0,87 (3.5)

Відхилення розрахункових даних від експериментальних для всіх моделей є задовільними для практичного використання результатів.

3.3 Вплив оксидів Na2O+K2O у складі лужного алюмосилікату на властивості марганцевого шлаку та зменшення втрат марганцю

Феросилікомарганець найбільш великотоннажний сплав з групи марганцевих феросплавів. Цей сплав широко застосовується для розкислення і легування сталі, виробленої в кисневих конвертерах і електропечах, а також в чавунному і сталеливарному виробництві. Певна частка феросилікомарганцю використовується як відновлювач рідких марганцевих окисних концентратів при виплавці середньовуглецевого феромарганцю [18, 19]. За діючої технології феросилікомарганець (ДСТУ 3548-97) виплавляється в дугових електропечах типу РПЗ-63, РПГ-63 з застосуванням в шихті марганцевого агломерату, кварциту і коксику. Виплавка феросплаву ведеться безперервним процесом. Шихта надходить в ванну печі по труботечкам, а продукти відновлювальних в печі процесів - феросилікомарганець і шлак випускаються через одну льотку в футерований ківш з переливом шлаку в каскадно встановлену сталеву шлаковню. Однією з особливостей технології виплавки феросилікомарганцю є велика кратність шлаку. Коефіцієнт кратності шлаку в залежності від якості марганцевого агломерату може змінюватися в межах 1,2-1,4 [18]. Шлаки характеризується високим вмістом SiO2, близьким до насиченого стану по кремнезему і відрізняється високою в'язкістю. Для створення термодинамічних умов відновлення оксидів марганцю і кремнію, а також осадження частинок рідкої фази Mn (Fe) -SiC через товстий шар шлаку в ванні печі (< 0,8) в аглошихту додають при спіканні агломерату марганцевий карбонатний концентрат, що супроводжується підвищенням вмісту СаО в агломераті і, отже, в пічному шлаку. При цьому основновність агломерату (%CaO+%MgO)/%SiO2 становить 0,31-0,4.

Високі показники нині діючої технології виплавки феросилікомарганцю досягнуті в результаті розробки і впровадження на всіх стадіях інноваційної наскрізної технології: агломерації, виплавки, випуску, розливання сплаву і фракціонування відвальних шлаків. Разом з тим, в продовженні всього періоду часу з моменту освоєння виробництва феросилікомарганцю в потужних рудовідновних електропечах малоізменним залишався показник зниження втрат феросилікомарганцю з відвальним пічним шлаком у вигляді так званих «Корольків» різних розмірів, що залишилися в шлаку внаслідок не осадження «крапель» при випуску металу і шлаку з печі, переливання шлаку з приймального футерованого ковша в сталеву шлаковню. У відвальному шлаку містяться ошлаковані (прометалізовані) відносно великі фракції феросилікомарганцю, що мають різне технологічне походження (загущення шлаку в ковші піском, відходи при механізованому розливання сплаву і ін.). Цей вид «включень» вилучають із подробленного шлака способом сепарації.

Технологія виплавки феросилікомарганцю передбачає застосування в шихті марганцевого агломерату основністю (%СаО +%MgO)/(% SiO2) в межах 0,39-0,4, кварциту і коксика. В ретроспективі ця основність досягалася використанням флюсів доломіту або вапняку. Згодом ці флюсующие добавки були замінені карбонатним марганцевим концентратом, який вводиться до складу агломераційної шихти. Завдання подальшого зниження питомої витрати шихтових матеріалів, електроенергії, а також втрат марганцю з відвальних шлаком, як у вигляді закису марганцю, так і «корольків» феросилікомарганцю продовжує залишатися актуальною. Одним з напрямків зниження в'язкості шлаку і поліпшення показників виплавки феросилікомарганцю, в тому числі і за рахунок зменшення втрат сплаву у вигляді корольків з відвальним шлаком, є зниження в'язкості шляхом підвищення вмісту в шлаку оксидів Na2O+K2O [14]. Поряд з розрідженням ці оксиди, ймовірно, каталітично інтенсифікують процес відновлення оксидів коксом, що відрізняє їх застосування від використання для розрідження шлаку оксидів СаО і MgO [20]. У дослідних плавках використовували пегматит Єлісеєевськогом родовища [21]. Пегматит мав наступний хімічний склад, (% мас.): SiO2 - 74-76, Al2O3 - 13-15, Fe3O4 - 0,3-0,7, CaO - 0,6-0,8, MgO - 0,1-0,2, Na2O+K2O - 8-10. Особливість мінерального складу пегматита цього родовища полягає в тому, що лужна алюмосилікатна маса мінералів становить 63-65%, а вільний кремнезем у вигляді кварцу 35-37%. Дослідні плавки з використанням пегматита на стадії виплавки феросилікомарганцю проведені протягом 9 діб. Результати аналізу дослідних плавок по виплавці показали, що при витраті пегматита 161 кг на базову тонну феромарганцю питома витрата шихтових компонентів знижується: марганцевої сировини на 8,96%, кварциту на 32,72%, коксика 8,02%. З урахуванням витрат 161 кг пегматита, в складі якого 75% SiO2, зниження витрат SiO2 в шихті отримано на 16,96%. знижено також питома витрата електроенергії на 5,91%. При цьому вміст оксидів% Na2O + K2O в шлаку за чинною технології було 3,9%, а дослідної 6,2%, тобто підвищилося на 2,3%. За даними петрографічних досліджень кількість «корольків» в відвальному шлаку дослідних плавок знижено в кілька разів. Вміст кремнію в феромарганцю за діючою технологією було в межах 17,6-17,8%, по дослідній - 19,0-19,3%. Для вивчення впливу цих факторів на інтенсифікацію відновлення оксидів марганцю і кремнію в печі Таммана в графітових тиглях проведені лабораторні експерименти по виявленню особливостей кінетичних закономірностей процесу за участю в шихті пегматита. По кривим лініям «втрата - час» розраховували ступінь відновлення. За 100% брали теоретичну ступінь відновлення марганцю, а зменшення ваги відбувається там за рахунок утворення СО. За час кожного досліду протягом 40 хв. ступінь відновлення шихти з пегматитом в кількості 10%, склала 85,3%, а дослідної - 75,5%. Виходячи із загальних фізико-хімічних положень теорії металургійних процесів, можна вважати, що збільшення швидкості і ступеня відновлення шихти з пегматитом обумовлено впливом катіонів натрію і калію на розпад кисневих комплексів по поверхні активізованих цими металами вуглецевих відновників. У дослідах [21] по відновленню марганцевих концентратів використані кокс з чистого газового вугілля і кокс промотували добавками 2%Na2O+2%K2O. Виявлено, що кокси, отримані з оксидами лужних металів краще змочують розплави марганцевих концентратів і істотно прискорюють процеси відновлення марганцевих оксидів по порівнянню зі звичайним коксом. Дослідні кокси, активізовані Na2O+K2O, ають більш розвинену пористість, що також надає вплив на прискорення відновлювальних процесів.

Таким чином, на відміну від широко застосовуваних в металургійних процесах розріджувачів (наприклад, плавикового шпату) пегматит не тільки сприяє зниженню в'язкості шлаку і, як наслідок, зменшення втрат феросилікомарганцю з відвальним шлаком, а й, що не менш важливо, активізує процеси відновлення марганцю і кремнію. Зрештою пегматит в складі шихти підвищує економічну ефективність виплавки феросилікомарганцю, використовуваного, як зазначено вище, і в якості відновника для виплавки середньовуглецевого феромарганцю.

3.4 Безвідходна окислювальна дефосфорація високо фосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки

Розробка інноваційних технологічних рішень на основі збалансованого використання матеріалів природного ресурсної бази є основою забезпечення в сучасних умовах стабільності і підвищення основних показників виробництва феросплавів. Основними завданнями, що стоять перед дослідниками є підвищення коефіцієнта наскрізного вилучення провідних елементів з вихідної природної сировини і збільшення випуску товарної продукції високої якості при зменшенні кількості техногенних відходів, які утворюються в процесах переробки природної сировини та важко утилізуються. Відомі ряд технологічних рішень [22], які можуть бути використані при дефосфорації сплавів на основі марганцю і хрому.

Перехід фосфору зі сплаву в шлак при їх рафінуванні забезпечується за рахунок створення відновлювальних або слабоокислювальних умов з використанням різних реагентів для здійснення рафінування в широкому діапазоні температур (500…1600°С). Рафінування попутного марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору, який є відходом виробництва малофосфористого марганцевого шлаку, можливо одно стадійним процесом. Його здійснення реалізується за схемою з одночасним протіканням процесів переводу в шлак кремнію і фосфору по реакціям окислювального і обмінного типу і дозволяє істотно збільшити вихід товарного феромарганцю (ФМн70). За цим способом утворюється високо фосфористий шлак, який згідно з даними експериментальної плавки містить близько 3,5% фосфору. Крім того, в одному з варіантів проведення рафінування за цим способом не потрібно використання додаткових зовнішніх джерел теплової енергії.

У дослідженні [23] встановлено, що дефосфорація марганцевих сплавів в відновлювальних умовах більш інтенсивно проходить при підвищених температурах процесу, а в окислювальних - при значно нижчих температурах. Встановлені особливості дефосфорації сплавів на основі марганцю можуть бути використані для обґрунтування раціональної технологічної схеми і встановлення ефективного алгоритму рафінування супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву від фосфору. При цьому доцільно проводити рафінування сплаву, в умовах наближених до умов поточного виробництва малофосфористого марганцевого шлаку, при якому температура попутного сплаву становить 1320…1350°С. Мета дослідження: фізико-хімічне обґрунтування умов і розробка раціонального алгоритму одностадійного безвідходного способу окислювальноої дефосфорації супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву. Такий сплав з підвищеним вмістом фосфору є відходом існуючого способу виробництва мало фосфористого марганцевого шлаку. Згідно з даними, отриманими від НЗФ, цей сплав має наступний хімічний склад,%: Mn - 64,6; Si - 0,75; C - 5,8; P - 1,37; Fe - решта, який дещо відрізняється від складів, наведених в [24, 25]. Це пояснюється деяким розходженням в шихтовці плавок і в умовах ведення даного процесу. Вихід супутнього сплаву при виплавці 1 т шлаку становить біля 96 кг. При цьому, на що вказується в роботі, втрачається до 50кг марганцю на кожну тону мало фосфористого шлаку, що приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування. У складі супутнього фосфористого сплаву є високий вміст вуглецю та кремнію, що свідчить про досить високий відновлювальний потенціал сплаву та можливість його використання при обґрунтуванні умов окислювального рафінування з урахуванням різної хімічної спорідненості елементів сплаву (Mn, P, Si, C, Fe) до кисню. При цьому кінцевою метою може бути не тільки отримання товарного феромарганцю і шлаку з підвищеним вмістом фосфору [22], але й створення безвідходної технології з отриманням двох продуктів різного функціонального призначення - шлаку і металу.

Термодинамічний прогноз перебігу процесу рафінування марганцевого сплаву від фосфору і інших домішок, а також результати експериментальної перевірки свідчать про неможливість підвищення ефективності процесу, на наш погляд, без створення спеціальних умов по його інтенсифікації. Підвищення показників процесу може бути досягнуто за рахунок проведення окислювального рафінування сплаву шляхом його продувки газоподібним окиснювачем. Вибір параметрів окислювального рафінування сплаву, які будуть визначати особливості, механізм і хід дефосфорації, залежить не тільки від початкового складу сплаву і шлакоутворюючих, але і від нових властивостей, які система набуває під впливом на неї факторів зовнішньої дії.

Для умов окислювального рафінування марганцевого сплаву в якості одного з факторів, що визначає його фізико-хімічні властивості і хід окислення домішок сплаву, доцільно використовувати хімічну спорідненість елементів розплаву до кисню. Оскільки марганець характеризується хімічною спорідненістю до кисню, більшою ніж у заліза [26, 27], провести ефективне видалення фосфору в шлак без значних втрат марганцю шляхом окислювального рафінування практично не можливо. Фосфор, який міститься в марганцевій руді (концентратах) у вигляді аніону РО43- , адсорбується гідроксидами и оксидами марганцю, а також представлений фосфатами кальцію [28-31]. В процесі виплавки марганцевих феросплавів фосфор практично повністю відновлюється не тільки вуглецем, але також кремнієм та марганцем та переходить в марганцеві феросплави [32-36]. В системі Mn–P існують наступні фосфіди марганцю [36, 37]: фосфід марганцю Mn3P Mn2P Mn3P2 MnP. Як показано в роботі [37] більш сильна взаємодія існує між атомами Mn і P, ніж між атомами Fe і P. Термохімічні розрахунки основних реакцій, які можуть здійснюватись в умовах окислювального рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору, виконали з застосуванням пакету FactSage, що складається з низки модулів інформації, бази даних, обчислень та маніпуляцій, які дозволяють отримувати доступ та маніпулювати чистими речовинами та базами даних розчинів [38].

Таблиця 3.1 Змінення величин термодинамічних параметрів основних реакцій при окислювальному рафінуванні марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Реакція | Термодинамічні параметри при 1500° С | | |
| ∆H, кДж | ∆S, Дж/K | ∆G, кДж |
| 1 | 2Mn3P + 5,5O2(g) = 6MnO + P2O5 | -3367.019 | -748.907 | -2039.094 |
| 2 | 2MnP + 3,5O2(g) = 2MnO + P2O5 | -1957.288 | -511.493 | -1050.334 |
| 3 | 2Mn2P + 4,5O2(g) = 4MnO + P2O5 | -2585.445 | -650.295 | -1432.374 |
| 4 | 5Mn + P2O5 = 5MnO + 2P | -595.446 | -36.214 | -531.234 |
| 5 | 2Fe + O2(g) = 2FeO | -476.438 | -99.367 | -300.246 |
| 6 | Si + FeO = Fe +SiO2 | -470.537 | -98.685 | -295.554 |
| 7 | MnO + C = Mn + CO(g) | 288.379 | 172.248 | -17.042 |
| 8 | Mn2P = 2Mn + P, 4500°С | 209.509 | 45.040 | -5.476 |
| 9 | Mn3P = 3Mn + P, 2500°С | 274.350 | 101.357 | -6.727 |
| 10 | MnP = Mn + P 3800°С | 170.308 | 43.343 | -6.234 |

Відповідно до даних, представлених в табл. 3.1, фосфіди марганцю мають високу міцність та їх дисоціація можлива при доволі високій температурі: реакція (8) - ~ 4500°С; (9) - ~ 2500°С; (10) - ~3800°С. Аналіз термодинамічних умов свідчить, що сутність і механізм фізико-хімічних перетворень при окислювальному рафінуванні високо фосфористого марганцю, може бути наступним. Висока термодинамічна міцність фосфідів Mn2P, Mn3P і MnP передбачає здійснення насамперед реакцій (1)-(3) з утворенням MnO і P2O5. Одночасно з даними реакціями отримує розвиток реакція окислення марганцю сплаву при взаємодії з P2O5 та утворенням шлаку на основі оксидів марганцю, і фосфору, який розчиняється в залізі, створюючи металеву фазу. У цьому випадку фізико-хімічна модель окислювального рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору буде визначатись наступними факторами термодинаміки та реальної кінетики:

- одночасне здійснення реакцій, не заборонених термодинамікою з швидкістю, які визначаються хімічною спорідненістю елементів до кисню та їх взаємним впливом;

- екзотермічним характером оксислювальновідновлювальних реакцій (окрім реакції окислення вуглецю оксидом заліза), прихід теплової енергії від яких приводить до значного підвищення рівня температур шлаку і металу, що вимагає створення охолоджуючої дії шляхом присадки охолоджувачів плавок;

- високою хімічною активністю марганцю до кисню, що створює умови для інтенсивного окислення марганцю, та «захищає» від окислення фосфор та залізо з формуванням металевої фази;

- формування шлакової фази на основі оксиду марганцю та матеріалів-охолоджувачів, кількісне співвідношення яких забезпечує в процесі окислювального рафінування необхідну температуру плавлення шлакової фази, її рідкоплинність і, відповідно, досягнення високих швидкостей рафінування.

Таким чином, в якості основних положень, які можуть бути використані при обґрунтуванні схеми і встановленні раціональних параметрів окислюва льного рафінування сплаву, були прийняті: більш висока в порівнянні з фосфором хімічна спорідненість марганцю до кисню (ΔGMn <ΔGP); екзотермічний характер реакцій окислення марганцю, кремнію, заліза і вуглецю киснем; необхідність охолодження плавки по ходу окисного рафінування сплаву [39]; виключення зі складу охолоджувачів плавки вапна [40]; наближення середньої температури процесу до вихідної температури високо фосфористого сплаву поточного виробництва [41].

При роботі з марганцевою сировиною реалізуються кілька технологій з отриманням як мінімум двох видів матеріалів і відповідно двох видів відходу [42]. Ці особливості визначаються тим, що фосфор відомих фосфідів марганцю, що мають досить високу міцність, переходить в значній частині з рудної сировини в сплав і при створенні необхідних умов може асимілюватися шлаком або залишатися в сплаві [43].

З фізико-хімічної точки зору реалізація дефосфорації високо фосфористого марганцевого сплаву з отриманням додаткової кількості товарного феромарганцю за способом, який аналогічний дефосфорації сталі (феритний спосіб) з використанням основного шлаку, практично неможливий, оскільки марганець має більшу спорідненість до кисню ніж залізо [26].

При виплавці сталі дефосфорація відбувається за участю шлакової фази, що містить (FeO) в якості окислювача, по відповідній реакції:

2[P]+5(FeO)+4(CaO)=(4CaO∙P2O5)+5[Fe] (3.5)

В умовах виробництва феромарганцю таким окиснювачем може виступати (MnO) по реакції:

2[P]+5(MnO)+4(CaO)=(4CaO∙P2O5)+5[Mn], (3.6)

Розрахунки показали, що дана реакція в прямому напрямку не відбувається, оскільки марганець має більшу спорідненість до кисню, ніж фосфор. Марганець виступає як відновлювач фосфорного ангідриду, навіть, якщо фосфорний ангідрид пов'язаний з оксидом кальцію:

(4CaO∙P2O5)+5[Mn]=2[P]+5(MnO)+4(CaO) (3.7)

Однак в умовах рафінування сплаву з високим вмістом фосфору реакція окислення фосфору закисом заліза, яка інтенсивно протікає при виплавці сталі, не приведе до суттєвого зменшення вмісту фосфору в сплаві, оскільки при рафінуванні феромарганцю одночасно з цією реакцією з більшою вірогідністю буде відбуватися відновлення фосфорного ангідриду марганцем сплаву за реакцією (3.7). В результаті одночасного протікання реакцій (3.5) і (3.7) закис заліза буде окислювати марганець з переходом його в шлакову фазу. Таким чином, в умовах виплавки феромарганцю окислювальне рафінування феромарганцю від фосфору термодинамічно є практично неможливим. Основна ідея, що визначає в своєму розвитку кінцеві результати рафінування, полягає в створенні умов для переважаючого окислення марганцю, окислення певної частини вуглецю і кремнію з утворенням мало фосфористого шлаку на основі оксидів марганцю і металу на основі заліза і фосфору. Для обґрунтування раціональних фізикохімічних умов здійснення окислювального рафінування попутного марганцевого сплаву, проведено термодинамічні розрахунки прогнозу поведінки елементів в умовах окислювального рафінування сплаву. Надалі на основі результатів термодинамічного прогнозу і встановлених кінетичних закономірностей процесу необхідно обґрунтування оптимальних умов і пропонування технологічної схеми рафінування, яка забезпечить реалізацію безвідходного способу окислювального рафінування сплаву.

При розрахунку величин змінення енергії Гіббса для реакцій, що мають місце при окислювальному рафінуванні попутного марганцевого сплаву, з метою наближення до реальних умов, були враховані величини змінення ΔG розчинення в залізі C, Si, Mn і P за виразами, наведеними в [44]. Результати

розрахунків приведені на рис.3.8.

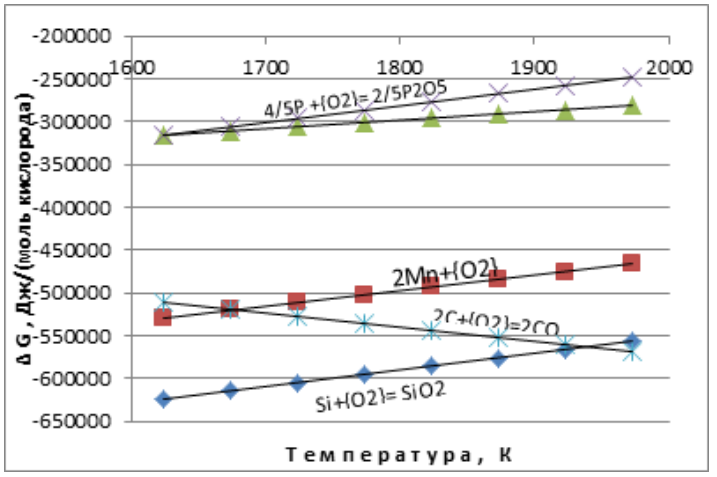


Рисунок 3.8. Вплив температури на змінення енергії Гиббса для реакцій окислення киснем чистих елементів

Приведені значення змінення енергії Гіббса досліджуваних реакцій від температури підтверджує можливість створення необхідних умов, які в процесі окислювального рафінування попутного марганцевого сплаву з високим вмістом фосфору, забезпечать істотну мінімізацію окислення фосфору сплаву і його переходу в шлакову фазу. В цьому випадку фосфор від окислення будуть «захищати» кремній, марганець, залізо та вуглець металевого сплаву.

Одним з найбільш важливих параметрів окислювального рафінування попутного металу є температура процесу. З урахуванням того, що температура попутного металу за чинною технології виплавки малофосфористого шлаку становить близько 1350°С, в якості найбільш раціонального температурного інтервалу випуску продуктів рафінування попередньо був прийнятий інтервал 1400…1600°С з можливістю наближення температури на випуску до температури вихідного попутного металу. Прийнятий температурний інтервал обґрунтований тим, що при використанні в якості окиснювача тільки повітряного дуття, без додаткового охолодження плавки, кінцева температура може досягати 2000°С, що потребують використання твердих охолоджувачів плавки. Іншим, не менш важливим параметром окисного рафінування попутного металу, є кількість і вид окиснювача. Для забезпечення максимального ступеня окислення марганцю і мінімальної фосфору доцільно використовувати поєднання двох видів окиснювачів - газоподібного і твердого. В якості основного окиснювача, необхідного для інтенсифікації процесу, обране повітря. Його використання при рафінуванні попутного металу обґрунтовано можливістю отримання двох позитивних ефектів синергії: окислення елементів (Mn, Si і С) киснем повітря і охолодження плавки азотом повітря. У разі значного підвищення температури металу і шлаку на випуску її зниження може бути досягнуто шляхом присадки матеріалів, які є ефективними охолоджувачами, наприклад прокатної окалини. Згідно з даними [45] охолоджуючій ефект окалини приблизно в 4 рази вищий, ніж металобрухту. Таким чином, при використанні прокатної окалини в процесі окислювального рафінування попутного металу може бути реалізовано ще два позитивних ефекта: охолодження плавки і додаткове окислення домішок сплаву. Сумарний охолоджуючий ефект для варіанта реалізації процесу при 1500°С визначається різницею між приходом теплоти від реакцій окислення кремнію (~ 17000 кДж/кг кремнію), марганцю (~ 3000кДж/кг марганцю), заліза (~4250кДж/кг заліза) і витратами на нагрів охолоджувачів плавки до заданої температури (окалини, SiO2, MgO та ін.), дисоціацію оксидів заліза, які входять до складу окалини: QFe2O3 =5,134кДж/кг і QFeO = 3,744кДж/кг, реалізацію ендотермічної реакції окислення вуглецю сплаву оксидом заліза до СО (~ 9500 кДж/кг вуглецю). Згідно з розрахунками питома витрата теплоти при використанні окалини становить близько 4200 кДж/кг окалини. Втрати теплоти в агрегаті конвертерного типу складають в розрахунках 3,5% від загального приходу теплової енергії. Також були враховані втрати теплоти з газами, що відходять, які утворюються при окислювальному рафінуванні марганцевого сплаву повітряним дуттям (N2 і CO). Для встановлення можливого впливу витрати кисню (O2 повітряного дуття та кисень оксидів заліза (FeO + Fe2O3) і температури процесу на показники окислювального рафінування марганцевого сплаву (склади металу і шлаку) отримані дані, які встановлюють зв'язок між витратою кисню і складами шлакової і металевої фази для умов ведення окислювального рафінування сплаву при різних температурах 1400…1900°С. На рис. 3.9 – 3.12 наведені залежності зміни складу шлаку і металу при 1400 і 1500°С для умов окислювального рафінування сплаву з використанням повітряного дуття.

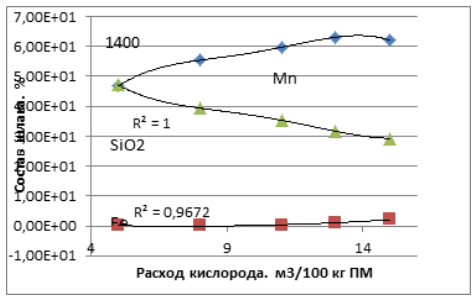


Рисунок 3.9 Склад шлакової фази при зміненні витрати кисню при рафінуванні супутнього марганцевого металу - 1400°С

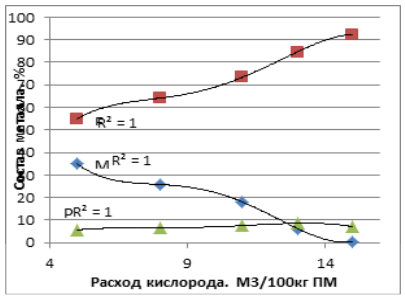
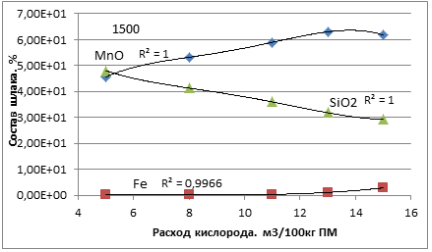


Рисунок 3.10. Вплив витрати кисню на склад металевої фази при рафінуванні супутнього марганцевого металу - 1400°С



Рисмунок 3.11. Вплив витрати кисню на змінення складу шлакової фази при окислювальному рафінуванні супутнього марганцевого металу - 1500°С

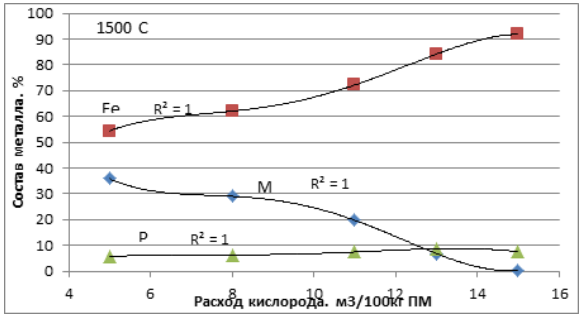


Рисунок 3.12. Вплив витрати кисню на змінення складу металевої фази при окислювальному рафінуванні супутнього марганцевого металу - 1500°С

Аналіз, наведених на рис. 3.9-3.12 залежностей складів металевої і шлакової фаз від витрати кисню і температури процесу, дозволяє припустити, що при використанні на весь процес рафінування високо фосфористого металу ~ 13м3 кисню забезпечується досягнення поставлених завдань - отримання марганцевого низько фосфористого шлаку і металевої фази на основі заліза і фосфору. При використанні в якості окиснювача тільки повітряного дуття витрата повітря, який забезпечить надходження в ванну 13м3 кисню становить близько 61,9 м3 (кисню - 13 м3 і азоту - 48,9 м3 ).

Зниження витрати кисню нижче 13м3 на 100 кг сплаву призводить до зменшення вмісту в шлаковій фазі (MnO), підвищення витрати повітря вище 13м3 в досліджуваному інтервалі температур (1400…1900°С) - до зниження вмісту в шлаку (MnO) за рахунок підвищення в ньому вмісту (FeO). Інтенсивність утворення (FeO) буде посилюватися з пониженням вмісту в металі вуглецю, кремнію і марганцю. У той же час, зниження температури на 100°С призводить до зменшення повноти переходу марганцю в шлак ~ на 0,8%. Підвищення температури процесу на 100°С збільшує вміст фосфору в шлаку на 0,7% при збільшення в ньому вмісту FeO ~ на 0,9%. Використання повітряного дуття при проведенні окислювального рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву на мало фосфористий марганцевий шлак, на що вказують результати розрахунків, призводить до суттєвого підвищення температури металу і шлаку до ~ 2000°С за рахунок екзотермічних реакцій окислення домішок сплаву - марганцю, вуглецю, кремнію і заліза (крім ендотермічної реакції окислення вуглецю оксидом заліза). Тому з метою обґрунтування виду і кількості присадок - охолоджувачів для компенсації надлишку теплоти проведена оцінка теплової сторони процесу окислювального рафінування високо фосфористого металу.У розрахунках з метою зменшення приходу теплоти від реакцій окислення домішок сплаву киснем повітряного дуття і зниження витрати охоло джувачів плавки змінювали співвідношення окиснювачів при дотриманні сталості загальної витрати кисню на рівні 13м3/100 кг сплаву. Так витрата окалини збільшували за наступним алгоритмом: 17кг (FeO – 10,12кг; Fe2O3 – 6,61кг) →20кг (FeO – 11,9кг; Fe2O3 – 7,78кг) → 25кг (FeO – 14,88кг; Fe2O3 – 9,73кг) → 30 (FeO – 17,85кг; Fe2O3 – 11,67кг) при відповідному зниженні витрати повітряного дуття в м3 : 47,8 (10,04 м3О2) → 45,3 (9,52м3О2) → 41,17 (8,65 м3О2)→ 37,0 (7,77 м3О2).

Вибір охолоджувачів плавки обґрунтовується наступними факторами: ефективним охолодженням при мінімізації кількості охолоджувачів, їх доступністю; забезпеченням умов, що виключають розвиток реакції переводу фосфору в шлакову фазу; забезпеченням заданого складу малофосфористого шлаку за вмістом (MnO). Присутність у шлаковій фазі вапна або вапняку значно підвищує вірогідність розвитку процесу переходу фосфору в шлак. При оцінці теплової сторони процесу в якості основних охолоджувачів плавки обрані магнезит (MgO) і кремнезем (SiO2), витрата яких на 100 кг сплаву залишалась постійною - 4 кг MgO і 30 кг SiO2. Їх вибір обумовлений необхідністю створення шлакової фази системи MnO - SiO2 - MgO - FeO, температура плавлення якої повинна бути менше початкової температури рафінування попутного металу (<1350°С) або близькою до неї.

На підставі аналізу попередніх розрахунків теплових балансів, за якими також розраховувалося можливе підвищення температури процесу, проводили коригування плавки шляхом зміни співвідношень витрат повітряного дуття, прокатної окалини і охолоджувачів. Для створення охолоджуючого ефекту, необхідного для компенсації надлишку теплоти (ΔQ) при використанні двох видів окиснювачів (повітря і прокатної окалини), в якості додаткового охолоджувача може бути використаний металевий лом (сталева січка з вмістом вуглецю 0,015%), кількість якої розраховується за такими виразами :

∆Q = Мохл·Срохл·(Ткін - Тпоч) (3.8)

Мохл = ∆Q/Срохл·(Ткін - Тпоч), (3.9)

де Срохл – питома теплоємність охолоджувача (СрFe = 60кДж/кг·град).

Для розрахунку кінцевої температури металу та шлаку після проведення окислювального рафінування високо фосфористого металу використовували балансове рівняння:

0,965Q= (МмеСр,ме + МшлСр,шл )(Ткін-Тпоч) +

VN2(1,5777Tкін – 190,5) + Vco (1,6009Tкін – 191,73 )

Т кін = (0,965Q + Тпоч(МмеСр,ме + МшлСр,шл) +

190,5VN2 +191,73Vco )/ (МмеСр,ме + МшлСр,шл

+1,5777VN2 + 191,78Vco) (3.10)

Результати теплової оцінки процесу окислювального рафінування високо фосфористого металу наведені у вигляді графічних залежностей на рис. 7 і 8. Так на рис. 7 показано, як впливає зміна витрати повітряного дуття (без твердого окислювача) на загальний прихід теплової енергії і на кількість охолоджувача (Fe), що присаджується, необхідного для компенсації надлишку теплоти від реакцій окислення домішок сплаву.

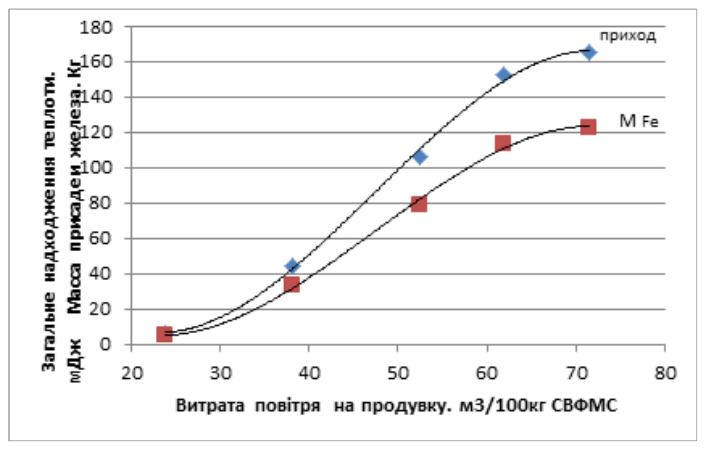


Рисунок 3.13 Вплив витрати повітряного дуття на загальний прихід теплоти і кількість охолоджувача (Fe). Продувка сплаву повітрям без використання окалини з присадкою шлакоутворюючих (SiO2 -30кг и MgO - 4кг)

Згідно з даними, наведеними на рис. 3.13, при витраті повітряного дуття 61,9 м3 (О2 - 13 м3 і N2 - 48,9 м3 ), для компенсації загального приходу теплоти необхідно присадити близько 114 кг охолоджувача. Збільшення частки твердого окиснювача (окалини) при збереженні загальної витрати кисню ~ 13м3 призводить до зменшення витрати повітряного дуття і зниження витрати охолоджувача для компенсації загального приходу теплоти. Так, для варіанту з присадкою на 100 кг сплаву 17 кг окалини при подачі 47,8 м3 повітря для компенсації загального приходу теплоти необхідно присадити близько 80,7 кг охолоджувача (Fe). Аналіз результатів оцінки теплової сторони окислювального рафінування високо фосфористого супутнього металу дозволяє стверджувати, що збільшення витрат повітряного дуття знижує витрату твердого окиснювача і істотно збільшує витрату охолоджувачів плавки.

На рис. 3.14 наведені узагальнені дані розрахунку показників теплової сторони процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву, які показують вплив витрати повітряного дуття на прихід теплоти від окислення домішок сплаву (Mn, Si, Fe, P і C), витрата теплоти на нагрів охолоджувачів і шлакоутворюючих, дисоціацію оксидів заліза, що містяться в прокатній окалині, втрати теплоти в агрегаті і з винесеними газами, що відходять і на кількість охолоджувача (QFe), необхідного для компенсації загального приходу теплоти.

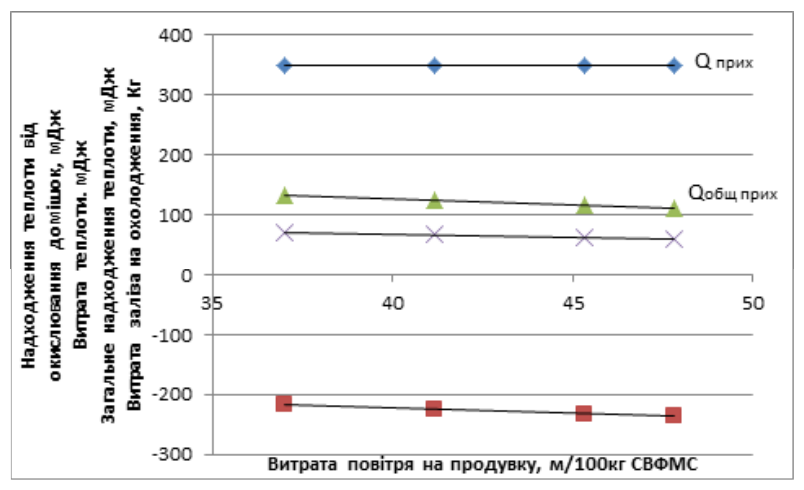


Рисунок 3.14 Вплив витрати повітряного дуття на узагальнені дані розрахунку показників теплової сторони процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву

Встановлено, що в інтервалі зміни температури від 1300 до 1900°С при витраті кисню 13м3 і застосуванні в якості охолоджувачів 4кг MgO і 30кг SiO2 вміст MnO в шлаку практично не змінюється і становить в%: при 1300°С - 63,2; при 1900°С ~ 61,9. Зміна вмісту інших компонентів і елементів шлакової і металевої фаз прі1300 і 1900°С відповідно становить: SiO2 - 31,7 і 32,0; (P) - 0,117 і 0,00225; аналогічні дані одержані по складу металевої фази: Mn - (4,05 ÷ 6,77 і (4,31-6,15); P - (5, 92 ÷ 6,77) і (6,15- 7,16); С - (0,273-0,331) і (0,00579 ÷ 0,00677); Fe - (88,0-89,7) і (88,7 -89,5).

На підставі аналізу отриманих даних значного впливу температури на склади шлакової і металевої фази при постійній витраті кисню не виявлено. Необхідна температура випуску розплавів шлаку та металу визначається температурою плавлення мало фосфористого марганцевого шлаку, яка становить близько 1400°С, що значно вище температури плавлення залишків металевої фази на основі заліза, яка містіть 4-6% фосфору.

Можна очікувати, що найбільш раціональною температурою процесу окислювального рафінування, при якій будуть вирішені поставлені завдання отримання мало фосфористого марганцевого шлаку і металу на основі заліза і фосфору є температура 1500°С. Проведення процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву при цій температурі дозволить також мінімізувати і витрати твердого окиснювача і охолоджувачів плавки. Згідно термодинамічного прогнозу проведення процесу при цій температурі забезпечує отримання мало фосфористого шлаку наступного складу% мас.: MnO – 61,8; FeO – 0,95; SiO2 – 31,79 та (P) –0,033, а також металу: С – 0,27; Si – 3,08·10-5; P –7,49; Mn – 6,84 и Fe – 84,19. Зниження температури на випуску з наближенням її до вихідної температурі сплаву (~ 1350°С) після проведення окислювального рафінування може бути досягнуто за рахунок використання в якості додаткового охолоджувача присадок мало фосфористого шлаку (некондиції).

Таким чином, результати термодинамічного прогнозу поведінки елементів супутнього сплаву в окислювальних умовах і оцінки теплової сторони процесу підтверджують можливість створення безвідходної технологічної схеми проведення рафінування супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву.

На основі аналізу літературних джерел з рафінування марганцевих сплавів можна зробити висновок про практичну відсутність технологій окислювального рафінування, які можуть бути адаптовані до умов промислового виробництва.

Завданням технологічного характеру при розробці способу окислювального рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву є збільшення ступеню наскрізного вилучення марганцю з вихідної марганцевої сировини за рахунок отримання додаткової кількості мало фосфористого марганцевого шлаку. Зниження температури металу та шлаку, яка може значно підвищитися за рахунок теплоти екзотермічних реакцій, досягається присадкою по ходу процесу охолоджувачів-окислювачів та охолоджувачів-флюсів. Встановлено, що в способі виробництва малофосфористого марганцевого шлаку з супутнього металу продувку його розплаву з температурою 1300 ÷ 1350°С доцільно проводити з використанням повітря. В якості охолоджувача використовувати азот повітряного дуття, а в якості охолоджувача-окислювача – залізну окалину. В якості охолоджувача-флюсу – брикетовану суміш, що складається з двох компонентів із розрахунку на 100кг супутнього марганцевого розплаву: SiO2 – 28-32кг, MgO – 3-5кг; в якості охолоджувача-окислювача - 17-20кг окалини на 100кг супутнього марганцевого розплаву. При цьому окислювання домішок сплаву забезпечуються киснем повітря та окалини при загальній витраті кисню в м3 на 100кг супутнього марганцевого розплаву відповідно 9,0-11,0 та 2,0-÷4,0.

Експериментальну оцінку ефективності рафінування попутного марганцевого сплаву в окислювальних умовах з використанням охолоджувачів плавки плавку проводили на високотемпературній моделі 30 кг агрегату конвертерного типу з магнезитовою футеровкою. В якості об’єкту рафінування використано супутній марганцевий метал, який отримано в умовах НФЗ при виробництві малофосфористого марганцевого шлаку в кількості 30 кг наступного складу в % мас.: Mn -50,00; Fe – 42,00; C – 3,50; Si – 0,20; P -4,30. В якості газоподібного окислювача використовували повітря, яке від компресора вводилось в рідкий сплав через верхню продувну двосоплову фурму, яка охолоджувалась проточною водою. Питома витрата повітря на одне сопло складала 0,55м3/хв. Внутрішні діаметри сопел продувної фурми дорівнювали 3,8 мм. Температура супутнього металу, який розплавляли в індукційній печі ЛПЗ67 складала 1320°С. Футерування плавильного агрегату перед випуском в нього дослідного супутнього металу розігрівалась до ~ 1200°С. Розташування фурми над рівнем спокійного металу складало 76 мм (20калібрів). Час продування - 13 хвилин. Загальний час процесу окислювального рафінування супутнього марганцевого металу з триразовою присадкою флюсу та окалини (3 по·0,5 хв.) становив ~ 14,5 хв. Загальна кількість окалини складала 5,1кг. Алгоритм введення присадок: перша - 1,5кг окалини, 2,65кг кварциту, 0,35кг магнезиту; друга - 2,1кг окалини, 3,7кг кварциту, 0,49кг магнезиту; третя - 1,5кг окалини, 2,65кг кварциту, 0,35кг магнезиту. Присадки флюсів та окалини здійснювали з використанням брикетів на їх основі (діаметр – 3,2 - см; товщина - 3,5см). Замір температури металевого розплаву здійснювався з використанням термопари ВР5/20, що занурюється в розплав: перший замір - після випуску супутнього металу в лабораторний агрегат, наступні - перед введенням флюсу та окалини, останній замір температури проводився через 0,5 хвилини після закінчення продувки. Введення присадок на поверхню рідкої ванни здійснювалось з припиненням продування металевої ванни повітрям на 0,5 хв. Перша порція присаджувалась на поверхню металевої ванни після продування на протязі 2 хвилин; друга – після продування на протязі 4 хвилин; третя - після продування на протязі ще 4 хвилин. Після присадки останньої частки присадок продувка здійснювалась на протязі 3 хвилин, що необхідно для підтримки шлаку в рідкоплинному стані, реалізації заключного періоду окислювання марганцю киснем повітря та окалини, підвищення температури шлаку та залишків металу до температури випуску (~1550…1600°С) та усереднення металевої та шлакової фаз за хімічним складом і температурою. По закінченню процесу відбирались проби шлаку та металу, в яких визначали хімічний склад.

Температура металу перед введенням на поверхню розплаву першої порції окалини та флюсів становила ~ 1425°С; перед введенням на поверхню розплаву другої порції ~ 1495°С; третьої ~ 1550°С. Температура по закінченню процесу окислювального рафінування перед випуском шлаку та металу становила біля 1595°С. В результаті реалізації способу рафінування 30 кг супутнього металу (відходу виробництва мало фосфористого шлаку) в лабораторних умовах з застосуванням високотемпературної моделі конвертерного типу отримано мало фосфористого шлаку в кількості 25,6 кг (плавка №1) та металу, близькому за складом до ферофосфору в кількості 17,4 кг. При використанні додаткового охолодження плавки присадкою 5 кг мало фосфористого марганцевого шлаку отримано 30,4 кг шлаку. Отримані результати свідчать про доцільність використання в промислових умовах рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву в окислювальних умовах з використанням в якості окислювачів повітря та прокатної окалини, в якості охолоджувачів – кварциту та магнезиту, при необхідності сталевого лому.

Діапазони витрат повітря, окалини та присадок флюсів, які присаджуються по ходу продувки в указаних межах, в цілому визначаються фізико-хімічними закономірностями утворення шлакової фази на основі оксидів марганцю, кремнезему, магнезиту та інш. Для обґрунтування раціональної кількості охолоджувачів (магнезиту, кварциту, металевого лому), окрім аналізу фізико-хімічних особливостей процесу, проаналізовано його теплову сторону, що дало можливість досягати зниження температури металу та шлаку до оптимального значення. На основі аналізу особливостей теплового балансу процесу визначена найбільш раціональна витрата окислювачів, яка повинна становити 11…15м3/100кг супутнього металу. Найбільш раціональним та доцільним, враховуючи час рафінування супутнього металу, є алгоритм процесу з присадкою вказаних матеріалів 2- 3 порціями. Таким чином, найбільш раціональним інтервалом витрати загального кисню є 11-15м3/100кг супутнього металу. При цьому забезпечується максимально високий перехід марганцю з металевої у шлакову фазу з достатньо низьким вмістом в ній фосфору та оксидів заліза при максимальному використанні окислювального потенціалу кисню повітря, що витрачається для продувки металевої ванни, та кисню окалини. Термодинамічними розрахунками встановлено, що при загальній витраті кисню 13м3 зниження температури металу і шлаку до температури їх випуску (~1600оС) досягається за рахунок присадки 17кг окалини, 4 кг MgO, та 30кг SiO2 з урахуванням охолоджувального ефекту 37,77м3 азоту при відповідній витраті повітря 47,6м3 . Доцільно використовувати як верхню та і інші способи продувки (донну та комбіновану). Таким чином при реалізації приведеного вище алгоритму режимів дуття та шлакоутворення можна забезпечити отримання мало фосфористого шлаку та залишків металу, близького за вмістом до ферофосфору. В подальшому одержаний мало фосфористий марганцевий шлак може бути використано для виробництва металевого марганцю, переробного силікомарганцю або низьковуглецевого феромарганцю, а ферофосфор – для легування автоматних сталей, для виробництва антифрикційних чавунів, для підвищення рідко плинності чавунів.

Висновки до розділу 3

1. Актуальність прогнозування в'язкості шлаків марганцевого виробництва визначається рішенням завдання підвищення наскрізного вилучення марганцю в сплав і зниження втрат марганцю з відвальними шлаками у вигляді силікатів марганцю і відновленого сплаву у вигляді корольків, які заплуталися у в'язкому шлаку.

2. Завдання прогнозування залежності в'язкості від складу шлаків, є важливою для управління шлаковим режимом відновної плавки. Для встановлення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей в залежності від параметрів електронної будови шлакових розплавів застосували розроблену Приходько Е.В. модель електронної структури оксидного розплаву, трактують як хімічна єдина система, вплив складу якої на структуру і властивості визначається співвідношенням характеристик міжатомних зв'язків в безперервному аніонів каркасі

3. Отримані прогнозні моделі, що дозволяють прогнозувати з достатнім ступенем точності, в'язкість шлакових розплавів в діапазоні складів феросплавних шлаків для різних температур. Встановлено вид узагальнюючої прогнозної моделі залежності в'язкості марганцевих шлакових розплавів у всьому діапазоні температур і складів.

4. Розрахунок рівноваги в гетерогенній системі MnO-CaO-SiO2 показав утворення наступних сполук стабільних при високих температурах: MnO, CaO∙SiO2, 2MnO∙SiO2, 3CaO∙2SiO2, SiO2, MnO∙SiO2, 3CaO∙SiO2, CaO. Дослідження впливу температури в інтервалі 1100-1450 0С і основності показало, що збільшення основності при постійній кількості оксиду марганцю призводить до зниження кількості з'єднань 2MnO∙SiO2 і MnO∙SiO2, і до збільшення вільного оксиду MnO, що має полегшити відновлення марганцю. Мінімальну в'язкість мають шлаки, основність яких становить 0,6-0,7, що пов'язано з утворенням значної кількості фази CaO∙SiO2. Добавка в потрійну систему MnO-SiO2-CaO Al2O3 призводить до появи складної сполуки 3СаО∙Al2O3∙3SiO2. Збільшення вмісту Al2O3 з 2 до 9% призводить до деякого збільшення в'язкості шлаку при 13500С. Збільшення MgO з 2 до 9% призводить до суттєвого підвищення в'язкості шлаку. Підвищення вмісту MgO в шлаку вище 7% призводить до розкладання з'єднань MgO з SiO2, що в свою чергу призводить до підвищення вільного оксиду SiO2, це повинно поліпшити відновлення кремнію, тому для шлаків виробництва силікомарганцю можливе підвищення MgO вище 7%.

5. Фізико-хімічна сутність пропонованої схеми рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву полягає в створенні умов для окислення здебільшого марганцю, вуглецю і кремнію сплаву. Термодинамічний прогноз перебігу реакцій в заданих умовах окислювального рафінування супутнього металу підтверджує можливість отримання двох продуктів: мало фосфористого марганцевого шлаку і розплаву на основі заліза і фосфору.

6. Рафінування сплаву при температурі 1500°С може забезпечити отримання мало фосфористого шлаку наступного складу% мас.: MnO - 61,8; FeO - 0,95; SiO2 - 31,79 і (P) - 0,033, а також металу: С - 0,27; Si - 3,08·10-5 ; P - 7,49; Mn - 6,84 і Fe - 84,19. На підставі вивчення термодинамічних залежностей результатів високотемпературних експериментів встановлено, що найбільш раціональною витратою кисню, що забезпечує досягнення поставлених завдань є ~ 13м3. Доцільно в якості окиснювачів використовувати кисень повітряного дуття, який вводиться в ванну за допомогою продувної фурми зверху і прокатної окалини. При цьому загальна витрата повітря на 100кг сплаву повинна становити близько 50м3 і окалини близько 17 кг.

7 У роботі на основі термодинамічної прогнозу поведінки елементів супутнього сплаву в окислювальних умовах, оцінки теплової сторони процесу і подальшої експериментальної перевірки, отримані результати, що підтверджують можливість створення безвідходної технологічної схеми проведення рафінування високо фосфористого сплаву.

Список використаної літератури до розділу 3

1. Использование бедных марганцевых концентратов / М.А. Кекелидзе, Т.И Сигуа, Г.У. Николашвили [и др.] // Физико-химические основы металлургии марганца. - М.: Наука, 1977. - С. 181–186.

2. Гельд П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / П.В. Гельд, О.А. Есин. – Свердловск: Металлургиздат, 1957. – 646 с. 23.

3. Прогнозирование вязкости марганцевых шлаков ферросплавного производства на основе параметров межатомного взаимодействия. Анжела Надточий, Людмила Камкина, Юлия Стогний, Александр Бабенко. 2013. Материалы конференции XIV Miedzynarodowa Konferencja Naukowa «Nowe technologie I osiagniecia w metalurgii I inzynierii materialowej». Czestohowa. C.126-129.

4. Камкіна Л.В., Надточій А.А., Ду Юньшен. Аналіз впливу основності на рівноважний склад фаз в системі MnO-CaO-SiO2. Інформаційні технології в мета-лургії та машинобудуванні: Матеріали міжнародної науково-технічній конференції., НМетАУ, ІВК «ITMM», м.Дніпро, 28-30 березня 2017. – С.37.

5. Ду Юньшен, Величко А.Г., Мяновская Я.В. Моделирование равновесного распределения компонентов системы металл-шлак при производстве низкоуглеродистого ферромарганца. Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ’2018. м. Дніпро, 27 – 29 березня 2018 р. – С. 64.

6. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем / Э. В. Приходько. − М. : Металлургия, 1995. − 320 с.

7. Приходько Э.В. Строение и физико-химические свойства металлургических шлаковых расплавов / Э.В. Приходько, А.Ф. Хамхотько, Д.Н. Тогобицкая // Экспресс-информация. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1983. – 21 с.

8. Приходько Э.В. Физико-химические критерии для оценки свойств оксидных расплавов в металлургии / Э.В. Приходько, А.Ф. Хамхотько, Д.Н. Тогобицкая // Вопросы теории и практики производства чугуна. –М. : Металлургия, 1986. – С.25-28.

9. Приходько Э.В. Физико-химическая модель структуры шлаковых расплавов / Э.В. Приходько // Сталь. – 1990. – №10. – С. 14-22.

10. Приходько Э.В. Теоретические основы физико-химических моделей структуры многокомпонентных материалов / Э.В. Приходько / Изв. АН СССР. Металлы. - №6. –1991. – С.208-214.

11. Оценка достоверности и прогнозирование свойств доменных шлаков заводов Украины [Текст] / Д.Н. Тогобицкая, А.Ф. Хамхотько, А.И. Белькова [и др.] // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 3-4. – С. 9-15.

12. Исследование вязкости передельного шлака бесфлюсовой плавки углеродистого ферромарганца [Текст] / Н. И. Ракитина, Н. А. Туркина, А. А. Морозов [и др.] // Физикохимия и металлургия марганца : сб. науч. тр. / отв. ред. Б. Н. Ласкорин. — М. : Наука, 1983. — С. 16—20.

13. Чубинидзе Т.А. Исследование вязкости и электропроводности обычных шлаков силикомарганца и с повышенными содержанием глинозема / Т.А. Чубинидзе, Г.Д. Майсурадзе, В.Д. Бейдер // Физикохимия и металлургия марганца : сб. науч. тр. / отв. ред. Б.Н. Ласкорин. — М. : Наука, – 1983. — С. 20—23.

14. Ткач Г.Д. Влияние окислов щелочных металлов на вязкость шлака при выплавке силикомарганца / Г.Д. Ткач, А.Г. Кучер, М.И. Гасик // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. − 1976. − №10. С. 68 − 70.

15. Температура плавления, электропроводность и вязкость шлаков силикомарганца с различной концентрацией оксида магния / И.Г. Кучер, Г.Д. Ткач, Э.С. Карманов [и др.] // Теория и практика металлургии марганца : сб. науч. тр. / отв. ред. Н.П. Лякишев. — М. : Наука, – 1990. — С. 58—62.

16. Влияние серы на физико-химические свойства ферромарганцевых шлаков / П.Ф. Мироненко, Б.Ф. Величко, Г.Д. Ткач [и др.] // Металургия и коксохимия. — 1981. — № 74. — С. 98-101.

17. Ду Юньшен, Величко А.Г Вязкость марганцевых шлаков и ее прогнозирование на основе параметров межатомного взаимодействия. / Матеріали VIII Міжнародної конференції « Молоді вчені 2017 – від теорії до практики » 17 лютого 2017 р., м. Дніпро, Україна . С. 25-28

18. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия. – 1992. – 608 с.

19. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015, № 4. – С. 34-37.

20. Ткач Г.Д., Кучер А.Г., Гасик М.И. Влияние добавок окислов щелочных металлов на кинетику восстановления марганца и кремния при выплавке силикомарганца. // Тезисы докладов Второй Республиканской научно-технической конференции ферросплавщиков Украины. май 1975. Днепропетровск, ДМетИ. 1975. – С. 12-13.

21. Гасик М.И., Кучер А.Г., Ткач Г.Д. Исследование процесса выплавки силикомарганца с использованием в шихту пегматита // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - Наука, 1977. – С, 192-195.

22. Спосіб дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію. № 114147. Мяновська Я.В., Пройдак Ю.С.,Камкіна Л.В., Мішалкін А.П.,Грищенко Ю.Н. Публікація відомостей 25.04.2017, Бюл. №8.

23. Исследование восстановительной дефосфорации расплавов марганца/ В.Я. Дашевский, AM. Кацнельсон, Д.Л. Маслов и др.// Изв. АН СССР. Металлы. - 1994. -№5.- С. 22-26.

24. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металургия, 1988. 783с.

25. Толочко М.В., Кондаков Э.В. Теоретический анализ возможности дефосфорации попутного ферромарганца и получения на его основе высокомарганцовистого чугуна //Теория и практика металлургии. – 2005. – №. 4/5. – С. 26-27. и др.

26. Fraser A Armstrong .Why did Nature choose manganese to make oxygen? Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. 2008; 363(1494): 1263–1270. doi: 10.1098/rstb.2007.2223

27. Vincent L. Pecoraro, Michael J. Baldwin, Andrew Gelasco. Interaction of Manganese with Dioxygen and Its Reduced Derivatives. Chem. Rev. 1994, 94, 3, 807-826. 1994. <https://doi.org/10.1021/cr00027a012>

28. Post JE. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999;96:3447–3454. doi: 10.1073/pnas.96.7.3447

29. Matthias Augustin, Daniela Fenske, Ingo Bardenhagen, Anne Westphal, Martin Knipper, Thorsten Plaggenborg, Joanna KolnyOlesiak, Jürgen Parisi. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. Beilstein J Nanotechnol. 2015; 6: 47–59. doi: 10.3762/bjnano.6.6

30. Mn oxide formation by phototrophs: Spatial and temporal patterns, with evidence of an enzymatic superoxide-mediated pathway. Dominique L. Chaput, Alexandré J. Fowler, Onyou Seo, Kelly Duhn, Colleen M. Hansel, Cara M. Santelli. Sci Rep. 2019; 9: 18244. doi: 10.1038/s41598-019-54403-8

31. Коробейников А.П. О природе фосфора в марганцевых рудах / А.П.Коробейников, Я.И. Ивашенцев, Н.В. Толстогузов, Е.П. Петухов // Минералогия и петрография рудных формаций Красноярского края. Сб. науч. Тр. ­ Красноярск, 1974 ­ С 53­5.9

32. Гасик М.И. Фосфор в никопольских марганцевых рудах и его поведение при выплавке марганцевых ферросплавов / М.И. Гасик, В.Ф. Горбачев, С.И. Хитрик // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1972. – №8. – С. 69-75.

33. Shin D.J., Gao X., Ueda S., Kitamura S.-Y. Selective Reduction of Phosphorus from Manganese Ore to Produce Ferromanganese Alloy with Low Phosphorus Content. Journal of Sustainable Metallurgy. Volume 5, Issue 3, 15 September 2019, Pages 362-377. DOI: 10.1007/s40831-019-00227-9.

34. Xi X., Yang S., Li J., Luo D., Cai X., Lai C. Phosphorus distribution between rare earth oxides containing slags and ferromanganese alloy. Ironmaking and Steelmaking. Volume 46, Issue 5, 28 May 2019, Pages 485-490. DOI: 10.1080/03019233.2017.1405151.

35. Kim D.-Y., Kim H.-S., Jung S.-M. PRoduction of (Mn,Fe)-carbide containing low phosphorus by carbothermic reduction of Mn oxide and Fe oxide. Engineering Solutions for Sustainability: Materials and Resources II. 2016, Pages 73-83. DOI: 10.1007/978-3-319-48138-8\_6

36. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 4-х т. / Под. ред. академика Н.П. Лякишева. Т.2. – М.: Машиностроение. –1997. – С. 509-510.

37. Lee, Y.E. Thermodynamics of the Mn-P system. Metallurgical Transactions B. Volume 17, Issue 4, December 1986, Pages 777- 783. DOI: 10.1007/BF02657140

38. FactSage thermochemical software and databases - recent developments. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Volume 33, Issue 2, June 2009, Pages 295-311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009.

39. Xi X., Yang S., Li J., Luo D., Cai X., Lai C. Phosphorus distribution between rare earth oxides containing slags and ferromanganese alloy. Ironmaking and Steelmaking. Volume 46, Issue 5, 28 May 2019, Pages 485-490. DOI: 10.1080/03019233.2017.1405151

40. Fujita Masaki, Katayama Hiroyuki, Yamamoto Akira, Matsuo Michitaka. DEPHOSPHORIZATION OF Fe-Mn-C ALLOY WITH BaCO3. Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. Volume 74, Issue 5, May, Pages 816-822. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.74.5\_816

41. Joo, S.-W., Hong, S.-H., Lee, G.-H., You, B.-D. Evaporation behavior of low carbon ferromanganese alloy melt at reduced pressure. Metals and Materials International. Volume 19, Issue 3, May 2013, Pages 585-590. DOI: 10.1007/s12540-013-3030-x

42. Гасик, М. И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. -764 с.

43. Kim D.-Y., Kim H.-S., Jung S.-M. PRoduction of (Mn,Fe)-carbide containing low phosphorus by carbothermic reduction of Mn oxide and Fe oxide. Engineering Solutions for Sustainability: Materials and Resources II. 2016, Pages 73-83. DOI: 10.1007/978-3-319-48138-8\_6

44. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Справочник. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.

45. Розенгарт Ю. И. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование / Ю. И. Розенгарт, Б.И. Якобсон, З. А. Мурадова // К.: Вища школа. Головное изд–во, 1988. — 328 с.

46. Smirnov L.A., Rovnushkin V.A., Smirnov A.L., Shul’min D.S. Conversion of vanadium hot metal in a flux-free converter process. Steel in Translation. 2015. Т. 45. № 5. С. 356-360.

47. R.R Moskalyk, Akram Alfantazi. Processing of Vanadium. A Review.2003. Minerals Engineering 16(9):793-805. DOI: 10.1016/S0892-6875(03)00213-9.

48. Mineral Processing and Metallurgical Treatment of Lead Vanadate Ores. Ivan Silin, Klaus M. Hahn, Devrim Gürsel, Dario Kremer, Lars Gronen, Srećko Stopić, Bernd Friedrich, Hermann Wotruba. Review. Minerals 2020, 10, 197; doi:10.3390/min10020197

49. Wang, M.; Huang, S.; Chen, B.; Wang, X. A review of processing technologies for vanadium extraction from stone coal. Miner. Process. Extr. Metall. 2018, 1–9, doi:10.1080/25726641.2018.1505207

50. Hai-Xing FANG, Hong-Yi LI, Tao ZHANG, Bao-Si LIU, Bing XIE. Influence of CaO on Existence form of Vanadium-containing Phase in Vanadium Slag. ISIJ International, Vol. 55 (2015), No. 1, pp. 200–206.

[4 ] [5 ] [17 ] [19]

РОЗДІЛ 4

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ З ОКИСНИХ МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЕМ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВОГО ФЕРОМАРГАНЦЮ**

4.1. Розробка і реалізація інноваційних підходів до вдосконалення марочного складу і технології виплавки низько- і середньовуглецевого феромарганцю

Електропічний низько- і середньовуглецевих феромарганець отримують, як зазначено вище, в основному по «традиційній» трехстадийній силікотермічній технології. У зв'язку зі зміненням вимог до якості цих видів феромарганцю періодично переглядаються і уточнюються інтервали вмісту провідного (базового) елемента - марганцю і граничні норми залишкової концентрації вуглецю і кремнію. У ретроспективі мало- і середньо вуглецевий феромарганець виробляли також силікотермічним способом трьох марок: маловуглецевий марки Мн0 з вмістом Mn не менш 80% і вуглецю не більше 0,5% і середньовуглецевий двох марок МН1 і МН2 також з вмістом марганцю не менше 80%, але вуглецю не більше 1,0 і 1,5% відповідно. Причому в феромарганці лімітувалося вміст фосфору не більше 0,30% і кремнію не більше 2,0 і 2,5% (ГОСТ 4755-49).

У стандарті ГОСТ 4755-80 розширено марочний склад середньовуглецевого феромарганцю до чотирьох марок. Принципова відмінність цього стандарту від попереднього ГОСТ 4755-49 була вимога підвищення вміст марганцю не менше 85%. Причому вміст фосфору в одній з марок ФМн2,0 було підвищено до 0,35% (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 - Хімічний склад низько- і середньовуглецевого феромарганцю силікотермічного способу виплавки (ГОСТ 4755-80)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка | Масовий вміст,% мас. | | | | |
| Mn  (не менше) | С | Si | P | S |
| не більше | | | |
| Низьковуглецевий феромарганець | | | | | |
| ФМн0,5 | 85 | 0,5 | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| Середньовуглецевий феромарганець | | | | | |
| ФМн1,0А | 85 | 1,0 | 1,5 | 0,10 | 0,03 |
| ФМн1,0 | 85 | 1,0 | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| ФМн1,5 | 85 | 1,5 | 2,5 | 0,30 | 0,03 |
| ФМн2,0 | 75 | 2,0 | 2,0 | 0,35 | 0,03 |

Виробництво середньовуглецевого феромарганцю з урахуванням вимог стандарту ГОСТ 4755-80 питома витрата вихідних шихтових матеріалів характеризувалася такими даними:

|  |  |
| --- | --- |
| марганцевий концентрат (48% Mn) | 1650 кг |
| ферросиликомарганец MnC17 | 1050 кг |
| вапно | 530 кг |
| витрата електроенергії | 15 - 75 кВт · год / т |

Вилучення марганцю при виплавці за чинною технології складало 54% [1]. З метою підвищення вилучення марганцю, Який губився в основному з відвальним шлаком у вигляді MnO (13-15%) в складі складних силікатів системи СаО-MnO-SiO2 і зниження питомої витрати електроенергії була докладно досліджена, розроблена і впроваджена технологія отримання низько- і середньовуглецевого феромарганцю по трехстадийній технологічній схемі [2, 3]. Ця схема і процеси в загальному виробництві металевого марганцю подібна до виробництва металевого марганцю, але відрізняється підвищеним вмістом заліза в феромарганцю в порівнянні з концентрацією його в металевому марганці [1, 4, 5]. В результаті проведених дослідно-промислових досліджень були розроблені і введені як доповнення в ГОСТ 4755-80 (зміна № 3, 1990 г.) нові марки низьковуглецевого феромарганцю ФМн90 і середньовуглецевого феромарганцю ФМн88.

Таблиця 4.2 - Хімічний склад електропічного низько- (ФМн90) і середньовуглецевого (ФМн88) феромарганцю по ДСТУ 3547-97

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка | Масовий вміст,% | | | | |
| Mn (не менше) | З | Si | P | S |
| не більше | | | |
| ФМн90 | 95 | ≤ 0,20 | ≤ 1,8 | ≤ 0,07 | ≤ 0,05 |
| ФМн88 | 85-95 | ≤ 2,0 | ≤ 3,0 | ≤ 0,40 | ≤ 0,03 |

Введення розроблених нових марок феромарганцю в стандарт ДСТУ 3547-97, виходячи з основних положень фізичної хімії, була здійснено шляхом обгрунтування можливості і економічної ефективності виробництва для сталеплавильної промисловості не "чистого» за вмістом заліза марганцю МР1 і МР2, а низько- і середньовуглецевого феромарганцю з підвищеною концентрацією заліза до 10-15%. При цьому за законом Нернста, згідно з яким розподіл елементів між двома рідинами, які не змішуються, тобто металевим марганцем [%Мn] і шлаком (%Мn), LМn = (%Мn)/[%Мn]=соnst при постійній температурі. Зниження концентрації марганцю в металевій фазі має супроводжуватися зниженням вмісту марганцю в шлаку (рис. 4.1.)

На основі фундаментальних положень закону Нерста-Шилова досліджена і розроблена технологія електрометалургійної дефосфорації марганцевих концентратів з одержанням малофосфорістого передільного шлаку зі стабільно низьким вмістом фосфору [6, 7]. Ефект зниження вмісту фосфору в шлаку досягнуто зниженням концентрації фосфору в попутному сплаві присадкою залізної стружки.

Спочатку була розроблена нова марка середньовуглецевого феромарганцю ФМн85У0,2 (ТУ 14-5-166-85) (85% Mn, 0,2% C, 1,8% Si, 12% Fe, 0,07% P), на підставі якої введені в стандарт ДСТУ 3547-97 нові марки ФМн88 і ФМн90.



Рисунок 4.1. - Залежність вмісту марганцю у відвальному шлаку від концентрації марганцю в низько- і середньовуглецевому феромарганцю: точки - експериментальні дані, лінія - результат обробки дослідних даних [1]

В даний час у зв'язку з економічними кризовими явищами в економіці країн, в тому числі і в Україні, ринок металевого марганцю як всередині країни, так і в зарубіжних країнах істотно скоротився. Виробників легованої марганецьвмісної сталі, більше цікавить середньовуглецевий феромарганець з пониженим вмістом фосфору, кремнію та вуглецю, який має меншу вартість у порівнянні з металевим марганцем.

Виплавка середньовуглецевого феромарганцю силікотермічним процесом з меншим вмістом фосфору дозволяє використовувати замість частини шлаку марганцевого переробного (ШМП-78) імпортну низькофосфористу марганцеву руду (43% Мn, 0,10% Р), а також феросилікомарганець марки МнС17 замість частини дорогого беззалізистого переробного силікомарганцю. Виплавка феромарганцю силікотермічним процесом характеризується трохи меншою тепловою напруженістю в порівнянні з отриманням металевого марганцю, що сприяє збільшенню експлуатаційної стійкості періклазового футерування печей і скорочення витрати вихідних шихтових матеріалів, підвищення вилучення марганцю і зниження питомої витрати електроенергії.

За сформованою на Запорізькому феросплавному заводі практикою виробництва металевого марганцю, низько- і середньовуглецевого феромарганцю силікотермічним способом після перефутеровки печі спочатку виплавляють металевий марганець (20-25 діб). Потім піч переводять в режим роботи на виплавку середньовуглецевого феромарганцю. Це дозволило підвищити загальну тривалість експлуатації печі між перефутеровками ванни печі періклазовою цеглою.

Аналіз техніко-економічних даних виплавки низько- і середньовуглецевого феромарганцю, розроблених М.І. Гасика і А.В. Бубліковим [8, 9] і освоєних в промислових масштабах показав істотне зниження видаткових коефіцієнтів вихідних матеріалів і електричної енергії. Поряд з поліпшенням показників на стадії виробництва застосування феромарганцю ФМн85У0,2 при виробництві електросталі марок 12Х13Г18Д, 45Г17Ю3, 10Х14АГ15 і ін. забезпечує зниження собівартості не тільки за рахунок меншої ціни феромарганцю, але і підвищення засвоєння марганцю сталеплавильною ванни на 0,8-1,0 %. Таким чином, на це час основним способом виробництва металевого марганцю та середньо вуглецевого феромарганцю є застосування трьох стадійної схеми виплавки.

4.2 Силікотермічний метод отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертері з донним дуттям

4.2.1. Аналіз перспектив застосування силікотермічного відновлення оксидів марганцю

Дедалі більшого поширення в металургійній промисловій практиці набувають конвертера з донним або комбінованим підведенням дуття. Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окислювального потенціалу підведеної газової суміші, а також інтенсіфікація відновлювальних взаємодій шляхом енергічного перемішування компонентів конвертерної ванни нейтральним газом, визначають перспективність їх вживання не тільки для виробництва спеціальних сталей, а й для отримання рафінованих сортів ферросплавів і сплавів.

Що стосується виробництва середньовуглецевого феромарганцю в агрегатах конвертерного типу, то пряме конвертування вуглецевого феромарганцю з метою його зневуглецювання можливо, але супроводжується рядом технологічних особливостей [10-12]. До них відносяться, по-перше, висока температура здійснення процесу зневуглецювання, яка досягає в кінці періоду значень рівних 1850°С і вище. Для її швидкого зниження, щоб уникнути надмірного руйнування футеровки конвертера, в ванну присаджують необхідну кількість силікомарганцю зі зниженим вмістом кремнію. Останнє супроводжується підвищенням концентрації вуглецю в металевій ванні, що знижує раніше досягнутий ефект конвертації.

По-друге, досягнення позитивних техніко-економічних показників даного процесу виходить при конвертуванні високомарганцовистого металу, який містить менше 1% кремнію. Через погане засвоєння вапна утворюється ускладнення, підвищення вмісту кремнію в вихідному металі до значень рівних 2-3% супроводжується на початковій стадії процесу, утворенням силікатів марганцю (MnO-SiO2), відновлення марганцю кремнієм з яких вимагає значних технологічних зусиль. По-третє, це практична неможливість отримання прямою конвертацією сплавів марганцю зі зниженим (0,5%) вмістом вуглецю і металевого марганцю.

Запропоновані [13] досить оригінальні підходи до процесу зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю. Термодинамічні умови реакцій між порошками високовуглецевого феромарганцю і газовими декарбонізатора, такими як O2, CO2 і водяна пара, були вивчені за допомогою термодинамічних розрахунків. В атмосфері O2, CO2 і водяної пари порошки високовуглецевого феромарганцю зневуглецьовувались в псевдозрідженому шарі. Коли температура відповідно вище 273, 1226 і 1312К, реакція зневуглецювання буде відбуватися між карбідом феромарганцю на поверхні порошків високовуглецевого феромарганцю і різними газовими декарбонізаторами. Оскільки металевий марганець легко окислюється O2, CO2 або водяною парою, реакція зневуглецювання перейде в твердофазну реакцію карбіду феромарганцю і оксиду феромарганцю, сприяючи зовнішній дифузії вуглецю для досягнення подальшого зневуглецювання порошків високовуглецевого феромарганцю. Підтвердження результатами експериментальних досліджень не наведено.

Пропонується спосіб зменшення вмісту вуглецю у феромарганці [14] шляхом корегування складу вихідної шихти. Автори вважають, що використання суміші Mn з високим співвідношенням Mn/Fe зменшує споживання вихідних матеріалів: руд Mn, коксу та флюсуючих матеріалів (вапняк та доломіт). Це означає, що менші кількості руд, коксу та флюсових матеріалів можуть бути використані для досягнення тієї ж вихідної маси сплаву за рахунок збільшення співвідношення Mn/Fe суміші. Крім того, утворення шлаку зменшується зі збільшенням співвідношення Mn/Fe суміші. Більш високий коефіцієнт Mn/Fe у суміші не тільки зменшує вміст вихідних матеріалів, а й кількість утвореного шлаку, але також покращує якість виробленого сплаву, збільшуючи Mn% та Mn/Fe у виробленому високовуглецевому феромарганці. Автори вважають, що для отримання стандартного сплаву HCFeMn, що містить мінімум 75% Mn, необхідно використовувати суміш Mn із співвідношенням Mn/Fe вище 2,5. Доданий кокс повинен бути скоригований відповідно до балансу матеріалів та стехіометричній кількості, щоб запобігти надмірному вмісту вуглецю коксу та мінімізувати сильно ендотермічну „реакцію Будуара” та досягти найвищого відновлення Mn та виходу металів. Основність шлаку слід оптимізувати за допомогою додавання флюсу для досягнення найвищого відновлення Mn та виходу металу. Основність шлаку можна визначити за хімічним складом сировинної суміші, беручи до уваги, що приблизно 2% кремнію в сировинній суміші зменшиться і перейде у металеву фазу.

В нечисленних зарубіжних публікаціях розглядаються термодинамічні та зрідка кінетичні умови здійснення реакцій при відновленні марганцю з руд. Досліджено [15] металотермічне відновлення низькосортних марганцевих руд для отримання марганцевого шлаку, з якого можуть бути одержані сплави марганцю. Термодинамічна модель процесу відновлення передбачала, що силікомарганець з мінімальним вмістом алюмінію може бути одержаний з використанням алюмінію, силікоалюмінію або кремнію в якості відновника. Прогнозували, що видобуток марганцю буде високим у всіх випадках, тоді як теплові баланси вказували, що тільки застосування алюмінію при відновленні, було достатньо екзотермічним для підтримки температури реакції у відкритому ковші. Проведені окремі експерименти, які показали, що відновлення за допомогою алюмінію або силікоалюмінію може бути отримано прийнятний продукт, але при силікотермічному відновленні одержано сплав, що містить надлишок кремнію. Термодинамічний аналіз показав, що рівноваги шлак-метал не було досягнуто в проведених експериментах, що визначалось надзвичайно повільною швидкістю реакції окислення-відновлення за участю кремнію та діоксиду кремнію. Результати розрахунку теплового балансу показують, що при здійсненні силікотермічного відновлення виділяється найменша кількість теплоти у порівняні з теплотою реакції алюмотермічного відновлення. Оскільки процес проводили в ковші, надлишок тепла повинен був би компенсувати втрати тепла для підтримки температури реакції та уникнення замерзання шлаку в ковші. Ризик виникнення недостатнього надлишку явно найбільший для силікотермічне відновлення.

Автори також відмічають позитивний вплив газового перемішування на процес відновлення та гнучкість процесу. Вказується на визначальний вплив ціни алюмінію на економічні показники процесу.

В роботі [16] автори звернули увагу на вплив FeO у шлаку на розподіл марганцю між шлаком та металом. Коефіцієнт розподілу Mn зменшується зі збільшенням CaF2, що, як вважають, має наслідком збільшення активності MnO та FeO, що є позитивним для підвищення вилучення марганцю у сплав.

Значна увага в роботі [17] приділена розгляду можливого механізму відновлення марганцю з марганцевосилікатних розплавів. Автор відмічає, що відновлення як чистого закису марганцю, так і MnO, розчиненого в силікатній матриці, може відбуватися в зонах контакту з відновленими частинками руди-відновника, але ці межі розділу є малими, так що пряме відновлення MnO за рахунок відновлювальних частинок вуглецю, ймовірно, обмежене. Дослідженнями мікроструктури зразків показано, що гранули металевої фази формуються на великих ділянках силікатної фази.

Таким чином, аналіз наявних публікацій показує, що процес силікотермічного відновлення марганцю відбувається з попередньо утвореного марганцевосилікатного розплаву, потребує додаткових витрат енергоносіїв та підвищення швидкості замасообмінних процесів за рахунок застосування продувки киснем та аргоном.

4.2.2 Експериментальне дослідження процесу силікотермічного відновлення

Перераховані особливості протікання процесу прямої конвертації вуглецевого феромарганцю, з метою отримання середньовуглецевого феромарганцю, визначили необхідність випробування технології силі- котермічного відновлення оксидів марганцю з шлаку в конвертері з донним дуттям.

Дослідні плавки проводилися в конвертері ємністю 1 т з трьома донними фурмами типу «труба в трубі», виготовленими з мідних і нержавіючих труб [18, 19]. Діаметр центральних каналів фурм становив 4,0 мм, а щілину периферійного каналу фурм - 0,25-0,30 мм. Ванна конвертера була футерована періклазохромістими вогнетривами. Для розплавлення силікомарганцю марки МnС17 використовувалася дугова сталеплавільна піч ємністю 1,5 т (ДСП-1,5), футерована також періклазохромістою цеглою.

Після розплавлення 950-970 кг МnС17 і нагріву його до температур рівних 1620-1630°С він заливався в конвертер за допомогою передаточного ковша. У гарячий конвертер, на його подину, перед зливом рідкого силікомарганцю присаджувалось свіжо обпалене вапно в кількості 20 кг/т (періоди процесу обробки схематично приведені на рис.1).



Рисунок 4.2. Алгоритм продувки металевого розплаву у конверторі

Протягом 5-6 хвилин, з метою підігріву металевої ванни, в конвертер вдували кисень з інтенсивністю 0,98-1,02 м3 т хв. і природний газ з інтенсивністю 7-10% від витрати кисню. За цей період метал розігрівався до температур рівних 1670-1680°С. Потім переходили на продувку аргоном, який подавався як в центральні канали фурм, так і в периферійні з сумарною інтенсивністю рівною 0,7 м3/т·хв. З переходом на продувку конвертерної ванни нейтральним газом в конвертер присаджували близько 800 кг офлюсованого агломерату наступного складу: Мn - 33,9%; SiO2 - 14,8%; CaO - 28,3%. За цей період температура металевої ванни конвертера знижувалась до значень рівних 1320-1340°С.

Потім, для підігріву розплаву, переходили на 6-7 хвилинне кисневе продування. У цей період метал розігріли до температури 1600- 1620°С. Після розігріву сплаву знову переходили на продувку нейтральним газом. В конвертер давали 25 кг/т свіжо обпалене вапно і близько 650 кг офлюсованного агломерату. Друге продування нейтральним газом тривало протягом 7-9 хв. При цьому температура металу знижувалася до значень рівних 1300-1320°С. Випуск продуктів конвертерної плавки проводився в футеровану хромомагнезитовою цеглою ємність через горловину конвертера.

Склад силікомарганцю, що заливається в конвертер без шлаку, наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Вихідний склад силікомарганцю перед рафінуванням,%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № плавки | Si | Мn | С | Р | S |
| 1 | 16,15 | 67,20 | 1,74 | 0,37 | 0,027 |
| 2 | 16,05 | 67,25 | 1,73 | 0,37 | 0,028 |
| 3 | 15,94 | 67,32 | 1,70 | 0,38 | 0,028 |
| 4 | 16,02 | 67,26 | 1,71 | 0,37 | 0,027 |
| 5 | 16,10 | 67,22 | 1,72 | 0,39 | 0,030 |

В цілому, процес рафінування в конвертере з донним дуттям проходив спокійно, без викидів і сплесків. Шлаки на всьому протязі продувки був рідкорухомі, а основність ((СаО + МgO)/SiO2) в кінці періоду рафінування становила не менше 1,2-1,3. Кідькість шлаку не перевищувала 3,5%, що свідчить про задовільну стійкість футеровки конвертера.

Вміст кремнію в металі в вузлові моменти конвертерних плавок представлені в табл. 4.4.

При розігріві металевої ванни при кисневій продувці відбувається переважне окислення кремнію. Його наявність в металлі, практично, блокує окислення марганцю. Так як кисень є ассимілюємим газом, то при продувці не отримують відповідного розвитку процеси перемішування компонентів конвертерної ванни і відновлення окислів марганцю на міжфазній межі метал-шлак не відбувається.

Таблиця 4.4. Вміст кремнію в металі на всіх етапах переділу, ° / о

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  плавки | Si  вих. | Si  в кінці розігріву | Si  в кінці повстав, періоду | Si  в кінці підігріву | Si  в кінці рафінуються. | Si  в ковші |
| 111 | 16,15 | 15,53 | 7,75 | 7,00 | 1,86 | 1,55 |
| 112 | 16,05 | 15,40 | 7,70 | 6,95 | 1,93 | 1,60 |
| 113 | 15,94 | 15,36 | 7,65 | 6,98 | 1,72 | 1,48 |
| 114 | 16,02 | 15,43 | 7,70 | 7,05 | 1,69 | 1,37 |
| 115 | 16,10 | 15,48 | 7,74 | 7,00 | 1,77 | 1,50 |

Спільний випуск продуктів плавки з конвертера при кисневому дутті призводить до деякого збільшення на 0,15-0,25% втрат металом кремнію. Мабуть, при випуску металу і шлаку через горловину конвертера відбувається додаткове перемішування компонентів плавки зі збільшенням міжфазної межі розділу метал-шлак, що і призводить до деякого зниження концентрації кремнію в металі шляхом його взаємодії з оксидами марганцю. Процес відновлення кремнієм окислів марганцю, не пов'язаних в силікати марганцю (MnO-SiO2), протікає успішно при наявності основного шлаку. Цьому сприяє продування металевої ванни не асимільованим газом (аргоном), який забезпечує інтенсивний массоперонос між металом і шлаком. Застосування офлюсованного агломерату дозволяє провести відновлювальний процес, практично, одночасно з асиміляцією агломерату рідкоплинним шлаком. У табл. 4.5 наведено хімічний склад середньовуглецевого феромарганцю, отриманого в результаті проведення дослідних плавок.

Таблиця 4.5. Хімічний склад середньовуглецевого феромарганцю,%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № плавки | Si | Mn | C | P | S |
| 111 | 1,55 | 84,75 | 1,47 | 0,40 | 0,026 |
| 112 | 1,60 | 83,20 | 1,40 | 0,41 | 0,027 |
| 113 | 1,48 | 84,30 | 1,52 | 0,39 | 0,028 |
| 114 | 1,37 | 83,80 | 1/49 | 0,36 | 0,027 |
| 115 | 1,50 | 84,55 | 1,53 | 0,44 | 0,029 |

Плавки середньовуглецевого феромарганцю в конвертері з донним дуттям відрізняються стабільністю хімічного складу і, практично, повністю відповідають вимогам, які пред’являються до цього виду сплаву. Незначне перевищення концентрації кремнію в металі на ряді плавок може бути легко усунуто додатковою продувкою ванни киснем на заключній стадії рафінування.

Загальне використання марганцю коливається від 83 до 86%, що пов'язано зі специфікою проведення напівпромислових досліджень. Висока кратність конвертерного шлаку (близька до 1), сприяє зменшенню пиловиділення на всіх етапах рафінування. За нашими оцінками, втрати марганцю в "ульот" не перевищують 3-5%, а втрати марганцю зі шлаком знаходяться на рівні 8-10% і можуть бути істотно знижені за рахунок застосування залишкового розкислення, наприклад, вторинним алюмінієм.

Поведінка фосфору на цих плавках не контролювалась. Вміст P2O5 в кінцевих шлаках на рівні 0,1%. Мабуть, для досягнення прийнятних концентрацій фосфору в металі необхідно застосовувати низькофосфористі вихідні шихтові матеріали. Зниження концентрації вуглецю в металі готових плавок пов'язано, напевне, з його «розбавленням» відновленим залізом.

Висновки до розділу 4

Розглянуто принципова можливість використання конвертера з донним дуттям для одержання рафінованих сортів феросплавів, зокрема, середньовуглецевого феромарганцю. Представлена методика проведення дослідних плавок з отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертері з донним підведенням дуття ємністю 15,0 т. Результати дослідних плавок свідчать про перспективність подальшої розробки методу для впровадження його в промислових масштабах

Розроблений і випробуваний в напівпромислових умовах конвертерний метод одержання середньовуглецевого феромарганцю характеризується високим використанням марганцюі, високою продуктивністю агрегату і відносною простотою металургійного обладнання.

Список використаної літератури до розділу 4

1. Гасик М.И. Марганец / М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.

2. Гасик М.И. Повышение извлечения марганца при выплавке металлического марганца, модифицированного железом / М.И. Гасик, В.И. Ишутин, А.В. Бубликов // Сталь. – 1985. - №6. – С. 38-41.

3. Гасик М.И. Новая ресурсосберегающая технология производства ферромарганца ФМн85У0,2 / М.И. Гасик, В.И. Ишутин, А.В. Бубликов // Сталь. – 1986. - №7. – С. 40-44.

4. Витусевич В.Т. Термодинамические свойства жидких сплавов Mn-C / В.Т. Витусевич, А.Н. Билецкий, В.С. Шумихин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – №6. – С. 26-29.

5. Гасик М.М. Метамоделирование взаимосвязей параметров термически активируемых явлений переноса в сложных оксидных расплавах / М.М. Гасик, М.И. Гасик // В кн. «Физико-технические проблемы современного материаловедения. В 2-х томах. Т. 1. – К.: Академпериодика. – 2013. – C. 237-241.

6. Гасик М.М. Физико-химические исследования и совершенствование электрометаллургического способа дефосфорации марганцевых концентратов / М.М. Гасик // Металлургия и коксохимия: Респ. межвед. науч.-техн. сборник. – 1983. – Вып. 81. – С. 28-34.

7. Гасик М.М. Исследование влияния качества дефосфористого марганцевого шлака на выход металлического марганца марки Мр1 / М.М. Гасик, В.А. Гаврилов // Металлургия и коксохимия: Респ. межвед. науч.-техн. сборник. – выпуск. 85. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – Киев: «Техника», 1984. – с. 46-49.

8. Гасик М.И. Повышение извлечения марганца при выплавке рафинированных марок марганцевых ферросплавов / М.И. Гасик, А.В. Бубликов // Тезисы докладов 6-ой республ. научн.-техн. конференции ферросплавщиков Украины «Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции». – Днепропетровск, ДМетИ, 1985. – С. 60-61.

9. Гасик М.И. Экономическая эффективность интенсификации выплавки ферросплавов силикотермическим способом и замены металлического марганца ферромарганцем марки ФМн85У0,2 / М.И. Гасик, А.В. Бубликов, И.Н. Казаков [и др.] // Тезисы докладов 6-ой республ. научн.-техн. конференции ферросплавщиков Украины «Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции». – Днепропетровск, ДМетИ, 1985. – С. 154-155.

10. Рафинирование ферромарганца продувкой газообразнім кислородом/ В. Г. Мизин, В. И. Хобот, Ю. А. Данилович и др. - Сталь. - 1983. - No 5.-С. 12-15.

11. Чумарова И. В. УСовершенствование производства ферромарганца за рубежом. - Бюл. Черметинформации. - 1982. - № 7. - С. 13-14.

12. Kozak D. С., Matricardi LR Production du ferromanganese affine par soufflage u G'oxygene du ferromanganese carbure (procede MOR). - Journal du four electique. - 1981. - Vol. 86. - № 4. - P. 26-31.

13. Journal of Iron and Steel Research, Volume 19, Issue 5, May 2012, Pages 1-8. Decarburization Thermodynamics of High-Carbon Ferromanganese Powders During Gas-Solid Fluidization Process. Lina GUO, Jin CHEN, Meng ZHANG, Min LIANG. <https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60092-2>

14. Saeed Ghali, Mamdouh Eissa, A. Ahmed, Hoda El-Faramawy/ Optimum condition for smelting high carbon ferromanganese. 2012. Ironmaking & Steelmaking 39(6). DOI: 10.1179/1743281211Y.0000000062.

15. Metallothermic reduction of manganese-bearing slags. M.R. Monteiro, D.R. Swinbourne. W.J. Rankin. No1, 1998. The AusIMM. <https://www.researchgate.net/publication/263924315>. Conference Paper, March 2004.

16. Thermodynamic Properties of Manganese Oxide in BOF Slags. January 2002ISIJ International 42(1):63-70. DOI: 10.2355/isijinternational.42.63

Sung-Mo Jung, Chang-Hee Rhee, Min Dongjoon.

17. Theresa Coetsee. Ore smelting in high carbon ferromanganese production: “It works in practice, but does it work in theory?” Conference: INFACON XV International Ferro-Alloys Congress, Cape Town, 25–28 February 2018.

18. Величко А.Г., Ду Юньшен, Лысаков А.В. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого марганца в конвертере с донным дутьём. // Метал-лургическая и горнорудная промышленность // 2015. № 3. С.23-25.

19. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015. № 4. С.34-37.

Матеріали розділу опубліковані в [18], [19]

РОЗДІЛ 5

**ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА МЕТАЛЕВОГО МАРГАНЦЮ В КОНВЕРТЕРІ З ДОННОЮ ПРОДУВКОЮ**

5.1 Фізико-хімічне обґрунтування показників металотермічного відновлення компонентів системи Mn-Fe-O кремнієм і алюмінієм

Промислове виробництво марганцевих феросплавів силікотермічесним способом з використанням марганцевої руди (концентратів, переробних марганецевосилікатних шлаків) і силікомарганцю (феросилікомарганцю) здійснюється в дугових електропечах. В останні роки проведено дослідження можливості отримання марганцю (феромарганцю) позапічним самовільним процесом, який здійснюється при відновленні чистих оксидів марганцю різної валентності чистим кремнієм.

Відповідно до правила С.Ф. Жемчужного [1] для мимовільного металотермічного процесу отримання металу необхідно, щоб питома теплота процесу була не менше 2253 Дж/грам шихти. В роботі [2] приведені результати розрахунків екзотермічних ефектів при відновленні оксидів марганцю різної валентності кремнієм за реакіями:

|  |  |
| --- | --- |
| Реакції | Оціночні значення теплових ефектів, кДж / кг |
| MnO2 + Si = Mn + SiO2 | -3336 |
| 2/3Mn2O3 + Si = 4/3Mn + SiO2 | -1998 |
| 1/2Mn3O4 + Si = 3/2Mn + SiO2 | -1471 |
| 2MnO + Si = 2Mn + SiO2 | -459 |

Умові самовільного протікання процесу відновлення марганцю кремнієм задовольняє реакція оксиду MnO2 з кремнієм.

Автори [3] виконали розрахунки питомої теплоти процесу при відновленні оксидів марганцю кремнієм і суміші оксидів Mn2O3 + Fe2O3 з кремнієм по реакціях

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Реакції | , кДж | Питома теплота процесу, Дж / грам |
| Mn2O3 + 1,5Si | 409,403 | 2057 |
| Mn3O4 + 2Si | 433,912 | 1522 |
| Mn2O3 + Fe2O3 + 3Si | 951,438 | 2367 |

Сумісне відновлення марганцю з Mn2O3 і заліза з Fe2O3 алюмінієм і кремнієм за участю СаО проходить по сумарній реакції [3]

1,5Mn2O3 + Fe2O3 + 3Al + 1,5Si + 1,5CaO = 2Fe + 3Mn + 1,5CaO·Al2O3·SiO2

За розрахунками авторів [3] ця реакція супроводжується підвищенням питомої теплоти процесу до 2874 Дж/грам шихти, що відповідає умові самовільного процесу відновлення Mn2O3 і Fe2O3 при оцінці ймовірності за правилом С.Ф. Жемчужного. Високі значення питомої теплоти процесу (3342 Дж/грам шихти) можна отримати, якщо відновлювати марганець і залізо з Mn2O3 і Fe2O3 алюмінієм в присутності СаО по реакції [3]

Mn2O3 + Fe2O3 + 4Al + CaO = 2FeMn + CaO·2Al2O3

Для типового алюмінотермічного відновлення марганцю по реакції [1, 4]

Mn2O3 + 2Al = 2Mn + Al2O3

питома теплота процесу дорівнює 3391 Дж/грам, що дозволяє плавку вести позапічним способом без підведення електричної енергії.

У алюмінотермічному процесі виробництва марганцю, так само як і в силікотермічному, складовою частиною шихти є так званий активний кисень, тобто кисень, який міститься в більш активному оксиді. Кількість активного кисню в оксиді по [4] розраховується по відношенню атомної ваги кисню до молекулярної ваги оксиду. Величину вільного тепла, що виділяється на 1 грамм-ат марганцю при алюмінотермічному процесі можна обчислити при відомих теплотах утворення окислів марганцю і глинозему. Ці величини визначені за різницею теплоти утворення:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Реакції і теплоти утворення оксидів, Дж | Різниця, Дж |
| 1 | MnO2 + 2/3Al = Mn + 2/3Al2O3 ; 514 Дж 1099 Дж | 585 |
| 2 | 1/2Mn2O3 + Al = Mn + 1/2Al2O3; 489 Дж 823 Дж | 334 |
| 3 | 1/3Mn3O4 + 8/9Al = Mn + 4/9Al2O3; 480 Дж 723 Дж | 243 |
| 4 | MnO + 2 / 3Al = Mn + 1 / 3Al2O3; 405 Дж 547 Дж | 142 |

Питома витрата алюмінію на 1 кг марганцю в реакції з алюмінієм залежить від виду оксиду марганцю:

|  |  |
| --- | --- |
| Алюмінотермічні реакції | Витрата Al на 1 кг Mn |
| 3MnO + 4Al = 3Mn + 2Al2O3 | 0,655 |
| Mn2O3 + 2Al = 2Mn + Al2O3 | 0,492 |
| 3Mn3O4 + 8Al = 9Mn + 4Al2O3 | 0,435 |
| 3MnO + 2Al = 3Mn + Al2O3 | 0,327 |

Таким чином, виходячи зі значень теплових ефектів реакцій металотермічного відновлення більшефективним є використання кремнію у якості відновника. Багаторічний досвід промислового виробництва металевого марганцю на ПАТ ЗФЗ в дугових печах РКО-7,0 підвищеної потужності в порівнянні з колишніми електропечами меншої потужності РКО-5,0 свідчить про високу ефективність силікотермічного способу в порівнянні з алюмінотермічним.

5.2 Проведення лабораторних дослідів виплавки металевого марганцю

Сучасна технологія виплавки металевого марганцю електропічним силікотермічним методом, як правило, включає три стадії [5]. Перша стадія складається з виплавки малофосфористого шлаку, що містить близько 40% Мn, пов'язаного в міцні силікати марганцю (MnO·SiО2) і невелика кількість фосфору на рівні 0,012%, так як використовується марганецьвмісна сировина, що має підвищений вміст фосфору і заліза. Плавка на шлак дозволяє значно зменшити кількість фосфору в сировині і практично повністю видалити залізо вихідної руди. Друга стадія - це виплавка переробного силікомарганцю з підвищеним вмістом кремнію. Останнє забезпечує низький, на рівні 0,1%, вміст вуглецю в використовуваному сплаві.

Третя стадія - це плавка металевого марганцю. Вона здійснюється в електродугових печах невеликої потужності протягом 3-3,5 годин. За цей період, шляхом присадки вапна відбувається руйнування силікатів марганцю, а вільні оксиди відновлюються кремнієм силікомарганцю. Загальне використання марганцю на останньому переділі не перевищує 62%, а решта втрачається з відвальним шлаком або переходить у газову фазу.

Незважаючи на відносно невисокі техніко-економічні показники виробництва металевого марганцю в світовій промисловій практиці намітилася чітка тенденція до збільшення попиту на цей вид феросплавної продукції. Це пов'язано, з першу чергу, зі збільшенням обсягу виробництва спеціальних сталей і різних сплавів кольорових металів.

Попередніми дослідженнями встановлено [6], що застосування конвертерів з донною продувкою для інтенсифікації процесів отримання рафінованих сплавів марганцю силікотермічним методом при використанні в якості сировини малофосфористого шлаку недостатньо ефективно. Так, в кінці конвертерної плавки в шлаку знаходиться велика кількість незасвоєних шлаком шматочків вапна, а відновлення оксидів марганцю кремнієм з силікатних з'єднань (MnO·SiO2) практично не відбувається.

Перераховані особливості протікання процесу конвертації за участю малофосфористого шлаку, з метою отримання металевого марганцю, визначили необхідність випробування конвертерної технології без його використання. В якості альтернативи малофосфористому шлаку була випробувана імпортна австралійська марганцева руда марки КК49НЖ, склад якої наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 - Склад австралійської руди,%.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка руди | Мn | SiO2 | СаО | MgO | А12О3 | Р | Fe |
| КК49НЖ | 51,9 | 6,8 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,032 | 3,2 |

Як бачимо, руда містить невелику кількість SiO2, мабуть, не пов'язане з марганцем в силікати, високий вміст провідного елементу і незначну кількість фосфору. Що стосується заліза, то його вміст в руді має забезпечити необхідний мінімум цього елемента в готовому металі. Крім цього, не виникає великих складнощів у використанні металевого марганцю при перевищенні в ньому вмісту заліза на 1-2%.

Дослідні плавки металевого марганцю проводилися на напівпромисловому обладнанні в лабораторії металургійної академії [7]. При цьому груша конвертера була реконструйована з метою збільшити номінальну садку агрегату до 1750 кг. Інших змін не було. Конвертер був обладнаний трьома донними фурмами типу «труба в трубі», виготовленими з мідних і нержавіючих труб. Діаметр центральних каналів фурм становив 4,0 мм, а щілину периферійного каналу фурм−0,25-0,30 мм. Ванна конвертера була футерована періклазохромітовими вогнетривами. В якості плавильного агрегату для розплавлення переробного силікомарганцю марки МнС26, також як і в роботі [7], використовувалася дугова сталеплавильна піч ємністю 1,5 т (ДСП-1,5), футерована також періклазохромітовими вогнетривами.

Приблизно за одну годину до отримання рідкого напівпродукту на печі ДСП-1,5 в розігрітий конвертер до температур 1100-1200°С присаджувалась марганцева руда в кількості 800 кг і свіжо обпалене вапно в кількості 400 кг. Протягом години присаджені матеріали розігрівалися через донні дуттьові пристрої і переносним газовим пальником, який розміщували у горловині конвертеру. Після розплавлення 800-820 кг МнС26 і нагрівання його до температур 1640-1650°С він заливався в конвертер без шлаку за допомогою передавального ковша. Слід зазначити, що за період плавлення і переливів згорає близько 2% кремнію силікомарганцю, який дали в піч.

Під час заливки силікомарганцю на донні дуттьові пристрої подавали кисень у кількості 1,3-1,35 м3/хв протягом 5 хвилин. За цей період температура металевої ванни піднімалася до значень рівних 1680-1700°С і утворювався досить гетерогенний шлак. Угар кремнію за час кисневої продувки становив 1,0-1,2%.

Після нагріву конвертерної ванни переходили на продувку аргоном з інтенсивністю 0,58-0,62 м3/хв. Тривалість продувки нейтральним газом становила 15 хвилин. В цей період відбувалося зниження температури металу до значень рівних 1340-1350°С. Потім знову переходили на продувку розплаву киснем з витратою 1,05-1,28 м3/хв. Одночасно в конвертерну ванну давали до 600 кг марганцевої руди і 150 кг вапна. Після 10 хвилинної продувки киснем і досягнення температур металевої ванни рівних 1650-1680°С знову переходили на продувку нейтральним газом з інтенсивністю 0,57-0,60 м3/хв. Як правило, продування аргоном тривало протягом 10 хвилин і закінчувалося при досягненні металевою ванною температури, яка дорівнювала 1350°С.

Перед випуском останньої плавки в конвертерну ванну давали 10 кг/т вторинного алюмінію (85% Аl). Випуск металу і шлаку проводили на кисневому дутті, який подавали в футеровану ємність через горловину конвертера, через побоювання заморозити метал в конвертері.

Незважаючи на збільшення геометричних розмірів груші конвертера, шлак до кінця плавки стояв в горловині конвертера. Але в цілому, процес рафінування проходив спокійно, без викидів і сплесків. Шлак, практично, на всьому протязі продувки залишався рідкорухомим, а його основність (CaO+MgO)/SiО2 перебувала в межах 1,25…1,32, кількість MgO в шлаку становило близько 3%. Поведінка основних компонентів металевого розплаву, марганцю і кремнію, по ходу конвертерного рафінування представлено на рисунку 5.1.

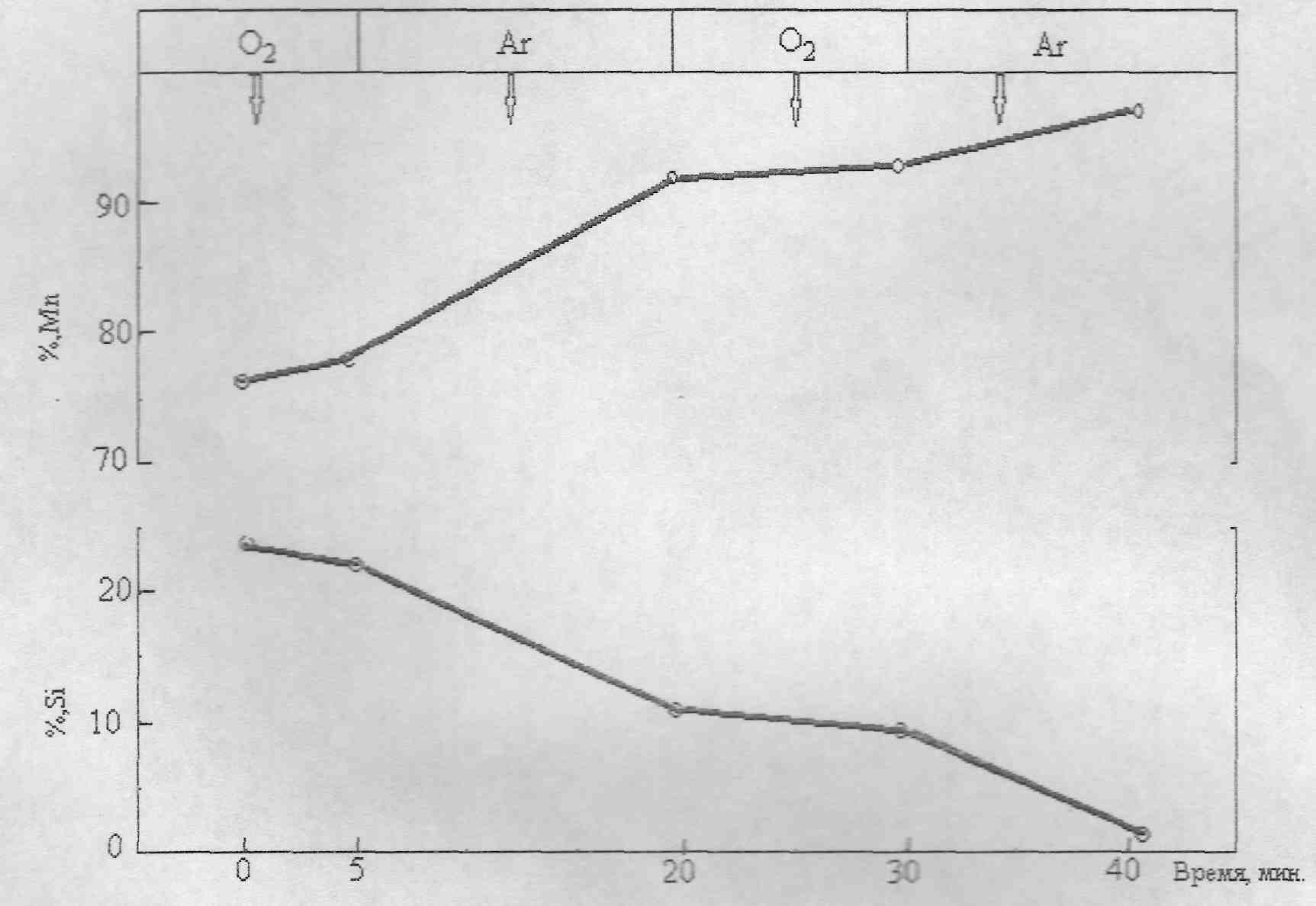


Рисунок 5.1 - Поведінка основних компонентів розплаву по ходу конверторного рафінування

В періоди розігріву конвертерної ванни процес відновлення оксидів марганцю отримував незначний розвиток. Мабуть, це пов'язано з тим, що в ці періоди продування металевої ванни здійснюється киснем, асимільованим газом, який мало ефективно перемішує метал і шлак. Крім того, в ці ж періоди відбувається плавлення і формування високомарганцевого основного шлаку. При переході до продування нейтральним газом, що не асимілюються, різко зростає перемішування металевої ванни і збільшується кількість міжфазної поверхні метал-шлак. Все це створює оптимальні умови для відновлення вільних оксидів марганцю кремнієм розплавленого силікомарганцю. В кінці першого відновного періоду, при наявності основного шлаку, надлишку кремнію і нестачі оксидів марганцю в шлаку, концентрація останніх в шлаку не перевищує 8-10%.

Слід зазначити, що при переході до другої окислювальної продувки з метою підвищення температури конвертерної ванни, мабуть, створюються умови для спільного окислення кремнію і марганцю металу. Логічно припустити, що окислений в цей період марганець тут же відновлюється кремнієм силікомарганцю, так як втрат марганцю на цьому етапі продувки не спостерігалося.

При випуску металу з шлаком через горловину конвертера намітилася чітка тенденція до зниження концентрації кремнію в готовому металі. Додаткове перемішування продуктів плавки під час випуску сприяє протіканню процесів відновлення оксидів марганцю в цей період. В результаті концентрація кремнію в готовому металі знижується на 0,20-0,25%. Велика кратність шлаку сприяє зменшенню втрат марганцю в угар. Цей показник на дослідних плавках знаходився на рівні 1,5-2,5%.

Основні втрати марганцю на конвертерному переділі пов'язані зі шлаком. Його концентрація в кінцевому відвальному шлаку становить 9,5-10,5%. Лише на останній плавці, де перед випуском в конвертер присаджували 12,8 кг вторинного алюмінію, вміст марганцю в шлаку знизився до 7,8%. Досягнуте загальне використання марганцю на конвертерному переділі металевого марганцю коливається від 84% до 86%. Присадка алюмінію сприяла збільшенню цього показника до 89,5%.

У таблиці 5.2 наведено хімічний склад металевого марганцю, отриманого в результаті проведення дослідних плавок

Таблиця 5.2 - Хімічний склад металевого марганцю,%:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № плавки | Si | Мn | С | Fe | Р |
| 1 | 1,75 | 94,75 | 0,08 | 3,25 | 0,129 |
| 2 | 1,70 | 95,08 | 0,08 | 3,00 | 0.125 |
| 3 | 1,78 | 95,02 | 0,07 | *3,12* | 0Л27 |
| 4 | 1,68 | 95,00 | 0,08 | 3,10 | 0,128 |
| 5 | 1,69 | 95,23 | 0,07 | 2,88 | 0,123 |

Плавки металевого марганцю в конвертері з донним дуттям відрізняються стабільністю хімічного складу і, практично, повністю відповідають вимогам, що пред'являються до цього виду металопродукції. Слід зазначити, що наявне у вихідній марганцевій руді залізо в процесі плавки повністю переходить в металевий марганець, підвищуючи його концентрацію в готовому металі до значень трохи більше трьох відсотків. Для отримання стандартного за вмістом марганцю (понад 95%) металевого марганцю при використанні австралійської марганцевої руди, необхідно на конвертерних плавках домагатися зниження вмісту марганцю у відвальному шлаку. Що стосується використання на конвертерних плавках вихідної марганцевої руди з вмістом заліза рівним 6-7%, то слід, на наш погляд, розробити технологію з випуском особливо низьковуглецевого феромарганцю, в складі якого буде знаходитися 6-7% заліза.

Поведінка фосфору на конвертерних плавках аналогічно поведінці заліза. В результаті його переходу в готовий метал концентрація останнього збільшується на величину трохи менше 0,03%. Зниження концентрації вуглецю в металі готових плавок пов'язано, на наш погляд, з його розведенням відновленим марганцем.

5.3 Дослідно-промислове опробування виробництва металевого марганцю при рафінуванні в конверторі з донною продувкою

Для успішної виплавки металевого марганцю в конвертері з донним дуттям з використанням малофосфористого шлаку необхідно створити умови для асиміляції вапна кислим марганцовистим шлаком. Окис кальці має високу спорідненість до кислих оксидів, тому практично не може залишатися у вільному вигляді. Вже в початковий період шлакоутворення шматочки вапна покриваються щільною скоринкою тугоплавкого двухкальцієвого силікату, розчинення якого і визначає швидкість асиміляції вапна [8]. Стосовно до виплавки металевого марганцю в конвертері ці шматочки вапна практично не розчиняються до кінця плавки. Останнє і визначає незадовільні результати конвертерного переділу з використанням в якості окисної фази малофосфористого шлаку.

Перспективним може бути застосування високоякісного активного свіжо обпаленого вапна або застосування порошкоподібних матеріалів. Іншим напрямком в прискоренні процесу асиміляції вапна можуть бути присадки плавиковогошпату, глинозему, оксидів бору, літію або титану. Неприйнятним є велика кількість (понад 20%) оксидів заліза в шлаку, які розпушують скоринки двухкальцієвого силікату. Асиміляція вапна високомарганцовистим шлаком забезпечувалась взаємодією шлакового розплаву з пилогазовим потоком вапна, що підводиться через донні фурми.

5.3.1 Методика проведення і результати дослідних плавок з застосуванням пилоподібного вапна

Дослідні плавки проводили в лабораторії Національної металургійної академії України в промисловому конвертері ємністю 1,0 тонна. Розплавлення і нагрів застосовуваних для рафінування матеріалів здійснювали в футерованих хромомагнезітом дугових електропечах ДСП-1,5 з трансформатором потужністю 1000 кВА і в ДСП-0,5 з трансформатором потужністю 400 кВА.

Схема установки, розробленої і сконструйованої для інжекції в розплав порошкоподібних матеріалів, показана на рис. 5.2. Газ-носій надходить по трубопроводу 7 в бункер 1 і створює над сіткою 4 псевдозріджений шар, який через лійку 3 надходить в камеру-завихритель 6.

Дозуюча голчастим клапаном 5 газопорошкова суміш через інжектор 9 по трубопроводах подається до центрального каналу фурм. Робочий тиск в бункері 8 атм. Його величина постійно контролюється манометром 11. На цей тиск відрегульований запобіжний клапан 13. Бак забезпечений краном 14 аварійного скидання тиску. Витрата порошку і його кількість контролюється вагами, на яких змонтована установка. Ємність бака 0,5 м3.

Газокисневі рафінування здійснювали в конвертері ємністю 1,0 т, обладнаному донними дуттьовими пристроями типу "труба в трубі". Кількість фурм в днище конвертера на плавках без вдування пилоподібних матеріалів дорівнює трьом. Внутрішній діаметр центральних сопел - 4 мм. Для вдування пилоподібних матеріалів в конвертерну ванну було встановлено одне дуттьовий пристрій з внутрішнім діаметром центрального сопла рівним 9 мм. При цьому тиск газу перед фурмою має становити не менше 2,0 атмосфер. Розташування установки на газопроводі паралельно кисневому тракту забезпечує можливість вдування в розплав необхідних кількостей газопорошкової суміші в будь-який момент плавки без повалення конвертера і без припинення процесу рафінування. Кількість засипаного вапняного пилу і його витрата контролюється за показниками настільних ваг, на яких стоїть установка.

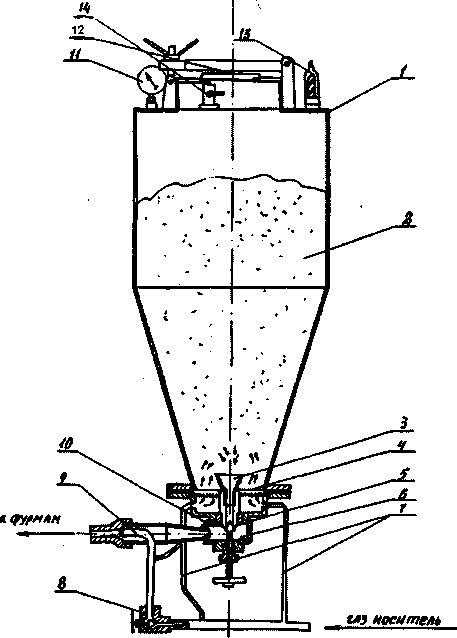


Рисунок 5.2. Схема установки для інжекції порошків: 1 - бункер; 2 - порошок матеріалу; 3 - воронка; 4 - сітки; 5 - регулюючий клапан подачі порошку; 6 - камера завихритель; 7 - газопідвідні трубки; 8 -регуліровочний клапан інжектора; 9 - інжектор; 10 -трубка завихрителя; 11 - манометр; 12 - завантажувальний вузол; 13 - запобіжний клапан; 14 - кран аварійного скидання тиску.

Для підтримки необхідної температури шлакового розплаву, що заливається в конвертер, на базі верхньої водоохолоджуємої фурми був змонтований газо-кисневий пальник, який включали в роботу відразу ж після установки конвертера в вертикальне робоче положення. Розігрів шлаку проводили до заливки в конвертер переробного силікомарганцю. Після проведення технологічних випробувань і цілого ряду реконструкцій, установка досить стійко працювала при наступних основних параметрах: тиск газу-носія - 4 - 6 атмосфер; витрата газу носія при нормальних умовах - 40 - 120 м / год; витрата порошку вапна - до 20 кг / хв.; фракція пилоподібних матеріалів - 0 - 3,0 мм.

Хімічний склад матеріалів, які використовували при проведенні дослідних плавок наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Хімічний склад вихідних матеріалів

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Найменування  матеріалів | Хімічний склад, % | | | | | | | |
| Мn | SiO2 | СаО | MgO | А12О3 | Fе | С | Р |
| Малофосфористий  шлак | 44,91 | 26,83 | 4,94 | 2,48 | 5,86 | 0,10 | 0,22 | 0,013 |
| Вапно | 0,04 | 0,78 | 91,30 | 0,81 | 0,20 | 0,02 | - | 0,003 |
| Силікомарганець  переробний | 69,91 | 27,7 |  |  |  | 2,19 | 0,07 | 0,05 |

На першому етапі досліджень технології виплавки металевого марганцю в конвертері з використанням малофосфористого шлаку були проведені постановочні експерименти. Їх основною метою було виявлення умов успішної асиміляції вапна марганцевим шлаком в швидкоплинному конвертерному процесі при напруженому температурному режимі конвертерних плавок.

Постановочні випробування проводили наступним чином. У розігрітий до температури 1200 - 1220°С конвертер заливали близько 400 кг малофосфористого шлаку з температурою 1590 - 1610°С. Шлак розплавляють і нагрівали до температури 1670 - 1700°С в дуговій електропечі ДСП - 1,5, куди спочатку завантажували 300 - 350 кг середньовуглецевого феромарганцю, який служив металевої подушкою для виплавки шлаку. Потім під дуги присаджували 600 кг малофосфористого шлаку. Випуск рідкого і нагрітого малофосфористого шлаку проводили в ківш, який самокантується. При цьому забезпечували щоб метал металевої подушки не потрапляв в ківш зі шлаком. Температура шлакового розплаву, залитого в конвертер, різко знижувалася до значень приблизно рівних 1400°С. Причиною такого зниження температури були два переливу відносно невеликої кількості шлаку і значні витрати тепла на розігрів футеровки конвертера після міжплавочних простоїв. Відразу після підняття конвертера в робоче вертикальне положення в конвертер опускають газокисневий пальник, який фіксували на висоті 200 мм над рівнем шлакового розплаву. За допомогою розігріву пальником вдалося уникнути подальшого зниження температури конвертерної ванни і дещо збільшити температуру, тобто поліпшити цей найважливіший параметр конвертерної плавки.

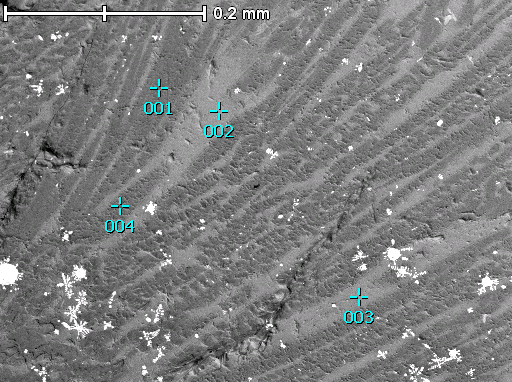
У процесі проведення випробувань встановлено потенційна можливість істотного зниження вмісту вуглецю в металевому марганці шляхом окислення вуглецю малофосфористого шлаку газоподібним киснем у ванні конвертера і виносом процесу рафінування з-під графітованих електродів електропечі. Під час продування малофосфористого шлаку киснем вдалося знизити концентрацію вуглецю до значень рівних 0,08 - 0,12% від вихідних концентрацій, рівних 0,22 - 0,23%. Відзначено, що зневуглецювання шлакового розплаву можливо при відсутності в конвертері рідкого металу.

Уявлення про механізм розчинення вуглецю в шлаку через утворення карбідів кальцію в відновлювальних умовах або в вигляді аніонів вуглецю не дозволяють однозначно рекомендувати необхідні заходи для ефективного, глибокого зневуглецювання шлакового розплаву або запобігання його насичення вуглецем, який в розглянутих умовах служить істотним джерелом збільшення його концентрації в готовому металі.

Продувку малофосфористого шлаку, залитого в конвертер з допомогою крана, на якому змонтовано зважувальне устойство, здійснювали одночасно з підйомом конвертера в вертикальне робоче положення. Витрата кисню на продувку склав 60 м3 / год. Інтенсивність подачі пилоподібної вапна фракції 0-3 мм становила 15 - 17 кг в хвилину. Тривалість продувки пилогазової сумішшю 10-12 хвилин. За цей період практично вся вапно з бункера в кількості 170 - 180 кг вдували в шлаковий розплав. У зв'язку з тим, що підвищення основності марганцевистого шлаку супроводжується збільшенням його в'язкості [9, 10], прагнули перевищувати величину основності (CaO + MgO) / SiО2 рівну 1,60 - 1,65.

В ході продувки шлакового розплаву було відібрано чотирі проби шлаку по ходу засвоєння пилоподібної вапна. Основність шлаку (CaO+MgO)/SiО2 в момент відбору проб становила 0,50; 0,72; 1,22 і 1,64, відповідно. З метою виключення впливу на СаО вологи, воду при виготовленні шліфів не застосовували. Шліфи готували на алмазній пасті. Всі проби складаються практично з 2-х фаз: силікатної і окисної (рисунок 5.3). Різниця полягає в їх кількості при переході від першої проби до четвертої. Силікатна фаза представлена силікатом кальцієвого - марганцевого складу типу CuMnSiO4 і склом, якого дуже мало. Окисна фаза складається з різних за розмірами дендритних утворень вторинного гаусманіта (МnО, Мn2О3), який, мабуть, утворюється в період кисневої продувки за рахунок окислення манганозіта (МnО), про що свідчить незначна кількість зерен округлої форми, що притаманне останньому.

Петрографічним аналізом встановлено, що від першої проби до четвертої істотно збільшується окісна марганцева фаза (гаусманіт) за рахунок зменшення силікатної (в пробі 4 практично відсутнє силікатне скло). Для всіх чотирьох досліджуваних шлаків характерно, що вільне, не асимільоване шлаком, тобто що не пов'язана в будь - які з'єднання вапно (СаО) не спостерігається. Очевидно вона входить до складу силікатів CaMnSiО4.



x250



Рисунок 5.3 Мікроструктура шлаку та спектрограмма інтенсивності випромінювання елементів в точках шлаку, які зондуються.

Таким чином, застосування пилоподібного вапна дозволяє швидко і ефективно формувати основний марганцовистий шлак, в якому значна частина оксидів марганцю не пов'язана в силікати марганцю, що може відбуватись за рахунок різкого збільшення міжфазної поверхні між частинками вапна і шлаковим розплавом. У цих умовах особливого значення набуває температурний режим процесу, так як зниження температури шлакового розплаву з одночасним підвищенням його основності приводить до швидкого збільшення в'язкості шлаку і, як наслідок, до його загустіння.

Наведені вище результати постановочних випробувань підтвердили можливість отримання малофосфористого марганцевого шлаку необхідної основності і з задовільною температурою в умовах конвертера з донним дуттям. Надалі перейшли до формування власної технології отримання металевого марганцю [11].

Після 10-12 хвилин продувки і вдування в конвертерну ванну заданої кількості пилоподібного вапна, що знаходиться в установці (170 - 180 кг), з конвертера витягували газокисневий пальник. Сам конвертер нахиляли для заливки в нього порції переробного силікомарганцю, виплавленого і нагрітого до температури 1700°С в дуговій електропечі ДСП - 0,5 у кількості 120 ± 5 кг.

В цей же час в установку по пиловдуванню завантажували нову порцію дробленого вапна. Після виконання всіх перерахованих заходів конвертер встановлювали в вертикальне робоче положення. У цей період продування здійснювали нейтральним газом (аргоном) і киснем з витратою 50 - 60 м3/год. При цьому з метою підігріву конвертерної ванни в складі дуття підтримували вміст кисню приблизно рівне 10% (об'ємних). Змінення вмісту марганцю і кремнію в металі в процесі рафінування наведені на рис. 5.4.

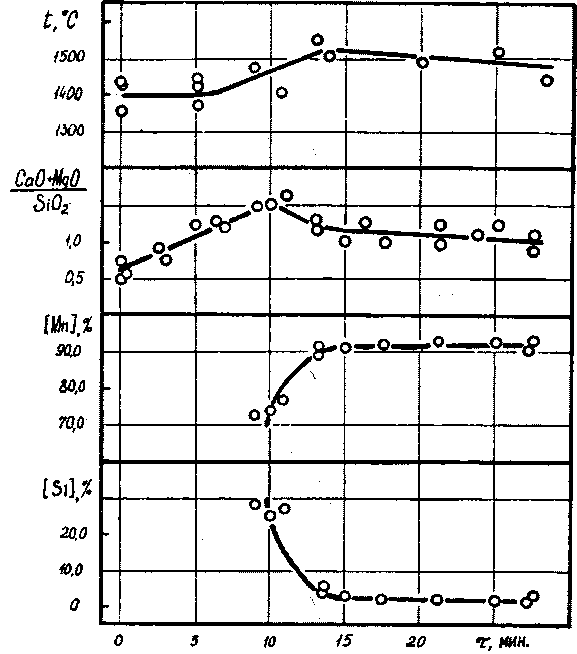


Рисунок 5.4. Змінення температури, основності шлаку і концентрації марганцю і кремнію в металі по ходу дослідних плавок металевого марганцю

Протягом перших 4-х хвилин продувки витрата присаджуваного вапна є максимальною і дорівнює 20 кг/хв. Надалі і до кінця плавки цей показник знижується до 5 кг в хвилину, що забезпечує постійну основність шлаку, що формується. Інтенсивне перемішування компонентів системи нейтральним газом дозволяє скоротити час реагування між металом і шлаком в кілька разів. Тривалість плавок не перевищує 30 хвилин. Використання марганцю в переділі досить висока і близьке до 76%. На початку рафінування швидкість відновлення марганцю дуже висока. За 5 хвилин реагування концентрація провідного елементу в сплаві помітно підвищується. Надалі, процес відновлення сповільнюється і практично затухає. Як показують розрахунки, в цей момент досягається рівноважний вміст марганцю в шлаку для умов протікання дослідних плавок.

Після відпрацювання та налагодження основних вузлів установки по пиловдуванню і вибору оптимального перетину центрального каналу донного дуттьового пристрої, підведення і подача в конвертер пилогазових сумішей не викликає ніяких труднощів. Процес легко регулюється, відрізняється стабільністю сходу пилоподібних матеріалів, спокійним, без викидів і виплеск, ходом конвертерної плавки. В цілому, випробуваний варіант силікотермічного процесу отримання металевого марганцю поза електропечі представляється перспективним. Для його реалізації не потрібне дороге складне устаткування і значні організаційні складові. Разом з тим, позапічної метод отримання металевого марганцю знижує витрату електроенергії і вогнетривів, підвищує продуктивність і покращує інші техніко-економічні показники процесу.

Таблиця 5.4.

Хімічний склад рідких продуктів дослідних плавок

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  плавки | Склад,% маc. | | | | | |
| Шлак відвальний | | | Металевий марганець | | |
| Мn | SiO2 | СаО | Мn | Sі | С |
| 1 | 15,47 | 28,80 | 41,01 | 95,96 | 1,75 | 0,09 |
| 2 | 16,01 | 27,61 | 40,08 | 95,21 | 1,52 | 0,04 |
| 3 | 16,05 | 29,07 | 42,30 | 95,91 | 1,92 | 0,06 |

Таблиця 5.5.

Основні показники виробництва металевого марганцю в дослідному конвертері і в промисловій електропечі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| показники | конвертер | електропіч |
| Тривалість плавки, годину. | 0,5 | 3,5 |
| Питома витрата електроенергії, кВт · год / т | не витрачається | 2550 |
| Питома витрата сировини, кг / т |  |  |
| - малофосфористого шлаку (48% Мп) | 1755 | 2038 |
| - силікомарганцю | 600 | 664 |
| - вапна | 1250 | 1630 |
| - кисень, м3 | 15 | - |
| - аргон, м3 | 10 | - |
| Вміст марганцю в шлаку | 15,70 | 14,46 |
| Вилучення марганцю | 76 | 63,29 |
| Корисне використання кремнію силікомарганцю | 85,0 | 63,0 |

Наведені в таблиці 5.5 результати експериментальних даних і їх зіставлення з наведеними для порівняння середніми основними показниками виробництва металевого марганцю в електропечах за 9 місяців 2017 року переконливо свідчать про наступні особливості і переваги нового способу виробництва металевого марганцю.

Декілька більший вміст марганцю у відвальному шлаку може бути пов'язано з наявністю кисню в складі дуття до випуску плавки. Вдування надлишкового кисню не тільки регулюється температурний режим процесу, а також окислюється вуглець, що міститься в шлаку і деяка частина монооксиду марганцю до оксиду марганцю. Однак повнота використання кремнію силікомарганцю зростає більш, ніж на 20% у зв'язку з великими кінетичними перевагами процесу і пов'язаної з цим меншою схильністю ванни до окислення навколишньою атмосферою. Отримані результати свідчать про доцільність організації промислового виробництва металевого марганцю в оснащеному системою для інжекції порошків конвертері з донним дуттям.

5.3.2 Застосування конвертера з донним дуттям при виплавці металевого марганцю

Прийнята в Україні технологія отримання рафінувальних сплавів марганцю, зокрема, металевого марганцю, як правило, включає три стадії [12]. Перша - виплавка малофосфористого шлаку, що містить понад 40% марганцю, пов'язаного в міцні силікати марганцю (МnО·SiO2) і невелику кількість фосфору на рівні 0,012%, що пов’язано з підвищеним вмістом фосфору і заліза в марганецьвмісній сировині. Плавка на шлак дозволяє значно зменшити кількість фосфору в сировині і практично повністю видалити залізо вихідної руди.

Друга стадія - виплавка переробного силікомаргнацю з підвищеним вмістом кремнію. Останнє забезпечує низький на рівні 0,1% вміст вуглецю в використовуваному сплаві. Третя стадія - це плавка металевого марганцю. Вона здійснюється в електродугових печах невеликої потужності протягом 3-3,5 годин. За цей період шляхом присадки вапна, під дугами, відбувається руйнування силікатів марганцю і вільні оксиди марганцю відновлюються кремнієм силікомарганцю. Загальне використання марганцю на останньому переділі не перевищує 62%, а решта втрачається з відвальним шлаком і йде в ульот. Слід підкреслити, що додатковий металургійний переділ (виплавка малофосфористого шлаку) помітно збільшує собівартість готової продукції. Останнє пов'язано з відносно невисокими техніко-економічними показниками виплавки металевого марганцю електропічним силікотермічним методом. Процес характеризується низькою продуктивністю, високою витратою електроенергії, низьким витяганням провідного елементу в товарний сплав. Існує думка про неможливість отримання металевого марганцю методами позапічної металургії через напружений температурний баланс запропонованих технологій [13, 14].

Незважаючи на відносно витратні техніко-економічні показники виробництва металевого марганцю в світовій промисловій практиці намітилася чітка тенденція до збільшення попиту на цей вид феросплавної продукції. Це пов'язано, в першу чергу зі збільшенням обсягу виробництва спеціальних сталей і різних сплавів кольорових металів.

Попередніми дослідженнями встановлено, що пряме застосування конвертерів з донною продувкою для інтенсифікації процесів отримання рафінованих сплавів марганцю силікотермічним методом при використанні в якості сировини малофосфористого шлаку недостатньо ефективно. Так, в кінці конвертерної плавки в шлаку знаходиться велика кількість незасвоєних шлаком шматочків вапна, а відновлення оксидів марганцю кремнієм з силікатних з'єднань (МnО·SiO2) практично не відбувається. Причиною, мабуть, є напружений температурний режим конвертерної плавки і недостатня тривалість протікання рафінувальних процесів.

Перераховані особливості протікання процесу конвертації за участю малофосфористого шлаку, з метою отримання металевого марганцю, визначили необхідність конвертерної технології без його використання. В якості альтернативи малофосфористому шлаку були розглянуті різні імпортні руди, склад яких наведено в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6.

Склад імпортних марганцевих руд, які можуть служити альтернативою малофосфористому шлаку

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Країна, марка руди | Мn | SiO2 | СаО | МgО | А12О3 | Р | Fе |
| Австралія, КК49НЖ | 51,9 | 6,8 | 1, про | 0,9 | 0,9 | 0,032 | 3,2 |
| Австралія, КК46 | 46,9 | 10,0 | 1,2 | 0,9 | 1,1 | 0,039 | 7,2 |
| ГАНА, МК25 | 26,5 | 13,8 | 8,4 | 4,5 | 2,3 | 0,069 | 1,8 |
| ГАНА, МК28 | 28,5 | 12,8 | 6,5 | 4,6 | 2,2 | 0,067 | 1,3 |
| Габон, МК42 | 44,1 | 4,2 | 0,1 | 0,3 | 7,5 | 0,098 | 5,2 |
| Габон, КК41,5 | 47,3 | 3,4 | 0,2 | 0,3 | 6,1 | 0,110 | 3,4 |
| Бразилія, МК44 | 43,1 | 6,8 | 0,3 | 0,5 | 7,5 | 0,053 | 3,3 |
| ПАР, КК37 | 37,2 | 6,3 | 15,8 | 3,3 | 0,7 | 0,023 | 6,6 |
| ПАР, КК42Т | 43,6 | 4,9 | 7,3 | 1,1 | 0,6 | 0,039 | 13,4 |

Будь-яка з наведених в таблиці 5.6 марганцевих руд може замінити малофосфористий шлак при виплавці металевого марганцю. Природно, що при виборі тієї чи іншої руди необхідно коригувати на конвертерному переділі витрату флюсів, враховувати вміст у готовому металі заліза і фосфору та вибирати необхідну руду. В цілому, застосування імпортної марганцевої руди дозволяє уникнути додаткового металургійного переділу і за рахунок цього значно знизити витрати на виплавку металевого марганцю.

Для проведення напівпромислових плавок металевого марганцю були взяті австралійські руди марки КК49НЖ, які були в наявності на складах Нікопольського заводу феросплавів. Ці руди містять невелику кількість SiO2, мабуть, не пов'язаного з марганцем в силікати, високий вміст провідного елементу і незначна кількість фосфору. Що стосується заліза, то його вміст в руді не повинен перевищувати той необхідний мінімум цього елемента в готовому металі. З іншого строни, не викликає великих складнощів у використанні металургійною промисловістю металевого марганцю при перевищенні в ньому вмісту заліза на 1 - 7%.

Дослідні плавки металевого марганцю проводилися на напівпромисловому обладнанні Національної металургійної академії України [8]. При цьому груша конвертера була реконструйована з метою збільшення номінальної садки агрегату до 1750 кг. Конвертер обладнаний трьома донними фурмами типами "труба в трубі", виготовленими з мідних і нержавіючих трубок. Діаметр центральних каналів фурм становив 4,0 мм, а щілину периферійного каналу фурм - 0,25 - 0,30 мм. Ванна конвертера була футерована періклазохромітовими вогнетривами. Як плавильний агрегат для розплавлення переробного силікомарганцю марки МnС26 використовували дугову сталеплавильну піч ємністю 1,5 т (ДСП - 1,5) футеровану періклазохромітовими вогнетривами.

Приблизно за одну годину до отримання рідкого напівпродукту в печі ДСП1,5, в розігрітий до температур 1180 - 1200°С конвертер давали марганцеву руду в кількості 800 кг і свежеобпалене вапно в кількості 400 кг. Протягом години присаджені матеріали розігрівали через донні дуттьові пристрої і переносний газовий пальник, який вводили через горловину конвертера. Це дозволило не тільки поліпшити температурний баланс конвертерних плавок, а й прожарити рудну частину шихтових матеріалів. Австралійська марганцева руда містить до 5 - 6 відсотків вологи, яка була видалена в результаті її прожарювання. Наступні присадки руди в ході однієї плавки проводили без прожарювання, що призводило до деякого вспінення конвертерного шлаку протягом перших хвилин продувки після присадок додаткових порцій руди.

Після розплавлення 800 - 820 кг МnС26 і перегріву його до температур 1640 - 1650°С розплав заливали в конвертер без шлаку за допомогою передавального самокантуючого ковша. За період плавлення і переливів угорало до 1,5% кремнію силікомарганцю. Під час заливки силікомарганцю через донні дуттьові пристрої подавали кисень з витратою 1,3 - 1,35 м3 хв. протягом 5 хвилин. В цей період температура металевої ванни піднімалася до значень 1680-1700°С з утворенням досить гетерогенного шлаку. Угар кремнію за час кисневої продувки становив 1,0 - 1,2%. Після нагріву конвертерної ванни переходили на продувку аргоном з інтенсивністю 0,58 - 0,62 м3/хв. Тривалість продувки нейтральним газом 15 хвилин. У цей період відбувається зниження температури металу до значень 1340 - 1350°С. Надалі переходили на продувку розплаву киснем з витратою 1,05 - 1,28 м3/хв. Одночасно в конвертерну ванну присаджували до 600 кг марганцевої руди і 150 кг вапна. Після 10 хвилинної продувки киснем і досягненні температур металевої ванни рівних 1650- 1680°С переходили на продувку нейтральним газом з інтенсивністю 0,57 - 0,60 м3/хв. Як правило, продування аргоном тривала до досягнення металевою ванною температури рівної 1350°С.

Перед випуском в конвертерну ванну присаджували одну чушку вторинного алюмінію (85% А1). Випуск металу і шлаку проводили на кисневому дутті, через побоювання заморозити метал в конвертері. Випуск проводили в футерованную ємність через горловину конвертера. Не зважаючи на збільшення геометричних розмірів груші конвертера, шлак до кінця плавки стояв у горловини конвертера. Але в цілому, процес рафінування проходив спокійно, без викидів і виплеск. Шлак, практично, на всьому протязі продувки залишався рідко-рухомим, а його кінцева основність (CaO + MgO) / SiO2 перебувала в межах 1,25 - 1,32. Кількість MgO в шлаку близько 3%. Кратність шлаку на дослідних плавках була високою - 1,33 - 1,50.

Встановлено, що в періоди розігріву конвертерної ванни процес відновлення оксидів марганцю отримує незначний розвиток. Очевидно, це пов'язано з тим, що в ці періоди продування металевої ванни здійснюється киснем (асимільованим газом), який недостатньо ефективно перемішує метал і шлак. Крім цього, в ці періоди відбувається плавлення і формування високомарганцевого основного шлаку. При переході на продувку нейтральним (не асимільованим газом), різко зростає перемішування металевої ванни, що збільшує міжфазну поверхню метал - шлак. Це створює оптимальні умови для відновлення вільних оксидів марганцю кремнієм розплавленого силікомарганцю. В кінці першого відновного періоду, при наявності основного шлаку, надлишку кремнію і нестачі оксидів марганцю в шлаку, концентрація останнього не перевищує 8 - 10%. Вміст марганцю в шлаку в кінці першого відновного періоду і в кінці плавки, а також основність марганцевистого шлаку в ці ж періоди наведені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7.

Вміст марганцю в шлаку в кінці першого відновлювального періоду і в кінці плавки, а також його основність

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| №  плавки | Шлак проміжний | | Шлак відвальний | |
| Мn | (СаО+MgO)/SiO2 | Мn | (СаО+MgO)/SiO2 |
| 153 | 8,95 | 1,45 | 10,42 | 1,30 |
| 154 | 9,15 | 1,44 | 9,88 | 1,26 |
| 155 | 8,06 | 1,51 | 9,53 | 1,32 |
| 156 | 9,37 | 1,38 | 10,24 | 1,29 |
| 157 | 9,73 | 1,40 | 7,8 | 1,29 |

З метою підвищення температури конвертерної ванни при переході до другої окислювальної продувки створюються умови для спільного окислення кремнію і марганцю металу. Окислений у цей період марганець відновлюється кремнієм силікомарганцю, так як втрат марганцю на цьому етапі продувки не спостерігали. При випуску металу з шлаком через горловину конвертера встановлена чітка тенденція до зниження концентрації кремнію в готовому металі. Додаткове перемішування продуктів плавки під час випуску сприяє протіканню процесів відновлення оксидів марганцю. В результаті концентрація кремнію в готовому металі знижується на 0,20 - 0,25%. Велика кратність шлаку сприяє зменшенню втрат марганцю в "ульот". Цей показник на дослідних плавках знаходився на рівні 1,5 - 3,5%.

Основні втрати марганцю в конвертерному переділі пов'язані з його переходом в шлак. Його концентрація в кінцевому відвальному шлаку становить 9,5 - 10,5% (таблиця 5.5). Лише на останній плавці, де перед випуском в конвертер присадили - 12,8 кг вторинного алюмінію, вміст марганцю в шлаку знизився до 7,8%. Загальне використання марганцю в конвертерному переділі металевого марганцю становило від 84% до 86%. Присадки алюмінію сприяли збільшенню цього показника до 89,5%. У таблиці 5.8 наведено хімічний склад металевого марганцю, отриманого в результаті проведення досвідчених плавок.

Таблиця 5.8.

Хімічний склад металевого марганцю

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  плавки | Si | Мn | С | Fе | Р |
| 153 | 1,75 | 94,75 | 0,08 | 3,25 | 0,129 |
| 154 | 1,70 | 95,08 | 0,08 | 3,00 | 0,125 |
| 155 | 1,78 | 95,02 | 0,07 | 3,02 | 0,127 |
| 156 | 1,68 | 95,00 | 0,08 | 3,10 | 0,128 |
| 157 | 1,69 | 95,23 | 0,07 | 2,88 | 0,123 |

Плавки металевого марганцю в конвертері з донним дуттям відрізняються стабільністю хімічного складу і, практично, повністю відповідають вимогам, що пред'являються до цього виду металопродукції.

Слід зазначити, що наявне в вихідної марганцевої руди залізо в процесі плавки повністю переходить в металевий марганець, підвищуючи його концентрацію в готовому металі до значень трохи більше трьох відсотків. Для отримання стандартного, за вмістом марганцю (понад 95%) металевого марганцю при використанні австралійської марганцевої руди, необхідно на конвертерних плавках домагатися зниження вмісту марганцю у відвальному шлаку. При використанні в конвертерних плавках вихідної марганцевої руди з вмістом заліза 6 - 7% слід розробити технологію отримання особонизьковуглецевого феромарганцю з вмістом заліза 6 - 7%. Поведінка фосфору на конвертерних плавках аналогічно поведінці заліза. В результаті його переходу в готовий метал концентрація останнього збільшується до величин трохи більше 0,03%. Зниження концентрації вуглецю в металі готових плавок пов'язано з його розведенням відновленим марганцем. Розроблений і випробуваний в напівпромислових умовах конвертерний метод виплавки металевого марганцю характеризується відносно високим використанням марганцю, високою продуктивністю конвертерного переділу і технологічної простотою його реалізації.

5.4 Дослідно-промислове випробування конвертерної технології отримання рафінованих сплавів марганцю

Процес отримання рафінованих сплавів марганцю проводили в кисневому конвертері номінальною ємністю 15 т, який обладнаний 3-ма бічними фурмами, встановленими на відстані 250 мм від поду конвертера. Діаметр центральних каналів фурм дорівнює 12 мм. Номінальна інтенсивність продувки в процесі рафінування, як правило, становить 0,8 м3/т в хв. Після заливки напівпродукту і подачі дуття на фурми, конвертер нахиляють на 30 градусів від вертикального положення. Це робиться для поліпшення перемішування продуктів плавки за рахунок наближення бічної продувки до донної. Футеровка конвертера виконана з доломітових вогнетривів. На підприємстві також є дві дугові електропечі ДСП - 12 з трансформаторами потужністю по 3800 КВА. Футеровка електропечей виконана з періклазохромітових вогнетривів. В якості сировини для проведення дослідно-промислових плавок використовували австралійську марганцеву руду тієї ж марки, що і для напівпромислових досліджень. Серія промислових експериментів складалася з 3-х плавок середньовуглецевого феромарганцю і двох плавок металевого марганцю. У таблиці 5.9 наведено склад силікомарганцю, який застосовували на цих плавках.

Таблиця 5.9

Хімічний склад середньовуглецевого і переробного силікомарганцю

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Назва | Мn | Si | С | Р |
| Середньовуглецевий | 65 | 17 | 1,7 | 0,20 |
| Переробний | 70 | 27 | 0.1 | 0,20 |

Дослідні плавки середньовуглецевого феромарганцю проводили наступним чином. У дуговій електропечі ДСП - 12 розплавляли і нагрівали до температур приблизно рівних 1680°С 5 т силікомарганцю (МnС17). Паралельно, в невеликій трубчастій печі довжиною 25 метрів прокалювали до температур рівних 900°С австралійську марганцеву руду з вапном. Кількість руди склало 5,5 - 5,6 т, вапна 1,9 - 2,0 т. Потім рудно-вапняну суміш за допомогою совка засипали в конвертер. Слід зазначити, що в ванну конвертера шлакоутворююча суміш надходила з температурою не вище 400-450°С. За допомогою передавального ковша в конвертер заливали 5 т розплавленого силікомарганцю. Передавальний стопорний ківш дозволив заливати в конвертер металеву складову шихти без електропічного шлаку. Робочий шар передавального ковша і необхідний сифонний запас виконані з періклазохромітових вогнетривких матеріалів. Після присадки в конвертер всіх необхідних шихтових матеріалів на придонні дуттьові пристрої подавали дуття з інтенсивністю 10 м3 в хвилину; що містить 25% аргону і 75% кисню. Таке співвідношення між аргоном і киснем є типовим для початкової стадії процесу. Наведений склад дуття витримували до повного засвоєння конвертерною ванною вапна і марганцевої руди. Як правило, це відбувалося на 3 - 4-й хвилині продувки, при цьому температура розплаву складала 1620 - 1630°С. Потім кисень виключали зі складу дуття і продування вели чистим аргоном з інтенсивністю 8 м в хвилину. Загальна тривалість рафінування становила 25 -30 хвилин. Готовий метал разом зі шлаком виливали через горловину конвертера в стопорний ківш, який потім подавався на розливання.

Розливання середньовуглецевого феромарганцю проводили в металеві піддони розміром 1000x2000 мм і висотою 200 мм. Шлак, що залишився, зливали в шлаковні. Температура розливаємого металу перебувала на рівні 1320 - 1340°С. Хімічний склад виплавленого середньовуглецевого феромарганцю наведено в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10

Хімічний склад виплавленого середньовуглецевого феромарганцю,%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № плавки | Si | Мn | С | Р | S |
| 0849 | 1,50 | 86,55 | 1,52 | 0,23 | 0,026 |
| 0850 | 1,47 | 85,91 | 1,49 | 0,23 | 0,021 |
| 0851 | 1,53 | 86,15 | 1,53 | 0,23 | 0,023 |

Наведені в таблиці 5.10 дані свідчать, що отриманий середньовуглецевий феромарганець відрізняється стабільністю хімічного складу і відповідає вимогам, що ставляться до цього виду металопродукції. Загальне використання марганцю на конвертерному переділі досить висока і досягає 87%. Що стосується вмісту марганцю ц відвальному шлаку, то цей показник коливається в широких межах від 9,0 до 12,5%. Останнє, мабуть, залежить від точності дозування марганцевої руди і силікомарганцю, а також від кількості кремнію, який згоряє в період плавлення і розігріву конвертерної ванни кисневмісним дуттям. За нашими даними, цей показник знаходиться на рівні 1,5-2,0%. Основність кінцевого шлаку (СаО+МgО)/SiO2 становила 1,25 - 1,32. Шлак був рідкорухливим на всьому протязі процесу рафінування.

Плавки металевого марганцю проводили за тією ж, прийнятою для виробництва середньовуглецевого феромарганцю, технологічною схемою з наступними відхиленнями. У дуговій електропечі ДСП - 12 розплавляли 3,0 т переробного силікомарганцю і нагрівали його до температур 1650°С. Рудну складову шихти, на відміну від раніше прийнятої технологічної схеми, в кількості 5,3 т розплавляли на металевій подушці в інший електропечі ДСП - 12 і нагрівали до температур 1630°С. Вапно в піч не присаджували через побоювання одержувати в'язкого розплаву [10], який з великими труднощами випускається з печі і налипає на стінках передавального ковша. Тому вапно в кількості 2,0 т завантажували в гарячий конвертер в твердому стані. Потім в конвертерний агрегат заливали рудний розплав і лише після цього присаджували рідкий силікомарганець.

На відміну від попередніх експериментів, конвертерна ванна з моменту підйому конвертера в робоче положення і до кінця плавки, продувалася чистим аргоном, який вводили в ванну конвертера з інтенсивністю 8 м3 в хвилину. Хімічний склад отриманого металевого марганцю наведено в таблиці 5.11.

Таблиця 5.11

Хімічний склад виплавленого металевого марганцю,%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № плавки | Sі | Мn | С | Р | Fе |
| 0852 | 1,48 | 95,19 | 0,07 | 0,25 | 3,0 |
| 0853 | 1,46 | 95,21 | 0,06 | 0,25 | 3,0 |

Тривалість рафінування становила 20 і 25 хвилин. При цьому процес відновлення оксидів марганцю, як правило, закінчується на 15-ій хвилині продувки конвертерної ванни неассіміліруємим газом. Кількість марганцю в відвальному шлаку знаходилася на рівні 12,8 - 13,0%. Основність відвального шлаку становила 1,25. Корисне вилучення марганцю в сплав досягало 86%. Після закінчення процесу рафінування, метал і шлак випускали через горловину конвертера в розливний ківш. Потім стопорний розливний ківш подавали на розливання з температурою рівною 1320°С, де металевий марганець зливали в металеві піддони. Рідкорухливість кінцевого шлаку не викликала будь-яких ускладнень. Його зливали в шлаковні шляхом повороту ковша другим підйомом на злив.

В даний час, марочний склад корозійностійких сталей змінюється в бік збільшення виробництва особонизьковуглецевих, частіше зміцнених азотом і економнолегованих нікелем сталей за рахунок збільшення вмісту марганцю та азоту. Останнє дозволяє підвищити корозійну стійкість, поліпшити механічні властивості сталі, техніко-економічні показники виробництва, що і робить виробництво таких сталей одним з найбільш перспективним напрямком. Так в Китаї, обсяг виробництва хромомарганцевих корозійностійких сталей в кінці 2000 року склав 1% від загального обсягу виплавки корозійностійких сталей. У 2003 - 2004 р.р. цей показник склав вже 23% і продовжив збільшуватися. В даний час він стабілізувався на рівні 28 - 30%. Виробництво таких сталей пов'язано з значними витратами металевого марганцю. Так, популярна в Китаї марка стали 1і (05Х15АГ9НД2) вимагає для виплавки 9 - 9,5% металевого марганцю. Як правило, в даний час потреба в марганці задовольняється за рахунок застосування електролітичного марганцю. Він містить невелику кількість вуглецю та інших домішок, але має більшу кількість дрібної фракції. Тому значна частина його йде в "ульот" при його присадці в відновлювальний період плавки. "Ульот" марганцю не можна спрогнозувати, так як він може змінюватися від плавки до плавки.

Отриманий електротермічний металевий марганець був випробуваний при виплавці корозійностійкої сталі 14 в 15 т конвертері заводу компанії “Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd” м. Тайюнань. Загальне використання марганцю на конвертерному переділі при його присадці в відновлювальний період плавки стабільно становив 91% проти 86 - 88,1% при використанні електролітичного марганцю.

Висновки до розділу 5

Запропоновано нові технологічні схеми отримання рафінованих сортів феромарганцю і металевого марганцю в конвертері з донним дуттям. Проведено дослідно-промислові плавки одержання середньовуглецевого феромарганцю і металевого марганцю в 15 т конвертері. Введення порошкоподібного вапна до 20 кг/хв. забезпечило одержання рідко рухливого шлаку, досягнення вмісту марганцю у шлаку за рахунок підвищенних швидкостей массообмінних реакцій до 10%. Металевий магранець містив до 96% марганцю, 0,08% вуглецю.

Список використаної літератури до розділу 5

1. Алюмотермия. Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. М.: Металлургия, 1978. – 424 с.

2. Fu Weixian. Improvement of prodaction process for medium. Low Carbon Ferromanganese. INFACON, June 7, 1998, Beijing, China. – P. 259-262.

3. Yucel O. Мetallothermic reduction of tavas manganese ore./O.Yucel, A.D. Keskin, F. Ginar Sahin.//INFACON, June 3, 2001, Quebec City, Canada. P. 230-235.

4. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. Пер. с нем. под научной редакцией д.т.н. М.И. Гасика, д.т.н. Б.И. Емлина, д.т.н. С.И. Хитрика. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.

5. Феросплави України-2000. Гасик М.І., Ганцеровскій О.Г., Овчарук А.М., Рогачов І.П. - Дніпропетровськ :, «Системні технології», 2001 -143 с.

6. Ду Юньшен, Величко О.Г. Отримання металевого марганцю в конвертері з донним дуттям. Матеріали XI Міжнародної конференції «Стратегія якості в промисловості та освіті». -Варна, 2015 року, том 1 - С. 45-46.

7. Величко О.Г., Ду Юньшен, Лисаков А.В. Силикотермический метод получения среднеуглерордистого ферромарганца в конвертере с доннымдутьем // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2015. № 3. С.23-25.

8. Третьяков Е.В., Дидковский В.К. Шлаковый режим кислородно конвертерной плавки. - М, "Металлургия", 1972, - 144 с.

9. Диаграмма плавкости систем Fe-Mn-C / Ю.А. Кочержинский, О.Г. Кулик, В.В. Драгунов, А.В. Демьянчук // В кн. «Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах. – М.: Металлургия, 1985. – С. 124-128.

10. Исследование вязкости оксидных расплавов на основе закиси марганца./Ракитина Н.И., Туркина Н.А., Морозов А.А. и др. - Известия АН СССР "Металлы", 1984, № 1, 28-32.

11. Ду Юнышен, Величко А.Г. Получение металлического марганца в конвертере с донным дутьем. -Материалы XI Международной конференции "Стратегия качества в промышленности и образовании" - Варна, 1915, том 1 - с. 45 - 46.

12. Гасик М.И. Электротермия марганца. - Киев: Техника, 1979. - 168 с.

13. Толстогузов Н.В. Некоторые вопросы термодинаміки металлотермического восстановления марганца // В кн.: Металлургия марганца. Тезисы докл. V Всесоюзного совещания по марганцу. Никополь.1991.С.23-24.

14. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролитическое получение марганца и хрома.//Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургиздат. 1958.Ч.2.глава. 9. С.502-540

Матеріали розділу опубліковані [6],[7],[11]

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Аналіз наукової інформації щодо отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів свідчить, що для сталеплавильної промисловості існує велика потреба в середньо вуглецевому феромарганці та металевому марганці, одержання яких відбувається застосуванням достатньо складної технології. Для виплавки металевого марганцю застосована технологія, яка включає три стадії: виплавка переробного мало фосфористого марганцевого шлаку, виплавку переробного силікомарганцю, виплавка металевого марганцю. При такій схемі утворюється супутній фосфористий метал, який не має промислового застосування та супроводжується втратою марганцю. Не зважаючи на існуюче поліпшення виплавки високовуглецевого феромарганцю, технологія переробки високовуглецевого феромарганцю в середньовуглецевий и металевий марганець потребує подальших досліджень.

2. Методом математичної статистики визначено рівняння найкращої поліноміальної функції яка апроксимує залежність активності фосфору від складу сплаву і температури. Одержане рівняння може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Fe-Mn-Р. З урахуванням впливу вуглецю на активність фосфору в рідкому марганці отриманий масив даних залежності коефіцієнта активності від різних складів системи Mn-P-C і температури та одержано вираз для коефіцієнта активності фосфору для системи Mn-P-C Досить високе значення коефіцієнта кореляції (0,99) вказує на адекватність цієї залежності спостережуваним значенням коефіцієнтів активності фосфору. Вперше отримано рівняння загальної залежності коефіцієнта активності фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-С шляхом обробки даних по системам Fe-Mn-P та Mn-P-С.

3. Теоретично обґрунтовано та експериментально визначено показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом обробки оксидними сумішами. В якості окислювача використовували прокатну окалину. Отримані результати показують, що при окисленні попутного високо фосфористого металу, який одержують при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди, залізною окалиною з питомою витратою 114 кг/т металу сумарна степінь видалення кремнію склала 88,16%, фосфору 71,03%. При застосуванні брикетованої суміші з прокатної окалини, вапна , бокситу та ортосилікату натрію досягнуто степінь дефосфорації складає 70%, виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих зєднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

4. Проаналізовано закономірності визначення в'язкості шлакових розплавів на основі теорії спрямованого хімічного зв'язку по моделі електронної структури розплаву оксидних шлакових систем, розробленої Е.В. Приходько. На основі визначення інтегральних характеристик хімічного і структурного стану розплавів представницької виборки даних властивостей шлакових розплавів в широкому діапазоні хімічних складів одержано регресійне рівняння для опису в’язкості.

5. Виконано термодинамічний аналіз по стадійних реакцій і фазових перетворень вихідних речовин, хімічних реакцій відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненому в марганці, в присутності оксиду кальцію. Сумарна реакція, яка визначає рівновагу в системі «шлак - розчин кремнію в марганці - пічна газова фаза» відрізняється значним зміненням енергії Гіббса. На основі відомих літературних даних отримана апроксимована залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакції взаємодії чистого закису марганцю і силікатів марганцю Mn2SiО4, MnSiО3 з кремнієм, розчиненим в марганці.

6. Встановлено, що присадка силікомарганцю в переробний марганцевий шлак низької основності в початковий період плавки, реакції відновлення закису марганцю з силікатів марганцю, кремнієм, розчиненим у марганці, мають екзотермічний характер, при зниженні концентрації кремнію в марганці переходять в ендотермічні. Введення СаО в розплав шлаку системи MnO-SiО2 істотно підвищує тепловий ефект реакції відновлення марганцю кремнієм, розчиненим у марганці, однак цього тепла виявляється недостатньо для позапічного силікотермічного процесу за діючими на підприємствах технологіях виплавки марганцю і феромарганцю силікотермічним процесом, що обумовлює необхідність застосовувати енергоносії.

7. Рафінування марганцю (феромарганцю) від розчиненого в ньому кремнію при зниженні його вмісту в металевій фазі на завершальній стадії силікотермічного процесу відбувається за активної участі кисневих з'єднань марганцю, в яких валентність марганцю вище двох, внаслідок окислення закису марганцю в верхніх шарах шлаку молекулярним киснем пічної газової фази , що характеризується високим окислювальним потенціалом. На межі розподілу відбувається окислення кремнію (зниження валентності марганцю) з переходом SiO2 в шлак. Діючі на заводах технологічні процеси виплавки металевого марганцю (феромарганцю) за викладеними причинами супроводжуються виробничою перевитратою силікомарганцю (феросилікомарганцю), а для підтримки раціональної основності шлаку додатково витрачається вапно.

8. Розроблено інноваційну технологію одержання середньовуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донною подачею дуття», в якій подача кисню здійснюється в перший період плавки, а в заключному періоді плавки подається аргон, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів до 86%.