

УДК 669.15 – 198:669.782

Гладких В.А., Куцин В.С., Рубан А.В., Ольшанский В.И.,
Филиппов И.Ю., Дедов Ю.Б., Дмитриева И.С., Цыбуля Е.И.

ОЦЕНКА РАВНОВЕСНОГО СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНЯ В ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦЕ

Анотація. Вивчено залежність вмісту кремнію в металі від основності шлаку при вуглецевотермічному відновленні системи CaO-MnO-SiO₂. Для оцінки впливу оксидного розплаву на вміст кремнію в марганцевих сплавах запропоновано використовувати в якості критеріальних параметрів температуру процесу і співвідношення (CaO+MnO)/SiO₂ замість загальноприйнятого CaO/SiO₂. Наведено детальний регресійний аналіз експериментальних даних, а також статистичні рівняння, за якими розраховано вміст кремнію в сплаві.

Ключові слова: ферросиликомарганець, оксидний розплав, відновлення, рівновага, кремній, основність, парна кореляція.

Аннотация. Изучена зависимость содержания кремния в металле от основности шлака при углеродотермическом восстановлении системы CaO-MnO-SiO₂. Для оценки влияния оксидного расплава на содержание кремния в марганцевых сплавах предложено использовать в качестве критериальных параметров температуру процесса и отношение (CaO+MnO)/SiO₂ вместо общепринятого CaO/SiO₂. Приведен детальный регрессионный анализ экспериментальных данных, а также статистические уравнения, по которым рассчитано содержание кремния в сплаве.

Ключевые слова: ферросиликомарганец, оксидный расплав, восстановление, равновесие, кремний, основность, парная корреляция.

Annotation. The relation of the silicon content in the metal from slag basicity during carbothermal reduction of CaO-MnO-SiO₂ system has been researched. To evaluate the effect of oxide melt on the silicon content in manganese alloys was proposed to use as criteria process parameters temperature and the ratio (CaO+MnO)/SiO₂ instead of a conventional CaO/SiO₂. The detailed regression analysis of the experimental data and statistical equations, which were used to calculate silicon content in the alloy has been given.

Keywords: ferrosilicomanganese, oxide melt, reduction, balance, silicon, basicity, pair correlation.

Введение

При выплавке ферросиликомарганца и высокоуглеродистого ферромарганца возникают проблемы с обеспечением требуемого химического состава сплава согласно ДСТУ 3548-97 и ДСТУ 3547-97 прежде всего по содержанию кремния. Причем, данные требования диаметрально противоположны. Ферромарганец обычно содержит 2-4% кремния при максимуме семи процентов, а для ферросиликомарганца его содержание в наиболее промышленно востребованном сплаве марки МнС17 должно быть на уровне 16,5-18,5%. Поэтому, при выплавке ферросиликомарганца необходимо решать вопросы интенсификации восстановления марганца и кремния одновременно. В большинстве работ, посвященных термодинамическим промышленным исследованиям уделяется внимание главным образом вопросу интенсификации процесса восстановления марганца.

Для оценки влияния оксидного расплава на показатели выплавки марганцевых сплавов углеродотермическим методом в большинстве случаев в качестве одного из критериальных параметров используют основность шлака, выраженную отношением CaO/SiO_2 (C/S) реже $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ и крайне редко рассматривают отношение $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$ ($C+\text{Mn}/S$). В то же время в работах [1-8] указывается на значительную роль реакции силикотермического восстановления марганца протекающей за счет кремния, образующегося путем углеродотермического восстановления его из кремнезема.

Авторы [8], рассматривая равновесие между металлом, шлаком и газовой фазой системы Mn-Ca-Si-O-C учитывают протекание углеродотермического восстановления оксидов марганца и кремния по реакциям:



а также реакцию:



и рассматривают их параллельное протекание по ходу процесса с учетом взаимного влияния образовавшегося марганца и кремния на процесс восстановления.

Регрессионный анализ экспериментальных данных.

Нами методом математической статистики [10] обработаны данные по изучению равновесия между оксидной и металлической фазами при углеродотермическом восстановлении системы CaO-MnO-SiO_2 при температуре 1450-1600°C с интервалом в 50°C.

На рис. 1-4 приведены зависимости содержания кремния в металле от основности шлака, выраженной отношениями CaO/SiO_2 и $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$ при различной температуре, а в табл. 1 и табл.2 даны уравнения парной корреляции.

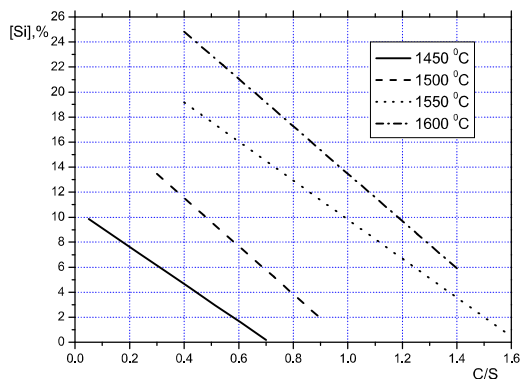


Рисунок 1 – Зависимость содержания кремния в металле ($[Si]$, %) от отношения CaO/SiO_2 (C/S) в шлаке при углеродотермическом восстановлении системы CaO-MnO-SiO_2

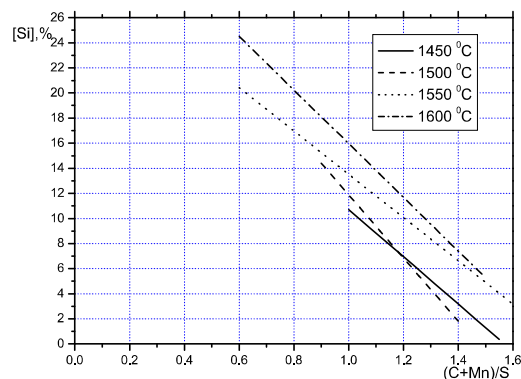


Рисунок 2 – Зависимость содержания кремния в металле ($[Si]$, %) от отношения $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$ ($(C+\text{Mn})/S$) в шлаке при углеродотермическом восстановлении системы CaO-MnO-SiO_2

Таблица 1

Корреляционные уравнения и значение коэффициента детерминации R^2 (к рис.1).

$t, ^\circ\text{C}$	Уравнение	R^2
1600	$[Si] = -18.916(\text{CaO} / \text{SiO}_2) + 32.399$	0.950
1550	$[Si] = -15.613(\text{CaO} / \text{SiO}_2) + 25.428$	0.963
1500	$[Si] = -19.231(\text{CaO} / \text{SiO}_2) + 19.232$	0.988
1450	$[Si] = -14.879(\text{CaO} / \text{SiO}_2) + 10.609$	0.931

Таблиця 2

Корреляционные уравнения и значение коэффициента детерминации R^2 (к рис.2)

$t, ^\circ\text{C}$	Уравнение	R^2
1600	$[Si] = -21.364((CaO + MnO) / SiO_2) + 37.322$	0.970
1550	$[Si] = -17.256((CaO + MnO) / SiO_2) + 30.785$	0.946
1500	$[Si] = -25.224((CaO + MnO) / SiO_2) + 37.119$	0.982
1450	$[Si] = -18.817((CaO + MnO) / SiO_2) + 29.532$	0.979

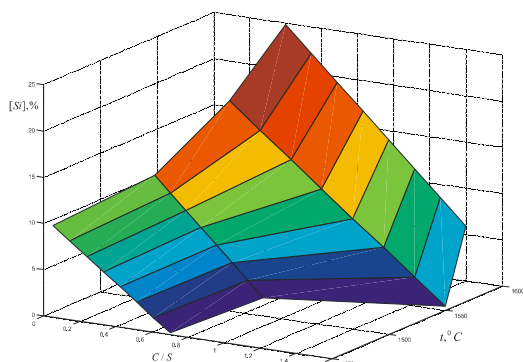


Рисунок 3 - Связь между содержанием кремния в металле ($[Si]$, %), отношением CaO/SiO_2 (C/S) в шлаке и температурой (t , $^\circ\text{C}$) при углеродотермическом восстановлении системы $CaO-MnO-SiO_2$

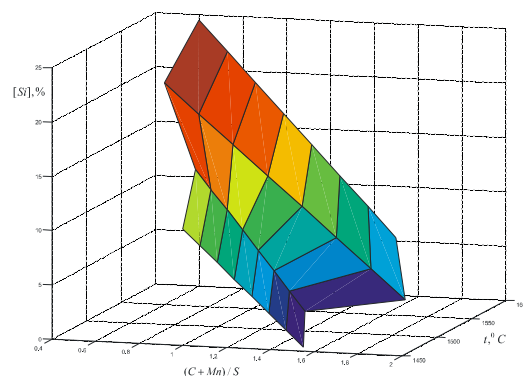
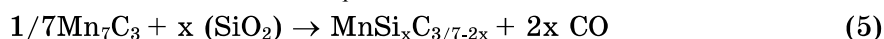
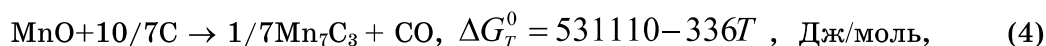


Рисунок 4 – Связь между содержанием кремния в металле ($[Si]$, %), отношением $(CaO+MnO)/SiO_2$ ($(C+Mn)/Si$) в шлаке и температурой (t , $^\circ\text{C}$) при углеродотермическом восстановлении системы $CaO-MnO-SiO_2$

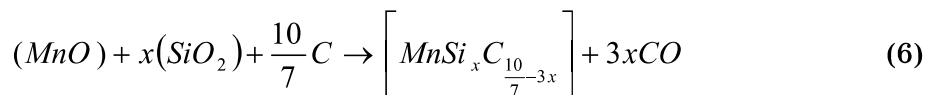
Обсуждение результатов

Влияние состава оксидной фазы системы $CaO-MnO-SiO_2$, выраженной отношением C/S (рис. 1, 3), необходимо рассматривать отдельно для каждой температуры. Несмотря на общую закономерность снижения содержания кремния в сплаве с повышением основности C/S указанной системы характер вариации кремния определяется температурой. Так при одном и том же отношении $C/S = 0,6$ содержание кремния в равновесном сплаве колеблется от 2% при 1450°C до 22% при 1600°C .

Вместе с тем оценка влияния состава оксидной фазы на содержание кремния в сплаве с использованием отношения $(C+Mn)/S$ уменьшает воздействие фактора температуры и позволяет оценить влияние состава шлаковой фазы (рис. 2, 4). С нашей точки зрения, подобный характер зависимости определяется параллельным протеканием реакции взаимодействия марганца и кремния, оксидов марганца и кремнезема между собой при углеродотермическом процессе. В начальной стадии процесса преимущественно протекает восстановление марганца с образованием его карбида согласно реакции (4), который вступает в реакцию с кремнеземом и приводит к образованию комплексного силикокарбида марганца по реакции (5) при минимальном содержании кремния в сплаве.

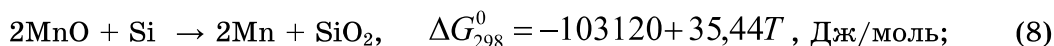


Рассматривая совместно уравнения (4) и (5) получим:

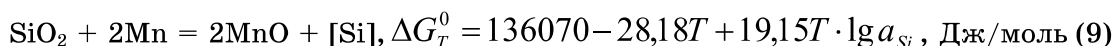


$$K_{P_5} = \frac{\left[MnSi_x C_{\frac{10}{7}-3x} \right]}{(MnO) \cdot (SiO_2)^x} \quad (7)$$

Содержание кремния в конечном сплаве зависит от концентрации MnO и SiO₂ в оксидном расплаве. По ходу процесса с повышением температуры по мере накопления в металле кремния и снижения MnO в оксидной фазе, когда замедляется процесс углеродотермического восстановления марганца, получает развитие реакция силикотермического восстановления оксида марганца [1]:



Авторы [8] при лабораторном исследовании равновесия между оксидной и металлической фазой при анализе углеродотермического восстановления системы CaO-MnO-SiO₂ предполагают также протекание реакции восстановления кремнезема марганцем, образовавшимся на ранней стадии процесса, что может быть представлено реакцией (9) с учетом химического потенциала диссоциации и образования оксидных соединений [9]:



При однопроцентном содержании кремния температура равновесия реакции (9) составит 1589K (1316°C), что согласуется с условиями образования карбида марганца по уравнению (4).

Приведенная на рис.2 зависимость вполне может быть объяснена одновременным протеканием углеродотермического восстановления оксидов марганца и кремния с учетом силикотермического восстановления образовавшимся кремнием оксидов марганца (8). Таким образом, равновесное содержание кремния в сплаве может быть наиболее объективно оценено зависимостью $[Si] = f((CaO+MnO)/SiO_2)$.

В табл.3 приведено содержание кремния в сплаве, полученное расчетным путем с использованием уравнений различных авторов [5,7-9], из анализа которых видно, что содержание кремния в сплаве на уровне 16-17% может быть получено при 1500-1550°C при характеристике восстановительного процесса комплексным показателем $(CaO+MnO)/SiO_2$. При температуре процесса 1450-1500°C разница в содержании кремния между двумя оценочными параметрами увеличивается. Особенно большой разбег наблюдается для основности CaO/SiO_2 (рис.1, 3), в то время как для показателя $(CaO+MnO)/SiO_2$ разбег незначительный (рис. 2, 4).

Необходимо обратить внимание на то, что снижение температуры процесса с 1600 до 1450°C практически при одной и той же основности CaO/SiO_2 приводит к повышению показателя $(CaO+MnO)/SiO_2$ особенно в интервале температур 1450-1500°C. Это может служить косвенным подтверждением ухудшения условий восстановления марганца, а также его расходом на протекание реакций (5) и (6). Высокий показатель $(CaO+MnO)/SiO_2$ на уровне 1,5-2 свидетельствует, что для успешной реализации процесса получения ферросиликомарганца с содержанием 16-18% кремния недостаточно температуры 1450°C. Повышение температуры до 1500-1550°C позволяет получить сплав заданного состава и обеспечивает низкое остаточное содержание MnO в шлаке, так как разница между основностью CaO/SiO_2 и $(CaO+MnO)/SiO_2$ не превышает 0,22 единицы, тогда как при 1450°C она достигает практически единицы.

Таблиця 3

Статистические уравнения и расчетное содержание кремния в сплаве при углеродотермическом восстановлении системы MnO-CaO-SiO₂

№ п/п	Уравнение	Параметры		Содержание кремния [Si], % вес.	Примечание
		$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{(MnO+CaO+MgO)}{SiO_2}$		
1	$[Si] = 29,733 - 6,1 \frac{(MnO+CaO+MgO)}{SiO_2}$	0,5	1,00	26,66	лаб. эксперимент [7]
2	$[Si] = 34,610 - 10,51 \frac{(MnO+CaO+MgO)}{SiO_2} + 0,903 \left(\frac{(MnO+CaO+MgO)}{SiO_2} \right)^2$	0,3	0,74	27,35	лаб. эксперимент [7]
3	$[Si] = 44 - 22 \frac{X_{MnO} + X_{CaO} + X_{MgO}}{X_{SiO_2}}$	0,42	0,92	22,80	пром. данные [6]
4	$[Si] = 44 - 22 \frac{MnO + CaO + MgO + 1,33 Al_2O_3}{SiO_2}$	0,40	0,90	24,50	пром. данные Al ₂ O ₃ < 10% [6]
5	$[Si] = -18,92 \frac{CaO}{SiO_2} + 32,399$	0,51	0,67	22,75	н.р.
6	$[Si] = -21,36 \frac{MnO+CaO}{SiO_2} + 37,322$	0,51	0,67	23,29	н.р.
7	$[Si] = -15,61 \frac{CaO}{SiO_2} + 25,428$	0,57	0,79	16,5	н.р.
8	$[Si] = -17,26 \frac{MnO+CaO}{SiO_2} + 30,785$	0,57	0,79	17,15	н.р.
9	$[Si] = -19,23 \frac{CaO}{SiO_2} + 19,232$	0,52	0,83	9,23	н.р.
10	$[Si] = -25,22 \frac{MnO+CaO}{SiO_2} + 37,119$	0,52	0,83	16,19	н.р.
11	$[Si] = -14,88 \frac{CaO}{SiO_2} + 10,609$	0,54	1,52	2,6	н.р.
12	$[Si] = -18,817 \frac{MnO+CaO}{SiO_2} + 29,532$	0,54	1,52	0,9	н.р.

Выводы

Таким образом, при оценке эффективности углеродовосстановительного процесса системы CaO-MnO-SiO_2 необходимо учитывать температуру и комплексную характеристику системы в виде показателя $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$. При одной и той же характеристике CaO/SiO_2 на уровне 0,5 с повышением температуры понижается показатель $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$ с 1,52 при 1450°C до 0,67 при 1600°C. Особенно интенсивно снижается показатель $(\text{CaO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$ в интервале с 1,52 до 0,82 т.е. на 0,7 единиц. Это свидетельствует о преимущественном развитии восстановительного процесса марганца. В тоже время, в этом интервале температур происходит интенсивное восстановление кремния. Его содержание в равновесном металле повышается с 0,9% до 16,19% (см.табл.3), что свидетельствует об интенсификации восстановления кремния углеродом и за счет его дополнительного растворения в образовавшемся марганце.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784с.
3. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Электротермия марганцевых ферросплавов. – К.: Техніка, 1971. – 188 с.
4. Грищенко С.Г., Райченко Т.Ф., Москалева Н.М. О взаимосвязи химико-минералогического состава и восстановимости марганцево-рудных материалов различных месторождений. – М.: Металлы – Сообщ.1, 1991, №3, С.13-18; Сообщ.2, 1991, №5, С.5-11.
5. Rao V.K.D.P., Gaskell D.R. The thermodynamic properties of melts in the system MnO-SiO_2 / Metall Trans.B., 1981, v.12B, p.311-317.
6. Толстогузов Н.В. Теоретические основы восстановления марганца, кремния и примесей при выплавке ферромарганца и силикомарганца: Новокузнецк. – СибМИ., 1991. – 128с.
7. Гладких В.А., Гасик М.И., Хитрик С.И. Цылев Л.М. Высокотемпературные процессы при выплавке силикомарганца на брикетированной шлакоугольной шихте и участие в них серы. / Сб. изико-химические основы металлургии марганца. – М.: Наука, 1997, С.50-58.
8. Weizhong Ding, Sverre E. Olsen. Reaction equilibria in the production of manganese ferroalloys. - Metallurgical and materials transaction B. – Vol.27B, February, 1996, p.5-17.
9. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.:Металлургия, 1986. – 344с.
10. Винарский М.С., Жадан В.Т., Кулак Ю.Е. Математическая статистика в металлургии. – К.: Техника, 1973. – 230.