



Величко А. Г. /д. т. н./, Ду Юньшен,  
Гасик М. И. /д. т. н./  
НМетАУ

## Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца

Изложены результаты исследования термодинамики восстановления марганца кремнием силикомарганца из чистой закиси марганца, марганецсиликатных расплавов и шлаков основностью % CaO / % SiO<sub>2</sub> = 1,35-1,4. Обосновано, что по ходу технологического процесса получения среднеуглеродистого ферромарганца из-за снижения активности MnO в шлаке и активности кремния в марганце снижается термичность процесса и замедляется протекание реакций. С целью интенсификации процесса взаимодействия MnO с кремнием, растворенным в марганце, разработан способ получения ферромарганца дуплекс-процессом дуговая электропечь – конвертер с донной подачей энергоносителей. Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

**Ключевые слова:** марганец, ферромарганец, ферросиликомарганец, дуговая электропечь, термодинамика реакций, закись марганца, силикаты марганца, основность шлака, интенсификация перемешиванием расплавов в газокислородном конвертере с донной подачей энергоносителей

Results of investigation of thermodynamics manganese reduction by silicon manganese from pure manganese oxide, manganese silicate melts and slag with basicity % CaO / % SiO<sub>2</sub> = 1,35-1,4 are presented. It is proved that while technological process of intermediate-carbon ferromanganese obtaining because of MnO decreased activity in the slag and silicon activity in manganese there reduced thermal activity of the process and reaction behavior is slowed. To intensify the process of MnO and silicon interaction, where silicon is dissolved in manganese, there developed the way to obtain ferromanganese by duplexing process in the electric-arc furnace – convertor with bottomed supply of energy products.

**Keywords:** manganese, ferromanganese, ferrosiliconmanganese, electric-arc furnace, reaction thermodynamics, manganese oxide, manganous silicates, basicity of slag, intensification by melting mixing in the gas-oxygen convertor with bottomed supply of energy products

В соответствии с действующим стандартом ДСТУ 3547-97 электропечной ферромарганец по содержанию базового элемента – марганца и сопутствующих примесей – С, Si, P, S должен соответствовать нормам, приведенным в таблице.

Среднеуглеродистый ферромарганец, как и металлический марганец, а также низкоуглеродистый ферромарганец получают силикотермическим электропечным способом, восстанавливая марганец из марганецсодержащего шлака основностью % CaO / % SiO<sub>2</sub> = 1,35-1,4 кремни-

ем ферросиликомарганца (ДСТУ 3548-97), как правило, марки МнС17, содержащего 15-20 % Si; ≤ 65 % Mn; ≥ 2,5 % С; 0,10-0,6 % Р [2]. Процесс восстановления марганца из чистой жидкой закиси марганца растворенным в марганце кремнием может быть представлен химической реакцией



Зависимость изменения энергии Гиббса реакции (1) от температуры с учетом термодина-

Таблица

Требования ДСТУ 3547-97 к химсоставу низко- и среднеуглеродистого электропечного ферромарганца [1]

Группа	Марка сплава	Массовая доля элемента, %					
		Марганец	Углерод	Кремний	Фосфор		Сера
					А	Б	
не более							
низкоуглеродистая	ФМн90	свыше 85,0 до 95,0 включительно	0,5	1,8	0,05	0,30	0,03
среднеуглеродистая	ФМн88	свыше 85,0 до 95,0 включительно	2,0	3,0	0,10	0,40	0,03

мических данных фазовых превращений промежуточных реакций имеет вид [3]

$$\Delta G_r^0 = -98680 - 111,94T + 13,55 \lg T - 19,85 \cdot 10^{-3} T^2, \text{ Дж/г} \cdot \text{атSi} . \quad (2)$$

Аппроксимирование функциональной зависимости для температурного интервала 1250-1700 °С приводит к получению упрощенной записи уравнения (3)

$$\Delta G_r^0 = -47000 + 91,45T, \text{ Дж/г} \cdot \text{атSi} . \quad (3)$$

Для более полного термодинамического анализа силикотермического процесса следует учитывать, что восстановление марганца происходит не из чистой закиси марганца, а из марганцевосиликатных расплавов. Принимаем, что расплавы по химсоставу соответствуют силикатам марганца  $Mn_2SiO_4$  (аналог природного минерала тефроита) и  $MnSiO_3$  (родонита). Тепловые эффекты и изменение энтропии образования этих химических соединений имеют следующие значения термодинамических характеристик:

Силикат марганца	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль • К)
$Mn_2SiO_4$	-72,1	48,3
$MnSiO_3$	-39,5	25,4

Реакции восстановления марганца из силикатных расплавов имеют вид:



На рис. 1 приведены зависимости изменения тепловых эффектов реакций (4) и (5) при снижении содержания кремния (растворенного в марганце) от его содержания в передельном силикомарганце (30 % Si) до его концентрации в

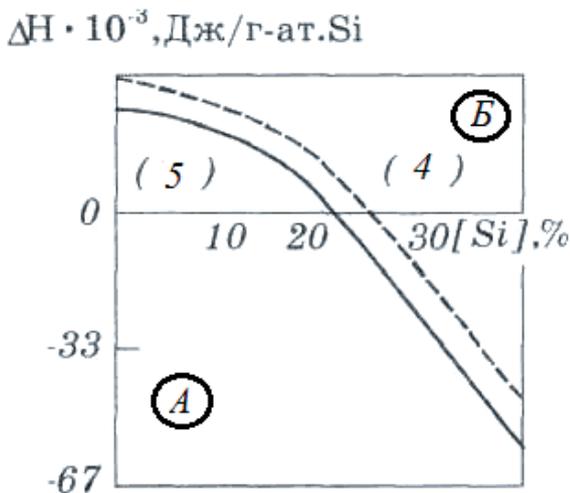
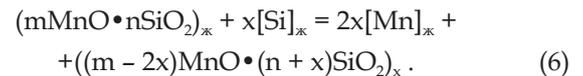


Рис. 1. Зависимости изменения тепловых эффектов реакций (4) и (5) от содержания кремния в марганце [3]

среднеуглеродистом ферромарганце (3 % Si) и металлическом марганце (0,8 % Si).

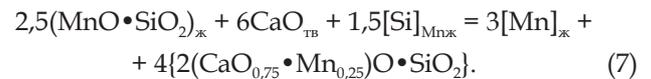
Из данных рис. 1 следует, что при восстановлении марганца из марганцевосиликатных расплавов при присадке силикомарганца в кислый шлаковый расплав в начальный период плавки реакция имеет экзотермический характер (область А). По мере снижения содержания кремния в марганце реакция принимает эндотермический характер (область Б).

Поскольку реакции (4) и (5) не идут до полного восстановления марганца их можно представить реакцией в общем виде



Введение в расплав системы  $MnO-SiO_2$  оксида кальция, как известно, повышает термодинамические условия более полного восстановления марганца вследствие повышения активности закиси марганца в шлаке.

Поэтому, определяющей силикотермический процесс восстановления марганца из шлаковых расплавов системы  $CaO-MnO-SiO_2$  является реакция (7) [3]



Неполное протекание реакции до равновесных концентраций  $MnO$  в шлаке обусловлено не только снижением активности закиси марганца, но и активности кремния, растворенного в марганце. В связи с этим ниже анализируются разрозненные данные об активности кремния и марганца в расплавах системы марганец-кремний.

R. Gee, T. Rosenquist [4] экспериментально исследовали активности  $a_{Mn}$  и  $a_{Si}$  в сплавах системы  $Mn-Si$  от  $x_{Si} = 0,06$  до  $x_{Si} = 0,78$  в интервале температур 1600-1900 К методом «несущего газа». На рис. 2 представлены зависимости  $a_{Si}$  и  $a_{Mn}$  в расплавах марганец-кремний при различных  $x_{Si}$  при температуре 1800 К. Как следует из данных рис. 2, даже при  $x_{Si} = 0,5$  активность кремния составляет 0,1 и при дальнейшем снижении его содержания убывает до более низких значений.

А. И. Зайцев, М. А. Земченко, Б. М. Могутнов [5, 6] эффузионным методом Кнудсена исследовали молекулярный состав пара, термодинамические свойства расплавов системы  $Mn-Si$  в температурном интервале 1448-1787 К.

Вычисленные изменения  $a_{Mn}$  и  $a_{Si}$  в зависимости от атомного состава расплава системы  $Mn-Si$  приведены ниже [5]:

$x_{Mn}$ , ат %	0,102	0,197	0,301	0,340	0,398	0,500	0,597
$x_{Si}$ , ат %	0,898	0,803	0,699	0,660	0,602	0,500	0,403
$a_{Mn}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-2}$	0,153
$a_{Si}$	0,889	0,761	0,595	0,525	0,412	0,209	0,064

Из приведенных данных следует, что при повышении концентрации марганца  $x_{Mn}$  от 0,102 до 0,597 % активность его увеличивается в 59,3 раза, тогда как активность кремния снижается в 13,9 раз. Для теории и практики выплавки среднеуглеродистого ферромарганца интерес представляют результаты экспериментального исследования энтальпии смешения жидких сплавов и расчеты линий изоактивности  $a_{Si}$ ,  $a_{Mn}$  и  $a_{Fe}$  в системе Fe-Mn-Si (рис. 2) [6].

Среднеуглеродистый ферромарганец имеет следующий атомный состав:  $x_{Mn} - 0,79$ ;  $x_{Fe} - 0,091$ ;  $x_{Si} - 0,0547$ ;  $x_C - 0,063$ . Анализ положения состава ферромарганца на приведенных изолиниях активности элементов показывает, что  $a_{Si} < 0,001$ ;  $a_{Mn} > 0,75$ ;  $a_{Fe} < 0,05$ .

Проведенный анализ показывает, что из-за снижения активности MnO в шлаке и кремния в металле замедляется скорость процесса получения ферромарганца с регламентированным стандартом ДСТУ 3547-97 содержанием кремния (не более 3 %), что снижает производительность выплавки ферромарганца в дуговой электропечи. С целью интенсификации процесса выплавки ферромарганца с низким содержанием кремния авторы [7] разработали и провели крупнолабораторное освоение силикотермического способа получения среднеуглеродистого ферромарганца дуплекс-процессом «дуговая электропечь-газокислородный конвертер». Работа по освоению разработанной технологии производства среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере большей вместимости продолжается.

**Выводы**

1. Выполнен термодинамический анализ реакций восстановления марганца из чистой закиси марганца и марганцевосиликатных расплавов кремнием силикомарганца.

2. Установлено, что по ходу технологического процесса получения ферромарганца, реакции восстановления марганца из шлакового расплава в начальный период имеют экзотермический характер, а при снижении концентрации MnO в шлаке и кремния в марганце переходят в область эндотермических реакций. Повышение основности марганцевосиликатных шлаковых расплавов увеличивает экзотермический эффект реакции, однако выделяющегося тепла недостаточно для проведения внепечного силикотермического процесса получения среднеуглеродистого ферромарганца.

3. Разработан и прошел опытно-промышленную проверку инновационный силикотермический способ получения среднеуглеродистого ферромарганца дуплекс-процессом «дуговая электропечь-газокислородный конвертер» с донной подачей энергоносителей для перемешивания конвертерной ванны с целью интенсификации процессов и снижения потерь марганца с отвальным шлаком.

**Библиографический список**

1. Ферромарганец. Загальні технічні умови. ДСТУ 3548-97. – Київ. Держстандарт України, 1997. (Видання офіційне).
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: Системные технологии, 2005. – 448 с.

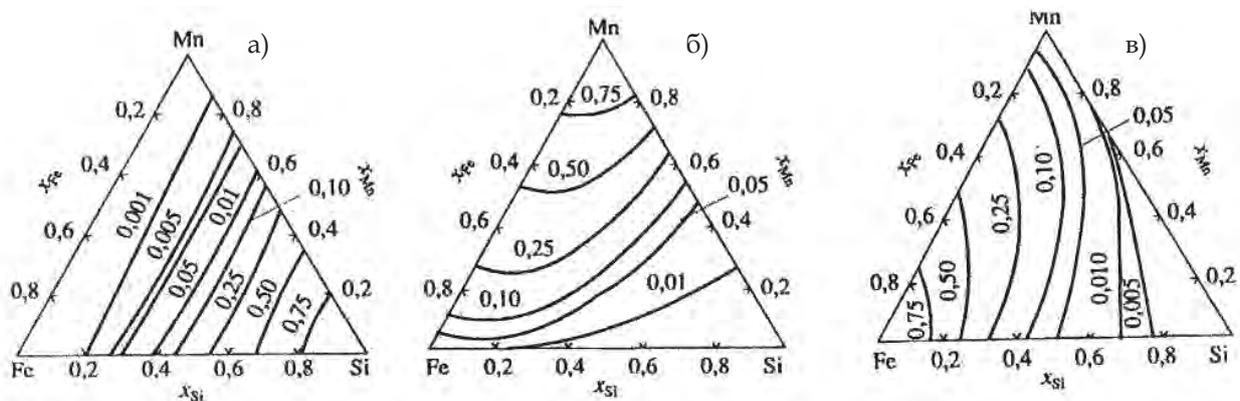


Рис. 2. Линии изоактивности кремния (а), марганца (б) и железа (в) в расплавах системы Fe-Mn-Si при температуре 1700 К [6]

3. Гаврилов В. А., Гасик М. И. Силикотермия марганца. – Днепропетровск: Системные технологии, 2001. – 512 с.

4. Gee R., Rosenquist T. The Vapor Pressure of Liquid Manganese and Activities in Liquid Mn-Si and Carbon Saturated Mn-Si // Scand. Y. Met. – 1976. – № 5. – P. 56-62.

5. Зайцев А. И., Земченко М. А., Могутнов Б. М. Термодинамические свойства расплавов марганец-кремний // Расплавы. – 1984. – № 2. – С. 9-19.

6. Зайцев А. И., Земченко М. А., Могутнов Б. М. Термодинамические свойства расплавов марганец-кремний // ЖФХ. – 1996. – Т. 70. – № 4. – С. 599-606.

7. Величко А. Г., Ду Юньшен, Лысаков А. В. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2015. – № 3. – С. 23-25.

Поступила 27.05.2015



УДК 669.187.28

Производство

Корниевский В. Н., Панченко А. И. /к. т. н./,  
Логозинский И. Н., Сальников А. С. /к. т. н./,  
Касьян С. А., Мазурук С. Л., Яковицкий А. А.  
ПАО Электрометаллургический завод  
«Днепрспецсталь»

Гасик М. И. /д. т. н./, Горобец А. П. /к. т. н./  
НМетаУ

## Разработка и опытно-промышленное освоение технологии выплавки и внепечной обработки электростали с использованием щелочного алюмосиликата пегматита как альтернативы импортному плавиковому шпату

*Изложено обоснование технологической возможности применения отечественного минерального сырья пегматита для замены плавикового шпата в составе твердых шлакообразующих материалов при внепечной обработке электростали. Приведены результаты опытно-промышленного освоения в условиях ПАО «Днепрспецсталь» технологии обработки сталей конструкционного и инструментального сортамента на установке печь-ковш (УПК) с заменой 50-80 % плавикового шпата пегматитом. С оценкой вязкостных свойств шлаков и качества проката по неметаллическим включениям выполнен сравнительный анализ параметров действующей и опытной технологий и подтверждена технико-экономическая эффективность разработанной технологии с существенным сокращением расхода импортного плавикового шпата. Табл. 3. Библиогр.: 3 назв.*

**Ключевые слова:** электропечь, внепечная обработка, печь-ковш, рафинировочные шлаки, плавиковый шпат, пегматит, десульфурация, неметаллические включения, эффективность технологии

*Reason of technological capability of application of native raw material pegmatite for replacing of calcium fluoride in the composition of hard slag-forming materials during out-of-furnace electrical steel processing is given. The results of experimental-industrial conversion in conditions of «Dneprospeetsstal» PJSC, technologies of steel processing of constructional and instrumental gauge on the installation ladle furnace (ILF) with the replacement of 50-80 % of calcium fluoride by pegmatite are given. Along with estimation of flow characteristics of slags and rolled product quality according to non-metallic inclusions there was fulfilled comparative analysis of parameters by acting technology and technical-and-economic efficiency of developed technology with substantial reduction of expenditure of imported calcium fluoride is confirmed.*

**Keywords:** electric furnace, out-of-furnace processing, ladle furnace, refinery slag, calcium fluoride, pegmatite, desulphuration, non-metallic inclusions, technology effectiveness

Действующая на ПАО ДСС технология внепечной обработки стали на УПК в соответствии с технологическими инструкциями определя-

ет состав твердых шлакообразующих материалов (ТШМ) для формирования шлака на стадии обработки металла на УПК. Технический