

А. В. Рубан, В. А. Гладких /д. т. н./

Национальная металлургическая академия Украины

Исследование процесса выплавки ферросиликомарганца с применением отсевов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца

Приведены термодинамическая оценка и экспериментальные исследования по применению при выплавке ферросиликомарганца в качестве марганецсодержащего сырья отсевов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца. (Илл. 1. Табл. 4. Библиогр.: 7 назв.)

Ключевые слова: термодинамика, отсевы фракционирования, высокоуглеродистый ферромарганец, шихта, ферросиликомарганец

Thermodynamic evaluation and experimental research on the application of the smelting ferrosilicon manganese as manganese charge screenings fractionation high-carbon ferromanganese.

Key words: thermodynamics, fractionation screenings, high-carbon ferromanganese, charge, ferromanganese

На мировом рынке предъявляются жесткие требования к химическому и гранулометрическому составу марганцевых ферросплавов. Производимые заводами Украины марганцевые ферросплавы поставляются заказчику строго определенного класса крупности (табл. 1), при этом содержание элементов в ферросиликомарганце соответствует требованиям ДСТУ 3548-97 и зарубежных стандартов.

До 90 % марганцевых ферросплавов подвергается фракционированию (механическому дроблению сплава и его рассеву по фракциям), в процессе которого образуется значительное количество некондиционной по фракции мелочи – отсевов фракционирования, выход которой при фракционировании составляет 10–18 % для ферросиликомарганца и 12–20 % для высокоуглеродистого ферромарганца. С учетом объемов производства ферросплавов в условиях ПАО НЗФ ежемесячно образуется 10–12 тыс. т отсевов, из которых более 25 % приходится на высокоуглеродистый ферромарганец.

Таким образом, в настоящее время вопрос разработки эффективной технологии утилизации отсевов фракционирования ферросплавов является весьма актуальным, решение которого позволит в значительной степени повысить технико-экономические показатели производства марганцевых ферросплавов и приведет к рациональному использованию минерального сырья. Гранулометрический состав отсевов фракционирования ферросплавов представлен в табл. 2 [1; 2].

В условиях ПАО НЗФ утилизация отсевов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца осуществляется путем их частичного ввода в шихту при выплавке марганцевых ферросплавов по действующей на заводе технологии. Вместе с тем повышенное количество отсевов в шихте приводит к нестабильности ведения технологического процесса [3].

Анализ известных технологических схем переработки некондиционной мелочи показал, что в промышленных масштабах достигнуть

Таблица 1

Гранулометрический состав ферросиликомарганца

Класс крупности	Размер кусков ферросиликомарганца, мм	Массовая доля кусков по размерам в партии, %	
		Не более	
		надрешеточного	подрешеточного
1	20–200	10	10
2	20–100	10	10
3	5–100	10	10
4	5–50	10	10
5	5–25	10	15
6	0–300	10	-

Гранулометрический состав отсевов фракционирования марганцевых ферросплавов, мас. %

Сплав	Фракция, мм					
	5-10	2,8-5	1,6-2,8	0,63-1,6	0,25-0,63	0-0,25
МnC17	16-20	20-24	7-11	18-23	14-18	15-19
ФМn78	20-24	18-22	9-13	16-21	12-16	13-17

высокой степени извлечения металла из отсевов пока не удалось. Проведенные лабораторные и полупромышленные испытания технологии переплава некондиционной мелочи в индукционных печах и дуговых электропечах постоянного тока показали принципиальную возможность реализации данного процесса, однако в условиях ПАО НЗФ это требует установки нового печного оборудования [3].

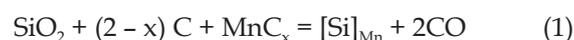
В данной работе предлагается использовать отсевы фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца при выплавке ферросиликомарганца как марганецсодержащего компонента шихты взамен оксидной части (агломерат, руда, концентрат).

Процессы совместного углеродотермического восстановления марганца и кремния при выплавке ферросиликомарганца являются предметом постоянного термодинамического и физико-химического анализа, позволяющего оценить и спрогнозировать температурные условия, направленность и степень завершенности процесса. Это вызвано изменением физических свойств, химического и гранулометрического состава исходных рудных материалов, вида и количества углеродистого восстановителя, условий проведения процесса в открытых, закрытых и герметичных рудовосстановительных агрегатах.

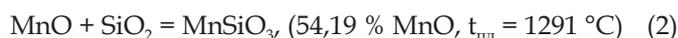
Поэтому, несмотря на многочисленные работы по этому вопросу [1; 2], изменение вышеуказанных параметров и условий требует дополнительного термодинамического анализа.

Использование в шихте для выплавки ферросиликомарганца в качестве марганецсодержащего компонента металлической составляющей с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительно. Термодинамическая оценка роли металлической подложки при восстановлении кремния углеродом наиболее подробно рассмотрена при выплавке ферросилиция в работе [4], где в качестве осадителя восстановленного кремния используется железная стружка, что позволяет значительно увеличить извлечение кремния в металл. Термодинамически показано, что температура равновесия процесса восстановления кремния углеродом с образованием конечного сплава, содержащего от 25 до 92 %, кремния колеблется от 1275 до 1550 °С.

Использование в качестве металлической подложки отсевов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца при выплавке ферросиликомарганца существенно изменит термодинамические условия реализации процесса, а конкретнее – облегчит процесс восстановления кремния за счет растворения кремния в марганце и приведет к снижению температуры восстановления кремния согласно реакции:

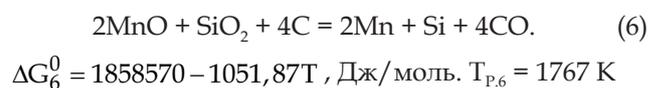
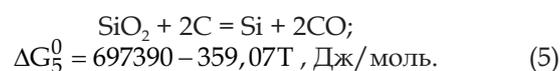
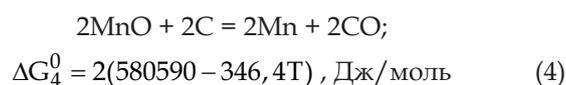


Выплавка ферросиликомарганца по существующей технологии с использованием оксидного марганцевого сырья характеризуется образованием оксидного марганец-кремнеземистого расплава, что значительно снижает эффективность восстановления марганца из-за образования силикатов:

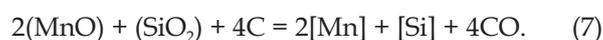


Протекание вышеуказанных реакций приводит к существенным потерям марганца и кремния со шлаком.

Теоретически процесс совместного восстановления марганца и кремния из оксидного сырья можно охарактеризовать следующими реакциями:



При реальном процессе выплавки ферросиликомарганца в зоне высоких температур рудовосстановительной печи углеродотермическое восстановление марганца и кремния осуществляется из оксидного марганец-кремнеземистого шлакового расплава с образованием металлического раствора. Тогда реакция (6) примет вид:



При условии $P_{\text{CO}} = 1, a_{\text{C}} = 1$ константу равновесия выражения (7) можно записать в виде:

$$\lg K_{P_7} = \lg \frac{a_{[Mn]}^2 \cdot a_{[Si]}}{a_{(MnO)}^2 \cdot a_{(SiO_2)}}$$

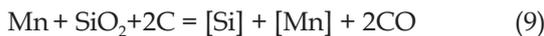
Тогда

$$\Delta G_7 = \Delta H_6 - \Delta S_6 \cdot T + 38,3T \lg a_{[Mn]} + 19,15T \lg a_{[Si]} - 38,3T \lg a_{(MnO)} - 19,15T \lg a_{(SiO_2)} \quad (8)$$

$$T_{P.7} = \frac{\Delta H_6}{\Delta S_6 - 38,3 \lg a_{[Mn]} - 19,15 \lg a_{[Si]} + 38,3 \lg a_{(MnO)} + 19,15 \lg a_{(SiO_2)}}, K$$

Для выражения (7) направленность и степень завершенности процесса выплавки ферросиликомарганца определяется активностью марганца и кремния в металлическом и оксидном (шлаковом) расплавах. Поскольку соотношение марганца, кремния и углерода в ферросиликомарганце регламентировано ДСТУ 3548-97 и является постоянным, то активность данных элементов будет практически постоянной и не будет изменяться при любой технологии получения ферросиликомарганца. Наиболее существенное влияние на показатели оказывает активность оксидов марганца и кремния в шлаке. Улучшение условий их совместного восстановления может быть реализовано путем изменения состава оксидной фазы или введением в шихту компонента в металлическом виде.

Нами исследован процесс получения ферросиликомарганца, в котором в качестве марганецсодержащего компонента использовали отсеvy фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца. При этом восстановление кремния идет не из шлакового расплава, а из кремнезема, согласно выражению:



Так как $a_{SiO_2} = 1$, $a_{Mn} = 1$, $a_C^2 = 1$, $P_{CO} = 1$ атм. а $a_{[Mn]}$ и $a_{[Si]}$ определяется их концентрацией.

Тогда:

$$\lg K_{P_9} = \lg (a_{[Mn]} \cdot a_{[Si]})$$

$$\Delta G_9 = \Delta H_6 - \Delta S_6 T + 19,15T \lg a_{[Mn]} + 19,15T \lg a_{[Si]} \quad (10)$$

$$T_{P.9} = \frac{\Delta H_6}{\Delta S_6 - 19,15 \lg a_{[Mn]} - 19,15 \lg a_{[Si]}}, K$$

Таким образом, для выражения (9) при использовании отсевов высокоуглеродистого ферромарганца в качестве марганецсодержащего компонента шихты изменение величины ΔG_T не зависит от активности марганца и кремния в оксидном расплаве, так как восстановление идет из чистых фаз.

При реальном процессе с использованием оксидного марганецсодержащего материала в шлаке находится 50 % SiO_2 , 16 % MnO . Тог-

да согласно выполненным расчетам для системы $MnO-SiO_2-CaO$ [5] $a_{SiO_2} = 0,770$; $a_{(MnO)} = 0,017$.

Содержание кремния в металле согласно ДСТУ 3548-97 колеблется в пределах 10-35 %, и

согласно расчетам по теории регулярных растворов [6] его активность для системы $Mn-Si$ изменяется в пределах 0,033-0,110.

На рис. 1 представлена зависимость температуры равновесия выражений (7) и (9) от содержания кремния в готовом сплаве по действующей (T_7) и предлагаемой (T_9) технологиям.

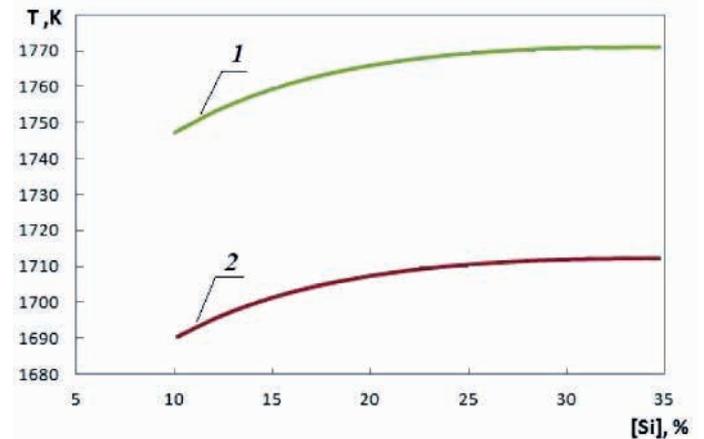


Рис. 1. Зависимость изменения температуры равновесия от содержания кремния в ферросиликомарганце:

1 – для действующего процесса согласно выражению (7); 2 – для предлагаемой технологии согласно выражению (9)

Таким образом, температура равновесия для выражения (9), учитывающего восстановление кремния из кремнезема в присутствии металлической фазы в виде высокоуглеродистого ферромарганца, ниже равновесной температуры выражения (7), при котором восстановление кремния осуществляется из шлакового расплава.

Следовательно, проведенные расчеты и описанное выше термодинамическое обоснование предлагаемого способа выплавки ферросиликомарганца позволило установить температурный интервал для проведения исследовательских плавов.

Для подтверждения теоретических предположений по использованию отсевов высокоуглеродистого ферромарганца взамен оксидной части шихты при выплавке ферросиликомарганца в лабораторных условиях кафедры в печи сопро-

тивления Таммана были проведены исследовательские плавки.

Химический состав шихтовых материалов приведен в табл. 3. Отсевы фракционирования сплава ФМн78 по своему гранулометрическому составу были представлены фракцией 0–10 мм, образующейся в результате существующего производства марганцевых ферросплавов в условиях ПАО НЗФ. Кварцит перед плавкой измельчали до фракции 3–10 мм. Фракция кокса составляла 3–8 мм. В качестве флюса использовалась известь (85 % CaO).

Плавки проводились по трем нижеописанным вариантам (пять плавов по каждому варианту) при следующем соотношении шихтовых материалов, мас. %:

- отсева в/у ферромарганца ФМн78 – 36–72;
- углеродистый восстановитель – 3–13;
- кварцит – 21–44;
- известь – 4–7.

Согласно рассчитанным навескам (табл. 4) шихтовые материалы усреднялись (смешивались) и равномерно небольшими порциями загружались в графитовый тигель, который

устанавливали в нагреватель печи сопротивления.

Плавки проводили с равномерным набором температуры от 25 до предельной температуры с шагом 100 °С/3 мин при I = 50–85 А, U = 160–180 В. При наборе предельной температуры проводилась 30-минутная выдержка. В данной работе, а также в [7] термодинамически обосновано, что для получения сплава марки МнС17 предельная температура составляет 1450 °С, а для МнС25 – 1550 °С.

Выбор граничных значений компонентов шихты обусловлен необходимостью получения ферросиликомарганца, соответствующего требованиям ДСТУ 3548-97 и содержащего не менее 60 % Mn, 10–35 % Si, 0,5–3,5 % С, 0,05–0,60 % Р, 0,03 % S.

При содержании в шихте отсева фракционирования ФМн78 менее 36 мас. % не достигается необходимая концентрация марганца (более 60 %), а при введении более 72 мас. % не обеспечивается нижняя граница по кремнию (10–15 % кремния), что не соответствует требованиям ДСТУ 3548-97.

Таблица 3

Химический состав шихтовых материалов

Материал	Химический состав, %										
	Mn	Si/SiO ₂	C	P	S	W ^P	A ^C	CaO	Fe/Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
Отсевы в/у ферромарганца ФМн78	80,2	3,0/-	6,0	0,20	0,02	-	-	-	10,49/-	-	-
Кварцит	-	-/97,5	-	-	-	0,9	-	0,2	-/0,25	1,12	0,03
Углеродный восстановитель	-	-	82,3	V ^Г	1,4	0,9	13,5	-	-	-	-
				1,9							

Таблица 4

Результаты исследовательских плавов по применению отсева ФМн78 в качестве марганецсодержащего компонента шихты при выплавке ферросиликомарганца

Вариант	Состав шихты, мас. %	№ опыта	Температура процесса, °С	Химический состав, %				
				Mn	Si	C	P	S
1	Отс. ФМн78 – 36 кварцит – 44 восстановитель – 13 известь – 7	1	1550	61,3	25,1	0,7	0,38	0,02
		2	1550	58,7	31,8	0,5	0,40	0,03
		3	1550	60,2	26,7	0,5	0,35	0,03
		4	1550	61,7	25,3	0,5	0,40	0,03
		5	1550	63,2	28,4	0,4	0,40	0,02
2	Отс. ФМн78 – 57,8 кварцит – 31 восстановитель – 6,2 известь – 5	1	1500	65,2	17,6	2,3	0,37	0,03
		2	1500	64,8	18,1	2,1	0,35	0,03
		3	1500	62,4	18,6	2,1	0,40	0,02
		4	1500	64,6	17,1	2,5	0,35	0,02
		5	1500	65,4	17,4	2,3	0,37	0,03
3	Отс. ФМн78 – 72 кварцит – 21 восстановитель – 3 известь – 4	1	1450	65,3	15,2	2,5	0,38	0,03
		2	1450	67,2	11,1	3,1	0,35	0,02
		3	1450	66,1	14,8	2,8	0,40	0,03
		4	1450	65,8	15,0	2,8	0,40	0,03
		5	1450	72,0	10,3	3,5	0,32	0,02

Введение в шихту кварцита менее 21 мас. % приведет к получению сплава со сверхнизким содержанием кремния, а более 44 мас. % – снизит содержание марганца в конечном сплаве.

При содержании в шихте углеродистого восстановителя меньше 3 мас. % снижается извлечение кремния, а при введении более 13 мас. % нарушается технологический процесс в результате образования карбидов марганца и кремния. Следует отметить, что отсеvy фракционирования ФМн78 содержат 7 % С, что уменьшает расходы углеродистого восстановителя.

В табл. 4 приведены результаты плавки, обосновывающие граничные значения шихтовых материалов.

Одним из преимуществ предлагаемого процесса выплавки ферросиликомарганца является низкая кратность шлака, т. е. процесс можно охарактеризовать как малошлаковый, что минимизирует потери марганца и кремния с ним.

Выводы

1. Из-за поставок ферросплавов потребителю во фракционированном виде неизбежно образуется значительное количество некондиционной по фракции мелочи.

2. Термодинамический анализ разработанного способа выплавки ферросиликомарганца с использованием в качестве марганецсодержащего компонента шихты отсеvов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца показал, что процесс восстановления кремния из кварцита в присутствии металлической фазы может быть реализован при более низкой температуре по сравнению с его восстановлением из марганец-кремнеземистого шлакового расплава.

3. Результаты исследовательских плавки показали возможность получения ферросиликомарганца, соответствующего требованиям ДСТУ 3548-97.

4. Реализация данного процесса в промышленном масштабе позволит снизить кратность

шлака и расход электроэнергии, поскольку отсутствует оксидное марганцевое сырье, вносящее значительное количество пустой породы.

Библиографический список

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

2. Гасик М. И. Физикохимия и технология электроферросплавов: учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2008. – 453 с.

3. Kutsin V. S. The development and introduction of resource saving technology of non-standard manganese ferroalloy fines recycling / V. S. Kutsin, V. I. Olshansky, I. Yu. Filippov, A. A. Chumakov, V. G. Ganotsky // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. (May 31 – June 4, 2015, Kiev, Ukraine). – 2015. – Vol. 2. – P. 745–749.

4. Зубов В. Л. Физикохимия и электротермическая технология получения ферросилиция / В. Л. Зубов, М. И. Гасик, О. И. Поляков, А. Н. Овчарук. – Днепропетровск: НМетАУ, 2012. – 327 с.

5. Термодинамика, кинетика и расчеты металлургических процессов / С. Н. Падерин, Д. И. Рыжонков, Г. В. Серов, Н. Jalkanen, L. Holappa, E. Heikinheimo – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 235 с.

6. Вагнер К. Термодинамика сплавов / К. Вагнер. – М.: Металлургиздат, 1957. – 214 с.

7. Ольшанский В.И. Влияние состава ферросиликомарганца на его качество и технологические показатели процесса / В. И. Ольшанский, И. Ю. Филиппов, В. А. Гладких, А. В. Рубан, И. С. Дмитриева, Е. И. Цибуля // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2015. – № 1. – С. 36–41.

Поступила 1.10.2015

**Metallurgical and Mining
Industry**

www.metaljournal.com.ua