

УДК 669.013: 669.054:669.74

*к.т.н. Куберский С. В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР)*

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ДУГОВОГО ГЛУБИННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ РАСПЛАВЫ

Показано влияние химического состава смесей на основе силикомарганцевого шлака на степень извлечения марганца и кремния в металлические расплавы при использовании метода дугового глубинного восстановления. Разработаны технологические рекомендации по оптимизации основности смесей, содержания в них восстановителя, восстанавливаемых и сопутствующих оксидов.

Ключевые слова: оптимизация, химический состав, шлак, силикомарганец, электрическая дуга, восстановление, марганец, кремний, раскисление, легирование, сталь, чугуны.

Развитие теории и технологии дугового глубинного восстановления (ДГВ) полезных элементов в железоуглеродистые расплавы позволило сформулировать основные концептуальные положения нового метода эффективной переработки промышленных отходов и вторичных материалов, способствующего значительному ресурсо- и энергосбережению, а также улучшению экологии и защите окружающей среды [1].

Технология ДГВ была реализована для восстановления магния, кальция, марганца, кремния из магнезита, извести, доломита, марганцевой руды, передельного марганцевого шлака, шлама сухих ферросплавных газоочисток и отвального шлака, производства товарного силикомарганца при десульфурации чугуна и раскислении-легировании металла в ковшах небольшой ёмкости (0,16–1,0 т), характерных для литейных предприятий и металлургических микрозаводов.

Наибольший интерес для технологии ДГВ представляют шлаки и шламы, образующиеся на различных этапах производства стали и ферросплавов; относительно бедные по содержанию основного компонента руды, не находящие применения в производстве лигатур; мелкодисперсные фракции сырья, использование которых в производстве ферросплавов ограничено; отработанные огнеупорные материалы, содержащие оксиды легирующих и рафи-

нирующих элементов в количествах, соизмеримых с концентрацией их в промышленно используемых рудах.

В работе [1] подробно рассмотрены особенности извлечения марганца и кремния из шлака от производства силикомарганца. Этот шлак не находит широкого применения в традиционных металлургических технологиях ввиду сложности извлечения из него марганца и кремния, находящихся в виде силикатов. Лишь небольшая часть силикомарганцевого шлака используется при производстве ферросплавов и в дорожном строительстве, а основные его объёмы накапливаются в шлаковых отвалах. Поэтому разработка технологий, способствующих эффективной переработке этого техногенного сырья, является актуальной проблемой для современного состояния отечественного металлургического производства.

Одним из актуальных для переработки силикомарганцевого шлака методом ДГВ вопросов, которые не были изучены в ходе предыдущих исследований, является анализ влияния содержания основных компонентов, входящих в состав рудно-восстановительных смесей (РВС), на эффективность процесса и в первую очередь — степень извлечения полезных компонентов.

Поэтому основной задачей настоящих исследований было определение зависимостей между степенью углетермического дугового глубинного восстановления марганца и

кремния в железоуглеродистый расплав и химическим составом РВС на основе шлака от производства товарного силикомарганца.

Исследования осуществляли в лабораторных условиях в ИСТ-0,06 при обработке 20 плавок чугуна и стали массой 27,5–33,0 кг рудно-восстановительными блоками (РВБ) Ø50 мм. РВС формировали из силикомарганцевого шлака, углеродсодержащего восстановителя (бой графитовых электродов или кокс) и связки (жидкое стекло или каменноугольный пек). Для повышения основности смеси использовали негашёную известь. Содержание оксидов, составляющих основную долю РВС, изменялось в пределах: MnO — 10–25 %, SiO₂ — 25–35 %, CaO — 27–42 %, Al₂O₃ — 1–9 %. Содержание оксидов MgO, FeO, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O находилось в узких пределах, и при анализе исследуемых параметров их влияние не учитывалось. Количество восстановителя определялось расчётным путём, исходя из стехиометрически необходимого для восстановления всего марганца и кремния, содержащихся в РВС.

Более полному извлечению марганца способствует повышение его активности в РВС [2]. Учитывая тот факт, что в шлаке силикомарганца марганец присутствует в виде силиката, повышение активности его оксида может быть обеспечено связыванием кремнезёма в более прочные соединения. С этой целью было проанализировано влияние основности РВС на степень извлечения марганца. Основность смеси, включающей шлак силикомарганцевого производства с содержанием CaO 15–16 % и SiO₂ 45–48 %, изменяли в пределах 0,34–1,6 добавкой в её состав свежееобожжённой извести (CaO≥95). Максимальная степень извлечения марганца получена при основности 1,4 (рис. 1), которая несколько ниже значений основности, обеспечивающих полную нейтрализацию кремнезёма оксидом кальция (B=2,0).

Это объясняется тем, что параллельно с марганцем восстанавливается и кремний, вследствие чего основность смеси всё время повышается и может достигать значе-

ний более 2,0–2,5, поэтому начальной основности рудной смеси 1,4 вполне достаточно для эффективного повышения активности оксида марганца и связывания кремнезёма в более прочные силикаты кальция. Кроме того, ввод дополнительного количества извести в смесь негативно сказывается на тепловом балансе обработки и экономической эффективности процесса, а также снижает долю марганца в РВС, что приводит к большему расходу смеси и увеличению времени обработки.

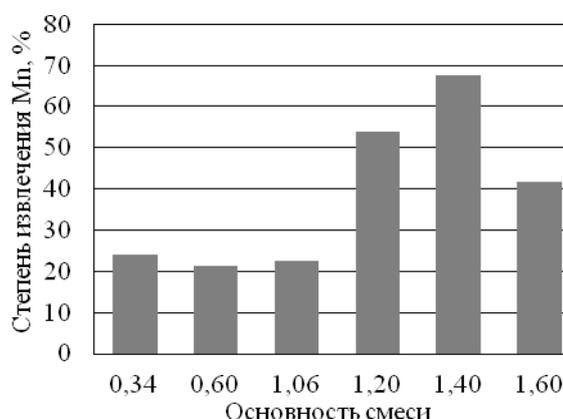


Рисунок 1 Влияние основности РВС на степень извлечения Mn

Результаты исследования влияния содержания различных оксидов в РВС на степень извлечения марганца и кремния представлены на рисунках 2 и 3, а установленные зависимости — в таблице 1.

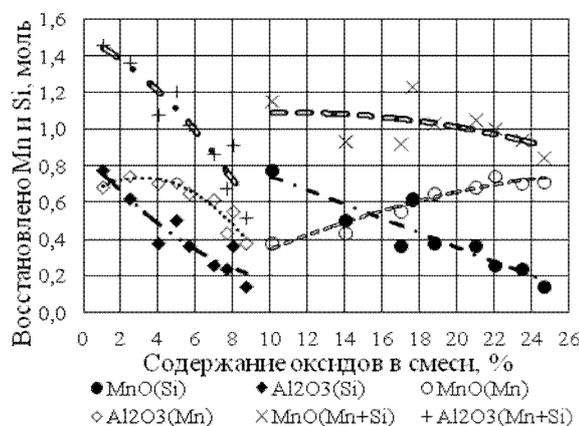


Рисунок 2 Влияние содержания MnO и Al₂O₃ в РВС на извлечение Mn и Si

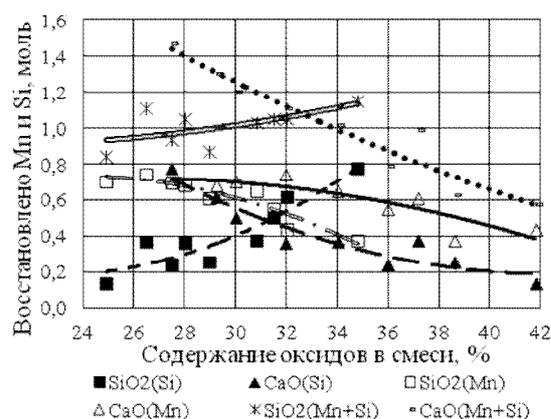


Рисунок 3 Влияние содержания CaO и SiO₂ в ПВС на извлечение Mn и Si

При получении ферромарганца в электропечах равновесное содержание MnO в шлаке уменьшается с повышением концентрации CaO, MgO и Al₂O₃. Причём наибольшее влияние оказывает CaO

вследствие образования термодинамически прочных связей с SiO₂ и меньшее — Al₂O₃, так как алюминаты кальция термодинамически менее прочны, чем силикаты кальция и магния [2].

Данные, представленные на рисунках 2 и 3, несколько противоречат выводам работы [2]. Так, для случая марганца степень его извлечения возрастает с ростом содержания MnO в смеси, глинозём лишь до 3–3,5 % способствует некоторому повышению степени извлечения, а с ростом содержания CaO более 32 % и SiO₂ во всём диапазоне исследованных концентраций условия восстановления марганца ухудшаются. Аналогичный характер имеет место и при восстановлении кремния. Суммарное извлечение марганца и кремния в расплав также снижается с увеличением содержания CaO и Al₂O₃ в ПВС.

Таблица 1

Зависимости, описывающие связь между химическим составом ПВС и степенью извлечения элементов

Оксид	Степень извлечения, моль					
	Si		Mn		Si+Mn	
	Уравнение регрессии	R ²	Уравнение регрессии	R ²	Уравнение регрессии	R ²
MnO	$y = -7E-05x^2 - 0,0361x + 1,1074$	0,83	$y = -0,0009x^2 + 0,0578x - 0,1405$	0,93	$y = -0,001x^2 + 0,0217x + 0,9668$	0,27
SiO ₂	$y = 0,004x^2 - 0,1788x + 2,1912$	0,85	$y = -0,003x^2 + 0,1418x - 0,9351$	0,88	$y = 0,001x^2 - 0,037x + 1,2558$	0,37
CaO	$y = 0,0024x^2 - 0,2016x + 4,4682$	0,89	$y = -0,0013x^2 + 0,0694x - 0,1772$	0,76	$y = 0,001x^2 - 0,1322x + 4,2906$	0,92
Al ₂ O ₃	$y = 0,0046x^2 - 0,1154x + 0,8741$	0,87	$y = -0,0106x^2 + 0,066x + 0,6298$	0,89	$y = -0,006x^2 - 0,0494x + 1,5039$	0,89

Объяснить такое влияние рассмотренных оксидов на степень извлечения марганца и кремния из силикомарганцевого шлака можно в первую очередь бедностью рудного сырья оксидом основного извлекаемого элемента — марганца. Добавка в состав смесей любых примесных оксидов приводит к разбавлению их по содержанию оксида основного восстанавливаемого элемента и будет негативно сказываться на эффективности процесса с точки зрения

количества извлечённых полезных примесей. Ранее проведённые исследования показали, что единственным оксидом, существенно повышающим степень извлечения марганца из силикомарганцевого шлака, является CaO. Однако эффективные его концентрации, а также величина основности смеси имеют определённые границы.

Кроме того, можно предположить, что уменьшение содержания кремнезёма в смеси ниже значений, представленных на ри-

сунке 3, может также повысить степень извлечения марганца, но добиться этого при описанных выше ограничениях в добавке извести можно, лишь используя высокомарганцовистое сырьё (руда, переделный шлак и т. д.), что будет способствовать повышению себестоимости обработки.

Некоторое снижение количества суммарно восстановленных марганца и кремния при увеличении содержания MnO в РВС (рис. 2) можно объяснить тем, что основная цель рассматриваемой технологии — извлечение марганца, и все термодинамические и кинетические параметры процесса в максимальной степени должны обеспечивать эффективную реализацию технологии углеродического извлечения марганца из силикомарганцевого шлака, а кремний восстанавливается попутно. В этих условиях, согласно рисунку 2, значительно снижается количество восстановленного в расплав кремния или может восстанавливаться только один марганец, что обусловлено недостаточной для восстановления кремния начальной температурой обрабатываемого расплава, уменьшением доли свободного SiO_2 , не связанного в силикаты марганца и кальция, а также возможным участием восстановленного кремния в реакциях металлотермического восстановления марганца.

По данным работы [3] на ход процесса восстановления марганца большое влияние оказывают значения параметров C/Mn и $C/(Mn+SiO_2)$ в шихте, которые рекомендуется иметь в пределах 0,38–0,47 и 0,19–0,25 соответственно.

Влияние данных параметров на количество извлечённых в расплав по технологии ДГВ марганца и кремния для проведённых опытных плавок представлено на рисунках 4 и 5, а уравнения установленных зависимостей — в таблице 2.

Как было отмечено выше, количество углеродсодержащего восстановителя вводилось в РВС из расчёта полного восстановления марганца и кремния, находящихся в силикомарганцевом шлаке в виде силикатов. Поэтому абсолютная величина рассматри-

ваемых отношений (0,85–2,05 и 0,38–0,66) в несколько раз превышает значения, рекомендуемые работой [3], где процесс реализован для восстановления предпочтительно одного марганца. Согласно рисунку 4 влияние количества восстановителя в РВС на извлечение марганца и кремния имеет экстремальный характер и оптимальные значения отношения $C/(Mn+SiO_2)$ с точки зрения восстановления марганца составляют 0,5–0,6, а благоприятные условия для совместного извлечения данных элементов наблюдаются при отношении 0,63. При величине отношения C/Mn до 1,45 наблюдается максимальное извлечение марганца, а для одновременного извлечения марганца и кремния это отношение должно находиться в диапазоне 1,45–1,95.

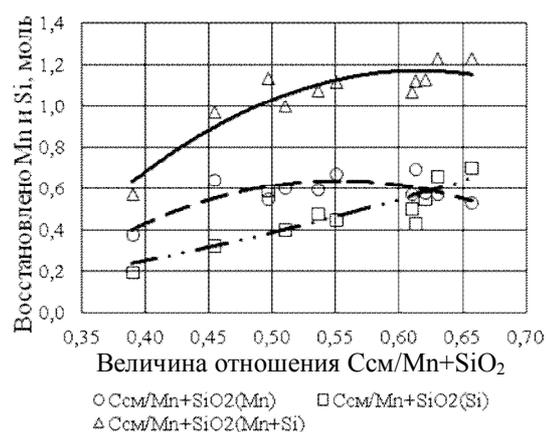


Рисунок 4 Влияние отношения C/Mn в РВС на извлечение Mn и Si

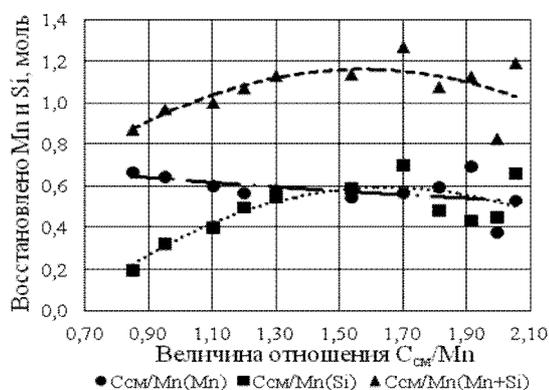


Рисунок 5 Влияние отношения $C/(Mn+SiO_2)$ в РВС на извлечение Mn и Si

Таблица 2

Зависимости, описывающие связь между содержанием углерода в РВС и степенью извлечения элементов

Степень извлечения, моль					
Si		Mn		Si+Mn	
Уравнение регрессии	R ²	Уравнение регрессии	R ²	Уравнение регрессии	R ²
C/(Mn+SiO ₂)					
$y=1,4376x^{1,8891}$	0,73	$y=-8,9665x^2+9,9002x-2,0956$	0,64	$y=-10,553x^2+12,996x-2,829$	0,85
C/Mn					
$y=-0,5809x^2+1,9146x-0,9838$	0,67	$y=0,0216x^2-0,1577x+0,7639$	0,24	$y=-0,5593x^2+1,757x-0,2199$	0,44

Таким образом, в ходе проведённых исследований проанализировано влияние химического состава рудно-восстановительных смесей на базе силикомарганцевого шлака на эффективность дугового глубинного извлечения марганца и кремния в железоуглеродистые расплавы для их раскисления-легирования без использования дорогостоящих ферросплавов и лигатур.

Полученные результаты позволяют утверждать, что для эффективного извлечения марганца из силикомарганцевого шлака в железоуглеродистый расплав необходимо обеспечивать в РВС отношение

$C/(Mn+SiO_2)=0,5-0,6$, C/Mn не более 1,45, максимально возможное количество MnO, содержание глинозёма на уровне 3–3,5 %, CaO — 27–32 % при основности, близкой к 1,4, и минимальном содержании кремнезёма.

Наибольшее количество одновременно извлечённых в расплав марганца и кремния имеет место при отношении $C/(Mn+SiO_2)=0,63$, а $C/Mn=1,45-1,95$.

В ходе последующих исследований предполагается оценить влияние фракционного состава компонентов РВС на степень извлечения элементов методом ДГВ.

Библиографический список

1. Электродуговая и электромагнитная обработка расплавов [Текст] : монография / А. Н. Смирнов и др. — Алчевск : ДонГТУ, 2013. — 320 с.
2. Гасик, М. И. Марганец [Текст] / М. И. Гасик. — М. : Металлургия, 1992. — 608 с.
3. Гасик, М. И. Физикохимия и технология электроферросплавов [Текст] : учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. — Днепропетровск : ГНПП «Системные технологии», 2008. — 453 с.

© Куберский С. В.

Рекомендована к печати д.т.н., проф., зав. каф. МЧМ ДонГТУ Новохатским А. М., зам. нач. ЦЛК филиала № 12 ЗАО «Внешторгсервис» ПАО «АМК» Тарасовым В. Н.

Статья поступила в редакцию 21.05.18.

к.т.н. Куберский С. В. (ДонГТУ, м. Алчевск, ЛНР)

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ДУГОВОГО ГЛИБИННОГО ВИЛУЧЕННЯ МАРГАНЦЮ В ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВІ РОЗПЛАВИ

Показано вплив хімічного складу сумішей на основі силикомарганцевого шлаку на ступінь вилучення марганцю і кремнію в металеві розплави при використанні методу дугового глибинного відновлення. Розроблено технологічні рекомендації щодо оптимізації основності сумішей, вмісту в них відновника, відновлюваних і супутніх оксидів.

Ключові слова: оптимізація, хімічний склад, шлак, силікомарганець, електрична дуга, відновлення, марганець, кремній, розкислення, легування, сталь, чавун.

Ph.D. Kuberskiy S. V. (*DonSTU, Alchevsk, LPR*)

OPTIMIZATION OF REDUCTION MIXTURES COMPOSITION FOR AN ARC DEPTH EXCRETION OF THE MANGANESE INTO IRON-CARBON MELTS

The influence of chemical composition of mixtures based on silicomanganese slag on the degree of manganese and silicon recovery into metal melts is shown using the method of arc depth reduction. Technological recommendations for optimizing the basicity of mixtures, the content of a reducing agent, reducible and associated oxides have been developed.

Keywords: optimization, chemical composition, slag, silicomanganese, electric arc, reduction, manganese, silicon, deoxidation, alloying, steel, cast iron.