https://doi.org/10.34185/tpm.4.2021.03

УДК: 669.66

Величко О.Г., Камкіна Л.В., Ду Юньшень, Мяновська Я.В., Величко К.О.

Виплавка металевого марганцю та марганцевих сплавів у конвертері газокисневого рафінування

Velichko A., Kamkina L., Du Yunshen, Mianovska Ya.,Velichko K.

Smelting of metallic manganese and manganese alloys in the gas-oxygen refining converter

Анотація. Мета роботи обгрунтування та розробка технологічних рішень виплавки металевого марганцю та його сплавів на основі дуплекс-технології "дугова електросталеплавильна піч-конвертер газокисневого рафінування.

Методи: термодинамічний аналіз за стадійними реакціями та фазовими перетвореннями вихідних речовин, що беруть участь у хімічних реакціях; лабораторні та промислові дослідження; хімічний аналіз.

Наукова новизна: при конвертуванні малофосфористого марганцевого шлаку та залученні переробного силікомарганцю показано можливість отримання металевого марганцю при введенні в ході продування пилоподібного вапна. Обгрунтовано можливість виплавлення в конвертері газокисневого рафінування силікотермічним способом низьковуглецевого феромарганцю та металевого марганцю.

Практична цінність: У напівпромисловому та промисловому конвертерах газокисневого рафінування випробувані технології отримання низько- та середньовуглецевого феромарганцю та металевого марганцю силікотермічним методом та продуванням високовуглецевого феромарганцю газоподібним киснем. Силікотермічний спосіб забезпечував високу продуктивність, простоту металургійного переділу, високе вилучення марганцю, мінімальні "ульоти" марганцю з випаровуванням і перехід марганцю в шлак.

Abstract. The purpose of the work is the substantiation and development of technological solutions for smelting metallic manganese and its alloys based on the duplex technology "arc electric steel-smelting furnace-converter of gas-oxygen refining."

Methods: thermodynamic analysis by stage reactions and phase transformations of starting substances involved in chemical reactions; laboratory and industrial research; chemical analysis.

Scientific innovation: when converting low-phosphorous manganese slag and involving recycled silicomanganese, the possibility of obtaining metallic manganese is shown when pulverized lime is introduced during blowing. The possibility of smelting low-carbon ferromanganese and metallic manganese in the converter of gas-oxygen refining by the silicothermal method is substantiated.

Practical value: In semi-industrial and industrial gas-oxygen refining converters, technologies for obtaining low- and medium-carbon ferromanganese and metallic manganese by the silicothermal method and blowing high-carbon ferromanganese with gaseous oxygen have been tested. The silicothermal method provided high productivity, ease of metallurgical redistribution, high manganese extraction, minimal manganese "hits" with evaporation and transition of manganese to slag.

Вступ.

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 [1]. 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.

Високовуглецевий феромарганець марки ФМн70 з 0,35% фосфору підвищує концентрацію фосфору в сталі в 3-5 разів [2]. У конструкційній сталі з масовою часткою марганцю 0,5-1% ФМн70 вносить лише 0,003-0,005% фосфору, що в 5-10 разів нижче вимог стандартів. Однак в [3] 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.

Марганець міститься в усіх сортах сталі і є розкислювачем або легуючим 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.

Величко Олександр Григорович – д.т.н., проф.. УДУНТ
Камкіна Людмила Володимирівна - д.т.н., проф.. УДУНТ,
Ду Юньшень – аспірант УДУНТ
Величко Костянтин Олександрович – аспірант УДУНТ

Velichko Oleksandr – d.t.s., prof USUST
Kamkina Lydmila – d.t.s., prof USUST,
Du Yunshen - postgraduate USUST
Velichko Kostiantin - postgraduate USUST

Можливості досягнення механічних і спеціальних властивостей якісних сталей залежать і від якості феросплавів, що використовуються для легування, зокрема і від вмісту в них вуглецю, шкідливих домішок.

Важливим завданням технологічних процесів отримання різноманітних марганцевих феросплавів залишається створення умов досягнення максимально можливого корисного вилучення марганцю в сплав, тобто зменшення його втрат.

Середньовуглецевий феромарганець виплавляється силікотермічним способом у дугових електропечах з магнезитовим футеруванням. Як вихідні матеріали застосовуються марганцеві окислювальні концентрати, вапно і феросилікомарганець. Через високий вміст фосфору в Нікопольських окислених і карбонатних концентратах до шихти додають низькофосфористу марганцеву руду, що забезпечує виплавку феромарганцю з вмістом фосфору не більше 0,4%. Ферромарганець марок ФМн90А і ФМн88А із вмістом фосфору не більше 0,05% і 0,10% відповідно виплавляється в дугових електропечах із застосуванням як марганецьвмісного компонента шихти попередньо знефосфореного електрометалургійним способом переробного малофосфористого шлаку. Фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю та низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у марганці [4-6].

Процес відновлення марганцю з чистого рідкого закису марганцю, розчиненим у марганці кремнієм, представлений хімічною реакцією:

$$2MnO_р + [Si]_{р\text{-}р} = 2Mn_р + SiO_{2р}. \quad (1)$$

Для більш повного термодинамічного аналізу силікотермічного процесу слід враховувати, що відновлення марганцю при отриманні металевого марганцю та середньовуглецевого феромарганцю відбувається не з чистого закису марганцю, а з марганцевосилікатних розплавів, що містять Mn_2SiO_4 та $MnSiO_3$. Реакції відновлення марганцю із силікатних розплавів мають вигляд:

$$Mn_2SiO_4 + [Si]_{р\text{-}р} = 2Mn_{жидк.} + 2SiO_{2р}, \quad (2)$$

$$2MnSiO_3 + [Si]_{р\text{-}р} = 2Mn_{жидк.} + 3SiO_{2р}. \quad (3)$$

Зміни теплових ефектів реакцій (2) і (3) при зниженні вмісту кремнію (розчиненого в марганці) від його вихідного вмісту силікомарганців (30% Si) до його концентрації в середньовуглецевому феромарганці (2% Si) і до 0,8% Si в металевому марганці наведено на рис. 1.

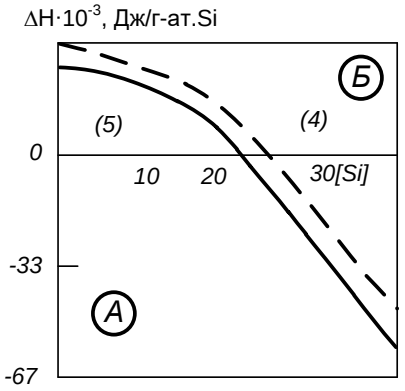

Рисунок 1 – Зміна теплових ефектів реакцій (2) та (3) від вмісту кремнію в марганці.

З рис. 1 слідує, що при відновленні марганцю з марганцевосилікатних розплавів при присадці силікомарганцю в кислий шлак у початковий період плавки реакція має екзотермічний характер (область А). При зниженні вмісту кремнію та MnO у шлаковій фазі реакція набуває ендотермічного характеру (область Б).Рисунок 1 – Изменение тепловых эффектов реакций (2) и (3) от содержания кремния в марганце.

Введення в розплав системи $MnO\text{-}SiO_2$ оксиду кальцію підвищує термодинамічні умови повнішого відновлення марганцю внаслідок збільшення активності закису марганцю та зниження активності кремнезему в шлаку. Визначальною реакцією силікотермічного процесу відновлення марганцю кремнієм із шлакових розплавів системи $CaO\text{-}MnO\text{-}SiO_2$ є реакція (4):

$$(MnO\cdot SiO_2)\ р + CaO_{тв} + [Si]\ M_{пр} = [Mn]\ р + \{(CaO\cdot MnO)\cdot SiO_2\} \quad (4)$$

Затребуваність середньо (MCFeMn) – і низьковуглецевого (LCFeMn) феромарганцю порівняно з високовуглецевим (HCFeMn) визначили інтерес до переділу

HCFeMn → MCFeMn і HCFeMn → LCFeMn [5].

Зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю проводять газоподібним киснем [1, 6-10] чи закисом марганцю марганцевої руди (концентрату). Через напружений тепловий баланс рафінування високовуглецевого феромарганцю повітрям не отримало промислового впровадження. Однак ідеї, закладені в дослідах з продування розплаву феромарганцю повітрям, були розвинені в наступних роботах по зневуглецюванню феромарганцю газоподібним киснем [8-13].

У твердому високовуглецевому переробному феромарганці (~8% С) вуглець представлений карбідом $[Mn, Fe]_7C_3$. Процес зневуглецювання рідкого феромарганцю газоподібним киснем може бути у загальному вигляді представлений реакцією:

$$2[C]_{Mn} + O_2 = 2CO, \quad (7)$$

$$K_{O_2} = \frac{P_{CO}^2}{a_c^2 \cdot P_{O_2}^2}, \quad (8)$$

где $a_c = \gamma_c \cdot \chi_{[c]}$.

У разі окислення розчиненого в марганці вуглецю закисом марганцю реакція має вигляд:

$[C]_{Mn}+(MnO) = [Mn]+CO,$ (9)

$$K_{MnO} = \frac{a_{Mn} \cdot P_{co}}{a_{[C]} \cdot a_{[MnO]}}, \quad (10)$$

где $a_{Mn} = \gamma_{Mn} \cdot \chi_{[Mn]}$.

Окисне рафінування високовуглецевого феромарганцю досліджено в кисневому конвертері з донною подачею кисню. Встановлено [11], що відношення [% Mn]/[% C] залежить від температури, і ця залежність задовільно описується рівнянням:

$$\lg \frac{[\%Mn]}{[\%C]} = -\frac{10115}{T} + 6{,}70 \quad (11)$$

Зі зростанням температури знижується вміст вуглецю, але разом з тим суттєво підвищується і тиск парів марганцю, що випливає з виразу:

$$\text{Lg } P_{Mn} = -12546/T + 10{,}483 \text{ (Па)} \quad (12)$$

Прихильники окисного рафінування продуванням киснем однозначно стверджують – щоб зменшити втрати марганцю через випаровування, зневуглецювання феромарганцю газоподібним киснем слід вести за відносно помірних температур, узгоджуючи швидкість окислення вуглецю зі зниженням втрат марганцю через випаровування.

При продуванні у промисловому ковші киснем зверху встановлена залежність відношення [% C]/[% Mn] у феромарганці від температури під час рафінування [8].

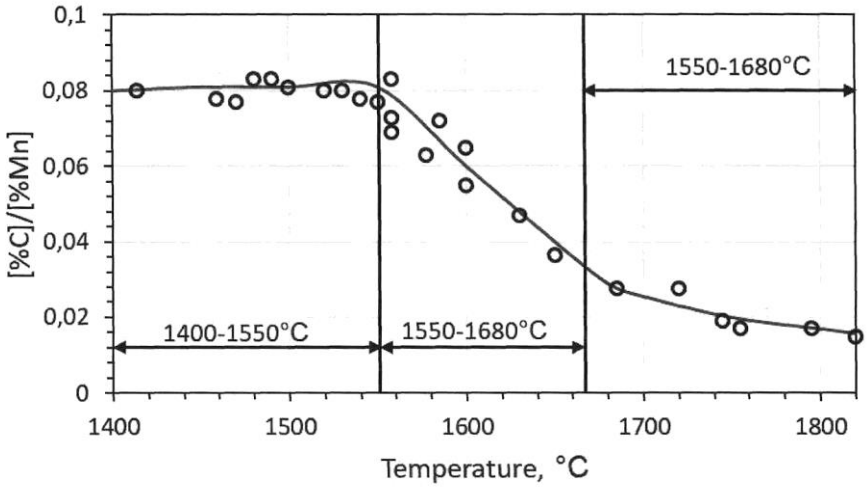

Рисунок 2 – Залежність відношення [% C]/[% Mn] у феромарганці від температури по ходу рафінування газоподібним киснем високовуглецевого феромарганцю [8].

Наведені на рис. 2 результати дозволили виділити три характерні періоди в ході рафінування. У першому періоді окислюється кремній та марганець, що супроводжується утворенням шлаку та інтенсивним виділенням бурого диму. Внаслідок екзотермічності реакцій окислення кремнію та марганцю температура розплаву підвищується до 1540-1560^{0}C.

Відношення [%C]/[%Mn] залишається постійним, що свідчить про відсутність зневуглецювання. Вміст вуглецю в розплаві феромарганцю у цей період практично не змінюється. Наприкінці першого періоду спалахував факел від горіння CO, що свідчило про початок видалення вуглецю.

Подальше підвищення температури призводить до інтенсивного окиснення вуглецю. Закис марганцю також витрачається на зневуглецювання. В інтервалі температур від 1540÷1560^{0}C до 1680-1720^{0}C відношення [%C]/[%Mn] зменшується від 0.8 до 0.35, що підтверджує розвиток зневуглецювання.

У третьому періоді з досягненням температур 1680÷1720^{0}C і вище проходить уповільнення швидкості окислення вуглецю та при сумісному окисленні вуглецю та марганцю, що супроводжується зменшенням розмірів факела від горіння та збільшенням виділення бурого диму. Відношення [%C]/[%Mn] змінюється незначно.

Практичний інтерес становлять результати дослідно-промислових плавок знвуглецювання розплаву високовуглецевого феромарганцю в ковші-реакторі в умовах Запорізького заводу феросплавів (ЗФЗ) [9]. Отриманий середньовуглецевий феромарганець мав наступний хімічний склад (мас.%): 81 Mn; 1,6 C; 0,5 Si і 0,080 P. Вилучення марганцю в сплав склало 71%.

Компанія “Union Carbide” розробила та освоїла на заводах процес виробництва середньовуглецевого феромарганцю продуванням високовуглецевого феромарганцю киснем у ковші, який отримав назву процес MOR (“Manganese Oxygen Refining”) [10].

На рис. 3 наведено зміну вмісту вуглецю у феромарганці за різних температур процесу MOR.

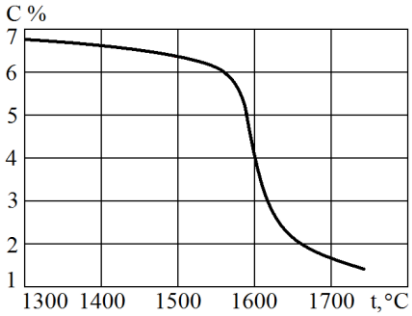

Рисунок 3 – Залежність вмісту вуглецю від температури марганцевих сплавів (Mn:Fe = 6:1, P = 101,3 кПа) [10].

За технологією температура ванни під час продування підвищується від 1300^{0}C до 1700^{0}C.

При цьому температура металу першої стадії підвищується до 1550^{0}C. В інтервалі 1550-1650^{0}C спостерігається висока швидкість окиснення вуглецю, понад 1650^{0}C швидкість зневуглецювання феромарганцю знижується, а частка кисню, що витрачається на окиснення марганцю, підвищується. Продування металу за способом MOR закінчують при температурі 1750^{0}C. При цьому вміст вуглецю у феромарганці знижується до 1,3%.

В Ураїнському державному університеті науки і технології з метою інтенсифікації виплавки металевого марганцю, низько- та середньовуглецевого феромарганцю запропоновано та освоєно у велико лабораторних умовах дуплекс-технологію "дугова електросталеплавильна піч-конвертер газокисневого рафінування" (Рис.4).

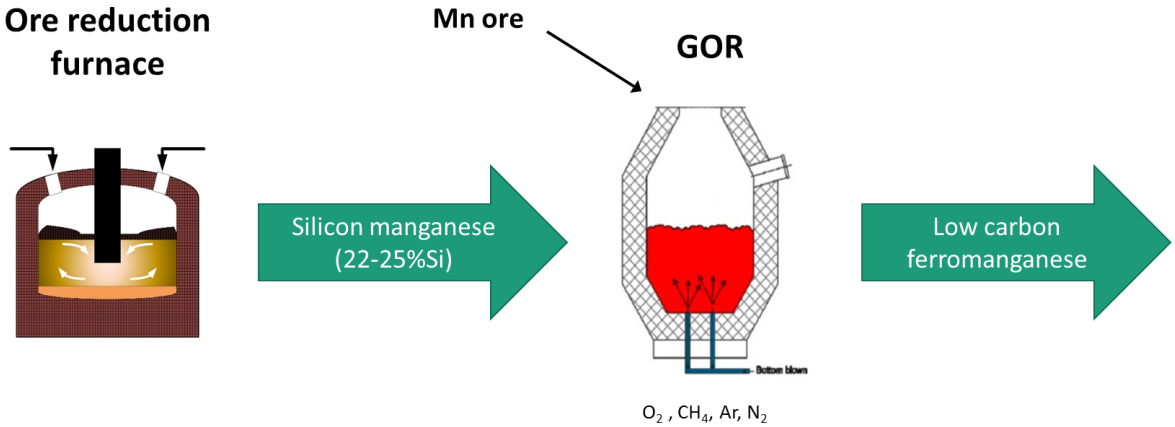

Рисунок 4 Схема дуплекс-технології "дугова електросталеплавильна піч-конвертер газокисневого рафінування"

Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окислювального потенціалу підведеної газової суміші, а також інтенсифікація відновлювальних взаємодій шляхом енергійного перемішування компонентів конвертерної ванни нейтральним газом визначають перспективність застосування конвертерних процесів з донною подачею дуття для отримання рафінованих сортів.

Спочатку в експериментах використовували малофосфористий марганцевий шлак. Для вдалої виплавки металевого марганцю в конвертері з донним дуттям з використанням малофосфористого шлаку необхідно створити умови для асиміляції вапна кислим марганцевим шлаком. Оксид кальцію, який відрізняється високою спорідненістю з кислими оксидами, практично не може залишатися у вільному вигляді. Тому вже в початковий період шлакоутворення шматочки вапна покриваються щільною скоринкою тугоплавкого двох кальцієвого силікату, розчинення якого визначає швидкість асиміляції вапна. Стосовно виплавки металевого марганцю в конвертері ці шматочки вапна практично не розчиняються до кінця плавки. Решта і визначає незадовільні результати конвертерного переділу з використанням як окислювальну фазу малофосфористого шлаку. Перспективним може бути застосування високоякісного активного свіжообпаленого вапна або застосування порошкоподібних матеріалів [14].

Дослідні плавки проводили у промисловому конвертері ємністю 1,0 тонна. Розплавлення та нагрівання застосовуваних для рафінування матеріалів здійснювали у футерованих хромомагнезитових дугових електропечах ДСП-1,5 з трансформатором потужністю 1000 кВА та ДСП-0,5 з трансформатором потужністю 400 кВА. Газокисневе рафінування здійснювали в конвертері, обладнаному донними дуттєвими пристроями типу "труба в трубі". Кількість фурм у днищі конвертера на плавках без вдування пилоподібних матеріалів дорівнює трьом. Внутрішній діаметр центральних сопел – 4 мм.

Для вдування пилоподібних матеріалів у конвертерну ванну було встановлено один дуттєвий пристрій з внутрішнім діаметром центрального сопла рівним 9 мм. При цьому тиск газу перед фурмою має становити щонайменше 2,0 атмо-

сфери. Хімічний склад матеріалів, які використовували під час проведення дослідних плавок, наведено нижче.

Таблиця 1

Хімічний склад матеріалів

матеріал	Хімічний склад, % (мас.)							
	Mn	SiO_2	CaO	MgO	$A1_20_3$	Fe	C	P
Малофосфористий марганцевий 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
Хімічний склад, %								
Силікомарганець переробний	Mn		Si		Fe	C		P
	69,91		27,7		2,19	0,05		0,07

Витрата кисню на продування склав 60 $м^3$/год. Інтенсивність подачі пилоподібного вапна фракції 0-3 мм становила 15…17 кг на хвилину. Тривалість продування пилогазовою сумішшю 10…12 хвилин. Підведення та подача в конвертер пилогазових сумішей не викликало труднощів. Процес легко регулювався, відрізнявся стабільністю сходу пилоподібних матеріалів, спокійним ходом конвертерної плавки, без викидів та виплесків. Схема періодів процесу показано малюнку 5.

Дещо більший вміст марганцю у відвальному шлаку може бути пов'язане з наявністю кисню у складі дуття до випуску плавки. Надмірне вдування кисню регулює температурний режим і окислює деяку частину монооксиду марганцю до оксиду марганцю. Однак повнота використання кремнію силікомарганцю зростає більш ніж на 20% у зв'язку з великими кінетичними перевагами процесу та пов'язаною з цим меншою схильністю ванни до окислення навколишньою атмосферою. Отримані результати свідчать про необхідність організації промислового виробництва металевого марганцю в оснащеному системою для інжекції порошків вапна конвертері з донним дуттям.

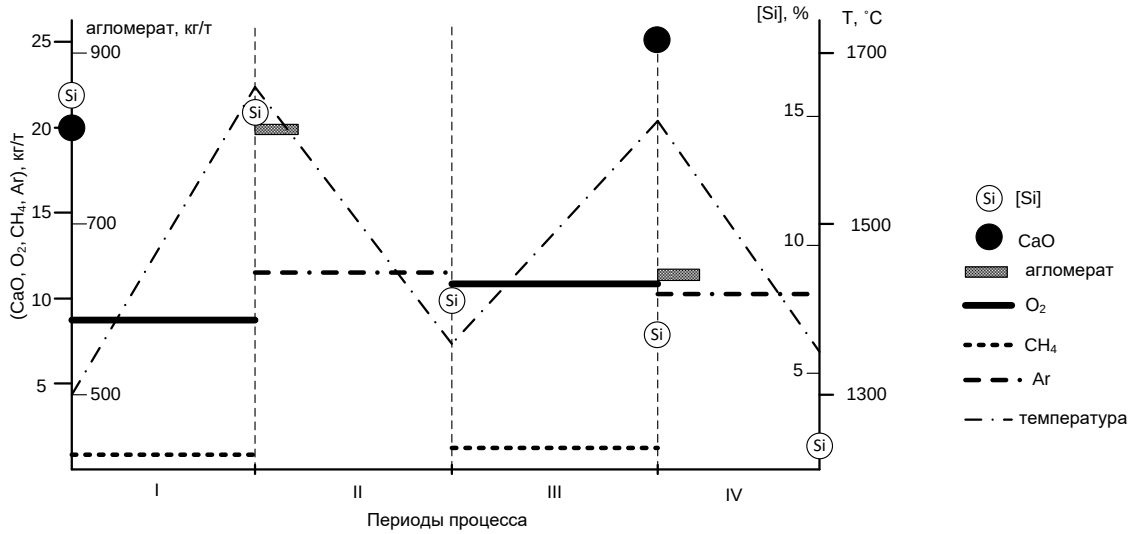

Рисунок 5 – Схема періодів процесу рафінування високо вуглецевого феромарганцю.

Таблиця 2 – Хімічний склад рідких продуктів дослідних плавок

№ плавки	Вміст, % мас.					
	Відвальний шлак			Металевий марганець марганец		
	Mn	SiO_2	CaO	Mn	Si	C
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 3 - Основні показники виробництва металевого марганцю в дослідному конвертері та в промисловій електропечі

Показники	Конвертер	Електропіч
Тривалість плавки, час	0,5	3,5
Питома витрата електроенергії, кВт·год/т	не витрачається	2550
Питома витрата сировини, кг/т:		
- малофосфористого шлаку (48% Мп)	1 755	2038
- силікомарганцю	600	664
- вапна	1250	1630
- кисню, $м^3$	15	-
- аргону, $м^3$	10	-
Вміст марганцю в шлаку	15,70	14,46
Видобуток марганцю	76	63,29
Корисне використання кремнію силікомарганцю	85,0	63,0

Попередніми дослідженнями встановлено, що пряме застосування конвертерів з донним продуванням для інтенсифікації процесів отримання рафінованих сплавів марганцю силікотермічним методом при використанні 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 сполук (MnO SiO2) практично не відбувається. Причиною можливо є напружений температурний режим конвертерної плавки та недостатня тривалість протікання рафінувальних процесів. Перелічені особливості протікання процесу конвертації за участю малофосфористого шлаку з метою одержання металевого марганцю визначили конвертерну технологію без його використання. В якості альтернативи малофосфористому шлаку були застосовані високоякісні марганцеві руди з вмістом марганцю ~50%, кремнію ~ 10%, фосфору до 0,03% ~ 0,04%.

Марганцеві руди замінили малофосфористий шлак при виплавці металевого марганцю. Природно, що рип виборі тієї чи іншої руди необхідно коригувати на конвертерному переділі витрату флюсів, враховувати вміст готовому металі заліза і фосфору. Загалом застосування якісної марганцевої руди дозволяє уникнути додаткового металургійного переділу та за рахунок цього значно знизити витрати на виплавку металевого марганцю.

Для проведення напівпромислових плавок металевого марганцю було взято австралійські руди марки КК49НЖ. Дослідні плавки металевого марганцю проводились на напівпромисловому устаткуванні університету. При цьому груша конвертера була реконструйована з метою збільшення номінального саду агрегату до 1750 кг. Як плавильний агрегат для розплавлення переробного силікомарганцю марки MnC26 використовували дугову сталеплавильну піч ємністю 1,5 т, футеровану периклазохромітовими вогнетривами. Незважаючи на збільшення геометричних розмірів груші конвертера, шлак до кінця плавки стояв біля горловини конвертера. Загалом процес рафінування проходив спокійно, без викидів та сплесків. Шлак, практично, протягом усього продування залишався рідкорухливим, кінцева основність $(CaO+MgO)/SiO_2$ якого перебувала межах 1,25…1,32. Кількість MgO у шлаку близько 3%. Кратність шлаку на дослідних плавках була високою – 1,33…1,50.

Поведінка основних компонентів металевого розплаву - марганцю та кремнію по ходу конвертерного рафінування представлена рисунку 6.

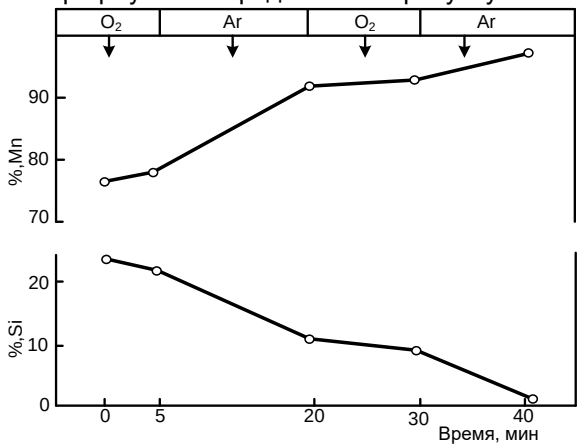

Рисунок 6 - Поведінка основних компонетів металевого розплаву – марганцю і кремнію по ходу конвертерного рафінування.

У періоди розігріву конвертерної ванни процес відновлення оксидів марганцю отримує незначний розвиток, що може бути пов'язано з тим, що в ці періоди продування металевої ванни здійснюється киснем (ассимільованим газом), що недостатньо ефективно перемішує метал і шлак, відбувається також плавлення та формування высокомарганцовистого основного шлаку

При переході на продування 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. Наприкінці першого відновлювального періоду, за наяв-

ності основного шлаку, надлишку кремнію та нестачі оксидів марганцю в шлаку, концентрація останнього не перевищує 8…10%. Вміст марганцю в шлаку наприкінці першого відновлювального періоду та наприкінці плавки, а також основність марганцевого шлаку в ці ж періоди наведено в таблиці 7.

При переході до другого окислювального продування відбувається спільне окислення кремнію і марганцю металу. Марганець, що окислився в цей період, відновлюється кремнієм силікомарганцю, втрат марганцю на цьому етапі продування не фіксували. При випуску металу зі шлаком через горловину конвертера додаткове перемішування продуктів плавки сприяє перебігу процесів відновлення оксидів марганцю, концентрація кремнію в металі знижується на 0,20...0,25%. Загальне використання марганцю у конвертерному переділі металевого марганцю становило від 84 до 86%. Присадка алюмінію призвела до збільшення цього показника до 89,5%. У таблиці 8 представлений хімічний склад металевого марганцю, отриманого внаслідок проведення дослідних плавок.

Таблиця 4 - Вміст марганцю в шлаку в кінці першого відновлювального періоду та в кінці плавки, а також його основність

№ плавки	Проміжний шлак		Відвальний шлак	
	Mn	$(CaO+MgO)/SiO_2$	Mn	$(CaO+MgO)/SiO_2$
3	8,95	1,45	10,42	1,30
4	9,15	1,44	9,88	1,26
5	8,06	1,51	9,53	1,32
6	9,37	1,38	10,24	1,29
7	9,73	1,40	7,8	1,29

Таблиця 5 – Хімічний склад металевого марганцю, який отримано ві результаті дослідних плавок

№ плавки	Si	Mn	C\	Fe	P
3	1,75	94,75	0,08	3,25	0,129
4	1,70	95,08	0,08	3,00	0,125
5	1,78	95,02	0,07	3,02	0,127
6	1,68	95,00	0,08	3,10	0,128
7	1,69	95,23	0,07	2,88	0,123

Дослідно-промислове випробування конвертерної технології отримання рафінованих сплавів марганцю провели в конвертері ємністю 15 т. Як сировину щодо дослідно-промислових плавок використовували австралійську марганцеву руду тієї ж марки, що й напівпромислових досліджень. Готовий метал виливали через горловину конвертера. Хімічний склад виплавленого середньовуглецевого феромарганцю наведено у таблиці 6.

Таблиця 6 – Хімічний склад виплавленого середньовуглецевого феромарганцю, %

№ плавки	Si	Mn	C	P	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

Отриманий середньовуглецевий феромарганець має стабільний хімічний склад. Загальне використання марганцю на конвертерному переділі досить високо і сягає 87%.

Плавку металевого марганцю проводили за схемою виробництва середньовуглецевого феромарганцю, але в конвертер заливали рудний розплав і на нього присаджували рідкий силікомарганець. Продувку робили аргоном після переведення конвертера в робочий стан. Хімічний склад виплавленого металевого марганцю досить стабільний (таблиця 7).

Таблиця 7 – Хімічний склад виплавленого металевого марганцю

№ плавки	Si	Mn	C	P	Fe
0852	1,48	95,19	0,07	0,25	3,0
0853	1,46	95,21	0,06	0,25	3,0

В даний час марочний склад корозійностійких сталей змінюється у бік збільшення виробництва особливо низьковуглецевих, частіше зміцнених азотом і економнолегованих сталей нікелем за рахунок збільшення вмісту марганцю і азоту.

Виробництво таких сталей пов'язані з великими витратами металевого марганцю. Популярна в Китаї марка сталі 1і (05Х15АГ9НД2) потребує виплавки 9…9,5% металевого марганцю. Як правило, нині потреба у марганці задовольняється за рахунок застосування електролітичного марганцю. Він містить невелику кількість вуглецю та інших домішок, але містить більшу кількість дрібної фракції. Тому значна частина його випаровується при присадці у відновлювальний період плавки та може змінюватися від плавки до плавки. Отриманий електротермічний металевий марганець був випробуваний при виплавці корозійностійкої сталі однотонному та в 15-тонному конвертері заводу. Загальне використання марганцю на конвертерному переділі при його присадці у відновлювальний період плавки стабільно становило 91% проти 86...88,1% при використанні електролітичного марганцю.

На 1.5 та 5 т конвертері ГКР проведено плавки з рафінуванням високовуглецевого феромарганцю від вуглецю продуванням киснем.

Високовуглецевий феромарганець у кількості 800-900 кг розплавляли в дуговій печі з основним футеруванням і зливали в конвертер ГКР через горловину. При цьому попередньо на подіну задавали вапняк (20,0 кг/т). Температура феромарганцю при зливі з печі 1530-1560^{0}С. Хімічний склад високовуглецевого феромарганцю наступний (в мас. %): 78,4… 84,15 Mn; 0,4-1,6 Si і 5,30-6,90 С.

Технологічний цикл плавки включав два періоди - окислювальний і відновлювальний [15], що явно виражені за часом і відрізняються фізико-хімічною сутністю. В ході окислювального періоду плавки тривалістю 58-63 хв, питома витрата кисню 1,84 м^3/т за хвилину. Починаючи з 15-ї хвилини від початку продування, в конвертер присаджували вапняк з витратою 3...5 кг/т за хвилину, так що загальна витрата його на плавку масою 800-900 кг становила 260 кг.

У відновлювальний період присаджували феросилікомарганцю (марки МнС17) у кількості 250...260 кг/т. При цьому подачу кисню та природного газу припиняли, а з метою перемішування ванну продували азотом (або аргоном) з витратою 0,97...1,22 нм^3/т за хвилину. Тривалість відновлювального періоду 3...5 хвилин.

На рис. 7 наведено зміну температури рафінованого високовуглецевого феромарганцю та вмісту вуглецю, марганцю та кремнію в ході газокисневого рафінування.

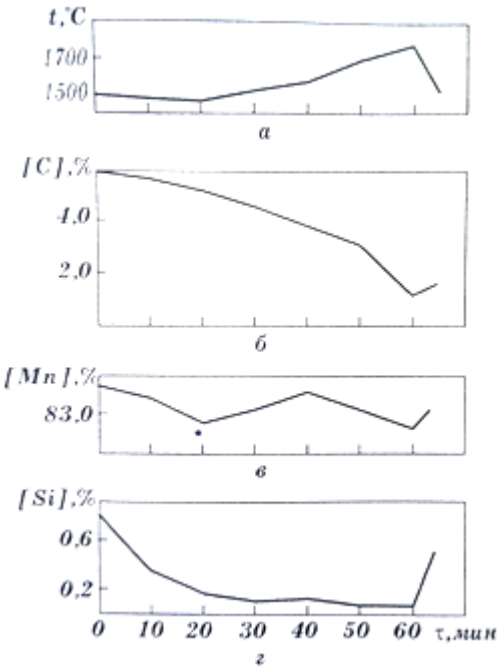

Рисунок 7 – Зміна температури рафінованого високовуглецевого феромарганцю (а), вмісту [С] (б), Mn (в) Si (г) у металі в часі при газокисневому рафінуванні

У першій половині продування окислюються кремній та марганець. До 30-ї хвилини вміст кремнію в розплаві феромарганцю знизився з 0.7% до 0.1%, вміст марганцю до 20-ї хвилини продування склав 83%. Вміст вуглецю до 60-ї хв окисного періоду зменшився до 1,6%. Відзначено великі втрати марганцю в “ульот” та зі шлаком. Так, у шлаку в кінці окислювального періоду вміст марганцю становив 30-40%.

Результати дослідних плавок з рафінуванням високовуглецевого феромарганцю продуванням киснем (варіанти 3 і 4) та отримання середньовуглецевого та низьковуглецевого феромарганцю силікотермічним методом (варіанти 1 і 2) у конвертері ГКР узагальнені в таблиці 8.

Технологічні та техніко-економічні показники підтверджують переваги варіантів 1 та 2, зокрема:

вдвічі вище вилучення марганцю в процесі;

вдвічі вища продуктивність;

«ульот марганцю» зведений до мінімуму;

немає викидів двоокису вуглецю в атмосферу;

висока стійкість футерування конвертера;

досить просте ведення плавок;

прибуткова економіка процесу.

Таблиця 8 - Варіанти випробуваних технологій рафінування високовуглецевого феромарганцю від вуглецю

	Option 1	Option 2	Option 3	Option 4
Product	MC (LC) FeMn	Mn ≈ 95%	MC FeMn (C no more than 2%)	LCFeMn (C no more than 1%)
Additives	Manganese aglomerate (bas.2,0) - 400-500kg/t Lime – 120 kg/t SiMn17–600-700 kg/t	Manganese ore (without phosphorous) - 400-500kg/t Lime–115 kg/t SiMn17–750 kg/t	FeMn78≈990 kg/t Lime – 115 kg/t SiMn17 – 250 kg/t	FeMn78≈990 kg/t Lime – 120 kg/t SiMn17 – 260 kg/t
Gases flow rate, m^3/t	O_2 - 20 m^3/t Ar – 6-8 m^3/t	O_2 - 20 m^3/t Ar – 6-8 m^3/t	O_2 - 90 m^3/t Ar – 4-6 m^3/t	O_2 - 120 m^3/t Ar – 4-6 m^3/t
Manganese loses by “fly away”	3-5%	3-5%	25-30%	25-30%
Manganese loses with slag	8-10%	8-10%		

Висновки

1. Узагальнення інформації підтвердило велику потребу сталеплавильного переділу в металевому марганці та середньо- та низьковуглецевому феромарганці. Розглянуто відомі технології виплавки металевого марганцю та марганцевих сплавів. Для виплавки застосовують досить складні затратні технології. Так для виплавки металевого марганцю застосовують технологію, що включає три стадії: виплавку малофосфористого передельного шлаку марганцевого шлаку, виплавку переділового силікомарганцю, виплавку металевого марганцю.

2. Виконано термодинамічний аналіз за стадійними реакціями та фазовими перетвореннями вихідних речовин, що беруть участь у хімічних реакціях відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненому в марганці, у присутності оксиду кальцію. Сумарна реакція, що визначає рівновагу в системі «шлак – розчин кремнію в марганці – пічна газова фаза» відрізняється значною зміною енергії Гіббса. На основі відомих літературних даних отримана апроксимована залежність зміни енергії Гіббса від температури реакції взаємодії чистого закису марганцю і силікатів марганцю Mn_2SiO_4, $MnSiO_3$ з кремнієм, розчиненим в марганці.

3. З метою інтенсифікації виплавки металевого марганцю та його сплавів запропоновано та освоєно дуплекс-технологію "дугова електросталеплавильна піч-конвертер газокисневого рафінування.

4. У напівпромисловому та промисловому конвертерах газокисневого рафінування випробувані технології отримання низько- та середньовуглецевого феромарганцю та металевого марганцю силікотермічним методом та продуванням високовуглецевого феромарганцю газоподібним киснем.

5. При конвертуванні малофосфористого марганцевого шлаку та перельного силікомарганцю отримання металевого марганцю реалізується при вдмухуванні в ході продування пилоподібного вапна.

6. Показано можливість виплавлення в конвертері газокисневого рафінування силікотермічним способом низьковуглецевого феромарганцю та металевого марганцю.

7. Результати проведених плавок показали переваги силікотермічного отримання середньовуглецевого марганцю в конвертері ГКР порівняно з окисним рафінуванням газоподібним киснем високовуглецевого феромарганцю.

8. Силікотермічний спосіб забезпечував високу продуктивність, простоту металургійного переділу, високе вилучення марганцю, мінімальні "ульоти" марганцю з випаровуванням і перехід марганцю в шлак.

Бібліографічний опис

1. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик. Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. - М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
2. Величко А.Г. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем \ А.Г. Величко, Ду Юньшен, А.В. Лысаков // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2015. - №3. - С. 23-25.

3. 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..
4. Гаврилов В.А., Гасик М.И. Силикотермия марганца. – Днепропетровск: "Системные технологии". 2001. – 512 с.
5. Гасик М.И., Марганец. – М: Металлургия. 1992 – 60 с.
6. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологий среднеуглеродистого ферромарганца: монография / А.Г.Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик – Днепропетросвк: Национальная металлургическая академия Украины, 2016 – 259 с.
7. 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. : Металларгия,1976. – 480с.
8. Мизин В.Г. Рафинирование ферромарганца продувкой газообразным кислородом / В.Г. Мизин, В.И. Хобот, Ю.А. Данилович // Сталь - 1983. -№.-С. 12-15.
9. Мизин В.Г. Производство среднеуглеродистого ферромарганца путем продувки кислородом в ковше / В.Г. Мизин // Серия ферросплавных процессов - М.: Черметинформация. - 1981. - вып. 5. - 11 с.
10. Kozak D.S., Matricardi L.R. Production du ferromanganese affine souffrage de souf a l'oxygene du ferromanganese carbure (precede M.O.R.). - J. Soar. Elee et a Ind. Electrochim. - 1981. - №4. -P. 26-31.
11. W. Dresler. Oxygen Refining of High-Carbon Ferromanganese. Chemical and Extractive Metallurgy. 2013. Pages 109-115. https://doi.org/10.1179/cmq.1989.28.2.109
12. You, BD., Park, KY., Pak, JJ. et al. Oxygen refining of molten high-carbon ferromanganese. Metals and Materials 5, 395–399 (1999). https://doi.org/10.1007/BF03187764
13. Young E. LEE, Leiv Kolbeinsen. Kinetics of Oxygen Refining Process for Ferromanganese Alloys. 2005. ISIJ International 45(9):pp.1282-1290.
DOI:10.2355/isijinternational.45.1282
14. 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.
15. O. Velychko, 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.

Reference

1. Hasyk M.Y. Teoryia y tekhnolohyia proyzvodstva ferrosplavov / M.Y. Hasyk. N.P. Liakyshev, B.Y. Emlyn. - M.: Metallurhyia, 1988. – 784 s.
2. Velychko A.H. Sylykotermycheskyi metod poluchenyia sredneuhlerodystoho ferromarhantsa v konvertere s donnыm dutem \ A.H. Velychko, Du Yunshen, A.V. Lыsakov // Metallurhycheskaia y hornorudnaia promыshlennost. - 2015. - №3. - S. 23-25.
3. Velychko A.H. Yssledovanye termodynamyky vosstanovlenyia zakysy marhantsa sylykomarhantsem pry poluchenyy sredneuhlerodystoho ferromarhantsa / A.H. Velychko, Du Yunshen, M.Y. Hasyk // Metallurhycheskaia y hornorudnaia promыshlennost. - 2015. - №4. - S. 34-37..
4. Havrylov V.A., Hasyk M.Y. Sylykotermyia marhantsa. – Dnepropetrovsk: "Systemnыe tekhnolohyy". 2001. – 512 s.
5. Hasyk M.Y., Marhanets. – M: Metallurhyia. 1992 – 60 s.
6. Velychko A.H. Teoretycheskye osnovы protsessov y tekhnolohyi sredneuhlerodystoho ferromarhantsa: monohrafyia / A.H.Velychko, Du Yunshen, M.Y. Hasyk – Dnepropetrosvk: Natsyonalnaia metallurhycheskaia akademyia Ukraynы, 2016 – 259 s.
7. Durrer R. Metallurhyia ferrosplavov, R.Durrer, H.Folkert.Per. s nem. pod nauchnoi redaktsyei d.t.n. M.Y.Hasyka, d.t.n. B.Y.Emlyna, d.t.n. S.Y.Khytryka – M. : Metallarhyia,1976. – 480s.
8. Myzyn V.H. Rafynyrovanye ferromarhantsa produvkoi hazoobraznыm kyslorodom / V.H. Myzyn, V.Y. Khobot, Yu.A. Danylovych // Stal - 1983. -№.-S. 12-15.
9. Myzyn V.H. Proyzvodstvo sredneuhlerodystoho ferromarhantsa putem produvky kyslorodom v kovshe / V.H. Myzyn // Seryia ferrosplavnыkh protsessov - M.: Chermetynformatsyia. - 1981. - vыp. 5. - 11 s.
10. Kozak D.S., Matricardi L.R. Production du ferromanganese affine souffrage de souf a loxygene du ferromanganese carbure (precede M.O.R.). - J. Soar. Elee et a Ind. Electrochim. - 1981. - №4. -P. 26-31.
11. W. Dresler. Oxygen Refining of High-Carbon Ferromanganese. Chemical and Extractive Metallurgy. 2013. Pages 109-115. https://doi.org/10.1179/cmq.1989.28.2.109
12. You, BD., Park, KY., Pak, JJ. et al. Oxygen refining of molten high-carbon ferromanganese. Metals and Materials 5, 395–399 (1999). https://doi.org/10.1007/BF03187764
13. Young E. LEE, Leiv Kolbeinsen. Kinetics of Oxygen Refining Process for Ferromanganese Alloys. 2005. ISIJ International 45(9):rr.1282-1290.
DOI:10.2355/isijinternational.45.1282
14. Sadovnyk Yu.V. Shlakoobrazovanye y temperaturnыi rezhym pry vыplavke sredneuhlerodystoho ferromarhantsa s donnыm dutem / Yu. V. Sadovnyk, V.V. Murakhovskyi, V.A. Sudarushkyn y dr. // Metallurhyia y koksokhymyia. – K.: Tekhnyka. – 1986. – s. 61-65.
15. O. Velychko, Du Yunshen, Mianovska Y, Kamkina L, Ankudinov R. Physical and chemical bases of decarburization of high carbon ferromanganese melt // Teoriia i praktyka metalurhii. - №1 – 2020. S. 30-35.