

**С. В. Куберский**

Донбасский государственный технический университет, Красноармейск

## **Влияние состава рудно-восстановительных смесей на основе силикомарганцевого шлака на степень извлечения марганца и кремния**

*Проанализировано влияние химического состава рудно-восстановительных смесей на основе силикомарганцевого шлака на степень извлечения марганца и кремния в железуглеродистые расплавы при обработке их методом дугового глубинного восстановления. Даны рекомендации по оптимизации состава смесей с точки зрения их основности, содержания восстановителя, восстанавливаемых и сопутствующих оксидов.*

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

**Р**азвитие теории и технологии дугового глубинного восстановления (ДГВ) полезных элементов в железуглеродистые 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 (0,16-1,00 т), характерных для литейных предприятий и металлургических микро-заводов.

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

В работе [1] подробно рассмотрены особенности извлечения марганца и кремния из шлака 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 ак-

туальной проблемой для современного состояния отечественного металлургического производства.

Одним из актуальных вопросов для переработки силикомарганцевого шлака методом ДГВ, 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 на степень извлечения полезных компонентов.

Поэтому основной задачей настоящих исследований было определение зависимостей между степенью углетермического дугового глубинного восстановления марганца и кремния в железуглеродистый 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, в %: MnO – 10-25, SiO<sub>2</sub> – 25-35, CaO – 27-42, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1-9. Содержание оксидов MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O 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, содержащегося 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 SiO<sub>2</sub> 45-48 %, изменяли в пределах 0,34-1,60 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 значений 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.

Результаты исследования влияния содержания различных оксидов в РВС на степень извлечения марганца и кремния представлены на рис. 2, а установленные зависимости – в табл. 1.

При получении ферромарганца в электропечах равновесное содержание MnO в шлаке уменьшается с повышением концентрации CaO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причём наибольшее влияние оказывает CaO вследствие образования термодинамически прочных связей с SiO<sub>2</sub> и меньшее – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как алюминаты кальция термодинамически менее прочны, чем силикаты кальция и магния [2].

Данные, представленные на рис. 2 несколько противоречат выводам работы [2]. Так для случая марганца степень его извлечения возрастает с ростом содержания MnO в смеси, глинозём лишь до 3,0-3,5 % способствует некоторому повышению степени извлечения, а с ростом содержания CaO более 32 % и SiO<sub>2</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в РВС.

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

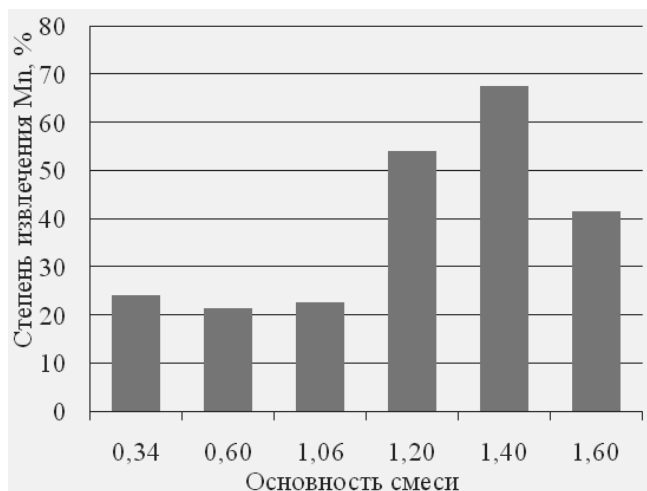


Рис. 1. Влияние основности РВС на степень извлечения Mn

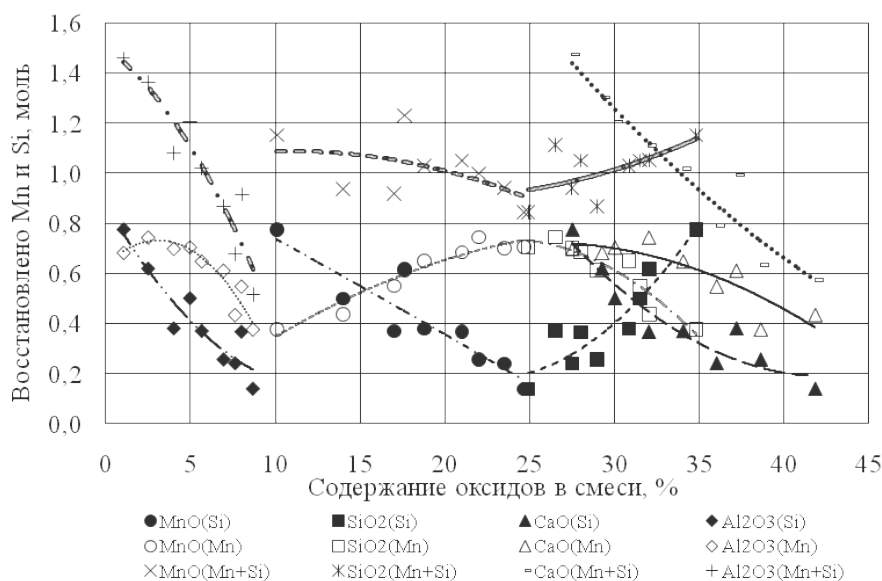


Рис. 2. Влияние состава РВС на извлечение Mn и Si

Таблица 1

**Зависимости, описывающие связь между химическим составом РВС и степенью извлечения элементов**

Оксид	Степень извлечения, моль					
	Si		Mn		Si+Mn	
	уравнение регрессии	R <sup>2</sup>	уравнение регрессии	R <sup>2</sup>	уравнение регрессии	R <sup>2</sup>
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 <sub>2</sub>	$y = 0,004x^2 - 0,1788x + 2,1912$	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = 0,0046x^2 - 0,1154x + 0,8741$	0,87	$y = -0,0106x^2 + 0,066x + 0,6298$	0,89	$y = -0,006x^2 - 0,0494x + 1,5039$	0,89

марганца из силикомарганцевого шлака, является СаО. 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 рис. 2, может также повысить степень извлечения марганца, но добиться этого при описанных выше ограничениях в добавке извести можно лишь используя высокомарганцовистое сырьё (руда, передельный шлак и т. д.), что будет способствовать повышению себестоимости обработки.

Некоторое снижение количества суммарно восстановленных марганца и кремния при увеличении содержания MnO в PBC (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 углетермического извлечения марганца из силикомарганцевого шлака, а кремний восстанавливается попутно. В этих условиях, согласно рис. 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>) в шихте, которые рекомендуются 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 рис. 3, а уравнения установленных зависимостей в табл. 2.

Как было отмечено выше, количество углеродсодержащего восстановителя вводилось в PBC из расчёта полного восстановления марганца и кремния, находящихся в силикомарганцевом шлаке в виде силикатов. Поэтому абсолютная величина рассматриваемых 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 рис. 3 влияние

количества восстановителя в PBC на извлечение марганца и кремния имеет экстремальный характер и оптимальные значения отношения C/(Mn+SiO<sub>2</sub>) 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 1,45 наблюдается максимальное извлечение марганца, а для одновременного извлечения марганца и кремния это отношение должно находиться в диапазоне 1,45-1,95.

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 PBC отношение C/(Mn+SiO<sub>2</sub>) – 0,5-0,6, C/Mn – 1,45, максимально возможное количество MnO, содержание глинозёма на уровне 3-3,5 %, СаО 27-32 %, при основности близкой к 1,4 и минимальном содержании кремнезёма.

Таблица 2

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

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

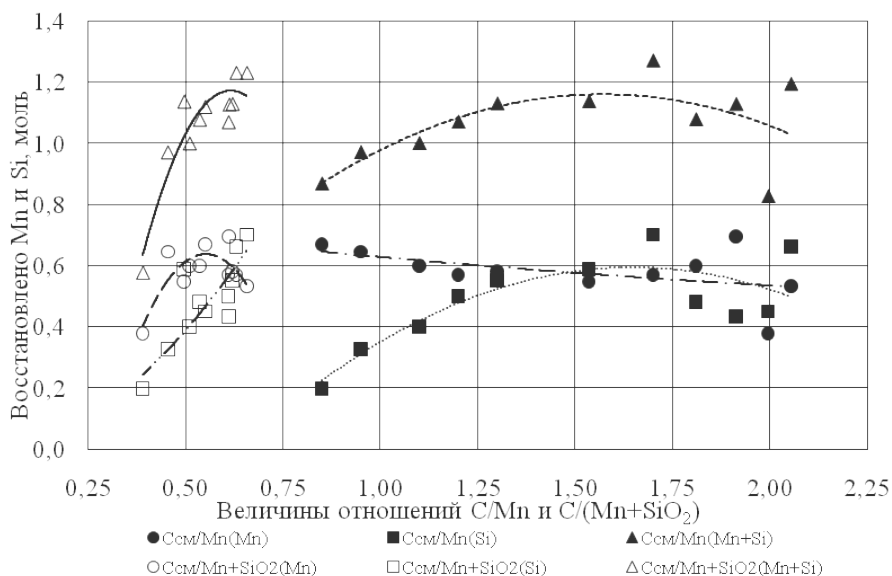
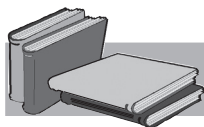


Рис. 3. Влияние отношений C/Mn и C/(Mn+SiO<sub>2</sub>) в PBC на извлечение Mn и Si

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 состава РВС на их теплофизические свойства и энергетические параметры процесса ДГВ.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А. Н. Электродуговая и электромагнитная обработка расплавов: Монография. / А. Н. Смирнов, С. В. Куберский, С. Б. Эссельбах и др. // Алчевск: ДонГТУ, 2013. – 320 с.
2. Гасик М. И. Марганец. / М. И. Гасик – М.: Metallurgy, – 1992. – 608 с.
3. Гасик М. И. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2008. – 453 с.

### Анотація

*Куберський С. В.*

Вплив складу рудно-відновних сумішей на основі силікомарганцевого шлаку на ступінь витягання марганцю і кремнію

*Проаналізовано вплив хімічного складу рудно-відновних сумішей на основі силікомарганцевого шлаку на ступінь витягання марганцю і кремнію в залізовуглецеві розплави під час обробки їх методом дугового глибинного відновлення. Запропоновано рекомендації щодо оптимізації складу сумішей з точки зору їх основності, вмісту відновника, відновлюваних і супутніх оксидів.*

### Ключові слова

*оптимізація, хімічний склад, шлак, силікомарганець, електрична дуга, відновлення, марганець, кремній, розкислення, легування, сталь, чавун*

### Summary

*Kuberskiy S.*

Influence of ore-reducing compounds composition based on silicon-manganese slag on manganese and silicon recovery rate

*The influence of chemical composition of ore-reducing compounds based on silicon-manganese slag on manganese and silicon extract into melt during their treatment by arc deep recovery was analyzed. The recommendations about the optimal compound composition in terms of their basicity and content of deoxidant, reducible and accompanying oxides were given.*

### Keywords

*optimization, chemical composition, slag, silicon-manganese product, electric arc, manganese, silicon, deoxidation, alloying, steel, pig iron*

Поступила 29.10.2015