

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

ДУ ЮНЬШЕН

УДК 669.743.1-196.66.971.2

**РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА
РАФІНОВАНИХ СПЛАВІВ МАРГАНЦЮ В КОНВЕРТЕРІ
З ДОННОЮ ПРОДУВКОЮ**

Спеціальність 05.16.02 – Металургія чорних і
кольорових металів та спеціальних сплавів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2020 рік

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Національній металургійній академії України Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро

Науковий керівник:

член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор,
Величко Олександр Григорович,
Національна металургійна академія
України, м.Дніпро, Ректор НМетАУ

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор,
Чернятевич Анатолій Григорович,
завідувач відділом фізико-технічних
проблем металургії сталі Інституту
чорної металургії НАН України
ім. З.І.Некрасова

кандидат технічних наук,
Філіппов Ігор Юрійович,
начальник виробничо-технічного
відділу АТ “Нікопольський завод
феросплавів”.

Захист відбудеться «02» грудня 2020р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03 Національної металургійної академії України за адресою :49600, м.Дніпро, пр.Гагаріна, 4

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національної металургійної академії України за адресою: 49600, м.Дніпро, пр.Гагаріна, 4

Автореферат розісланий “30 ” жовтня 2020р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.084.03
доктор технічних наук, професор
lydmila_kamkina@ukr.net

Камкіна Л.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Висока конкуренція металопродукції на світових ринках вимагає від сталеплавильної промисловості України використання якісних матеріалів, в тому числі марганцевих феросплавів. Виснаження запасів високосортних марганцевих руд призвело до збільшення залучення в їх виробництво низькосортних окисних і карбонатних марганцевих концентратів з низьким вмістом марганцю і високим вмістом фосфору. Виплавити феросплави з необхідним вмістом фосфору можливо тільки при забезпеченні виробництва марганцевою сировиною з низьким вмістом фосфору. У зв'язку з цим отримання стандартних по фосфору феросплавів вимагає попередньої дефосфорації концентратів. Численні роботи Гасика М.І., Хитрика С.І., Гладких В.А., Гаврилова В.А., Сезоненко А.Н. внесли значний вклад в розробку, освоєння і вдосконалення технологій отримання якісних по фосфору марганцевих феросплавів. Електрометалургійна підготовка марганцевих концентратів для зниження вмісту фосфору ускладнює схему отримання стандартних по фосфору марганцевих феросплавів за одночасним високим корисним вилученням марганцю.

Потреба сталеплавильної промисловості в середньо вуглецевому феромарганці і металевому марганці задовольнялася застосуванням досить складної технології. Так, технологія виплавки металевого марганцю включала три стадії: виплавку переробного малофосфористого марганцевого шлаку, виплавку переробного силікомарганцю, отримання металевого марганцю. Наскрізне вилучення марганцю знижувалося. Незважаючи на значне поліпшення отримання переробного малофосфористого шлаку (СМН-78) і високовуглецевого феромарганцю (ФМн78Б) в одну технологічну стадію, що значно поліпшило економічні показники, технологія переробки високовуглецевого феромарганцю в середньовуглецевий і отримання металевого марганцю вимагає проведення подальших дослідження.

Дедалі більшого поширення в металургійній промисловій практиці набувають конвертера з донним або комбінованим підведенням дуття. Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окисного потенціалу продувочної газової суміші, а також інтенсифікація відновлювальних взаємодій шляхом енергійного перемішування компонентів конвертерної ванни нейтральним газом, визначають перспективність їх застосування не тільки для виробництва спеціальних сталей, а й для отримання рафінованих сортів феросплавів і сплавів. Практично не залежно від групи феромарганцю за вмістом фосфору фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у феромарганці (марганці). Перераховані особливості протікання процесу прямої конвертації вуглецевого феромарганцю, з метою отримання середньовуглецевого феромарганцю, визначили необхідність випробування технології силікотермічного відновлення оксидів марганцю з шлаку в конвертері з донним дуттям.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Поставлені і отримані в дисертаційній роботі конкретні рішення актуальної задачі в області теорії і технології рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям відповідають Державній програмі розвитку і реформування гірничо-металургійного комплексу Укра-

їни, відповідають пріоритетам Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно до закону України №2519-17 від 12.10.2010), планам НДР Національної металургійної академії України.

Мета роботи і завдання дослідження. Метою даної роботи є дослідження процесу рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям, створення моделей для обчислення активностей компонентів розплавів і розподілу елементів в системі шлак-метал.

Для цього вирішувалися такі основні завдання:

- провести оцінку сучасного стану та проблем отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів;
- визначити активність фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C та встановити залежність від складу сплаву та температури;
- теоретично обґрунтувати та експериментальним шляхом визначити показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом обробки оксидними сумішами;
- провести термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O і оцінити вплив деяких параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем;
- визначити вплив оксидів лужних металів на в'язкість шлаків при виплавці марганцевих феросплавів;
- на основі теорії спрямованого хімічного зв'язку розробити моделі, що дозволяють визначати активності компонентів металевого і шлакового розплавів;
- визначити фізико-хімічні особливості зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю для одержання середньовуглецевого;
- дослідити термодинаміку реакцій відновлення марганцю зі шлакового розплаву кремнієм силікомарганцю;
- провести експериментальні дослідження рафінування високовуглецевого феромарганцю продувкою в конвертері з донним дуттям.

Об'єкт дослідження. Процес рафінування високовуглецевого феромарганцю для одержання середньовуглецевого феромарганцю і розподіл фосфору, марганцю та інших елементів між шлаком і металом з метою підвищення показників процесу.

Предмет дослідження. Фізико-хімічний аналіз та термодинаміка реакцій розподілу компонентів при рафінуванні високовуглецевого феромарганцю з метою одержання середньовуглецевого феромарганцю; вплив температури, складу шихтових матеріалів, кількості продувочного газу в конвертері на підвищення показників процесу; проведення експериментальних досліджень в лабораторних і промислових умовах.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії та теорії металургійних процесів, масообміну. Використаний метод фізико-математичного моделювання, математичної статистики для обробки результатів. Усі експериментальні дослідження виконані з використанням повіреного і сертифікованого, відповідно до діючої нормативно-правової бази, обладнання та устаткування.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекоменда-

цій дисертації базується на фізико-хімічних передумовах та підтверджуються: задовільною збіжністю результатів теоретичного аналізу та моделювання з результатами експериментальних досліджень, випробувань технологій і позитивними результатами використання розробок. Помилка результатів експериментів знаходиться в межах від 3 до 5% відносних.

Наукова новизна отриманих результатів. В результаті теоретичних і експериментальних досліджень отримано нові відомості про закономірності взаємодій при окислювальному рафінуванні високовуглецевих марганцевих розплавів з застосуванням продувки газоподібним киснем в конвертері донного дуття.

Термодинамічним аналізом реакцій і фазових перетворень вихідних речовин, які приймають участь в хімічних реакціях відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненим в марганці, в присутності оксиду кальцію, встановлено суттєву різницю в значеннях ентальпії реакцій в початковий період плавки, яка має екзотермічний характер, а при зниженні концентрації кремнію в марганці переходить в ендотермічний, що обумовлює необхідність застосування додаткових енергоносіїв.

Розвинуті уявлення про закономірності масообмінних та теплових процесів при силікотермічному відновленні оксидів марганцю з шлакового розплаву в конвертері з донним дуттям. Для збалансованого теплового режиму обробки, забезпечення стійкості футеровки конвертера та інтенсифікації масообміну між шлаком та металом застосовано періодичність подачі кисню та аргону, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю.

Вперше проведено комплексне дослідження технології виробництва рафінованих сплавів марганцю в конвертері з донною продувкою та показано, що наявність в розплаві кремнію та його висока спорідненість до кисню приводить до переважного окислення кремнію та блокування окислення марганцю. Ступінь відновлення марганцю залежить від вмісту відновника - кремнію в сплаві. Зменшення відновлення марганцю відзначено при вмісті кремнію понад 50%, що можливо пов'язано зі зростанням в'язкості утвореного кислого шлаку, що зменшує швидкість масообмінних процесів на межі розподілу шлак-метал. Оптимальний вміст кремнію в сплаві для відновлення марганцю становить 20-22,5%, що відповідає товарному силікомарганцю.

Вперше на підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

Визначенням залежності активності MnO в шлаку від вмісту CaO показано, що активність MnO збільшується при додаванні оксиду кальцію, кількість якого впливає позитивно до 20% по масі, а потім в силу розведення шлакового розплаву і зменшення в ньому концентрації оксиду марганцю зменшується відновлення марганцю.

Практичне значення результатів роботи.

Розроблено інноваційну технологію одержання середньо вуглецевого ферома-

рганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донної подачею енергоносіїв», що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів від 83% до 86%. В умовах заводу компанії “Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd” м. Тайюнань, КНР на промислових плавках в 15т конверторі з продувкою киснем і аргоном при рафінуванні марганцевих сплавів для одержання заданого по хімічному складу середньо вуглецевого феромарганцю і металевого марганцю, отримані дослідні партії рафінованих сплавів марганцю, склади яких відповідають стандартним значенням.

Вміст марганцю в дослідному сплаві складає 85...86%, що відповідає вмісту марганцю в середньо вуглецевому феромарганці і досягає до 95% в металевому марганці без погіршення металургійних властивостей; збільшилось загальне використання марганцю в конвертерному переделі і зменшились втрати марганцю зі шлаком; досягнута висока продуктивність конвертерного обладнання при технологічній простоті реалізації розробленої технології.

Апробація результатів роботи. Результати роботи доповідались на міжнародних науково-технічних конференціях “Nowe technologie I osiagniecia w metalurgii I inzynierii materialowej” (Czestohowa, 2017, 2018), «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, Болгария, 2018), «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні ІТММ-2018».

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень, виконаних особисто автором, під його керівництвом і за безпосередньою участю. Особисто дисертантом сформульована постановка задач, розроблена методика проведення експериментів. Експериментальні дослідження, результати яких наведені в дисертаційній роботі, розробка програмного засобу виконані безпосередньо автором за участю співробітників кафедри електрометалургії, металургії сталі і кафедри теорії металургійних процесів та хімії, що знайшло відображення в спільних публікаціях. Обробка експериментальних даних, розрахункові дослідження, розробка методики розрахунку коефіцієнтів розподілу елементів, побудова аналітичних залежностей в'язкості шлакових розплавів від температури та складу при отриманні марганцевих феросплавів, оцінка точності і порівняння результатів моделі з відомими даними в літературних джерелах проведено автором самостійно.

В публікаціях у співавторстві особисто здобувачем розроблені наступні положення і одержані результати: [1]- узагальнені та проаналізовані існуючі данні що до фазових рівноваг металевих та шлакових систем, дисоціації, аналіз особливостей виплавки марганцевих феросплавів та фізико-хімічні основи інтенсифікації процесів ; [2, 10]- теоретичне обґрунтування використання конвертера з донним дуттям для рафінування марганцевих феросплавів, методика проведення дослідних плавок одержання середньо вуглецевого феромарганцю; [3, 14]- результати дослідження термодинаміки відновлення марганцю кремнієм з чистого оксиду, марганцевовязкості силікатного шлаку та встановлення переваг кремнію як відновлювача при рафінуванні високовуглецевого марганцю, застосування дуплекс процесу ДСП-кисневий конвертер для переробки високовуглецевого феромарганцю для зниження вмісту вуглецю; [5, 4. 12, 13, 16] дослідження та аналіз температурної залежності в'язкості рідких марганцевокремнієвих розплавів, в'язкості шлакових марганцевих шлаків та вплив основності на рівноважний склад фаз в системі, вплив оксидів лужних металів на в'язкість шлаку; [6, 7, 8, 9] розрахункове визначення активності фосфору в мета-

левому розплаві на основі марганцю, вибір складу сумішей для дефосфорації високофосфористої лігатури; [9, 11, 15] експериментальне визначення показників рафінування марганцевого розплаву в конвертері з донним дуттям.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані: 1 монографія; 8 статей в наукових фахових виданнях України; 1 стаття – зарубіжна публікація в колективній монографії, 1 стаття – у виданні, яке входить в міжнародну наукометричну базу Index Copernicus) та 4 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку літературних джерел і додатків. Робота містить 145 сторінок основного тексту, зокрема, 42 таблиць, 26 рис. Перелік посилань включає 120 літературних джерел.

Основний зміст роботи

У вступі розглянута загальна характеристика та проаналізовано стан проблеми, яка пов'язана з рафінуванням високовуглецевих марганцевих феросплавів обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету та поставлені завдання досліджень, наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

В першому розділі «Сучасний стан процесів одержання високовуглецевого феромарганцю та рафінування від вуглецю та фосфору» виконано аналіз сучасних вимог, що пред'являються до якості шихтових матеріалів та складу марганцевих феросплавів, що застосовуються для розкислення сталі, проаналізована мінерально-сировинна база марганцю України. Розглянуто технології виробництва високовуглецевого феромарганцю в електропечах та їх вибір в залежності від якості марганцевої сировини. Приведено відомості про способи одержання середньовуглецевого феромарганцю, їх аналіз та можливості застосування в умовах сировинної бази України. Феромарганець марок ФМн90А і ФМн88А з вмістом фосфору не більше 0,05% і 0,10% відповідно виплавляється в дугових електропечах з застосуванням в якості марганецьвмісного компонента шихти попередньо знефосфорованого електрометалургійним способом переробного малофосфористого шлаку і низькофосфористого переробного силікомарганцю. Таким чином, практично не залежно від групи феромарганцю за вмістом фосфору фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само як і металевого марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у феромарганці. Велика увага розгляду фізико-хімічних закономірностей взаємодій та реалізації процесу у промислових умовах приділена в працях М.І.Гасика, С.Г.Грищенко, В.С.Куціна, А.М.Овчарука, В.А.Гладких, В.А.Гаврилова, О.Н.Сезоненко, А.Д.Крамарова, В.Я.Дашевського, С.М. Мазмишвили, N.A.Barcza, P.J.Bhonde, R.D.Angal, S.R.Mehta, M. Karbowniczek, S. Olsen, M.Tangstad та інших авторів.

Прийнято розглядати певну частку тривалості всього технологічного циклу як відновлювальну частину з поступовим переходом в умовно званий режим окислювального рафінування феромарганцю від розчиненого в ньому кремнію. Фізико-хімічно сутність силікотермічного способу отримання марганцю металевого, низько- і середньовуглецевого феромарганцю може бути представлена як поєднаний

процес відновлення-рафінування з отриманням марганцевих феросплавів з заданим стандартом вмістом кремнію. Розглянуто фізико-хімічні умови інтенсифікації процесів рафінування та характеристика електропечей для їх виплавки. Показана перспективність застосування конвертерів з донним дуттям киснем для рафінування високовуглецевого феромарганцю. У зв'язку з цим, актуальним є визначення термодинамічних характеристик процесів відновлення-окислення в системі Mn-Si-Fe-P-O-C шлак-метал-газ та розробка технології зневуглецювання високовуглецевих марганцевих розплавів при застосуванні продувки газоподібним киснем та обробки шлаковими розплавами певного складу.

У другому розділі «Фізико-хімічні основи рафінування високовуглецевих марганцевих розплавів при застосуванні реагентів у різному фазовому стані» виконано критичний аналіз існуючих підходів до переробки високовуглецевого феромарганцю в середньовуглецевий. Вихідний переробний високовуглецевий феромарганець для окислювального рафінування від вуглецю з отриманням середньовуглецевого феромарганцю повинен мати низький вміст фосфору і кремнію. Цим вимогам може відповідати високовуглецевий феромарганець, вироблений з використанням низькофосфористої марганцеворудної шихти і попередньо рафінованої від кремнію киснем перед заливкою його в конвертер для подальшого зневуглецювання. Як показали попередні дослідження середньовуглецевий феромарганець після окислювального зневуглецювання високовуглецевого феромарганцю звичайного складу з нікопольських окисних концентратів, як правило, має підвищений вміст фосфору, що обмежує застосування середньовуглецевого феромарганцю в сталеплавильному виробництві. Тому для отримання середньовуглецевого феромарганцю з регламентованим стандартом низьким (0,1% P) і зниженим (<0,4% P) вмістом фосфору необхідно застосовувати високовуглецевий феромарганець, який виплавлено з використанням низькофосфористої марганцевої руди (імпортової) або малофосфористого марганцевого переробного шлаку, що істотно підвищує вартість переробного феромарганцю і, як наслідок, середньовуглецевого феромарганцю.

В якості високовуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору використовували попутний метал, одержаний при виробництві малофосфористого шлаку на Нікопольському феросплавному заводі. В якості окислювача використовували прокатну окалину (склад, % мас: FeO- 59,5; Fe₃O₄ - 38,9). Процес дефосфорації попутного металу складається з двох етапів: окислення кремнію і переведення його оксиду в легкоплавкий шлак (перший етап); окислення фосфору, зв'язування його в міцні фосфати і переведення їх в шлакову фазу (другий етап). Наважку попутного металу розплавляли в тиглі з глинозему, який розташовували в печі Таммана. Температуру розплаву (в досліді вона становила 1300°C) періодично контролювали термопарою занурення (ВР 5/20). Після розплавлення попутного металу, заміряли температуру, скачували з його поверхні утворений шлак і відбирали пробу металу на хімічний аналіз. Потім на чисту поверхню розплаву порційно присаджували окалину (з розрахунку повного окислення всього кремнію попутного металу). По ходу обробки відбирали проби для хімічного аналізу металу. Отримані результати показують, що при окисленні попутного металу залізної окалиною з питомою витратою 114 кг/т металу сумарна ступінь видалення: кремнію склала 88,16%, фосфору 71,03%. У той же час вміст марганцю в металі знизився на 6,48% за рахунок відновлення прокатної окалини та переходу відновленого заліза в сплав.

Матеріал	Si	P	Mn
Вихідний металл	1.1	1.6	64.60
Проба №1	0.76	1.45	64.71
Проба №2	0.36	1.37	66.86
Проба №3	0.09	0.42	58.23

З числа інших вимог до вихідного високовуглецевого феромарганцю, першочерговим є низький вміст у ньому кремнію. Термодинамічний аналіз реакцій відновлення марганцю при одержанні феромарганцю показав, що відновлення марганцю відбувається зі шлакового розплаву та в початковий період реакції мають екзотермічний характер, а при зниженні концентрації MnO і кремнію переходять в область ендотермічних реакцій.

Розрахунками показано, що теплоти реакцій недостатньо для проведення позапічного силікотермічного процесу одержання середньовуглецевого феромарганцю, що потребує додаткових енергоносіїв. Тому запропоновано силікотермічний спосіб одержання середньовуглецевого феромарганцю «дугова електропідгазокисневий конвертер».

У третьому розділі «Прогнозування властивостей феросплавних шлаків та зниження втрат марганцю при виплавці феросилікомарганцю» розглянуто вплив складу шлаку на показники в'язкості та оцінку залежності в'язкості від структурних одиниць, які утворюються в умовах виплавки та кристалізації шлаку.

Важливим завданням технологічних процесів отримання різноманітних марганцевих феросплавів залишається створення умов досягнення максимально можливого корисного вилучення марганцю в сплав, тобто зменшення втрат його з відвальними шлаками. Руднофлюсові розплави в ванні феросплавної печі є середовищем, де має місце трансформація частини підведеної в піч електричної потужності на теплову. У зв'язку з цим дуже важливою властивістю шлакового розплаву, поряд з температурами початку плавлення і кристалізації, поверхневого натягу, щільності, є їх в'язкість і електрична провідність. В'язкість шлаку впливає на умови поділу і осадження рідких крапель металу, а також тепло- і масообмін між шаром феромарганцю і окисним розплавом. У свою чергу електропровідність багато в чому залежить від в'язкості шлакової фази, яка визначає рухливість катіонів та аніонів як основних переносчиків електричного струму.

Всі шлаки виробництва марганцевих феросплавів в першому наближенні можна віднести до системи $MnO-CaO-SiO_2$, розрахунок рівноваги для якої провели з використанням термодинамічних баз даних HSC Chemistry 5.1. Розрахунки показали утворення ряду з'єднань – силікатів марганцю, кальцію, вільних оксидів марганцю та кальцію. Збільшення основності призводить до збільшення вільного оксиду MnO . Мінімальну в'язкість при 1100-1450°C мають шлаки, основність яких становить 0,5-0,8. Введення в шихту для виплавки феросилікомарганцю лужного алюмосилікату приводить до зниження в'язкості шлаку та зменшення втрат марганцю з відвальними шлаками.

Для встановлення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей в залежності від параметрів електронної будови шлакових розплавів в даній роботі застосували розроблену Приходько Е.В. модель електронної структури оксидного ро-

зплаву, яку трактують як хімічно єдину систему, вплив складу якої на структуру і властивості визначається співвідношенням характеристик міжатомних зв'язків в безперервному аніоному каркасі. Для встановлення зв'язку визначали за хімічним складом інтегральні характеристики хімічного та структурного стану розплавів, встановили зв'язки між цими характеристиками і в'язкістю. Отримані прогнози моделі, що дозволяють прогнозувати з достатнім ступенем точності, в'язкість шлакових розплавів в діапазоні складів феросплавних шлаків для різних температур (Па·с).

$$\lg \eta = 3,47 \cdot 10^{25} \cdot T^{-8,17} \cdot (-\Delta e)^{6,28} \cdot \rho_0^{3,14} \cdot \operatorname{tg} \alpha^{3,025} \quad R=0,75$$

Задовільне узгодження розрахункових величин в'язкості шлаків за формулою з експериментальними даними, підтверджує коректність отриманої моделі для визначення в'язкості шлакових розплавів для всього діапазону температур і складів марганцевих шлакових розплавів

У четвертому розділі «Дослідження відновлення оксидів марганцю з окисних марганцевих концентратів феросилікомарганцем та технологія одержання середньовуглецевого феромарганцю» розглянуто вимоги до складу рафінованого середньовуглецевого феромарганцю та особливості одержання в конвертері з продувкою киснем. Відповідно до діючого стандарту ДСТУ 3547-97 електропічний низько- і середньовуглецевий феромарганець за вмістом базового елемента - марганцю і супутніх домішок - С, Si, P, S повинен відповідати нормам, наведеним у табл. 1

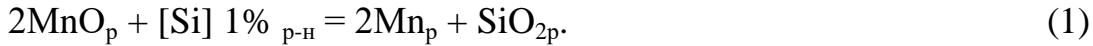
Таблиця 1 - Хімічний склад низько- і середньовуглецевого електропічного феромарганцю (ДСТУ 3547-97)

Група	Марка сплаву	Масова частка елемента, %					
		Марганець	Вуглець	Кремній	Фосфор		Сірка
					А	Б	
		не більше					
Нізькоуглецева	ФМн90	понад 85,0 до 95,0 включно	0,5	1,8	0,05	0,30	0,03
Середньовуглецева	ФМн88	понад 85,0 до 95,0 включно	2,0	3,0	0,10	0,40	0,03

Середньовуглецевий феромарганець виплавляється силікотермічним способом в дугових електропечах з магнезитовою футеровкою. В якості вихідних матеріалів застосовуються марганцеві окисні концентрати, вапно та феросилікомарганець. Через високий вміст фосфору в Нікопольських окисних і карбонатних концентратах в шихту додають низькофосфористу марганцеву руду, що забезпечує виплавку феромарганцю з вмістом фосфору не більше 0,4%. Феромарганець марок ФМн90А і ФМн88А з вмістом фосфору не більше 0,05% і 0,10% відповідно виплавляється в дугових електропечах з застосуванням в якості марганцевмісного компонента шихти попередньо знефосфороного електрометалургійним способом переробного малофосфористого шлаку і низькофосфористого переробного силікомарганцю. Фізико-хімічною основою процесу отримання середньовуглецевого феромарганцю, так само

як і металевому марганцю і низьковуглецевого феромарганцю, є процес взаємодії оксидів марганцю шлакового розплаву певної основності з кремнієм, розчиненим у марганці.

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



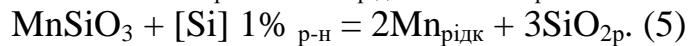
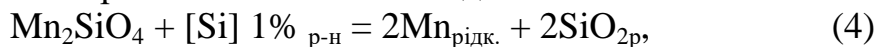
Залежність зміни енергії Гіббса реакції (1) від температури з урахуванням термодинамічних даних фазових перетворень проміжних реакцій має вигляд

$$\Delta G_T^0 = -98680 - 111,94T + 13,551gT - 19,85 \cdot 10^{-3}T^2, \text{ Дж/г} \cdot \text{ат Si} \quad (2)$$

Апроксимування функціональної залежності для інтервалу температур 1250-1700°C призводить до спрощеної записи рівняння (2):

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

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



Зміни теплових ефектів реакцій (4) і (5) при зниженні вмісту кремнію (розчиненого в марганці) від його вихідного вмісту в силікомарганцю (30% Si) до його концентрації в середньовуглецевому феромарганці (2% Si) і до 0,8% Si в металевому марганці наведені на рис. 1.

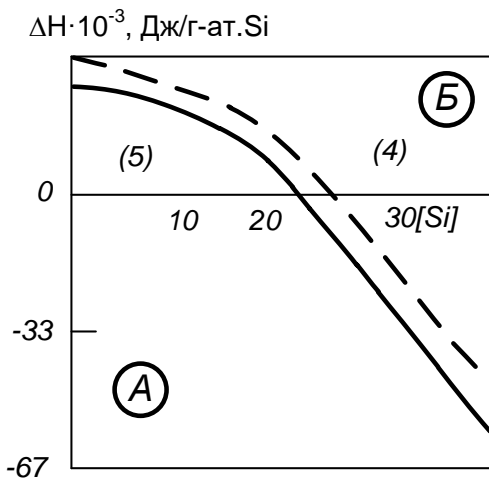
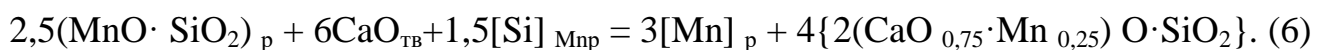


Рисунок 1 - Змінення теплових ефектів реакцій (4) і (5) від вмісту кремнію в марганці.

З даних рис. 1 випливає, що при відновленні марганцю з марганцевосилікатних розплавів при присадці силікомарганцю в кислий шлак в початковий період плавки реакція має екзотермічний характер (область А). При зниженні вмісту кремнію і MnO в шлаковій фазі реакція приймає ендотермічний характер (область Б).

Введення в розплав системи MnO-SiO_2 оксиду кальцію підвищує термодинамічні умови більш повного відновлення марганцю внаслідок збільшення активності закису марганцю і зниження активності кремнезему в шлаку. Визначальною реакцією силікотермічного процесу відновлення марганцю кремнієм з шлакових розплавів системи CaO-MnO-SiO_2 є реакція (6):



Неповне протікання реакції до рівноважних низьких концентрацій MnO в шлаку обумовлено як зниженням по ходу процесу активності закису марганцю, так і активності кремнію, розчиненого в марганці. Через зниження активності MnO в

шлаку і кремнію в металі сповільнюється швидкість процесу отримання феромарганцю з регламентованим вмістом кремнію (не більше 3%), що знижує продуктивність дугової електропечі, що виплавляє середньовуглецевий феромарганець.

З метою інтенсифікації процесу виплавки феромарганцю зі стандартним вмістом кремнію розроблена технологія і проведено крупнолабораторне освоєння силікотермічного способу отримання середньовуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер». Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окисного потенціалу підведеної газової суміші, і 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 феросплавів і сплавів. Дослідні плавки проводилися в конвертері ємністю 1 т з трьома донними фурмами типу «труба в трубі», виготовленими з мідних і нержавіючих труб. Діаметр центральних каналів фурм становив 4,0 мм, а щілина периферійного каналу фурм - 0,25-0,30 мм. Ванна конвертера була футерована періклазохромистими вогнетривами. Для розплавлення феросилікомарганцю марки MnC17 використовувалася дугова сталеплавильна піч ємністю 1,5 т, футерована також періклазохромистою цеглою. Після розплавлення 950-970 кг MnC17 і нагрівання його до температур рівних 1620-1630°C він заливався в конвертер за допомогою передавального ковша. У розігрітій конвертер, перед заливкою рідкого феросилікомарганцю присаджували свіжообпалене вапно в кількості 20 кг/т.

Протягом 5-6 хвилин з метою підігріву металеві ванни, в конвертер вдувати кисень з інтенсивністю 0,98-1,02 м³/т·хв і природний газ з інтенсивністю 7-10% від витрати кисню. За цей період метал розігрівався до температур рівних 1670-1680°C. Потім переходили на продувку аргоном, який подавався як у центральні канали фурм, так і в периферійні з сумарною інтенсивністю рівною 0,7 м³/т·хв. З переходом на продувку конвертерної ванни нейтральним газом в конвертер присаджували близько 800 кг офлюсованого агломерату складу: Mn - 33,9%; SiO₂ - 14,8%, CaO - 28,3%. За цей період температура металеві ванни конвертера знижувалася до значень рівних 1320-1340°C.

У п'ятому розділі «Дослідно-промислові дослідження технології виробництва металевого марганцю в конвертері з донною продувкою». Для успішної виплавки металевого марганцю в конвертері з донним дуттям з використанням малофосфористого шлаку необхідно створити умови для асиміляції вапна кислим марганцовистим шлаком. Оксид кальцію, відрізняючись високою спорідненістю до кислих оксидів, практично не може залишатися у вільному вигляді. Тому, вже в початковий період шлакоутворення шматочки вапна покриваються щільною скоринкою тугоплавкого двухкальцієвого силікату, розчинення якого і визначає швидкість асиміляції вапна. Стосовно до виплавки металевого марганцю в конвертері ці шматочки вапна практично не розчиняються до кінця плавки. Останнє і визначає незадовільні результати конвертерного переділу з використанням в якості окисної фази малофосфористого шлаку. Перспективним може бути застосування високоякісного активного свіжообпаленого вапна або застосування порошкоподібних матеріалів.

Дослідні плавки проводили в промисловому конвертері ємністю 1,0 тонна. Ро-

зплавлення і нагрів застосовуваних для рафінування матеріалів здійснювали в футерованих хромомagneзитових дугових електропечах ДСП-1,5 з трансформатором потужністю 1000 кВА і в ДСП-0,5 з трансформатором потужністю 400 кВА. Газокисневе рафінування здійснювали в конвертері, обладнаному донними дуттьовими пристроями типу "труба в трубі". Кількість фурм в днище конвертера на плавках без вдування пилоподібних матеріалів дорівнює трьом. Внутрішній діаметр центральних сопел - 4 мм.

Для вдування пилоподібних матеріалів в конвертерну ванну було встановлено один дуттьовий пристрій з внутрішнім діаметром центрального сопла рівним 9 мм. При цьому тиск газу перед фурмою має становити не менше 2,0 атмосфер. Хімічний склад матеріалів, які використовували при проведенні дослідних плавки наведено нижче.

Вид матеріалів	Хімічний склад, %							
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	C	P
Малофосфористий 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 продувку складала 60 м³/год. Інтенсивність подачі пилоподібного вапна фракції 0-3 мм становила 15 - 17 кг на хвилину. Тривалість продувки пилогазовою сумішшю 10-12 хвилин. Підведення і подача в конвертер пилогазових сумішей не викликало труднощів. Процес легко регулювався, відрізнявся стабільністю ходу пилоподібних матеріалів, спокійним, без викидів і виплесків, ходом конвертерної плавки. Схема періодів процесу показані на рисунку 3.

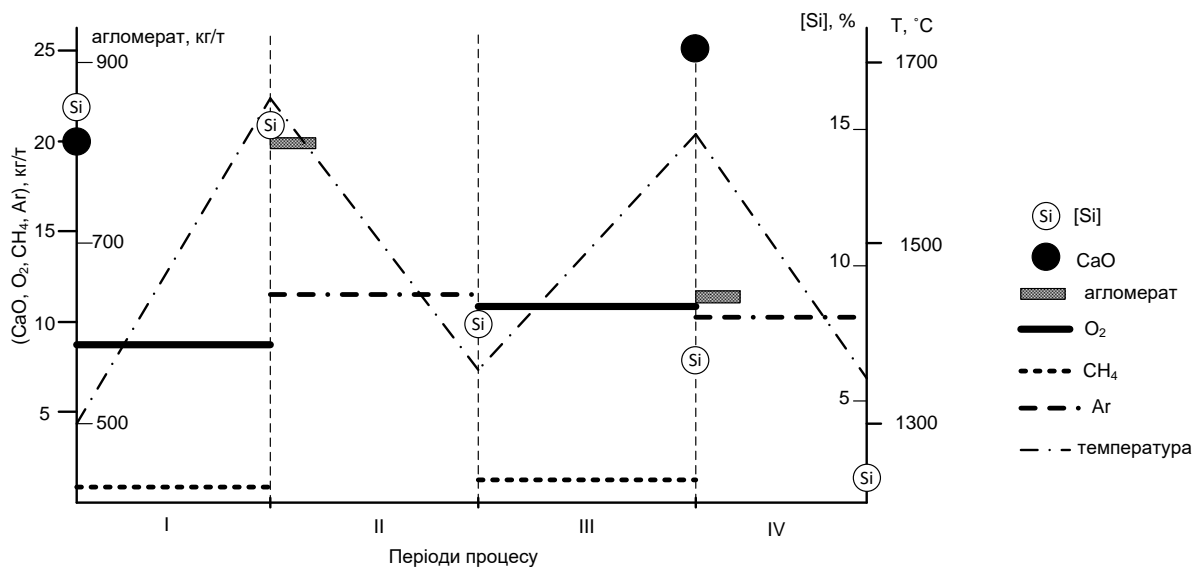


Рисунок 3 Схема періодів процесу рафінування високо вуглецевого феромарганцю.

Декілька більший вміст марганцю в відвальному шлаку може бути пов'язано з наявністю кисню в складі дуття до випуску плавки. Надлишкове вдування киснем регулює температурний режим процесу та 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 і пов'язаної з цим меншою схильності ванни до окислення навколишньою атмосферою. Отримані результати свідчать про доцільність організації промислового виробництва металевго марганцю в оснащеному системою для інжекції порошків конвертері з донним дуттям.

Таблиця 4 - Хімічний склад рідких продуктів дослідних плавок

№ плавки	Склад, % мас.					
	Відвальний шлак			Металевий марганець		
	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 5 Основні показники виробництва металевго марганцю в дослідному конвертері і в промисловій електропечі

Показники	Конвертор	Електропеч
Тривалість плавки, годину	0,5	3,5
Питома витрата електроенергії, кВт·год/т	не витрачається	2550
Питома витрата сировини, кг/т:		
- малофосфористого шлаку (48% Mn)	1 755	2038
- силікомарганцю	600	664
- вапна	1250	1630
- кисень, м ³	15	-
- аргон, м ³	10	-
Вміст марганцю в шлаку	15,70	14,46
Витяг марганцю	76	63,29
Корисне використання кремнію силікомарганцю	85,0	63,0

Незважаючи на відносно витратні техніко-економічні показники виробництва металевго марганцю в світовій промисловій практиці намітилася чітка тенденція до збільшення попиту на цей вид феросплавної продукції. Це пов'язано, в першу чергу зі збільшенням обсягу виробництва спеціальних сталей і різних сплавів кольорових металів.

Попередніми дослідженнями встановлено, що пряме застосування конвертерів з донною продувкою для інтенсифікації процесів отримання рафінованих сплавів марганцю силікотермічним методом при використанні в якості сировини 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 з'єднань (MnO·SiO₂) практично не відбува-

ється. Причиною можливо є напружений температурний режим конвертерної плавки і недостатня тривалість протікання рафінувальних процесів. Перераховані особливості протікання процесу конвертації за участю малофосфористого шлаку, з метою отримання металевого марганцю, визначили необхідність конвертерної технології без його використання. В якості альтернативи малофосфористому шлаку були застосовані різні імпорتنі руди, склад яких наведено в таблиці 6

Таблиця 6 Склад імпорتنих марганцевих руд, які можуть служити альтернативою малофосфористому шлаку

Країна, / марка руди	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	Fe
Австралія, / КК49НЖ	51,9	6,8	1,0	0,9	0,9	0,032	3,2
Австралія, / КК46	46,9	10,0	1,2	0,9	1,1	0,039	7,2
Гана, / МК25	26,5	13,8	8,4	4,5	2,3	0,069	1,8
Гана, / МК28	28,5	12,8	6,5	4,6	2,2	0,067	1,3
Габон, / МК42	44,1	4,2	0,1	0,3	7,5	0,098	5,2
Габон, / КК41,5	47,3	3,4	0,2	0,3	6,1	0,110	3,4
Бразилія, / МК44	43,1	6,8	0,3	0,5	7,5	0,053	3,3
ПАР, / КК37	37,2	6,3	15,8	3,3	0,7	0,023	6,6
ПАР, / КК42Т	43,6	4,9	7,3	1,1	0,6	0,039	13,4

Марганцеві руди, склад яких наведено в таблиці 6, можуть замінити малофосфористий шлак при виплавці металевого марганцю. Природно, що при виборі тієї чи іншої руди необхідно коригувати на конвертерному переділі витрату флюсів, враховувати вміст у готовому металі заліза і фосфору. В цілому, застосування імпоротної марганцевої руди дозволяє уникнути додаткового металургійного переділу і за рахунок цього значно знизити витрати на виплавку металевого марганцю.

Для проведення напівпромислових плавок металевого марганцю були взяті австралійські руди марки КК49НЖ. Дослідні плавки металевого марганцю проводилися на напівпромисловому обладнанні Національної металургійної академії України. При цьому груша конвертера була реконструйована з метою збільшення номінальної садки агрегату до 1750 кг. В якості плавильного агрегату для розплавлення переробного силікомарганцю марки MnC26 використовували дугову сталеплавильну піч ємністю 1,5 т, футеровану періклазохромітовими вогнетривами. Незважаючи на збільшення геометричних розмірів груші конвертера, шлак до кінця плавки стояв у горловині конвертера. В цілому, процес рафінування проходив спокійно, без викидів і виплесків. Шлак, практично, на всьому протязі продувки залишався рідко рухливим, а його кінцева основність $(CaO + MgO)/SiO_2$ перебувала в межах 1,25 - 1,32. Кількість MgO в шлаку близько 3%. Кратність шлаку на дослідних плавках була високою - 1,33 - 1,50.

Поведінка основних компонентів металевого розплаву, марганцю і кремнію, по ходу конвертерного рафінування представлено на малюнку 4.

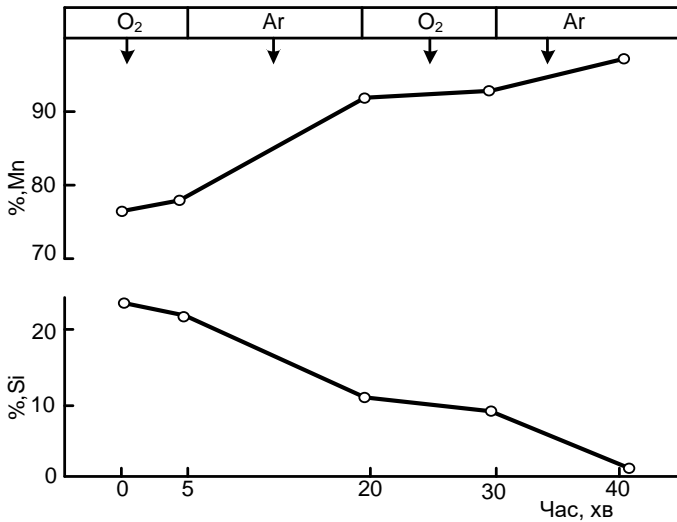


Рисунок 4 Поведінка основних компонентів металевого розплаву, марганцю і кремнію, по ходу конвертерного рафінування.

В періоді розігріву конвертерної ванни процес відновлення оксидів марганцю отримує незначний розвиток, що може бути пов'язано з тим, що в ці періоди продування металеві ванни здійснюється киснем (асимільованим газом), який недостатньо ефективно перемішує метал і шлак, відбувається також плавлення і формування високомарганцевого основного шлаку.

При переході на продувку нейтральним (не асимільованим газом), різко зростає перемішування металеві ванни, що збільшує міжфазну поверхню метал - шлак. Це створює оптимальні умови для відновлення вільних оксидів марганцю кремнієм розплавленого силікомарганцю. В кінці першого відновного періоду, при наявності основного шлаку, надлишку кремнію і нестачі оксидів марганцю в шлаку, концентрація останнього не перевищує 8 - 10%. Вміст марганцю в шлаку в кінці першого відновного періоду і в кінці плавки, а також основність марганцевистого шлаку в ці ж періоди наведені в таблиці 7.

Таблиця 7 - Вміст марганцю в шлаку в кінці першого відновного періоду і в кінці плавки, а також його основність

№ плавки	Проміжний		Відвальний	
	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

При переході до другої окислювальної продувки відбувається спільне окислення кремнію і марганцю металу. Марганець, що окислився в цей період, відновлюється кремнієм силікомарганцю, втрат марганцю на цьому етапі продувки не фіксували. При випуску металу з шлаком через горловину конвертера додаткове перемішування продуктів плавки сприяє протіканню процесів відновлення оксидів марганцю, концентрація кремнію в металі знижується на 0,20 - 0,25%. Загальне використання марганцю в конвертерному переділі металевого марганцю становило від 84% до 86%. Присадки алюмінію сприяли збільшенню цього показника до 89,5%. У таб-

лиці 8 наведено хімічний склад металевого марганцю, отриманого в результаті проведення дослідних плавок.

Таблиця 8 - Хімічний склад металевого марганцю, отриманого в результаті проведення 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. В якості сировини для проведення дослідно-промислових плавок використовували австралійську марганцеву руду тієї ж марки, що і для напівпромислових досліджень. Готовий метал виливали через горловину конвертера. Хімічний склад виплавленого середньовуглецевого феромарганцю наведено в таблиці 9.

Таблиця 9 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 висока і досягає 87%.

Плавку металевого марганцю проводили по схемі виробництва середньовуглецевого феромарганцю, але в конвертер заливали рудний розплав і на нього присаджували рідкий силікомарганець. Продувку здійснювали аргоном після переведення конвертера в робочий стан. Хімічний склад виплавленого металевого марганцю досить стабільний:

№ 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 в бік збільшення виробництва особливо низьковуглецевих, частіше зміцнених азотом і економнолегованих нікелем сталей за рахунок збільшення вмісту марганцю та азоту.

Так в Китаї, обсяг виробництва хромомарганцевих корозійностійких сталей в кінці 2000 року склав 1% від загального обсягу виплавки корозійностійких сталей. У

2003 - 2004 р.р. цей показник склав вже 23% і продовжує збільшуватися. В даний час він стабілізувався на рівні 28 - 30%. Виробництво таких сталей пов'язано зі значними витратами металевого марганцю. Популярна в Китаї марка сталі І1 (05X15АГ9НД2) вимагає для виплавки 9 - 9,5% металевого марганцю. Як правило, в даний час потреба в марганці задовольняється за рахунок застосування електролітичного марганцю. Він містить невелику кількість вуглецю та інших домішок, але має 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 І1 в 15 т конвертері заводу. Загальне використання марганцю на конвертерному переділі при його присадці в відновлювальний період плавки стабільно становив 91% проти 86 - 88,1% при використанні електролітичного марганцю.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз наукової інформації щодо отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів свідчить, що для сталеплавильної промисловості існує велика потреба в середньо вуглецевому феромарганці та металевому марганці, одержання яких відбувається застосуванням достатньо складної технології. Для виплавки металевого марганцю застосована технологія, яка включає три стадії: виплавка переробного малофосфористого марганцевого шлаку, виплавка переробного силікомарганцю, виплавка металевого марганцю. При такій схемі утворюється супутній фосфористий метал, який не має промислового застосування та супроводжується втратою марганцю. Не зважаючи на існуюче поліпшення виплавки високовуглецевого феромарганцю, технологія переробки високовуглецевого феромарганцю в середньовуглецевий і металевий марганець потребує подальших досліджень.

2. Методом математичної статистики визначено рівняння найкращої поліноміальної функції яка апроксимує залежність активності фосфору від складу сплаву і температури. Встановлена величина апроксимації має достатнє значення, що вказує на адекватність цієї залежності реально спостережуваним значенням активності фосфору. Одержане рівняння може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Fe-Mn-P. З урахуванням впливу вуглецю на активність фосфору в рідкому марганці отриманий масив даних залежності коефіцієнта активності від різних складів системи Mn-P-C і температури та одержано вираз для коефіцієнта активності фосфору для системи Mn-P-C. Досить високе значення коефіцієнта кореляції (0,99) вказує на адекватність цієї залежності спостережуваним значенням коефіцієнтів активності фосфору. Вперше отримано рівняння загальної залежності коефіцієнта активності фосфору для багатоконпонентної системи Fe-Mn-P-C шляхом обробки даних по системам Fe-Mn-P та Mn-P-C.

3. Теоретично обґрунтовано та експериментальним шляхом визначено показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом обробки оксидними сумішами. В якості окислювача використовували прокатну окалину. Отримані результати показують, що при окисленні попутного високофосфористого металу, який одержують при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди, залізною окатиною з питомою витратою 114 кг/т металу сумарна степінь видалення кремнію склала 88,16%, фосфору 71,03%. При застосуванні брикетованої суміші з прокатної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію досягнуто степінь дефо-

сфорації складає 70%, виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

4. Проаналізовано закономірності та методи визначення в'язкості шлакових розплавів на основі теорії спрямованого хімічного зв'язку по моделі електронної структури розплаву оксидних шлакових систем, розробленої Е.В. Приходько. На основі визначення інтегральних характеристик хімічного і структурного стану розплавів представницької виборки даних властивостей шлакових розплавів в широкому діапазоні хімічних складів одержано регресійне рівняння для опису в'язкості.

5. Виконано термодинамічний аналіз по стадійних реакцій і фазових перетворень вихідних речовин, які прийняли участь в хімічних реакціях відновлення закису марганцю кремнієм, розчиненому в марганці, в присутності оксиду кальцію. Сумарна реакція, яка визначає рівновагу в системі «шлак - розчин кремнію в марганці - пічна газова фаза» відрізняється значним змінням енергії Гіббса. На основі відомих літературних даних отримана апроксимована залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакції взаємодії чистого закису марганцю і силікатів марганцю Mn_2SiO_4 , $MnSiO_3$ з кремнієм, розчиненим в марганці.

6. Встановлено, що присадка силікомарганцю в переробний марганцевий шлак низької основності в початковий період плавки, реакції відновлення закису марганцю з силікатів марганцю, кремнієм, розчиненим у марганці, мають екзотермічний характер, в при зниженні концентрації кремнію в марганці переходять в ендотермічні. Введення CaO в розплав шлаку системи $MnO-SiO_2$ істотно підвищує тепловий ефект реакції відновлення марганцю кремнієм, розчиненим у марганці, однак цього тепла виявляється недостатньо для позапічного силікотермічного процесу за діючими на підприємствах технологій виплавки марганцю і феромарганцю силікотермічним процесом, що обумовлює необхідність застосовувати енергоносії.

7. Рафінування марганцю (феромарганцю) від розчиненого в ньому кремнію при зниженні його вмісту в металевій фазі на завершальній стадії силікотермічного процесу відбувається за активної участі кисневих з'єднань марганцю, в яких валентність марганцю вище двох, внаслідок окислення закису марганцю в верхніх шарах шлаку молекулярним киснем пічної газової фази, що характеризується високим окислювальним потенціалом. На межі розподілу відбувається окислення кремнію (зниження валентності марганцю) з переходом SiO_2 в шлак. Діючі на заводах технологічні процеси виплавки металевого марганцю (феромарганцю) за викладеними причин супроводжуються виробничим перевитратою силікомарганцю (феросилікомарганцю), а для підтримки раціональної основності шлаку додатково витрачається вапно.

8. Розроблено інноваційну технологію одержання середньовуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донною подачею дуття», в якій подача кисню здійснюється в перший період плавки, а в заключному періоді плавки подається аргон, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів від 83% до 86%.

Основні публікації за темою дисертації **Монографія**

1. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеро-

дистого ферромарганца: монографія // А.Г.Величко, Юньшен Ду, М.И.Гасик. Днепропетровск. НМетАУ. 2016. - 259 с.

Статті у наукових фахових виданнях України:

2. Величко А.Г., Ду Юньшен, Лысаков А.В. Силикотермический метод получения среднеуглеродистого марганца в конвертере с донным дутьём. // *Металлургическая и горнорудная промышленность* // 2015. № 3. С.23-25.

3. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2015. № 4. С.34-37.

4. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Влияние щелочного алюмосиликата-пегматита на свойства шлаков и снижение потерь сплава при выплавке ферросиликомарганца // *Теория и практика металлургии*. 2015. №3-6. С.22-26.

5. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Анализ информационного ресурса данных о температурных зависимостях вязкого течения марганца, кремния и растворов марганец-кремний // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2015. №5. С. 19-25.

6. Мянoвська Я.В., Ду Юньшен, Ванюков А.А. Розрахункове визначення активності фосфору в системі Fe-Mn-C-P, для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза // *Теорії і практики металургії*. 2017. №3 – 4. С.186-187.

7. Куцін В.С., Величко О.Г., Камкіна Л.В., Мянoвська Я.В., Ду Юньшен. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. Системные технологии. №5 (118). 2018. С.196-204. Index Copernicus

8. Мянoвська Я.В., Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди // *Теорія і практика металургії*. 2019. №2. С.186-188.

9. Величко О.Г., Мянoвська Я.В., Карбовничек М., Ду Юньшен, Мішалкін А.П., Камкіна Л.В. Безвідходна окислювальна дефосфорація високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки // *Теорія і практика металургії*. №6. 2019. С.19-30.

10. Velychko O., 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.

Іноземне фахове видання

11. Величко А.Г., Гасик М.И., Ду Юньшен. Рафинирование высокомарганцовистого расплава при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца в конвертере с донным дутьем // *Series: Monographs No 68* . “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering, production engineering and physics”. Czestochova, Poland, 2017. – P. 42 – 46.

Матеріали міжнародних наукових конференцій:

12. Ду Юньшен, Величко А.Г. Вязкость марганцевых шлаков и ее прогнозирование на основе параметров межатомного взаимодействия. / *Матеріали VIII Міжнародної конференції « Молоді вчені 2017 – від теорії до практики »* 17 лютого 2017 р., м. Дніпро, Україна . С. 25-28

13. Камкіна Л.В., Надточій А.А., Ду Юньшен Аналіз впливу основності на рівноважний склад фаз в системі $MnO-CaO-SiO_2$. Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні: Матеріали міжнародної науково-технічної конференції., НМетАУ, ІВК «ІТММ», м.Дніпро, 28-30 березня 2017. – С.37.

14. Ду Юньшен, Величко А.Г., Мянновская Я.В. Моделирование равновесного распределения компонентов системы металл-шлак при производстве низкоуглеродистого ферромарганца. Матеріали Х Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ'2018. м. Дніпро, 27 – 29 березня 2018 р. – С. 64.

15. Ду Юньшен, Величко А.Г. Получение металлического марганца в конвертере с донным дутьем. // XI Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» г. Варна, Болгария, 1-5 июня 2015. С.

16. А.Г.Величко, Ду Юньшен, Я.В.Мянновская. Окислительное рафинирование жидкого ферросиликомарганца марганцевым агломератом в конвертере с донной подачей дутья. XIV Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании. Т.2.4-7 июня 2018г. С.34-40.

АНОТАЦІЯ

Ду Юншен. Розробка та дослідження технології виробництва рафінованих сплавів марганцю в конвертері з донною продувкою. Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 – Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів. Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада Д.08.084.03 при Національній металургійній академії України, м. Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної задачі в області теорії і технології рафінування високовуглецевого феромарганцю для отримання середньовуглецевого феромарганцю в конвертерах з донним дуттям. Проведено оцінку сучасного стану та проблем отримання низьковуглецевих марганцевих феросплавів. На підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням суміші, яка включає залізу окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищило екологічну чистоту процесу рафінування.

Проведено термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі $Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O$ та встановлено вплив параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем та кремнієм. Наявність в розплаві кремнію та його висока спорідненість до кисню приводить до переважного окислення кремнію та блокування окислення марганцю. Ступінь відновлення марганцю залежить від вмісту віднов-

ника - кремнію в сплаві. Зменшення відновлення марганцю відзначено при вмісті кремнію понад 50%, що можливо пов'язано зі зростанням в'язкості утвореного кислого шлаку, що зменшує швидкість масообмінних процесів на межі розподілу шлак-метал. Оптимальний вміст кремнію в сплаві для відновлення марганцю становить 20-22,5%, що відповідає товарному силікомарганцю.

Розвинуті уявлення про закономірності масообмінних та теплових процесів при силікотермічному відновленні оксидів марганцю з шлакового розплаву в конвертері з донним дуттям. Для збалансованого теплового режиму обробки, забезпечення стійкості футеровки конвертера та інтенсифікації масообміну між шлаком та металом застосовано періодичність подачі кисню та аргону, що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю.

Розроблено інноваційну технологію одержання середньо вуглецевого феромарганцю дуплекс-процесом «дугова електропіч - газокисневий конвертер з донної подачею енергоносіїв», що забезпечує підвищення корисного вилучення марганцю з вихідних матеріалів від 83% до 86%. В умовах заводу компанії "Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd" м. Тайюнань, КНР на промислових плавках в 15т конверторі з продувкою киснем і аргонем при рафінуванні марганцевих сплавів для одержання заданого по хімічному складу середньо вуглецевого феромарганцю і металевому марганцю, отримані дослідні партії рафінованих сплавів марганцю, склади яких відповідають стандартним значенням.

Вміст марганцю в дослідному сплаві складає 85...86%, що відповідає вмісту марганцю в середньо вуглецевому феромарганці і досягає до 95% в металевому марганці без погіршення металургійних властивостей; збільшилось загальне використання марганцю в конвертерному переделі і зменшились втрати марганцю зі шлаком; досягнута висока продуктивність конвертерного обладнання при технологічній простоті реалізації розробленої технології.

Ключові слова: високовуглецевий сплав, рафінування, вуглець, фосфор, конвертер, донна продувка, кисень, аргон.

ABSTRACT

Du Yunsheng. Development and research of technology for the production of refined manganese alloys in a converter with bottom purge.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.16.02 - Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys. National Metallurgical Academy of Ukraine, Specialized Academic Council D.08.084.03. Dnipro, 2020.

The dissertation is devoted to the solution of the actual problem in the field of theory and technology of refining of high - carbon ferromanganese for receiving medium - carbon ferromanganese in converters with bottom blast. An assessment of the current state and problems of obtaining low-carbon manganese ferroalloys. Based on the analysis of physicochemical features of the known methods and mechanism of dephosphorization of manganese alloys and conditions for achieving the required degrees of conversion of phosphorus into the slag phase, the expediency of the process of dephosphorization of the alloy in one stage using a mixture comprising iron oxide is substantiated. sodium orthosilicate, which increased the throughput of manganese from the raw material. Exclusion from the composition of materials for dephosphorization of fluorine compounds has increased

the environmental friendliness of the refining process.

Thermodynamic analysis of phase equilibrium in the metal-slag-gas system with respect to the complex heterogeneous system Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O is performed and the influence of parameters on the equilibrium distribution of elements between phases in the interaction of manganese charge with carbon and silicon is established. The presence of silicon in the melt and its high affinity for oxygen leads to the predominant oxidation of silicon and blocking the oxidation of manganese. The degree of reduction of manganese depends on the content of the reducing agent - silicon in the alloy. Decreased manganese reduction was observed at a silicon content of more than 50%, which may be due to an increase in the viscosity of the formed acid slag, which reduces the rate of mass transfer processes at the slag-metal interface. The optimal content of silicon in the alloy for the reduction of manganese is 20-22.5%, which corresponds to commercial silicomanganese.

Developed ideas about the laws of mass transfer and thermal processes in the silicothermal reduction of manganese oxides from slag melt in a converter with a bottom blast. For a balanced heat treatment mode, ensuring the stability of the converter lining and intensification of mass transfer between slag and metal, the frequency of oxygen and argon supply is used, which provides an increase in the useful extraction of manganese.

An innovative technology for obtaining medium-carbon ferromanganese by the duplex process "arc electric furnace - gas-oxygen converter with bottom energy supply" has been developed, which provides an increase in the useful extraction of manganese from raw materials from 83% to 86%. In the conditions of the plant of the company "Shanxi Yida Special Steel Group Co.Ltd" in Taiyuan, China on industrial melting in a 15t converter with purge of oxygen and argon in refining manganese alloys to obtain a given chemical composition of medium carbon ferromanganese and metallic manganese obtained refined manganese alloys, the compositions of which correspond to standard values. The manganese content in the experimental alloy is 85... 86%, which corresponds to the manganese content in medium carbon ferromanganese and reaches up to 95% in metallic manganese without deterioration of metallurgical properties; the total use of manganese in the converter redistribution increased and the losses of manganese with slag decreased; high productivity of the converter equipment at technological simplicity of realization of the developed technology is reached.

Key words: high-carbon alloy, refining, carbon, phosphorus, converter, bottom purge, oxygen, argon.

Підписано до друку 15.10.2020. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний
Умовн. друк. акр. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9. Зам. № 722
Наклад 100 прим.

Надруковано «Поліграфцентр» ФО-П Кочугурний Ю.М.,
свідоцтво про державну реєстрацію №2 224 000 0000 073863,
м. Дніпро, вул.Воскресеньська, 11, 49000