

*В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, А.А. Александров,
Г.С. Подгородецкий, В.И. Губанов*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ РАСПЛАВА МАРГАНЦА

Марганец в современной технике широко используют при выплавке сталей и сплавов (главным образом в виде ферромарганца и ферросиликомарганца) как в качестве элемента-раскислителя, так и легирующего элемента; марганец также является основой ряда сплавов [1]. Основную массу ферромарганца выплавляют углеродотермическим методом, восстанавливая марганец из оксидов углеродом. Поэтому в таком сплаве, называемом высокоуглеродистый ферромарганец, содержание углерода (6 – 7 %), как правило, близко к пределу растворимости. Для получения целого ряда сталей и сплавов и для некоторых других целей необходим ферромарганец с пониженным содержанием углерода, так называемый средне- и низкоуглеродистый ферромарганец. Такой ферромарганец в настоящее время получают, восстанавливая марганец из оксидов, содержащихся в марганцевой руде, кремнием ферросиликомарганца [1].

В период создания отечественной металлургии ферросплавов по аналогии с процессом обезуглероживания расплавов железа был опробован процесс получения ферромарганца с пониженным содержанием углерода путем рафинирования высокоуглеродистого ферромарганца от углерода кислородом оксидов марганца, содержащихся в марганцевой руде [2]. В дуговой электрической печи сталеплавильного типа расплавляли высокоуглеродистый ферромарганец в смеси с марганцевой рудой. Расплав выдерживали в печи, контролируя процесс по содержанию углерода в отбираемых пробах. По достижению содержания углерода в металле 2,5 – 3 % выпускали из печи металл и шлак. Длительность процесса плавки составляла 6 – 10 ч. Процесс не получил практического развития из-за значительных потерь марганца с улетом и отвальным шлаком (до 30 %), а также в связи с высоким расходом электроэнергии на процесс рафинирования – до 6000 кВт·ч на 1 т среднеуглеродистого ферромарганца.

Однако простота химизма процесса – рафинирование расплава ферромарганца от углерода кислородом марганцевой руды и тот факт, что на предприятиях, где выплавляют только высокоуглеродистый ферромарганец и нет производства ферросиликомарганца возможно организовать получение среднеуглеродистого ферромарганца данным процессом, послужили стимулом к дальнейшему изучению этого процесса.

Как отмечено выше, в жидком марганце углерод растворяется в значительном количестве. Температурная зависимость насыщенного содержания углерода в жидком марганце может быть описана уравнением [3]

$$\lg X_{C_{\text{нас}}} = -\frac{314,61}{T} - 0,373,$$

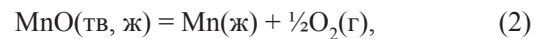
где $X_{C_{\text{нас}}}$ – мольная доля углерода в расплаве. При температуре 1773 К растворимость углерода в жидком марганце составляет 7,892 %, а при 1873 К – 8,116 %.

Реакция взаимодействия углерода, растворенного в жидком марганце, с оксидом марганца

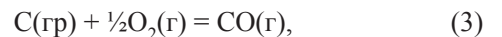


$$K_{(1)} = \frac{P_{\text{CO}}}{[\%C]f_C}$$

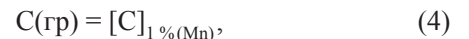
может быть представлена как сумма реакций:



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 406\,873 - 88,05T, \text{ Дж/моль [4];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = -114\,593 - 86,12T, \text{ Дж/моль [4];}$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}(\text{Mn})}^\circ M_{\text{Mn}}}{M_C 100} \right), \text{ Дж/моль.}$$

Значение коэффициента активности при бесконечном разбавлении $\gamma_{\text{C}(\text{Mn})}^\circ$ экспериментально определено в ряде работ, полученные значения приведены ниже:

$T, \text{ К}$	1673	1873	1628	1873	1628	1628 – 1773
$\gamma_{\text{C}(\text{Mn})}^\circ$	0,384	0,414	0,151	0,340	0,749	0,266 – 0,304
Источник	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]

Анализ приведенных данных показывает, что наиболее хорошо согласуются между собой результаты работ [6 – 8, 10], по которым рассчитано уравнение темпера-

турной зависимости величины коэффициента активности $\gamma_{C(Mn)}^\circ$

$$\gamma_{C(Mn)}^\circ = -0,853 + 6,531 \cdot 10^{-4}T. \quad (5)$$

Используя полученные по уравнению (5) значения $\gamma_{C(Mn)}^\circ$, рассчитана энергия Гиббса реакции (4), а затем реакции (1) в широком интервале температур (1600 – 2100 К):

T, К	1600	1700	1800	1900	2000	2100
$\Delta G_{(4)}^\circ$ Дж/моль	-63 007	-62 823	-63 097	-63 705	-64 481	-65 364
$\Delta G_{(1)}^\circ$ Дж/моль	76 615	59 014	41 871	25 062	8421	-8113

Как видно из приведенных данных, реакция (1) получает заметное развитие только при температуре выше 1800 °С. Результаты расчета относятся к случаю, когда содержание углерода в расплаве марганца составляет 1 %. Промышленный высокоуглеродистый ферромарганец содержит, как правило, ~6,5 % С и более. Значение коэффициента $\gamma_{C(Mn)}^\circ$ при содержании углерода 6,5 % и температуре 1873 К составляет 2,5 [8], откуда $\Delta G_{(4)}^\circ = -33 779$ Дж/моль, а $\Delta G_{(1)}^\circ = -161,41$ Дж/моль. Следовательно, реакция взаимодействия углерода, содержащегося в высокоуглеродистом ферромарганце, с оксидом марганца может получить заметное развитие уже при температуре 1600 °С, а содержание углерода 2 % может быть достигнуто при температуре порядка 1750 °С. Полученные результаты хорошо согласуются с данными теоретического анализа процесса рафинирования высокоуглеродистого ферромарганца от углерода оксидом марганца [11].

Исходя из результатов проведенного термодинамического анализа, экспериментально исследован процесс

взаимодействия углерода, содержащегося в высокоуглеродистом ферромарганце, с кислородом оксидов марганца, содержащихся в марганцевой руде. Опыты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора мощностью 10 кВ·А. В качестве шихты использовали измельченные высокоуглеродистый ферромарганец (78,54 % Mn; 13,1 % Fe; 6,46 % C; 1,5 % Si; 0,01 % S; 0,12 % P), электролитический металлический марганец (99,8 % Mn; 0,04 % C; 0,02 % S; 0,003 % P) и австралийскую марганцевую руду (48 % Mn; 15 % SiO₂; 0,5 % Al₂O₃; 2,95 % Fe; 2 % CaO; 0,05 % P). Масса металлической части шихты составляла 200 – 250 г. Плавки проводили при температурах 1650 – 1750 °С в тиглях из Al₂O₃. Температуру замеряли термопарой Pt–6 %Rh/Pt–30 %Rh.

После расплавления металла и достижения заданной температуры отбирали пробу и вводили последовательно добавки марганцевой руды (~5 г). Отбор проб и введение добавок повторялись через каждые 5 мин на протяжении всего эксперимента. За каждую плавку отбирали 8 – 12 проб. Поскольку в течение одного эксперимента снизить содержание углерода с 6,5 до 2 % не представлялось возможным, процесс вели поэтапно. В первых двух экспериментах металлическая часть шихты состояла только из высокоуглеродистого ферромарганца. Для последующих экспериментов составляли металлическую часть шихты из смеси высокоуглеродистого ферромарганца и электролитического марганца из расчета получения содержания углерода в смеси, близкого к анализу конечного металла предыдущей плавки. Анализ проб металла на содержание углерода проводили на газоанализаторе фирмы Лесо, модель CS-400. Результаты экспериментов по обезуглероживанию высокоуглеродистого ферромарганца приведены в таблице и на рис. 1.

Проведенные эксперименты по обработке расплава высокоуглеродистого ферромарганца марганцевой ру-

Экспериментальные данные по обезуглероживанию высокоуглеродистого ферромарганца

Номер пробы	Содержание углерода, %						
	плавка 1	плавка 2	плавка 3	плавка 4	плавка 5	плавка 6	плавка 7
1	6,36	6,46	5,448	4,26	4,181	2,809	2,385
2	6,26	6,38	5,448	4,28	4,141	2,825	2,381
3	6,16	6,22	5,446	4,20	4,133	2,778	2,372
4	6,10	6,12	5,437	4,17	4,138	2,746	2,299
5	6,12	6,04	5,375	4,02	4,123	2,737	2,302
6	5,95	5,83	5,319	3,95	4,072	2,731	2,272
7	5,99	5,79	5,339	3,82	4,029	2,710	2,235
8	5,73	5,67	5,394	3,77	3,967	2,692	2,229
9	5,67	5,60	5,349	3,80	3,807	2,684	–
10	–	–	5,330	3,73	3,733	2,664	–
11	–	–	–	–	–	2,620	–
12	–	–	–	–	–	2,567	–

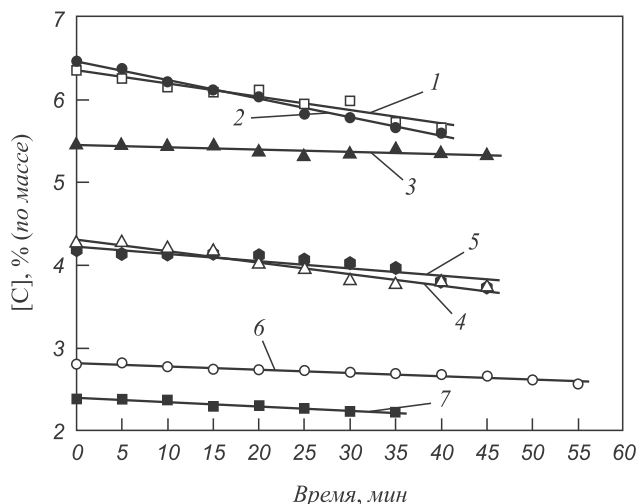
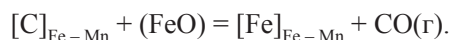
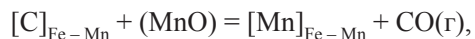


Рис. 1. Зависимость содержания углерода в металле от времени взаимодействия с рудой:
1 – 7 – номера плавков

дой, содержащей оксиды марганца и железа, показали, что при температурах 1650 – 1750 °С идет взаимодействие углерода расплавленного металла с кислородом оксидов марганца и железа по реакциям:



В исследованном интервале температур наблюдается снижение содержания углерода. Следует заметить, что более активно обезуглероживание протекало в плавках с более высокими начальными содержаниями углерода (плавки 1 – 5), тогда как в плавках с начальным содержанием углерода менее 3 % (плавки 6 и 7) обезуглероживание проходило менее активно. Это обусловлено тем, что для интенсификации процесса обезуглероживания при таких содержаниях углерода, по всей видимости, необходима более высокая температура, чем 1750 °С.

Эксперименты подтвердили, что путем рафинирования высокоуглеродистого ферромарганца от углерода кислородом оксидов марганца и железа, содержащихся в марганцевой руде, возможно получение ферромарганца с содержанием углерода 2 – 2,5 %.

На основании проведенного исследования разработан способ получения среднеуглеродистого ферромарганца, который защищен патентом РФ [12]. Способ заключается в следующем. В дуговой электрической печи расплавляют рудно-известковую смесь, составляющими которой являются марганецсодержащее сырье и известь. В зависимости от содержания оксидов кальция (CaO) и кремния (SiO₂) в марганцевом сырье в шихту к марганецсодержащему сырью добавляют известь в таком количестве, чтобы основность (CaO/SiO₂) рудно-известкового расплава составляла 1,0 – 1,4.

В процессе расплавления шихты не происходит потерь марганца путем испарения, поскольку марганец, содержащийся в рудно-известковом расплаве, связан в оксид MnO. Рудно-известковый расплав нагревают до температуры 1700 – 1800 °С, после чего в электропечь заливают расплавленный высокоуглеродистый ферромарганец. Расплавленный высокоуглеродистый ферромарганец к дуговой электропечи, в которой находится рудно-известковый расплав, подают в ковше. Для сокращения потерь марганца дуговую электропечь, в которой происходит смешение расплавов, рациональнее всего располагать вблизи с доменной (или рудно-термической) печью, в которой выплавляют высокоуглеродистый ферромарганец. Соотношение в шихте массы марганцевого сырья и массы высокоуглеродистого ферромарганца может составлять от 0,5 до 1,5 в зависимости от состава марганцевой руды и ферромарганца.

В результате взаимодействия кислорода оксидов марганца и железа, содержащихся в марганцевом сырье, с углеродом высокоуглеродистого ферромарганца идет процесс обезуглероживания. Расплавы ферромарганца и рудно-известковой смеси выдерживают в печи при температуре 1700 – 1800 °С до достижения требуемого содержания углерода, которое в среднеуглеродистом ферромарганце в соответствии со стандартами (ГОСТ 4755-91; ISO 5446-80) должно быть не более 2 %. Содержание углерода в ферромарганце определяют анализом отбираемых проб.

Поскольку процесс взаимодействия углерода с оксидом марганца замедляется по мере снижения содержания углерода в металле, то при выбранном соотношении масс высокоуглеродистого ферромарганца и рудно-известковой смеси (в зависимости от содержания в руде оксида марганца) требуемое содержание углерода в металле достигается при сравнительно высоком содержании оксида марганца в образовавшемся шлаке (до 20 % MnO и более). Этот шлак является передельным продуктом, его используют в качестве компонента шихты при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца.

После достижения требуемого содержания углерода в ферромарганце расплавы металла и образовавшегося шлака совместно выпускают в ковш, а затем разливают по отдельности в изложницы. Принципиальная схема данного способа приведена на рис. 2.

Расход электроэнергии в данном процессе складывается из затрат на расплавление рудно-известковой смеси и на поддержание смеси расплавов при требуемой температуре в процессе рафинирования высокоуглеродистого ферромарганца от углерода кислородом оксидов марганца и железа, содержащихся в марганцевом сырье. Удельный расход электроэнергии составит порядка 3500 – 4000 кВт·ч на 1 т среднеуглеродистого ферромарганца. В этом процессе практически отсутствуют потери марганца, поскольку конечный шлак является передельным продуктом, а также нет потерь марганца

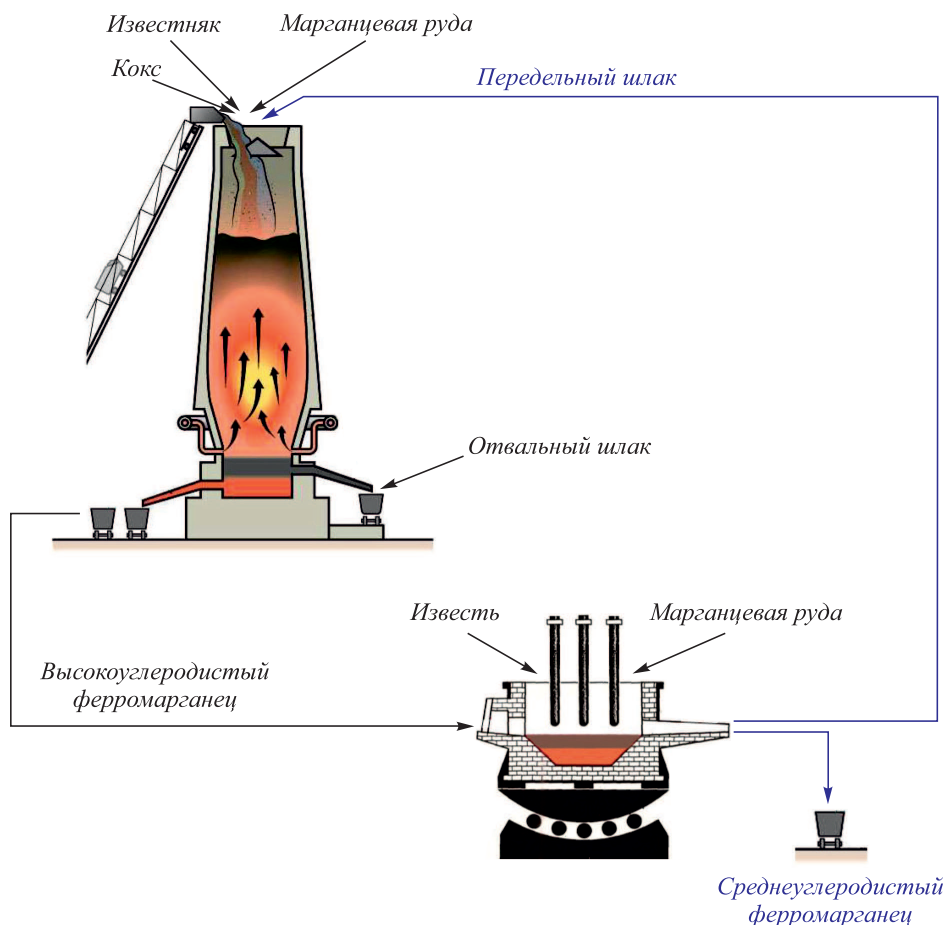


Рис. 2. Схема способа получения среднеуглеродистого ферромарганца

испарением, так как расплавленный ферромарганец закрыт жидким рудно-известковым расплавом. Извлечение марганца в этом процессе составляет 95 – 97 % (с учетом неизбежных потерь при транспортировке жидкого высокоуглеродистого ферромарганца к электропечи, его заливке в дуговую электропечь, разливке ферромарганца и шлака, их дроблении).

Для ускорения процесса обезуглероживания расплавы ферромарганца и рудно-известковой смеси можно периодически совместно выпускать из печи в ковш и заливать их обратно в печь, что ускоряет процесс.

Выводы. В результате проведенного термодинамического анализа показано, что процесс взаимодействия углерода, растворенного в жидком марганце, с кислородом оксида марганца может получить заметное развитие при температурах 1600 – 1800 °С в зависимости от содержания углерода.

Экспериментально подтверждена возможность получения ферромарганца с содержанием углерода 2 – 2,5 % путем рафинирования высокоуглеродистого ферромарганца от углерода кислородом оксидов марганца и железа, содержащихся в марганцевой руде.

На основании проведенного исследования разработан новый способ получения среднеуглеродистого ферромарганца, защищенный патентом РФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
2. Боголюбов В.А. Обезуглероживание ферромарганца в электропечи. – М.: Госмашметиздат, 1933. – 27 с.
3. Дашевский В.Я., Кацнельсон А.М., Макарова Н.Н., Кашин В.И. // Докл. АН. 1995. Т. 345. № 1. С. 75 – 78.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
5. Такака А. // J. Japan. Inst. Met. 1977. Vol. 41. No. 6. P. 601.
6. Lee Y.E., Downing J.H. // Can. Metall. Q. 1980. Vol. 19. No. 3. P. 315.
7. Edström J.O., Liu X. Dephosphorization of Ferromanganese Melts. Part 1. Theoretical considerations, China-Sweden Symp., Stockholm, Sweden. 1992. May. P. 15.
8. Katsnelson A.M., Dachevskiy V.Ya., Kashin V.I. // Steel Research. 1993. Vol. 64. No. 4. P. 197 – 202.
9. Katsnelson A., Tsukihashi F., Sano N. // ISIJ International. 1993. Vol. 33. No. 10. P. 1045 – 1048.
10. Lee Y.E. // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 2. P. 144 – 152.
11. Крамаров А. Д. Электрометаллургия ферросплавов. – М.-Л.: ОНТИ НКТП, 1936. – 312 с.
12. Пат. 2428499 РФ. Способ получения среднеуглеродистого ферромарганца / Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С., Александров А.А. и др. Изобретения. Полезные модели. 2011. № 25.

© 2012 г. В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин,
А.А. Александров, Г.С. Подгородецкий,
В.И. Губанов
Поступила 16 мая 2012 г.