

Ольшанский В. И., Филиппов И. Ю. /к. т. н./  
ПАО «Никопольский завод ферросплавов»

Гладких В. А. /д. т. н./, Рубан А. В.,  
Дмитриева И. С. /к. т. н./, Цибуля Е. И. /к. т. н./  
НМетАУ

## Влияние состава ферросиликомарганца на его качество и технологические показатели процесса

*В статье рассмотрена термодинамика процесса образования раствора марганца в железе. Приведены результаты оптической микроскопии и рентгенофазовых исследований образцов ферросиликомарганца с различным содержанием марганца и железа. Определено, что производство ферросиликомарганца с минимально допустимым содержанием марганца (ДСТУ 3548-97) оказывает положительное влияние на механические свойства сплава. Приведены результаты промышленной компании по выплавке ферросиликомарганца опытного состава. Ил. 6. Табл. 5. Библиогр.: 6 назв.*

**Ключевые слова:** ферросиликомарганец, термодинамика, сплавообразование, микроструктура, влияние железа, ферросплавная электропечь, шихта, выплавка, извлечение, показатели

*Thermodynamics of the formation of a manganese solution in iron has been examined in details in the article. The results of structural and X-ray diffraction researches of ferrosilicon manganese samples with different content of manganese and iron has been indicated. It is offered to produce ferroalloys with minimally acceptable manganese content that will have a positive effect on the mechanical properties of the alloy. The results of manufacturing technologies for melting ferrosilicon manganese has been provided.*

**Keywords:** ferrosilicon manganese, thermodynamics, substitutional solution, microstructure, influence of iron, electric furnace, smelting, charge, extraction, indices

Ферросиликомарганец является наиболее массовым сплавом, который применяется для легирования и раскисления стали, производства рафинированных марганцевых сплавов. Ферросплавными заводами Украины производится ферросиликомарганец четырех марок, который представляет собой сплав, содержащий не менее 60 % Mn, 10-30 % Si, 0,5-3,5 % C, а также примеси (фосфор и серу). Стандартом Украины (ДСТУ 3548-97) предусмотрена поставка готовой продукции потребителю определенного класса крупности от 1 до 6, размером фракции 5-300 мм. Наиболее востребованным является сплав марки MnC17 (15-20 % Si, не менее 65 % Mn) фракции +10-100 мм.

Таким образом, наличие четырех марок ферросиликомарганца с варьированным в них содержанием фосфора и поставка готового сплава определенной фракции требуют дополнительных технологических решений, которые обеспечили бы максимальное удовлетворение вышеуказанных ограничений при минимальных энергетических и материальных затратах.

Характерной особенностью ферросиликомарганца, производимого заводами Украины, является повышенное, по сравнению с продукцией зарубежных производителей, содержание марганца на уровне 72-75 % против 66-68 %. Это повышает конкурентоспособность сплава на международном рынке, однако вопрос выбора

рационального состава сплава требует детального изучения и научного обоснования.

Наряду с технологическими показателями извлечения марганца в сплав, когда имеется ввиду выход марганца по жидкому, необходимо также учитывать выход годного продукта, который реализуется непосредственно потребителю. Количество полученного металла, как годного продукта, определяется физико-химическими условиями восстановления марганца и кремния, а именно технологическими параметрами – составом получаемого сплава, видом шихтовых материалов и их соотношением; свойствами шлака; электрическими характеристиками, главной из которых является сопротивление печной установки [2].

В связи с поставкой потребителю продукта определенного класса крупности, 85-90 % производимых ферросплавов в условиях ПАО «Никопольского завода ферросплавов» (ПАО НЗФ) подвергается дроблению и классификации (фракционированию), в результате чего образуется некондиционная мелочь фракции 0-10 мм (отсевы). Существенное влияние на образование отсева оказывает микроструктура и механические свойства сплава.

В настоящее время ПАО НЗФ совместно с кафедрой электрометаллургии НМетАУ уделяют повышенное внимание совершенствованию технологического режима плавки [2] и способам

классификации сплава (дробление, грохочение) путем выбора рационального состава [3, 4] готового.

Снижение содержания марганца в конечном продукте должно способствовать повышению его теоретического извлечения, что следует из приведенного ниже обоснования.

Углеродотермическое восстановление оксидов марганца до чистого марганца в первом приближении может быть описано реакцией:



При нестандартных условиях взаимодействия оксида марганца, растворенного в шлаке, с углеродом и с учетом образования чистого марганца ( $a_{\text{Mn}} = 1$ ) при парциальном давлении  $P_{\text{CO}} = 1$  атм и наличии свободного углерода ( $a_{\text{C}} = 1$ ), реакция 1 и ее константа равновесия реакции примет вид:



$$\lg K_p = \frac{\lg a_{\text{Mn}} \cdot \lg P_{\text{CO}}}{\lg a_{(\text{MnO})} \cdot \lg a_{\text{C}}} = -\lg a_{(\text{MnO})}. \quad (3)$$

Тогда,

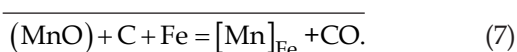
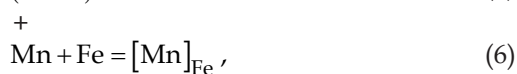
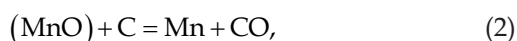
$$\Delta G_2 = \Delta H_1^0 - \Delta S_1^0 \cdot T - 19,15T_2 \lg a_{(\text{MnO})}. \quad (4)$$

Тогда, для реакции (2) температура, при которой  $P_{\text{CO}}$  достигает значений 1 атмосферы определяется из выражения:

$$T_2 = \frac{580590}{346,4 + 19,15 \lg a_{(\text{MnO})}}, \text{ К.} \quad (5)$$

Поскольку  $a_{\text{MnO}}$  меньше 1, снижение концентрации марганца в исходном сырье, а значит и в шлаковом расплаве, приведет к повышению температуры, при которой выполнится условие  $P_{\text{CO}} = 1$  атм. Это условие существенно влияет на выбор исходного сырья в сторону более богатого по содержанию марганца. На практике выбор более богатого по марганцу сырья связан, прежде всего, с ценообразованием, а также с обеспечением рациональных условий параллельного восстановления кремния. В то же время, процесс может быть реализован при более низких температурах при образовании раствора марганца.

При применении железа в качестве растворителя процесс можно описать следующим образом:



Принимая  $a_{\text{N}} = 1$ ,  $a_{\text{Fe}} = 1$  и  $P_{\text{CO}} = 1$  атм, имеем:

$$\lg K_{p7} = \frac{\lg a_{[\text{Mn}]}}{\lg a_{(\text{MnO})}} = \lg a_{[\text{Mn}]} - \lg a_{(\text{MnO})}. \quad (8)$$

Поскольку марганец с железом в периодической системе элементов находятся рядом и образуют твердые растворы замещения, есть все основания говорить об идеальном характере строения данных растворов [5].

Для идеальных растворов двухкомпонентной системы Mn-Fe изменение объема при образовании раствора из чистых компонентов  $\Delta U^{\text{э.а}} = 0$ , изменение энтальпии  $\Delta H^{\text{э.а}} = 0$ , а значение изменения энтропии определяется из выражения:

$$\Delta S^{\text{э.а}} = -R(x_{\text{Mn}} \ln x_{\text{Mn}} + x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}}), \quad (9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $x_{\text{Mn}}, x_{\text{Fe}}$  – атомные доли марганца и кремния.

С учетом выражения (9) для реакции (6) значение изменения энергии Гиббса имеет вид:

$$\Delta G_6 = 19,15T(x_{\text{Mn}} \lg x_{\text{Mn}} + x_{\text{Fe}} \lg x_{\text{Fe}}). \quad (10)$$

Константа равновесия реакции образования раствора марганца в железе, примет вид:

$$\lg K_p = \lg a_{\text{Mn}}. \quad (11)$$

Тогда, изменение энергии Гиббса для суммарной реакции (7) можно записать:

$$\Delta G_7 = \Delta H_1 - \Delta S_1 T - 19,15T \lg a_{(\text{MnO})} + \Delta S_6 T + 19,15T \lg a_{[\text{Mn}]}. \quad (12)$$

Поскольку

$$\Delta S_7 = \Delta S_1 + 19,15(x_{\text{Mn}} \lg x_{\text{Mn}} + x_{\text{Fe}} \lg x_{\text{Fe}}),$$

получим:

$$\Delta G_7 = \Delta H_1 - \Delta S_1 T - 19,15T(x_{\text{Mn}} \lg x_{\text{Mn}} + x_{\text{Fe}} \lg x_{\text{Fe}}) - 19,15T \lg a_{(\text{MnO})} + 19,15T \lg a_{[\text{Mn}]}. \quad (13)$$

Отсюда можно определить температуру равновесия реакции (7) при  $\Delta G_7 = 0$  и  $P_{\text{CO}} = 1$  атм из выражения:

$$T_7 = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_7 - 19,15 \lg a_{[\text{Mn}]} + 19,15 \lg a_{(\text{MnO})}}, \text{ К.} \quad (14)$$

Поскольку значения  $a_{\text{Mn}}$  и  $a_{\text{MnO}}$  не превышают единицу, то величины  $\lg a_{\text{Mn}}$  и  $\lg a_{\text{MnO}}$  будут иметь отрицательное значение, следовательно, знаменатель будет возрастать с повышением активности MnO в расплаве и с уменьшением активности марганца (т. е. его концентрации) в конечном сплаве.

Таким образом, при повышении содержания железа в марганцевом расплаве температура  $T_7$ , при которой  $P_{\text{CO}} = 1$  атм, будет ниже  $T_2$  (или при той же температуре степень восстановления марганца будет выше), что должно привести к определенным преимуществам во время восстановительного процесса в дуговой рудовосстановительной электропечи.

Изменение состава конечного продукта в сторону уменьшения содержания марганца и увеличения концентрации железа приводит к изме-

нению его структуры и механических свойств, на что указывают ранее выполненные работы [3, 4].

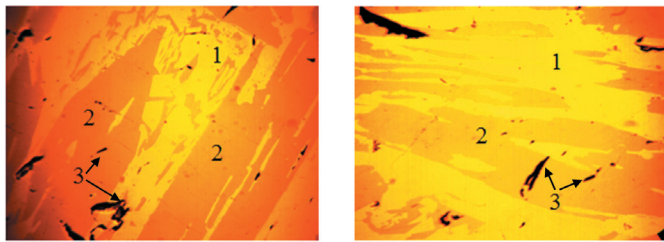
Для определения структурных особенностей нами исследованы образцы промышленного ферросиликомарганца (табл. 1).

Таблица 1

**Химический состав ферросиликомарганца**

Содержание, %	Mn	Fe	Si	C	P	S
Сплав 1	68,2	12,9	16,7	1,5	0,25	0,01
Сплав 2	73,0	8,6	16,1	1,7	0,27	0,01

Изучение микроструктуры образцов сплава проводили методом оптической микроскопии с помощью инвертированного фотомикроскопа отраженного света «НЕОРНОТ 21». Выявлено, что ферросиликомарганец представлен в основном двумя фазами (рис. 1) «темной» и «светлой», с включениями графита, который наблюдается в виде вытянутых пластин черного цвета. При анализе химизма восстановительных реакций выплавки ферросиликомарганца с различным содержанием кремния следует иметь в виду экспериментально подтвержденный факт, что до концентрации кремния 23,5 % равновесной фазой является графит, при большей – только карбид кремния [6].



а) MnC17 (8,6 % Fe), x200    б) MnC17 (12,9 % Fe), x200

**Рис. 1. Структура MnC17:**

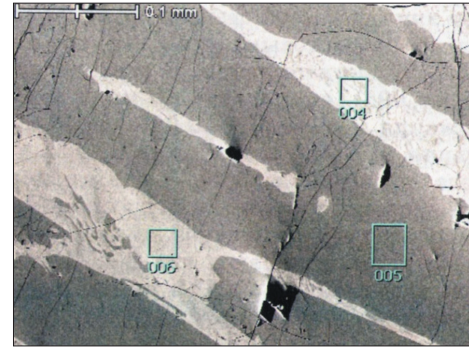
1 – светлая фаза; 2 – темная фаза; 3 – графит

«Светлая» и «темная» фазы характеризуются как комплексные железо-марганцевые силикокарбидные составляющие, различающиеся дифракционными характеристиками, рассмотренными ниже, которые зависят от химического состава фазы.

Учитывая данные работы [6] по изучению структуры сплава методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА) следует, что «светлая» фаза (рис. 2, табл. 2) является низкокремнистой и в ней повышенное содержание железа, а «темная» – высококремнистая фаза имеет низкое содержание железа.

Несмотря на кажущуюся идентичность микроструктуры сплавов с различным содержа-

нием железа (рис. 1) микротвердость «светлой» и «темной» фаз образца ферросиликомарганца с повышенным содержанием железа составила 1180 и 1007 кг/см<sup>2</sup> соответственно, а микротвердость фаз образца ферросиликомарганца с 73,0 % Mn, и 8,6 % Fe составила соответственно 1147 и 924 кг/см<sup>2</sup>, что согласуется с ранними исследованиями [4]. Таким образом, добавка железа повышает количество «светлой» фазы и улучшает механические свойства, что должно оказывать положительное влияние на выход годной фракции при фракционировании сплава.



**Рис. 2. Места анализа аншлифа (отмечено прямоугольниками) исследуемого образца MnC17 методом РСМА**

Таблица 2

**Химический состав микроучастков исследуемого ферросиликомарганца марки MnC17**

Микро-участок	C	Al	Si	P	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Всего, %
004	1,78	0,12	12,83	2,7	0	0	0	72,54	10,03	100
005	0,85	0,06	22,69	0,22	0,02	0,04	0,24	67,52	8,36	100
006	2,62	0	10,03	0,18	0	0,01	0,008	78,93	8,16	100

Дифракционные характеристики образцов сплава (табл. 1) определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-2,0М<sup>1</sup>.

Сравнение области экспериментальной дифрактограммы образцов ферросиликомарганца марки MnC17 (CuKα<sub>1</sub> – излучение, дифрактометр STOE STADI P) и теоретических дифрактограмм показали наличие железосодержащих и безжелезистых фаз (табл. 3).

По фазовому составу исследуемые образцы практически идентичны. Однако, в сплаве с повышенным содержанием железа (12,9 % Fe) превалирует фаза типа (Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

Учитывая выявленную нами термодинамическую предпочтительность образования сплавов системы «Mn-Fe-Si» с повышенным содержанием железа, а также улучшение их механи-

<sup>1</sup>Исследования проводились в условиях кафедры неорганической химии Львовского национального университета им. И. Франка.

Характеристика исследуемых образцов согласно РФА

Фазовый состав			Параметры элементарной ячейки (Å)		
Структурный тип	Пространственная группа	Символ Пирсона	a	b	c
Mn <sub>4</sub> FeSi <sub>3</sub> (Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	R6 <sub>3</sub> /mcm	hP16	6.889		4.791
Mn <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> C Mn <sub>22,6</sub> Si <sub>5,4</sub> C <sub>4</sub>	P1	aP32	6.448 α = 85.80°	6.485 β = 80.38°	9.943 γ = 60.52°

ческих свойств в условиях ПАО НЗФ проведена промышленная компания по выплавке ферросиликомарганца с повышенным содержанием железа.

Процесс вели в прямоугольной рудовосстановительной шестиэлектродной электропечи мощностью 63 МВА непрерывным углеродотермическим способом. Химический состав шихтовых материалов приведен в табл. 4, с указанием минимального (числитель) и максимального (знаменатель) значений. В качестве восстановителя использовали кокс с содержанием: 82,3-84,5 % углерода; 12,5-15,0 % золы; 1,5-2,4 % летучих; 1,2-1,4 % серы.

Оценка технологии связана с воздействием технологических факторов на критерии эффективности, в качестве которых нами выбра-

ны удельный расход электроэнергии, кратность шлака и выход годного.

Промышленная компания проводилась в течение 16 суток. Характеристика основных показателей процесса приведена в табл. 5.

Изменение содержания марганца и кремния в сплаве во время экспериментального периода приведено на рис. 3. Содержание кремния в ферросиликомарганце марки МнС17 закреплено в ДСТУ 3548-97 на уровне 15-20 %, а в мировой практике фактическое его содержание находится в пределах 17-18 %, что соответствует полученному сплаву.

Применение железорудного сырья с малым содержанием пустой породы (не более 10 % суммы CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) способствовало снижению кратности шлака (K<sub>шлл</sub>) (рис. 4) и в ис-

Таблица 4

Химический состав шихтовых материалов

Вид материала	Содержание, %						
	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	P
Марганцевый агломерат	39,4	18,1	6,7	3,2	4,2	1,8	0,09
	44,3	20,9	8,5	6,7	6,1	3,2	0,11
Марганцевая руда	28,1	10,1	4,3	3,0	4,0	0,8	0,064
	31,4	13,4	5,2	3,5	4,3	1,4	0,08
Шлак переделный марганцевый	30,5	35,2	6,0	2,1	6,2	0,4	0,002
	32,4	38,1	7,2	2,5	8,7	0,60	0,003
Кварцит		96,4	0,15	0,01	1,3	0,18	
		97,5	0,3	0,03	1,7	0,25	
Железорудные окатыши	0,2	6,1	0,2	0,05	1,2	62,4	0,003
	0,3	8,2	0,3	0,1	2,2	63,4	0,005

Таблица 5

Показатели опытных плавок ферросиликомарганца

Наименование показателя	Обозначение	Ед. изм.	Значение показателя			
			Опытное			Сравнительное
			min	max	средне-взвешенное	
Отношение содержания железа к марганцу в шихте	$\frac{\langle Fe \rangle}{\langle Mn \rangle}$	кг/кг	0,04	0,16	0,11	0,018
Содержание марганца в сплаве	[Mn]	%	67,2	70,8	68,4	74,2
Содержание кремния в сплаве	[Si]	%	16,6	18,7	17,8	17,5
Содержание MnO в шлаке	(MnO)	%	13,23	15,4	14,55	15,48

следуемых пределах ее изменение описывается уравнением:

$$\hat{E}_{\sigma \epsilon} = -1,4105 \left\langle \frac{Fe}{Mn} \right\rangle + 1,865, \quad (16)$$

где  $K_{шл}$  – кратность шлака; Fe/Mn – отношение содержания железа к содержанию марганца в навеске шихты (кг/кг).

Одним из определяющих показателей эффективности процесса получения ферросиликомарганца в рудовосстановительных электропечах является удельный расход электроэнергии. Снижение расхода электроэнергии на 1 т годного сплава (рис. 5) описывается уравнением:

$$Q_{\sigma \alpha} = -3541 \left\langle \frac{Fe}{Mn} \right\rangle + 4416,8. \quad (17)$$

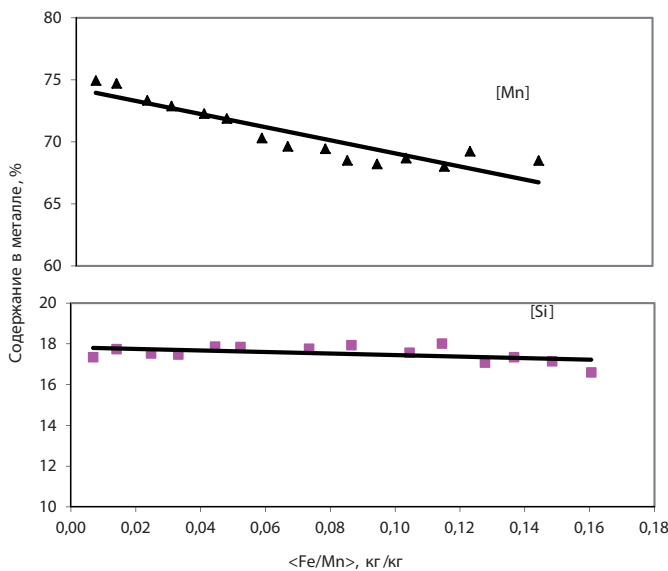
Расход электроэнергии на 1 т ферросиликомарганца снижается с допустимым понижением содержания марганца, близкого к нижнему пределу, за счет разбавления сплава железом во вре-

мя плавки, которое вносится в печь в виде окатышей. Это связано с уменьшением общего количества шихты задаваемой в печь, снижением кратности шлака и лучшими условиями восстановления марганца и кремния ввиду более раннего появления металлической фазы.

Как видно из рис. 6, выход годного ферросиликомарганца в виде товарной фракции (10-100), соответствующей 3-му классу крупности согласно общих технических требований ДСТУ 3548-97, возрастает на 4-6 %, что связано, в первую очередь, с улучшением механических характеристик сплава и снижением количества некондиционной мелочи.

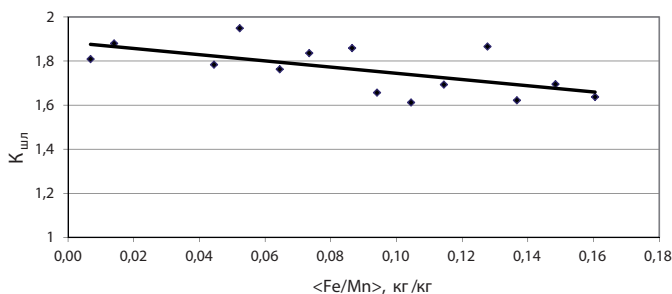
**Вывод**

Производство ферросиликомарганца с минимально допустимым содержанием марганца позволяет получить сплав с более высокими механическими характеристиками, что снижает выход некондиционной мелочи при фракционировании готового сплава. Кроме того, более раннее появление металлической фазы при присадке железорудных окатышей способствует лучшим условиям восстановления марганца и кремния, снижает кратность шлака и удельный расход электроэнергии.



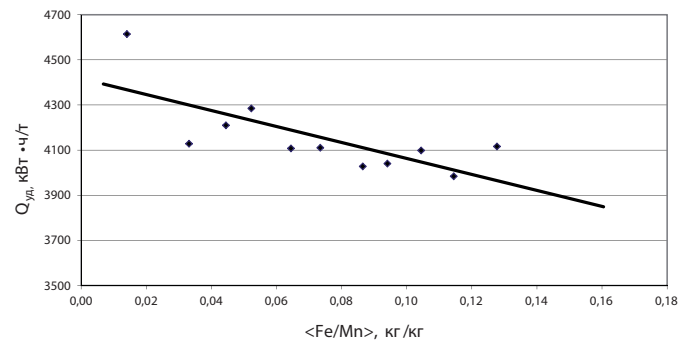
**Рис. 3. Влияние присадки железа на состав ферросиликомарганца:**

$\langle Fe / Mn \rangle$  – соотношения железа к марганцу в исходной шихте



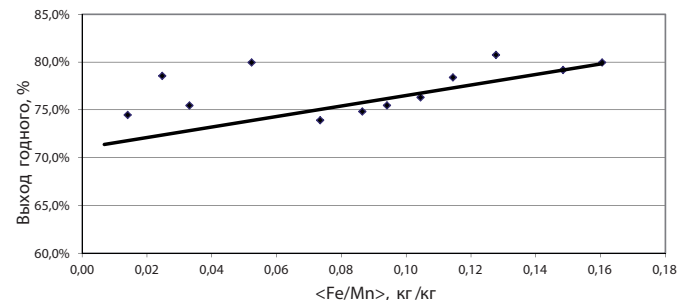
**Рис. 4. Изменение кратности шлака ( $K_{шл}$ ) при увеличении навески железорудных окатышей:**

$\langle Fe / Mn \rangle$  – соотношения железа к марганцу в исходной шихте



**Рис. 5. Изменение удельного расхода электроэнергии ( $Q_{уд}$  кВт·ч/т) при увеличении навески железорудных окатышей:**

$\langle Fe / Mn \rangle$  – соотношения железа к марганцу в исходной шихте



**Рис. 6. Зависимость выхода годного металла от навески железорудных окатышей:**

$\langle Fe / Mn \rangle$  – соотношения железа к марганцу в исходной шихте

## Библиографический список

1. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Учебник для вузов. – Днепропетровск: ГНПП Системные технологии, 2008. – 453 с.
2. Куцин В. С., Гладких В. А., Ольшанский В. И., Рубан А. В., Кузьменко С. Н., Филиппов И. Ю. Влияние электрических характеристик на показатели выплавки ферросиликомарганца. – М.: Сталь. – 2014. – № 2. – С. 30-33.
3. Кучер А. Г., Ткач Г. Д., Катунин В. М., Кучер И. Г., Филиппов И. Ю. Влияние добавок в шихту железорудных окатышей на процесс плавки и разливки силикомарганца. Труды международной научно-практической конференции «Теория и практика электротермии ферросплавов». – Днепропетровск: ВПОП «Дніпро», 1996. – С. 145-148.
4. Лысенко В. Ф., Дедов Ю. Б., Гладких В. А., Филиппов И. Ю., Лях Д. А. Металлографические исследования структуры промышленного силикомарганца с пониженным содержанием марганца. Труды международной научно-практической конференции «Теория и практика электротермии ферросплавов». – Днепропетровск: ВПОП «Дніпро», 1996. – С. 45-47.
5. Гасик М. И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с. ISBN 5-229-00661-7.
6. Электротермический металлический марганец: учебн. пособ. / О. П. Сезоненко, М. И. Гасик, О. Н. Поляков. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 160 с. ISBN 978-966-2596-05-2.

Поступила 09.12.2014



УДК 669.15'74-198

Наука

Пройдак Ю. С. /д. т. н./, Мянновская Я. В. /к. т. н./  
НМетАУ

## Теоретический анализ возможностей диффузионных процессов по сравнению с кинетическими при совместном восстановлении марганца и кремния

Показано, что при восстановлении элементов из жидких оксидных пленок в жидкие металлические фазы величина чисел Дамкелера имеет порядок  $10^{-7}-10^{-16}$ , что свидетельствует о высоких возможностях диффузионных процессов по сравнению с кинетическими и чисто кинетическом режиме процесса. Для таких условий восстановления физико-химические критерии равновесия  $Pa = 0$  и контакта  $Ko = 1$ , что указало на полную необратимость процесса и его инвариантность. Такие процессы всегда подобны и не зависят от масштаба модели, а также от преобразования переменных, характеризующих ход процесса (координаты, время). Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

**Ключевые слова:** моделирование, восстановление, число Дамкелера, критерий, кинетика

*It is shown that the reduction of the liquid element oxide films in the liquid metal phase Damkohler number value is of the order of  $10^{-7}-10^{-16}$ , reflecting the high possibilities of diffusion processes, as compared to a purely kinetic and kinetic mode process. For these conditions the recovery physicochemical equilibrium criteria  $Pa = 0$  and contact  $Ko = 1$ , which indicated the complete irreversibility of the process and its invariance. These processes are always similar and do not depend on scale model, and transformation of the variables characterizing the process (the position, time).*

**Keywords:** modeling, restoration, number Damkellera criterion, kinetics

В восстановительных металлургических процессах наиболее широко используется углеродотермическое восстановление. При его проведении в шахтных печах, работающих слоевым процессом, прямое восстановление осуществляется из жидких оксидных пленок, стекающих по кускам углеродистого восстановителя (кокса) [1]. В этом случае определяющее значение