

В.С. Куцін, О.Г. Величко, Л.В. Камкіна,
Я.В. М'яновська, Ду Юншен

ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ ФОСФОРУ У МАРГАНЦЕВИХ СПЛАВАХ ПРИ ОКИСЛЮВАЛЬНІЙ ОБРОБЦІ

Анотація. В якості високовуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору використовували попутний метал, одержаний при виробництві малофосфористого шлаку. Процес дефосфорації попутного металу передбачає окислення фосфору, зв'язування оксиду фосфору в міцні з'єднання (фосфати) і переведення їх в шлакову фазу. В якості окислювача використовували прокатну окалину (склад, % мас: FeO- 59,5; Fe₃O₄ - 38,9). До складу попутного металу входить кремній, який має значно більш високу спорідненість до кисню, ніж фосфор, то, природно, він буде окислюватися в першу чергу з утворенням оксиду кремнію з температурою плавлення значно вищою за температуру експериментальних досліджень.

Для утворення на поверхні розплаву легкоплавкого шлаку (з температурою плавлення менше 1300°C потрійної системи SiO₂-CaO-Al₂O₃ (SiO₂-62%; CaO-23%; Al₂O₃-15%) вводили присадки вапна і глинозему. Величину присадок визначали, виходячи з можливого утворення SiO₂ в результаті повного окислення кремнію попутного металу за рахунок кисню окалини. Окислювальні процеси, у тому числі і конвертерний з донною продувкою сумішами кисень-аргон або кисень-азот (АОД і ГКР), дозволяють отримувати рідкий напівпродукт з низьким вмістом вуглецю та інших активних елементів. Виходячи зі спорідненістю елементів до кисню, відбувається послідовне окислення активних елементів з переведення їх в газову або шлакову фазу.

Застосування конвертерного процесу з одночасною продувкою металу окислювальною сумішшю кисню дозволить окислити вуглець, а Si і Mn і перевести в шлакову фазу у вигляді SiO₂ і MnO), при цьому окислення фосфору не відбувається, тому що при температурах вище 1273К спорідненість фосфору до кисню нижче, ніж у заліза.

Вступ. Застосування марганцевих феросплавів різного марочного складу для розкислення і легування сталі істотно підвищує весь комплекс фізико-механічних властивостей і функціональних характеристик виготовленої сталеві металопродукції. Валове виробництво феросплавів широкого сортаменту визначається кількістю і якістю виплавленої сталі. Зміни в кількості виплавленої сталі в світі обумовлюють відповідні коливання обсягів вироблених феросплавів. У 2016 р виплавка сталі в світі склала 1,628 млрд.т. За прогнозами до 2020 року виплавка збільшиться до 1,814 млрд.т. За підсумками рейтингу Україна займала в 2016 році 10 місце (24,2 млн.т) серед найбільших виробників сталі в світі, а у 2017 році – 19,898 млн.т. [1].

Україна має в своєму розпорядженні найбільші в світі родовища марганцевих окисних і карбонатних руд із сумарними балансовими запасами на Нікопольському і Великотокмацькому родовищах ~ 2 млрд т. Виплавка марганцевих феросплавів перевищує 1 млн. т на рік [2]. У сучасному промисловому виробництві особливі вимоги пред'являються до споживчих характеристик сталі, які в значній мірі залежать від складу і небажаних домішок. Для більшості марок сталі такою домішкою є фосфор, основне джерело надходження якого є марганцеві феросплави. Виплавка феросплавів з необхідним вмістом фосфору можлива тільки за умови забезпечення виробництва низькофосфористою марганцевою сировиною. У зв'язку з цим отримання стандартних по фосфору феросплавів вимагає попередньої дефосфорації концентратів, яка може здійснюватись електрометалургійним способом шляхом селективного відновлення фосфору з його оксиду вуглецем. При цьому відновлюються практично повністю залізо і частково (до 10%) марганець.

Актуальність проблеми. Високовуглецевий феромарганець марки ФМн70 з 0,35% фосфору підвищує концентрацію фосфору в сталі в 3-5 разів [3]. У конструкційній сталі з масовою часткою марганцю 0,5-1% ФМн70 вносить лише 0,003-0,005% фосфору, що в 5-10 разів нижче вимог стандартів. Однак в роботі [5] показано, що і в цьому випадку зниження концентрації фосфору до тисячних часток відсотка дозволяє помітно підвищити пластичні і втомні властивості металу. Підвищення якості марганцевих сплавів за вмістом в них фосфору і ефективності виплавки феросплавів з низьким вмістом

фосфору має велике значення не тільки для виробництва високолегованої, але і вуглецевої сталі масового призначення.

За прийнятою «класичною» технологією корисним продуктом дефосфорації марганцевих концентратів електрометалургійним способом є малофосфористий марганцевий шлак. Побічним продуктом є попутний сплав з високим вмістом фосфору складу, % мас.: Mn 45-55; P 3-4; Si 0,2-0,5; C 3,0-4,0 і інших домішок. Утворення попутного високофосфористого марганцевого сплаву, що не має споживчої вартості, призводить до втрати марганцю з цим попутним сплавом, що становить 12-22% від заданої кількості марганцю в електропіч з марганцевим концентратом, що вимагає проведення досліджень по дефосфорації попутного високофосфористого сплаву.

Аналіз літературних даних. Підвищення питомого вмісту фосфору (P/Mn) в марганцеворудній сировині викликає необхідність збільшення витрат низькофосфористого шлаку для отримання феросплавів з низьким вмістом фосфору. Особливістю електрометалургійного методу дефосфорації руди і концентратів і одним з основних його недоліків є необхідність підвищення вмісту кремнезему в шлаку до 25-26% для періодичного процесу і 29-31% для безперервного (18-20% у вихідному концентраті) [5,6]. Збільшення SiO₂ в шлаку необхідно для надання шлаку високої рідкоплинності і створення умов повного поділу по щільності шлаку і частинок високофосфористого супутнього металу. Застосування низькофосфористого шлаку при виплавці феромарганцю надає негативно впливу на якість сплаву за рахунок більшої кількості кремнезему, який вноситься шлаком в порівнянні з концентратами, а це веде до підвищення вмісту фосфору в сплаві [7]. Однак отримання феромарганцю з вмістом P < 0,55% і силікомарганцю з вмістом P < 0,5% при використанні тільки марганцевих агломератів практично неможливо.

Зниження SiO₂ досягається при виплавці переробного низькофосфористого шлаку з підвищеним вмістом Na₂O і K₂O при введенні в шихту лужних алюмосилікатів, наприклад пегматиту (8-10% Na₂O + K₂O; 13-15% Al₂O₃; 70-75% SiO₂) [6,8,9]. Промислові дослідні плавки в печі потужністю 5,0 МВ А періодичним процесом показали, що при введенні в шихту пегматиту з розрахунку отримання в шлаку 2,5-3,5% Na₂O+K₂O концентрація SiO₂ знижується з 27-29 до 22-24%, при цьому в'язкість шлаку, отриманого з застосуванням пегматиту,

нижче в'язкості звичайного шлаку в інтервалі температур 1280-1450°C на 20-30°C.

Авторами [10] були запропоновані кальцій і його сплави в якості реагентів для дефосфорації марганцевих сплавів у відновлювальних умовах. Проте, кальцій має більшу спорідненість до вуглецю і вступає в зв'язок з вуглецем легше, ніж з фосфором, що знижує ефективність його використання для видалення фосфору. Цей метод дефосфорації недоцільно використовувати для високовуглецевих сплавів марганцю.

Підвищений вміст кремнію в металевому розплаві знижує ефективність його дефосфорації. Тому необхідно знижувати вміст кремнію будь-яким традиційним способом нижче 0,6% по масі. Найкращі результати отримують, коли марганцевий сплав має вміст кремнію не більше 0,1%. Найбільша ефективність знекремнювання досягається введенням окислювачів і флюсів в розплав. Окислювач може бути у вигляді газів (O_2 та CO) або у вигляді твердих частинок оксидів заліза і марганцю або карбонатів лужних і лужно-земельних металів, оксида барію. При досягненні необхідної концентрації кремнію в сплаві шлак, насичений SiO_2 , необхідно максимально видалити. Стадію дефосфорації здійснюють шляхом обробки марганцевого сплаву з низьким вмістом кремнію оксидом барію в окислювальних умовах. Флюси для розрідження шлаку можуть бути використані разом з оксидом барію у вигляді оксидів або галогенідів лужних і лужноземельних металів.

Аналіз термодинамічних даних показує, що при дефосфорації феромарганцю можливе утворення газоподібного фосфору або його газоподібних сполук PH_3 , PCl_3 , PCl_5 , утворення фосфідів типу Ca_3P_2 при відновлювальних умовах, а в окислювальних умовах ортофосфатів $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4 [11-15].

Відомо, що відновна дефосфорація найбільш інтенсивно відбувається при високих температурах. Крім того, цей вид дефосфорації пов'язаний з витрачанням або утворенням дуже активних сполук, наприклад, фосфідів лужноземельних металів. Окислювальна дефосфорація найбільш інтенсивно відбувається при знижених температурах і, як правило, пов'язана з витрачанням порівняно недорогих недефіцитних матеріалів [16-18]. Для дефосфорації сплавів марганцю можуть бути використані легкоплавкі реагенти і суміші:

хлористий кальцій; хлористий натрій; їх суміші; хлористий натрій і сода та інші.

Дефосфорація марганцевих сплавів тільки розплавами хлористого кальцію, а також сумішню хлористого кальцію і хлористого натрію дозволяє отримати лише незначне зниження вмісту фосфору (на 11-25%) [19]. Більш високі показники дефосфорації отримані при використанні легкоплавких солей з додаванням киснево-вмісних компонентів [18-20]. Показано, що при обробці сумішами такого складу підвищується ступінь дефосфорації марганцевих сплавів, яка залежить від кількості і співвідношення використовуваних солей. Паралельно з процесом дефосфорації відбувається видалення вуглецю, причому більшою мірою вуглець видаляється зі сплавів з високим вмістом фосфору. Таким чином, при обробці марганцевих сплавів розплавами солей має місце твердофазна дефосфорація, при цьому вміст фосфору в сплавах знижується на 62-75% особливо при обробці сумішами натрій-вмісних сполук.

Результати експериментальних досліджень. В якості високо-вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору використовували попутний метал, одержаний при виробництві малофосфористого шлаку на Нікопольському феросплавному заводі. Процес дефосфорації попутного металу передбачає окислення фосфору, зв'язування оксиду фосфору в міцні з'єднання (фосфати) і переведення їх в шлакову фазу.

В якості окислювача використовували прокатну окалину (склад, % мас: FeO- 59,5; Fe₃O₄ - 38,9). До складу попутного металу входить кремній, який має значно більш високу спорідненість до кисню, ніж фосфор, то, природно, він буде окислюватися в першу чергу з утворенням оксиду кремнію з температурою плавлення значно вищою за температуру експериментальних досліджень.

Для утворення на поверхні розплаву легкоплавкого шлаку (з температурою плавлення менше 1300°C потрійної системи SiO₂-CaO-Al₂O₃ (SiO₂-62%; CaO-23%; Al₂O₃-15%) вводили присадки вапна і глинозему. Величину присадок визначали, виходячи з можливого утворення SiO₂ в результаті повного окислення кремнію попутного металу за рахунок кисню окалини.

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 дослідах 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). Питома витрата окалини склав 57 кг/т металу. Питома витрата шлакоутворюючих (вапна та глинозему) для формування на поверхні розплаву легкоплавкого шлаку склала 8,8 кг/т металу (для вапна) і 5,8 кг/т металу (для глинозему). Для прискорення засвоєння присадок здійснювали примусове перемішування розплаву молібденовим стрижнем. Після формування рідкоплинної шлакової фази відбрали пробу металу на хімічний аналіз. Потім з поверхні розплаву видалили (методом заморожування на сталевий пруток) весь шлак.

З метою визначення повноти окислення кремнію, а також можливості окислення фосфору, на поверхню розплаву порціями присадили окалину з питомою витратою 57 кг/т металу. Після засвоєння окалини присадили CaO і Al₂O₃. Питома витрата вапна і глинозему складала, відповідно, 8,8 кг/т металу і 5,8 кг/т металу. В таблиці 1 наведені результати аналізу проб металлу.

Таблиця 1

Результати аналізу проб металлу

Матеріал	Si	P	Mn
Вихідний метал	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

Отримані результати показують, що при окисненні 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.

Дедалі більшого поширення в металургійній промисловій практиці отримують конвертера з донним або комбінованим підведенням дуття. Можливості управління окислювальним періодом процесу, за рахунок регулювання окислювального потенціалу газової суміші, що підводиться, 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.

Окислювальні процеси, у тому числі і конвертерний з донною продувкою сумішами кисень-аргон або кисень-азот (АОД і ГКР), дозволяють отримувати рідкий напівпродукт з низьким вмістом вуглецю та інших активних елементів. Виходячи зі спорідненості елементів до кисню, відбувається послідовне окислення активних елементів з переведення їх в газову або шлакову фазу.

Застосування конвертерного процесу з одночасною продувкою металу окислювальною сумішшю кисню та дозволить окислити вуглець, а Si і Mn і перевести в шлакову фазу у вигляді SiO_2 і MnO , при цьому окислення фосфору не відбувається, тому що при температурах вище 1273К спорідненість фосфору до кисню нижче, ніж у заліза.

Результати математичного моделювання (рис.1 а, б) процесу окислення попутного металу киснем при температурі продувки 1973К киснем в конвертері показують принципову можливість отримання низькофосфористого шлаку з попутного металу, при цьому ступінь вилучення марганцю в шлак може скласти не менше 95%. Метал з вмістом фосфору 8-9%, що залишається, може використовуватися в якості некондиційного ферофосфору для застосування при виплавці ливарних чавунів.

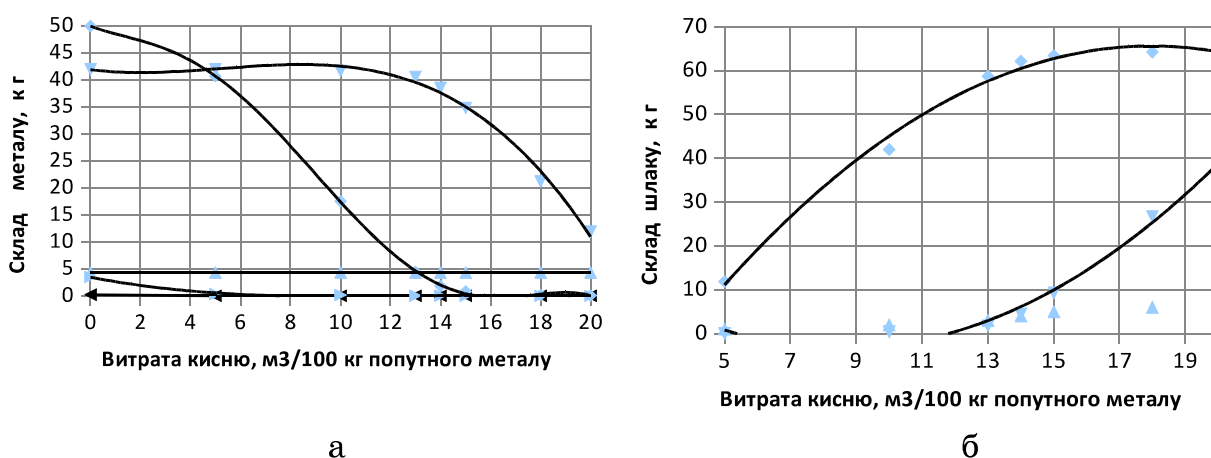


Рисунок 1 - Вплив кількості кисню, м³/100 кг попутного металу, на змінення складу металу (рис.1а) та шлаку (рис.1б)

Як показують результати моделювання, раціональна витрата кисню складає 12-13 м³/100 кг попутного високо фосфористого металу. При цьому утворюється 47-54 кг металу і 54-60 кг шлаку, втрата марганцю зі шлаком складає 8-5 кг. Для шлаку, який містить 97.5 - 96,2% MnO та описується системою MnO-SiO₂ температура плавлення становить 1730-1770°C. З метою зниження температури плавлення шлаку та підвищення його рідко плинності введення SiO₂ (до 40-30-25% вмісту в шлаку) дає відповідно температуру плавлення 1250-1345-1315°C по діаграмі стану системи MnO-SiO₂. Для цих умов необхідна маса SiO₂ становить 24-26 кг.

Висновок. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджена можливість зниження вмісту фосфору у вуглецевих марганцевих сплавах при застосуванні твердих сумішей (прокатна окалина, вапно і глинозем).

ЛІТЕРАТУРА

1. Monthly crude steel production. World Steel Association (24 Apr 2017).
2. Грищенко С.Г. Эффективность и экологичность – будущее ферросплавной промышленности (по материалам международного конгресса INFACON-14) /С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, М.И. Гасик// Сталь. – 2015. – С. 18-24.
3. Влияние фосфора на сопротивление разрушению низкоотпущенной стали в зависи-мости от размера зерна / У. П. Латышова, Г. А. Островский, В. И. Сарак [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т.45. – Вып. 2. – С. 417-419.
4. Стародубов К. Ф. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали / К.Ф.Стародубов, В. В. Калмыков // Сталь.– 1960. – № 11. – С.1034-1037.
5. Металлургия марганца Украины / Б. Ф. Величко, В. О. Гаврилов, М. И. Гасик [и др.]. – К. : Техника, 1996. – 472 с.
6. Исследование процесса выплавки малофосфористого марганцевого шлака пониженной вязкости / Кучер А.Г., Гасик М.И., Ткач Г.Д. /Восстановительные процессы в производстве ферросплавов: сб. науч. тр./ отв. ред. Гасик М. И. и др. – М. : Наука, 1977. – С. 207-209.
7. Повышение эффективности производства марганцевых ферросплавов с пониженным содержанием фосфора / А. В. Коваль, И. И. Люборец, П. Ф. Мироненко [и др.] // Сталь. – 1996. – № 7. – С. 28-31.
8. Садовский Н. Г. Исследование влияния Na₂O, K₂O, MgO и Al₂O₃ на вязкость и плав-кость бесфосфористого марганцевого шлака / Н.Г. Садовский, Е.М. Стригачев, М.И. Гасик // Metallurgy and coke chemistry. – 1978. – Вып. 56. – С. 41-45.

9. Гасик М. И. Физико-химические особенности углетермической электроплавки мар-ганцевых концентратов при получении бесфосфористого шлака / М. И. Гасик, Н. Г. Садовский / Восстановительные процессы в производстве ферросплавов: сб. науч. трудов / отв. ред. Гасик М. И. и др. – М.: Наука, 1977. – С. 203-206.
10. Young E. Lee; Robert H. Kaiser Patent Number: 4,752,327 Date of Patent: Jun. 21, 1988.
11. Кучер А.Г., Мироненко П. Ф. Термическая подготовка карбонатных марганцевых руд перед электроплавкой// Физико-химические процессы в электротермии сплавов: Сб. науч. тр. - М.: Наука, 1984. - С. 25-34.
12. Бараташвили И. Б. Теоретические основы дефосфорации и десульфурации. — Тби-лиси: Мецниереба, 1987. - 160 с.
13. Радугин В.А., Толстогузов Н.В. О роли лебоита в процессе рассыпания ферросили-ция// Производство ферросплавов. - Кемерово, 1975. -С.42-49.
14. Островский О.И, Григорян В.А. Термодинамика процессов дефосфорации// Изв. вузов. ЧМ. -1989.-№9 11.-С. 1-16.
15. Игнатъев В.С., Лизогуб В.А., Хитрик СИ. Дефосфорация марганцевых ферросплавов в жидком состоянии// Физико-химические основы металлургии марганца. — М.: Наука, 1977. -С. 32-38.
16. Исследование восстановительной дефосфорации расплавов марганца/ В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, Д.Л. Маслов и др.// Изв. АН СССР. Металлы. - 1994. -№5.- С. 22-26.
17. Получение низкофосфористых марганцевых ферросплавов/В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, Н.Н. Кашин и др. // Сталь. - 1995.-№ 5. - С. 46-50.
18. Рожихина ИД, Нохрина О.И. Дефосфорация марганцевых сплавов расплавами со-лей// Изв. вузов. ЧМ. - 2000. - № 12. - С. 11-13.
19. Рожихина И.Д. К вопросу о дефосфорации марганцевых сплавов / Вестник ЮУрГУ, № 10, 2006.—С.56-60.Серия «Металлургия», выпуск 7.
20. Патент № 2209252 РФ МКИ С21С7/064. Способ дефосфорации ферромарганца/ ИД. Рожихина, О.И. Нохрина, А.В. Латышев и др. - №2002103686/02; заявл. 08.02.02; опубл. 27.07.03. Бюл. № 21.