

Рубан А.В., Гладких В.А., Куцін В.С.

## Термодинамічне та експериментальне визначення температурних умов рівноваги металевої та оксидної фаз при сумісному відновленні оксидів марганцю та кремнію вуглецем

Ruban A., Gladkih V., Kucin V.

## Thermodynamic and experimental determination of the temperature equilibrium conditions of the metal and oxide phases with the combined reduction of manganese and silicon oxides by carbon.

**Метою** роботи є визначення оптимальних температурних умов процесу сумісного вуглецевотермічного відновлення оксидів марганцю та кремнію при виплавці феросилікомарганцю, які дозволяють найбільш суттєво зменшити вміст MnO у кінцевому шлаку. **Методика.** Термодинамічними розрахунками сумісного відновлення оксидів марганцю та кремнію вуглецем для системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> з урахуванням утворення силікокарбідної фази марганцю Mn<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>C (яка притаманна сплаву з вмістом 15-20% Si) встановлено, що рівноважна температура процесу становить 1515-1530°C при вмісті 13-17% MnO у шлаку. **Результати.** Отримані залежності вмісту MnO у рівноважному шлаку від основності та температури вуглецевотермічного відновлення системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> доводять коректність термодинамічного обґрунтування визначеного температурного діапазону. Найбільш істотне зниження вмісту MnO у кінцевому шлаку спостерігається в інтервалі температур 1500 -1550°C та становить 14% абсолютних, що свідчить про підвищення інтенсивності відновлення марганцю в наведеному інтервалі температур. На основі викладеного у статті термодинамічного аналізу обґрунтовано температурні умови рівноваги металевої та оксидної фаз при сумісному відновленні оксидів марганцю та кремнію вуглецем для проведення лабораторних випробувань. **Наукова новизна.** На підставі власних досліджень та літературних даних сформовано масив, з використанням якого методом парної і множинної кореляції встановлено залежність вмісту MnO у шлаку від температури процесу та його основності під час вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з оксидної системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> за температур 1450 - 1600°C. **Практична значущість.** Отримані результати можуть бути використані за для реальних процесів виплавки марганцевих феросплавів у рудовідновлювальних електропечах.

**Ключові слова:** система MnO–CaO–SiO<sub>2</sub>, термодинаміка, вуглецевотермічне відновлення, шлак, основність, рівноважний вміст, температура.

**The aim of the work** is to determine the optimal temperature conditions of the process of compatible carbon-thermal reduction of manganese and silicon oxides in the smelting of ferrosilicon-manganese, which allow to most significantly reduce the MnO content in the final slag. **Methodology.** Thermodynamic calculations of the combined reduction of manganese and silicon oxides with carbon for the MnO – CaO – SiO<sub>2</sub> system taking into account the formation of the silicon carbide phase of manganese Mn<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>C (which is inherent in an alloy containing 15-20% Si) showed that the equilibrium process temperature is 1515-1530 °C content of 13-17% MnO in the slag. **Results.** The obtained dependences of the MnO content in the equilibrium slag on the basicity and temperature of the carbon-thermal reduction of the MnO – CaO – SiO<sub>2</sub> system prove the correctness of the thermodynamic substantiation of the determined temperature range. The most significant decrease in the MnO content in the final slag is observed in the temperature range of 1500 -1550 °C and is 14% absolute, which indicates an increase in the intensity of manganese reduction in the given temperature range. On the basis of the thermodynamic analysis presented in the article, the temperature conditions of equilibrium of the metal and oxide phases at the joint reduction of manganese and silicon oxides with carbon for laboratory tests are substantiated. **Scientific novelty.** Based on our own research and literature data, an array was formed, using which the method of pair and multiple correlation established the dependence of MnO content in slag on the process temperature and its basicity during carbon-thermal reduction of manganese and silicon from MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> oxide system at temperatures 1450 - 1600 °C. **Practical significance.** The obtained results can be used for real processes of smelting of manganese ferroalloys in ore-reducing electric furnaces.

**Keywords:** MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> system, thermodynamics, carbon-thermal reduction, slag, basicity, equilibrium content, temperature

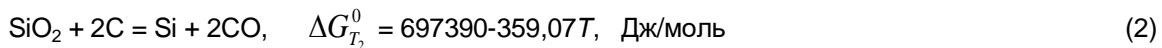
### Вступ

Процеси сумісного вуглецевотермічного відновлення марганцю і кремнію при виплавці феросилікомарганцю є предметом постійного термодинамічного і фізико-хімічного аналізу, що дозволяє оцінити та спрогнозувати температурні умови, спрямованість і ступінь завершеності процесу. Це викликано зміною фізичних властивостей, хімічного і гранулометричного складу вихідних рудних матеріалів, виду і кількості вуглецевого відновника, умов проведення процесу у відкритих, закритих і герметичних рудовідновлювальних агрегатах.

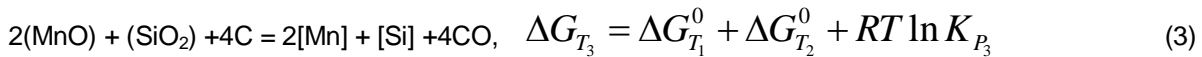
Термодинамічне обґрунтування процесу сумісного вуглецевотермічного відновлення оксидів марганцю та кремнію.

Вміст MnO в кінцевому шлаку у значній мірі визначає техніко-економічні показники процесу отримання феросилікомарганцю. Тому, одним з напрямків досліджень є визначення раціональних умов відновлення марганцю та кремнію вуглецем з одночасним отриманням продукту заданої якості.

Ключовими реакціями під час виплавки феросилікомарганцю є реакції відновлення оксидів марганцю та кремнезему [1]:

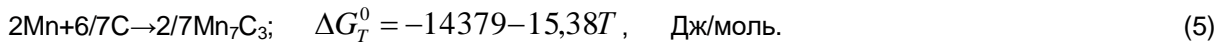


Хімізм процесу виплавки феросилікомарганцю можна записати як сумісне відновлення оксиду марганцю та кремнію вуглецем із оксидного розплаву з розчиненням марганцю та кремнію в металевій фазі:

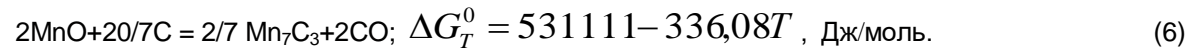


$$\lg K_{P_3} = 2 \lg a_{[\text{Mn}]} + \lg a_{[\text{Si}]} - 2 \lg a_{(\text{MnO})} - \lg a_{(\text{SiO}_2)} \quad (4)$$

У реальних умовах під час вуглецевотермічного відновлення оксиду марганцю утворюються його карбіди. Основним серед них є  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  [2]:



Таким чином реакція (1) має вигляд:



У реальних умовах під час сумісного вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію утворюються силікокарбідні фази марганцю. Для феросилікомарганцю, який містить 15-20% Si (марка  $\text{MnC17}$ ), найбільш характерною є фаза  $\text{Mn}_7\text{Si}_3\text{C}$ , існування якої підтверджено в роботі [3]. Тоді, реакцію (3) можна навести у вигляді:



$$\Delta G_{T_5} = 1228501 - 695,15T + 38,3T \cdot \lg a_{[\text{Mn}]} + 16,4T \cdot \lg a_{[\text{Si}]} - 38,3T \cdot \lg a_{(\text{MnO})} - 16,4T \cdot \lg a_{(\text{SiO}_2)} \quad (8)$$

Для проведення термодинамічного обґрунтування процесу сумісного вуглецевотермічного відновлення марганцю і кремнію необхідно враховувати активності компонентів оксидного і металевого розплавів з урахуванням утворення силікокарбідних фаз марганцю. Розрахунок активності компонентів шлакового розплаву виконано згідно до теорії регулярних іонних розчинів В.А. Кожеурова[4]. Проте, розрахувати активність компонентів металевого розплаву з урахуванням силікокарбідних фаз марганцю досить складно, а існуючі данні носять більш експериментальних характер. Враховуючи встановлений нами фазовий склад промислового феросилікомарганцю марки  $\text{MnC17}$  [3,5], та експериментальні дані [6] визначено активності марганцю та кремнію в системі  $\text{Mn-Si-C}$ . Це дозволило розрахувати рівноважну температуру процесу сумісного відновлення марганцю та кремнію вуглецем згідно до рівняння (7) під час виплавки сплаву з вмістом 15-20% Si. Таким чином, рівноважна температура процесу становить 1515-1530°C при вмісті 13-17%  $\text{MnO}$  у шлаку,

що забезпечує достатню повноту відновлення марганцю та кремнію.

Методи дослідження. Результати та їх обговорення.

Згідно до наведеного вище термодинамічного обґрунтування температури рівноваги процесу сумісного відновлення марганцю та кремнію вуглецем, яка становить 1515-1530°C, нами встановлено температурний інтервал 1450 - 1550°C для проведення подальших лабораторних досліджень з виплавки феросилікомарганцю марки  $\text{MnC17}$ .

На підставі отриманих результатів власних дослідницьких плавок [3,5], а також з урахуванням даних [7-9] сформовано масив даних (табл. 1), з використанням якого методом математичної статистики проведено дослідження залежності вмісту  $\text{MnO}$  у шлаку від температури процесу та основності під час вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з оксидної системи  $\text{MnO-CaO-SiO}_2$  в інтервалі температур 1450 - 1600°C. Межі досліджених складів наведено на рис. 1.

Таблиця 1  
Хімічний склад рівноважного металу та шлаку, які отримано під час вуглецевотермічного відновлення системи  $\text{MnO-CaO-SiO}_2$

Значення	Вміст, %						Основність шлаку
	шлак			метал			
	$\text{SiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{Mn}$	$\text{Si}$	$\text{C}$	$\text{CaO/SiO}_2$
min	33,0	2,80	10,30	70,56	0,33	0,25	0,20
max	66,00	48,0	63,0	92,17	29,20	7,46	1,87

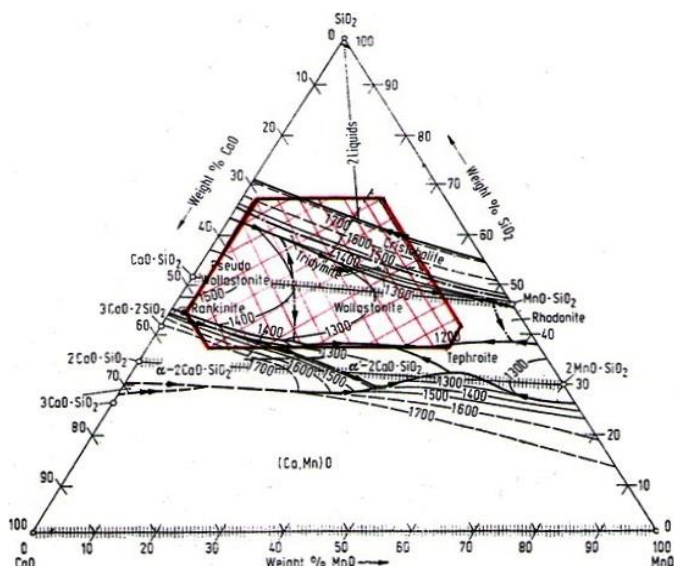


Рис. 1. - Діаграма стану системи MnO-CaO-SiO<sub>2</sub>: заштриховано межі досліджених складів.

Здатність MnO і SiO<sub>2</sub> до відновлення залежить від їх активності в оксидному розплаві, а також визначається температурними умовами процесу. Експериментальне вивчення авторами [5, 7-9] впливу складу зазначеної системи і температури дає можливість на основі масиву даних (табл. 1) оці-

нити якісно і кількісно взаємозв'язок вище наведених параметрів.

На рис. 2-4 наведено залежність вмісту MnO у рівноважному шлаку від співвідношення CaO/SiO<sub>2</sub> і температури. Значення коефіцієнта детермінації R<sup>2</sup> (табл. 2) свідчить про надійність і значимість отриманих зв'язків.

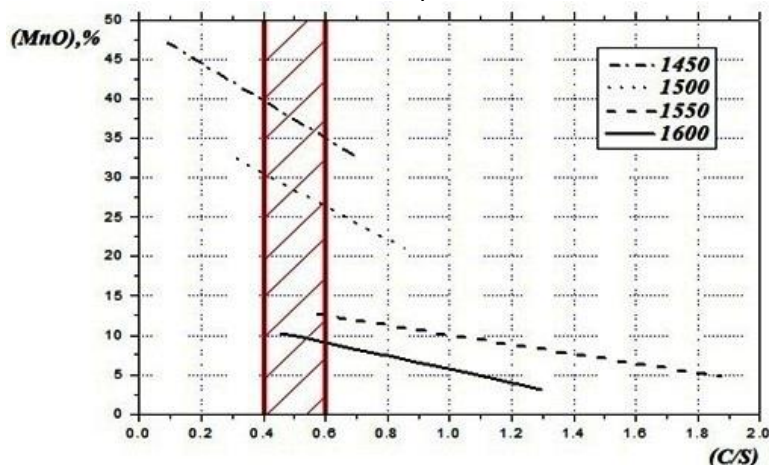


Рис. 2 - Залежність вмісту (MnO),% від співвідношення CaO/SiO<sub>2</sub> (C / S) в шлаку при вуглецевотермічному відновленні системи MnO-CaO-SiO<sub>2</sub> при різній температурі; заштриховано: область, яка відповідає основності при отриманні сплаву марки МНС17.

Таблиця 2

Кореляційні рівняння і значення коефіцієнта детермінації R<sup>2</sup> (до рис.2).

t, °C	Рівняння	R <sup>2</sup>
1450	$(MnO) = -23.742(CaO / SiO_2) + 49.309$	0.908
1500	$(MnO) = -20.907(CaO / SiO_2) + 38.927$	0.988
1550	$(MnO) = -6.053(CaO / SiO_2) + 16.131$	0.887
1600	$(MnO) = -8.499(CaO / SiO_2) + 14.194$	0.865

Аналіз даних показав, що температури 1450 - 1500°C не забезпечують достатньої міри відновлення MnO. Рівноважний вміст MnO при основності 0,4-0,6 зменшується від 40% до 35% при 1450°C та від 30% до 27% при 1500°C, відповідно. Такий

вміст MnO у шлаку не відповідає вимогам промислового виробництва.

Підвищення температури процесу в межах 1550 - 1600°C не істотно впливає на кінцевий вміст MnO у рівноважному оксидному розплаві. Вміст

MnO при основності 0,6 становить 13% при 1550°C та 9% при 1600°C. Окрім того, слід зазначити, що підвищенням температури процесу до 1600°C бу-

де призводити до збільшення витрат електроенергії.

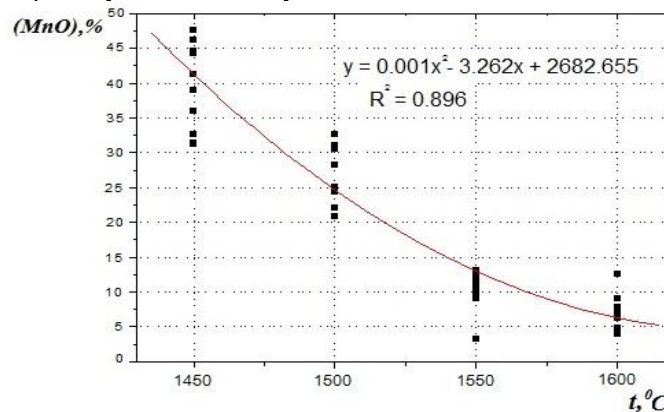


Рис. 3 – Залежність вмісту (MnO),% в шлаку від температури (t, °C) при вуглецевотермічному відновленні системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub>.

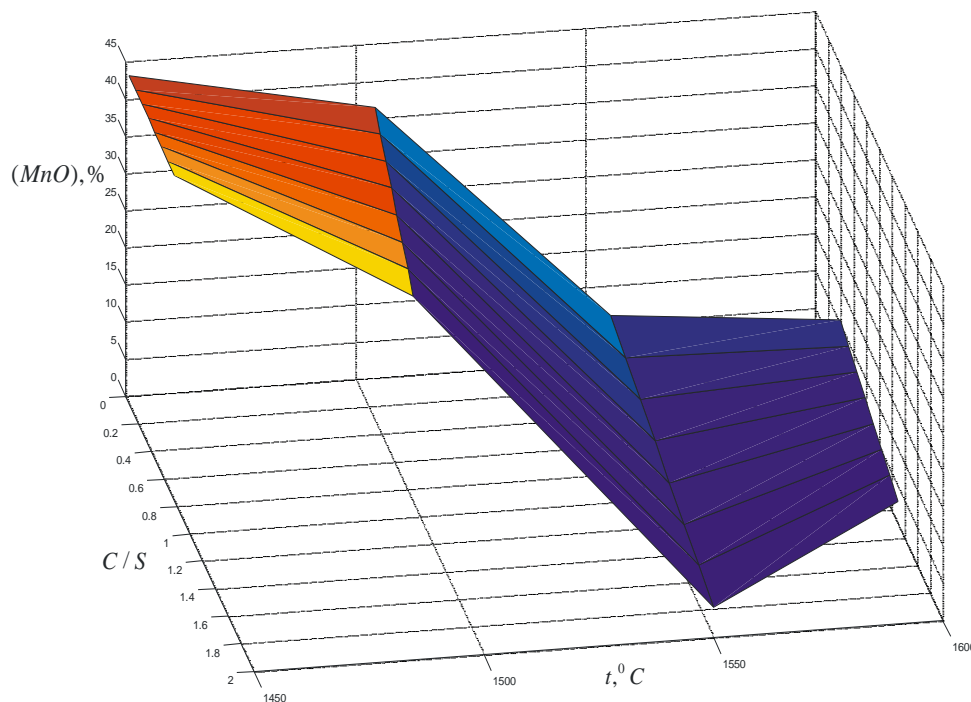


Рис. 4 - Зв'язок між вмістом (MnO),%, співвідношенням CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) в шлаку і температурою (t, °C) при вуглецевотермічному відновленні системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub>.

З рис.4 видно, що найбільш істотне зниження вмісту MnO у кінцевому шлаку спостерігається в інтервалі температур 1500 -1550°C, яке при основності 0,6 знижується з 27% до 13% та становить 14% абсолютних, що свідчить про підвищення інтенсивності відновлення марганцю в наведеному інтервалі температур.

Наведені дані підтверджують термодинамічні розрахунки рівноважних температур для зазначеної системи та можуть бути використані за для реальних процесів виплавки марганцевих феросплавів у потужних рудовідновлювальних електропечах.

**Висновки:**

Термодинамічними розрахунками сумісного відновлення оксидів марганцю та кремнію вуглецем для системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> з урахуванням утворення силікокарбідної фази марганцю Mn<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>C (яка притаманна сплаву з вмістом 15-20% Si) встановлено, що рівноважна температура процесу становить 1515-1530°C при вмісті 13-17% MnO у шлаку.

Отримані залежності вмісту MnO у рівноважному шлаку від основності та температури вуглецевотермічного відновлення системи MnO–CaO–SiO<sub>2</sub> доводять коректність термодинамічного обґрунтування визначеного температурного діапазону. Найбільш істотне зниження вмісту MnO у кін-

цевому шлаку спостерігається в інтервалі температур 1500 -1550°C та становить 14% абсолютних, що свідчить про підвищення інтенсивності відновлення марганцю в наведеному інтервалі температур.

#### Бібліографічний опис:

1. Гасик М.И. Марганец.– М.: Металлургия. – 1992. 608с.
2. Гасик М.И., Емлин Б.И., Электрометаллургия ферросплавов. – Киев: Вища школа, 1983. – 376с.
3. В.А. Гладких, А.В. Рубан, М.И. Гасик. Анализ растворимости углерода в тройной системе Mn-Si-C // Сучасні проблеми металургії. Том 19, Вып. 1. (2016). Наукові вісті. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2016, - С.226-233.
4. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Metallurgizdat, 1955. – 163 с.
5. Рубан А.В., Гладких В.А. Исследование процесса выплавки ферросиликомарганца с применением отсевов фракционирования высокоуглеродистого ферромарганца / Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2015. - №6. – С. 24-28.
6. Витусевич В.Т. Энтальпия образования расплавов Mn-Si-C / Металлы, 1992, №3, С.69-72.
7. Weizhong Ding, Sverre E. Olsen. Reaction equilibria in the production of manganese ferroalloys. - Metallurgical and materials transaction B. – Vol.27B, February, 1996, p.5-17.
8. Olsen S.E., Tangstad M., Lindstad T. Production of Manganese Ferroalloys / SINTEF and Tapir academic press, 2007, P. 43-110.
9. K. Tang, E. Ringdalen, M. Tangstad, S. Olsen. Potassium distribution between liquid Mn-Fe-C alloys and MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO slag. / Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII (June 9-12, 2013, Almaty, Kazakhstan). – Karaganda, Publisher: «P.Dipner», 2013. V.1, p.595-603.

#### References

1. Gasik M.I. Marganets.– М.: Metallurgiya. – 1992. 608s.
2. Gasik M.I., Emlin B.I., Elektrometallurgiya ferrosplavov. – Kiev: Vischa shkola, 1983. – 376s.
3. V.A. Gladkih, A.V. Ruban, M.I. Gasik. Analiz rastvorimosti ughleroda v troynoy sisteme Mn-Si-C // Suchasni problemi metalurgiyi. Tom 19, Vyip. 1. (2016). Naukovl vlsti. - Dnlpropetrovsk: NMetAU, 2016, - S.226-233.
4. Kozheurov V.A. Termodinamika metallurgicheskikh shlakov. – Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1955. – 163 s.
5. Ruban A.V., Gladkih V.A. Issledovanie protsessa vyiplavki ferrosilikomargantsa s primeneniem otseвов fraktsionirovaniya vyisokouglerodistogo ferromargantsa / Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyishlennost. – 2015. - #6. – S. 24-28.
6. Vitusevich V.T. Entalpiya obrazovaniya rasplavov Mn-Si-C / Metallyi, 1992, #3, S.69-72.
7. Weizhong Ding, Sverre E. Olsen. Reaction equilibria in the production of manganese ferroalloys. - Metallurgical and materials transaction B. – Vol.27B, February, 1996, p.5-17.
8. Olsen S.E., Tangstad M., Lindstad T. Production of Manganese Ferroalloys / SINTEF and Tapir academic press, 2007, P. 43-110.
9. K. Tang, E. Ringdalen, M. Tangstad, S. Olsen. Potassium distribution between liquid Mn-Fe-C alloys and MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO slag. / Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII (June 9-12, 2013, Almaty, Kazakhstan). – Karaganda, Publisher: «P.Dipner», 2013. V.1, p.595-603.

*Стаття поступила: 30.01.2019*