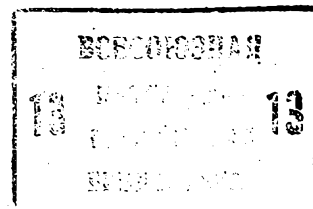




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3662825/22-02

(22) 18.11.83

(46) 07.04.85 Бюл. № 13

(72) Н.В.Толстогузов,

И.А.Селиванов и С.В.Носачев

(71) Сибирский ордена Трудового
Красного Знамени металлургический
институт им.Серго Орджоникидзе

(53) 669.74.3(088.8)

(56) 1. Дуррер Р., Фолькерт Г. Ме-
таллургия ферросплавов. М., Метал-
лургиздат, 1956, с. 216-226.

2. Рысс М.А. Производство ферро-
сплавов. М., "Металлургия", 1975,
с. 161-162.

(54)(57) 1. СПОСОБ ВЫПЛАВКИ МЕТАЛЛИ-
ЧЕСКОГО МАРГАНЦА электросиликотер-
мическим восстановлением, включающий
расплавление марганцевого сырья,
флюса и части силикомарганца и вве-
дение в рудно-флюсовый расплав ос-
тальной части силикомарганца, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с
целью снижения расхода электроэнер-
гии, повышения степени извлечения
марганца в металл и использования
силикомарганца, расплавление ведут
с использованием в качестве марган-
цевого сырья хлоркальциевого концен-
трата, взятого в количестве 520-

555 кг/т в смеси с известью, доломитом и частью силикомарганца, перед введением остальной части силикомарганца в количестве 47-53% его брикетируют с хлоркальциевым концентратом, известью, доломитом, алюминием, и связующим и прокаливают.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что на расплавление шихту подают в следующем соотношении компонентов, мас. %:

Хлоркальциевый концентрат	52,0-55,5
Доломит	10,5-12,5
Силикомарганец	21,0-24,0
Известь	Остальное

3. Способ по пп. 1 и 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что на брикетирование шихту подают в следующем соотношении компонентов, мас. %:

Силикомарганец	44,5-47,9
Хлоркальциевый концентрат	35,5-37,0
Доломит	8,0-9,0
Алюминий	2,6-3,5
Связующее	0,5-1,2
Известь	Остальное

4. Способ по пп. 1-3, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что брикеты вводят в рудно-флюсовый расплав при соотношении расплав-брикеты 2,0-2,15:1.

Изобретение относится к металлургии, в частности к производству металлического марганца.

Известен алумотермический способ производства металлического марганца, заключающийся в дроблении, измельчении и смешивании богатого марганцевого сырья с порошком алюминия, флюсами и запальной смесью и проплавлении этой шихты. В результате взаимодействия составляющих шихты образуется металлический марганец [1].

Недостатком процесса является то, что даже при выборе особо чистого и богатого по марганцу сырья сплав получается загрязненным фосфором, алюминием и другими примесями вследствие недостаточной чистоты используемых руд по этим элементам.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ выплавки металлического марганца электро-силикотермическим восстановлением, включающий расплавление марганцевого сырья и флюса и введение в рудно-флюсовый расплав силикомарганца. По этому способу марганцевый концентрат, бесфосфористый шлак, восстанавливают кремнием силикомарганца, для чего концентрат в смеси с известью и частью силикомарганца (~40% от общего расхода силикомарганца) задают в печь. Как только вся шихта расплавится, хорошо прогреется, в печь загружают остальную силикомарганец в твердом или жидком виде. Причем силикомарганец загружают частями, для лучшего использования кремния.

Для ускорения рафинирования металла от кремния за счет его перемешивания за 30 мин до конца плавки расплав продувают 2-4 раза воздухом под давлением 3-4 атм. После последней продувки металл и шлак выпускают в каскадно установленные стальные ковши. Для более полного отделения металла от шлака и понижения температуры металла ковш выдерживают в течение 3 ч, после чего металл разливают в металлические изложницы [2].

Недостатками известного процесса являются повышенный расход электроэнергии за счет длительности рафинирования, низкое извлечение марганца из бесфосфористого шлака (~46,5%), низкая степень использования кремния силикомарганца (~71%)

Наличие в конечном шлаке манганозита и тефроита свидетельствуют о том, что восстановление протекает не до конца вследствие того, что протекание восстановительных процессов лимитируется скоростью диффузионного растворения твердых кусочков силикомарганца, вводимых в шлако-флюсовый расплав. Скорость диффузионного растворения лимитируется диффузионным процессом, подводом кремния и закиси марганца к поверхности раздела фаз и отводом продуктов реакции в металл и шлак. На поверхности холодного кусочка силикомарганца, в момент попадания его в расплав, образуется твердая пленка шлака, которая затрудняет процессы массопередачи и теплопередачи, а также плавление силикомарганца.

Цель изобретения - снижение расхода электроэнергии, повышения степени извлечения марганца в металл и использования силикомарганца.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу выплавки металлического марганца электро-силикотермическим восстановлением, включающему расплавление марганцевого сырья, флюса и части силикомарганца и введение в рудно-флюсовый расплав остальной части силикомарганца, расплавление ведут с использованием в качестве марганцевого сырья хлоркальциевого концентрата, взятого в количестве 520-555 кг/т в смеси с известью, доломитом и частью силикомарганца, перед введением остальной части силикомарганца в количестве 47-55% его брикетируют с хлоркальциевым концентратом, известью, доломитом, алюминием и связующим и прокаливают.

На расплавление шихту подают при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Хлоркальциевый концентрат	52,0-55,5
Доломит	10,5-12,5
Силикомарганец	21,0-24,0
Известь	Остальное

На брикетирование шихту подают в следующем соотношении компонентов, мас. %:

Силикомарганец	44,5-47,9
Хлоркальциевый концентрат	35,5-37,0
Доломит	8,0-9,0

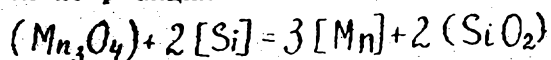
Алюминий	
(вторичный)	2,6-3,5
Связующее	0,5-1,2
Известь	Остальное

Причем брикеты вводят в рудно-флюсовый расплав при соотношении расплав-брикеты 2,0-2,15:1.

Состав используемого хлоркальциевого концентрата приведен в табл. 1.

Количество хлоркальциевого концентрата, задаваемого для рафинировочного расплава, составляет 520-555 кг/т шихты, что является оптимальным и обеспечивает нормальное течение плавки. Уменьшение количества концентрата < 520 кг/т шихты приводит к тому, что полученный рафинировочный расплав обеднен окислами марганца, а следовательно, кремний силикомарганца, поступающий с брикетами, используется не полностью и переходит в конечный металл. Увеличение количества концентрата > 555 кг/т шихты приводит к повышенным потерям марганца со шлаком вследствие недостатка восстановителя - кремния силикомарганца.

Силикомарганец вводят в состав шихты для получения рафинировочного расплава в количестве 21,0-24,0 мас.%. Введение такого количества силикомарганца уменьшает расход электроэнергии на расплавление рудно-флюсового расплава, так как благодаря его наличию значительная часть тепла выделяется по реакции



При этом благодаря образованию SiO_2 разжижается рудно-флюсовый расплав и ускоряется его плавление, что обеспечивает более полное полезное использование кремния силикомарганца, вводимого с шихтой для образования рудно-флюсового расплава.

Часть силикомарганца (47-55%) вводят с брикетами. Уменьшение доли силикомарганца, вводимого с брикетами, < 47% снижает полноту протекания восстановительных процессов. Кроме того, при этом снижается эффективность перемешивания. Увеличение доли силикомарганца, вводимого брикетами, > 55% приводит к тому, что конечный металл отличается повышенным содержанием кремния. Это способствует повышенному его угару.

Состав брикета является оптимальным для достижения максимального извлечения марганца из рафинировочного расплава и повышения использования кремния.

Вследствие большой термичности брикета последний растворяется в расплаве, при этом образующиеся капли реакционноспособного металла, содержащие 15-17% Si, пронизывают слой рафинировочного расплава и, взаимодействуя со свободными окислами марганца, восстанавливают их. Образующийся при этом конечный шлак обладает высокой жидкоподвижностью и низкой температурой плавления. Благодаря огромной поверхности взаимодействия капель металла с рафинировочным расплавом содержание окислов марганца в шлаке невелико и составляет ~5-8%, потери марганца испарением при этом минимальны. Капли металла, пронизывая рафинировочный расплав, производят его перемешивание.

Как показывают исследования, благодаря тонкому смешению силикомарганца и концентрата в брикете происходит чрезвычайно интенсивное восстановление окислов марганца (за 25-30 с на 90-95%). В результате этого концентрация марганца в каплях металла, образующегося в брикетах, составляет 82-85%, а кремния лишь 15-17%, что, благодаря большой разности в удельных весах капель металла и рафинировочного расплава, способствует успешному перемешиванию последнего.

Добавка доломита и извести в брикеты и смесь расплава обуславливается получением в конечном итоге шлака, содержащего наименьшее количество марганца, обладающего высокой жидкоподвижностью, низкой вязкостью и невысокой температурой плавления. Уменьшение концентрации доломита и извести менее 8,0 и 6,0 мас.% соответственно в брикете ведет к потерям марганца со шлаком. Увеличение содержания доломита и извести более 9,0 и 7,0 мас.% соответственно ведет к загущению шлака, что также отрицательно сказывается на основных показателях процесса.

Присутствие в брикетах алюминия повышает термичность брикета, что ведет к более быстрому протеканию процесса растворения и уменьшению

угара кремния. Увеличение навески алюминия более 3,5 мас.% ведет к повышению термичности брикета и, как следствие, увеличиваются потери марганца испарением. Уменьшение навески алюминия менее 2,6 мас.% ведет к понижению термичности брикета и увеличению времени рафинирования.

Количественное соотношение между расходом шихты на образование рафинировочного расплава и расходом брикетов должно составлять 2,0-2,15:1, так как именно такое соотношение обеспечивает получение металлического марганца, соответствующего ГОСТ 6008-75. Изменение этого соотношения в сторону увеличения массы брикета приводит к тому, что в конечном металле увеличивается содержание кремния. Изменение соотношения в сторону увеличения доли массы шихты для рафинировочного расплава приводит к повышенным потерям марганца со шлаком.

Силикомарганец и хлоркальциевый концентрат вводят в состав брикета в количественном соотношении в среднем 1,3:1,0, так как именно это соотношение обеспечивает максимальную скорость и высокую полноту восстановления (92-95%) закиси марганца, необходимую термичность брикета и оптимальный состав металла (содержание кремния 15-17%) для обработки рафинировочного рудно-флюсового расплава.

При значительном изменении этого соотношения в сторону уменьшения расхода силикомарганца понижается концентрация кремния в капле металла, а также за счет роста кратности шлака уменьшается термичность брикета, что ведет к потерям марганца и увеличению времени рафинирования. При значительном изменении этого соотношения в сторону увеличения расхода силикомарганца также понижается термичность брикета, что приводит к повышенному угару кремния вследствие плохого разделения продуктов реакции и повышенным потерям марганца.

Выплавку металлического марганца ведут следующим образом.

В нагретую рафинировочную печь загружают шихту, состоящую из хлоркальциевого концентрата, силикомарганца, извести и доломита, для приготовления рудно-флюсового рафинировочного расплава. Смесь нагревают

до полного ее расплавления. В результате взаимодействия компонентов шихты окисляются кремний и алюминий силикомарганца и образуются рафинировочный расплав и металлический марганец. Рафинировочный расплав содержит большое количество свободной окиси марганца. На расплав, после его полного расплавления, задают брикеты приведенного состава. Брикетные нагреватели за счет теплопередачи от расплава, и при определенной температуре алюминий начинает взаимодействовать с окислами марганца, вследствие чего начинается взаимодействие кремния силикомарганца с окислами марганца. В результате этого взаимодействия образуются капли металла с содержанием 15-17% кремния и шлака. Пронизывая рафинировочный расплав с высоким содержанием окиси марганца, кремний, содержащийся в каплях металла, взаимодействует с окисью марганца. Взаимодействие кремния металла с рафинировочным расплавом проходит в глубине расплава, поэтому практически весь кремний (96-97%) используется на восстановление окислов марганца. Разность удельных весов капель металла и рафинировочного расплава приводит к перемешиванию последнего. После определенной выдержки сплав сливают.

Пример 1. Получение марганца известным способом.

Печь Таммана нагревают до 1650°C и в нее помещают тигель, загруженный следующими материалами: бесфосфористый шлак 100 г и известь 73,5 г.

В табл. 2 приведен состав бесфосфористого шлака.

После расплавления загруженной смеси в тигель задают обычный перекись силикомарганец (СМн 26), состав которого приведен в табл. 3, в количестве 30,4 г, фракции 2-5 мм. Тигель выдерживают в течение 3 мин. Расплавленный металл и шлак выливают в металлическую изложницу, отделяют один от другого, взвешивают и определяют химический состав металла и шлака, приведенный в табл. 4.

В табл. 5 дан состав конечного шлака.

Извлечение марганца при этом составляет 60-65%. Полезное использование кремния 72-75%.

В табл. 6 приведены данные, характеризующие извлечение марганца из

рафинировочного расплава и использование кремния силикомарганца. Полученный металлический марганец соответствует требованиям ГОСТ 6008-75.

Пример 2. Получение металлического марганца предлагаемым способом.

Печь Таммана нагревают до 1650°C и помещают в нее тигель, загруженный материалами в количестве, приведенном в табл. 7.

Смесь проплавляют при 1650°C и на поверхность задают брикеты, приготовленные из материалов в количестве, приведенном в табл. 8.

Брикеты готовят следующим образом. Хлоркальциевый концентрат, имеющий фракцию 0,5-1,3 мм, саморассыпающийся силикомарганец отсеивают, к ним добавляют измельченный доломит, известь, порошок вторичного алюминия и связующее (B_2O_3 0,8-1,8% от общей массы), тщательно перемешивают и прессуют на лабораторном прессе усилием 10 т в виде таблетки диаметром 2,5-3,0 см и высотой 1,5-2 см. Затем брикеты выдерживают в течение 1 ч при 280°C.

5

10

15

20

25

30

После проплавления брикетов (25-30 с) смесь выдерживают в течение 3 мин. Расплавленный металл и шлак сливают в металлическую изложницу, отделяют один от другого и определяют химический состав полученных металла и шлака.

Состав металлического марганца приведен в табл. 9, усредненный состав шлака по трем сериям - в табл. 10.

В табл. 11 приведены данные, характеризующие использование кремния силикомарганца и извлечение марганца из хлоркальциевого концентрата.

Как видно из полученных данных, извлечение марганца в предлагаемом способе составляет 78-81%, а полезное использование кремния 86-91%.

Предлагаемый способ получения металлического марганца в сравнении с известным позволяет сократить расход электроэнергии в 1,5 раза, повысить извлечение марганца в металл на 15-16%, увеличить полезное использование кремния на 12-15%, уменьшить кратность шлака в 2-3 раза и, кроме того, снизить содержание фосфора в металле в 6-8 раз и улучшить санитарные условия в цехе при выплавке металлического марганца.

Т а б л и ц а 1

Составляющие	Mn_3O_4	CaO	CaCl	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5
Содержание, мас. %	82,3-87,3	6,0-11,0	3,4	0,5-0,8	3,5	Следы	Следы

Т а б л и ц а 2

Компоненты	MnO	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	MgO	P
Содержание, мас. %	57,3	27,9	0,1	4,9	4,4	3,3	0,01

Т а б л и ц а 3

Компонент	Si	Mn	P	Fe	C
Содержание, мас. %	29,6	66,9	0,04	2,1	0,05

Т а б л и ц а 4

Серия	Содержание элементов, %					Вес, г		Кратность шлака
	Mn	Si	Al	P	Fe	Металл	Шлак	
1	95,32	3,03	0,12	0,05	1,31	47,3	194,5	4,1
2	95,81	2,00	0,12	0,07	2,07	48,0	193,7	4,03
3	94,97	2,97	0,15	0,07	2,30	46,9	194,3	4,2

Т а б л и ц а 5

Компонент	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
-----------	----	------------------	-----	-----	--------------------------------

Содержание,
%

13,92-14,88 30,22-30,72 48,59-49,38 0,80-0,96 1,48-1,54

Т а б л и ц а 6

Серия	Извлечение Mn	Использование Si
1	59,90	72,31
2	63,48	76,10
3	62,53	74,32

Т а б л и ц а 7

Материал	Количество, г/мас.%, по серии		
	1	2	3
Хлоркальциевый концентрат	109,8/52,3	106,9/52,0	116,5/55,5
СМн II-I(3% Al)	45,3/21,6	49,4/24,0	44,1/21,0
Известь	30,9/14,8	27,8/13,5	28,3/13,0
Доломит	23,8/11,3	21,6/10,5	22,0/10,5

Т а б л и ц а 8

Материал	Содержание, г/мас.%, по серии		
	1	2	3
Хлоркальциевый концентрат	40,0/35,8	40,7/36,0	40,3/35,5
СмН II - I(3% Al)	52,6/47,0	49,0/44,5	54,5/47,9
Алюминий (вторичный)	3,1/2,8	3,8/3,5	2,96/2,6
Известь	7,0/6,2	7,7/7,0	6,8/6,0
Доломит	9,2/8,2	9,9/9,0	9,1/8,0
Связующее, % от общей массы брикета	1,2	1,2	1,4/1,2

Т а б л и ц а 9

Серия	Содержание элементов, %					Вес, г		Кратность шлака
	Mn	Si	Al	P	Fe	Металл	Шлак	
1	97,5	1,0	0,06	0,009	1,00	136,9	175,8	1,28
2	98,9	0,30	0,06	0,007	0,60	138,1	176,2	1,27
3	96,9	0,92	0,06	0,007	1,93	137,3	177,3	1,29

Т а б л и ц а 10

Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
6,97-8,72	29,44-32,3	39,49-40,20	9,37-10,20	6,01-6,40

Т а б л и ц а 11

Серия	Извлечение Mn, %	Использование Si, %
1	80,9	86,7
2	81,2	90,9
3	77,7	85,9