

*Проценко М.Ю.,
к.т.н. Эссельбах С.Б.,
к.т.н. Куберский С.В.,
к.т.н. Эссельбах В.С.
(ДонГТУ, Алчевск, Украина)*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДУГОВОГО ГЛУБИННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Проведено оцінку впливу енергетичних параметрів процесу ДГВ, температури у зоні відновлення та складу рудно-відновлювальних блоків на ефективність відновлення корисних елементів з шлаку і шламу виробництва силікомарганцю.

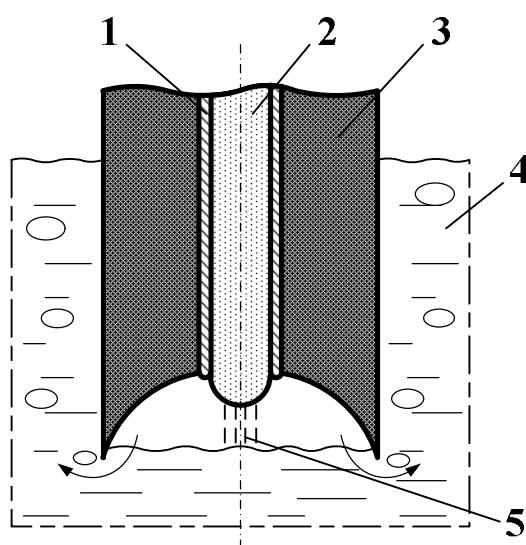
Ключові слова: дугове глибинне відновлення, дуговий блок, енерговитрати, потужність, температура, ступінь відновлення.

Проведена оценка влияния энергетических параметров процесса ДГВ, температуры в зоне восстановления и состава рудно-восстановительных блоков на эффективность восстановления полезных элементов из шлака и шлама производства силикомарганца.

Ключевые слова: дуговое глубинное восстановление, дуговой блок, энергозатраты, мощность, температура, степень восстановления.

В лабораторных условиях кафедры металлургии черных металлов ДонГТУ реализована высокоэффективная технология избирательного извлечения полезных элементов из вторичных металлургических материалов, отвальных шлаков и шламов ферросплавного производства. Извлечение производится методом дугового глубинного восстановления (ДГВ), схема которого представлена на рисунке 1.

Одним из основных преимуществ технологии ДГВ является то, что восстанавливаемые полезные элементы поступают в железоуглеродистый расплав для его рафинирования или легирования, минуя традиционно используемую в металлургии стадию получения ферросплавов. При такой схеме обработки стали или чугуна способ может быть достаточно эффективным, несмотря на присущие ему специфические дополнительные затраты. Поэтому анализ физико-химических условий и параметров новой технологии является весьма актуальным и имеет большое теоретическое и практическое значение.



1 – стальная трубка; 2 – электродная смесь; 3 – рудно-восстановительная часть; 4 – металлический расплав; 5 – столб дуги

Рисунок 1 – Принципиальная схема реализации процесса ДГВ

Целью настоящего исследования является, количественная оценка влияния энергетических параметров процесса ДГВ, начальной температуры расплава и количества восстановителя в составе рудно-восстановительных блоков на степень извлечения элементов из их оксидов и более сложных соединений в ванну железоуглеродистого расплава.

Восстановление полезных элементов из рудно-восстановительного блока (рисунок 1) сопровождается различными физико-химическими явлениями, каждое из которых в процессе ДГВ происходит в специфических условиях. Это химические реакции, тепломассообмен, гидро- и газодинамика, электрохимические эффекты, существенно зависящие от механических свойств самого дугового блока и его физических свойств, а также свойств и параметров окружающего расплава.

Особенности тепломассообменных явлений в ограниченном пространстве дугового узла (рисунок 1) оценивали на конкретном примере извлечения марганца из отвального шлака плавки силикомарганца химический состав которого представлен в таблице 1.

Из шлака с добавкой магнезии, графита и жидкого стекла формировали рудно-восстановительную смесь и изготавливали расходный блок. При формировании рудно-восстановительной смеси доля шлака составляла 0,71, графита 0,21, а жидкого стекла 0,08. Состав составляющих рудной части восстановительных блоков представлен в таблице 2.

Таблица 1 – Химический состав отвального шлака плавки силикомарганца

Материал	Содержание компонентов, %								
	MgO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	P ₂ O ₅	прочие
Исходный шлак	4,74	19,80	41,50	14,90	8,74	1,91	0,52	0,019	7,87
Шлак после добавки MgO*	14,20	17,55	37,18	13,74	7,75	1,69	0,46	0,017	7,41

*MgO – вводится в рудную часть с целью повышения ее основности и температуры плавления (доля MgO в смеси составила 11,38 %).

Таблица 2 – Химический состав рудной части восстановительных локов и используемых для ее изготовления материалов

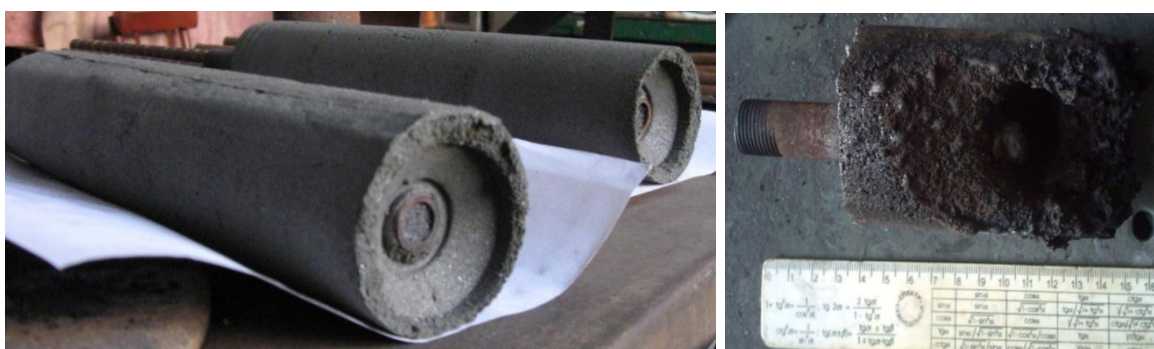
Материал	Доля вносимых компонентов, % по массе						
	C	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	прочие
Шлак	–	12,46	26,40	9,76	10,08	5,50	6,80
Графит	20,80	–	–	–	–	–	0,20
Жидкое стекло	–	–	2,94	–	–	–	1,00
Рудная часть блока:							
до сушки**	20,80	12,46	29,34	9,76	10,08	5,50	8,00
после сушки	21,68	12,99	30,58	10,17	10,50	5,73	8,34

** В жидком стекле, а следовательно и в блоке до сушки еще содержится 4,06 % влаги.

При анализе параметров процесса допускалось, что все оксиды шлака, кроме MgO, находятся в связанном состоянии.

Готовый блок и его огарок (после обработки расплава) показаны на рисунке 2. Обработка расплава чугуна данным блоком обогреваемым электрической дугой по схеме представленной на рисунке 1 производилась в тигле индукционной печи при отключенном индукторе. Масса чугуна в тигле составляла 30 кг. Количество восстановленных из блока элементов определяли по изменению химического состава проб чугуна, отобранных до и после обработки дуговым блоком. При сжигании блока в данном эксперименте на дугу подавали постоянный ток 300 А, потребляемая мощность составляла 7,813 кВт, а длительность обработки 405 с. В данном случае, согласно проведенного анализа химического

состава проб, было установлено, что содержание марганца увеличилось на 26,48 г (25,63 г восстановилось из рудно-восстановительной смеси и 0,85 г перешло из стальной трубки токоподводящего электрода), а кремния на 5,89 г (5,74 г восстановилось из рудно-восстановительной смеси и 0,15 г перешло из стальной трубки токоподводящего электрода). Количество восстановленного из шлака марганца и кремния составило 0,47 и 0,21 моля соответственно. Количество израсходованного в ходе эксперимента материала блока составило 901 г, в том числе рудной части (смесь силикомарганцевого шлака с магнезитом) 644 г, жидкого стекла 70 г и восстановителя (углерода) 187 г. Полученные объективные сведения по каждому из конкретных экспериментов позволяют провести количественный анализ физико-химических явлений, сопровождающих технологический процесс ДГВ.



а)

б)

Рисунок 2 – Исходный рудно-восстановительный блок (а) и его огарок (б) после процесса ДГВ

На основании данных полученных в ходе лабораторного эксперимента можно провести анализ протекающих при дуговом глубинном восстановлении химических реакций и энергетического баланса процесса.

Расход электроэнергии (тепла) в ходе эксперимента составил

$$Q_{\Sigma} = N \cdot \tau = \frac{7,813 \cdot 405}{3600} = 0,879 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \text{ (756 ккал или 180 кДж) ,}$$

где Q_{Σ} – суммарный расход тепла на эксперимент, кВт·ч, (ккал);

N – средняя за время эксперимента мощность подводимая на дугу, кВт;

τ – время обработки, ч.

Ранее было установлено [1], что из подведенной в зону дуги теплоты 25 % расходуется на расплавление и разрушение материала электрода, 30 – 35 % идет на разогрев дугового блока и восстановление из него элементов, а остальные 40 – 45 % теплоты расходуются на нагрев металлической ванны.

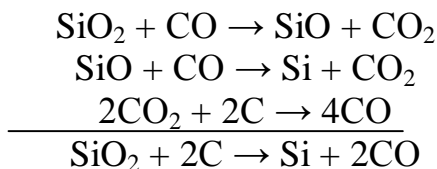
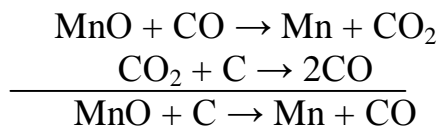
В соответствии с таблицей 2 рудная часть блока содержит 12,99 % оксида марганца (10,06 % марганца). Тогда, количество марганца в израсходованной части блока составит

$$901 \cdot 0,1006 = 90,64 \text{ г или } 1,65 \text{ моля.}$$

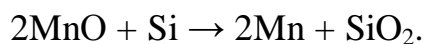
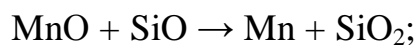
Таким образом, количество восстановленного марганца составит 0,47 моля, или 28,5 %.

Содержание кремния в рудной части составляет 128,58 г (4,6 моля), а восстановилось 0,21 моля или 4,6 %.

В соответствии с величиной изменения изобарно-изотермического потенциала, восстановление марганца и кремния из их оксидов углеродом начинается при температурах 1400 °С и 1640 °С соответственно, через газовую фазу по схемам [2]



Анализ параметров процесса свидетельствует о том, что в системе нет недостатка в СО и С (их активности равны $a_C = 1$, $p_{CO} = 1$). Если восстановление происходит из силикатов марганца ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$), то отношение молей восстановленных Мп и Si должно составлять от 2 до 1. В действительности это отношение в рассматриваемом случае составляет $0,47/0,21=2,23$. Это свидетельствует о преимущественном восстановлении марганца, как более легко восстанавливаемого элемента, углеродом, или восстанавливаемым параллельно кремнием по схемам



Термодинамическая вероятность протекания этих процессов достаточно высока.

Подводимое на дугу тепло расходуется на следующие процессы:

– нагрев материала блока до температуры, превышающей температуру начала восстановления, извлекаемого способом ДГВ элемента. В данном эксперименте имело место восстановление марганца и кремния. Следовательно, температура нагрева материала блока должна быть не менее 1640 °С. Расход тепла в этом случае составит

$$Q_{н.б.} = C_{см} \cdot M_{бл} \cdot \Delta t = 0,25 \cdot 0,9 \cdot 1620 = 365 \text{ ккал (87 кДж)},$$

где $Q_{н.б.}$ – расход тепла для нагрева блока до определенной температуры, ккал;

$C_{см}$ – теплоемкость смеси, ккал/кг·град.;

$M_{бл}$ – масса израсходованной части блока, кг;

Δt – разность между начальной температурой материала блока (принята 20 °С) и необходимой, град.

– расплавление шлаковой составляющей блока

$$Q_{распл.шл.} = Q_{шл} \cdot M_{шл} = 50 \cdot 0,714 = 36 \text{ ккал (8,6 кДж)},$$

где $Q_{распл.шл.}$ – тепло необходимое на расплавление шлаковой составляющей блока, ккал;

$Q_{шл}$ – удельная теплота плавления шлака, ккал/кг;

$M_{шл}$ – масса шлака в рудной части блока, кг.

– восстановление 0,47 моля Mn

$$Q_{восст.Mn} = \Delta H_{Mn} \cdot m_{Mn} = 66 \cdot 0,47 = 31 \text{ ккал (7,4 кДж)},$$

где ΔH_{Mn} – удельная теплота восстановления марганца, ккал/моль;

m_{Mn} – количество восстановленного марганца, моль.

– восстановление 0,21 моля Si

$$Q_{восст.Si} = \Delta H_{Si} \cdot m_{Si} = 164 \cdot 0,21 = 34 \text{ ккал (8,1 кДж)},$$

где ΔH_{Si} – удельная теплота восстановления кремния, ккал/моль;

m_{Si} – количество восстановленного кремния, моль.

Общий расход тепла на нагрев блока до требуемой температуры, расплавление шлаковой его составляющей и восстановительные процессы составит

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{н.б.}} + Q_{\text{распл.шл}} + Q_{\text{восст.Мn}} + Q_{\text{восст.Сi}} = 365 + 36 + 31 + 34 = 466 \text{ ккал (111 кДж)}$$

Это составляет $466/756 \approx 61\%$ от общего количества тепла затраченного в ходе обработки, и практически в 2 раза превышает величину, полученную в работе [1]. Такой характер затрат тепла можно объяснить невысокой мощностью подводимой на дугу в ходе данного эксперимента и высокой температурой расплава. Работа на невысокой мощности способствует снижению скорости расходования токоподводящего электрода и рудной части блока, а следовательно увеличивает время пребывания ее в зоне высоких температур и вероятность прогрева смеси до температуры карботермического восстановления элементов. Представленные на рисунке 3 результаты подтверждают снижение степени извлечения марганца при увеличении мощности подводимой на дугу при переработке шлама и шлака силикомарганцевого производства.

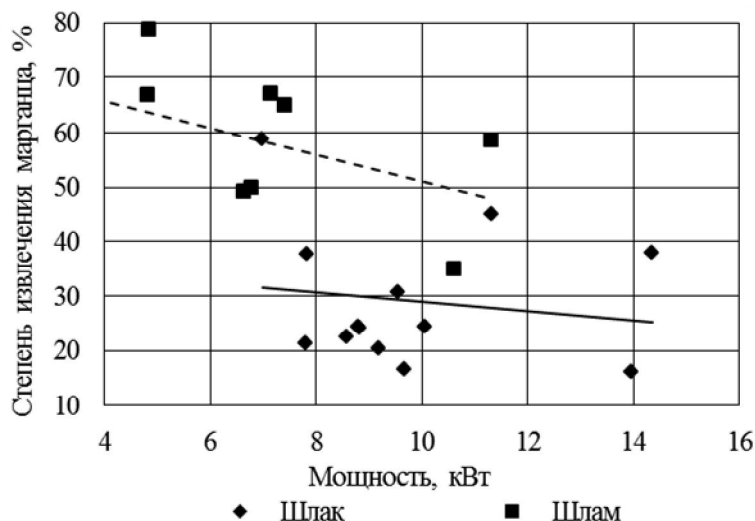


Рисунок 3 – Характер изменения степени извлечения марганца от величины мощности подводимой на дугу

Для увеличения степени извлечения марганца необходимо добиться большего усвоения блоком тепла подводимого в зону карботермического восстановления. Кроме 401 ккал (95,7 кДж), затрачиваемых на разогрев и расплавление шлака, нужно дополнительно затратить тепло на восстановление всего количества марганца и кремния, содержащихся в

рудно-восстановительном блоке (по 1,65 моля каждого). Это составит $1,65 \cdot (66 + 164) = 380$ ккал (90,7 кДж) вместо полученных в рассматриваемом эксперименте 65 ккал (15,5 кДж). Если же ставить задачу восстановления только марганца, то необходимо процесс организовать таким образом, чтобы температура на реакционной поверхности каверны дугового блока не превышала 1450-1500 °С, т.е. была, ниже температуры углетермического восстановления кремния. В этом случае необходимые энергозатраты будут значительно меньшими (восстановление только 1,65 моля марганца) и составят $1,65 \cdot 66 = 109$ ккал (26 кДж).

Таким образом, для восстановления всего количества марганца и кремния необходимо затратить $(401 + 380) / 0,9 \approx 868$ ккал/кг материала блока (полезно использованное тепло), а необходимые энергетические затраты на весь процесс ДГВ, для рассматриваемого случая, должны быть $868 / 0,61 = 1423$ ккал (339,6 кДж) или 1,654 кВт·ч/кг рудной части блока.

Полученные результаты показывают, что для условий рассмотренного эксперимента количество затраченной энергии было практически в 2 раза меньше необходимого, а данные рисунка 4 свидетельствуют об увеличении степени извлечения марганца с ростом затрат электроэнергии на процесс.

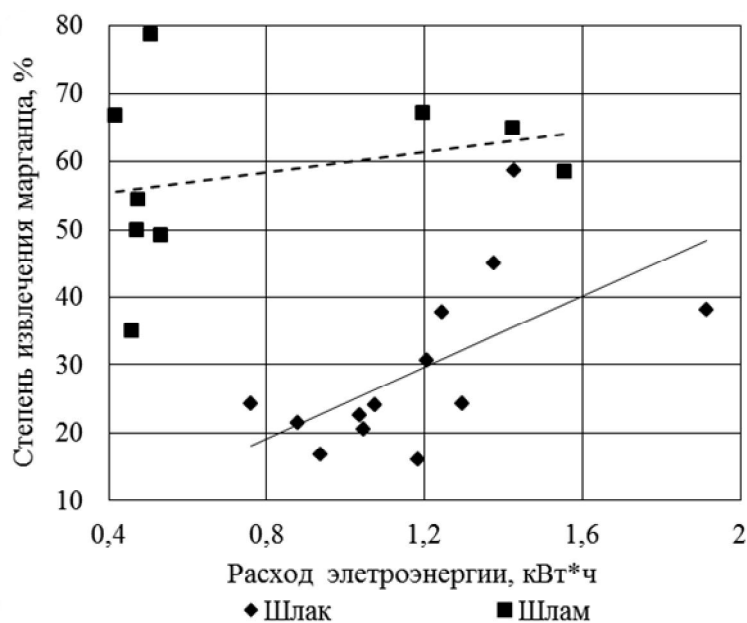


Рисунок 4 – Характер изменения степени извлечения марганца от затрат электроэнергии на процесс

Возвращаясь к данным представленным на рисунке 3 необходимо отметить, что снижении величины мощности подводимой на дугу не яв-

ляется фактором, способствующим повышению эффективности дугового глубинного восстановления примесей. Снижение мощности будет способствовать уменьшению энергозатрат, а это в свою очередь согласно рисунка 4 негативно сказывается на степени извлечения марганца.

Наиболее эффективным способом оптимизации параметров обработки является снижение скорости расходования токоподводящих электродов и рудной части блока за счет изменения их химического состава и увеличения размеров соответственно. В этом случае подводимая к электроду мощность (и расходуемая электроэнергия) будет использоваться более эффективно в результате увеличения удельного ее расхода на прогрев рудной части блока, расплавление шлака, восстановление элементов и нагрев обрабатываемого металла.

В ходе отдельных экспериментов извлечение марганца в расплав при использовании шлама составляло 80 %, а шлака практически 60%, что соответственно способствовало значительному увеличению эффективности процесса и улучшению технико-экономических показателей технологии.

Проведенный анализ свидетельствует о возможности увеличения степени извлечения марганца и других элементов путем регулирования энергетических параметров глубинной обработки расплавов дуговыми блоками в зависимости от количества примесей, которые необходимо восстановить в расплав.

При извлечении марганца и попутно кремния из отвальных шлаков производства силикомарганца в железоуглеродистый расплав восстановлению подлежит порядка 1,5 – 2 моля марганца и примерно столько же восстановится кремния на 1 кг рудной части блока. Для этого по стехиометрии потребуется с некоторым избытком 4 – 5 моля углерода, т. е. ≈ 60 г в 1 кг рудно-восстановительной смеси, из которой сделан блок. В рассматриваемом примере в 1 кг смеси содержалось более 200 г углерода. Избыток углерода играет в процессе ДГВ как положительную, так и отрицательную роль. Положительное влияние углерода в смеси заключается в том, что как тугоплавкая добавка он способствует повышению температуры плавления смеси на реакционной поверхности блока и обеспечивает протекание восстановительных реакций. Отрицательное влияние избытка углерода в том, что обедняется восстанавливаемыми элементами рудно-восстановительная смесь, т. к. больший объем занимает углерод. К тому же углерод повышает тепло- и электропроводность материала блока, способствуя тем самым понижению температуры на реакционной поверхности, а также утечке сварочного тока через материал блока. Отмечаем, что избыток углерода в рассматриваемом примере не был оптимальным (таблица 2). Избыток углерода в материале дугового блока вызывает насыщение углеродом окружаю-

щего расплава, что нежелательно. Mg, Ca и Al карботермическим процессом восстанавливаются при температурах значительно превышающих температуру восстановления марганца, и вводить в состав блока избыток углерода на их восстановление нет необходимости (при восстановлении марганца такие температуры технологически не оправданы, а следовательно и восстановление этих элементов происходить не будет).

По мере освобождения шлаковой составляющей дугового блока от силикатов марганца температура ее плавления повышается от первоначальной ≈ 1200 °C до $1400 - 1440$ °C (рисунок 5). Это положительно сказывается на ходе восстановительных реакций вследствие повышения температуры в поверхностных слоях материала блока, обращенных к источнику тепла и повышения вероятности достижения в них необходимой температуры восстановления до момента расплавления шлака и стекания его с поверхности реакционной каверны расположенной в торце блока.

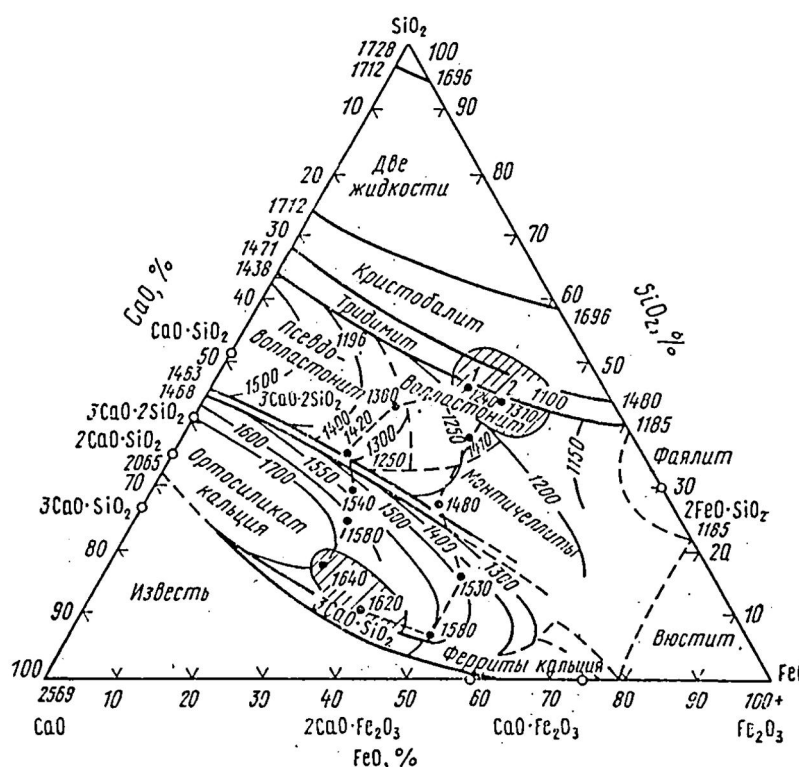


Рисунок 5 – Кваситройная система
(CaO) + (MgO) – (FeO) + (MnO) – (SiO₂) + (Al₂O₃)

Кроме того, положительную роль в повышении температуры плавления рудно-восстановительной части блока может играть введение

в его состав основных оксидов (CaO, MgO) способствующих также повышению основности восстановительной смеси и протеканию реакций замещения оксида марганца оксидами кальция и магния в составе имеющихся в системе силикатов.

Существенное значение имеет температура окружающего расплава. Если температура расплава ниже 1400°C (теоретическая температура восстановления марганца углеродом), то восстановленный марганец может опять окислиться оксидом углерода [2].

Таким образом, для повышения эффективности процесса дугового глубинного легирования металлических расплавов необходимо предварительно рассчитывать энергетические параметры обработки по предложенной в данной работе методике. Оптимальными, при восстановлении марганца из отвального шлака силикомарганца в чугун, следует считать температуру в реакционной зоне не менее 1450°C и содержание углерода в материале блока 6,5 – 7 % по массе.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния состава рудно-восстановительной смеси на степень извлечения легирующих элементов и эффективность процесса дугового легирования металла.

Библиографический список

1. Проценко М.Ю. Анализ температурных и энергетических параметров процесса дугового глубинного восстановления элементов / М.Ю. Проценко, С.Б. Эссельбах, С.В. Куберский, В.С. Эссельбах, Е.В. Штепан. – Сборник научных трудов ДонГТУ. – Алчевск: ДонГТУ, 2010. - Вып. № 32. – С. 261 – 270.

2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. - 288 с.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Петрушовым С.Н.