УДК 669.883.31

Комплексное использование минерального сырья. № 3. 2014

В. М. ШЕВКО, Г. М. СЕРЖАНОВ, Д. Д. АМАНОВ, Н. ХОДЖАБАЕВ*

*Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М.Ауезова, Шымкент, *gsm_ask@mail.ru*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРА

В статье приводятся результаты исследования совместного углетермического восстановления Si, P, Fe и Mn, полученные термодинамическим моделированием с использованием программного комплекса HSC-5.1, основанного на принципе минимизации энергии Гиббса, и электроплавкой агломерата в руднотермической печи мощностью 100 кВ·А. Установлено, что из агломерата содержащего, %: 41,3 $Ca_3(PO_4)_2$, 12,2 MnO, 8,3 CaO, 3,3 Al_2O_3, 2,3 MgO, 5,8 Fe_2O_3 и 26,8 SiO_2 при низкой температуре (≥600 °C) восстанавливается Fe, затем фосфор (≥900 °C), марганец (≥1000 °C) и кремний (≥1500 °C). Увеличение содержания углерода в шихте способствует развитию в температурном интервале 1500-1900 °C восстановления кремния и перехода его в сплав и уменьшает извлечение в сплав фосфора. Найдены условия получения высококремнистого (10-16,2 % Si, 55-54 % Mn, 29,8-31,5 % Fe и 3-5 % P) и высокофосфористого (8,6-12,8 % P, 28,5-53 % Mn, 33,8-52,8 % Fe и 3-5 % Si) марганоферросиликофосфора. В производственных условиях из агломерата получен марганоферросиликофосфор с содержанием, %: 52,3 Mn, 30,2 Fe, 10,8 Si, и 3,6 P. При этом в сплав из агломерата перешло 72,2 % Mn, 97,6 % Fe, 11,1 % Si и 3,6 % P, а в газовую фазу – 92,3 % фосфора.

Ключевые слова: углетермическое восстановление, кремний, марганец, железо, фосфор, термодинамическое моделирование, электроплавка, марганоферросиликофосфор.

Введение. В настоящее время одним из путей улучшения качества чугуна и стали является получение новых комплексных (многокомпонентных) ферросплавов, обладающих одновременно легирующими, раскислительными и модифицирующими свойствами.

Несмотря на значительную потребность в комплексных ферросплавах они не получили широкого промышленного внедрения. Это связанно не только с определением необходимого рационального состава ферросплавов, а также и с ограниченным количеством теоретических работ совместного восстановления металлов из оксидных шихт [1]. И если для комплексных ферросплавов исследования в области теории совместного восстановления Si, Fe, Al, ЩЗМ, Mn, Cr, Ca, Ba проводятся систематически [2-6], то для сплавов, содержащих P, Si, Mn и Fe известны единичные работы по их совместному восстановлению [7, 8].

Цель настоящей работы заключается в термодинамическом моделировании и экспериментальном исследовании совместного восстановления Si, P, Fe и Mn из оксидных систем с целью получения комплексного сплава, который может быть использован в производстве легированной стали.

Экспериментальная часть. *Методика исследования.* Термодинамическое моделирование совместного восстановления P, Si, Mn и Fe проводили с использованием программного комплекса HSC-5.1, разработанного финской металлургической компанией – Outokumpy [9]. Разработчики комплекса имеют координацию с консорциумом SGTE (Scientife Group Thermodata Europa), который создает, поддерживает и распространяет высококачественные базы данных, предназначенные для расчета равновесного состава химически реагирующих систем. В состав SGTE входят центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании, США [9, 10]. Расчет равновесия комплексом HSC-5.1 основан на принципе минимизации энергии Гиббса, исходя из выражения

$$G(x) = \sum_{i=1}^{I} + \sum_{j=1}^{ia} N_j(\mu_j + \ln\left(\frac{x_j}{x_0}\right) + \ln\gamma_j) \to G(x)_{min}$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы веществ

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij}X_j = b_i$$

где f – общее число фаз системы; b_i – общее число независимых компонентов i в системе; j_a – масса чисел, показывающих число i-тых независимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; C_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; $\frac{x_j}{x_a}$ – мольная доля зависимого n компонента в фазе a; Y_j – коэффициент активности j компонента. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с использованием функций Лангранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

Программный комплекс HSC-5.1 позволяет реализовать 14 опций, в том числе рассчитать (после нескольких преобразований) равновесную степень распределения элементов в исследуемой системе.

Объект исследований – марганец-кремний-железо-фосфоросодержащий агломерат, включающий, %: 41,3 $Ca_3(PO_4)_2$, 12,2 MnO, 8,3 CaO, 3,3 Al_2O_3, 2,3 MgO, 5,8 Fe_2O_3 и 26,8 SiO_2, и полученный из шихты, содержащей мелочь фосфорита, марганцевую руду месторождений Жомарт и Западный Камыс, отходы добычи Ленгерских углей и кокса. Исследования проводили в температурном интервале 600-2000 °С (с интервалом 100 градусов) и давлении 0,1 МПа. Электроплавка агломерата в смеси с коксом проводилась в однофазной руднотермической печи мощностью 100 кВ·А., при силе тока в электроде 2000-4000 А и напряжении 25-50 В. Диаметр электрода – 0,25 м. Высота ванны печи 0,65 м. Площадь горизонтального сечения ванны 0,25 м^2. Подина электропечи – углеграфитовая. Футеровка – хромомагнезитовая.

Результаты исследований и их обсуждение. Исходя из полученного первичного материала, следует, что в системе агломерат-углерод во взаимодействии (в зависимости от температуры) принимают участие 40 веществ: $Ca_3(PO_4)_2$, MnO, CaO, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, SiO_2, $CaSiO_3$, $MnSiO_3$, Al_2SiO_3, CO, $MgSiO_3$, Mn, Fe, Si, P_2, P_4, Mg, $FeSiO_3$, Fe_5O_4, FeO, FeSi, $FeSi_2$, Fe_3Si, Fe_5Si_3, $CaSi_2$, $Fe_2Si_{2.43}$, Ca_2Si, SiC, MnSi, Mn_3Si, Fe_3C, SiP, Fe_3P, FeP, FeP_2, Fe_2P, C, CO_2, $Fe_2Si_{2.33}$.

На рисунке 1 приведена информация о равновесной степени распределения (α) фосфора, кремния, марганца и железа. Из рисунка 1(I) следует, что в системе при 900-1000 °С образуются Fe_3P, FeP и FeP_2. Газообразный фосфор формируется при T≥1100 °С. Полный переход фосфора из $Ca_3(PO_4)_2$ в фосфиды железа, газообразные P_2 (преимущественно) и P_4 происходит при T≥1500 °С. Так, например при 1700 °С суммарная степень перехода фосфора в фосфиды составила 9,92 %, а в P_2 и P_4 – 90,08 %. Полный переход фосфора из $Ca_3(PO_4)_2$ в P_2 происходит при T≥1900 °С. Кремний в системе начинает образовывать силициды металлов (MnSi, Mn_3Si, Mn_5Si_3, FeSi) при T≥1400 °С (рисунок 1 (II)). Так, например, при 1700 °С степень перехода кремния в силициды составляет 13,66 %, а в элементное состояние – 0,6 %. Марганец из MnO и $MnSiO_3$ начинает восстанавливаться при T≥1000 °С (рисунок 1 (III)).

Силициды марганца начинают формироваться в системе при T≥1400 °С. Так, например, при 1200 °С степень перехода марганца в силициды составила 45,6 %, а в элементный марганец – 47,9 %. При T≥1000 °С железо из оксида полностью восстанавливается и переходит преимущественно в Fe_3P, Fe_2P, FeP, FeP_2, FeSi и Fe. Так, например, при 1700 °С в фосфиды перешло 51,9 % железа, в силициды 16,5 % и в элементное состояние 31,9 %. Из рисунка 1 следует, что из агломерата при низкой температуре (≥600 °С) восстанавливается железо, затем фосфор (≥900 °С), марганец (≥1000 °С) и кремний (≥1500 °С).

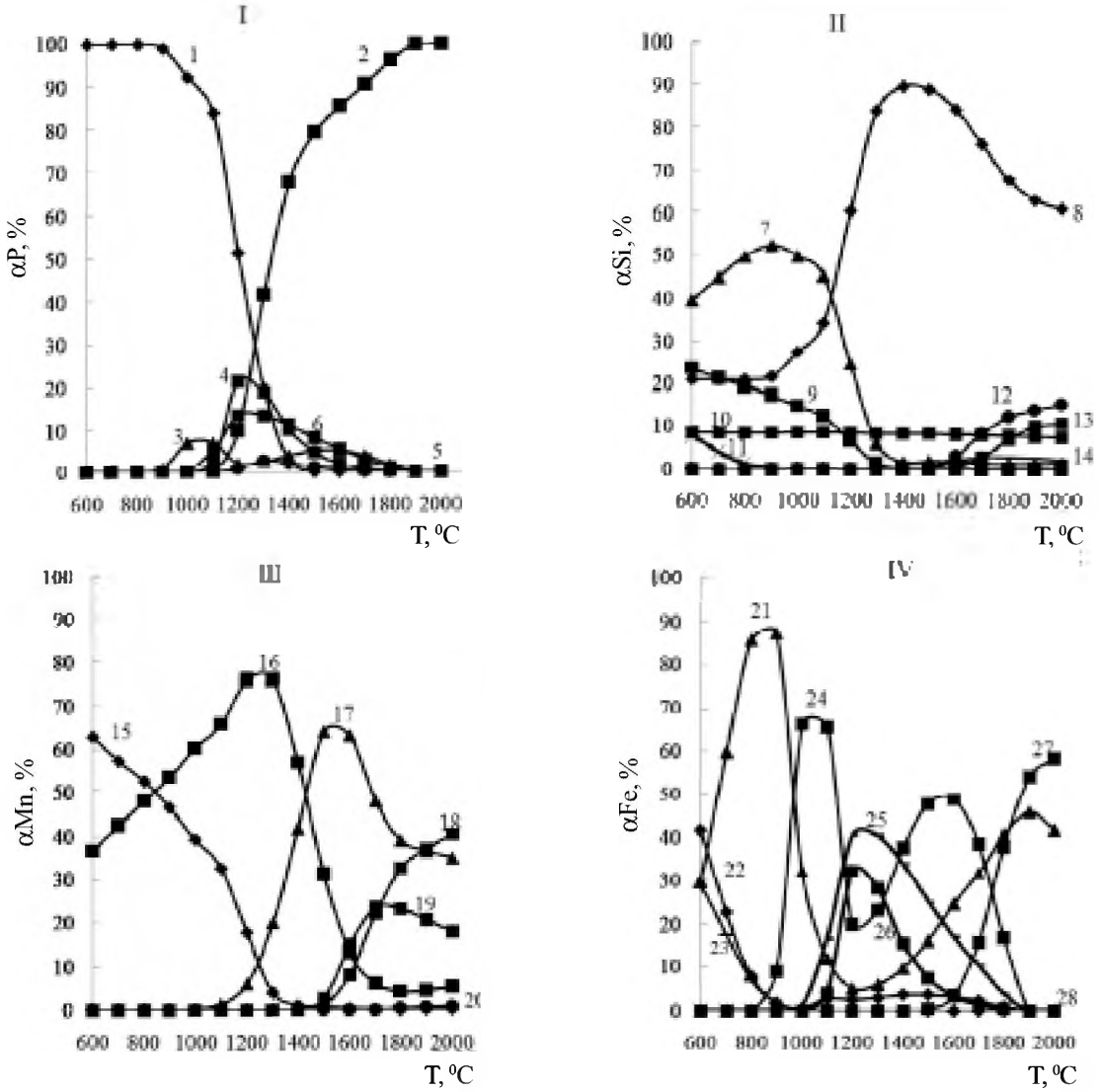
Содержание элементов в сплаве зависит от температуры процесса (рисунок 2). Причем основными элементами в сплаве являются Mn и Fe. Из рисунка 2 следует, что при увеличении содержания кремния в сплаве (C_{Si}), содержание в нем фосфора (C_p) уменьшается в соответствии с выражением

$$C_p = 20{,}1 - 9{,}207C_{Si} + 2{,}378 \quad -0{,}267C_{Si}^3 + 0{,}013C_{Si}^4. \quad (1)$$

Эта закономерность объясняется тем, что в металлизированных расплавах кремний способен вытеснять фосфор из фосфидов [12], например из FeP, по реакции:

$$FeP + Si = FeSi + 0{,}5\ P_2. \quad (2)$$

Влияние температуры на ΔG_T^0 этой реакции приведено в таблице 1.



I – фосфор, II – кремний, III – марганец, IV – железо

Распределение фосфора: 1 – $Ca_3(PO_4)_2$, 2 – $P_2(g)$, 3 – Fe_3P, 4 – FeP_2, 5 – $P_4(g)$, 6 – FeP

Распределение кремния: 7 – SiO_2, 8 – $CaSiO_3$, 9 – $MnSiO_3$, 10 – Al_2SiO_3, 11 – $FeSiO_3$, 12 – MnSi, 13 – FeSi, 14 – Mn_3Si

Распределение марганца: 15 – $MnSiO_3$, 16 – MnO, 17 – Mn, 18 – MnSi, 19 – Mn_3Si, 20 – Mn_5Si_3

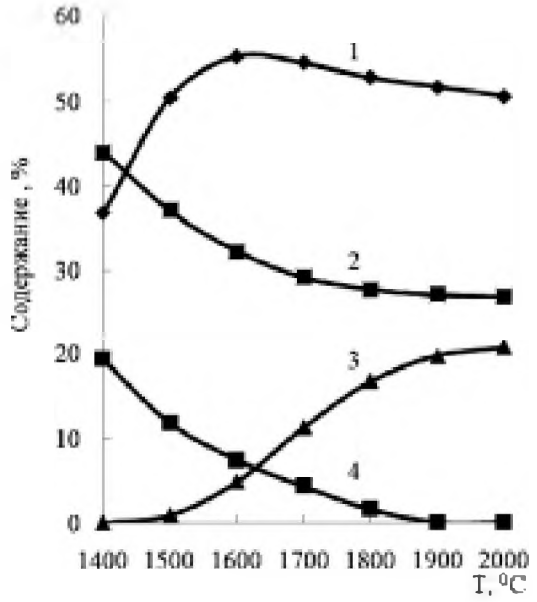
Распределение железа: 21 – Fe, 22 – $FeSiO_3$, 23 – FeO, 24 – Fe_3P, 25 – FeP, 26 – FeP_2, 27 – FeSi, 28 – Fe2P

Рисунок 1 – Влияние температуры на степень распределения P, Si, Mn и Fe в системе агломерат – углерод, при 14 % углерода от массы агломерата

Таблица 1 – Влияние температуры на ΔG_T^0 реакции 2. (Расчет проведен по программе HSC-5.1 с использованием подпрограммы Reaction Equations)

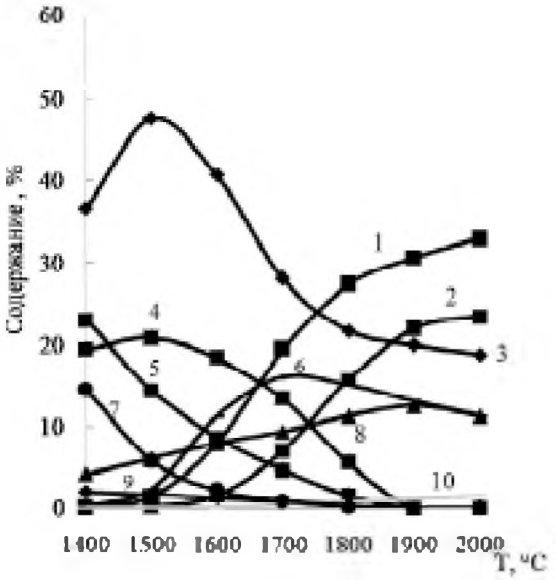
Температура, °C	ТН*	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
ΔG_T^0, кДж/моль FeP	1341,7	-4,08	-10,57	-16,92	-23,05	-28,95	-34,61	-40,01

* ТН – температура начала реакции (по $\Delta G_T^0 = 0$).



1 – Mn, 2 – Fe, 3 – Si, 4 – P

Рисунок 2 – Влияние температуры на содержание элементов в ферросплаве

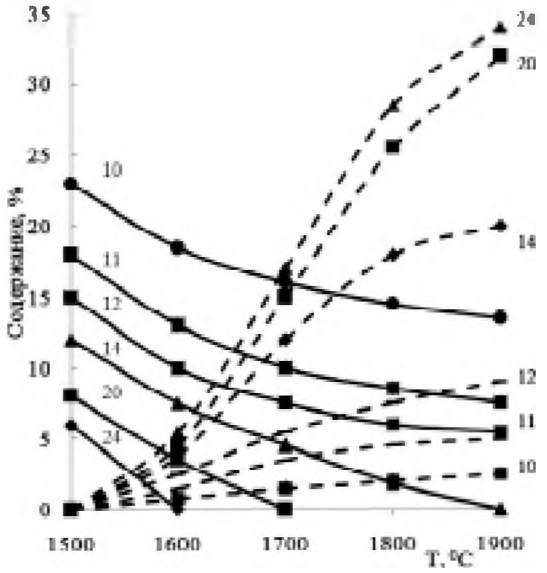


1 – MnSi, 2– FeSi, 3 – Mn, 4 – MnSi, 5 – FeP, 6 – MnSi, 7 – FeP_2, 8 – Fe_3P, 9 – Fe_2P, 10 – Si

Рисунок 3 – Влияние температуры на фазовый состав ферросплава

Исходя из опыта получения ферросилиция, силикомарганца и желтого фосфора [2], а также на основании рисунка 1 температура совместного восстановления Mn, Fe, Si и P должна быть не менее 1500 °C. При большой температуре уменьшается содержание фосфора в сплаве, а при низкой – кремния. Поэтому сплав необходимо получать в температурной области 1600-1700 °C (рисунок 2). Фазовый состав получаемого сплава приведен на рисунке 3, из которого следует, что основными веществами в сплаве являются Mn, Fe, Fe_3P, Fe_2P, FeP, FeP_2, MnSi, Mn3Si, FeSi, Si. Кроме этих веществ формируемый сплав содержит CaSi, Al, Mg, $FeSi_{2,33}$, Fe_3Si, Fe_5Si_3. Так, например сплав, образующийся в температурной области 1600-1700 °C содержит, %: 28-40,6 Mn, 7,96-19,5 MnSi, 11,2-16,1 Mn_3Si, 0,004-0,087 Mn_5Si_3, 7,89-9,3 Fe, 1,59-6,93 FeSi, 0,026-0,083 Fe_3Si, ≤0,001 Fe_5Si_3, ≤0,006 $FeSi_2$, ≤0,002 $FeSi_{2,33}$, 13,3-18,5 Fe_3P, 0,8-2,2 FeP_2, 4,61-8,58 FeP, 0,81-1,27 Fe_2P, 0,12-0,43 Si, ≤0,01 CaSi, ≤0,004 Al и ≤0,007 Mg. На рисунке 4 приведено влияние температуры и количества углерода (от 10 до 24 % от массы агломерата) на содержание фосфора и кремния в сплаве.

Из рисунка 4 следует, что при увеличении температуры (при постоянном количестве углерода) содержание фосфора в сплаве уменьшается, а кремния увеличивается. Высокое содержание кремния в сплаве (20-34 %) наблюдается при 14-24 % углерода от массы агломерата в температурной области 1700-1900 °C, а фосфора (>15) при 10-12 % углерода в температурной области 1500-1620 °C. Имея в виду выявленную неоднозначную зависимость между содержанием в сплаве фосфора и кремния от температуры и количества углерода (рисунок 4) нами была составлена матрица рототабельного пла-



Цифры линий – количество углерода, % от массы агломерата

Рисунок 4 – Влияние температуры и количества углерода на содержание кремния (---) и фосфора (—) в ферросплаве

нирования исследований второго порядка (таблица 2), в которой независимыми факторами являлись количество углерода (X_1, У, %), температура (X_2, Т ^{0}С), а выходными параметрами – концентрация фосфора (C_P, %) и кремния (C_{Si}, %) в сплаве.

Используя полученные значения C_P и C_{Si} нами найдены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$C_p = -82{,}71 - 11{,}94У + 0{,}253T + 0{,}312У^2 - 8{,}33\cdot10^{-5}\cdot T^2 + 2{,}817\cdot У\cdot T\cdot10^{-4}; \quad (3)$$

$$C_{Si} = 791{,}89 - 4{,}086У - 0{,}997T - 0{,}206У^2 - 2{,}96\cdot10^{-4}\cdot T^2 + 6{,}64\cdot У\cdot T\cdot10^{-4}; \quad (4)$$

на основании которых по программе, «MathCAD» [15] построены зависимости

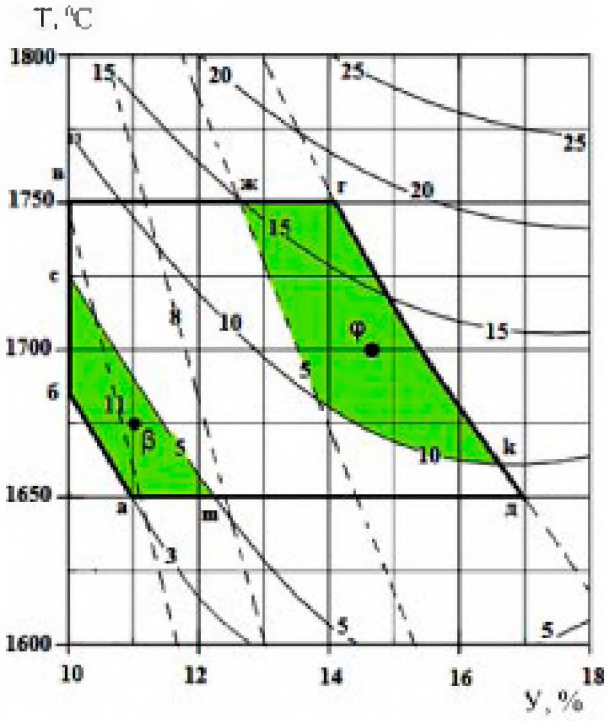
$$C_P = f(У, T) \text{ и } C_{Si} = f(У, T).$$

На рисунке 5 дана совмещенная информация о влиянии температуры и углерода на C_P и C_{Si}, из которого следует, что в температурной области 1650-1750 ^{0}С пределы содержания фосфора и кремния в сплаве ≥3 % соблюдаются в технологической области **абвгд**.

Технологическую область **абвгд** условно можно поделить на кремниевую и фосфорную. В кремниевой области (область **гкж**) содержание кремния составляет 10-16,2 %, фосфора 3-5 %, Mn 55-56,4 %, Fe 29,8-31,5 %. В фосфорной области (область **абсm**) содержание фосфора

Таблица 2 – Влияние температуры на содержание кремния и фосфора в сплаве

№ п/п	Переменные				C_P, %	C_{Si}, %
	Кодированный вид		Натуральный вид			
	X_1	X_2	Количество углерода, У, %	Температура Т, ^{0}С		
1	+	+	18,5	1771	0,1	21,0
2	-	+	13,5	1771	3,7	14,1
3	+	-	18,5	1629	3,3	5,7
4	-	-	13,5	1629	1,3	4,4
5	+1,41	0	20	1700	0,3	15,2
6	-1,41	0	10	1700	16,0	1,8
7	0	+1,41	15	1800	1,0	21,5
8	0	-1,41	15	1800	5,8	4,1
9	0	0	15	1700	3,3	13,0
10	0	0	15	1700	3,5	13,1
11	0	0	15	1700	3,0	12,8
12	0	0	15	1700	3,2	13,3
13	0	0	15	1700	3,4	13,2



(—) – кремний, % (----) – фосфор, %

Рисунок 5 – Совмещенная информация о влиянии углерода и температуры на содержание фосфора и кремния в сплаве

колеблется от 8,6 % до 12,8 %, кремния – 3-5 %, Mn – 28,5-53,0 %, Fe – 33,8-52,8 %. В центре кремниевой области (точка β на рисунке 5) при 1700 ^{0}С и 14,6 % углерода сплав содержит, %: 55,4 Mn, 27,9 Fe, 4,1 P и 12,6 Si. В центре фосфорной области (точка β на рисунке 5) при 1675 ^{0}С и 10,8 % углероде сплав содержит, %: 10,91 P, 4,2 Si, 46,4 Mn и 38,5 Fe.

В производственных условиях при электроплавке агломерата в смеси с 14 % кокса на опытно-экспериментальной печи ТОО «Казхиминвест» (г. Тараз) мощностью 100 кВ·А был получен манганоферросиликофосфор, содержащий, %: 52,3 Mn, 30,2 Fe, 10,8 Si и 3,6 P. При этом степень извлечения Mn в сплав составила 72,2 %, Fe – 97,6 %, Si – 11,1 %, P – 3,6 %, а степень перехода фосфора в газ – 92,3 %. Полученный манганоферросиликофосфор рекомендуется использовать при получении автоматной стали.

Выводы. На основании выполненных исследований по совместному углетермическому восстановлению агломерата из марганец-фосфор-кремний-железосодержащего агломерата можно сделать следующие выводы:

– при низкой температуре (600 ^{0}C) наблюдается восстановление из агломерата железа, затем фосфора (≥900 ^{0}C), марганца (≥1000 ^{0}C) и затем кремния (≥1500 ^{0}C); полное восстановление железа с образованием Fe, Fe_3P отмечается при 1000 ^{0}C, фосфора с образованием P_2, FeP, Fe_3P, FeP_2 – при 1500 ^{0}C; максимальная степень восстановления марганца (94,8 %) с образованием Mn и Mn_3Si наблюдается при 1800 ^{0}C, а кремния (30,6 %) с образованием MnSi, FeSi, Mn3Si, Si – при 2000 ^{0}C;

– между концентрацией фосфора и кремния в сплаве существует обратно пропорциональная зависимость: (при увеличении концентрации кремния, концентрация фосфора уменьшается) что связано со способностью кремния вытеснять фосфор из фосфидов железа;

– найдено, что в температурной области 1650-1750 ^{0}C и количестве углерода от 10 до 16,8 % от массы агломерата образуется манганоферросиликофосфор, содержащий, %: 28,6-58,3 Mn, 28,5-54,1 Fe, 3-12,8 P и 3,0-16,2 Si; сплав с повышенным (10-16,2 %) содержанием кремния содержит, %: 3-5 P, 55,0-56,4 Mn, 29,8-31,5 Fe, а сплав с повышенным (8,6-12,8 %) содержанием фосфора содержит, %: 28,5-53,0 Mn, 33,8-52,8 Fe и 3-5 Si;

– в производственных условиях из агломерата получен манганоферросиликофосфор с содержанием, %: 52,3 Mn, 30,2 Fe, 10,8 Si, и 3,6 P, при этом в сплав из агломерата перешло, %: 72,2 Mn, 97,6 Fe, 11,1 Si и 3,6 P, а в газовою фазу 92,3 % фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1 Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука,1988. – 208 с.

2 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов.- М.: Металлургия, 1988-784 с.

3 Байсенов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов. Автореферат дис... докт. техн. наук. – Караганда, 2002 – 56 с.

4 Нурумгалиев А.Х. Развитие научных основ и разработка технологии выплавки комплексных ферросплавов. Автореферат дис... докт. тех. наук. – Алматы, 2007. – 36 с.

5 Шевко В.М., Капсалямов Б.А. Калашников Е.Я., Колесников А.С. Электротермическая переработка фосфогипса и берита с получением ферросплавов и карбида кальция. – Шымкент: ЮКГУ, 2012. – 232 с.

6 Нурмагалиев А.Х., Григорова О.А, Такенов Т.Д. Термодинамически-диаграммный анализ системы FeO-MnO-CaO-Al2O3-SiO2 // Вестник: ЕвНГУ 2004, № 4. С. 227-236.

7 Коневский М.Р. Совместное восстановление фосфата кальция и кремнезема углеродом в системе Ca3P2O8-SiO2 // Труды института ЛенНИИгипрохим. 1970, вып. 3 – С. 3-17.

8 Коневский М.Р., Мухамбедьяров С.Т. Рябощук С.В. Использование взаимодействия компонентов в системах M_xO_y-$Ca_3P_2O_8$-C // Электротермия – 2012: Сб. трудов Всероссийской научно-технической конф., С-Пб: Проспект Науки, 2012. – С. 163-167.

9 Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Eguilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.

10 Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. – Екатеринбург: УГТУ. – 2007. – 67 с.

11 Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. – С-Пб.: СПбГТИ (ТУ), – 2012. –187 с.

12 Ершов В.А. Ферросплавы в химической промышленности. – Л.: ЛТИ – 1980-71 с.

13 Ершов В.А., Белов В.Н., Большакова А.П., Данцис Я.Б., Постников Н.Н. Технология фосфора – Л.: Химия, 1979-338 с.

14 Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

REFERENCES

1 Druinskij M.I., Zhuchkov V.I. *Poluchenie kompleksnyh ferrosplavov iz mineral'nogo syr'ya Kazakhstana. Alma-Ata: Nauka*, **1988**, 208 (in Russ.).

2 Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emiin B.I. *Teoriya i tehnologiya proizvodstva ferrosplavov.M.: Metallurgiya*, **1988**, 784 (in Russ.).

3 Bajsenov S.O. *Zakonomernosti fazovykh ravnovesij v metallurgicheskikh sistemakh i razrabotka na ikh osnove ehffektivnykh tehnologij vyplavki ferrosplavov. Avtoreferat dis...dokt. tekhn. nauk. Karaganda*, **2002**, 56 (in Russ.).

4 Nurumgaliev A.H. *Razvitie nauchnykh osnov i razrabotka tekhnologii vyplavki kompleksnkyh ferrosplavov. Avtoreferat dis... dokt. teh. nauk. Almaty*, **2007**, 36 (in Russ.).

5 Shevko V.M., Kapsaljamov B.A. Kalashnikov E.Ja., Kolesnikov A.S. *Ehlektrotermicheskaya pererabotka fosfogipsa i berita s polucheniem ferrosplavov i karbida kal'tsiya. – Shymkent*, **2012**, *232* (in Russ.).

6 Nurmagaliev A.Kh, Grigorova O.A., Takenov T.D. *Vestnik EvNGU*, **2004**, *4*, 227-236 (in Russ.).

7 Konevskij M.R. *Trudy instituta LenNIIgiprokhim*, **1970**, *3*, 3-17 (in Russ.).

8 Konevskij M.R., Mukhambed'jarov S.T. Rjaboshhuk S.V. *Ehlektrotermiya – 2012: Sbornik trudov Vserossijskoj nauchno-tekhnicheskoj konferentsii*, St. Pe-

tersburg: Prospekt Nauki, Russia. **2012**, 163-167 (in Russ.).

9 Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Eguilibrium loft ware with Extensive Thermochemical Database.* Pori: Outokumpu Research OY, **2002** (in Eng.).

10 Pupyshev A.A. *Termodinamicheskoe modelirovanie termokhimicheskikh protsessov. Ekaterinburg: UGTU*, **2007**, 67 (in Russ.).

11 Udalov Yu.P. *Primenenie programmnykh kompleksov vychislitel'noj i geometricheskoj termodinamiki v proektirovanii tekhnologicheskikh processov neorganicheskkih veshchestv. St-Petersburg: SPbGTI (TU)*, **2012**, 187 (in Russ.).

12 Ershov V.A. *Ferrosplavy v khimicheskoj promyshlennosti. L.: LTI*, **1980**, *71* (in Russ.).

13 Ershov V.A., Belov V.N. Bol'shakova A.P., Dancis Ja.B., Postnikov N.N. *Tekhnologiya fosfora. L.:Khimiya*, **1979**, 38 (in Russ.).

14 Ahnazarova S.A., Kafarov V.V. *Optimizatsiya ehksperimenta v khimii i khimicheskoj tekhnologii. M.: Vysshaya shkola*, **1978**, 319 (in Russ.).

Түйіндеме

Мақалада қуаттылығы кВ·А руднотермиялық пеште агломератты электрлібалқыту жене термодинамикалық модельдеумен (Гиббс энергиясының минимизациялау принципіне негізделген, HSC-5.1 жиынтықты бағдарламасын қолданып) алынған Si, P, Fe және Mn бірлескен көміртермиялық тотықсыздануының зерттеулер нәтижесі келтірілген. 41,3 % $Ca_3(PO_4)_2$, 12,2 % MnO, 8,3 % CaO, 3,3 % Al_2O_3, 2,3 % MgO, 5,8 % Fe_2O_3 және 26,8 % SiO_2 құрамды агломераттан алдымен (≥600 °C) Fe, содан кейін (≥900 °C) фосфор, марганец (≥1000 °C) және кремний (≥1500 °C) тотықсызданатыны анықталды. 1500-1900 °C температуралық интервалда шихтадағы көміртекті қосылыстардың ұлғаюы, кремнийдің тотықсыздануы және оның балқымаға өтуі жүре бастайды да, қорыптаға фосфордың белінуі азаяды. Жоғарыкремнийлі (10-16,2 % Si, 55-54 % Mn, 29,8-31,5 % Fe және 3-5 % P) және жоғарыфосфорлы (8,6-12,8 % P, 28,5-53 % Mn, 33,8-52,8 % Fe және 3-5 % Si) манганоферросиликофосфорды алу жағдайы табылды. Өндірістік жағдайда агломераттан 52,3 % Mn, 30,2 % Fe, 10,8 % Si және 3,6 % P құрамды манганоферросиликофосфор алынды, яғни агломераттан қорытпаға 72,2 % Mn, 97,6 % Fe, 11,1 % Si және 3,6 % P, ал газды фазаға 92,3 % фосфор өтеді.

Түйін сөздер: тотықсыздану, кремний, марганец, темір, фосфор, термодинамикалық моделдеу, электрлібалқыту, манганоферросиликофосфор.

Summary

The article considers research results of carbothermic coreduction of Si, P, Fe and Mn, obtained by thermodynamic modeling (with using of software system HSC-5.1, based on the Gibbs energy minimization principle) and electric smelting of agglomerate in the ore-smelting furnace by capacity in 100 kV·A. It was established from the agglomerate containing %: 41,3 $Ca_3(PO_4)_2$, 12,2 MnO, 8,3 CaO, 3,3 Al_2O_3, 2,3 MgO, 5,8 Fe_2O_3 and 26,8 SiO_2 at low temperature (≥600 °C) Fe, then phosphorus (≥900 °C), manganese (≥1000 °C) and silicon (≥1500 °C) are reduced. Increase of carbon content in the furnace-charge favors to the development in 1500-1900 °C temperature interval of the silicon reduction and its transformation into the alloy and reduces extraction of the phosphorus into the alloy. Conditions for production of high-silicon (10-16,2 % of Si, 55-54 % of Mn, 29,8-31,5 % of Fe and 3-5 % of P) and high-phosphorus (8,6-12,8 % of P, 28,5-53 % of Mn, 33,8-52,8 % of Fe and 3-5 % of Si) manganese ferrophosphorus silicon were found. The manganese ferrophosphorus silicon with content of, %: 52,3 Mn, 30,2 Fe, 10,8 Si, and 3,6 P has been obtained from the agglomerate in production conditions. At that 72,2 % of Mn, 97,6 % of Fe, 11,1 % of Si and 3,6 % of P passed into the alloy from the agglomerate, and 92,3 % of phosphorus passed into the gaseous phase.

Key words: reduction, silicon, manganese, ferrum, phosphorus, thermodynamic modeling, electric smelting, manganese ferrophosphorus silicon.

Поступила 01.07.2014