Вестник Череповецкого государственного университета. 2025. № 1 (124). С. 24–34.
Cherepovets State University Bulletin, 2025, no. 1 (124), pp. 24–34.

Научная статья
УДК 669.15-198; 004.942
https://elibrary.ru/gnicfd
https://doi.org/10.23859/1994-0637-2025-1-124-2

Планирование эксперимента и моделирование показателей получения марочных сплавов при переработке пылей производства марганцевых ферросплавов

Сергей Николаевич Гончаренко[1]✉, Рауан Ержанович Утетилеуов[2]
[1,2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия
[1]✉gsn@misis.ru, https://orcid.org/0000-0001-7783-3738
[2]ciop@misis.ru, https://orcid.org/0009-0002-1399-1344

Аннотация. В работе изложены результаты исследования воздействия температуры и количества углерода на формирование сплава из пыли, образующейся при производстве ферросиликомарганца. При исследовании был применен метод термодинамического моделирования, основанный на поиске оптимальных значений энергии Гиббса. При термодинамическом прогнозировании были использованы пыли производства ферросиликомарганца, богатые свинцом и цинком. Определены статистические показатели влияния вариации температуры и диапазонов изменения количества углерода на соответствующие законы распределения марганца, кремния и железа.

Ключевые слова: пыль, ферросиликомарганец, ферросплав, углерод, термодинамическое моделирование, рототабельное планирование

Для цитирования: *Гончаренко С. Н., Утетилеуов Р. Е.* Планирование эксперимента и моделирование показателей получения марочных сплавов при переработке пылей производства марганцевых ферросплавов // Вестник Череповецкого государственного университета. 2025. № 1 (124). С. 24–34. https://doi.org/10.23859/1994-0637-2025-1-124-2; EDN: GNICFD

© Гончаренко С. Н., Утетилеуов Р. Е., 2025

Experimental planning and validation of the indices of obtaining grade alloys during the processing of dusts from the production of manganese ferroalloys

Sergey N. Goncharenko[1]✉, Rauan E. Utetileuov[2]
[1,2] The National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia
[1]✉gsn@misis.ru, https://orcid.org/0000-0001-7783-3738
[2]ciop@misis.ru, https://orcid.org/0009-0002-1399-1344

Abstract. The article presents the results of the study on the effect of temperature and carbon amounts on the alloy formation from dust generated during the production of ferrosilicon manganese. The study applies a thermodynamic modeling method based on the search for optimal values of the Gibbs energy. Dusts of ferrosilicomanganese production rich in lead and zinc were used in thermodynamic prediction. The authors determine the effect of temperature and amount of carbon on the equilibrium degree of manganese, silicon and iron distribution.

Keywords: dust, ferrosilicon manganese, ferroalloy, carbon, thermodynamic modeling, rotatable design

For citation: Goncharenko S. N., Utetileuov R. E. Experimental planning and validation of the indices of obtaining grade alloys during the processing of dusts from the production of manganese ferroalloys. *Cherepovets State University Bulletin*, 2025, no. 1 (124), pp. 24–34. (In Russ.) https://doi.org/10.23859/1994-0637-2025-1-124-2; EDN: GNICFD

Введение

Ферросиликомарганец активно применяется в сталелитейной промышленности для легирования и раскисления различных типов стали. Он улучшает механические свойства стали и способствует удалению нежелательных примесей, что делает этот сплав востребованным как на внутреннем, так и на международном рынках[1].

Основные методы производства ферросиликомарганца включают электродуговой метод, метод силикотермического восстановления и метод углетермического восстановления.

В электродуговых печах осуществляется восстановление оксидов марганца и кремния с использованием углерода при высоких температурах, достигаемых с помощью электрической дуги. В качестве сырья используются марганцевая руда, кварц и железная стружка. Этот метод позволяет получить сплав с точным содержанием марганца и кремния, контролируя условия плавки и состав исходных материалов.

Метод силикотермического восстановления заключается в восстановлении марганцевой руды и кварца металлическим кремнием в реакционных тиглях при высоких температурах. Этот метод обеспечивает получение ферросиликомарганца с высоким содержанием кремния, что важно для определенных марок стали.

[1] Жучков В. И., Заякин О. В., Сычев А. В. Образование и применение отходов производства высококремнистых сплавов // Электрометаллургия. 2022. № 7. С. 23–30. https://doi.org/10.31044/1684-5781-2022-0-7-23-30

Для восстановления марганца и кремния из их оксидов методом углетермического восстановления используются уголь и кокс. Процесс проводится в промышленных печах, где непрерывное поступление сырья и отведение готового продукта позволяет достичь высокой производительности. В качестве железосодержащего компонента могут использоваться железная стружка или лом[1].

Материалы и методы

Известны различные методы получения ферросиликомарганца в шахтной печи, включающие использование шихтовых материалов и кокса[2]. Один из методов предполагает вдувание порошкообразных материалов, содержащих окислы марганца и уголь, в нижнюю часть печи для экономии кокса. Другой способ предусматривает добавление в жидкий сплав смеси гранулированного алюминия и ферроалюминия в соотношении 1:1. Метод обеспечивает получение высококачественных марганецсодержащих сплавов из отходов производства, так как в них уже содержится необходимый для восстановления мелкодисперсный углерод. Использование данного метода позволяет значительно расширить промышленную минерально-сырьевую базу и оказать значимое влияние на экологическую обстановку в индустриальных регионах[3].

Еще один способ заключается в возможности использования брикетов из металлических отсевов и шламов газоочистки доменных печей с добавлением ферросилиция и обожженной извести. Недостатком этого процесса является повышенный расход электроэнергии на восстановление кремния и значительные потери электроэнергии в электродах.

Метод включает добавление магнезита в печь, что снижает температуру колошниковых газов и повышает коэффициент извлечения марганца. Способ предусматривает периодическую подачу шихты в рудно-термическую печь, регулирование напряжения и силы тока, периодический выпуск сплава и шлака. Шихта по данному методу состоит из марганцевой руды, каменного угля, кварцита и доломита. Замена кокса на более активные угли способствует повышению степени перехода марганца в сплав и снижению потерь марганца со шлаком и отходящими газами[4].

---

[1] Жучков В. И., Заякин О. В. Разработка состава и процесса получения многокомпонентных ферросплавов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 10. С. 791–795. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-791-795

[2] Ровин С. Л., Ровин Л. Е. Получение ферросплавов в ротационных наклоняющихся печах // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 19–23. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-19-23

[3] Сычев А. В., Жучков В. И., Заякин О. В., Ренёв Д. С., Романова О. В. Изучение характеристик отходов производства хромовых ферросплавов // Электрометаллургия. 2020. № 11. С. 34–39. https://doi.org/10.31044/1684-5781-2020-0-11-34-39; EDN: BZELTI

[4] Акбердин А. А., Ким А. С., Толымбекова Л. Б., Султангазиев Р. Б. Разработка технологии выплавки комплексного борсодержащего алюмокремниевого ферросплава // Металлург. 2023. № 6. С. 29–34. https://doi.org/10.52351/00260827_2023_06_29; EDN: BSXWBT

Основная часть

Для формализованной постановки задачи, расчета сценарных значений и проведения статистической обработки результатов проведенных экспериментов были использованы подходы термодинамического моделирования, позволяющие демонстрировать различные варианты реализации серии плавок[1].

В ходе термодинамического моделирования был применен модуль программ Equilibrium Composition (программный комплекс HSC-10.0 Chemistry), который позволяет решить комплекс оптимизационных задач, базирующихся на поиске минимума функции энергии Гиббса. В качестве основных результатов моделирования возможно получить количественные параметры фазовых превращений определенного вещества в изучаемой термодинамической системе в зависимости от температуры окружающей среды и показателей давления[2].

Шихта проплавлялась в корундовом тигле (d = 3 см, h = 10 см), теплоизоляция которого была выполнена из засыпки глинозема. В процессе проплавления шихты сила тока на аноде составляла 2,3 А, напряжение на аноде – 7,7 кВ, напряжение на контуре – 0,744 кВ. Время плавления образцов шихты составляло 7–15 мин.

Образцы пыли исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733, термический анализ проводили на дериватографе Q 1500D (DEMO), рентгенофазовый анализ – на ДРОН-3, а также применяли химический метод. Использованная пыль производства ферросиликомарганца преимущественно содержит 14,87 % Mn, 8,69 % Si. Особенностью пыли является содержание в них Zn 5,50 % и Pb 7,31 %. Рентгеноспектральный микроанализ (см. табл. 1) показал, что в пылях содержится 26,45 % Mn, 18,11 % Si, 4,13 % Pb, 1,77 % Zn.

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального микроанализа пыли

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
Масса, %	31.70	4.01	0.54	0.65	9.36	2.34	0.98	20.36	1.01	15.44	0.40	5.96	7.23

Результаты исследования и их обсуждение

При термодинамическом моделировании количество пылей было постоянным, от массы пылей количество железа составляло 3,5 %, количество углерода изменяли от 10,8 % до 16,2 %.

Полученный первичный материал о количественном распределении веществ, рассмотренный в системе, позволил установить, что во взаимодействии принимают

[1] Манашев И. Р., Гаврилова Т. О. Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома // Черные металлы. 2023. № 4. С. 16–22. https://doi.org/10.17580/chm.2023.04.03

[2] Смирнов Л. А., Заякин О. В., Жучков В. И., Орыщенко А. С., Калинин Г. Ю. Структура и свойства азотированных ферросплавов // Металлы. 2020. № 1. С. 47–53. EDN: ZRPOPG

участие соединения: MnO, MnC_2, Mn_3C, Mn_7C_3, MnSi, Mn_5Si_3, Mn, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, SiO_2, SiC, Si, $SiO_г$, FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, Fe_3C, FeSi и Fe.

На рис. 1 продемонстрирована зависимость равновесной степени извлечения марганца (α, %) в MnSi, Mn_5Si_3, Mn_7C_3 и Mn от температуры и количества углерода.

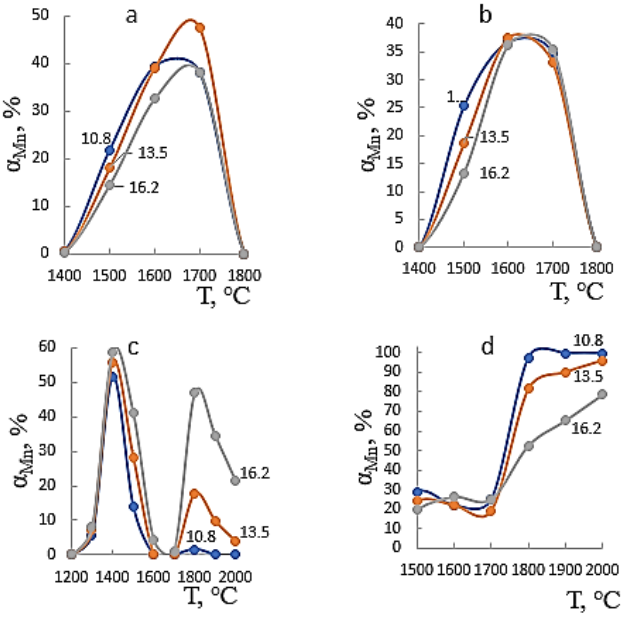


Рис. 1. Зависимость равновесной степени извлечения марганца (α, %) в MnSi (a), Mn_5Si_3 (b), Mn_7C_3 (c) и Mn (d) от температуры и количества углерода

Изменение температуры происходило в диапазоне 1200–2000 °С. При этом наблюдается обратная тенденция между увеличением количества углерода в системе от 10,8 до 16,2 % и степенью извлечения Mn в эти силициды. Максимум перехода марганца в MnSi составляет 47,36 % при 1700 °С и 13,5 % углерода, в Mn_5Si_3 37,64 % при 1600 °С и 13,5 % углерода. Объективно показано, что повышение температуры от 1300 до 1700 °С приводит к увеличению степени извлечения марганца в MnSi, Mn_5Si_3 и снижению в Mn_7C_3. Повышение количества углерода от 10,8 до 16,2 % приводит к уменьшению образования элементного марганца. Максимум образования элементного марганца 99,67 % наблюдается при 2000 °С и 10,8 % углерода в системе.

Рис. 2 демонстрирует, как температура и количество углерода влияют на распределение кремния в силицидах марганца и железа и элементный кремний. В интервале температур 1400–1800 °С образуются силициды марганца и железа, причем большая часть кремния связывается в MnSi. С увеличением количества углерода уменьшается степень перехода кремния в FeSi, MnSi и Mn_5Si_3. Максимум образования FeSi и MnSi (14,64 % и 39,85 % соответственно) достигается при 1700 °С и

13,5 % углерода. Максимум образования Mn_5Si_3 (19,0 %) можно констатировать в температурном диапазоне 1600–1650 °С и 13,5 % углерода. Количество Si возрастает одновременно с аналогичной тенденцией изменения температурной кривой, достигая экстремума (44,61 %) при 1900 °С и 10,8 % углерода.

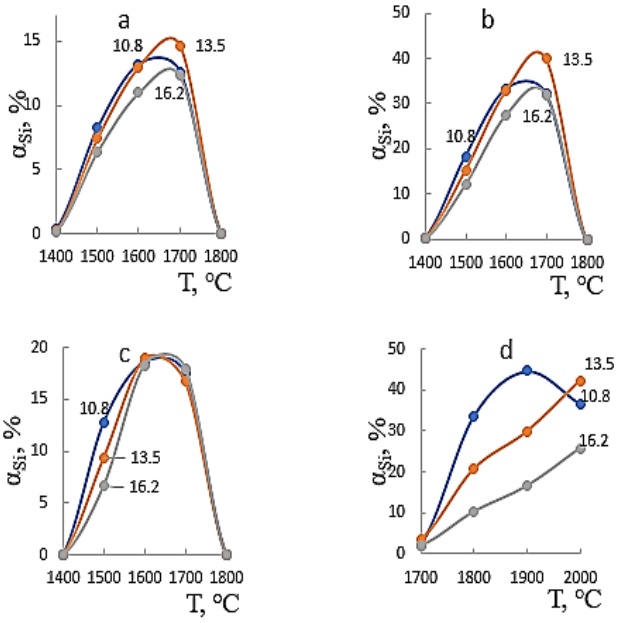


Рис. 2. Влияние температуры и количества углерода, % на степень извлечения кремния в FeSi (a), MnSi (b), Mn_5Si_3 (c) и Si(d)

Для определения технологических параметров процесса плавки был использован метод проведения двухфакторного эксперимента с использованием рототабельного плана. Построенные матрицы квадратичных моделей на основе планов второго порядка приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Матрица рототабельного центрально-композиционного плана квадратичных моделей зависимости степени перехода марганца в сплав от температуры и количества углерода

№	Переменные модели рототабельного центрально-композиционного плана				α_{Mn}, %
	Кодированный вид переменной		Натуральный вид переменной		
	X1	X2	T, ^{0}C	МнС, %	
1	-1	-1	1658	11,6	99,0
2	+1	-1	1942	11,6	97,0
3	-1	+1	1658	15,4	99,0
4	+1	+1	1942	15,4	83,5
5	+1,414	0	2000	13,5	95,9
6	-1,414	0	1600	13,5	98,8
7	0	+1,414	1800	16,2	52,5
8	0	-1,414	1800	10,8	97,6
9	0	0	1800	13,5	81,4
10	0	0	1800	13,5	80,7
11	0	0	1800	13,5	81,5
12	0	0	1800	13,5	80,3
13	0	0	1800	13,5	82,5

Таблица 3

Матрица рототабельного центрально-композиционного плана квадратичных моделей зависимости степени перехода кремния в сплав от температуры и количества углерода

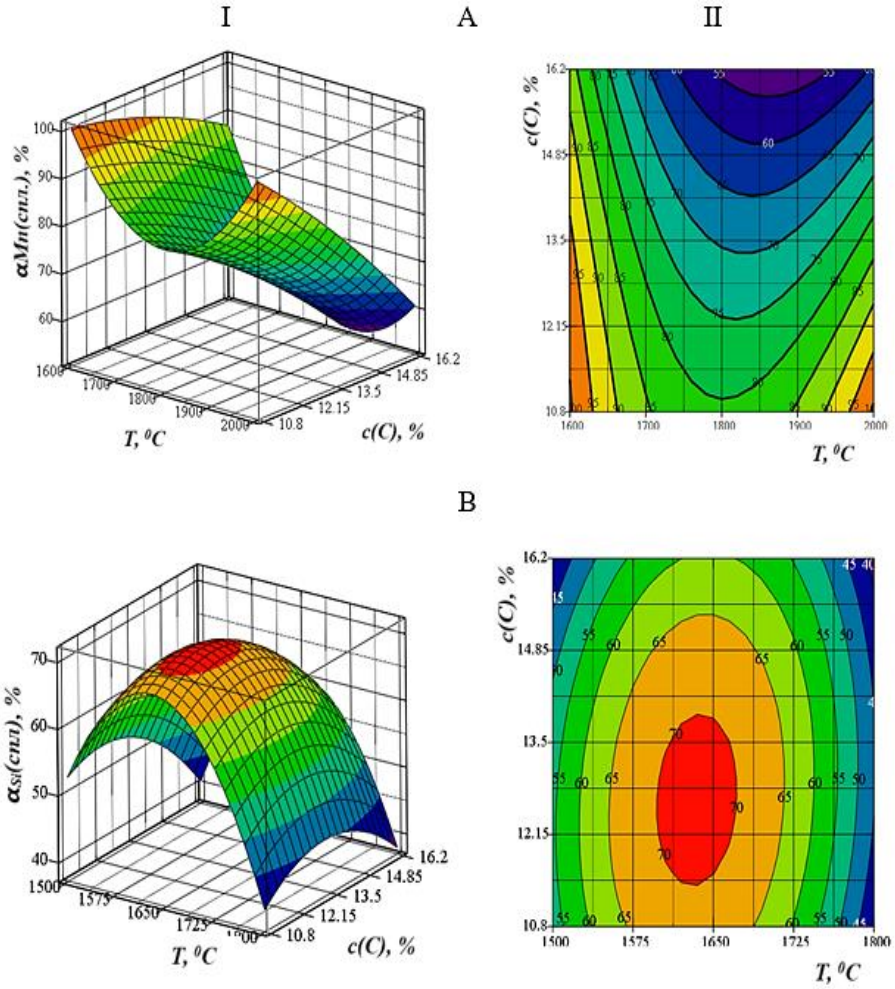
№	Переменные модели рототабельного центрально-композиционного плана				α_{Si}, %
	Кодированный вид переменной		Натуральный вид переменной		
	X1	X2	T, ^{0}C	МнС, %	
1	-1	-1	1544	11,6	55
2	+1	-1	1756	11,6	45
3	-1	+1	1544	15,4	44,5
4	+1	+1	1756	15,4	41,5
5	+1,414	0	1800	13,5	20,66
6	-1,414	0	1500	13,5	32,38
7	0	+1,414	1650	16,2	60,7
8	0	-1,414	1650	10,8	65,5
9	0	0	1650	13,5	70,5
10	0	0	1650	13,5	69
11	0	0	1650	13,5	69,5
12	0	0	1650	13,5	71,3
13	0	0	1650	13,5	70,9

Проведенные вычисления оценок дисперсии и расчетных значений коэффициентов модели, а также оценка адекватности по критерию Фишера позволили получить следующие результаты моделирования влияния температуры и количества углерода на уровень перехода марганца и кремния в исследуемых сплавах:

α_{Mn} =1458,83-1,66·C+25,07·C+5,03·10^{-4}·T^2-0,28·C^2-1,2·10^{-2}·T·C,

α_{Si} =-2483,38+3,03·T+11,90·C-9,52·10^{-4}·T^2-0,87·C^2+6,14·10^{-3} T·C.

Полученные уравнения зависимостей по результатам двухфакторного эксперимента легли в основу построения поверхностей отклика степеней перехода марганца и кремния в сплав, а также их горизонтальных разрезов (см. рис. 3).



I-объемные отклики, II-горизонтальные разрезы

Рис. 3. Квадратичные модели зависимостей извлечения марганца (А) и кремния (В) в сплав от температуры и количества углерода

Исследования выплавки ферросиликомарганца проводились с шихтой, состоящей из пылей (84 %), кокса (13 %) и стальной стружки (3 %). Перед плавкой пыль окомковывали совместно с бентонитовой глиной (3 %), затем сушили при температуре 200 °С в течение 60 мин. Высушенные гранулы диаметром 0,5–0,8 см смешивали с коксом и стальной стружкой.

Ферросплав, полученный в результате плавки пылей, был проанализирован на содержание элементов методом рентгеноспектрального микроанализа, который показал: 63,2 % Mn, 11,7 % Si, 25,1 % Fe.

Выводы

На основании результатов термодинамического моделирования и обработки статистических результатов проведенных экспериментальных исследований возможно сделать следующие выводы:

– с увеличением углерода в термодинамической системе извлечение марганца и кремния в сплав значительно уменьшается: при 2000 °С степень перехода марганца в сплав падает с 99,67 % до 78,57 %, а кремния при 1600 °С – с 39,39 % до 32,48 %;

– марганец в основном переходит в сплав в виде MnSi, Mn_5Si_3, Mn_7C_3 и элементного марганца. Максимальная доля марганца в MnSi составляет 47,36 % при 1700 °С и 13,5 % углерода, а в Mn_5Si_3 – 37,64 % при 1600 °С и 13,5 % углерода;

– повышение температуры от 1300 до 1700 °С способствует увеличению извлечения марганца в MnSi и Mn_5Si_3, но уменьшает его извлечение в Mn_7C_3;

– максимальное образование элементного марганца (99,67 %) наблюдается при 2000 °С и 10,8 % углерода;

– с ростом температуры концентрация марганца в сплаве возрастает, достигая 65,75 % при 2000 °С и 10,8 % углерода;

– концентрация кремния в сплаве уменьшается с увеличением количества углерода, максимальная концентрация кремния составляет 22,57 % при 1700 °С и 16,2 % углерода;

– ферросплав, полученный в результате плавки пылей на высокочастотной установке, содержит 63,2 % Mn, 11,7 % Si и 25,1 % Fe, что соответствует ферросиликомарганцу марки FeMnSi12;

– цинк и свинец выделяются в виде возгонов их оксидов и могут быть направлены на дальнейшую переработку.

Список литературы / References

Акбердин А. А., Ким А. С., Толымбекова Л. Б., Султангазиев Р. Б. Разработка технологии выплавки комплексного борсодержащего алюмокремниевого ферросплава. *Металлург*, 2023, № 6, с. 29–34. https://doi.org/10.52351/00260827_2023_06_29; EDN: BSXWBT

Akberdin A. A., Kim A. S., Tolymbekova L. B., Sultangaziev R. B. Development of technology for producing complex boron-containing aluminum-silicon ferroalloy. *Metallurgist*, 2023, no. 6, pp. 29–34. (In Russ.) https://doi.org/10.52351/00260827_2023_06_29; EDN: BSXWBT

Жучков В. И., Заякин О. В. Разработка состава и процесса получения многокомпонентных ферросплавов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2020, т. 63, № 10, с. 791–795. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-791-795

Zhuchkov V. I., Zayakin O. V. Development of composition and process of obtaining multicomponent ferroalloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2020, no. 10, pp. 791–795. (In Russ.) https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-791-795

Жучков В. И., Заякин О. В., Сычев А. В. Образование и применение отходов производства высококремнистых сплавов. *Электрометаллургия*, 2022, № 7, с. 23–30. https://doi.org/10.31044/1684-5781-2022-0-7-23-30; EDN: SPMABO

Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Sychev A. V. Formation and use of waste of high-silicon alloy production. *Electrometallurgy*, 2022, no. 7, pp. 23–30. (In Russ.) https://doi.org/10.31044/1684-5781-2022-0-7-23-30; EDN: SPMABO

Манашев И. Р., Гаврилова Т. О. Опыт переработки мелкодисперсных ферросплавов в режиме горения на примере СВ-синтеза азотированного феррохрома. *Черные металлы*, 2023, № 4, с. 16–22. https://doi.org/10.17580/chm.2023.04.03

Manashev I. R., Gavrilova T. O. Experience in the processing of finely dispersed ferroalloys in the combustion mode on the example of SH synthesis of nitrided ferrochrome. *Ferrous metals*, 2023, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.) https://doi.org/10.17580/chm.2023.04.03

Ровин С. Л., Ровин Л. Е. Получение ферросплавов в ротационных наклоняющихся печах. *Литье и металлургия*, 2021, № 4, с. 19–23. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-19-23

Rovin S. L., Rovin L. E. Production of ferroalloys in rotary tilting furnaces. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 19–23. (In Russ.) https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-19-23

Смирнов Л. А., Заякин О. В., Жучков В. И., Орыщенко А. С., Калинин Г. Ю. Структура и свойства азотированных ферросплавов. *Металлы*, 2020, № 1, с. 47–53. EDN: ZRPOPG

Smirnov L. A., Zayakin O. V., Zhuchkov V. I., Oryshchenko A. S., Kalinin G. Yu. Structure and properties of nitrided ferroalloys. *Metals*, 2020, no. 1, pp. 47–53. (In Russ.) EDN: ZRPOPG

Сычев А. В., Жучков В. И., Заякин О. В., Ренёв Д. С., Романова О. В. Изучение характеристик отходов производства хромовых ферросплавов. *Электрометаллургия*, 2020, № 11, с. 34–39. https://doi.org/10.31044/1684-5781-2020-0-11-34-39; EDN: BZELTI

Sychev A. V., Zhuchkov V. I., Zayakin O. V., Renyov D. S., Romanova O. V. Investigating characteristics of chrome ferroalloy production waste. *Electrometallurgy*, 2020, no. 11, pp. 34–39. (In Russ.) https://doi.org/10.31044/1684-5781-2020-0-11-34-39; EDN: BZELTI

Сведения об авторах

Сергей Николаевич Гончаренко – доктор технических наук, профессор; https://orcid.org/0000-0001-7783-3738, gsn@misis.ru, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (д. 4, стр. 1, пр-т Ленинский, 119991 Москва, Россия); **Sergey N. Goncharenko** – Doctor of Technical Sciences, Professor, https://orcid.org/0000-0001-7783-3738, gsn@misis.ru, The National University of Science and Technology “MISIS” (4, str. 1, pr. Leninskii, 119991 Moscow, Russia).

Рауан Ержанович Утетилеуов – аспирант; https://orcid.org/0009-0002-1399-1344, ciop@misis.ru, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (д. 4, стр. 1, пр-т Ленинский, 119991 Москва, Россия); **Rauan E. Utetileuov –** Postgraduate student, https://orcid.org/0009-0002-1399-1344, ciop@misis.ru, The National University of Science and Technology “MISIS” (4, str. 1, pr. Leninskii, 119991 Moscow, Russia).

Заявленный вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 27.08.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 28.10.2024.

The article was submitted 27.08.2024; Approved after reviewing 14.10.2024; Accepted for publication 28.10.2024.