

# Direktna redukcija mangana iz železovih rud

UDK: 669.046.464

ASM/SLA: D, Mn

G. Todorović, B. Dobovišek, J. Lamut, L. Šketa, M. Tolar



Podan je pregled redukcije mangana iz ljubijskega limonita, ki smo ga sintrali z dodatki apnenca, dolomita in koks. Izdelani sta dve vrsti sintra, in sicer kisli in bazični, zaradi tega, ker proces redukcije poteka različno v obeh medijih. Redukcijo sintrov smo delali v Tammannovi peči z metalurškim koksom.

Kljub temu da je bilo s tega področja že veliko publikacij, je zelo važno, kako se obnaša ljubijski limonit pri redukciji z metalurškim koksom, ker je to najbolj zastopana rudna surovina v Jugoslaviji.

## 1. UVOD

Proizvodnja grodlja postaja vse bolj zahtevna glede kvalitete zaradi nadaljnje predelave pri proizvodnji jekel in različnih ulitkov. Predvsem je težko dobiti kvaliteten grodelj, če predelujemo domače železove rude iz Vareša in Ljubije, ki vsebujejo poleg železa še vrsto drugih elementov. Eden izmed karakterističnih elementov je mangan, ki ga vsebujejo od 2 do 4 %. Mangan je v zemeljski skorji zastopan z 0,07 %, oziroma je po zastopnosti elementov na 12. mestu. V naravi se nahaja v obliki manganovih rud, ki se v glavnem uporabljajo za proizvodnjo ferrozlitin. Zaradi velike afinitete mangana do kisika se ta nahaja v večini primerov v obliki čistih oksidov, često pa ga najdemo v obliki silikatov in karbonatov. V železovih rudah se ponavadi pojavlja v obliki največjega oksida piroluzita  $MnO_2$ .

Redukcija manganovih oksidov poteka od  $MnO_2$  do Mn, kot pri redukciji železovih oksidov od  $Fe_2O_3$  do Fe preko vmesnih nižjih oksidacijskih stopenj. Da bi zasledovali, kako poteka redukcija mangana v kislem in bazičnem mediju, smo izdelali kisle in bazične sintre iz ljubijskega limonita in dodatkov. Nato smo jih reducirali pri temperaturi  $1550^\circ C$  in različnem času trajanja poskusov. Redukcijo smo opravljali z metalurškim koksom.

## 2. OPIS POSKUSOV

Sintrji so izdelani iz ljubijskega limonita in dodatkov (dolomit in apnenec) na laboratorijski napravi. Sestava mešanic za izdelavo kislega in bazičnega sintra je prikazana v tabeli 1.

Sintranje je izvršeno na laboratorijski napravi pri enakih poskusnih pogojih. Kemična analiza sintrov je prikazana v tabeli 2.

Tabela 1: Sestava mešanic za izdelavo kislega in bazičnega sintra

Komponente v mešanici	Sestava mešanic v ut. % za izdelavo	
	kislega sintra	bazičnega sintra
Limonit	87,0	80,0
Dolomit	4,3	4,0
Apnenec	8,7	16,0
Koks	10,4	10,4

Tabela 2: Kemična analiza sintrov

Komponente v sintru	Kemična analiza v ut. %	
	kisli sinter	bazični sinter
$SiO_2$	13,52	12,04
CaO	9,43	13,24
$Fe_2O_3$	36,93	44,89
FeO	25,56	15,90
$Fe_{kov.}$	3,24	3,06
$Fe_{cel.}$	48,11	46,81
MgO	1,66	1,26
$Al_2O_3$	3,88	4,49
$P_2O_5$	0,21	0,27
MnO	2,28	1,68
$Mn_{kov.}$	0,19	0,20
$Mn_{cel.}$	1,97	1,50
S	0,081	0,063
CaO/ $SiO_2$	0,70	1,10

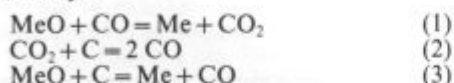
Bazičnost sintrov CaO/ $SiO_2$  je znašala pri kislem 0,70 in bazičnem 1,10. Vsebnost železa je bila 48,11 % oziroma 46,81, kar ustreza kvaliteti sintra, ki ga proizvajamo iz domačih rud. Temperatura sintranja je znašala približno  $1250^\circ C$ , pri čemer sta nastala kovinski mangan in železo.

Sintre smo potem reducirali v grafitnem lončku v Tammannovi peči. V grafitni lonček smo dali spodaj koks, v srednjo plast sinter, v zgornjo plast ponovno koks. Razmerje med sintrom in koksom je bilo 3:1, kar ustreza praktičnim razmeram pri proizvodnji grodlja. Granulacija sintra in koks je bila od 0 do 20 mm. Redukcijo smo opravljali pri temperaturi  $1550^\circ C$  in različnem času trajanja poskusov, da bi ugotovili, kako se spreminja vsebnost mangana v grodlju in MnO v žlindri. Peč smo segreti do temperature  $1550^\circ C$ . Temperatura v peči smo merili s termoelementom, ki je bil postavljen na spodnjem delu lončka s preizkušancem. Da bi ugotovili, kako se spreminja temperatura vzorca pri

različnem času redukcije, smo tudi merili temperaturo v grafitnem lončku. Termoelement je bil postavljen v lončku s preizkušancem na meji med sintrom in koksom. Rezultati merjanja kažejo, da je temperatura vzorca znašala različno za različen čas trajanja redukcije: 5'—1115°C, 7'—1130°, 10'—1395°C in 15'—1550°C. To pomeni, da se je temperatura peči in vzorca izenačila po 15 minutah. S takim načinom vodenja poskusov smo ugotovili, da so pri različnem času trajanja poskusov izmerjenje različne temperature redukcije, čeprav se po 15 minutah izenačijo temperature peči in preizkušanca.

### 3. REDUKCIJA MANGANA

Splošne formule, s pomočjo katerih raziskujemo mehanizem in redukcijo kovinskih oksidov s trdnim ogljikom, so naslednje:

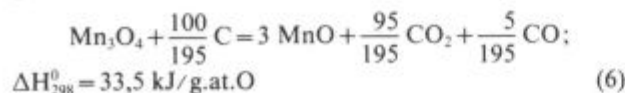
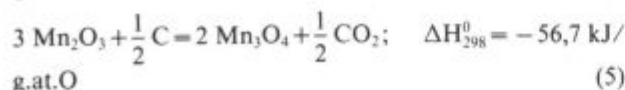
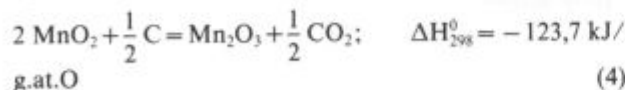


MeO — kovinski oksid

Enačbi 1 in 2 sta dopolnila P. V. Geld in O. A. Esin<sup>1</sup>. Ugotovila sta zelo važen učinek plinske faze na potek direktne redukcije, vendar obstaja vrsta drugih dejavnikov, ki se ne morejo pojasniti z navedenimi enačbami. Največ dilem se pojavlja pri direktni redukciji nekaterih manj stabilnih oksidov, zaradi tega, ker proces poteka z večjo hitrostjo pri temperaturah, ki so nižje, kot je temperatura začetka interakcije CO<sub>2</sub> z ogljikom. Če opazujemo skupno reakcijo (3), lahko rečemo, da je hitrost direktne redukcije malo odvisna od kontakta zrn oksida in grafita. Taka mišljenja so bila in niso potrjena pri raziskovanju kinetike posameznih reakcij. Vpliv kontaktnih površin oksidnih in grafitnih faz je v večini primerov zelo močan. Bile so ugotovljene tudi druge karakteristike procesa, katere je zelo težko pojasniti, ker ne moremo izračunati obsega trdnih delcev, ki med seboj reagirajo.

Potrebno je razširiti interpretacijo mehanizma direktne redukcije izven okvirov že sprejetega mehanizma, kar potrjujejo podatki o redukciji manj stabilnih oksidov, kot so npr. višji oksidi mangana. V produktih redukcije se pojavlja poleg CO<sub>2</sub> še kisik. To pomeni, da v prvi ali drugi fazi poteka proces čez termično disociacijo oksida. Domnevamo, da se v širšem obsegu redukcije spreminjajo lastnosti kovinskih oksidov in zaradi tega pride do sprememb mehanizma redukcije, ker se spreminjajo ločeno ena od druge reakcije. Take spremembe je pričakovati pri direktni redukciji oksidov mangana z različno stopnjo oksidacije (od MnO<sub>2</sub> do MnO).

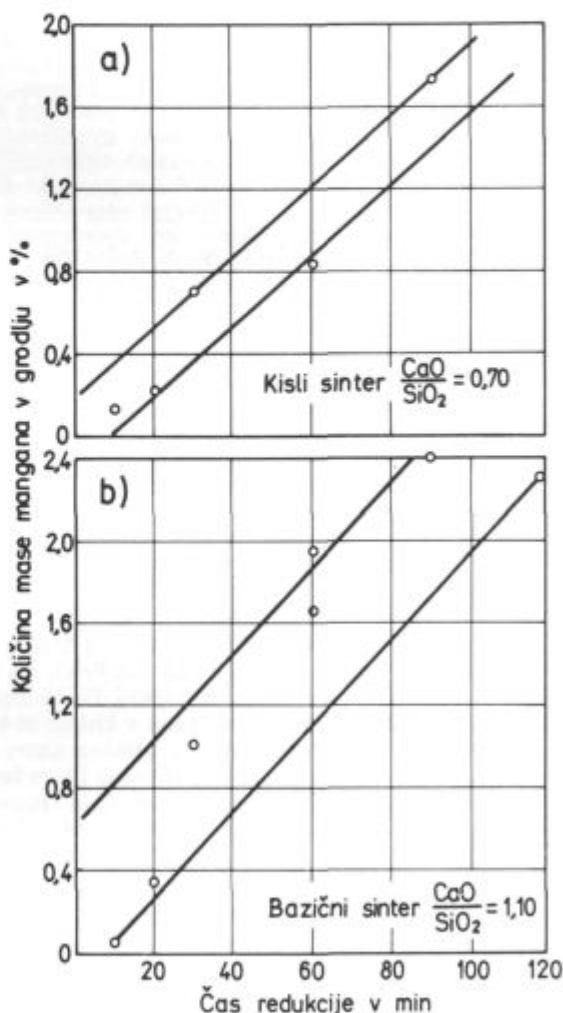
Mehanizem direktne redukcije oksidov mangana je v ozki zvezi s termodinamičnimi karakteristikami reakcij:



Visoka eksotermičnost reakcije (4) kaže, da pri redukciji MnO<sub>2</sub> pri relativno nizkih temperaturah nastaja višek energije v sistemu. Ta prebitek energije ima lahko vlogo aktivatorja, ker aktivira med seboj reagirajoče delce. Po drugi strani zelo močno endotermičnost kaže reakcija (7). Potrebno je neprekinjeno dovajati energijo izven sistema, da bi reaktanti med seboj reagirali.

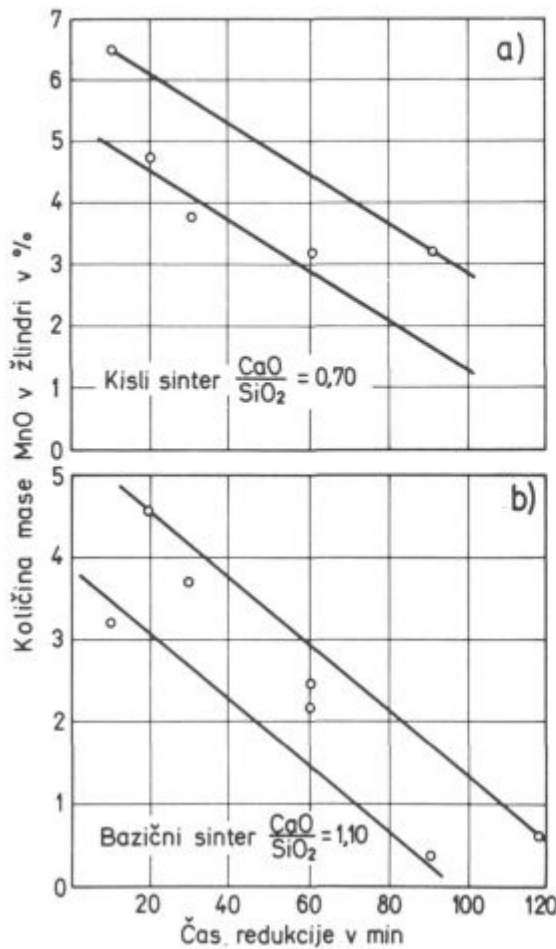
A. K. Ašin in S. T. Rostovcev<sup>2</sup> sta ugotovila, da višji manganovi oksidi disocirajo v temperaturnem območju med 500 in 1000°C, vendar v tem območju poteka tudi direktna redukcija. MnO se začne reducirati pri približno 1310°C. Pri redukciji imajo glavno vlogo kinetične lastnosti procesa<sup>3,4</sup>, posebno pa mehanizem redukcije MnO s C iz kovinske raztopine.

Bazičnost plavžne žilindre vpliva na aktivnost posameznih oksidov. Če dodamo CaO v žilindro, ki vsebuje FeO, MnO in SiO<sub>2</sub>, vpliva na koeficienta aktivnosti FeO in MnO. Povečanje koncentracije Ca<sup>2+</sup> povečuje koeficient aktivnosti MnO, zaradi tega, ker Ca<sup>2+</sup> kot močnejši bazni kation izrine Mn<sup>2+</sup> iz asimetrične grupacije Mn<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Si v simetrično Mn<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Mn<sup>2+</sup>. Kalcijev kation pa tvori močnejšo asimetrično grupacijo Ca<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Si. Zato bodo na mestih, kjer je bil SiO<sub>2</sub> v



Slika 1  
Redukcija mangana iz kislih in bazičnih sintrov pri temperaturi 1550°C in različnem času

Fig. 1  
Reduction of manganese from acid and basic sinters at 1550°C, and various times.



Slika 2

Količina mase MnO v žilindri pri redukciji kislíh in bazičnih sintrov

Fig. 2

Amount of MnO mass in slag in reduction of acid and basic sinters.

žilindrini fazi, začele izračitati simetrične grupacije kationov  $Fe^{2+}$ , pri čemer bo hitreje naraščal koeficient aktivnosti FeO kot MnO. Dodatek MgO v plavžno žilindro tudi pozitivno vpliva na povečanje koeficientov aktivnosti MnO in FeO. Plavžne žilindre vsebujejo poleg naštetih oksidov še približno od 10 do 15 %  $Al_2O_3$ , ki tudi vpliva na aktivnost FeO in MnO. Nekateri avtor-

ji menijo<sup>5</sup>, da se pri konstantni bazičnosti  $CaO/SiO_2$  zmanjšuje aktivnost MnO pri povečanju koncentracije  $Al_2O_3$  v žilindri. Vpliv  $Al_2O_3$  pojasnjujejo s tem, da MnO in  $Al_2O_3$  tvorita bolj stabilne kationske grupe kot MnO in  $SiO_2$ , ker pri zamenjavi  $Al_2O_3$  s  $SiO_2$  v žilindri narašča koeficient aktivnosti MnO. Pri kislíh žilindrah se nahaja mangan v kationski grupi s silicijem  $Mn^{2+}-O^{2-}-Si$  in aluminijem  $Mn^{2+}-O^{2-}-Al$ . Če zamenjamo  $SiO_2$  s  $CaO$ , se poveča število grup  $Mn^{2+}-O^{2-}-Si$ , kar vpliva na povečanje aktivnosti MnO. Če še naprej zamenjavamo  $SiO_2$  s  $CaO$ , tedaj aluminij prehaja v anionsko obliko in se povečuje število  $Mn^{2+}-O^{2-}-Al$  grup, kar zmanjšuje koeficient aktivnosti MnO.

V tabelah 3 in 4 so zbrane kemične analize grodljev in žilinder, ki so nastale pri redukciji kislega in bazičnega sintra s koksom. Na osnovi rezultatov poskusov so narejene diagramske odvisnosti vsebnosti mangana in MnO od časa trajanja redukcije pri temperaturi 1150°C. Na sl. 1 je prikazana odvisnost vsebnosti mangana v grodlju in na sl. 2 vsebnost MnO v žilindri pri redukciji kislega in bazičnega sintra. Rezultati redukcije kažejo, da se s pojavom prvega železa pojavlja tudi prvi mangan<sup>6</sup>. Pri obeh vrstah sintrov narašča vsebnost mangana v grodlju, oziroma se zmanjšuje vsebnost MnO v žilindri z naraščanjem časa redukcije, vendar samo do vzpostavitve ravnotežja med koncentracijami mangana v žilindri in grodlju. Vsebnost mangana v grodlju je večja pri redukciji bazičnega kot kislega sintra pri istem času redukcije. Ti odnosi so regulirani s konstanto porazdelitve mangana med žilindro in grodljem, ki je manjša pri redukciji bazičnega sintra. Razlika je kar precejšnja in izvira iz različne mineraloške zgradbe obeh sintrov.

Tabela 3: Kemična analiza grodljev, ki nastanejo pri redukciji A-kislega in B-bazičnega sintra

Vrsta sintra	Čas pretal. v min.	Kemična analiza grodljev v ut. %			
		C	Si	Mn	S
A-1	10	3,82	0,03	0,14	0,148
A-2	20	5,29	0,35	0,21	0,112
A-3	30	5,15	0,48	0,70	0,085
A-4	60	5,26	0,71	0,83	0,067
A-5	90	5,07	0,87	1,72	0,048
B-1	10	4,04	0,02	0,05	0,058
B-2	20	5,11	0,03	0,35	0,053
B-3	30	5,10	0,03	1,01	0,031
B-4	60	5,21	0,15	1,95	0,017
B-5	60	5,11	0,05	1,66	0,021
B-6	90	5,27	0,48	2,40	0,015
B-7	120	5,22	1,33	2,34	0,010

Tabela 4: Kemična analiza žilinder, ki nastanejo pri redukciji A-kislega in B-bazičnega sintra

Vrsta sintra	Čas pretal. v min.	Kemična analiza žilindre v ut. %							CaO/SiO <sub>2</sub>
		SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	
A-1	10	24,57	16,26	40,47	6,52	8,15	3,86	0,174	0,66
A-2	20	40,70	27,05	8,36	4,85	14,63	4,22	0,189	0,66
A-3	30	42,35	30,00	2,51	3,71	15,78	5,55	0,346	0,71
A-4	60	42,71	30,56	1,79	3,18	16,34	5,48	0,383	0,72
A-5	90	42,33	30,84	3,23	2,55	15,78	5,62	0,396	0,73
B-1	10	22,28	26,77	31,60	3,18	8,42	3,32	0,177	1,20
B-2	20	34,44	42,90	2,87	4,56	12,08	3,11	0,255	1,25
B-3	30	34,80	44,16	1,79	3,71	12,62	2,58	0,293	1,27
B-4	60	36,40	44,86	1,79	2,12	11,02	3,41	0,310	1,23
B-5	60	35,92	44,44	1,79	2,43	11,56	2,87	0,303	1,24
B-6	90	36,66	45,00	0,71	0,32	11,61	5,62	0,350	1,23
B-7	120	35,07	44,58	1,07	0,53	13,27	3,35	0,475	1,27

#### 4. SKLEPI

Na osnovi literaturnih podatkov in lastnih raziskav lahko damo naslednje sklepe:

1. Zaradi velike afinitete do kisika se mangan nahaja v obliki oksidov, čeprav ga pogosto najdemo tudi v obliki silikatov in karbonatov. V železovih rudah se ponavadi pojavlja v obliki piroluzita  $MnO_2$ .
2. Indirektna redukcija manganovih oksidov poteka od najvišjega  $MnO_2$  do najnižjega  $MnO$  nemoteno, podobno kot pri železovih oksidih. Redukcija najnižjega oksida je skoraj nemogoča s CO in  $H_2$ , ker je pri temperaturi  $1500^\circ C$  prisotno samo 0,20 %  $H_2O$ .
3. Direktna redukcija  $MnO$  s pomočjo lesnega oglja znaša pri temperaturi  $1400^\circ C$  približno 70 %. To pomeni, da se redukcija  $MnO$  dogaja v nižjih conah plavža s trdnim ogljikom in pri visoki temperaturi.
4. Bazičnost žlindre močno vpliva na porazdelitev mangana med žlindro in grodljem. S povečanjem bazičnosti žlindre se pri izotermnem vodenju procesa poveča vsebnost mangana v grodlju in zmanjša v žlindri.
5. Redukciji silicija in mangana sta v ozki povezavi, kajti če želimo imeti visoko koncentracijo mangana v grodlju, moramo imeti tudi visoko koncentracijo silicija. Silicij v grodlju se ob tem pojavlja kot reductent  $MnO$  iz žlindre do vzpostavitve ravnotežja.
6. Pri redukciji bazičnega in kislega sintra se povečuje vsebnost mangana v grodlju s povečanjem časa tra-

janja redukcije, zlasti pri bazičnih, ker  $MnO$  ni tako močno vezan na žlindrine komponente kot pri kislih. S pojavom prvega železa se pojavlja tudi prvi mangan.

7. Mangan se v plavžnem procesu pojavlja kot razžveplevalec grodlja, zato tudi obstajajo medsebojne zveze med vsebnostjo žvepla v žlindri in mangana v grodlju. To pomeni, da je prehod žvepla iz grodlja v žlindro večji, če vsebuje večji odstotek mangana.

#### Literatura

1. P. V. Geld, O. A. Esin: *Procesi visokotemperaturnovo vstanovljenja*, 1957, str. 198—285.
2. A. K. Ašin, S. T. Rostovcev: *Kinetika i mehanizem vstanovljenja oksidov manganca ugleterodom*, I., II. in III. del, Černaja metalurgija, 1964, No. 4, 7, 10, str. 11—19, 10—18, 13—16.
3. R. Benesch, R. Kopeč, M. Jaworski: *Archiv für Eisenhüttenwesen*, 1980, No. 5, str. 161—165.
4. A. G. Vodopjanova, G. N. Koževnikov: *Vzaimodejstvie zakisi manganca s tverdim ugleterodom*, Metali, 1980, No. 2, str. 28—33.
5. G. Todorović, B. Dobovišek, J. Lamut, M. Šimnic: *Študij redukcije mangana v železovih rudah*, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1978.
6. G. Todorović: *Študij redukcije mangana v železovih rudah*, III. del, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1980.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Eisenerze mit verschiedenen Gehalten von Eisen und anderen Elementen sind mehr oder weniger über die ganze Welt verbreitet. Unsere Eisenerze aus Vareš und Ljubija enthalten grössere Mengen von Mangan was die Erzeugung von Stahl und Stahlguss wesentlich beeinflusst. Für die vorliegenden Versuche sind saurer und basischer Sinter aus Ljubija Limonit und Zuschlägen erzeugt worden, um festzustellen, wie diese mit dem Hochofenkoks reduziert werden. Die Basizität der Schlacke, die Temperatur und die Reduktionszeit von Sinter sind sehr wichtig für die Verteilung von Mangan zwischen der Schlacke und dem Roheisen. Mit der Temperaturerhöhung wird der Reduktionsgrad von Mangan bei beiden Sintersorten grösser. Der Temperatureinfluss ist grösser bei der Erschmelzung saurerer Sinter. Die Reduktionzeit hat direkten Einfluss auf die Manganverteilung. Die Reduktion von Silizium ist mit der Reduktion von Mangan eng verbunden, denn wenn ein ho-

her Mangengehalt im Roheisen verlangt wird, wird unbedingt auch der Siliziumgehalt höher. Silizium im Roheisen reduziert dabei Mn aus der Schlacke bis zu der Gleichgewichtseinstellung. Bei der Reduktion von basischem und saurerem Sinter wird mit der Dauer der Reduktionszeit der Mangengehalt im Roheisen höher besonders beim basischem Sinter, da  $MnO$  nicht so stark an die Schlackenkomponenten Gebunden ist wie beim Sauerem Sinter. Mit der Erscheinung des ersten Eisens erscheint auch Mangan was auch die Versuche mit dem Ljubija Limonit gezeigt haben. Mangan wirkt im Hochofenprozess entschwefelnd auf Roheisen, besonders bei sauren Schlacken. Deswegen besteht auch die gegenseitige Beziehung zwischen dem Schwefelgehalt in der Schlacke und dem Mangengehalt im Roheisen. Das bedeutet, dass der Schwefelübergang aus Roheisen in die Schlacke bei höherem Mangengehalt grösser ist.

#### SUMMARY

Iron ores over the world contain various amounts of iron and accompanying elements. Our iron ores from Vareš and Ljubija contain more manganese which essentially influence the making of steel and the casting of various castings. Therefore acid and basic sinter of Ljubija limonite with some additives was made to find how they behave in reduction with coke. Slag basicity, temperature and time of reduction of sin-

ters are very important parameters of the distribution of manganese between the slag and the pig iron. Duration of reduction experiments had direct influence on the distribution of manganese. Also reduction of silicon is closely connected with the reduction of manganese since high manganese content in pig iron causes also high silicon content. Silicon in pig iron reduces  $MnO$  from slag till equilibrium is not established. In re-

duction of basic and acid sinter the manganese content in pig iron increases with the increased time of reduction, which is more pronounced in basic sinters since MnO is not so strongly bound to slag constituents as it is the case with the acid sinters. Appearance of the first metallic manganese is connected with the appearance of the first metallic iron which showed also ex-

periments with sintered Ljubija limonite. Manganese has in the blast-furnace process the role of desulphurizing agent, especially with acid slags, thus interrelations exist between the sulphur content in slag and manganese in pig iron. It means that transfer of sulphur from pig iron to slag increases with the increased amount of manganese.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Залежи железных руд находятся всюду на земном шаре, и их содержание железа и других элементов весьма различное. Югославские железные руды из Вареша и Любие содержат более высокий процент марганца, что существенно влияет на изготовление стали и различных отливок. Поэтому авторы этой работы изготовили кислый и основной агломерат из Любийского лимонита и добавок с целью, чтобы определить, как проходит течение восстановления этого агломерата с металлургическим коксом. Основность шлака, температура и время продолжительности процесса редукции агломерата имеют большое значение на распределение марганца между шлаком и чугуном. С повышением темп-ры повышается степень редукции марганца в обоих агломератах. Влияние темп-ры более усиленное при переплавки кислого агломерата. Длительность опытов редукции имеет прямое влияние на распределение марганца. В тесной связи с редукцией марганца также редукция кремния, имея в виду, что если хотим полу-

чить высокую концентрацию марганца в чугуне, то надо иметь также высокую концентрацию кремния. Кремний в чугуне является в этом случае как восстановитель MnO из шлака до тех пор, пока не наступит равновесие. При редукции основного и кислого агломерата содержание марганца в чугуне увеличивается с повышением продолжительности редукции, в особенности при основных агломератах, так как MnO не находится в такой сильной связи с компонентами шлака, как это случай при кислых агломератах. С появлением первого железа появляется также марганец, что показали также опыты спекания лимонита из рудника Любия. В доменном процессе плавки марганец является как средство для удаления серы, главным образом при кислых шлаках. Поэтому существует связь между содержанием серы в шлаке и марганцем в чугуне. Это значит, что переход серы из чугуна тем выше, чем процент содержания марганца больше.