

ВЫПЛАВКА СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

О.И. Нохрина¹, И.Д. Рожихина², И.Е. Прошунин³

¹ Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета

² ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,

³ АО «ЗСМК», г. Новокузнецк, Кемеровская область

E-mail: kafamsf@sibsiu.ru;

Введение

Никель является одним из наиболее важных и распространенных легирующих элементов. От 60 до 65 % производимого ежегодно никеля идет на легирование стали и производство сложных сплавов железа с никелем. Остальные 35 – 40 % используются в цветной металлургии и в химической промышленности, в первую очередь для электропокрытий [1 – 5].

Легирование стали никелем при выплавке ее в дуговых электропечах обычно осуществляют введением никеля либо ферроникеля в заливку. Сведения об использовании для легирования стали оксидов никеля или никелевых концентратов на отечественных металлургических предприятиях отсутствуют. Однако, авторами [6, 7] отмечены значительные преимущества применения технологии прямого легирования стали марганцем, хромом и ванадием, заключающиеся в повышении сквозного извлечения легирующего элемента и значительному снижению затрат, т.к. исключается стадия выплавки ферросплавов. Производство никеля – это ресурсо- и энергозатратный процесс, поэтому использование никелевого концентрата при легировании стали представляет определенный интерес. Никелевый концентрат состава 42- 45 % Ni, 2-3 % Mn, 1- 1,5 % Fe, 0,3-0,5 % Co может быть получен при комплексном обогащении железомарганцевых конкреций и полиметаллических марганецсодержащего сырья по технологии авторов [5, 8 – 10].

Целью настоящей работы является научное обоснование, исследование и разработка технологии легирования стали никелем с использованием никелевого концентрата.

Методы исследований

В условиях выплавки стали в дуговых электропечах на разных этапах плавки в качестве восстановителей могут рассматриваться углерод, оксид углерода, кремний, растворенные в жидкой стали. Для определения условий восстановления никеля из никельсодержащих оксидных материалов использовались методы термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах [7]. При реализации термодинамического моделирования в данной работе использовались готовые программные продукты – программный комплекс «Терра», разработанный в Московском государственном техническом университете, позволяющий на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий.

Методика исследования включала в себя следующие этапы: расчет возможных составов и определение термодинамических условий, необходимых для осуществления процесса восстановления никеля; определение границ концентрационных областей протекания восстановительных процессов; нахождение параметров входного потока, при которых обеспечивается достижение оптимального состава системы в равновесных условиях.

Расчет возможных составов, которые могут получаться в результате протекания процессов восстановления никеля в термодинамических системах, состоящих из элементов Ni–O–C и Ni–O–C–Fe осуществлялось варьированием количества молей углерода в системе, что позволило оценить границы концентрационных областей протекания восстановительных процессов. Расчет проводился в интервале температур от 573 до 1873 К, соответствующим температурам выплавки стали.

Лабораторные исследования кинетики восстановления никеля из оксида в интервале температур 973 – 1473 К проводились методом непрерывного взвешивания.

Для кинетических исследований и для обработки стали в ковше изготавливались брикеты, в состав которых входили полученный при обогащении полиметаллического марганцевого сырья никелевый концентрат (% масс. Ni – 45,0 %, Mn – 2,3 %, Fe – 1,4 %, Co – 0,5 %, Cu – 0,1 %, P – <0,015 %, SiO₂ – следы и п.п.п. – 2,82 %) и кокс ОАО «ЕВРАЗ-ЗСМК», состав которого приведен в таблице 1.

Соотношение между компонентами монооксида никеля и коксом определяли расчетным путем по реакции:

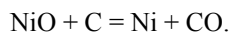


Таблица 1

Химический состав кокса ОАО «ЕВРАЗ-ЗСМК»													
	A ^d	V ^{daf}	W ^p	Состав золы, % по массе									
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂
Кокс	13,6	2	2	51,1	23,3	0,16	1,58	1,2	17,46	0,5	1,2	0,2	74,4

Никелевый концентрат и кокс тщательно перемешивали. При изготовлении брикетов в качестве связующего использовали жидкое стекло плотностью 1,24 г/см³ в количестве 5 % от массы навески. Прессование осуществляли на гидравлическом прессе с усилием 10 т., в результате были получены брикеты цилиндрической формы высотой 40 мм и диаметром 25 мм. Брикеты помещали в алунодовый тигель, который в свою очередь устанавливали в графитовый тигель и подвешивали на специальной подвеске, в предварительно нагретую печь сопротивления.

Изотермическую выдержку проводили при температурах 1073, 1173, 1273 и 1473 К, которую фиксировали термопарой ВР 5/20. С помощью электронных весов фиксировали изменение массы пробы в процессе реакции восстановления никеля из оксида через 60 с. Брикеты выдерживались в печи до прекращения убыли массы образцов. Полученные в результате эксперимента продукты подвергались рентгенофазовому анализу. Степень восстановления никеля из его оксида в зависимости от температуры после 15, 20 и 25 минутной выдержки образцов в печи проводили в соответствии с уравнением 1.

$$CB (\%) = \frac{G \left[\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right]}{M_3} \cdot 100 = \frac{G \cdot 16}{\frac{28}{M_3}} \cdot 100 = \frac{G \cdot 0,57}{M_3} \cdot 100 \quad (1)$$

где G – убыль массы образца;

M₁ = 16 и M₂ = 12 – атомная масса кислорода и углерода;

M₃ – масса кислорода в исходном образце.

Изучение процесса обработки стали в ковше проводили в лабораторных и промышленных условиях. При проведении лабораторных испытаний сталь выплавляли в дуговой лабораторной печи вместимостью 10 кг. В ходе лабораторных исследований был экспериментально определен и опробован способ ввода оксида никеля в дуговую электропечь. Из никелевого концентрата, полученного при обогащении полиметаллических марганцевых руд, фракцией менее 0,5 мм и коксовой мелочи, были изготовлены окатыши диаметром 20 – 30 мм. Окатыши загружали в печь по двум вариантам: I – в завалку; II – в восстановительный период на «зеркало» металла перед наведением шлака. Расчет количества окатышей вели на содержание никеля в стали, равным 1 %.

Экспериментальные плавки вели по классической двухшлаковой технологии: в печь загружали шихту, состоящую из металлического лома, брикетов, кокса и извести, необходимой для образования шлака. При использовании брикетов из никелевого концентрата количество кокса увеличивали с учетом количества углерода, необходимого для восстановления никеля из оксида и угара углерода. Брикеты загружали ближе к откосам. При выплавке стали использовали металлический лом состава, масс. %: С-0,275, Si-0,267, Mn-0,423, Cr-0,175, Ni-0,1, S-0,027, P-0,028, Fe-ост.

Состав шихтовых материалов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Исходные материалы для опытных плавков						
Материалы	Серии плавков					
	1	2	3	4	5	6
Масса брикетов, кг	0,757	0,756	0,758	0,677	0,678	0,676
Состав брикетов: % по массе						
Никелевый концентрат	85	85	85	95	95	95
С	10	10	10	–	–	–
Связующее	5	5	5	5	5	5
Металлический лом:						
– масса, кг	9	9	9	9	9	9
– состав, % по массе						

После окончания загрузки электроды опускали и зажигали электрическую дугу. Длительность плавления составляла 20 минут.

К концу плавления в печи формировался шлак, пробу которого отбирали на химический анализ. Для обеспечения реакции обезуглероживания порциями вводили железную руду. После пятиминутной выдержки шлак скачивали. Отбирали пробы металла и шлака на химический анализ.

После удаления окислительного шлака проводили предварительное раскисление ферросилицием из расчета получения в металле содержания кремния в пределах заданного для готовой стали. После присадки раскислителей в печь загружали около 3 % от массы металла шлакообразующие материалы – известь и кварцит. После расплавления шлакообразующих и образования жидкого шлака его раскисляли порошком кокса и молотым ферросилицием. Затем отбирали пробу металла и шлака на химический анализ.

Выпуск металла и шлака осуществляли в ковш. Полученный слиток разрезали по высоте на три равные части. Металл анализировали.

Промышленные испытания технологии прямого легирования стали никелем проводились при выплавке стали в дуговой сталеплавильной печи ДСП-40. Для прямого легирования были изготовлены окатыши, состоящие из никелевого концентрата и кокса в стехиометрическом соотношении. Металл опытных плавок, выплавляемый по технологии прямого легирования, прошел аттестацию по принятой схеме на ООО «Сталь НК».

Результаты и их обсуждение

Термодинамические расчеты, проводимые для температурах 1073, 1573 и 1873 К, показали, что максимальное восстановление 1 моля оксида никеля при температуре 1073 К достигается при расходе углерода 0,5 моля, а при температурах 1573 и 1873 К – 0,2 моля углерода.

Расчеты показали что, максимальное извлечение никеля достигается при расходе углерода 0,5 молей на 1 моль оксида никеля.

Результаты расчетов равновесных состояний системы Ni–O–C–Fe в пределах изменения углерода 0 – 3,2 моля и исходном содержании NiO = 1 моль, Fe₂O₃ = 1 моль представлены в таблице 2. В качестве значительных оказалась конденсированная фаза, состоящая из атомов и молекул: Ni, NiO, C, FeO. Газовая фаза представлена CO и CO₂.

Из результатов кинетических исследований и данных рентгенофазового анализа (таблица 2) следует, что при температурах 1173 – 1473 К никель из оксида практически полностью восстанавливается в течение 20 – 30 мин., в то время как при температуре 1073 К восстановление никеля из оксида происходит за более длительный промежуток времени (70 мин).

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа

Температура выдержки пробы, К	Фазовый состав	
	Много	Присутствует
1073	NiO, C	Ni*
1173	Ni	NiO, C
1273	Ni	NiO*, C*
1473	Ni	NiO*, C*
* – присутствует в небольшом количестве		

Результаты экспериментальных исследований показали, что восстановление никеля из его оксида твердым углеродом в печи сопротивления протекает уже при температуре 1073 К, но процесс идет медленно. При температуре 1173 К и выше процесс восстановления никеля из его оксида проходит более интенсивно за короткий промежуток времени. Таким образом, в условиях выплавки стали в дуговой электропечи в интервале температур 1173 – 1473 К в период плавления практически полностью можно восстановить никель из его оксида твердым углеродом в течение 20 – 30 минут. Результаты расчетов степени восстановления никеля из его оксида показали, что степень восстановления никеля из его оксида в большей мере зависит от температуры выдержки образца в печи.

В ходе лабораторных исследований был экспериментально определен оптимальный способ ввода оксида никеля в дуговую электропечь. В первой серии плавок использовали окатыши, изготовленные из никелевого концентрата, во второй – смеси никелевого концентрата и кокса. Из результатов опытных плавок легирования стали с использованием никельсодержащих окатышей следует, что

извлечение никеля из концентрата при введении их в завалку составило 92 – 95 %, а при введении их в восстановительный период на «зеркало» металла перед наведением шлака – 75 – 78 %.

Снижение извлечения никеля при присадке его в начале восстановительного периода, по-видимому, связано с его частичным испарением, при попадании в зону дуг, никель восстанавливается и может частично испаряться, т.к. никель имеет относительно низкую температуру кипения.

На основе результатов экспериментальных исследований и закономерностей, полученных при математическом моделировании процесса при восстановлении оксидов никеля из концентрата при выплавке стали в дуговой электропечи, была разработана технология прямого легирования хромникелевой нержавеющей стали 08(12)X18H10T. Плавку ведут по технологии переплава легированных отходов с полным окислением. В завалку включают окатыши, изготовленные из никелевого концентрата и кокса. Эта технология была опробована в электросталеплавильном цехе ООО «Сталь НК».

Металл опытных плавок, выплавляемый по технологии прямого легирования, прошел аттестацию по принятой на ООО «Сталь НК» схеме, отклонений от требований ГОСТ 5632-72 не обнаружено.

Выводы.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что для легирования стали никелем в электропечи можно использовать никелевый концентрат, полученный при обогащении полиметаллического марганецсодержащего сырья. Извлечение никеля из концентрата при его восстановлении в процессе выплавки стали достигает уровня 92 – 95 %.

Литература.

1. Evolution study of microstructure and electromagnetic behaviors of Fe–Co–Ni alloy with mechanical alloying Original Research Article / Duan Yuping, Zhang Yahong, Wang Tongmin, Gu Shuchao, Li xin, Lv Xingjun // Materials Science and Engineering: B, Volume 185, July 2014, Pages 86-93
2. Determining the Effect of the Main Alloying Elements on Localized Corrosion in Nickel Alloys Using Artificial Neural Networks Original Research Article / Santiago Sosa Haudet, Martín A. Rodriguez, Ricardo M. Carranza // Procedia Materials Science, Volume 8, 2015, Pages 21-28
3. Interfacial structure and mechanical properties of surface iron–nickel alloying layer in pure iron fabricated by surface mechanical attrition alloy treatment Original Research Article / Yan-li An, Hua-yun Du, Ying-hui Wei, Ning Wang, Li-feng Hou, Wan-ming Lin // Materials & Design, Volume 46, April 2013, Pages 627-633
4. Mechanical alloying and magnetic saturation of tungsten–nickel powders Original Research Article / Kasonde Maweja, T. Montong, L. Moyo, M.J. Phasha // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 31, March 2012, Pages 247-252
5. Effects of elevated temperatures on the mechanical properties of nickel-based alloy clad pipelines girth welds Original Research Article / Tse-Ven Steven Chong, Shashi Bhushan Kumar, Man On Lai, Wai Lam Loh // Engineering Fracture Mechanics, Volume 152, February 2016, Pages 174-192
6. Production and Use of Concentrates from Polymetallic Manganese Ore / Nokhrina O.I., I.D. Rozhikhina, Proshunin I.E., Khodosov I.E. // Steel in Translation, 2015, Vol. 45, No. 5, pp. 295–300.
7. Manganese and nickel recovering from polymetallic materials on leaching by chloride solutions / Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Kichigina O.Y., Goryushkina Y.V., Rodzevich A.P. // Steel in Translation. – 2012. – Т. 42. – № 12. – p. 802–805.
8. Modern Approaches to Efficient use of Mn-Containing Raw Material in Steel Production / O. I. Nokhrina, I. D. Rozhikhina, I. E. Proshunin, I. E. Hodosov, V. G. Osipova // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 770. – P. 8-13.
9. Zhang W., Singh P., Muir D. Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel // Hydrometallurgy. – 2002. – 63. №2. – С. 127 – 135.
10. Leaching method and recovering method for nickel or cobalt: Заявка 1731623 ЕПВ, МПК С 22 В 23/00 (2006.01). Pacific Metals Co., Ltd. Chiyoda-ku, Tokyo, Yakushiji H., Ito S., Mjura K., Shimamori M. (Nargolwalla, Cyra Cabinet Plasseraud 52 rue de la Victoire 75440 Paris Cedex 09 (FR)). №05720833.2; Заявл. 15.03.2005; Опубл. 13.12.2006. Англ.).