

4. Пат. RU (11) 2281250 (13) C2, МПК C01G 37/14 (2006.01). Способ получения монокромата натрия / В.Я. Пиввуев; заявл. 2004.03.02; опубл. 2006.08.10.
5. Нохрина О.И. Получение малофосфористого концентрата из руд и железомарганцевых конкреций / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2000. – № 8. – С. 40 – 45.
6. Пат. (RU 2258039), МПК C01G37/02. Способ получения окиси хрома / В.Я. Пиввуев, Мартин Д.В. – № 2258039; заявл. 2004.03.02; опубл. 2005.08.10.
7. Лазаревский П.П. Ресурсосберегающее получение окиси хрома путем утилизации техногенных отходов / П.П. Лазаревский, И.О. Новиков, К.К. Осадчий. Труды Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество». – Новокузнецк: СибГИУ, 2012. – С. 125 – 127.

ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТА В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

О.И. Нохрина, д.т.н., проф., И.Д. Рожихина, д.т.н., проф.

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

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (3843)-74-86-14

E-mail: kafamsf@sibsiu.ru

Анализ современной технологии выплавки стали показывает, что наиболее весомыми статьями в себестоимости металла являются затраты на раскисление и легирование стали и технологическую энергию, при этом влияние энерготарифов сказывается не только напрямую, но и опосредованно – через цену на ферросплавы. Кроме этого существующие способы легирования стали, в частности, марганцем, связаны с большими его потерями на всех стадиях передела: до 20 % марганца теряется при его добыче, 20 – 25 % – при обогащении, 20 – 25 % – при выплавке ферросплавов, при легировании стали теряется до 25 %, т.е. сквозное извлечение марганца не превышает 50 %.

Одним из путей решения задачи повышения эффективности технологии раскисления и легирования стали является изменение технологии получения легирующих с переходом в ряде случаев к прямому легированию стали в печи или в ковше, с использованием руд и концентратов [1 – 6].

Марганец может быть восстановлен алюминием, кремнием, углеродом.

Наиболее простой вариант раскисления и легирования стали в ковше – использование самоплавких брикетов, состоящих из оксидного материала и восстановителя [7].

Полнота протекания реакции в брикете зависит от величины поверхности контакта исходных веществ – крупности материалов и концентрации в них основных элементов, температуры, скорости отделения продуктов реакции – образования легкоплавкого при данной температуре и жидкоподвижного шлака.

В лабораторных условиях изучено влияние различных факторов на процесс металлотермического восстановления марганца кремнием.

В качестве восстановителя использовали как стандартный силикомарганец, так и нестандартные сплавы с различным содержанием кремния и алюминия. В качестве флюса использовали известь, доломит.

Использование в качестве восстановителя сплава, содержащего помимо кремния алюминий, позволяет улучшить показатели процесса восстановления марганца. В таблице 1 приведены результаты восстановления марганца с различными составами металла-восстановителя. Были изготовлены брикеты из марганцевой руды, металл-восстановителя и флюса. Брикеты загружали в графитовый тигель, который вводили в печь Таммана, нагретую до 1500 °С. После пятиминутной выдержки сплав и шлак сливали и анализировали. При совместном восстановлении алюминием и кремнием в заданном соотношении образуются легкоплавкие шлаки, что повышает скорость реакции в брикетах, позволяет

более полно восстановить ведущий элемент и уменьшить расход флюсов. Высокой скорости процесса и хорошему разделению металла и шлака способствует наличие в шлаке Al_2O_3 на уровне 15 – 20 %.

Использование в качестве сплава-восстановителя сплавов системы Mn–Si–Fe с содержанием марганца 15 – 30 % и кремния 40 – 45 % (таблица 2) позволяет повысить отношение марганца к кремнию в 1,5 – 2 раза в конечном металле. Это дает возможность использовать брикеты при раскислении и легировании в ковше углеродистых, низколегированных и различных марок легированных сталей.

Соотношение между расходом обожженного концентрата и расходом восстановителя в брикетах должно составлять (0,7–0,8)/1,0. При таком соотношении между компонентами брикета извлечение марганца в металл, образующийся в брикете, составляет 90 – 95 %, а из концентрата, входящего в брикет, 85 – 90 %. Содержание марганца в шлаке, образующемся в брикете, при остаточном содержании кремния в каплях металла 15 – 20 % снижается до 7 – 10 % и ниже, а кратность шлака после завершения процессов в брикете составляет лишь 0,70 – 0,75 вместо 2,0 – 2,5 при обычной плавке низкоуглеродистого ферромарганца.

Таблица 1

Результаты восстановления марганца из брикетов различными восстановителями

Показатели	ФС45 (44 % Si, 1,36 % Al)	ФС65 (66,2 % Si, 1,7 % Al)	ФС75 (75,65 % Si, 2,1 % Al)	Сплав системы Al-Mn-Si-Fe (6,5 % Al, 22,1 % Mn, 32,47 % Si)
Состав брикетов, %				
Ферросилиций	50	42	41,5	42
Руда	35	42	41,5	35
Зола ТЭЦ	5	5	5	5
Доломит	10	11	12	11
Состав сплава, %				
Mn	36,30	38,29	38,21	46,95
Si	17,43	28,34	34,65	18,29
Извлечение Mn, %:	84,9	80,4	75,6	94,0
Содержание MnO в шлаке, %	10,9	12,2	12,9	6,0

Таблица 2

Результаты восстановления марганца из брикетов

Показатели	Стандартный ФС45	ФС45Mn25
Состав брикетов, масс. %:		
ферросилиций	50,0	50,0
руда обожженная	35,0	35,0
шлак мартеновский	5,0	5,0
доломит	10,0	10,0
Выход металла, % от расхода восстановителя	133	130
Состав сплава: %		
Mn	32,3	52,7
Si	22,1	24,1
P	0,09	0,12
Извлечение:		
марганца	84,9	90,6
кремния	65,3	69,6

Для повышения извлечения марганца из карбонатных марганцевых руд было предложено в качестве окислителя использовать материал, который получен при более длительном обжиге карбонатной руды в окислительной атмосфере, так называемый продукт термической обработки карбонатной марганцевой руды.

Химический состав продуктов термической обработки карбонатной руды приведен в таблице 3, а фазовый состав – в таблице 4.

Таблица 3

Химический состав продукта термической обработки карбонатной марганцевой руды

Карбонатная марганцевая руда	Выход после обжига, %	Химический состав продукта термической обработки карбонатной марганцевой руды							
		Mn	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Усинская, 26 % Mn	72,50	35,86	28,36	13,24	4,83	17,93	1,38	0,51	7,60
Усинская, 30 % Mn	70,27	42,69	33,77	14,94	1,42	11,38	1,42	0,53	6,70

Наилучшие результаты получаются при прокаливании в окислительной атмосфере карбонатной марганцевой руды с содержанием 26 – 31 % марганца, 8 – 11 % оксида кальция и 1 – 3 % MgO, 2 – 7 % Fe₂O₃, 8 – 17 % SiO₂.

Обжиг карбонатной марганцевой руды для получения продукта термической обработки карбонатной марганцевой руды, пригодного для получения влагостойких экзотермических брикетов для прямого легирования стали марганцем, необходимо производить в окислительной атмосфере примерно 1 ч при 850 – 950 °С. Охлаждение до 500 – 600 °С также необходимо производить в окислительной атмосфере. При этом в руде образуются легкоплавкие оксиды марганца, что ускоряет образование ферритов и манганитов кальция.

Таблица 4

Фазовый состав продуктов термической обработки

Исходная карбонатная марганцевая руда	Фазовый состав продуктов термической обработки карбонатных марганцевых руд, %		
	(Ca, Mg)Mn ₂ O ₄ + (Ca, Mg) Fe ₂ O ₄	Mn ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Кремнезем и другие оксиды
Усинская, 26 % Mn	75,0	5,5	19,5
Усинская, 30 % Mn	64,2	23,0	12,8

Таким образом, продукт термической обработки карбонатной руды свободных оснований не содержит и представлен следующими соединениями, масс. %:

(Ca, Mg) (Mn, Fe)₂O₄ 55 – 75;

Mn₂O₃ + Fe₂O₃ 5 – 25;

Кремнезем и другие оксиды 10 – 30.

Исследования показывают, что продукт термической обработки карбонатной руды в окислительной среде не гигроскопичен. Содержание влаги в нем при хранении на воздухе в течение 3 – 4 недель не повышается. Это объясняется тем, что, как показало рентгенофазное исследование, вся известь и магнезия в продуктах связана и представлена в изоморфной смеси ферритов и манганитов кальция и магния.

Из полученного материала и металла-восстановителя (30,13 % Mn; 30 % Si; 7 % Al) были изготовлены брикеты, состав которых приведен в таблице 5.

Результаты восстановления марганца из брикетов приведены в таблице 6.

Таблица 5

Состав брикетов

Компоненты	Составы, масс. %				
	1	2	3	4	5
Сплав алюминия, марганца, кремния и железа	56,5	47,5	43,0	60,0	40,0
Продукт термической обработки карбонатной марганцевой руды	39,5	47,5	51,5	36,0	45,5
Жидкое стекло	4,0	5,0	5,5	4,0	5,5

При спекании брикетов предложенного состава обеспечивается не только высокая скорость восстановления марганца из оксидов алюминием и кремнием, но и высокая скорость взаимодействия образующихся по реакциям Al₂O₃ и SiO₂

Mn₂O₃ + Al = 2Mn + Al₂O₃

Fe₂O₃ + Al = 2Fe + Al₂O₃

Mn₂O₃ + 3/2Si = 2Mn + 3/2 SiO₂.

Таблица 6

Результаты восстановления марганца из продуктов термической обработки					
Характеристики	Составы экзотермических брикетов				
	1	2	3	4	5
Составы сплава, %					
Mn	49,52	52,37	52,9	Металл от шлака отделён не пол- ностью	54,9
Si	19,11	17,11	17,42		13,4
Al	0,22	0,24	0,20		0,20
Составы шлака, %					
MnO	4,36	6,68	6,03	Металл от шлака отделён не пол- ностью	15,0
SiO ₂	43,0	43,78	43,62		47,0
Al ₂ O ₃	24,16	20,28	20,93		Не определяется
CaO	19,7	17,7	21,2		
Кратность шлака	0,48	0,52	0,53	0,6	0,7
Извлечение Mn в сплав, %	87,2	82,97	80,14	75,0	70,0

Вследствие того, что на первой стадии процесса, когда окисляется алюминий, кремнезем руды является активным флюсом в брикетах, успешно могут использоваться как продукты термической обработки богатой карбонатной марганцевой руды (30 – 35 % Mn; 8 – 10 % SiO₂; 8 – 11 % CaO; 1 – 3 % MgO), так и сравнительно бедной руды (25 – 27 % Mn; 13 – 17 % SiO₂; 6 – 10 % CaO; 1 – 3 % MgO; 3 – 7 % Fe₂O₃).

В лабораторных условиях были исследованы основные технологические параметры подготовки смесей для прямого легирования стали и их влияние на полноту восстановления марганца из оксидов. К таким параметрам относится степень смешения компонентов смеси, гранулометрический состав окислителя, восстановителя и флюса, вид связующего, а также технология окомкования смеси.

Экспериментально установлено, что смешение мелочи руды с порошком сплава-восстановителя и совместный их размол на бегунах позволяет обеспечить наиболее тесный контакт между частицами металла-восстановителя и частицами руды. Это позволяет получить более высокое извлечение марганца по сравнению с брикетами, изготовленными по обычной технологии. Извлечение марганца повысилось примерно на 5 %. Кроме того, в брикетах, где шихта подвергалась совместному размолу извлечение кремния в конечный металл повысилось примерно на 3 %.

Изучение влияния гранулометрического состава исходных материалов на показатели процесса восстановления марганца из оксидов при прямом легировании показало, что в смесях необходимо ограничить наличие материалов фракции крупнее 1 мм.

Экспериментально установлено, что в качестве связующих при окомковании смесей для прямого легирования стали марганцем в ковше может использоваться концентрат лигносульфанатов и жидкое стекло. Особенно эффективно применение в качестве связующего оксида бора. В этом случае даже брикеты с известью сохраняют прочность на воздухе в течение двух недель. При применении в качестве флюса золы ТЭЦ (8,88 % Al₂O₃, 23,98 % SiO₂, 0,56 % TiO₂, 45,85 % CaO, 4,98 % MgO, 6,32 % FeO, 8,18 % Fe₂O₃, 1,82 % ппп) целесообразно для увлажнения шихты использовать воду. Оксиды CaO, SiO₂, Al₂O₃, присутствующие в золе, взаимодействуют с водой и образуют прочные соединения: 2CaO·SiO₂·4H₂O, 3CaO·Al₂O₃·6H₂O, SiO₂·2H₂O. Эти соединения обладают вяжущими свойствами.

Установлено, что окомкование смесей для прямого легирования стали может осуществляться путем брикетирования или окатывания на тарельчатом грануляторе, при этом способ окомкования существенно не влияет на показатели процесса восстановления марганца из оксидов. Брикеты и окатыши обладают достаточной прочностью для транспортировки.

Промышленные испытания технологии раскисления и легирования стали в ковше марганцем с использованием смесей различного состава проводили при ее выплавке в 25-тонных дуговых печах.

Применяли смеси следующего состава:

I – саморассыпающийся сплав [8] Al-Mn-Si-Fe-C (7 % Al, 25,5 % Si, 27 % Mn) – 39, 2 %, марганцевая руда – 39,2 %, доломит – 19,6 %, связующее – 2 %.

II – ФС45 – 42 %, марганцевая руда – 42 %, доломит – 12 %, связующее – 4 %.

III – ФС75 – 17,4 %, марганцевая руда – 43 %, доломит – 11,5 %, зола ТЭЦ – 23,2 %, вода – 4,9 %.

По технологии прямого легирования выплавляли сталь марок Ст40, Ст45, Ст20 (брикеты I и II составов) и Ст45Л, Ст35Л (окатыши III состава). Технологические характеристики некоторых плавов с использованием брикетов состава I приведены в таблице 7.

Таблица 7

Технологические характеристики некоторых опытных плавов								
Характеристики	Обычные (среднее по 10 плавкам)	Номер плавки и марка стали						
		1	2	3	4	5	6	7
		Ст35	Ст45	Ст35	Ст40	Ст40	Ст40	Ст40
Перед раскислением, %								
С	0,26	0,37	0,44	0,37	0,39	0,41	0,38	0,38
Mn	0,19	0,17	0,18	0,16	0,22	0,22	0,23	0,23
В готовой стали, %								
С	0,35	0,35	0,35	0,36	0,42	0,44	0,38	0,39
Mn	0,63	0,70	0,68	0,68	0,68	0,69	0,70	0,68
Si	0,22	0,21	0,25	0,27	0,22	0,22	0,24	0,22
S	0,030	0,034	0,032	0,031	0,032	0,032	0,031	0,030
P	0,019	0,017	0,014	0,018	0,014	0,022	0,018	0,018
Расход раскислителей, кг								
В печь: ФМн70	123	-	-	-	-	-	-	-
Смн17	150	-	-	-	-	-	-	-
ФС65	-							
ФС25	-	150	150	150	100	100	100	100
В ковш: ФС65	150	70	60	60	60	60	60	60
Брикеты	-	800	750	750	700	700	700	700
Вес плавки, т	30,4	31	30,4	30,4	31	31	30,4	30,4
Извлечение Mn, %	70,5	78,08	77,05	75,5	77,5	79,1	77,6	75,5
Сквозное извлечение Mn, %	57,5	74,64	73,65	76,57	74,1	75,6	74,1	72,2

Смеси задавались в ковш во время выпуска. Температура стали перед выпуском составляла 1883 – 1893 К, что находится близко к верхнему пределу, рекомендуемому технологической инструкцией. Брикеты растворялись полностью за время выпуска. При применении брикетов и окатышей различного состава с использованием оксидных марганецсодержащих материалов было получено извлечение марганца 78 – 88 %.

Усвоение марганца на обычных плавках составляет примерно 70,5 %. Однако, если учесть, что при выплавке ферромарганца и силикомарганца из руды извлекается около 80 % марганца, то сквозной коэффициент использования марганца не превышает 60 %. Следовательно, использование оксидных марганецсодержащих материалов для раскисления и легирования стали в ковше по разработанной технологии обеспечивает более высокое сквозное извлечение марганца и позволяет практически полностью исключить использование стандартных марганцевых ферросплавов для сталей с содержанием марганца до 1 %. Применение оксидных марганецсодержащих материалов для раскисления и легирования стали в ковше позволяет снизить стоимость раскисления на 276 руб./т стали при содержании марганца в стали 0,35 – 0,65 %.

При исследовании качества стали, выплавленной по технологии прямого легирования оксидными марганецсодержащими материалами в ковше установлено, что металл по макроструктуре, содержанию газов, неметаллических включений и механическим свойствам удовлетворяет всем требованиям ГОСТ и не отличается от стали, выплавленной по обычной технологии (рисунки 1, 2).

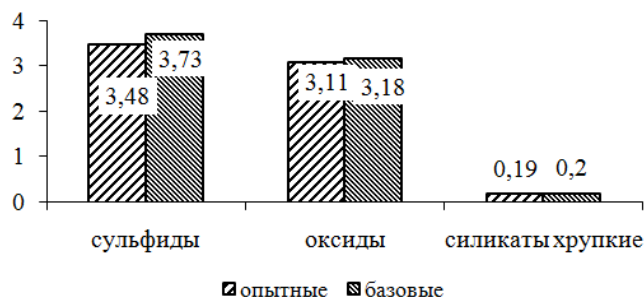


Рис. 1. Загрязненность неметаллическими включениями стали 40

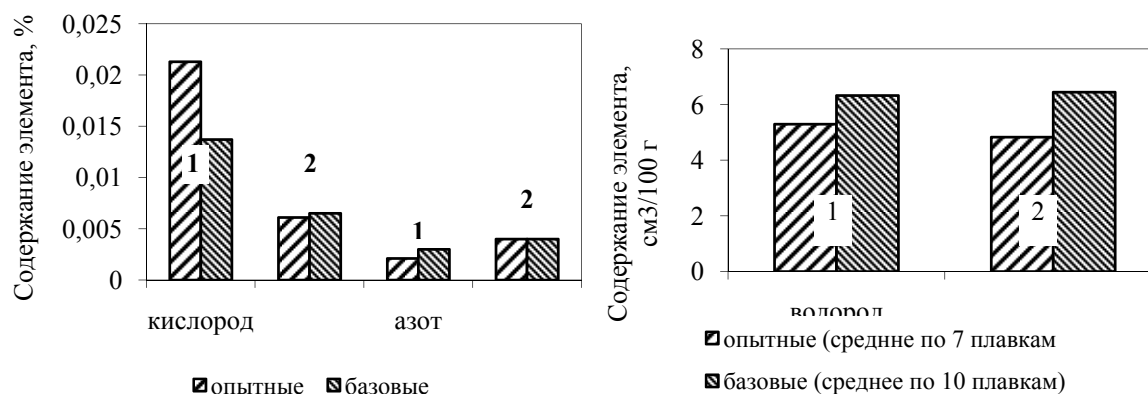


Рис. 2. Содержание газов в стали: 1 – проба из печи перед выпуском металла;
2 – проба из ковша после выпуска

Выводы.

1. В промышленных условиях опробованы смеси для прямого легирования на основе саморассыпающегося сплава системы Al-Mn-Si-Fe-C и на основе стандартных марок ферросилиция.
2. При прямом раскислении и легировании стали брикетами на основе сплава Al-Mn-Si марганец извлекается стабильно. Сквозное извлечение марганца из брикетов почти в 1,5 раза превышает извлечение его при использовании стандартных ферросплавов (с учетом потерь при плавке марганцевых ферросплавов и при их введении в сталь).
3. При прямом раскислении и легировании стали брикетами и окатышами в ковше с использованием в качестве восстановителя пыли аспирационных установок при фракционировании стандартных марок ферросилиция ФС45 и ФС75 извлечение марганца стабильно и составило около 90 %.
4. Металл опытных плавов по макроструктуре, неметаллическим включениям, содержанию газов, механическим свойствам соответствует требованиям ГОСТ.

Литература

1. Бобкова О.С. О механизме плавления оксидных материалов и восстановлении металлов из оксидных расплавов / О.С. Бобкова // *Сталь*. – 1991. – № 1. – С. 23–27.
2. Прямое легирование стали марганцевым агломератом в ковше на выпуске из конвертера / Ю.Н. Носов, В.П. Камшуков, В.В. Соколов [и др.] // *Сталь*. – 2004. – № 5. – С. 35–36.
3. Reduction of manganese from its oxides by silicon in direct furnace alloying of steel / Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I. // *Steel in translation*. – 2004. – Т. 34. – № 6. – P. 34–37.
4. Developing a technology for the direct alloying of steel with manganese in an electric-arc furnace / Nokhrina O.I., Komshukov V.P., Dmitrienko V.I. // *Metallurgist*. – 2004. – Т. 48. – № 5–6. – P. 264–265.
5. Термодинамические основы конвертирования металла с элементами прямого восстановления / Е. В. Протопопов, К.М. Шакиров, Р.С. Айзатулов, К.С. Фокин // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1997. – № 8. – С. 13–17.
6. Гасик М.И. Прямое легирование стали в условиях минерально-сырьевой и энергетической базы черной металлургии / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.Ф. Величко // *Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства*. – Днепропетровск: Системные технологии. 1999. – С. 48–56.
7. Наконечный А.Я. Эффективность прямого легирования стали марганцем / А.Я. Наконечный, В.И. Романенко, А.Ю. Зайцев // *Сталь*. – 1994. – № 1. – С. 17–20.
8. Гасик М.И. Фазовый состав саморассыпающихся комплексных сплавов системы Mn-Fe-Si-Al-C-P / М.И. Гасик, В.Г. Мячин, О.И. Поляков // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1990. – № 1. – С. 103–104.