

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКЕ

Институт черной металлургии НАН Украины

Проанализированы физико-химические особенности процессов окисления и восстановления марганца при конвертерной плавке стали, с научных позиций выявлены факторы, способствующие повышению эффективности жидкофазного восстановления марганца из его оксидов. Обоснованы пути совершенствования технологии плавки, выполнена оценка показателей применения жидкофазного восстановления марганца из оксидов и технико-экономической эффективности реализации мероприятия.

Ключевые слова: кислородный конвертер, восстановление марганца из оксидов, совершенствования, эффективность.

Состояние вопроса. Собрана и систематизирована информация об особенностях технологии кислородно-конвертерной плавки с жидкофазным восстановлением марганца из шлака, что формируется в процессе продувки, и введенных дополнительно оксидов, содержащих марганец. Конвертерное производство в большинстве стран мира, в том числе в Китае, Японии, России и Украине, является основным способом выплавки стали. С его использованием выплавляется около 70% мирового производства стали. Занимая центральное положение в системе металлургического передела, оно оказывает значительное влияние на технико-экономические показатели металлургических предприятиях в целом. Операции раскисления и легирования являются важными составляющими процесса производства стали в конвертерах, определяющими качество и себестоимость стали и, соответственно, конкурентоспособность металлопродукции. [1]

В перечне применяемых раскислителей и легирующих ведущая роль принадлежит марганецсодержащим ферросплавам, поскольку марганец, в отличие от других элементов, является обязательной составляющей химического состава практически всех без исключения сталей. Марганцевые ферросплавы составляют около 50% от всех применяемых для раскисления и легирования материалов. Вместе с тем, степень использования марганца на всех стадиях его производства и применения (добыча руд, обогащение, изготовление ферросплавов, их применение при производстве стали) не превышает 50%. Поэтому, проблема повышения остаточного содержания марганца в конвертируемом расплаве имеет важное значение.

Одним из актуальных направлений решения этой задачи является организация жидкофазного восстановления марганца из его оксидов, вводимых при конвертерной плавке стали. Это обуславливает возможность снизить потери марганца, в значительной мере исключить дорогостоящую и

энергоёмкую операцию производства ферросплавов и, в конечном счёте, снизить себестоимость металлопродукции.

Целью настоящей работы является разработка на основе анализа теоретических положений и производственного опыта мероприятий по улучшению показателей технологии жидкофазного восстановления и её распространению на отечественных металлургических предприятиях.

Основные результаты исследования. Анализ процессов окисления и восстановления марганца посвящено большое количество работ. Типичная картина поведения марганца при конвертерной плавке стали, также как других элементов и их оксидов, приведена на рис.1. [2]

В первой половине продувки происходит окисление марганца из составляющих шихты, а в последующем его частичное восстановление (явление так наз. «марганцевого горба»). Все авторы сходятся в том, что восстановление марганца является природной особенностью конвертерной плавки. Эта особенность проявляется во всем диапазоне исходного содержания марганца в металлозавалке рис.2.

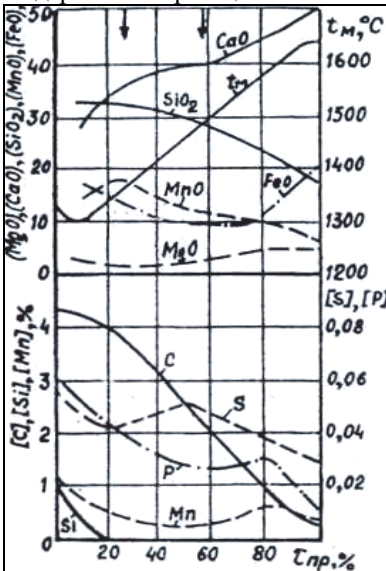


Рис.1. Изменение состава металла и шлака, температуры металла в ходе продувки.

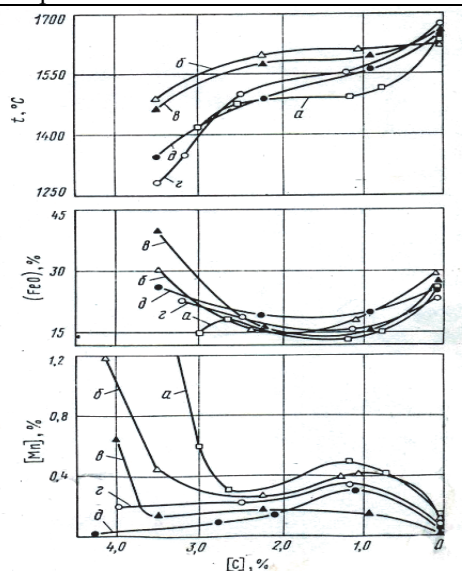


Рис.2. Изменение содержания марганца в металле и оксидов железа в шлаке, а также температуры металла в процессе продувки чугуна с разным содержанием марганца. *α* – высокомарганцевый чугун (0,8% Mn); *β*, *γ* – пердеельный чугун; *γ*, *δ* – низкомарганцевый чугун и углеродистый полупродукт с марганцевой рудой.

Известно много подходов к оценке, в том числе с термодинамических позиций, влияния различных факторов на степень окисления и

восстановления марганца и определения его остаточного содержания в расплаве при различных условиях плавки. Некоторые из них, в том числе основанные на представлениях ионной теории, приведены ниже. [3, 4]

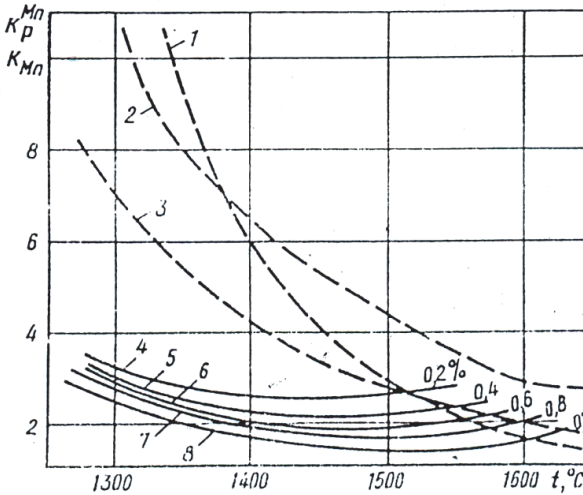


Рис.3. Изменение констант равновесия и характеристик распределения Mn по ходу продувки плавки.

При обобщённом подходе [5] они позволяют считать, что основными термодинамическими условиями максимального извлечения марганца из шлакового в металлический расплав, являются:

— повышение температуры, которое приводит к изменению величины константы равновесия реакции и равновесного показателя распределения марганца между шлаком и металлом;

— увеличение основности шлака, что обуславливает повышение коэффициента активности составляющих, содержащих марганец в шлаке;

— снижение концентрации FeO в шлаке и окисленности металла.

Основополагающий теоретический вывод получен в работах исследователей Западно-Сибирского металлургического института, в которых на основе термодинамических расчётов показано, что наиболее перспективным восстановителем марганца из его оксидов при конвертерной плавке является растворённый в расплаве углерод. [6, 7]

Информация в отношении условий и конкретных мероприятий по повышению эффективности жидкофазного восстановления марганца и эффективности этого мероприятия получена при анализе практики металлургических предприятий.

Согласно литературным данным (проанализировано 100 публикаций в технических журналах и сборниках) промышленные испытания

технологии жидкофазного восстановления марганца из различных материалов при конвертерном производстве стали многократно проведены на ведущих металлургических предприятиях СНГ. Так, на комбинате «Криворожсталь» (1967 г.) испытано применение марганцевой руды, на Ново-Тульском заводе (1970 г.) также марганцевой руды, на комбинате «Криворожсталь» (1974 г.) – марганцевой оксидной и карбонатной руд, а также марганцевого агломерата, на комбинате «Азовсталь» (1986 г.) – отвальных шлаков производства ферромарганца и марганцевой руды, на ЧерМК (1987 г.) – марганцевой руды и марганецсодержащих шлаков ферросплавного производства, на НЛМК (1988 г.) – марганцевой руды, на ЗСМК (1990 г.) – шлакового ферромарганца и конвертерного шлака с увеличенным в 1,5-2 раза содержанием марганца, на Карагандинском комбинате (1993 г.) – марганцевой руды, на ММК (1994 г.) – марганцевой руды, на комбинате «Криворожсталь» (1994 г.) – марганцевого концентрата, на Карагандинском комбинате (1994 г.) – марганцевой руды, на ОХМК (1995 г.) – марганцевой руды, на ММК (1998 г.) – марганцевой руды, на ЧерМК и ЗСМК (2000 г.) – шлаков выплавки марганцевых сплавов. Испытание марганцевой руды продолжались и в текущем столетии: на ММК и ЗСМК (2001 г.) испытано применение марганцевой руды, на Карагандинском комбинате (2004 г.) – концентрат окисленной марганцевой руды, на комбинате «Криворожсталь» (2004 г.) – марганцевой руды, на ЗСМК (2004 г.) – высокомарганцевого агломерата, на комбинате «Криворожсталь» (2010 г.) – марганцевого агломерата, на заводе им. Петровского (2011 г.) – марганцевой руды при конвертерной плавке с наложением на расплав низковольтного электрического потенциала.

Проанализирован также цикл публикаций о промышленных испытаниях и систематическом использовании марганцевой руды (1984 г.), марганцевого агломерата и пылевидной марганцевой руды (1991 г.) и других марганецсодержащих окислов (1996 г.) при конвертерном производстве стали на предприятиях различных фирм Японии [8] в условиях комбинированной продувки и малошлаковой технологии производства стали в конвертерах.

Исследования были проведены на конвертерах садкой от 60 до 350 т., при этом было опробовано более 10 материалов, содержащих оксиды марганца. Широкий перечень отечественных и зарубежных предприятий, различия в условиях производства, неоднократные попытки возобновления испытаний на целом ряде заводов и т.д. свидетельствуют о важности проблемы и обоснованности, сделанных на основе анализа этих данных выводов и рекомендаций.

Особого внимания заслуживают разработки последнего периода (комбинированная продувка, малошлаковая технология), а также последних лет (технология плавки с наложением на расплав

низковольтного электрического потенциала), отличительной особенностью которых является присущее этим вариантам наличие ряда естественных условий, способствующих повышению эффективности жидкофазного восстановления. [9, 10]

На основе обобщения теоретических положений и практики металлургических предприятий авторами сформулированы конкретные рекомендации по повышению эффективности использования технологии жидкофазного восстановления марганца и расширению масштабов ее применения, перечень которых приведен ниже.

а) По выбору марганецсодержащих материалов в качестве добавки:

— первоочередное использование марганцевого агломерата, свободного от недостатков, присущих другим материалам;

— наличие в присаживаемом материале марганца в количестве 48-50% и больше и ограничение концентрации SiO_2 уровнем 18-20%;

— регламентация влажности материалов с учетом сезонности их использования;

— ограниченное содержание количества мелких фракций;

б) По режиму и способу введения материалов, содержащих оксиды марганца:

— введение материалов после скачивания первичного шлака;

— присадка материалов в начале второго периода плавки при содержании углерода не менее 1,2-1,5%;

— подача материала путем вдувания желательного совместно с реагентами-восстановителями (компоненты, содержащие углерод);

в) По количеству вводимых материалов:

— рациональное ограничение расхода материалов в связи с увеличением количества шлака и ростом потерь металла с «корольками»;

— использование материалов с относительно стабильным содержанием марганца;

г) По температурному режиму:

— дополнительное повышение температуры расплава с учетом эндотермического характера реакции восстановления марганца, а также необходимости нагрева и расплавления вводимых материалов (с исключением чрезмерного перегрева металла);

д) По режиму верхней продувки:

— дифференциальный режим перемещения фурмы и интенсивности подачи кислорода, обеспечивающий снижение окисленности шлака и ускоренное усвоение вводимых материалов;

е) По типу конвертерных процессов:

— комбинированная продувка с подачей кислорода сверху и нейтрального газа через днище;

— малошлаковая технология;

— плавка с наложением на расплав электрического потенциала;

Учитывая, что в публикациях конкретно показатели об экономической эффективности технологи не приводятся, был выполнен оценочный расчет по усредненным данным в ценах текущего периода. Расчетная удельная экономическая эффективность находится на уровне 2-5 долл. США на тонну стали. Эти показатели соответствуют общепринятым в металлургии критериям отнесения разрабатываемых технических решений и разряду перспективных и рекомендуемых к внедрению.

Обобщение имеющихся данных свидетельствует о возможности при жидкофазном восстановлении марганца в конвертерах повысить его остаточное содержание в расплаве минимум на 0,03 - 0,15% при соответствующем снижении расхода марганцевых ферросплавов.

Заключение.

1. Обобщение практики металлургических предприятий позволило выявить широкий спектр марганецсодержащих материалов (около двадцати разновидностей), которые могут использоваться в процессе конвертирования как источник повышения его окончательного содержания в расплаве.

2. Рассмотрение существующих представлений о физико-химических особенностях жидкофазного восстановления марганца в ходе конвертерной плавки свидетельствуют о том, что восстановление марганца из его оксидов является естественной особенностью процесса конвертирования, присущей, хотя и в разной степени, всем разновидностям кислородно-конвертерного процесса.

3. Основной предпосылкой успешного протекания процесса восстановления марганца - это достаточное содержание MnO в шлаке, а обязательными условиями являются наличие дополнительного теплового и восстановительного потенциала плавки. Наиболее эффективным восстановителем с учетом его восстановительных возможностей и наличия является углерод, содержащийся в расплаве.

4. На повышение степени восстановления марганца и его конечного содержания положительно влияют такие физико-химические особенности и показатели процесса, как содержание марганца в чугуне и ломе, уменьшение массы шлака, повышенная температура расплава, повышение во вводимых материалах доли высших оксидов марганца. Негативное влияние на процесс восстановления обусловлено увеличением концентрации SiO₂ и фосфора в марганцевых материалах, а также концентрации FeO в шлаке, низким содержанием углерода в металле в конечный период плавки и ведением ее с «передувом».

5. Наибольшая эффективность жидкофазного восстановления марганца характерна для конвертерного процесса с использованием в шихте низкомарганцовистого чугуна, поскольку в этом случае наряду с повышением концентрации остаточного марганца в значительной мере устраняются трудности технологического и организационного характера

(замедление формирования шлака, уменьшение степени десульфурации, повышенная интенсивность выносов и заметалливания фурм).

6. Для увеличения эффективности жидкофазного восстановления марганца рекомендуются следующие основные мероприятия:

— применение материалов с достаточным содержанием марганца (48-50%) и ограниченным количеством кремнезема и фосфора;

— преимущественное применение марганцевого агломерата;

— ввод марганецсодержащих материалов после спуска первичного шлака при достаточном для исключения переокисленности металла содержании углерода;

— обеспечение необходимого уровня восстановительного и теплового потенциала расплава;

— регламентация режима верхней продувки ванны кислородом в целях снижения окисленности шлака и ускорения усвоения вводимых материалов;

7. Общим направлением повышения эффективности жидкофазного восстановления является применение современных прогрессивных вариантов ведения плавки (комбинированная продувка, малошлаковая технология, конвертирование с наложением на расплав низковольтного электрического потенциала) поскольку свойственные им естественные особенности и отличия дополнительно оказывают позитивное влияние на повышение концентрации остаточного марганца в расплаве до момента завершения продувки. [9,10]

8. Масштабы применения технологии жидкофазного восстановления марганца из его оксидов и перечень предприятий для её реализации должны определяться с учетом конкретных особенностей каждого металлургического предприятия и, в частности, шихтовых условий, качества используемых марганецсодержащих материалов, вида процесса конвертации, сортамента металлопродукции, а с экономических позиций - соотношением стоимости марганецсодержащих материалов и ферросплавов, их расходов и т.д.

1. *Явойский В. И.* Теория процессов производства стали / В. И. Явойский. – М. : Металлургия, 1967. – 792с.
2. *Технология* производства стали в современных конвертерных цехах / С. В. Колпаков, Р. В. Старов, В. В. Смоктий и др. - М. : Машиностроение, 1991. – 464с.
3. *Квитко М. П.* Исследование кислородно-конвертерного процесса при переделе низкомарганцовистого чугуна / М. П. Квитко, М. М. Шумов, С. Г. Афанасьев // Сталь. – 1963. - №6. – С. 501-508.
4. *Есин О. А.* Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Металлургия, 1966. – 703с.

5. Югов П. И. Производство качественной стали из низкомарганцовистого чугуна в конвертерах / П. И. Югов, В. С. Колпаков // Сталь. – 1987. - №6. – С. 19-22.
6. Айзатулов Р. С. Модель жидкофазного восстановления окислов марганца в агрегатах конвертерного типа / Р. С. Айзатулов, Е. В. Протопопов, В. П. Комширов // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. - №7. – С. 277-279.
7. Жабинова И. А. Термодинамический анализ реакций восстановления оксидов железа и марганца в условиях сталеплавильных агрегатов / И. А. Жабинова, К. М. Шакиров, Е. В. Протопопов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2007. - №3. – С. 3-20.
8. Информационное обеспечение современного состояния производства кислородно-конвертерной стали в стране и за рубежом: отчёт по НИР / Ин-т «Черметинформация». – 1992. – С. 86.
9. Физико-химические предпосылки производства марганцевых концентратов в агрегатах конвертерного типа / Р. С. Айзатулов, Е. В. Протопопов, К. М. Шакиров [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2001. – С. 19-23.
10. Развитие взглядов на особенности влияния низковольтного потенциала на характер протекания окислительно-восстановительных процессов / Т. С. Кияшко, С. И. Семькин, В. Ф. Поляков / Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. науч. трудов – К. : Наукова думка, 2011. – С. 154-159.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. В.Ф.Поляковым*

Я.А.Полякова, А.В.Поляков

Аналіз стану і перспектив застосування технології рідкофазного відновлення марганцю з оксидних матеріалів при конвертерній плавці

Зібрано та систематизовано інформацію про особливості технології киснево-конвертерної плавки з рідкофазним відновленням марганцю зі шлаку, що формується в процесі продувки, та введених додатково оксидів, що містять марганець. Проаналізовано фізико-хімічні особливості процесів окислення і відновлення марганцю при конвертерній плавці, з наукових позицій виявлено фактори, що сприяють підвищенню ефективності рідкофазного відновлення марганцю з його оксидів. Обґрунтовано шляхи вдосконалення технології плавки, виконано оцінку показників застосування рідкофазного відновлення марганцю з оксидів та техніко-економічної ефективності реалізації заходу.

Ключові слова: кисневий конвертер, відновлення марганцю з оксидів, вдосконалення, ефективність.

Y.A.Polyakov, A.V.Polyakov

Analysis of the status and application prospects technology liquid-phase reduction manganese from oxide materials at melting converter

The physicochemical characteristics of the processes of oxidation and reduction manganese steel converter process, identified from a scientific factors that contribute to improve the efficiency of liquid-phase reduction manganese from oxide. Ways of improving the technology of smelting using these options, estimated indicators is liquid-phase reduction manganese from oxides and the technical and economic efficiency of the implementation of activities.

Keywords: basic oxygen furnace, recovery of manganese oxides, improving efficiency.