

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В
ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

А. Я. Наконечный, Р. В. Синяков

Донецкий национальный технический университет

Виконано аналіз використання марганецьвміщуючих матеріалів у технології прямого легування сталі. Розроблена технологія використання в прямому легуванні сталі агломерату з карбонатної марганцевої руди. Ступінь витягнення марганцю склала 92-97%. За розробленою технологією прямого легування вироблено більше 1,5 мільйонів тонн сталі.

Одним из основных легирующих элементов, применяемых в металлургии, является марганец. Из общего объёма добываемого марганца расход его в виде ферросплавов на раскисление и легирование стали составляет более 90,0%. Существующая схема потребления марганца характеризуется значительными его потерями: на стадии обогащения рудного сырья теряется около 30%, а при производстве ферросплавов - более 20% [1, 2]. Сталеплавильное производство также характеризуется высокими потерями марганца - при легировании стали в ковше угар марганца составляет 5 - 15%. Следовательно, в готовую сталь переходит около 50 % легирующего элемента. Частично потери марганца на стадии добычи и переработки можно сократить путем применения усовершенствованных методов дефосфорации [3-6] и обогащения [7-9] марганцевого сырья.

Одним из направлений, способствующим рациональному использованию марганца является технология прямого легирования (ПЛ) стали, в которой в качестве легирующей добавки используют первичные марганецсодержащие оксидные материалы.

Обзор известных разработок [10-13] показал, что марганцевую руду используют для агрегатного варианта ПЛ стали – в электродуговых и мартеновских печах, кислородных конвертерах. При этом масштабы использования растут [14,15]. В тоже время вопрос использования технологии ПЛ остается дискуссионным. Это связано в большей степени с качеством используемых материалов.

К материалам, используемым в технологии ПЛ необходимо предъявлять особые требования. Во-первых, термичность смеси, состоящей из оксидного материала, содержащего легирующий элемент и восстановитель, по возможности должна обеспечивать самопроизвольное протекание процесса восстановления. Вторым необходимым

условием является высокое содержание легирующего элемента в используемом материале, составляющее не менее половины концентрации марганца в стандартных марганцевых ферросплавах. Важным условием является также отсутствие в применяемом материале нежелательных и вредных примесей. К первым, в основном, относятся различные кремнезёмистые соединения, отрицательно влияющие на процесс восстановления марганца, ко вторым - сера, фосфор и другие примеси.

Перспективными технологиями прямого легирования являются те, которые позволяют полностью исключить применение марганцевых ферросплавов при производстве стали массового сортамента, а также предусматривающие замену марганцевых сплавов оксидными марганецсодержащими материалами при выплавке специальных марок стали — малокремнистых, с особо низким содержанием углерода, серы и фосфора (группа сталей типа IF, X 70 – X 120).

Менее востребованными могут оказаться технологии, в которых в качестве легирующей добавки используют отвальные шлаки ферросплавного производства, например, шлаки производства силикомарганца [16,17]. Низкая основность таких шлаков и высокое содержание кремнезема при использовании их в конвертерном процессе ухудшает процесс десульфурации, а увеличение добавок извести для повышения основности снижает содержание оксидов марганца и делает эти материалы сравнимыми с обычным конвертерным шлаком. Более того, ведение в технологическую схему ковшевого легирования отвального шлака силикомарганца приводит к усложнению технологии, делает ее неэффективной, поскольку увеличивается количество подаваемого в ковш материала с низкой термичностью.

На основе оценки технологических параметров при использовании для легирования марганецсодержащих оксидных материалов, последние объединили в следующие группы: марганцевые руды; марганецсодержащие шлаки ферросплавного производства, кроме отвальных шлаков; первичные оксидные материалы после предварительной подготовки; материалы в виде продуктов или отходов других производств.

Был проведен комплекс исследований по разработке технологий ПЛ применительно к различным агрегатам с использованием комплекса стандартных марганецсодержащих оксидных материалов [18-21].

Первая группа материалов представлена марганцевой рудой месторождения Ушкатын - III (Казахстан) (табл. 1). Невысокая

Таблица 1

Исследуемые материалы в технологии ПЛ

Группа	Материал	Восстановитель	Агрегат	Состав, %				$\eta_{Mn}, \%$	$\eta_{Al}, \%$
				MnO	FeO	SiO ₂	P		
I	Марганцевая руда (Ушкатын, Казахстан)	Алюминий	Ковш, 10т.	20-31	2,0-3,7	15-37	0,016 - 0,068	62	<92
	Агломерат (Жайрем, Казахстан)	АВ-86	Ковш, 160т.	42	20	19,5	0,023	22-82	88
II	МФШ (НЗФ)	ФС-65	Конвертер, 10т	62-66	0,2-0,6	25-27	0,010 - 0,017	82	-
	МФШ (НЗФ)	АВ-86	Конвертер, 10т	62-66	0,2-0,6	25-27	0,010 - 0,017	85-92	93-96
	Продувочный марганцевый шлак	Алюминий	ДСП, 2т	75-80	1	5-10	0,02 - 0,04	96-97	86
III	АМнВ-1	АВ-86	Конвертер, 10т Ковш, 350т	55,4	0,7	24	0,21	95	98
	Агломерат из карбонатной руды	АВ-86	Ковш, 350т	54	3,3	13,8	0,34	95-97	96-98
IV	Искусственный гиперпирролизит (ГИПИР)	Алюм. порошок (АПВ)	Индукц. печь ИСТ 006, 60кг	Mn-62	Fe-0,15	Si-0,04	P<0,1	46-82	70-90

эффективность извлечения марганца, видимо, связана с низким содержанием марганца в сырой руде и крайне неблагоприятным гранулометрическим составом, когда фракция менее 1,0 мм в составе пробы превышает 90 %.

Промышленные испытания в технологии прямого легирования агломерата, полученного из железомарганцевой руды месторождений Казахстана, также показали малопригодность этого материала. Значительная часть восстановителя расходуется на восстановление железа, содержащегося в виде оксидов в агломерате, а наличие мелкой фракции в составе марганцевого агломерата (до 25%) ухудшает технологические показатели по степени извлечения марганца.

Вторую группу марганцевых материалов исследовали на примере малофосфористого марганцевого шлака (МФШ) производства Никопольского завода ферросплавов (табл. 1). Схема проведения опытов позволила провести имитацию ковшевого легирования стали с полным удалением конвертерного шлака. При восстановлении марганца кремнием ферросилиция марки ФС-65 (силикотермия) отмечали повышенное содержание SiO₂ и MgO в шлаке, что указывало на агрессивность шлакового расплава по отношению к футеровке сталеплавильного агрегата.

Использование в качестве восстановителя алюминия (АВ-86) благоприятно отразилось на технико-экономических показателях процесса ПЛ и способствовало повышению степени восстановления марганца. Вместе с тем, следует отметить неудовлетворительный гранулометрический состав МФШ, характеризующийся большим количеством мелкой фракции.

С целью получения высокомарганцовистого оксидного материала для ПЛ стали требуемого гранулометрического состава нами была разработана технология производства марганцевого шлака, образующегося при производстве среднеуглеродистого ферромарганца [22]. Опыты по ПЛ металла с использованием марганцевого шлака были проведены в 2-тонной электродуговой печи [23]. Опыты показали возможность существенной экономии марганца, особенно в случае замены металлического марганца при выплавке сталей типа 03Г4АФ [23].

Третья группа марганецсодержащих оксидных материалов в исследованиях представлена марганцевыми агломератами АМнВ-1 и АМнВ-2 производства Никопольского ферросплавного завода, полученных из окисных марганцевых руд (табл. 1). По результатам технико-экономического анализа опытных плавов было установлено, что сквозное извлечение марганца в сталь при использовании оксидных материалов в 1,5-2,0 раза выше, чем при легировании ферросплавами. При этом было отмечено, что опробованный в качестве легирующей добавки стандартный марганцевый агломерат, содержащий до 0,21% фосфора, не ухудшил качество выплавляемой стали. Применение агломерата из окисных марганцевых руд за счет полного исключения использования ферросплавов позволило снизить поступление фосфора в сталь на 25 – 55 %.

При сложившейся общей нехватке марганцевого сырья в шихту для производства силикомарганца добавляют концентрат из карбонатной руды, в котором содержание марганца находится на уровне 40%, а содержание фосфора – 0,3%. Очевидно, что переход на полную замену окисного марганцевого сырья карбонатным без разработки новых приемов и технологий дефосфорации невозможен, так как конечное содержание в ферросплавах фосфора может увеличиться до 1,0 – 1,2 %.

Нами была проведена оценка пригодности для прямого легирования термообработанных материалов из карбонатной марганцевой руды. Оценочный расчёт поступления фосфора в металл из материалов, полученных из карбонатной руды, показал, что его абсолютные значения не превысят аналогичных показателей при использовании для легирования ферромарганца, полученного из низкофосфористых

окисных марганцевых руд. На основании этого нами были разработаны требования к марганцевому агломерату из карбонатного марганцевого концентрата (табл. 1) и технология его получения. Производство марганцевого агломерата было освоено на Богдановской аглофабрике Орджоникидзевского ГОКа.

Карбонатный марганцевый агломерат прошел массовое промышленное опробование при легировании стали в сталеплавильных агрегатах и сталеразливочных ковшах, а также при обработке чугуна в миксере [24]. Объем произведенной углеродистой и низколегированной стали с использованием технологии ПЛ превысил 1 млн. тонн.

К четвертой группе оксидных материалов относятся продукты, представляющие собой чаще всего технологические отходы тех или иных производств, а также процессов металлообработки. Нами были проведены лабораторные исследования по оценке пригодности в качестве легирующего материала для процесса ПЛ стали марганцем искусственного пиролюзита (ГИПИР) - продукта химического обогащения марганцевых концентратов, полученного по технологии ГИПХ (г. Санкт-Петербург) (табл. 1). Этот материал представлял собой порошок фракции 10-15 мкм. В качестве восстановителя марганца использовали алюминиевый порошок марки АПВ. Перед использованием материалы предварительно смешивали. Как видно, степень извлечения марганца находится в широком диапазоне значений, что связано с гранулометрическим составом материала.

Выводы

Из приведенных выше материалов наиболее перспективным для ПЛ марок стали массового сортамента является агломерат из карбонатного марганцевого концентрата по следующим причинам: огромные мировые запасы карбонатных марганцевых руд; отсутствие реализованных в промышленности приемов дефосфорации марганцевых ферросплавов, полученных из карбонатного сырья; исключение потерь марганца при производстве ферросплавов; снижение затрат на единицу содержания легирующего элемента; наличие разработанных технологий получения агломерата из карбонатного концентрата и его применения для легирования стали марганцем [25].

Опыт работы по созданию и освоению технологии ПЛ стали марганцем показал, что при соблюдении найденных технологических приёмов, степень извлечения марганца в сталь достигает 92 - 97%. По технологии ПЛ стали марганцем с полной заменой марганцевых ферросплавов стандартными оксидными материалами только на одном из

металлургических предприятий было произведено более 1,5 миллиона тонн стали, треть из которой была низколегированной.

Разработанная и реализованная в промышленности технология прямого легирования стали марганцем является принципиально новым направлением в процессах легирования стали. Представленная технология не предназначена для исправления недостатков ферросплавной промышленности. Использование любых отвальных шлаков производства марганцевых ферросплавов технологически, экономически и экологически не выгодно.

Библиографический список

1. Толстогузов Н.В. Экзотермические сплавы - важный путь экономии марганца на всех этапах металлургического производства / Н.В. Толстогузов, О.И. Критинина, В.Д. Муковин и др. // Теория и практика металлургии марганца. - М.: Наука, 1980 - С.158 - 161.
2. Сафонов Б.П. Перспективы развития производства марганцевых ферросплавов / Б.П. Сафонов, В.В. Мураховский, С.Г. Грищенко // «Марганец»: Реф. Сб. ГрузНИИТИ, Тбилиси, 1984. - 4 (94). - С. 15 -18.
3. Аревадзе Т.Г. Выплавка из карбонатного флотационного концентрата низкофосфористого передельного марганцевого шлака и опробование его в шихте силикомарганца / Т.Г. Аревадзе, Т.И. Джингарадзе, К.Д. Геланевали и др. // Тбилиси : Мецниереба, 1979. - Вып. 1. - С. 78 - 86.
4. Джингарадзе Т.И. Опробование чистурских марганцевых карбонатных гравитационных концентратов в шихте марганцевых ферросплавов / Т.И. Джингарадзе // Переработка железных и марганцевых руд Закавказья.-Тбилиси: Мецниереба, 1979.- С. 93 - 103.
5. Хазанов Т.П. Производство марганцевых сплавов из бедных окисных и карбонатных руд / Т.П. Хазанов, Г.Б. Ширер., Н.П. Лякишев // Развитие ферросплавной промышленности СССР. - Киев: Гостехиздат УССР, 1961. - С. 122 - 123.
6. Одинцов В.А. Исследование возможностей дефосфорации в циклонной камере / В.А. Одинцов, В.М. Федоринчик, Лысенко и др. // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. - 1972.- № 8.- С 52 - 53.
7. Черняк А.Г. Химическое обогащение руд / А.Г. Черняк - М.: «Недра», 1976.
8. Дашевский Л.В. Дефосфорация марганцевых концентратов щелочным методом / Дашевский Л.В. //Физико-химические основы металлургии марганца. М. Наука. - 1977. - С. 93 - 95.
9. Осокина Г.Н. Гаусманитовый метод обогащения и дефосфорации марганцевых концентратов / Г.Н. Осокина // Физико-химические основы металлургии марганца. М. Наука. - 1977. - С. 84 - 89.
10. Сакамура Р., Сасакава М., Саито Н. и др. // Тэцу то хаганэ. - 1985. - № 4. - С. 145.
11. Хаммэй М., Исикава К., Ямагами М. Выплавка стали в конвертере с комбинированной продувкой из чугуна, подвергнутого предварительной обработке // Тэцу то хаганэ. 1987. - Т. 73. - № 4. С. 218.
12. Таока Т., Бата Х., Ном ура С. и др. // Тэцу то хаганэ. 1985. № 4. С. 146.

13. Легирующие металлы и руды // Бюл. иностранной коммерческой информации. – М. - 1986. - № 114 (6003). – С. 7.
14. Легирующие металлы и руды // Бюл. иностранной коммерческой информации. – М. - 1987. - № 10 (6055). – С. 7.
15. Легирующие металлы и руды // Бюл. иностранной коммерческой информации. – М. - 1989. - № 21 (6378). – С. 7.
16. Смирнов Л.А., Югов П.И., Баева Л.А. Роль марганца в металлургии // Бюл. Чёрная металлургия. – 2002. - № 3. - С. 3 – 8.
17. Демидов К.Н. Применение шлаков от выплавки марганцевых сплавов в сталеплавильном производстве / К.Н. Демидов, Л.А. Смирнов, С.И. Кузнецов // Металлург. – 2000. - № 5. – С. 35 – 38.
18. А.с. № 981376 СССР, МКИ С 21С 7/06. Способ выплавки марганецсодержащих сталей / Наконечный А.Я., Радченко В.Н., Пономаренко А.Г. и др. Оpubл. 15.12.82, бюл. № 46.
19. А.с. № 1013489 СССР, МКИ С 21С 7/00. Способ выплавки стали в конвертере / Наконечный А.Я., Радченко В.Н., Пономаренко А.Г. и др. Оpubл. 23.04.83, бюл. № 15.
20. А.с. № 1044641 СССР, МКИ С 21С 7/06. Способ легирования стали марганцем / Наконечный А.Я., Радченко В.Н., Пономаренко А.Г. и др. Оpubл. 30.09.83, бюл. № 36.
21. Наконечный А.Я., Романенко В.И., Зайцев А.Ю. Эффективность прямого легирования марганцем // Сталь. – 1994. - № 1. - С. 17 – 20.
22. А.с. № 1035079 СССР, МКИ С 22С 7/00. Марганцевый шлак / Хобот В.И., Наконечный А.Я., Пономаренко А.Г. и др. Оpubл. 15.03.83. Бюл. № 30.
23. Наконечный А.Я. Выплавка марганцевых сталей с использованием металлотермического легирования марганцем / А.Я. Наконечный, А.Г. Пономаренко, В.М. Певцова и др. // Чёрная металлургия - 1982 - № 15. - С.46 – 47.
24. Мизин В.Г. Рациональное использование марганца при выплавке стали / В.Г. Мизин, А.А. Булянда, А.Я. Наконечный // Сталь - 1989 - № 8 – С. 20 – 22.
25. Агломерат марганцевый Лебяженского аглоцеха ОАО «ВГОК». - Технические условия. - ТУ 073300 – 021 – 05778402 – 2007. г. Нижний Тагил.