



УДК 541.118 + 669.15–194/198

Поступила 27.03.2013

Г. В. ДЖАНДИЕРИ, ЮЛПП «Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе»,  
И. С. ДЖАНЕЛИДЗЕ, Е. С. ДЖАНЕЛИДЗЕ, НТЦ «ДЕЛТА» при Министерстве обороны Грузии

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

*Рассмотрены вопросы повышения эффективности технологии прямого легирования стали и сплавов путем термодинамического моделирования процесса восстановления целевых металлов из сложной оксидной системы  $Cr_2O_3$ - $MnO$ - $SiO_2$ .*

*Questions of the improvement of the efficiency of technology direct doping of steel and alloys by thermodynamic modeling of recovery of target metals from complex oxide system  $Cr_2O_3$ - $MnO$ - $SiO_2$  are shown.*

### Постановка проблемы

Согласно мировой статистике, за последнее десятилетие потребление железных и марганцевых руд увеличилось на 60%, а хромовых руд – в 1,5 раза. Исходя из тенденций развития мировой промышленности, эксперты прогнозируют, что уже в 2024 г. остроощутимым станет дефицит металлорудных ресурсов хрома, также возрастет угроза истощения ресурсов марганца. Соответственно ставится вопрос о сокращении потерь хромоманганцевых ресурсов, что может быть достигнуто только путем изменения структуры их потребления и разработки новых ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих снижение переделов в общем технологическом цикле. Необходимо уменьшить число технологических операций как в цикле обогащения рудного сырья, так и в производстве стали массового и конструкционного назначения. Сокращение числа технологических операций при массовом производстве стали и сплавов в первую очередь предусматривает замену использования марганец- и хромсодержащих ферросплавов технологией прямого легирования хромоманганцевыми оксидными материалами [1]. К таким материалам можно отнести как руду и концентраты, так и техногенные отходы и вторичные ресурсы горно-металлургической промышленности.

Современная технология прямого легирования – это сложный процесс раскисления, модифицирования и легирования чугуна, стали и других

железоуглеродистых сплавов, который осуществляют с использованием материалов, обычно применяемых для производства соответствующих ферросплавов, в основном оксидов или карбонатов, а в качестве восстановителя оксидных или карбонатных соединений легирующих металлов могут быть использованы материалы, содержащие элементы, обладающие высоким сродством к кислороду. Например, технология прямого легирования стали марганцем чаще всего предусматривает использование легирующей добавки в виде марганцевого агломерата или брикета и восстановителя в виде алюминия [2–5]. При этом процесс легирования в сталеплавильном или сталеразливочном агрегате организуют таким образом, чтобы обеспечить синхронизацию плавления брикетов, агломерата или окатышей исходных компонентов реакции и самого процесса восстановления. Такая синхронизация достигается строгими технологическими приемами с использованием исходных материалов заданной фракции. В результате процесс восстановления марганца и хрома лимитируется временем плавления компонентов и скоростью химической реакции. Технология прямого легирования практически не сопровождается образованием безвозвратных потерь, степень извлечения марганца и хрома может достигать 95%, а потери при окислении (выгорании) алюминия не превышают 5%. Но все же в производстве стали массового и конструкционного

назначения с целью максимально возможного ресурсосбережения, что включает в себя проблему минимизации или полного исключения применения алюминия, ставится задача использования в качестве восстановителя более дешевого твердого углерода.

### Анализ последних исследований и публикаций

В работе [6] доказано, что в качестве восстановителя совместно с алюминием можно применять и твердый углерод. Работы [7, 8] также посвящены вопросу применения твердого углерода или углеродсодержащего органического вяжущего вещества.

В отличие от восстановления алюминием, где реакции носят экзотермический характер и протекают в условиях автоволнового синтеза [9], в данном случае необходимым становится применение дополнительных источников тепла, что легко решается при осуществлении процесса прямого восстановления в ковш-печах для внепечной обработки расплавов. В современном сталеплавильном производстве установленный на рельсовой тележке ковш-печь для внепечной доводки, раскисления и легирования стали уже используется несколько десятилетий.

В работе [7] приведены результаты лабораторных экспериментов, где подтверждается возможность совместного восстановления Mn и Cr из смеси марганцевого и хромитового концентратов оптимальным количеством углеродистого восстановителя, а также определенного равновесного восстановления Si. Анализ экспериментальных данных процессов восстановления подтверждается количеством CO и CO<sub>2</sub> и химическим составом исходных реагентов. Отмечено, что достигнуты высокие технологические показатели извлечения и усвоения сталью легирующих элементов. Однако работа [7] носит чисто экспериментальный характер и не учитывает те обстоятельства, которые дополнительно встречаются в реальных производственных условиях. В первую очередь, это касается такого возмущающегося фактора процесса восстановления марганца, как присутствие кремнезема. Соотношение SiO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в приведенном в [7] примере равно 1,1. В случае применения вторичных марганецсодержащих ресурсов ферросплавного производства соотношение SiO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может достигнуть уровня 2,5 и более, что уже полностью будет менять ход восстановительных реакций и значительно снизит эффективность процесса прямого легирования. Результаты экспериментов [7] показывают, что из-за присутствия кремнезема в марганцевом концентрате извлечение полезных эле-

ментов из реакционной смеси прямого легирования в среднем для марганца составляет 63%, для хрома – 82%, а для самого кремния – 14%.

Так как кремний является одним из наиболее эффективных элементов-раскислителей чугуна и стали, нерациональное использование, с одной стороны, ухудшает показатели извлечения дефицитного хрома и марганца, с другой – перед технологией прямого легирования железоуглеродистых сплавов ставится задача о необходимости выявления путей повышения эффективности процесса восстановления и максимально возможного освоения целевых элементов.

### Цель и задачи исследования

Решение этой проблемы в первую очередь ставит целью необходимость изучения кинетики процессов совместного карботермического восстановления оксидов хрома, марганца и кремния, чему и посвящена настоящая работа.

Так как кинетика восстановительных процессов в основном определяется термодинамическими свойствами системы взаимодействующих компонентов и процесс восстановления будет протекать в термодинамическом режиме, то есть возможность ее вариационного моделирования, используя расчеты термодинамического равновесия [10, 11]. В отличие от наших последних исследований [12, 13], согласно поставленной задаче, в настоящей работе предусматривается присутствие кремнезема SiO<sub>2</sub>, что с точки зрения термодинамического моделирования углеродвосстановительных процессов сложной оксидной системы Gr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub> для технологии прямого легирования сплавов является новизной.

### Основной материал исследования

В работе для модельных термодинамических расчетов применяли многоцелевые комплексы программы ASTRA 4/pc. Расчеты проведены в температурном интервале 800–2000 К с шагом 50 °С при нормальном атмосферном давлении.

При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: конденсированных (C, Mn, Si, Cr, Mn<sub>3</sub>C, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>Si, MnSi, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrS, Cr<sub>3</sub>Si, CrMn<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Gr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>SiO<sub>9</sub>) и газообразных (O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, Cr, Cr<sub>2</sub>, CrO, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrC<sub>2</sub>, Si, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, Mn, MnO).

При моделировании считали, что жидкий металлический сплав создается взаиморастворением силицидов, хромидов и карбидов марганца, полу-

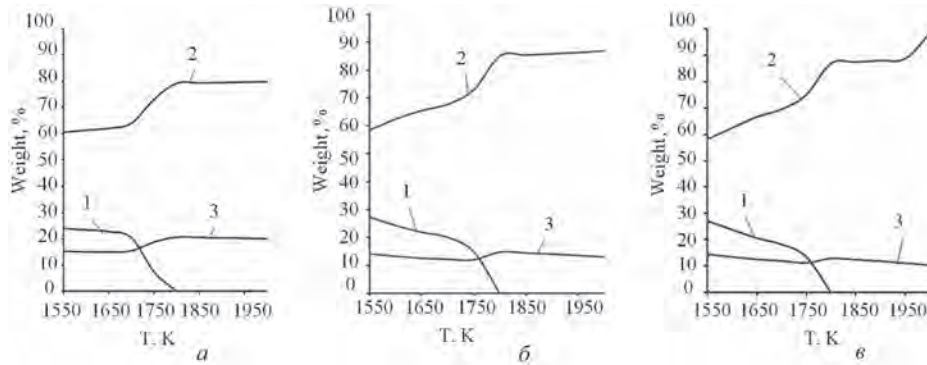


Рис. 1. Соотношение конденсированных фаз: 1 – шлаковый расплав; 2 – металлический раствор; 3 – конденсированный углерод; а – при соотношении компонентов 5–10 мас.%  $Cr_2O_3$  и 95–90 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; б – при соотношении компонентов 15–20 мас.%  $Cr_2O_3$  и 85–80 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; в – при соотношении компонентов 25 мас.%  $Cr_2O_3$  и 75 мас.%  $2MnO+SiO_2$

ченных после восстановления этих металлов, а шлаковый расплав образуется в виде соединений оксидов кремния, силикатов марганца и хрома и хромитов марганца. Основные результаты модельных термодинамических расчетов приведены на рис. 1, где для каждого состава определены количества соотношений конденсированных фаз – шлаковый расплав, металлический раствор и конденсированный углерод. На рис. 2, 3 приведены состав полученного металлического раствора и коэффициент извлечения целевых элементов Cr, Mn и Si в зависимости от температуры в интервале 1550–2000 К.

Из рисунков видно, что повышение температуры уменьшает выход шлака. При температуре

выше 1700 К количество выделяемого шлака интенсивно сокращается. Выше 1800 К выделение шлака практически прекращается и соответственно растет количество металлического раствора. С повышением температуры до 2000 К выход металла может достигать 80–99 мас.%. Количество конденсированного углерода до температуры ~ 1700 К незначительно снижается, но выше этой температуры растет за счет отдельно конденсированного SiC.

Из рис. 2 следует, что в зависимости от температуры и соотношения исходных оксидных компонентов количество марганца в металлическом растворе значительно уменьшается в интервале 1550–

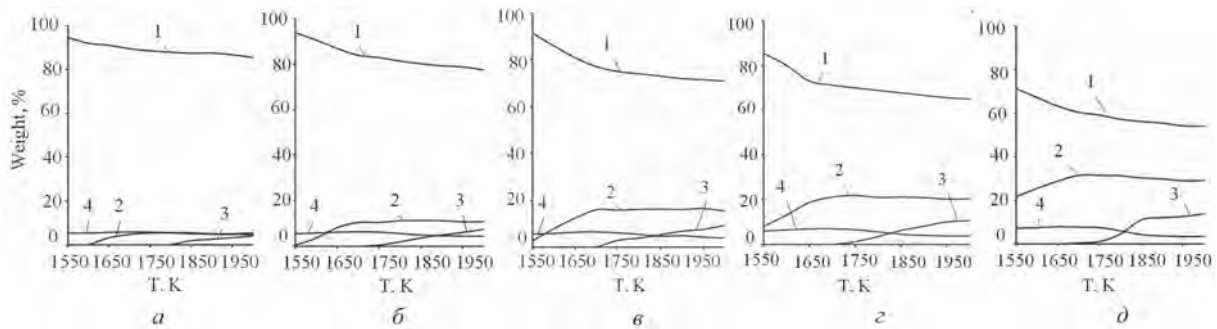


Рис. 2. Состав металлического раствора: 1 – Mn; 2 – Cr; 3 – Si; 4 – C при соотношении исходных компонентов: а – 5 мас.%  $Cr_2O_3$  и 95 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; б – 10 мас.%  $Cr_2O_3$  и 90 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; в – 15 мас.%  $Cr_2O_3$  и 85 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; з – 20 мас.%  $Cr_2O_3$  и 80 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; д – 25 мас.%  $Cr_2O_3$  и 75 мас.%  $2MnO+SiO_2$

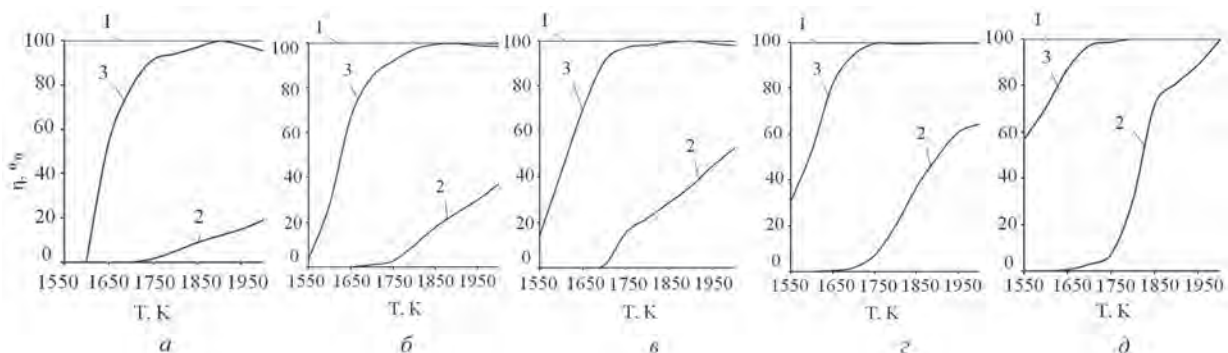


Рис. 3. Коэффициент извлечения металлов: 1 – Mn; 2 – Si; 3 – Cr при соотношении исходных компонентов: а – 5 мас.%  $Cr_2O_3$  и 95 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; б – 10 мас.%  $Cr_2O_3$  и 90 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; в – 15 мас.%  $Cr_2O_3$  и 85 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; з – 20 мас.%  $Cr_2O_3$  и 80 мас.%  $2MnO+SiO_2$ ; д – 25 мас.%  $Cr_2O_3$  и 75 мас.%  $2MnO+SiO_2$

1700 К, что объясняется сопутствующим восстановлением хрома и кремния. При дальнейшем повышении температуры (1700–2000 К) количество марганца в металлическом растворе уменьшается незначительно. Восстановленный хром в металле появляется выше температуры 1650 К. В температурном интервале 1650–1750 К количество восстановленного хрома значительно увеличивается. Выше 2000 К интенсивность выделения хрома растёт незначительно и может достичь 30%. Кремний в металле появляется выше температуры 1800 К и его количество растёт с увеличением температуры. При температуре 2000 К количество металлического кремния может достичь 10%.

Из рис. 3, а видно, что для компонентов оксидных соединений максимально возможное восстановление марганца завершается при температуре 1550 К, извлечение может составлять 99,8 мас.%. Для кремния температура максимально возможного восстановления равна 2000 К, извлечение в этом случае достигает 19,10 мас.%. Для хрома максимальное извлечение обеспечивается при температуре 1900 К и составляет 99,85 мас.%. Для компонентов рис. 3, б в отличие от компонентов рис. 3, а извлечение кремния увеличивается до 37 мас.%. При соотношении компонентов рис. 3, в извлечение кремния составляет 45 мас.%. Для компонентов рис. 3, г степень восстановления кремния увеличивается до 64 %, а для компонентов рис. 3, д степень извлечения составляет 99,9 мас.%

### Выводы

Анализ результатов моделирования кинетики карботермического восстановления сложной оксид-

ной системы  $\text{Gr}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  показывает, что эффективное осуществление технологии прямого легирования стали и сплавов хромомарганцевыми оксидными материалами требует повышенных температур в переходном шлакометаллическом слое обрабатываемого металла. В частности, температура жидкого обрабатываемого сплава не должна снижаться ниже 1750 К. Наиболее высокая эффективность технологии прямого легирования достигается в случае соотношения оксидных компонентов 20–25 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 80–75 мас.% ( $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ) при удержании температуры расплава пределах 1800–1950 К.

Учитывая на практике результаты модельных термодинамических расчетов, можно существенно улучшить технико-экономические показатели технологии прямого легирования железоуглеродистых сплавов. В частности, можно обеспечить освоение марганца и хрома на 99 %, а кремния – на 84%.

Таким образом, в технологии прямого легирования стали и сплавов замена дорогостоящего алюминиевого восстановителя дешевым твердым углеродом целесообразна при условии дополнительного внешнего теплового воздействия на зону протекающих восстановительных реакций. Стабильное обеспечение установленных температурных условий вполне возможно с помощью современных агрегатов ковш-печей.

Исключение расхода алюминия и повышение степени освоения хрома, марганца и кремния, несмотря на незначительное увеличение расхода электрической энергии, существенно повысит эффективность технологии прямого легирования железоуглеродистых сплавов.

### Литература

1. Тахаутдинов Р. С., Наконечный А. Я., Урцев В. Н., Хабибулин Д. М. Особенности новой технологии прямого легирования стали // Сталь. 2005. № 5. С. 20–22.
2. Носов Ю. Н., Комшук В. П., Соколов В. В., Липень В. В., Михалев А. А. Прямое легирование стали марганцевым агломератом в ковше на выпуске из конвертера // Сталь. 2004. № 5. С. 32–35.
3. Самсонов М. В. Совершенствование технологии прямого легирования стали посредством восстановления оксидсодержащих материалов: Автореф. ... канд. техн. наук. М., 2006.
4. Jandieri G., Surguladze T., Robakidze D., Shalamberidze M., Schukin B. Control of the process of direct manganese alloying of alloys // Metal Science and Heat Treatment. 2009. N 11–12. P. 553–560.
5. Наконечный А. Я., Синяков Р. В. Марганецсодержащие оксидные материалы в технологии прямого легирования стали. Донбас-2020 // Материалы V науч.-практ. конф. Донецк: ДонНТУ, 2010. [http:// ea.donntu.edu.ua/handle/123456789/3663](http://ea.donntu.edu.ua/handle/123456789/3663).
6. Воробьев Ю. П. Алюмокарботермия в сталеварении // Изв. Челябин. науч. центра Уро РАН. 2001. Вып. № 4 (13). С. 10–14.
7. Тлеугабулов С. М., Киекбаев Е. Е. Прямое легирование стали марганцем и хромом с использованием углеродсодержащих комплексных реагентов. [http:// e-lib.kazntu.kz/sites/default/files/articles/30\\_tleugabulov\\_2008\\_5.pdf](http://e-lib.kazntu.kz/sites/default/files/articles/30_tleugabulov_2008_5.pdf).
8. Jandieri G., Sakhvadze D., Tavadze G., Surguladze T. Innovative Technology of Direct Alloying of Steel and Ways of its Development // Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences. 2010. P. 84–88.
9. Свицерский А. К. Реакции алюмотермического восстановления оксида хрома (III) в условиях автоволнового синтеза // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2009. Т. 315. № 3. С. 28–31.
10. Дворников Н. А., Новичков С. Б. Особенности равновесного моделирования сложных химических систем // Цветная металлургия. 2004. № 8. [http:// www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB\\_2\\_1/papers/14.pdf](http://www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB_2_1/papers/14.pdf)

11. В а т о л и н Н. А., М о и с е е в Г. К., Т р у с о в Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
12. B a g d a v a d z e J., G v e l e s i a n i G., J a n e l i d z e I., U k l e b a K. Thermodynamic Analysis of Components Interaction in the System Cr-Fe-Al-O. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences. 2008. Vol. 2. N 3. P. 96–98.
13. T s i k a r i d z e Z., J a n e l i d z e I., R a z m a d z e R., B a g d a v a d z e J. Thermodynamic Analysis of Carbothermal Reduction of the Mixture of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO Oxides // Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences. 2011. Vol. 5. N 3. P. 76–78.