



УДК 669.094.1:66.046.5

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДОМ ИЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

**В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Е. Б. Полетаев,
Г. М. Григоренко, Ю. А. Быстров, С. Н. Медведь**

Исследовано поведение углерода в процессе жидкофазной восстановительной плавки железорудного концентрата в дуговой печи постоянного тока. Показано, что при введении восстановителя в брикеты вместе с оксидосодержащими материалами обеспечиваются высокая степень восстановления железа и пониженный угар углерода.

Behavior of carbon in the process of liquid-phase reduction melting of iron-ore concentrate in DC arc furnace was investigated. It is shown that the high degree of iron reduction and decreased carbon losses are provided in adding of reducing agent to the briquettes together with oxide-containing materials.

Ключевые слова: оксиды; дуга; шлак; углерод; шихта; восстановление металлов

В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию технологии получения сплавов из оксидных материалов методом жидкофазного восстановления металлов и имеются достаточно убедительные данные, подтверждающие эффективность этого направления [1–8]. К оксидосодержащим материалам относятся шлаки сталеплавильного производства, шламы сталеплавильного, доменного и гальванического производств, отработанные катализаторы, пыль дуговых печей и др.

В металлургии при производстве металлопродукции образуется большое количество металлосодержащих отходов в виде мелкодисперсных пыли и шламов. Так, например, удельный выход шлама на металлургических предприятиях России составляет 60...80 кг/т стали, в Западной Европе этот показатель равен 30 кг/т [9]. Поэтому проблема утилизации таких отходов выдвигается на первый план. Это обусловлено, с одной стороны, огромными ресурсами такого вида вторичного сырья, с другой — появившимися за последние годы научными разработками в области технологии передела отходов. Годовой выход мелкодисперсных железосодержащих отходов предприятий черной металлургии на территории СНГ составляет около 15 млн. т, из них 3,0 млн. т — шламы агломерационного, 3,0 млн. т — доменного, 1,3 млн. т — сталеплавильного производств [9]. Из общего объема этих отходов утилизируется лишь 80 %, остальное количество шламов и пыли сбрасывается в отвалы и шламо-храни-

лища, в результате чего в настоящее время накоплено более 200 млн. т железосодержащих отходов.

В Украине в среднем состав отходов металлургического производства комплексного цикла распределяется следующим образом: шлаки — 57...63 %; минеральные отходы (лом огнеупоров, входные компоненты) — 4...6 %; металлолом (собственный) — 15...17 %; пыль, шлам, окалина — 9...13 %; другие — 2...4 % [10]. Как видим, доля металлургических шламов в образовании отходов значительна. Однако из-за физико-химического состава основное их применение не связано с металлургическим переделом. Пыль и шламы металлургических переделов содержат 33...74 % железа, а, следовательно, могут быть использованы повторно при производстве металлопродукции. В агломерационном и сталеплавильном производствах указанные отходы составляют 2...4 % или 20...50 кг/т продукции.

Современная концепция утилизации отходов на металлургических предприятиях предполагает многократное использование вторичных ресурсоценных материалов для собственных нужд предприятия или за его пределами при условии их переработки.

Известно, что оксиды металлов могут быть восстановлены углеродом [11]. Этот метод является одним из основных, применяемых в металлургии для получения металлов, сплавов и ферросплавов. При взаимодействии углерода с оксидами металлов важная роль принадлежит процессам перехода их в парообразное состояние и переноса паров на поверхность восстановителя. В этом случае основным восстановительным агентом является углерод, на



№ плавки	Состав шихты	Отношение количества введенного углерода к стехиометрически необходимому	Степень восстановления железа, %	Расход углерода на протекание процессов плавки, %		
				восстановление	науглероживание	окисление
1	Чугун — 50 %, железорудный концентрат — 50 %	1,0	86,0	89,6	7,5	2,9
2	Чугун — 70 %, железорудный концентрат — 30 %	1,0	91,3	93,3	4,8	1,9
3	Чугун — 50 %, железорудный концентрат — 50 %	—	85,0	—	—	—
4	Чугун — 70 %, железорудный концентрат — 30 %	—	87,1	—	—	—
5	Чугун — 50 %, железорудный концентрат — 50 %	1,3	92,8	64,2	6,9	28,9
6	Чугун — 70 %, железорудный концентрат — 30 %	1,4	94,2	61,2	4,45	34,35
7	Чугун — 47 %, железорудный концентрат — 53 %	1,4	95,7	69,5	15,8	14,7
8	Чугун — 66 %, железорудный концентрат — 34 %	1,5	95,4	65,3	16,3	18,4

поверхности которого и протекают реакции восстановления оксидов. Этот механизм обнаружен как при низкотемпературном, так и высокотемпературном восстановлении оксидов металлов углеродом [12]. Характерным для углетермических процессов является протекание реакций карбидообразования, получающих преимущественное развитие при достаточно высоких температурах. В процессе карбидообразования появляются промежуточные оксидокарбидные растворы, представляющие собой фазы переменного состава с широкой областью гомогенности. Выполнить анализ реальных стадий процесса восстановления очень сложно, поскольку термодинамические характеристики большинства оксидокарбидных фаз до настоящего времени практически не изучены. В работе [13] приведены обобщенные данные о термодинамике фаз переменного состава и предложена рациональная классификация фазовых равновесий сложных оксидных растворов.

Выше отмечалось, что восстановление оксидов металлов твердым углеродом может протекать, следуя механизму переноса паров оксида на восстановитель. Для ряда оксидов металлов при определенных температурных условиях (выше 800... 900 °С) также вероятен механизм восстановления с участием монооксида углерода и его регенерации по реакции $CO_2 + C = 2CO$. Поэтому для рассмотрения процессов взаимодействия можно при соответствующих условиях привлекать адсорбционно-каталитическую и диффузионно-кинетическую схемы. Достаточно полно и подробно термодинамическая сторона этих механизмов изложена в работах [14–16].

Известно, что термодинамическая прочность оксидных соединений не одинакова, поскольку металлы отличаются различным сродством к кислороду. Например, алюминий, цирконий, титан, ниобий, хром и др. образуют термодинамически прочные соединения, в то время как оксиды молибдена, вольфрама, меди, никеля и др. имеют сравнительно невысокую термодинамическую прочность. Для моно-

оксида углерода характерен рост термодинамической прочности с повышением температуры. Это означает, что при достаточно высоких температурах любой оксид металла может быть восстановлен монооксидом углерода.

В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины в последние годы интенсивно ведутся работы по изучению особенностей жидкофазной восстановительной плавки и созданию технологии получения сплавов из оксидосодержащих материалов в электропечах с дуговым и плазменным нагревом.

Цель настоящей работы — изучение поведения углерода при различных способах ввода его в процессе плавки. Опытные плавки проводили в дуговой печи постоянного тока емкостью 30 кг с кислой футеровкой. В качестве шихтовых материалов использовали базовый сплав следующего состава, % мас: С 3,95; Si 1,90; Mn 0,86; Ca 0,09; Al 0,18; Cu 0,16; S 0,66 и P 0,067. Составной частью шихты был железорудный концентрат Ингулецкого ГОК состава, % мас: Fe₂O₃ 58,9; FeO 28,6; SiO₂ 9,8; CaO 0,3; MgO 0,7; MnO 0,02; Al₂O₃ 0,6; S 0,22; P 0,02; N₂O 0,08; K₂O 0,07; ППП 1,1. Восстановителем служил электродный бой.

Технология плавки предусматривала расплавление базового чугуна с последующим введением в жидкую ванну окомкованного железорудного концентрата. В таблице приведены состав шихты, отношение введенного углерода к стехиометрически необходимому количеству, степень восстановления железа и расход углерода на протекание процессов плавки.

В плавках № 1 и 2 количество введенного углерода в шихту соответствовало стехиометрически необходимому для полного восстановления железа из его оксидов. В следующей серии опытных плавок (№ 3 и 4) железорудный концентрат загружали в ванну печи без восстановителя с учетом восстановления железа углеродом, растворенным в чугуне. В плавках № 5 и 6 углерод в стехиометрически



необходимом количестве вводили в жидкую ванну вместе с концентратом и дополнительно подавали на поверхность шлака в конце плавки. Наконец, в плавках № 7 и 8 количество вводимого углерода вместе с окомкованным железорудным концентратом превышало стехиометрически необходимое.

Анализ приведенных данных показывает, что во всех плавках за исключением плавков № 3 и 4 углерод расходуется на восстановление железа, науглероживание металла и окисление кислородом атмосферы печи. При введении углерода в стехиометрически необходимом количестве на восстановление железа расходуется 89,6...93,3 % C, а на окисление идет всего лишь 2,9...6,7 %. Несколько иная картина наблюдается в плавках № 3 и 4, когда в шихту не вводился углерод. В этих плавках восстановление железа осуществлялось углеродом и кремнием чугуна, о чем свидетельствует уменьшение их содержания в выплавленном сплаве. Так, в плавке № 3 на восстановление железа израсходовалось 73,2 % C и 80,5 % Si, растворенных в чугуне. С увеличением содержания в шихте чугуна до 70 % расход углерода и кремния чугуна на восстановление железа был ниже и составил 68,3 и 75,7 % соответственно.

Раскисление шлака углеродом, подаваемым на поверхность расплава в конце плавки (плавки № 5 и 6) приводит к повышенному его окислению кислородом атмосферы печи. В этом случае угар углерода в плавках № 5 и 6 составил 28,9 и 34,35 % соответственно. При плавке окомкованного железорудного концентрата, содержащего углерод выше стехиометрически необходимого количества, потери углерода на угар снижаются, а его расход на науглероживание металлической ванны увеличивается.

Интересная закономерность наблюдается при рассмотрении влияния способа ввода углерода на степень восстановления железа. Так, углерод, введенный в шихту в количестве, соответствующем стехиометрически необходимому, в основном расходуется на восстановление железа. Степень восстановления железа в плавках № 1 и 2 составляет 86,0 и 91,3 % соответственно. Восстановление железа углеродом, растворенным в чугуне, снижает степень восстановления железа. Это объясняется медленным протеканием диффузионных процессов в расплаве. Дополнительная подача углерода на поверхность ванны в конце плавки увеличивает степень восстановления железа (плавки № 5 и 6). Однако значительная часть углерода окисляется атмосферой печи.

При плавке окомкованного железорудного концентрата, содержащего избыточное количество углерода, наблюдается наиболее высокая степень восстановления железа. Это является следствием того, что шихта плавится под слоем пенящегося шлака при интенсивном перемешивании его образующимся монооксидом углерода и газообмене в зоне горения дуги. В результате этого значительно увеличивается коэффициент теплообмена между твердой шихтой и шлаковым расплавом, что существенно

ускоряет протекание процессов массо- и теплопередачи. Это согласуется с данными исследований плавления железорудного сырья [16, 17].

Результаты исследований показали, что на характер взаимодействия фаз в процессе жидкофазной восстановительной плавки существенно влияет способ ввода углерода в жидкую ванну. Наиболее благоприятные условия для протекания восстановительных процессов достигаются при введении углерода в окомкованный железорудный концентрат в количестве, превышающем стехиометрически необходимое для полного восстановления железа.

1. Роменец В. А., Вечман Е. Р., Соскир Н. Ф. Процесс жидкофазного восстановления // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1993. — № 7. — С. 9–19.
2. Костелов О. А. Механизмы восстановления оксидов металлов углеродом // Теория и практика металлургии. — 1998. — № 2. — С. 15–17.
3. Ланухов Г. А. Утилизация электросталеплавильной пыли с использованием жидкофазного восстановления // Электрометаллургия. — 1998. — № 5–6. — С. 55–56.
4. Карботермическое восстановление металлов из электролитного шлама в плазменной печи // В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 1. — С. 32–37.
5. Шалимов А. Г. Процесс Согех для производства высококачественных сталей на мини-заводах // Металлург. — 2000. — № 1. — С. 52–53.
6. Особенности технологии выплавки сплавов из отработанных никельсодержащих катализаторов // В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Е. Б. Полетаев и др. // Металлургия машиностроения. — 2002. — № 5. — С. 2–4.
7. Smith R. B., Boom R., Sexton M. G. The future for DR and SR; a European prospective // 4th European Coke and Ironmaking Congr., Paris, June, 19–21, 2000: Proc. vol. 2, Paris. — 2000. — P. 703–709.
8. Уткин Ю. В. Вторичные ресурсы — важный резерв черной металлургии // Сталь. — 1994. — № 3. — С. 2–6.
9. Коженко Г. М., Носков В. А., Макогон В. Ф. Состояние утилизации железосодержащих отходов в металлургическом производстве Украины // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2001. — № 4. — С. 98–100.
10. Взаимодействие оксидов металлов с углеродом // В. Н. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, Б. М. Шейболдаев. — М.: Металлургия, 1976. — 360 с.
11. Сажин Н. П., Колчин О. П., Сумарокова Н. В. О процессах восстановления оксидов ниобия // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. — 1961. — № 6. — С. 8–24.
12. Термодинамика процессов восстановления оксидов металлов // Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень, В. Ф. Балакирев и др. — М.: Металлургия, 1970. — 400 с.
13. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. — Свердловск: Металлургиздат, 1962. — 671 с.
14. Филиппов С. И. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1967. — 279 с.
15. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов. — Л.: Химия, 1973. — 233 с.
16. Бескоковская переработка титаномагнетитовых руд // В. А. Ровнушкин, Б. А. Боковиков, С. Г. Братчиков и др. — М.: Металлургия, 1988. — 247 с.
17. Трахимович В. И., Шалимов А. Г. Использование железа прямого восстановления при плавке стали. — М.: Металлургия, 1982. — 248 с.

Физико-технологический ин-т металлов и сплавов

НАН Украины, Киев

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Днепродзержинский сталелитейный завод

Поступила 05.04.2004