



УДК 669.243.881

## ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАФИНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПЕЧНОГО ФЕРРОНИКЕЛЯ ПРОГРЕССИВНЫМИ ИНДУСТРИАЛЬНЫМИ СПОСОБАМИ. Сообщение 3. Процессы и технология рафинирования ферроникеля в кислом и основном кислородных конвертерах

Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов,  
М. И. Гасик, А. Н. Овчарук

Изложены результаты термодинамического исследования реакций окисления растворенных в ферроникеле кремния и хрома кислородом в конвертере с диносовой футеровкой, а также углерода, фосфора, серы в конвертере с периклазоуглеродистой футеровкой. Приведены технологические режимы продувки ферроникеля кислородом с использованием одноносовых фурм и химические составы шлаковых фаз, показано поведение примесных элементов. Рассмотрены процессы раскисления после кислородного рафинирования ферроникеля кремнием и алюминием и основные положения технологии механизированной разливки.

Results of thermodynamic investigation of reactions of oxidizing of silicon and chromium, dissolved in ferronickel, by oxygen in converter with a dinas-brick lining, as well as carbon, phosphorous, sulphur in converter with a periclase-carbon lining are described. Technological conditions of ferronickel blowing by oxygen using single-nozzle tuyeres and chemical compositions of slag phases are given. Behavior of impurities is shown. Processes of deoxidizing after oxygen refining of ferronickel by silicon and aluminium and main statements of technology of mechanized pouring are considered.

**Ключевые слова:** ферроникель; внепечное рафинирование; примеси кремний, хром, углерод; конвертер; кислая футеровка; продувка кислородом; технологические режимы; примеси фосфор, углерод, сера; конвертер; основная футеровка; параметры продувки кислородом; шлаковый режим; раскисление ферроникеля кремнием и алюминием; разливка; качество слитка

В работах [1, 2] изложены термодинамические свойства бинарных систем никель–элементы железа, кислород, кремний, сера, фосфор, а также физико-химические предпосылки и технология внепечной (ковшевой) десульфурации электропечного ферроникеля содой.

В настоящей статье обобщены результаты термодинамического анализа и представлена технология последующей, третьей, стадии рафинирования ферроникеля кислородом сначала в кислом конвертере с целью снижения содержания кремния, хрома и частично углерода, а затем в основном конвертере

для удаления фосфора, углерода и серы до предельных значений в соответствии с требованиями ТУ У 27.3-31076956-009:2005.

**Процессы рафинирования ферроникеля в кислом конвертере.** Черновой ферроникель из новокаледонской руды представляет собой многокомпонентную систему на основе железа и никеля (от 15 до 17 %) с содержанием примесных элементов (0,3... 0,4 Сo; 0,5... 5,0 Si; 0,5... 2,0 Cr; 1,8... 2,5 С; 0,013... 0,020 Cu; 0,2... 0,4 S; 0,01... 0,02 P). Поэтому при термодинамическом анализе окислительно-восстановительных процессов получения и рафинирования ферроникеля следует учитывать, что система металл (ферроникель)–шлак (печной, конвертерные кислые и основные)–газовая фаза не может находиться в равновесии только по одному химическому компоненту (например хрому или кремнию), а должна прийти в равновесие по содержанию всех компонентов одновременно. Если реакции протека-

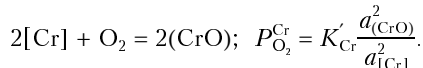
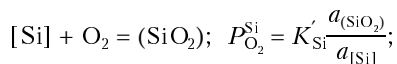


ют с различными скоростями, то наиболее медленная из них определяет состояние всей системы.

В работе [3] экспериментально исследовали процесс распределения хрома между шлаком и металлом в расплавах, насыщенных углеродом. Хотя в этой работе в системе шлак–металл отсутствует никель, общие положения о распределении хрома между металлом и шлаком в зависимости от активности кремния в металле и разной основности шлака представляют интерес и для кислого процесса рафинирования ферроникеля. Шлаки содержали 30... 44 % CaO, 37... 53 % SiO<sub>2</sub>, 15,5... 16,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом массовая доля оксидов хрома в пересчете на хром изменялась от 2,33 до 3,74 %, а отношение Cr<sup>2+</sup> / ∑Cr составило 0,96, т. е. практически весь хром в шлаке был представлен (Cr<sup>2+</sup>O).

Содержание хрома в железохромистом расплаве достигало 14 %. Результаты экспериментов представлены графически в координатах (% Cr)<sub>М</sub> / [% Cr]<sub>Ш</sub>–(SiO<sub>2</sub>)<sub>Ш</sub> на рис. 1, из которого следует, что показатель распределения хрома имеет очень малое значение при основности шлака больше 1,2 и повышается до 0,04 при понижении основности до 0,6. Этот показатель не очень чувствителен к изменению температуры, поскольку точки как для 1500, так и для 1600 °С попадают на графике в одну и ту же область.

Цель работы [3] заключалась в изучении возможности более полного восстановления хрома из шлака в металл, т. е. определения необходимых условий, при которых коэффициент распределения L<sub>Cr</sub> = (% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / [Cr] был бы наименьшим. Одна из задач настоящей статьи состоит в обратном — в выяснении условий, при которых переход хрома из ферроникеля в шлак был бы полнее, а коэффициент L<sub>Cr</sub> имел бы большое значение. Шлак кислого процесса конца рафинирования ферроникеля имеет следующий состав, %: 45... 60 SiO<sub>2</sub>; 2,7... 5,0 CaO; 10... 32 Fe (12,86... 41,14 FeO) и 10... 14 Cr (12,91... 18,01 CrO). Ферроникель после окислительного рафинирования в кислом конвертере состоит из следующих элементов, %: 0,8 Si; 1,0... 1,5 Cr; 15... 20 Ni. Для определения условий наиболее полного перехода хрома из ферроникеля в кислый шлак запишем реакции окисления кремния и хрома в следующем виде:



В условиях равновесия этих реакций P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>Si</sup> = P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>Cr</sup> справедливо соотношение

$$\frac{a_{(CrO)}^2}{a_{[Cr]}^2} = K'_{Si,Cr} \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]}}$$

из которого следует, что содержание хрома в ферроникеле должно быть тем ниже, чем больше a<sub>(SiO<sub>2</sub>)</sub> и меньше a<sub>[Si]</sub>.

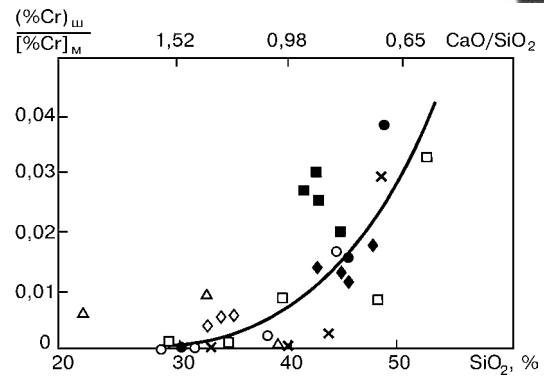
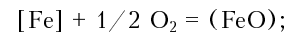


Рис. 1. Связь между отношением хрома шлака к хрому металла и содержанием SiO<sub>2</sub> в шлаке  $\frac{Al_2O_3}{CaO} = 0,53; T = 1500... 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$  [3]

В работе [4] изучено равновесие шлака системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CrO–FeO с металлом Fe–Cr–Si при 1600 °С. Содержание хрома в металле изменялось от 5 до 30 %, кремния до 2,5 %, отношение (% CaO) / (% SiO<sub>2</sub>) от 0 до 2 и количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до насыщения. В данной работе проанализировано участие (FeO) в равновесии реакций, приводящих к окислению хрома и кремния.

Как отмечается в работе [5], основным первичным актом продувки железоуглеродистых расплавов и, по-видимому, системы Fe–C–Ni [6] является окисление железа по реакциям



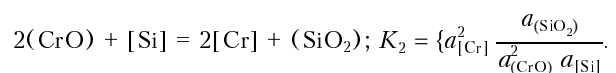
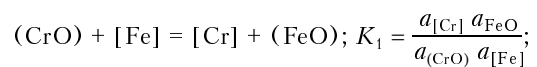
$$\Delta G_{298}^0 = - 237950 + 50T \text{ [Дж/моль]}.$$

Тепловой эффект этого процесса и степень испарения железа

$$\lg P_{Fe} = - \frac{18500}{T} + 5,90 \text{ [Па]}$$

оказывают решающее влияние на перегрев и среднюю температуру реакционной зоны в обычных условиях продувки при положении фурмы над ванной.

Равновесия в системе металл–шлак представим реакциями и константами равновесия



Зависимости  $\lg \frac{(\%Cr)}{[\%Cr]}$  от содержания (FeO), активности a<sub>Si</sub> в работе [4] выражены следующим образом:

$$\lg \frac{(\%Cr)}{[\%Cr]} = \lg \frac{(\%FeO)}{[\%Fe]} + \lg \left[ \frac{\gamma_{(FeO)} \gamma_{[Cr]} C_1}{\gamma_{[Fe]} \gamma_{(CrO)} K_1} \right];$$

$$\lg \frac{(\%Cr)}{[\%Cr]} = - 0,535 \lg a_{Si} + 1/2 \lg \left[ \frac{a_{(SiO_2)} \gamma_{[Cr]} C_2}{\gamma_{(CrO)} K_2} \right],$$

где C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> — коэффициенты пропорциональности.

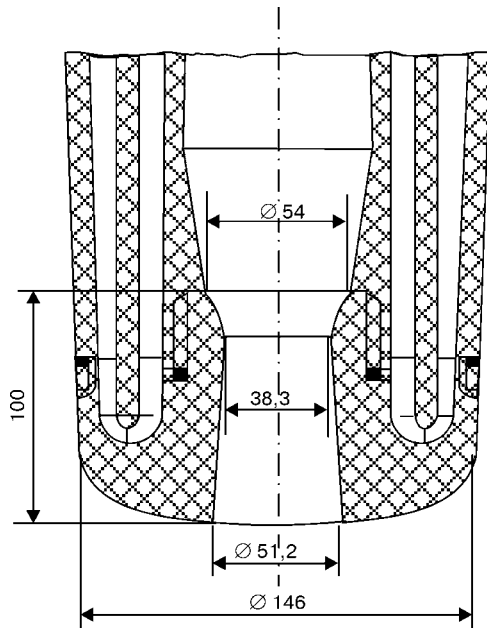
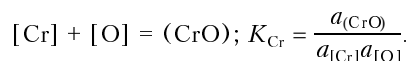
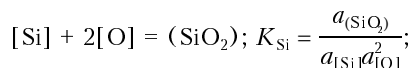


Рис. 2. Односопловая одноконтурная фурма для кислородного рафинирования ферроникеля в конвертере с кислой (динасовой) футеровкой для окисления хрома, кремния и углерода

Анализируя процессы окисления хрома, следует учитывать также реакцию взаимодействия хрома с кислородом, растворенным в жидком ферроникеле:



Для уменьшения содержания хрома в ферроникеле необходимо определить две переменные —  $a_{[\text{O}]}$  и  $\gamma_{(\text{CrO})}$ . Активность  $a_{[\text{O}]}$  увеличивается по мере окисления кремния и уменьшения его количества в ферроникеле:



$$a_{[\text{O}]} = \sqrt{\frac{a_{(\text{SiO}_2)}}{K_{\text{Si}} [\% \text{Si}] \gamma_{[\text{Si}]}}}$$

Окисление хрома можно описать соотношениями, полученными для случая окислительного периода электроплавки хромсодержащих сталей. Окисление хрома за счет кислорода и записи железа в зависимости от химического состава металла может протекать с образованием хромита  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  и  $\text{CrO}$ . При значениях температуры  $1550 \dots 1650 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $[\% \text{Cr}] = 0 \dots 3$  хром окисляется с образованием  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , а при  $[\% \text{Cr}] = 9 \dots 21$  — оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В кислых шлаках хром находится преимущественно в виде  $(\text{CrO})$  [7]. При большей массовой доле  $\text{SiO}_2$  в шлаке (при насыщенной концентрации  $\text{SiO}_2$ ) хром содержится в группировках, отвечающих ортосиликату  $2\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2$ . Наличие кремния в ферроникеле при продувке его кислородом способствует образованию  $2\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2$  по реакции



В системе  $\text{CrO} \text{--} \text{SiO}_2$  имеется эвтектика с температурой плавления  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Коэффициент распре-

деления хрома между шлаком и металлом зависит от температуры и количества оксида железа в шлаке. Эта связь описывается соотношением

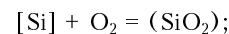
$$\lg L_{\text{Cr}} = \lg \frac{(\% \text{Cr})}{[\% \text{Cr}]} = \frac{900}{T} - 5,14 + \lg(\Sigma \% \text{FeO}).$$

Шлак по окончании кислородного рафинирования ферроникеля в кислом конвертере содержит следующие компоненты, %:  $45 \dots 60 \text{ SiO}_2$ ,  $10 \dots 14 \text{ Cr}$  ( $12,9 \dots 18,07 \text{ CrO}$ ) и  $10 \dots 32 \text{ Fe}$  ( $12,86 \dots 41,14 \text{ FeO}$ ), а ферроникель  $1,0 \dots 1,5 \text{ Cr}$  и  $[\text{Si}] < 0,7$  ( $12,9 \dots 18,07 \text{ CrO}$ )  $12,86 \dots 40,4 \text{ (FeO)}$ .

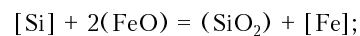
Приняв для расчета состав шлака  $10 \% (\text{Cr})$  и  $14 \% (\text{Cr})$ ,  $1 \% [\text{Cr}]$  и  $2 \% [\text{Cr}]$ ;  $12 \% (\text{FeO})$  и  $32 \% (\text{FeO})$ , по выражению

$\lg L_{\text{Cr}} = f \left[ \frac{(\% \text{Cr})}{[\% \text{Cr}]} ; (\% \text{FeO}), T \right]$  и температуре определим значения температуры процесса рафинирования ферроникеля. Расчеты показывают, что при  $10 \% (\text{Cr})$ ,  $12 \% (\text{FeO})$  равновесная температура процесса составляет  $1785 \text{ K}$  ( $1512 \text{ }^\circ\text{C}$ ); для второго варианта состава шлака  $14 \% (\text{Cr})$ ,  $1 \% [\text{Cr}]$ ,  $32 \% (\text{FeO})$  она равна  $1764 \text{ K}$  ( $1491 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Полученные расчетные значения температуры близки таковым, определенным в результате замеров при конвертировании ферроникеля ( $1480 \dots 1520 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в кислом конвертере.

При подаче кислорода на расплав шлака и металла кремний, растворенный в ферроникеле, может окисляться по реакциям



$$\Delta G_T^0 = - 827730 + 228,0 T \text{ [Дж/моль];}$$



$$\Delta G_T^0 = - 351710 + 128,0 T \text{ [Дж/моль].}$$

При достижении температуры  $1450 \dots 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  начинает окисляться углерод и тем интенсивнее, чем выше температура. Вследствие экзотермичности реакций окисления примесей температура процесса, как правило, превышает рациональные пределы, что отрицательно сказывается на стойкости динасовой футеровки. Поэтому по ходу продувки температуру процесса рафинирования ферроникеля снижают присадками никельсодержащих отходов, рече, — железной руды.

Окисление примесей кислородом осуществляют при интенсивном расходе кислорода  $120 \dots 140 \text{ м}^3/\text{мин}$  и его давлении  $1,0 \dots 1,2 \text{ МПа}$ . Продувку выполняют односопловой одноконтурной фурмой с критическим диаметром сопла  $38,3 \text{ мм}$  и его сечением на выходе  $51,2 \text{ мм}$  (рис. 2). Фурма водоохлаждаемая, расход воды для охлаждения составляет  $60 \dots 70 \text{ м}^3/\text{ч}$ , давление  $0,7 \dots 0,9 \text{ МПа}$ . Фурма устанавливается над зеркалом ванны на уровне  $0,8 \dots 2,0 \text{ м}$  в зависимости от химического состава



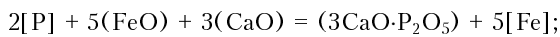
ферроникеля, температурного режима и периода плавки.

По мере снижения массовой доли кремния в ферроникеле увеличивается вероятность окисления железа как основного компонента металлического расплава. Образующиеся легкоплавкие силикаты железа  $FeO \cdot SiO_2$ ,  $2FeO \cdot SiO_2$  интенсивно реагируют с футеровкой, разрушая ее. Поэтому рекомендуется продувку кислородом прекращать при достижении 0,8 % Si.

**Процессы рафинирования ферроникеля в основном конвертере.** Из-за повышенной эрозии динасовой футеровки в кислом конвертере окисляется только часть кремния и углерода. Остальное количество этих примесей удаляется при кислородном конвертировании в основном конвертере. Главной задачей процесса рафинирования ферроникеля в основном конвертере является его дефосфорация. При этом следует иметь в виду, что при выплавке бедного ферроникеля (5...7 % Ni) с использованием бедной (0,9...1 % Ni) побужской руды содержание фосфора в нем достигает 0,15 %. Таким образом, дефосфорация ферроникеля является необходимой технологической операцией, поскольку в товарном ферроникеле массовая доля фосфора не должна превышать 0,02 %.

С 2002 г. выплавка ферроникеля на Побужском ферроникелевом заводе осуществляется с использованием импортной новокаледонской богатой (2,9...2,6 % Ni) руды с низким содержанием фосфора (0,018 %), поэтому в электропечном (черновом) ферроникеле количество фосфора не превышает 0,012...0,015 %. Новокаледонская руда содержит до 23 % MgO, вследствие чего образуются шлаки с высокой температурой плавления (>1460 °C). Для снижения температуры плавления шлака до 1300...1350 °C в шихту добавляют побужскую никелевую руду, в которой MgO не превышает 4...6 %.

Процесс дефосфорации ферроникеля в основном конвертере при продувке его кислородом под высокоосновным шлаком с большим содержанием (FeO) в общем виде может быть представлен следующей суммарной реакцией [5, 8]:



$$K_p = \frac{(\% 3CaO) \cdot P_2O_5}{[P]^2 f_{[P]}^2 (\% FeO)^5 f_{(FeO)}^5 (\% CaO)^3 f_{(CaO)}^3};$$

$$\Delta G_T^0 = -1372830 + 550 T \text{ [Дж/моль]}.$$

Примесные элементы по-разному влияют на коэффициент активности фосфора, а следовательно, и активность фосфора в ферроникеле. Это влияние примесных элементов количественно оценивают по знакам и численным значениям параметров взаимодействия Вагнера [9, 10]:

Элемент, j	C	O	P	S	Si	Ni	Cr
$e_{P(1873)}^j = \frac{\partial \ln f_j}{\partial [\%j]} \cdot 100$	13	13	6,2	2,8	12	0,02	-3,0

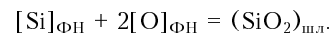
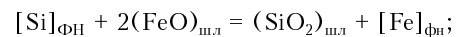
Из приведенных данных следует, что хром понижает, а остальные элементы повышают коэффициент активности фосфора в ферроникеле.

Рафинирование ферроникеля в основном конвертере вместимостью до 50 т (масса обрабатываемого металла 33...35 т) производят под шлаком, который к концу процесса имеет следующий химический состав, %: 0,2...0,3 Ni; 20...30 CaO; 5...15 SiO<sub>2</sub>; 45...51 (57...64) Fe (FeO); 7...20 (9...26) Cr (CrO).

Кислород подают через односопловую двухконтурную фурму конструкции ОАО ДМК (Днепродзержинского металлургического комбината) с диаметром наружного сопла 32,5 мм. Рабочее давление кислорода составляет 1,0...1,2 МПа, расход кислорода — 100...120 м<sup>3</sup>/мин. На охлаждение кислородной фурмы требуется 60...70 м<sup>3</sup>/ч воды, давление 0,7...0,9 МПа. Фурма устанавливается на уровне 0,8...2,0 м над зеркалом ванны глубиной 0,9...1,0 м. Положение фурмы изменяется в зависимости от химического состава и температуры ферроникеля. Стойкость наконечников фурмы достигает 1000 и более плавов.

Как в кислом, так и в основном процессах конвертирования ферроникеля никель распределяется между металлом и шлаком. С повышением массовой доли никеля в металле за счет окисления не только кремния, хрома, но и железа увеличивается равновесное содержание никеля в шлаке. Наряду с окисленной формой никеля в шлаке содержатся мелкие корольки ферроникеля, поэтому шлак основного процесса рафинирования подвергается обогащению.

По мере уменьшения количества примесных элементов в ферроникеле в ходе его рафинирования растворимость кислорода в нем повышается. Поэтому перед разливкой ферроникеля его раскисляют ферросилицием (алюминием) при сливе из основного конвертера в ковш. Для получения хорошо раскисленного ферроникеля расходуется 5,8...7,3 кг/т ферросилиция (ФС45) и 0,7...0,8 кг/т алюминия. Процесс раскисления ферроникеля и конвертерного шлака в ковше кремнием описывается реакциями



Константа раскисления ферроникеля кремнием имеет следующий вид:

$$K'_{Si} = \frac{a_{[Si]} a_{[O]}^2}{a_{(SiO_2)}} = \frac{[\%Si][\%O]^2 f_{(Si)} f_{[O]}^2}{a_{(SiO_2)}}.$$

Для случая раскисления железа кремнием зависимость  $\lg K'_{Si}$  от температуры следующая:

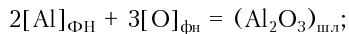
$$\lg K'_{Si} = \lg \frac{[\%Si][\%O]^2}{a_{(SiO_2)}} = -\frac{31000}{T} + 12.$$

Равновесное содержание кислорода в железе (примерно такое же в ферроникеле) зависит от мас-



совой доли кремния и температуры; чем ниже температура, тем выше раскислительная способность кремния из-за экзотермичности реакций взаимодействия кремния с кислородом.

Раскисление ферроникеля алюминием можно представить следующей реакцией:



$$K'_{Al} = \frac{a_{[Al]}^2 a_{[O]}^3}{a_{(Al_2O_3)}} = \frac{[\%Al]^2 [O]^3 f_{(Al)}^2 f_{[O]}^3}{a_{(Al_2O_3)}}$$

При небольших концентрациях алюминия в жидком железе (ферроникеле) произведение  $f_{(Al)}^2 f_{[O]}^3$  принимают равным 1. Тогда

$$K'_{Al} = \frac{[\%Al]^2 [O]^3}{a_{(Al_2O_3)}}$$

$$\lg K'_{Si} = -\frac{39284}{T} + 11,05.$$

Слитки достаточно раскисленного ферроникеля имеют плотную структуру и хороший товарный вид.

Таким образом, кислородное рафинирование ферроникеля под основным железистым шлаком в конвертере с периклазоуглеродистой (периклазографитовой) футеровкой после предшествовавшей стадии кислородной продувки в кислом конвертере позволяет получать товарный ферроникель с повышенным содержанием (20... 23 %) никеля, в сравнении с черновым ферроникелем (15... 17 %), который по своему химическому составу, развесу и качес-

тву слитков в полной мере удовлетворяет нормам, регламентируемым ТУ У 27.3-31 076956--009:2005.

1. *Инновационные* технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными промышленными способами. Сообщение 1. Термодинамические свойства систем и бинарных соединений на основе никеля / Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов и др. // Современ. электрометаллургия. — 2006. — № 1. — С. 36–40.
2. *Инновационные* технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными промышленными способами. Сообщение 2. Термодинамические исследования процессов и технология ковшевой десульфурации электропечного ферроникеля карбонатом натрия / Н. В. Новиков, И. И. Капран, К. Д. Соколов и др. // Там же. — 2006. — № 2. — С. 39–44.
3. *Мак-Кой К. В., Фильбрुक В. О.* Реакция хрома между шлаком и металлом в расплавах, насыщенных углеродом // Физическая химия сталеварения. — М.: Металлургияиздат, 1963. — С. 173–186.
4. *Rankin W. J., Bismas K.* The behavior of chromium in reduced slag-metal systems // Arch. Eisen-hüttenw. — 1979. — 50, № 1. — S. 7–11.
5. *Баттизманский В. И.* Теория кислородно-конвертерного процесса. — М.: Металлургия, 1975. — 376 с.
6. *Явойский В. И.* Теория процессов производства стали. — М.: Металлургия, 1967. — 791 с.
7. *Лякишев Н. П., Гасик М. И.* Металлургия хрома. — М.: ЭЛИЗ, 1999. — 582 с.
8. *Чуйко Н. М., Чуйко А. Н.* Теория и технология электроплавки стали. — Киев: Высш. шк., 1983. — 248 с.
9. *Кубашевский О., Олжок С. Б.* Металлургическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1982. — 392 с.
10. *Физико-химические* расчеты электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко и др. — М.: Металлургия, 1989. — 288 с.