

3. Крамаров А. Д., Соколов А. Н. Электрометаллургия стали и ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1976. – 376 с.
4. Исследование возможности обогащения шлака производства силикомарганца методом магнитной сепарации / М. Ю. Проценко, С. В. Куберский, С. Б. Эссельбах // Сб. научн. тр. ДонГТУ. Вып. 28. – Алчевск: ДонГТУ, 2009. – С. 254-259.

#### Анотація

*Проценко М. Ю., Куберський С. В., Семірягін С. В., Штепан Є. В.*

Використання відходів феросплавного виробництва для легування металу методом дугового глибинного відновлення

*Проведено порівняльний аналіз різних технологічних схем переробки відходів, що містять марганець, феросплавного виробництва. Запропоновано метод дугового глибинного відновлення елементів з відходів феросплавного виробництва в залізовуглецеві розплави.*

#### Ключові слова

*переробка феросплавних відходів, дугове глибинне відновлення, шлак, шлам, марганець, кремній, легування*

#### Summary

*Protsenko M., Kubersky S., Semiryagin S., Shtepan E.*

Utilization of ferro-alloy production wastes for metal alloying of the arc deep renewal method

*The comparative analysis different flowsheets of manganese wastes processing of ferro-alloy production is conducted. The method of arc deep renewal of elements from ferro-alloy production wastes in iron-carbon fusions is offered.*

#### Keywords

*ferro-alloy wastes processing, arc deep renewal, slag, slime, manganese, silicon, alloying*

Поступила 26.05.10

УДК 669.046.46

**Д. С. Григорьев**

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

## **Некоторые кинетические закономерности углеродотермического восстановления смеси окалины быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата**

*Проведены исследования кинетики углеродотермического восстановления смеси окалины быстрорежущей стали марок Р18 и Р18Ф2 с добавками рудного концентрата в гетерогенной системе. Установлено влияние повышения температуры на скорость процесса восстановления. Повышение концентрации вольфрама в целевом легирующем материале может происходить при помощи добавок шеелитового концентрата в шихту. Существует оптимальное соотношение кислорода и углерода в шихте, которое обеспечивает высокую степень восстановления элементов в продукте при необходимой концентрации остаточного содержания углерода и легирующих элементов.*

**Ключевые слова:** шеелитовый концентрат, оксиды, вольфрам, углерод, восстановление, шихта, легирующий материал

Производство губчатых легирующих материалов и лигатур методом порошковой металлургии характеризуется необходимой технологичностью получения продуктов с качественно новыми потребительскими свойствами и их высокой экономической эффективностью как при производстве, так и использовании в процессе выплавки стали. Это подтверждают отечественная и зарубежная науки и опыт реализации новых технических решений [1-10].

Однако при более глубоком анализе этого перспективного направления в металлургии редких и тугоплавких элементов установлено, что резервы повышения эффективности получения и использования в сталепроизводстве далеко не исчерпаны.

В настоящей работе ставилась цель определить оптимальные параметры шихтоподготовки и технологических режимов получения металлизированных материалов для повышения степени рециркуляции тугоплавких легирующих материалов. Одна из конкретных задач настоящих исследований заключалась в изучении кинетических закономерностей совместного углеродотермического восстановления смеси окалины быстрорежущей стали марок Р18 и Р18Ф2 с добавками рудного шеелитового концентрата в гетерогенной системе.

Исследования кинетики восстановления выполнены на универсальной термогравиметрической установке проточного типа [9] с принципиальным усовершенствованием системы непрерывного автоматического контроля изменения массы исследуемого образца.

В табл. 1, 2 приведен химический состав исследуемых образцов окалины быстрорежущей стали и шеелитового концентрата.

В настоящей серии экспериментов исследовалось влияние температуры на кинетику углеродотермического восстановления смеси окалины стали марок Р18 и Р18Ф2, результаты которой приведены на рис. 1, из которого видно, что вследствие изотермической тепловой обработки образцов шихты в интервале температур 1373...1573 К за 60 мин проходят основные физико-химические превращения в процессе ее металлизации. Из системы удаляется основная часть кислорода. Наибольшая степень восстановления – 88 % – достигнута при температуре 1573 К (кривая 5), наименьшая – 68 % – при 1373 К (кривая 1). Промежуточные положения занимают кривые 2-4, степень восстановления которых

составила 75, 80 и 85 % при температурах 1423, 1473 и 1523 К соответственно.

Характер кривых идентичен. Дальнейшая тепловая обработка сопровождается малозаметной убылью массы образца, что связано с параллельным спеканием в основном процессе восстановления, о чем свидетельствует сильноспекенная структура образца. В целевом составе образца не обнаружено фаз и соединений, обладающих заметной скоростью сублимации в интервале исследуемых температур.

С целью интенсификации восстановительного процесса и возможностей повышения содержания ведущего элемента – вольфрама – проведены исследования кинетики смеси окалины марок стали Р18 и Р18Ф2 и шеелитового концентрата марки КШИ-1. Кинетические кривые приведены на рис. 2, из которого следует, что изменение соотношения  $O/C_{акт}$  в шихте способствует повышению скорости и степени восстановления легирующего продукта. Так, при соотношении  $O/C_{акт}$ , равном 1,10, за 60 мин тепловой изотермической обработки образца степень восстановления достигла более 97 % при остаточном содержании углерода в металлизированном продукте 3,5 %мас. (кривая 6). Повышение  $O/C_{акт}$  до 1,6 при прочих равных условиях восстановления ведет к снижению остаточного углерода до 0,6 %мас. при достигнутой степени восстановления более 86 %. Повышение содержания шеелитового концентрата с 18,7 до 81,4 %мас. обеспечивает получение металлизированного легирующего материала с содержанием вольфрама от 10,7 до 54,5 %мас. Изменение

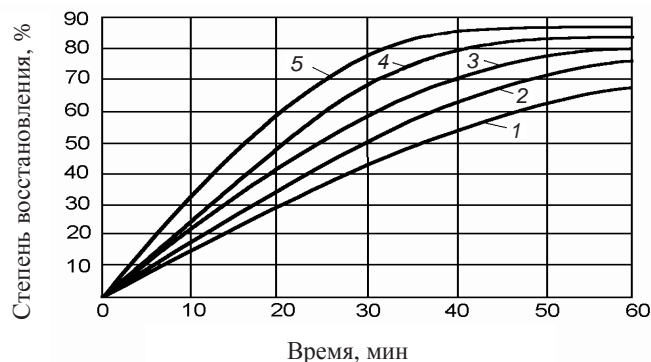


Рис. 1. Кинетика углеродотермического восстановления смеси окалины стали марок Р18, Р18Ф2.  $O/C = 1,30$ ; фракционный состав исходных компонентов шихты –  $0,10 \times 10^{-3}$  м; восстановитель – ламповая сажа ТГМ-33; расход аргона –  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Температура, К: 1 – 1373; 2 – 1423; 3 – 1473; 4 – 1523; 5 – 1573. Соотношение окалины стали марок Р18 и Р18Ф2 –  $(50:50) \pm 2,0 \%$

Таблица 1

**Химический состав образцов шеелитового концентрата**

Материал	Массовое содержание, %											
	WO <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	P	S	As	Sn	Cu	Mo	CaO	FeS, MoS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub> , CuFe <sub>2</sub>	
Концентрат шеелитовый марки КШИ-1	67,1	0,8	1,4	0,04	0,56	0,04	0,08	0,04	0,61	0,2	ост.	

Таблица 2

**Химический состав образцов окалины быстрорежущей стали**

Материал	Содержание элементов, %мас.													
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co	Ni	Cu	S	P	O <sub>2</sub>	Fe
Окалина стали марки Р18	0,75	0,24	0,22	3,75	0,21	1,24	16,70	0,33	0,20	0,09	0,007	0,021	26,0	ост.
Окалина стали марки Р18Ф2	0,71	0,21	0,19	3,66	0,67	1,43	15,41	0,36	0,24	0,11	0,022	0,019	25,3	ост.

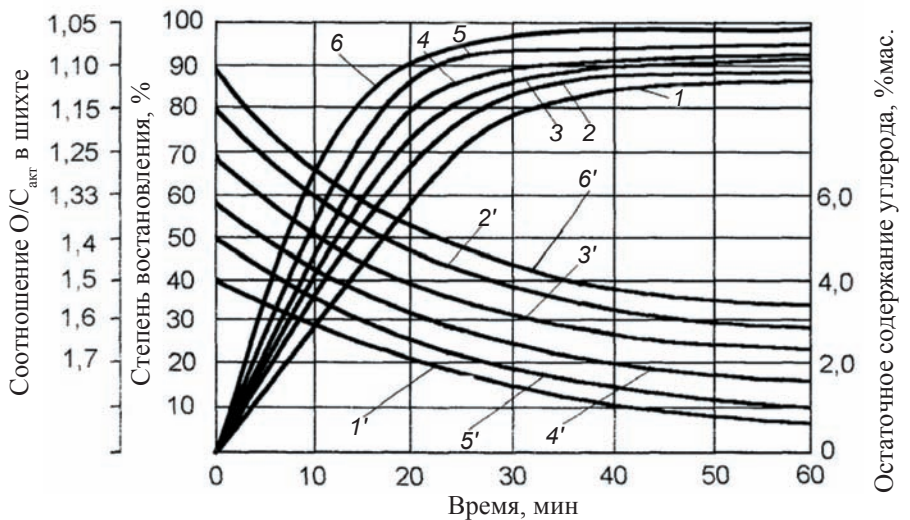
степени восстановления при этом колеблется в незначительных пределах – от 86 до 97 %. В отличие от металлизации окалины быстрорежущей стали, где параллельно процессу восстановления протекают процессы спекания с образованием поверхностного блока, который тормозит обменный процесс, наличие сопутствующих примесей оксидных соединений легкоплавких металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  и другие) обеспечивают получение губчатой структуры, что препятствует процессу спекания. Это способствует повышению скорости восстановления.

Опыт формирования безотходных технологий получения металлизированных и плавленых легирующих материалов на основе рудных концентратов и техногенных отходов, содержащих редкие и тугоплавкие элементы, свидетельствует о том, что повышение остаточного содержания восстановителя (углерода) и раскислителя (кремния) относительно их содержания в выплавляемых с их использованием сталей и сплавов способствует снижению угара легирующих элементов из расплава, таких как молибден, хром, ванадий и др. [6, 12].

В настоящих исследованиях сделана попытка разработки состава шихты с точки зрения использования избыточного относительно стехиометрии содержания восстановителя и некоторого его избытка относительно стандартных ферросплавов в целевом легирующем материале.

Для исследований предложен состав углеродистого восстановителя, состоящий из смеси циклонной пыли углеграфитного производства и ламповой сажи ТГМ-33 по 50 %мас. Кинетические кривые приведены на рис. 3 (остальные условия проведения экспериментов аналогичны предшествующим), из которого видно, что существует область оптимального соотношения кислорода и углерода  $\text{O}/\text{C}_{\text{акт}}$  в шихте, находящаяся в пределах 1,1...1,5, которая при соответствующем режиме обработки при температуре в интервале 1473...1573 К обеспечивает степень восстановления смеси окалины стали марок Р18 и Р18Ф2 и добавками 74,8 %мас. КШИ-1 78...95 % при содержании вольфрама около 46-47 %мас. с остаточным содержанием углерода 2,0...4,5 %мас.

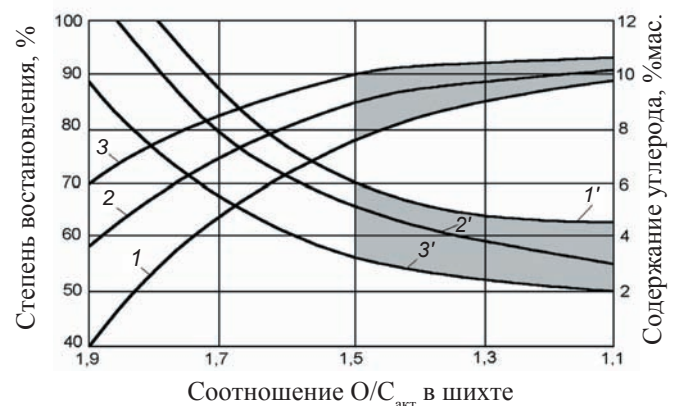
Рис. 4 (соответственно рис. 2) иллюстрирует изменение состава отходящей газовой фазы и степень использования углерода в удалении кислорода в процессе восстановления смеси окалины быстрорежущей стали и добавок шеелитового концентрата. Следует отметить, что начальные стадии процесса характеризуются стремительным ростом объемного содержания диоксида углерода  $\text{CO}_2$  от 10 (кривая 3) до 27 % (кривая 6) соответственно изменению содержания углерода в шихте. Затем, после 7 мин



**Рис. 2.** Кинетика восстановления смеси окалины Р18 и Р18Ф2 с добавлением шеелитового концентрата. Температура – 1423 К; фракционный состав исходных компонентов шихты –  $0,10 \times 10^{-3}$  м; углеродистый восстановитель – ламповая сажа ТГМ-33; расход аргона – 80 см<sup>3</sup>/мин. Кривые – смесь окалины Р18 и Р18Ф2 с добавлением КШИ-1, %мас.: 1 – 0; 2 – 11,8; 3 – 27,5; 4 – 43,4; 5 – 63,3; 6 – 72,4. Содержание вольфрама в металлизированном продукте %мас.: 1 – 16,7; 2 – 26,0; 3 – 34,2; 4 – 42,3; 5 – 50,0; 6 – 54,5

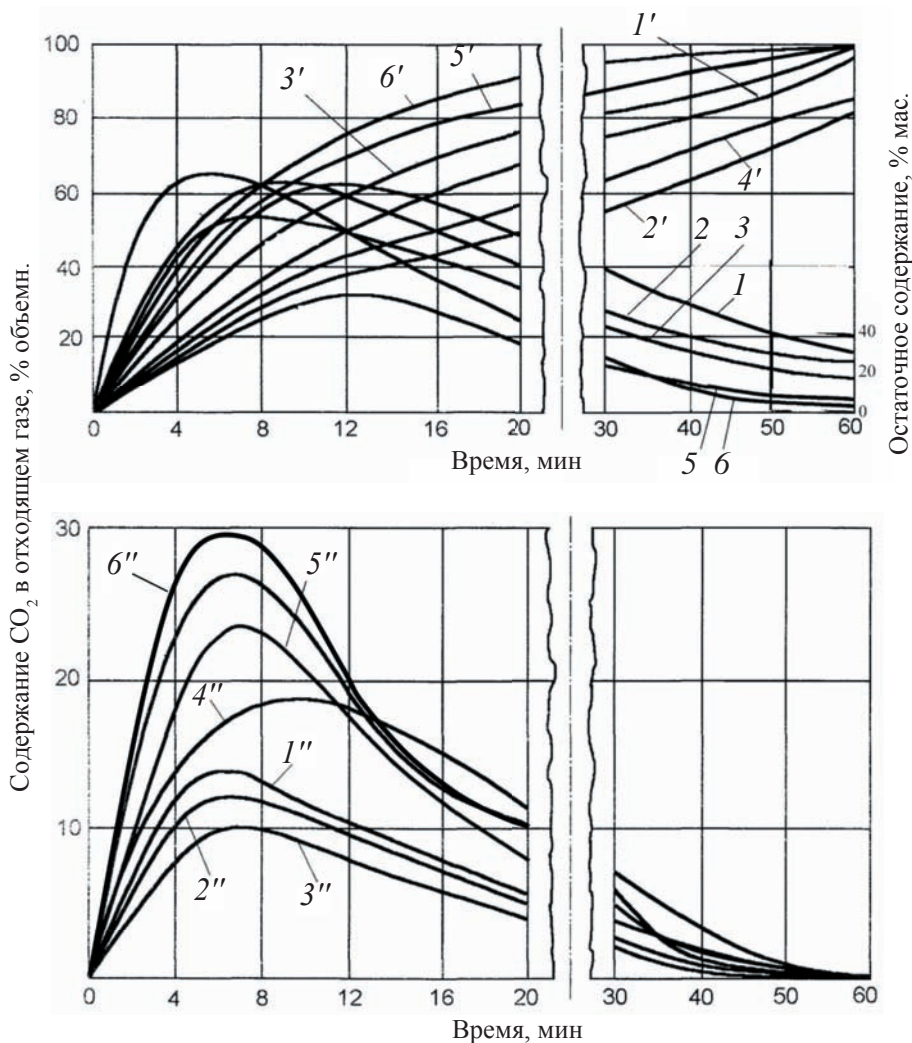
эксперимента, отмечается снижение концентрации  $\text{CO}_2$ , а содержание монооксида углерода  $\text{CO}$  отличается стабильным ростом (кривые 1-6), и к концу процесса восстановления его содержание в реакционном пространстве становится преобладающим. Известно [11], что  $\text{CO}$  является хорошим восстановителем, рост его концентрации в реакционном объеме способствует повышению восстановительного потенциала системы, который по мере использования углерода заметно растет.

При выплавке быстрорежущей стали в индукционной печи емкостью тигля 4000 кг в порошковом производстве согласно действующей технологической инструкции предусмотрено введение в шихту в качестве добавок отходов собственного производства до 100 кг/т стали (мелкодисперсных металлооксидных отходов, в том числе окалины быстрорежущей стали). Существенным недостатком такого способа утилизации легирующих элементов



**Рис. 3.** Влияние соотношения кислорода и углерода в шихте на степень восстановления и остаточное содержание углерода в металлизированном продукте. Углеродистый восстановитель – смесь циклонной пыли углеграфитного производства и ламповой сажи; фракционный состав исходных компонентов шихты – меньше чем  $0,20 \times 10^{-3}$  м; расход аргона – 100 см<sup>3</sup>/мин; температура, К: 1,1' – 1473; 2,2' – 1523; 3,3' – 1573; время изотермической тепловой обработки образцов – 60 мин





**Рис. 4** Изменение состава отходящей газовой фазы и степень использования углерода в удалении кислорода: 1-6 – изменение степени использования углерода в удалении кислорода; 1'-6' – изменение содержания CO в отходящем газе; 1''-6'' – изменение содержания CO<sub>2</sub> в отходящем газе

является их высокий угар при восстановлении за счет повышенного окислительного потенциала, который (на основании анализа статистических данных выплавки быстрорежущей стали за 5 лет) составил в среднем 9,25-12,70 %мас. С целью снижения окислительного потенциала при рециркуляции легирующих элементов из порошковых отходов разработаны шихта и технологические параметры металлизации окалины быстрорежущей и инструментальной легированной стали в нагревательных печах. Металлизированные материалы задаются в качестве шихтового ингредиента на плавку. Усвоение легирующих элементов расплавом стали из окалины со степенью восстановления 82,5-97,6 % с остаточным содержанием углерода 2,2-3,1 %мас. в среднем составило: Cr – 95,3-96,1; W – 97,9-

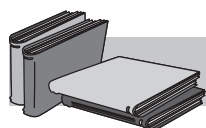
98,4; Mo – 96,7-98,1 %мас. при завалке брикетов россыпью и в барабанах соответственно.

### Выводы

1. Установлено влияние температуры на кинетику и полноту восстановления смеси измельченной окалины стали марок P18 и P18Ф2 углеродом ламповой сажи ТГМ-33. Повышение температуры в исследуемом интервале оказывает положительное влияние на степень изотермического восстановления, которая достигла 68, 75, 80, 85 и 88 % при 1373, 1423, 1473, 1523 и 1573 К соответственно.

2. Повышение содержания вольфрама в металлизированном легирующем материале может осуществляться добавками шеелитового концентрата. Так, введение в состав шихты добавок концентрата 11,8...72,4 %мас. обеспечивает повышение W в целом продукте от 16,7 до 54,5 %мас. Снижение соотношения O/C<sub>акт</sub> в шихте от 1,6 до 1,1 при соответствующих условиях восстановления обеспечивает повышение степени восстановления от 86 до 97 % при снижении концентрации остаточного C от 3,4 до 0,7 %мас. Начальные стадии процесса сопровождаются стремительным ростом объемного содержания CO<sub>2</sub> и таким же характером его падения в составе отходящей газовой атмосферы. Содержание CO растет постепенно и к концу процесса становится преобладающим. Понижение отношения O/C<sub>акт</sub> сопровождается интенсификацией процесса газовой выделенной, хотя характер кривых аналогичен.

3. Существует некоторое оптимальное соотношение кислорода и углерода O/C<sub>акт</sub> в шихте для восстановления смеси измельченной окалины быстрорежущей стали марок P18 и P18Ф2 и шеелитового концентрата, находящееся в пределах 1,1...1,5, обеспечивающее высокую степень восстановления (78...95 %) при остаточном содержании C 2,5...4,5 %мас. При этом содержание W в металлизированном продукте может достигать 50,0...54,5 %мас.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Острик П. Н., Гасик М. М., Пирог В. В. *Металлургия губчатых и порошковых лигатур*. – Киев: Техника, 1992. – 128 с.
2. Григорьев С. М., Карпунина М. С., Москаленко А. С. *Разработка ресурсосберегающей технологии получения хромосодержащих брикетов для легирования стали* // *Сталь*. – 1999. – № 9. – С. 32-35.

3. Григорьев С. М., Григорьев Д. С., Карлунина М. С. Термодинамические особенности восстановления вольфрама и математическая модель в системе W-O-C применительно к технологии получения губчатого ферровольфрама // Чер. металлы. – 2006. – № 2. – С. 49-55.
4. Григорьев С. М. Технично-економические показатели развития металлургии губчатых и порошковых лигатур на примере металлизированного молибденового концентрата // Там же. – 2005. – № 3. – С. 26-29.
5. Григорьев С. М., Москаленко А. С. Получение металлизированной окалины прецизионных сплавов на никелевой основе // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1995. – № 11. – С. 53-56.
6. Григорьев С. М. Совершенствование способов переработки и повышение степени утилизации окалины быстрорежущих сталей // Сталь. – 1997. – № 10. – С. 75-78.
7. Orenovsky G., Kactenski M. The kinetics of the Hydrogen Reduction of MoO<sub>2</sub>. Powder Dept of the Materials Eng., Welkes Colledge., Wilkes-Barce, Pa., 18766. USA, Rec April 19, 1979. – P. 21-24
8. Eketarp S. Diciseve for planning in future steel plants / Practical 3-rd Iron and steel Congress. Chicago, 1978. – P. 181-185.
9. Григорьев С. М. Извлечение тугоплавких элементов из окалины быстрорежущей стали // Сталь. – 1994. – № 3. – С. 63-66.
10. Григорьев С. М., Пивень А. Н. Экономическая эффективность утилизации редких металлов из окалины быстрорежущих сталей // Цв. металлы. – 1993. – № 3. – С. 10-11.
11. Бондаренко Б. І., Безуглий В. К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. – Київ: Академперіодика, 2002. – 125 с.
12. Григорьев С. М. Получение сплава для легирования и раскисления быстрорежущей стали // Сталь. – 1994. – № 5. – С. 45-46.

### Анотація

Григор'єв Д. С.

Деякі кінетичні закономірності вуглецевотермічного відновлення суміші окалини швидкорізальної сталі з добавками шеелітового концентрату

Проведено дослідження кінетики вуглецевотермічного відновлення суміші окалини швидкорізальної сталі марок P18 і P18Ф2 з добавками рудного концентрату в гетерогенній системі. Встановлено вплив підвищення температури на швидкість процесу відновлення. Підвищення концентрації вольфраму в цільовому легуючому матеріалі може здійснюватися добавками шеелітового концентрату в шихту. Існує оптимальне співвідношення кисню і вуглецю в шихті, яке забезпечує високий ступінь відновлення елементів в продукті при необхідній концентрації залишкового вмісту вуглецю і легуючих елементів.

### Ключові слова

шеелітовий концентрат, оксиди, вольфрам, вуглець, відновлення, шихта, летючий матеріал

### Summary

Grigoriev D.

Some kinetic laws carbon-thermic restoration mixes of scale of a fast-cutting steel with scheelite concentrate additives

Kinetics explorations carbon-thermic reductions of oxide scale mix of red-hard P18 and P18Ф2 steels with ore concentrate additives in heterogeneous system are conducted. Influence of temperature rise on speed of restoration process is fixed. Increase of tungsten concentration in a target alloying material can be made by additives of scheelite concentrate in mix material. There is an optimum parity of oxygen and carbon in mix material which provides high degree of restoration of elements in a product at necessary concentration of residual carbon content and alloying elements.

### Keywords

scheelite concentrate, oxides, tungsten, carbon, restoration, mix material, alloying material

Поступила 26.05.10