

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИДЕРИТОВ*

С.А. Крылова¹, В.И. Сысоев¹, Д.И. Алексеев¹, Д.С. Сергеев¹, И.А. Дудчук²

¹ Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
г. Магнитогорск,

² Научно-производственное региональное объединение «Урал», г. Озерск

В статье особое внимание уделено рассмотрению возможности применения сидеритовой железной руды Бакальского месторождения Челябинской области в качестве комплексного материала охладителя-флюса для частичной замены металлического лома, а также – шлакообразующего материала. Применение этого материала благоприятно влияет на выход жидкого полупродукта и повышение стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов. Проведена количественная оценка влияния сидерита на технологические параметры выплавки стали в конвертере в условиях ККЦ ОАО «ММК». Расчет проводился по модернизированной математической модели, созданной в среде Microsoft Excel, в основу которой была положена система балансовых уравнений, решаемых совместно методом итераций. Рассчитаны охлаждающие эффекты различных материалов, которые использовались на плавку: 1 % магнезиального флюса-охладителя от массы металлошихты (4 т) снижает температуру металла на 37 °С, в то время как известняк – на 28 °С, сырой доломит – на 31 °С, ожеженный доломит и лом – на 14 °С. По охлаждающему эффекту 1 т магнезиального флюса-охладителя заменяет 2,6 т металлического лома, или 1,3 т известняка. Изучены на синхронном термоаналитическом приборе STA (Jupiter 449 F3) фирмы NETZSCH теплофизические свойства комплексного магнезиального флюса-охладителя (сидеритовой руды) при его применении при выплавке стали. Уточнены последовательность и температуры начала декарбонизации основных минералообразующих компонентов магнезиального флюса-охладителя. ($MnCO_3$ – 370 °С, $FeCO_3$ – 410 °С, $MgCO_3$ – 670 °С, $CaCO_3$ – 970 °С).

Ключевые слова: физико-химический анализ; сидеритовая железная руда; выплавка стали; кислородно-конвертерный процесс; тепловой и шлаковый режимы плавки; математическое моделирование; эксперименты; шихтовые материалы.

В настоящее время металлургические комбинаты Уральского региона обеспечены местным сырьём только на 50–60 %, при этом запасы качественного железорудного сырья неуклонно сокращаются. В связи с этим возникает необходимость расширить местную сырьевую базу и задействовать труднообогатимые руды, которые до настоящего времени либо вообще не использовались, либо использовались в ограниченных масштабах.

В общей доле разведанных запасов железных руд Уральского региона около 10 % (свыше 1 млрд т) приходится на сидеритовые, представленные Бакальской группой месторождений. Руды Бакала (табл. 1, 2) характеризуются относительно низким содержанием железа (27–30 %) и высоким – оксида магния (10–13 %). В настоящее время сидеритовые руды крайне ограниченно используются в доменном процессе, так как разделение данных компонентов на базе технологической схемы под-

готовки, применяемой в настоящее время Бакальским рудоуправлением, принципиально невозможно [1].

Стабильное развитие черной металлургии Урала подразумевает решение задачи эффективной подготовки данных руд, увеличение их доли в металлургическом производстве.

Проведенные исследования на анализаторе CW MULTISHASE производства фирмы ELTRA показали, что неоднородность распределения элементов и соединений в исходной руде имеет место на макроуровне (рис. 1) и уровне кристаллической решетки (рис. 2), а – магния, б – кальция, в – кремния, г – железа). Это наблюдается как для распределения образующих основной рудный минерал (сидероплезит) карбонатов железа и магния, так и входящих в него включений [1–3].

В настоящее время ведутся исследования по поиску путей выделения MgO из сидеритовой руды и повышения содержания железа в концентрате

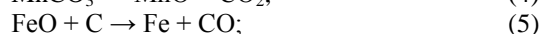
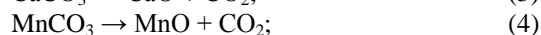
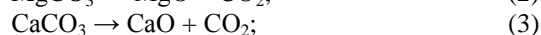
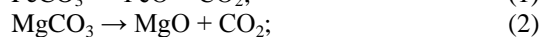
* Работа выполнена при участии д-ра физ.-мат. наук, профессора А.Н. Смирнова, д-ра техн. наук, профессора В.А. Бигеева; канд. техн. наук, доцента Ю.А. Колесникова.

Физическая химия и физика металлургических систем

этой руды [3, 4]. Наряду с этим представляет интерес использование сырой руды в качестве флюсоохладителя в конвертерном процессе [5].

В существующей сталеплавильной практике, например, кислородно-конвертерного процесса часть плавок проводится с повышенной долей чугуна (80–90 % металлошихты). В этих случаях наряду с основным охладителем – стальным ломом применяются как твердые окислители-охладители (железорудные окатыши, агломерат, окалина), так и сырые флюсы-охладители (известняк и доломит). При применении последних материалов охлаждающий эффект в основном обусловлен эндотермическим эффектом реакции разложения карбонатов кальция и магния.

В процессе выплавки стали с применением сидеритовой руды протекают основные эндотермические реакции декарбонизации (диссоциация карбонатов) и обезуглероживания [6, 7]:



За счет этих реакций можно обеспечить необходимые тепловой и шлаковый режимы сталеплавильных процессов, при этом наблюдался недостаток данных по динамике нагрева и изменения состава такого сложного материала, как сидеритовая руда. Упрощенная схема декарбонизации этого материала и участия его продуктов в конвертерной плавке приведена на рис. 3.

Расчетами по математической модели [8] были определены общие охлаждающие эффекты различных материалов, которые использовались на плавку: 1 % сидерита от массы металлошихты (4 т) снижает температуру металла на 37 °С, в то время

Таблица 1

Усредненный химический состав высокомагнезиальных бакальских сидеритов

Элемент или соединение	Fe _{общ}	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	TiO	S	P	Cu	п.п.п.*
Массовая доля, %	29,36	10,61	2,87	7,97	1,30	2,47	0,19	0,205	0,01	0,005	33,0

* Потери после прокаливании при температуре 1000 °С.

Таблица 2

Доля основных минеральных составляющих высокомагнезиальных бакальских сидеритов

Минеральные составляющие	Доля, %
Сидероплезит	75–80
Гидроксиды железа	< 1
Кварц-серицитовые сланцы, диабаз	8–12
Кварц, кварцит	11–12
Пирит	< 0,1

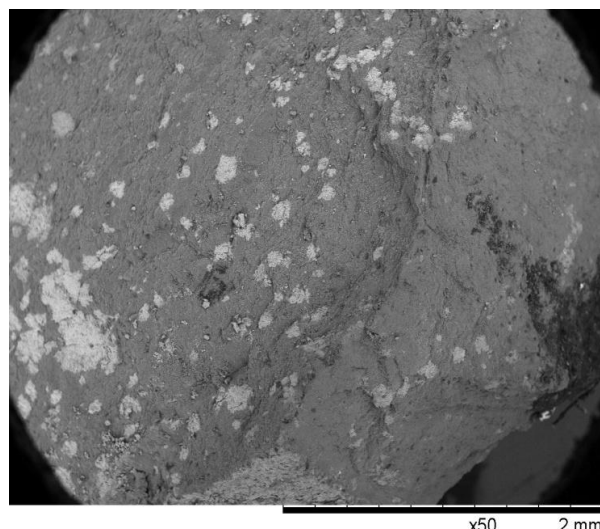


Рис. 1. Макро- и микровключения нерудных материалов в высокомагнезиальной сидеритовой руде

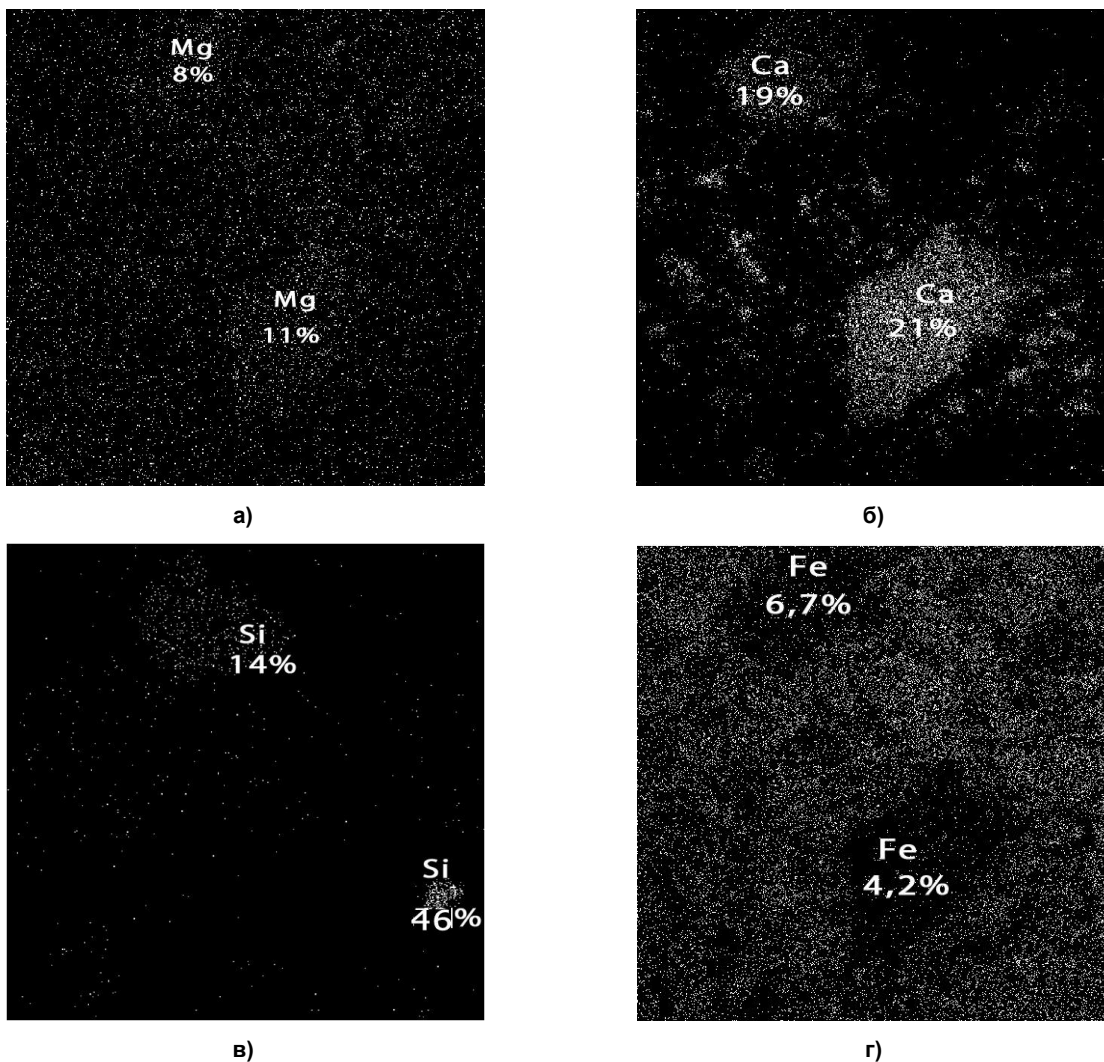


Рис. 2. Распределение основных элементов в руде. Данные рентгеновского микроанализа (светлые точки – элемент, темные области – его отсутствие): а – магний; б – кальций; в – кремний; г – железо

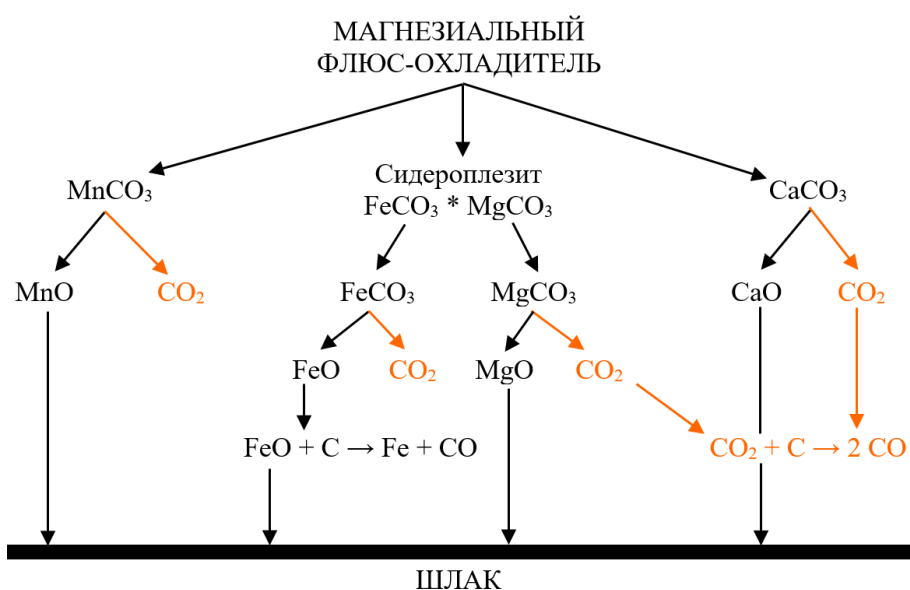


Рис. 3. Схема декарбонизации магнeзиального флюса-охлаждителя и участия его продуктов в конвертерной плавке

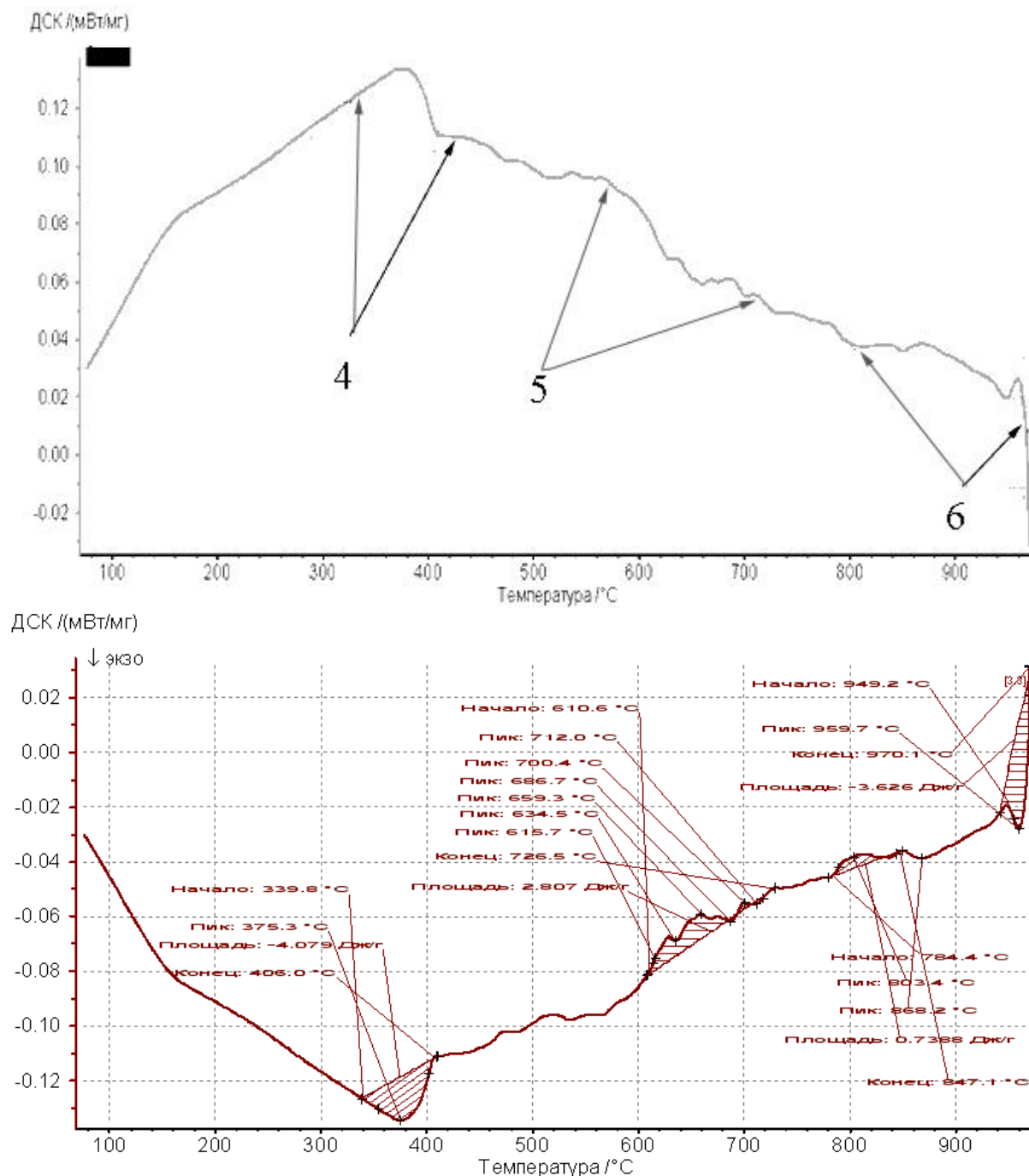


Рис. 5. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) руды высокомагнезиальных бакальских сидеритов. Скорость нагрева 10 °С/мин

Следует отметить многостадийность процесса диссоциации. Разложение руды начинается с разложения карбоната марганца (рис. 4 (1)), а заканчивается разложением минералов вмещающих пород, к которым относятся доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), кальцит (CaCO_3) и их растворы, при температурах порядка 900 °С (рис. 4 (3), рис. 5 (6)).

Разложение основного рудообразующего минерала начинается при температуре около 350 °С (практически чистый сидерит, рис. 5 (4)) и закан-

чивается при температурах порядка 570 °С – окончанием разложения сидероплезита (рис. 4 (2)). Формула минерала сидероплезита может быть представлена в виде $(\text{FeCO}_3)_{(1-X)}(\text{MgCO}_3)_{(X)}$, где $X \leq 0,3$. На термограмме рис. 5 в интервале 350–410 °С наблюдается разложение сидерита, что соответствует составу при $X=0$, т.е. FeCO_3 . На рис. 4 в интервале температур 490–550 °С происходит разложение сидероплезита, состав которого близок к значению $X=0,3$, т.е.

$(\text{FeCO}_3)_{0.7}(\text{MgCO}_3)_{0.3}$. Таким образом, термогравиметрические исследования разложения высокомагнезиальной сидеритовой руды бакальского месторождения показали, что эндотермическая реакция диссоциации протекает в температурном интервале 270–970 °С. Происходит последовательное образование оксидов марганца, железа, магния и кальция, что способствует повышению скорости их усвоения шлаком, в частности оксида магния, при постепенном насыщении шлака оксидом магния, сохраняя при этом его жидкоподвижность [9–13]. Завершает процесс декарбонизации сидеритовой руды разложение CaCO_3 при температурах 930–970 °С.

Из рис. 4 и 5 видно, что самый низкий температурный интервал разложения имеет MnCO_3 (250–310 °С) и сидерит (340–400 °С), что позволяет быстро «освободить» MnO , FeO и CO_2 для реакции обезуглероживания металла. Кроме того, подача сырой сидеритовой руды здесь способствует шлакообразованию за счет выделения MnO и образования относительно легкоплавких силикатов марганца ($\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$). Кроме того, достигается сбалансированное содержание оксидов железа с последующим их взаимодействием с оксидом кальция шлакообразующих материалов, в результате чего также образуются легкоплавкие комплексы (CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Это позволяет на практике уже после подачи первой порции руды получать активный жидкоподвижный шлак, улучшая общее течение процессов взаимодействия компонентов расплава, а также способствуя наибольшему усвоению других присадок (известняк, доломит), подаваемых в расплав. Также руда является дополнительным железосодержащим материалом, увеличивающим выход жидкого полупродукта [12, 13].

Последующая диссоциация MgCO_3 при температурах 580–980 °С обеспечивает содержание MgO в шлаке на уровне 10–12 %, что повышает стойкость футеровки конверторов при уменьшении потребности в дополнительном использовании дорогостоящих магнийсодержащих флюсов.

Проведенные исследования позволили предложить сидеритовую руду в качестве комплексного магнезиального флюса-охладителя для сталеплавленного производства [14–17]. В условиях ОАО «Челябинский металлургический комбинат» было испытано около 900 т этого материала в кислородно-конвертерном и электросталеплавленном цехе № 2. При подаче сидеритовой руды визуально (особенно на электропечи) наблюдали более быстрое разложение карбонатов (по сравнению с доломитом и известняком) и интенсификацию газовыделения, что свидетельствовало об активизации реакции обезуглероживания металла. Жидкоподвижность шлака при этом даже улучшалась. В конечных шлаках обеспечивалось требуемое содержание MgO более 8 %.

Литература

1. Пат. 2471564 Российская Федерация. Способ переработки сидеритовых руд / А.Н. Смирнов, С.П. Клочковский, В.А. Бигеев, В.М. Колокольцев, А.С. Бессмертных. – 2013.
2. Пат. 2536618 Российская Федерация. Способ переработки сидеритовых руд (Варианты) / С.П. Клочковский, А.Н. Смирнов, В.М. Колокольцев. – 2014.
3. Клочковский, С.П. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / С.П. Клочковский, А.Н. Смирнов, И.А. Савченко // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2015. – № 1 (49). – С. 26–31.
4. Демагнизация сидероплезитовой руды с получением сульфата магния / С.А. Кривола, З.И. Костина, И.В. Понурко, Е.И. Шабалин // Химическая технология. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 163–167.
5. Пат. 2608008 Российская Федерация, МПК C21C5/28. Способ выплавки стали в кислородном конвертере / Д.С. Сергеев, В.А. Бигеев, Ю.А. Колесников, И.А. Дудчук. – Оpubл. 11.01.2017, Бюллетень № 2.
6. Кубашевский, О. Металлургическая термодинамика / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
7. Явойский, В.И. Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1967. – 790 с.
8. Свид. 2015660834 Российская Федерация. Расчет параметров выплавки стали в кислородном конвертере с верхней подачей дутья с использованием различных охладителей // Д.С. Сергеев, В.А. Бигеев, Ю.А. Колесников, И.М. Ячиков. – Оpubл. 20.11.2015.
9. Комплексный подход к переработке сидеритовых руд Бакальского месторождения / С.П. Клочковский, И.А. Савченко, А.Н. Смирнов, В.И. Сысов // Наука и производство Урала. – 2014. – № 10. – С. 28–31.
10. Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам: моногр. / Б.П. Юрьев, С.Г. Меламуд, Н.А. Спирин, В.В. Шацлло. – Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. – 428 с.
11. Бигеев, В.А. Состояние и перспективы использования сидеритовых руд бакальского месторождения в черной металлургии / В.А. Бигеев, Ю.А. Колесников, Д.С. Сергеев // Теория и технология металлургического производства: межрегион. сб. науч. тр. / под ред. В.А. Бигеева. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та, 2013. – Вып. 1 (13). – С. 6–8.
12. Бигеев, В.А. Модель управления конвертерной плавкой стали / В.А. Бигеев, Ю.А. Колесников, Д.С. Сергеев // Приложение математики в экономических и технических исследованиях: сб. науч. тр. / под. ред. В.С. Мхитаряна. – Магнитогорск: Изд-во ФГБОУ ВО «МГТУ», 2016. – С. 283–294.

13. Колесников, Ю.А. Расчет технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием различных охладителей / Ю.А. Колесников, В.А. Бигеев, Д.С. Сергеев // Теория и технология металлургического производства: межрегион. сб. науч. тр. / под ред. В.А. Бигеева. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та, 2014. – Вып. 2 (15). – С. 45–46.

14. Бигеев, В.А. Метод моделирования процесса выплавки стали в конвертере с использованием производственных данных / В.А. Бигеев, Ю.А. Колесников, Д.С. Сергеев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 101–104.

15. Получение азотированных лигатур на основе марганца для производства низколегирован-

ных сталей / Е.А. Щеголева, И.М. Шатохин, В.А. Бигеев и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2015. – № 2. – С. 5–8.

16. Бигеев, В.А. Математическое моделирование процесса продувки жидкой стали нейтральным газом сверху в сталеразливочном ковше / В.А. Бигеев, А.Д. Иванов, А.В. Брусникова // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 1 (16). – С. 57–59.

17. Бигеев, В.А. Разработка математической модели изменения содержания водорода в стали конвертерного производства / В.А. Бигеев, А.О. Николаев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 104–107.

Крылова Светлана Александровна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии и химической технологии Института естествознания и стандартизации, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск; svkryl@mail.ru.

Сысоев Виктор Иванович, лаборант кафедры физической химии и химической технологии Института естествознания и стандартизации, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск; viktor.sysoev.86@yandex.ru.

Алексеев Данил Игоревич, ассистент кафедры физической химии и химической технологии Института естествознания и стандартизации, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск; alekseev41047@mail.ru.

Сергеев Дмитрий Станиславович, аспирант кафедры технологий металлургии и литейных процессов Института металлургии, машиностроения и материалообработки, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск; dixord@mail.ru.

Дудчук Игорь Анатольевич, директор по стратегическому развитию и маркетингу, Научно-производственное региональное объединение «Урал», г. Озерск; igor.dudchuk@gmail.com.

Поступила в редакцию 20 апреля 2017 г.

DOI: 10.14529/met170202

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HIGH-MAGNESIAN SIDERITES

S.A. Krylova¹, svkryl@mail.ru,
V.I. Sysoev¹, viktor.sysoev.86@yandex.ru,
D.I. Alekseev¹, alekseev41047@mail.ru,
D.S. Sergeev¹, dixord@mail.ru,
I.A. Dudchuk², igor.dudchuk@gmail.com

¹ Magnitogorsk State Technical University of G.I. Nosov, Magnitogorsk, Russian Federation,

² Holding Company "Ural", Ozersk, Russian Federation

In this article, special attention was paid to the possibility of using the siderite iron ore of the Bakal deposit of the Chelyabinsk region as a complex coolant-flux material for partial replacement of scrap metal and slag-forming material. The use of this material favorably affects the yield of the liquid intermediate and the increase in the stability of the lining of the steelmaking units.

A quantitative assessment of the effect of siderite on the technological parameters of steel smelting in a converter under the conditions of the oxygen converter shop of the Magnitogorsk Iron and Steel Works was carried out. The calculation was based on the modernized mathematical model created in the Microsoft Excel environment, which was based on the system of balance equations, solved jointly by the iteration method. The cooling effects of various materials that were used for melting were calculated: 1 % of the magnesian flux-coolant from the mass of the metal charge (4 tons) reduces the metal temperature by 37 °C, while limestone by 28 °C, crude dolomite by 31 °C, ferruginous dolomite and scrap by 14 °C. According to the cooling effect, 1 ton of magnesian flux-cooler replaces 2.6 tons of metal scrap, or 1.3 tons of limestone. Thermophysical properties of a complex magnesia flux-cooler (siderite ore) were studied using the STA (Jupiter 449 F3) synchronous thermoanalytical instrument (Jupiter 449 F3) from its application in steel smelting. The sequence and temperatures of the beginning of decarbonization of the main mineral-forming components of the magnesian flux-cooler are specified (MnCO_3 – 370 °C, FeCO_3 – 410 °C, MgCO_3 – 670 °C, CaCO_3 – 970 °C).

Keywords: physical and chemical analysis; sideritic iron oxide; steel smelting; oxygen and converter process; thermal and slag modes of melting; mathematical model operation; experiments; burdening materials.

References

1. Smirnov A.N. et al. *Sposob pererabotki sideritovykh rud* [Method for Processing Siderite Ores]. Pat. RF, no. 2471564, 2013.
2. Klochkovskiy S.P. et al. *Sposob pererabotki sideritovykh rud (varianty)* [Method for Processing Siderite Ores (Variants)]. Pat. RF, no. 25366182014, 2014.
3. Klochkovskiy S.P., Smirnov A.N., Savchenko I.A. [Development of Physico-Chemical Bases for the Integrated Use of High-Magnesian Siderites]. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2015, no. 1, pp. 26–31.
4. Krylova S.A., Kostina Z.I., Ponurko I.V., Shabalin E.I. [Demagnesian of sideroplezite ore to produce magnesium sulphate]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 16, no. 3, pp. 163–167. (in Russ.)
5. Sergeev D.S. et al. *Sposob vyplavki stali v kislorodnom konvertere* [Method of Steel Smelting in an Oxygen Converter]. Pat. RF, no. 2608008, 2017.
6. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford et al., Pergamon Press Publ., 1979.
7. Yavovskiy V.I. *Teoriya protsessov proizvodstva stali* [Theory of the Processes of Steel Production]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967. 790 p.
8. Sergeev D.S. *Raschet parametrov vyplavki stali v kislorodnom konvertere s verkhney podachey dut'ya s ispol'zovaniem razlichnykh okhladiteley* [Calculation of the Parameters of Steelmaking in an Oxygen Converter with an Upper Supply of Blast Using Various Coolers]. Pat. RF, no. 2015660834, 2015.
9. Klochkovskiy S.P., Savchenko I.A., Smirnov A.N., Sysoev V.I. [Complex Approach to Processing of Siderite Ores of the Bakal Deposit]. *Nauka i proizvodstvo Urala*, 2014, no. 10, pp. 28–31. (in Russ.)
10. Yur'yev B.P., Melamud S.G., Spirin N.A., Shatsillo V.V. *Tekhnologicheskie i teplotekhnicheskie osnovy podgotovki sideritovykh rud k metallurgicheskim peredelam* [Technological and Thermotechnical Foundations for the Preparation of Siderite Ores for Metallurgical Operations]. Ekaterinburg, AMK "Den' RA" Publ., 2016. 428 p.
11. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A., Sergeev D.S. [State and Prospects of Using Siderite Ores of the Bakal Deposit in Ferrous Metallurgy]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva* [Theory and Technology of Metallurgical Production]. No. 1 (13). Bigeev V.A. (Ed.). Magnitogorsk, Nosov Magnitogorsk State Technical University Publ., 2013, pp. 6–8. (in Russ.)
12. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A., Sergeev D.S. [Model of Control of Converter Steel Fusion]. *Prilozhenie matematiki v ekonomicheskikh i tekhnicheskikh issledovaniyakh* [The Application of Mathematics in Economic and Technical Studies]. Mkhitaryan V.S. (Ed.). Magnitogorsk, Nosov Magnitogorsk State Technical University Publ., 2016, pp. 283–294. (in Russ.)

13. Kolesnikov Yu.A., Bigeev V.A., Sergeev D.S. [Calculation of Technological Parameters of Melting in the Converter with the Use of Various Coolers]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva* [Theory and Technology of Metallurgical Production]. No. 2 (15). Bigeev V.A. (Ed.). Magnitogorsk, Nosov Magnitogorsk State Technical University Publ., 2014, pp. 45–46. (in Russ.)
14. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A., Sergeev D.S. [Method of Modeling the Steelmaking Process in a Converter Using Production Data]. *Aktual'nye problemy sovremennoy nauki, tekhniki i obrazovaniya*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 101–104. (in Russ.)
15. Shchegoleva E.A., Shatokhin I.M., Bigeev V.A., Manashev I.R., Bukreev A.E. [Obtaining Nitrated Ligatures Based on Manganese for the Production of Low-Alloy Steels]. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*, 2015, no. 2, pp. 5–8. (in Russ.)
16. Bigeev V.A., Ivanin A.D., Brusnikova A.V. [Mathematical Modeling of the Process of Purging Liquid Steel with Neutral Gas from Above in a Steel-Ladle Ladle]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*, 2015, no. 1 (16), pp. 57–59. (in Russ.)
17. Bigeev V.A., Nikolaev A.O. [Development of a Mathematical Model of the Hydrogen Content Change in the Steel of Converter Production]. *Aktual'nye problemy sovremennoy nauki, tekhniki i obrazovaniya*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 104–107. (in Russ.)

Received 20 April 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Физико-химические характеристики высокомагнезиальных сидеритов / С.А. Крылова, В.И. Сысоев, Д.И. Алексеев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 13–21. DOI: 10.14529/met170202

FOR CITATION

Krylova S.A., Sysoev V.I., Alekseev D.I., Sergeev D.S., Dudchuk I.A. Physical and Chemical Characteristics of High-Magnesian Siderites. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 13–21. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170202
