МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Satbayev University

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащение полезных ископаемых

Мурат Жулдыз Айбековна

«Технология производства феррохрома с использованием моношихты »

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

5В070900 – Специальность металлургия

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Satbayev University

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащение полезных ископаемых

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой МиОПИ
кандитат технических наук
_____М.Б. Барменшинова
«____» _____2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Тема: «Технология производства феррохрома с использованием моношихты»

5В070900 – Металлургия

Выполнила Мурат Жулдыз Айбековна

Научный руководитель
PhD, лектор
_____Г.М. Койшина

«___»_____2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Satbayev University

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащение полезных ископаемых

5В070900 – Металлургия

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующая кафедрой МиОПИ
кандитат технических наук
_____М.Б. Барменшинова
«____» _____2020 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение дипломной работы

Обучающемуся *Мурат Жулдыз Айбековна*
Тема: *Технология производства феррохрома с использованием моношихты*
Утверждена приказом Ректора Университета *№762–б от "27" января 2020 г.*
Срок сдачи законченной работы *"20" мая 2020 г.*
Исходные данные к дипломной работе: *Химический состав шихтовых материалов и методика исследования*
Краткое содержание дипломной работы:
а) литературный обзор
б) экспериментальные исследования
Перечень графического материала: *представлены _____ слайдов презентации работы*
Рекомендуемая основная литература: *из 41 наименований*

ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	06.03.2020 г.	
Литературный обзор	04.04.2020 г.	
Методика исследований	19.04.2020 г.	
Заключение	05.05.2020 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	**Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)**	**Дата подписания**	**Подпись**
Методика исследований	Г.М.Койшина PhD, лектор		
Нормоконтролёр	Таймасова А.Н. магистр техн.наук		

Научный руководитель _____ Г.М.Койшина

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Ж.А.Мурат

Дата «____»_____2020 г.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, основной части, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 34 страницах компьютерного набора, включает 7 рисунков, 10 таблиц. Список использованной литературы содержит 41 наименований.

Цель работы: исследования технологии производства феррохрома с использованием моношихты.

В качестве образцов были доставлены комплексные руды из месторождений хромитового сырья (Донской ГОК), определены их химические составы, массовые соотношения для проведения экспериментов.

В данной дипломной работе изложены физические и химические свойства хрома и включающие анализ современного состояния производства и технологические основы производства хрома отечественных ферросплавных заводов получения феррохрома, прогнозирование технологических показателей хрома на основе результатов исследовании и экспериментальных данных, также приведены расчеты последовательностей фазовых превращений оксида металлов.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, негізгі бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 34 беттік компьютерлік теруден, 7 сурет, 10 кестеден тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 41 атаудан құралған.

Жұмыстың мақсаты: моношихтаны қолдану арқылы феррохромды өндіру технологиясын зерттеу.

Үлгі ретінде хромит шикізаты (Донской ГОК) кен орындарынан алынған күрделі кендер алынды, олардың химиялық құрамы мен эксперимент жүргізу үшін массалық қатынасы анықталды.

Бұл жұмыста хромның физикалық және химиялық қасиеттері баяндалған, және феррохром өндіретін отандық ферроқорытпа зауыттарының технологиясына талдау жасалып, зерттеу және эксперименттік мәліметтер негізінде хромның технологиялық көрсеткіштерін болжайды, сонымен қатар металл оксидінің фазалық өзгеруінің тізбегі есептелген.

ANNOTATION

The thesis consists of a task, introduction, main part, conclusion and the list of the used literature. The work is stated on 34 pages of a computer set, includes 7 drawings, 10 tables. The list the used literature contains 41 names.

Objective: study of the technology for the production of ferrochrome using mono-charge.

Complex ores from chromite deposits were delivered as samples, their chemical compositions, and mass ratios for experiments were determined.

This thesis presents the theoretical, physical and chemical properties of chromium and, including the analysis of the current state of production and the technological basis for the production of chromium of domestic ferroalloy plants producing ferrochrome, forecasting technological indicators of chromium based on the results of the study and experimental data, also provides calculations of the sequences of phase transformations of metal oxide.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение		9
1	Теоретическая часть	10
1.1	Общие сведения о хроме	10
1.2	Производство хромовых руд	10
1.2.1	Запасы и добыча хромовых руд в Казахстане	11
1.3	Современное состояние технологии металлотермического производства сплавов хрома	12
1.3.1	Макромеханизм процесса алюминотермии металлического хрома и феррохрома	12
2	Методика исследования	17
3	Теоретическое исследование	18
4	Экспериментальное исследование	22
4.1	Подбор компонентов шихты и расчетная оценка технологических показателей процесса	22
4.2	Анализ экспериментальных данных	24
4.3	Экспериментальные исследования по подготовке шихты и получения металлизованных продуктов	25
Заключение		31
Список использованной литературы		32
Приложение А.1 – Методика исследований		35
Приложение А.2 – Анализ экспериментальных данных		46

ВВЕДЕНИЕ

Для развития металлургии большое значение имеет полное использование всех промышленных предприятий внутри государства, которые включают улучшение качественных, количественных и экономических показателей производства металлургической продукции. Природа одарила Казахстан богатейшими запасами хромовых руд. Одно из крупных месторождений – Южно-Кемпирсайское месторождение. Нашей Республике достались крупнейший Донской горно-обогатительный комбинат и два ферросплавных завода – Актюбинский и Аксуский. В настоящее время эти предприятия объединены в АО «ТНК «Казхром», который обладает месторождениями богатых хромовых руд и крупными ферросплавными заводами по производству хромистых сплавов различных марок и является одним из крупнейших в мире производителей хрома.

Целью дипломной работы является исследования связанные с производством хрома. При написании работы были использованы различные источники и литературные данные.

В первой главе рассмотрены современные состояния технологии получения феррохрома, обобщены результаты выполненных в разные годы исследований по изучению физико-химических свойств хрома, приведены результаты исследований в области хромовых руд, их запасы и добыча в мире и в Казахстане.

В последующих главах были рассмотрены методики исследовании, расчёты с учетом фазовых превращении оксидов металлов и экспериментальная часть.

1 Теоретическая часть

1.1 Общие сведения о хроме

Хром – один из самых твердых металлов. Обладает высокой химической стойкостью. Является одним из важнейших металлов, используемых в производстве сталей. Большинство соединений хрома имеет яркую окраску разных цветов. За эту особенность элемент и был назван хромом, что в переводе с греческого означает «цвет». Минерал, содержащий хром, был открыт на Урале в г. Березовске в 1766 г. ученым И.Г. Леманном и назван крокоитом PbCrO4. В 1797 г. французский химик Луи Никола Вокелен выделил из крокоита металл, который назвал хромом. Хром – элемент VI В группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 24. Средняя атомная масса хрома 51,9961±6. Температура плавления хрома зависит от его чистоты. По многочисленным исследованиям ученых значения колеблятся от 1513 до 1890°С. Такой большой «скачок» объясняется количеством и составом содержащихся в хроме примесей.

Хром обладает всеми свойствами металла – хорошо проводит тепло, электрический ток и имеет характерный металлический блеск. Главной особенностью хрома является устойчивость к кислотам и кислороду. При температуре около 37°С некоторые физические свойства металла, электросопротивление, коэффициент линейного расширения и термоэлектродвижущая сила изменяются [1].

1.2 Производство хромовых руд

Ведущие позиции по производству феррохрома занимает ЮАР - 40 %, которой значительно уступает Казахстан - 16 %, Китай - 14 %, Индия - 11 %, Зимбабве и Финляндия - по 3 %, Россия - 7 % и другие страны [1].

Хромовая промышленность Казахстана представлена Донским ГОКом, а также такими предприятиями по производству ферросплавов как Аксуский и Актюбинские заводы ферросплавов, входящими в состав АО ТНК «Казхром».

ТНК «Казхром» —крупнейшее предприятие в Казахстане и одно из крупнейших в мире по производству ферросплавов.

В Казахстане ферросплавы производятся на двух крупных ферросплавных заводах — Аксуском и Актюбинском, которые выпускают марки ферросплавов: ферросилиций, феррохром и силикомарганец. Казахстан занимает видное место в мире по производству ферросплавов. Также наша страна является одним из крупнейших экспортеров хромовых руд и сплавов [2].

Аксуский завод ферросплавов (АЗФ) был построен и запущен в эксплуатацию в 1968 г. Он является одним из крупнейших предприятий в мире по производству ферросплавов. Завод имеет в своем составе четыре плавильных цеха и комплекс вспомогательных цехов и участков. Выпускаемой продукции являются феррохром, ферросилиций, ферросиликохром, ферросиликомарганец и

марганцевые сплавы. Сырьем для предприятия являются: хромовая руда (АО «Донской ГОК»), кварцит (АО «Алаш»), марганцевый концентрат (АО «Жайремский ГОК», АО «Элрое Казахстан», АО «Алаш»), кокс (Алтайский коксохимический завод), электродная масса (Челябинский электродный завод) [7].

Актюбинский завод ферросплавов (АкЗФ) производит углеродистый феррохром (ФХ800, ФХ900), рафинированные марки феррохрома, потребителями которого является Донское месторождение. Для дальнейшего развития производства Актюбинский завод ферросплавов в настоящее время принимает следующие меры, которые позволяют расширить сортамент выпускаемых сплавов и снижающие их себестоимость с хромом:

а) окускование мелочи хромитовой руды, образующейся на заводе после рассева;

б) разработка технологий и организация производства широкого сортамента ферросплавов малой группы, ранее не производимых в Казахстане (ферровольфрама, ферромолибдена, ферроциркония и т.д.).

в) освоение технологии выплавки металлического хрома и ее оптимизация;

г) обогащение титановой руды с получением ильменитового концентрата, его окускование и освоение производства ферротитана марки ФТ75;

д) оптимизация технологии выплавки рафинированных сортов феррохрома;

В основное производство состава предприятия входят три главные плавильные цеха : цех № 1 с семью открытыми электропечами РКО-16,5, цех № 2 с семью печами, цех № 3 с вакуумметрическими и алюмотермическими отделениями ВУ ФХ для выпуска феррохрома, №71 печь для ферросилиция марки ФС15Г [3-5].

1.2.1 Запасы и добыча хромовых руд в Казахстане

Запасы хромовых руд Казахстана и вся их добыча сосредоточены на северо-западе страны в Актюбинской области, в пределах Кемпирсайского массива, все месторождения которого до недавнего времени отрабатывались единственным предприятием – Донским ГОКом.

Добыча хромовых руд Казахстана сосредоточена в Хромтауском районе Актюбинской области, в пределах Кемпирсайского массива, месторождения которого так же отрабатываются филиалом АО «ТНК «Казхром» – Донским ГОКом.

На Донском ГОКе дробление и сортировка богатой руды и обогащение бедной руды осуществляется на двух дробильно-обогатительных фабриках (ДОФ). На обеих ДОФ применяется гравитационный способ обогащения. В октябре 2001 года на Донском ГОКе был запущен цех брикетирования производительностью 210тыс. тонн хроморудных брикетов в год, далее в 2005 году – самый крупный в мире комплекс по производству обожженных хромовых

окатышей по финской технологии. В 2009 году введена в строй вторая очередь фабрики по производству окатышей производительностью 700 тыс. т в год.

В настоящее время основными потребителями руды Донского ГОКа являются Аксуский и Актюбинский заводы ферросплавов, а также Актюбинский химический завод. Также, незначительное количество руды– отправляется в Китай и Серовский завод ферросплавов.

На Донском ГОКе производится следующая товарная продукция обогатительных фабрик:

- концентрат крупностью -160+10 мм с содержанием оксида хрома более 46%;
- концентрат крупностью -10+3 мм с содержанием оксида хрома более 49%;
- концентрат крупностью -3+0 мм с содержанием оксида хрома более 50,5%;
- богатая руда крупностью -10+0 мм с содержанием оксида хрома более 50,5%;
- брикеты с содержанием оксида хрома более 47% (по техническим условиям);
- окатыши с содержанием оксида хрома более 50,5%.

Кусковой концентрат и окускованные материалы (окатыши и брикеты) потребляет ферросплавная промышленность, мелкий концентрат – огнеупорная и химическая промышленность [4].

1.3 Современное состояние технологии металлотермического производства сплавов хрома

1.3.1 Макромеханизм процесса алюминотермии металлического хрома и феррохрома

Эффективности алюминотермического процесса способствует то, что алюминий очень мало растворяется в глиноземе и глиноземистых шлаках, а также высокая способность алюминия смачивать шихтовые материалы, т.е. низкое поверхностное натяжение (например, при содержании в смеси с глиноземом более 50% жидкий алюминий даже вытекает, «выплавляется» из шихты) [6].

Наиболее прогрессивным является алюминотермия феррохрома в электропечи с выпуском металла и шлака, которая позволяет снизить содержание в металле вредных примесей против плавки на «блок», например фосфора, вероятнее всего в соответствии с взаимодействиями:

$$2(Cr_2P) + 3(CaO) + 2[Si] + 2(Cr_2O_3) = 3CaO\cdot P_2O_5 + 2(SiO_2) + 8[Cr],$$

$$\Delta G_T^o = -396400 + 255{,}83\ T. \qquad (1.1)$$

$$2(SiP) + 3(CaO) + 3(Cr_2O_3) = 3CaO \cdot P_2O_5 + 2(SiO_2) + 6[Cr],$$

$$\Delta G_T^o = - 104700 + 155{,}19\ T. \qquad (1.2)$$

При этом классическим является технология алюминотермии, фактически включающая стадии процесса по ходу плавки алюминотермического агрегата. Предельно, при непосредственном контакте с электродом, феррохром может насытиться углеродом теоретически до концентрации, превышающей 9%, чему способствует карбидообразование алюминия и высокая растворимость его (до 40% $A1_4C_3$) алюминий с диссоциацией на углерод и алюминий. Для исключения контакта получаемого металла с электродами электропечной установки плавку начинают с проплавления запальной части, в состав которой входит по принятой технологии [6]: 200 кг хромового концентрата, 60 кг алюминиевого порошка, 36 кг натриевой селитры. На образовавшемся шлаке зажигают электрические дуги и проплавляют рудно-известковую часть шихты, состоящую из 700 кг хромового концентрата и 350 кг извести. После полного расплавления компонентов рудно-известковой смеси печь отключают и на поверхность расплава задают восстановительную часть шихты, состоящую из 700 кг концентрата и 365-390 кг алюминиевого порошка [7].

В целях дальнейшего повышения качества сплавов хрома, в том числе и металлического хрома, было разработано несколько технологических вариантов, обеспечивающих снижение содержания вредных примесей в металле по сравнению с приведенной выше технологией. Установлено, что при выплавке металлического хрома с выпуском металла и шлака можно получить низкое содержание азота в слитке при замене натриевой селитры без азотистым окислителем, содержащим окись кальция, например хромат кальция $CaCrO_4$ [8]. Полупромышленные плавки показали, что извлечение хрома в слиток составляет 90%, достигается хорошее разделение металла и шлака, а содержание азота в металле меняется в пределах 0,04-0,06%, но слитки металла были поражены порами вследствие наличия гидратной влаги в хромате кальция и резкого уменьшения растворимости водорода в хроме при снижении температуры. Этот порок был устранен добавками в шихту 1-2% бертолетовой или поваренной солей, затрудняющих при испарении контакт продуктов реакции с воздухом и обеспечивающих дополнительное снижение содержания азота в металле (до 0,02-0,05%) [7].

Сопоставление современного технического уровня производства алюминотермических сплавов на российских предприятиях и в наиболее крупных промышленно развитых странах свидетельствует о том, что Россия занимает ведущее положение в этой отрасли металлургии. Однако до настоящего времени технологические вопросы, определяющие прогресс алюминотермии сплавов хрома не решены окончательно, в частности требуется уточнить оптимальные фазовые соотношения, обеспечивающие повышение технико-экономических показателей процесса. Дальнейшее совершенствование этой технологии возможно только на базе детального выяснения макромеханизма процесса алюминотермии феррохрома. Поэтому нами проведен анализ физико-

химических условий и свойств материалов по зонам печной установки с прогнозированием путей оптимизации восстановления из шихты и формирования слитка целевого сплава.

Суть принятой технологии алюминотермии феррохрома сводится к созданию в печи оптимальной по физико-химическим свойствам рудно известковой смеси с позиции восстановления и осаждения из расплава, к рафинированию этого расплава алюминиевым порошком, вводимым совместно с хромовым концентратом (в восстановительной части шихты). Поэтому резервы повышения эффективности алюминотермии феррохрома заключаются в оптимизации физико-химических свойств рудноизвесткового расплава и восстановительной части шихты, обеспечивающих капельное осаждение и коагуляцию образующегося феррохрома [9].

По данным Бобковой О.С. [10] в смеси хромитовой руды с известью, обожженной и закаленной при 1273 К, образуются три низкотемпературные фазы из четырех. В сумме низкотемпературные фазы составляют 69% (по массе) или 75% (мол.), т.е. образцы расплавляются на две трети. Четвертая фаза - хромшпинелид, перекристаллизованный с измененным составом, находится в твердом состоянии. Повышенное количество оксида магния в магнезиальной руде способствует образованию большого количества высокотемпературного соединения $MgCr_2O_4$. При изменении содержаний оксидов хрома и кальция в расплаве меняется соотношение между Fe(II) и Fe(III). Чем выше содержание оксида кальция в расплаве, тем больше количество железа трехвалентного и меньше - двухвалентного.

О решающей роли шпинелей типа $Mg(Cr, Fe, Al)_2O_4$ в процессах восстановления хромитовых руд, свидетельствует присутствие их в закристаллизованных промышленных расплавах производства металлотермического феррохрома [10]. Химическая связь в шпинелях - ионная. В энергетике взаимодействия в их кристаллической решетке преобладает кулоновская энергия [11]. У ионов, находящихся в близости со структурными дефектами, менее прочные связи, чему и оно в внутри блока, что способствует их реакции еще в твердом состоянии. В связи с этим нами были рассчитаны термодинамические функции (значения активностей, парциально-молярных и интегральных свободных энергий и энтропии смешения, а также теплот растворения) компонентов шпинелейтипа $Mg(Fe_xMe_{2-x})O_4$, где Me-Cr^{3+} или Al^{3+}, и показано, что в интервале 1173-1273 К, обеспечивается практически полное восстановление железа из минерального сырья [12]. Указанное существенно меняет обобщенные в [10] представления о свойствах и механизме разрушения хромшпинелидов хромовых руд, для которого решающим будут следующие факторы: а) первоочередное формирование металлической фазы на основе железа, б) преодоление потенциального барьера обмена местами ионов железа и хромасионамикальция с образованием хромата кальция $CaCr_2O_5$ и вследствие указанных факторов дислокационные искажения по причине структурных перестроек, приводящих к трещинообразованию в кристаллах хромшпинелидов, по которым расплавленный алюминий, ввиду его весьма высокой смачивающей

(проникающей в шихту) способности, и соответственно, повышенному проникновению в поры и трещины структуры, довершает термомеханическое разрушение структуры хромшпинелида. Конкретно о роли присутствующего в рудной части шихты химически связанного железа, разрушающего хромшпинелиды, в литературе нет сведений. Общеизвестно, что при производстве ферросплавов большое значение для сдвига равновесия реакций вправо имеет присутствие при восстановлении легко восстановимых оксидов железа, играющего роль растворителя, в силу следующих обобщенных обстоятельств [13]:

1) оксиды железа восстанавливаются значительно легче большинства других оксидов, поэтому в системе создаются более благоприятные энергетические условия (уменьшается общее значение свободной энергии Гиббса);

2) растворяя восстановленные элементы, железо понижает их активность, что в соответствии с константой равновесия реакции приводит к смещению равновесия в сторону восстановления;

3) растворяя восстановленный элемент, железо выводит его из зоны реакции и тем самым, препятствует протеканию вторичных реакций (окислению), а также испарению элемента;

4) железо, как правило, понижает температуру плавления металлической фазы и позволяет вести процесс при более низкой температуре.

Как отмечается [6], совместное восстановление оксидов железа и некоторых трудно восстановимых оксидов (например, редкоземельных металлов) может привести к снижению степени восстановления последних. Однако это не относится к алюминотермиихрома, т.к. хром и железо относительно близки по своим свойствам: в рудных минералах железо и хром входят в структуры природных шпинелей и отмеченная нами выше роль в их разрушении шпинелей весьма важна в макромеханизме процесса алюминотермии хрома и его сплавов.

Хромовая руда полностью расплавляется при температуре около 2273 К. Минимальную температуру плавления имеют рудно-известковые смеси из извести и хромовой руды с повышенным содержанием оксидов железа (до 20%), максимальную - смеси извести и руды с повышенным содержанием оксидов магния (до 18%) [10]. Начало диффузии компонентов в твердом состоянии относится к температурам 1123-1173 К, а наиболее полное разрушение хромшпинелида руды с образованием новой структуры - при температуре 1373-1473 К. Структуры расплавов хромовой руды и ее смеси с известью адекватно моделируются структурой расплавов идентичного состава, полученных из чистых оксидов на базе поликомпонентной системы CaO-Cr_2O_3-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3-FeO, что показано частичным использованием которой в [14] для анализа процессов получения комплексных сплавов с хромом и высокоуглеродистого феррохрома. Равновесное состояние указанной системы в первом приближении представлено в [15]. Даже такие частные системы, как CaO-MgO-Cr_2O_3 и CaO-Fe_2O_3-Cr_2O_3 полностью не изучены. Известные сведения

по фазовому составу и температурам их плавления часто противоречивы, несмотря на то, что в исследовании методов построения диаграмм фазовых соотношений достигнуты большие успехи, связанные с именами Курнакова Н.С. [16], Седова Л.И. [17], Эллиота Р. [18], Бережного А.С. [15,19].

А.С. Бережным исследовано субсолидусное строение девятикомпонентной системы CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-Na_2O [23], фрагменты которой Cr_2O_3-Fe_2O_3-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 отображают особенности фазовых соотношений компонентов хромитовых руд [22]. Значение последней для анализа условий равновесия в системе шлаковый расплав - хромшпинелид более чем значимо. Приложение диаграмм фазовых соотношений было успешно применено для оптимизации составов шлаков и шихт ряда технологий производства ферросплавов [20-27], позволивших интенсифицировать технологический процесс. При этом на базе имеющихся достижений были построены фазовые диаграммы оксидных систем, характерных для производства марганцевых и хромомарганцевых сплавов MnO-FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3, Cr_2O_3-MnO-MgO-SiO_2-Al_2O_3 [24,27]. Термодинамические константы веществ постоянно дополняются и уточняются современными методами исследования и аппаратурным оснащением. Попытка построения фазовой диаграммы системы Cr_2O_3-MgO-SiO_2-Al_2O_3 [25], базовой для шлаков высокоуглеродистого феррохрома, по методике [19, 27] с использованием новейших термодинамических характеристик компонентов, показала полную идентичность построения с данными А.С. Бережного [15]. Поэтому в связи с достоверностью последних, они заложены в основу поиска равновесных условий существования системы шлак-хромшпинелид и решения задачи интенсификации производства и улучшения качественных характеристик низкоуглеродистых марок феррохрома. Нами также промоделировано методом термодинамически-диаграммного анализа [19, 27] структурное состояние рудно-известкового расплава с определением фазовых соотношений в нем при алюминотермии, что позволило прогнозировать значение основности этого расплава, оптимальное для интенсификации восстановительно-рафинировочных процессов при алюминотермии и установить рациональный состав шихты для технологии [28].

Согласно данным [10] петрографических исследований при выплавке феррохрома известково-рудные расплавы (химического состава 41-43% Cr_2O_3, 9-10% FeO, 25-27% CaO, по 10-12% Al_2O_3 и MgO) имеют фазовый состав, % (объемн. - в скобках) и последовательность кристаллизации $(Mg, Fe)O\cdot(Cr, Al)_2O_3$ (5-10), $CaO\cdot Cr_2O_3$ (60-70), $Ca(Cr_{0,5}Al_{0,5})_2O_3$ (7-10), $CaO\cdot Al_2O_3$ + $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ (10-15), а конечные шлаки алюминотермии выплавки низкоуглеродистого феррохрома (50-60% Al_2O_3, 13-25% CaO, 15-20% MgO, 1,0-2,5% FeO, 2-7% Cr_2O_3) $MgO\cdot(Al, Cr)_2O_3$ (40-45), CaO-$2Al_2O_3$ (30-40), $CaO\cdot Al_2O_3$ + $12CaO\cdot 7Al_2O_3$ (10-25) [6, 29].

2 Методика исследований

Все расчеты были выполнены по методике академика Тлеугабулова С.М. (приложение А).

3 Теоретическое исследование

Реализация твердофазного восстановления подготовленных металлоксид углеродсодержащих систем возможно при нагреве их до высоких температур, при которых происходит восстановление извлекаемых металлов.

В подготовленных оксидных системах основными извлекаемыми металлами являются марганец и хром соответственно. В исходном концентрате марганец находится в максимально окисленном состоянии MnO_2. Восстановление его происходит по последовательно фазовому превращению:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn. \quad (3.1)$$

Первая фаза оксидов MnO_2 является наиболее слабым химическим соединением и при нагреве даже до 800 ºС легко диссоциирует:

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2. \quad (3.2)$$

По мере перехода от высших к низшим оксидам химическая прочность оксидов повышается, которая оценивается так называемым показателем упругости их диссоциации.

Таблица 3.1 – Стадии превращения оксидов при восстановлении марганца

Диссоциация оксидов марганца	$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3+O$	$3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4+O$	$Mn_3O_4 \rightarrow 3MnO+O$	$MnO \rightarrow Mn+O$	$MnO_2 \rightarrow Mn+O_2$
газиф: кислород на единицу марганца	0,1455	0,0485	0,0970	0,2908	∑=0,5818

В хромитовом концентрате хром находится в виде его стабильного оксида – Cr_2O_3, который обладает высокой химической прочностью.

Как в марганцевом, так и хромитовом концентрате содержится оксид железа, который обладает менее химической прочностью и начинает восстанавливаться раньше, чем марганец и хром. Порядок восстановления железа, марганца и хрома оценивается упругостью диссоциации их оксидов в зависимости от температуры, которая представлена в таблице 3.2.

Оксиды марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4 в интервале температуры 1000-1400 К (727-1127 ºС) обладают высокими значениями упругостей диссоциации в пределах -(1,91-(+0,1) и –(16,9-9,55), при которых они легко восстанавливаются твердым углеродом:

$$6Mn_2O_3 + C = 4Mn_3O_4 + CO_2. \quad (3.3)$$

$$2Mn_3O_4 + C = 6MnO + CO_2. \quad (3.4)$$

Таблица 3.2 – Значения упругостей диссоциации оксидов в зависимости от температуры нагрева

Оксиды	Упругость диссоциации $lgPo_2$ при температуре К					
	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Mn_2O_3	-1,91	-1,27	-0,735	-0,28	-0,10	–
Mn_3O_4	-16,90	–	-12,65	–	-9,55	–
MnO	-37,74	–	-30,60	–	-26,73	–
Cr_2O_3	-30,12	-26,55	-23,58	-21,07	-18,21	-17,04
Fe_3O_4	-18,89	–	-14,35	–	-10,39	–
FeO	-20,84	-18,27	-16,13	-14,31	-12,75	-11,40

Далее при переходе к оксиду MnO упругость диссоциации резко снижается до уровня – (37,7-26,7) и восстановление его твердым углеродом протекает только с образованием газа CO и при более высокой температуре по реакции (3.1):

$$MnO + C = Mn + CO. \quad (3.5)$$

Оксид хрома Cr_2O_3 также обладает весьма малой упругостью диссоциации –(30,12-18,2) и восстановление его твердым углеродом протекает с образованием тоже только CO:

$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO. \quad (3.6)$$

Упругость диссоциации оксидов железа Fe_3O_4 и FeO в области температуры 927 ºС – 1027 ºС (1200-1300) К имеет довольно высокое значение – (14,35-16,13), при которой железо легко восстанавливается твердым углеродом с образованием CO_2 и CO до металлического состояния. Высший оксид-гематит также как MnO_2 диссоциирует даже с выделением свободного кислорода, поэтому сопровождается с выделением CO_2:

$$6Fe_2O_3 + C = 4Fe_3O_4 + CO_2. \quad (3.7)$$

$$3Fe_3O_4 + 2C = 9FeO + CO_2 + CO. \quad (3.8)$$

$$5FeO + 4C = 5Fe_{Me} + 3CO + CO_2. \quad (3.9)$$

Отсюда следует порядок восстановления металлов: когда на уровне температуры 950-1050 ºС железо восстанавливается полностью до металлического состояния, марганец из MnO и хром из Cr_2O_3 только начинает

восстанавливаться и завершается переход их до металлического состояния в области температуры выше 1450-1500 К. Появление металлического железа раньше, чем восстановление марганца и хрома играет положительную роль. Марганец и хром хорошо растворяются в металлическом железе с экзотермическим эффектом, что сдвигает реакцию их восстановления в сторону понижения температуры. Поэтому наличие оксидов железа в исходных концентратах имеет практическое значение.

Для определения выхода и состава газов-продуктов реакций восстановления количество газифицируемого кислорода оксидов восстанавливаемых металлов можно выявить по уравнению:

$$\Delta O = V_г(CO + 2CO_2) \cdot 10^{-2}, \text{ кг.} \qquad (3.10)$$

где $V_г$ – количество выделившегося газа, м^3;

co, CO_2 - концентрации в нем соответствующих газов, %.

Количество всего газифицируемого кислорода из оксидов $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$; $MnO_2 \rightarrow Mn$; $Cr_2O_3 \rightarrow Cr$ оценивали по химическому составу исходной комплексной шихты:

$$O_{\Sigma} = 10^{-2}\left[0{,}1427 \cdot Fe_{общ}(1 + 2R_{Fe}) + 0{,}2909 \cdot Mn \cdot (1 + R_{Mn}) + 0{,}316 \cdot Cr_2O_3 \cdot R_{Cr}\right], \text{ кг/кг.} \qquad (3.11)$$

где $Fe_{общ}$; Mn; Cr_2O_3– концентрация указанных веществ в комплексной шихте, %;

R_{Fe}; R_{Mn}; R_{Cr}– ожидаемые степени восстановления железа, марганца и хрома соответственно.

Концентрации железа и марганца в сырье находятся в виде оксидов Fe_2O_3 и MnO_2.

По уравнению (3.11) также было определено по отдельности количество газифицируемого кислорода из оксидов восстанавливаемых металлов, т.е. из оксидов железа, марганца и хрома.

Прекращение выделения газов-продуктов реакции при вышеуказанной температуре 1000-1150 °С не означает полное восстановление всех металлов. При указанной температуре оксиды марганца (MnO) и хрома (Cr_2O_3) не могут быть полностью восстановлены. Для их более полного восстановления до металлического состояния, как было отмечено выше, необходимо нагрев системы выше 1200-1300 °С. Поэтому они в данных опытах могли восстановиться только частично. Несмотря на это в составе комплексной шихты содержится стехиометрическое количество углерода на восстановление всех извлекаемых металлов. Поэтому неиспользованная часть твердого углерода остается в металлизованном продукте, и она неизбежно взаимодействует с остаточными оксидами марганца и хрома при нагреве его до плавления. Поскольку металлизованные продукты предназначены для выплавки сплавов в области температуры 1500-1600 °С, неизбежно происходит довосстановление остаточных оксидов с остаточным количеством углерода:

$$\Delta MnO + \Delta C = \Delta[Mn] + 3\Delta CO. \quad (3.12)$$

$$\Delta Cr_2O_3 + 3\Delta C = 2\Delta[Cr] + 3\Delta CO. \quad (3.13)$$

Поэтому наличие остаточных оксидов ΔMnO и ΔCr_2O_3 и твердого углерода ΔC в металлизованном продукте является закономерным и целенаправленным явлением.

Металлизованные продукты одновременно содержат значительные концентрации оксидов MnO и Cr_2O_3, а также твердого углерода. Представленная и остаточная концентрация углерода вполне достаточна для металлизации оксидов марганца и хрома со степенью их восстановления 0,75 и 0,80 соответственно. Конечно, все это произойдет при последующем нагреве до высоких температур 1200-1400 °С, который совмещается с процессом плавления. Поэтому даже в начальной стадии процесса плавления – это как раз область 1200-1400 °С неизбежно происходит довосстановление марганца и хрома твердым углеродом до металлического состояния.

4 Экспериментальные исследования

4.1 Подбор компонентов шихты и расчетная оценка технологических показателей процесса

Разрабатываемые в Казахстане месторождения хромитовых руд являются месторождениями окисленных горных пород. В результате их обогащения на Донском ГОКе образуются мелкие отходы хромитовых руд фракции менее 5,0-8,0 мм. Эти отходы также являются окисленными и практически не находят широкого использования для извлечения из них металлов, поэтому накапливаются в отвалах и сегодня насчитываются миллионами тонн.

По химическому составу хромитовые отходы содержат такую же концентрацию оксида хрома, как в отсортированной руде, т.е. на уровне Cr_2O_3=52,36%. Они являются некондиционными только по гранулометрическому составу. Концентрация оксида железа в хромитовых отходах, как видно, недостаточна, для того, чтобы создать металлическую связку до начала восстановления Cr_2O_3. Поэтому возникла необходимость введения в состав шихты дополнительно железосодержащий промышленный отход – красный оксид железа.

Таблица 4.1 – Химический состав использованных компонентов шихты

Наименование материалов	Химический состав, %												
	$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	MnO	Mn	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	S	C
Красный оксид железа	66,7	–	98,0	–	0,4	–	–	–	–	–	0,03	0,02	–
Хромитовый отход	11,5	13,24	–	0,52	–	52,36	5,72	7,86	0,64	18,35	0,002	0,013	–
Древесный уголь***	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,37	95
Примечание: * – остальное зола A^c= 1,63.													

В связи с этим в хромитовый концентрат вводили определенные массовые доли оксида железа с высоким содержанием железа. Смесь оксида железа с хромитовым концентратом состояла из массовых соотношений.

Исходя из этих массовых соотношений, были расчетным путем определены средневзвешенные составы оксидной части комплексной шихты.

Средневзвешенный состав шихты по каждому варианту предварительно рассчитывали в следующей последовательности исходя из состава компонентов, приведенных в таблице 4.1.

Таблица 4.2 – Массовые доли шихты

Компоненты шихты	Массовые доли компонентов в опытах	
	Опыт №1	Опыт №2
Оксид железа	0,29	0,23
Хромитовый отход	0,71	0,77

1)При массовом соотношении оксида железа и хромитового отхода 0,29-0,71.

Fe = 0,29·66,7 + 0,71·11,5 = 19,34 + 8,17 = 27,51%,
Cr = 0,29·0 + 0,71·35,6 = 25,28%,
Mn = 0,29·0,4 + 0,71·0 = 0,12%,
SiO_2 = 0,29·0 + 0,71·5,72 = 4,06%,
Al_2O_3 = 0,29·0 + 0,71·7,86 = 5,58%,
CaO = 0,29·0 + 0,71·0,64 = 0,45%,
MgO = 0,29·0 + 0,71·18,35 = 13,03%,
P = 0,29·0,03 + 0,71·0,002=0,0101%,
S = 0,29·0,02 + 0,71·0,013=0,0150%.

Выход металла:
$e_M=10^{-2}$ (R_{Fe}·Fe + R_{Cr}·Cr + R_{Mn}·Mn) = (0,98·27,51+0,8·25,28+0,75·0,12)
$=10^{-2}$ (26,96 + 20,22 + 0,09) = 10^{-2}· 47,27 = 0,4727 гр.
Выход железа = 0,2696 гр.
Выход хрома = 0,2022 гр.
Выход марганца = 0,0009 гр.
Химический состав: [Fe] = 0,2696/0,4727·100=57,03%,
[Cr] = 0,2022/0,4727·100=42,78%,
[Mn] = 0,0009/0,4727·100=0,19%.

2)При массовом соотношении оксида железа и хромитового отхода 0,23-0,77.

Fe = 0,23·66,7 + 0,77·11,5 = 15,34 + 8,86 = 24,20%,
Cr = 0,23·0 + 0,77·35,6 = 27,41%,
Mn = 0,23·0,4 + 0,77·0 = 0,09%,
SiO_2 = 0,23·0 + 0,77·5,72 = 4,40%,
Al_2O_3 = 0,23·0 + 0,77·7,86 = 6,05%,
CaO = 0,23·0 + 0,77·0,64 = 0,49%,
MgO = 0,23·0 + 0,77·18,35 = 14,13%,
P = 0,23·0,03 + 0,77·0,002=0,0084%,
S = 0,23·0,02 + 0,77·0,013=0,0146%.

Выход металла:

$e_M=10^{-2}$ (R_{Fe}·Fe + R_{Cr}·Cr + R_{Mn}·Mn) = (0,98·24,20+0,8·27,41+0,75·0,09) $=10^{-2}$ (23,72 + 21,93 + 0,07) = 10^{-2}· 45,72 = 0,4572 гр.
Выход железа = 0,2372 гр.
Выход хрома = 0,2193 гр.
Выход марганца = 0,0007 гр.
Химический состав: [Fe] = 0,2372/0,4572·100=51,88%,
[Cr] = 0,2193/0,4572·100=47,96%,
[Mn] = 0,0007/0,4572·100=0,15%.

Средневзвешенный химический состав оксидных комплексных систем, состоящих из хромитового отхода – красного оксида железа представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Средневзвешенный химический состав комплексных шихтовых материалов

Соотношение компонентов шихты	Fe	Cr	Cr_2O_3	Mn	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	S
0,29 – 0,71	27,51	25,28	36,95	0,12	0,155	4,06	5,58	0,45	13,03	0,0101	0,0150
0,23– 0,77	24,20	27,41	40,06	0,09	0,126	4,40	6,05	0,49	14,13	0,0084	0,0146

Химический состав ожидаемого металла представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Химический состав ожидаемого металла

Соотношение компонентов шихты	Выход металла	[Fe]	[Cr]	[Mn]	[Si]	[C]	[P]	[S]
0,29 – 0,71	0,4727	57,03	42,78	0,19	1,89	0,46	0,01	0,015
0,23– 0,77	0,4572	51,88	47,96	0,15	2,05	0,52	0,008	0,0146

4.2 Анализ экспериментальных данных

Для проведения экспериментальных работ выполнены следующие подготовленные работы. Все расчеты были выполнены по методике академика Тлеугабулова С.М. (приложение А)

Поскольку MnO – основной оксид и в рудном материале и в кислых шлаках имеет низкую активность $a_{(MnO)}$, в связи с образованием силикатов марганца, под кислым шлаком процесс редукции марганца идёт не достаточно полно. Это может быть одной из причин неполного извлечения марганца в данных опытах.

И наоборот, оксиды хрома, обладая кислыми свойствами, в кислой среде обладают высокой активностью, что отразилось на высоком извлечении хрома.

Все полученные образцы металлов по химическому составу относятся к углеродистому феррохрому. Содержание углерода в феррохроме зависело от количества вводимого в состав шихты древесного угля и степени его использования оксидами металлов при восстановительном обжиге и плавке. Углерод расходуется на восстановление железа из его оксидов и при более высоких температурах на восстановление марганца и хрома. Поэтому остаточное содержание углерода в металле определяется в основном режимами восстановления железа, марганца и хрома. Эта зависимость наблюдается и в составах выплавленных металлов.

4.3 Экспериментальные исследования по подготовке шихты и получения металлизованных продуктов

Организация и проведение восстановительной плавки хромитовых отходов основана на составлении шихты, состоящей из компонентов, химические составы которых представлены в таблице 4.1.

В основу подготовки шихты положены хромитовые отходы. В качестве железосодержащего материала добавляли небольшую долю оксида железа. По разработанной методике последовательно-фазового превращения оксидов железа, марганца, хрома был определен стехиометрический расход древесного угля на восстановление перечисленных металлов из единицы (100 гр) смеси металлсодержащей шихты.

Таблица 4.5 – Химический состав использованных компонентов шихты

Компоненты шихты	Опыт 1	Опыт 2
Хромитовый отход	250	250
Оксид железа	100	75
Древесный уголь	45	40,5
Сумма, гр	395	365,5

Подготовленные компоненты – рудную часть и древесный уголь измельчали до фракции ≤ 0,074 мм и смешивали, в результате чего получили ультрадисперсный железо-хром-углеродсодержащий материал.

Далее из подготовленной, тщательно смешанной шихты отбирали 100 гр пробы, которую загружали в тарельчатый гранулятор. В качестве связующего вещества использовали водный раствор меласса. В результате грануляции выгружали сырые гранулы размером 8-20 мм. Сырые гранулы подвергали сушке в лабораторной сушильной печи при температуре 400 ºС для придания готовым гранулам прочности и удаления излишней влаги.

Готовые осушенные гранулы загружали в специально приготовленную из кварцевой трубки герметическую ячейку диаметром Ø 38 мм и вводили в

трубчатую электропечь СУОЛ-044 12-М2. Температуру нагрева системы повышали со скоростью 10 ºС/мин до 1000-1150ºС, при которой выдерживали в течении 30 мин. Газовыпускной патрубок в пробке герметической ячейки был соединен с газовым счетчиком и газоанализатором, что позволило непрерывно измерять выход и состав газа. Начало выделения газа уже было обнаружено при 600ºС. Далее с повышением температуры повышалась интенсивность выделения газа, который состоял из двух компонентов CO_2 и CO. Поэтому достаточно было измерять концентрацию CO_2, чтобы характеризовать его полный состав.

Результаты регистрируемых текущих параметров представлены в таблице 4.3. Эти показатели позволили расчётным путём определить другие характеристики восстановительного процесса – ΔO, R, ω_R. Согласно полученным экспериментальных данным были построены графики зависимости степени редукции, равновесного количества CO_2, в выделяющемся газе, и скорости редукции от температуры в соответствии с рисунками 4.1, 4.2, 4.3.

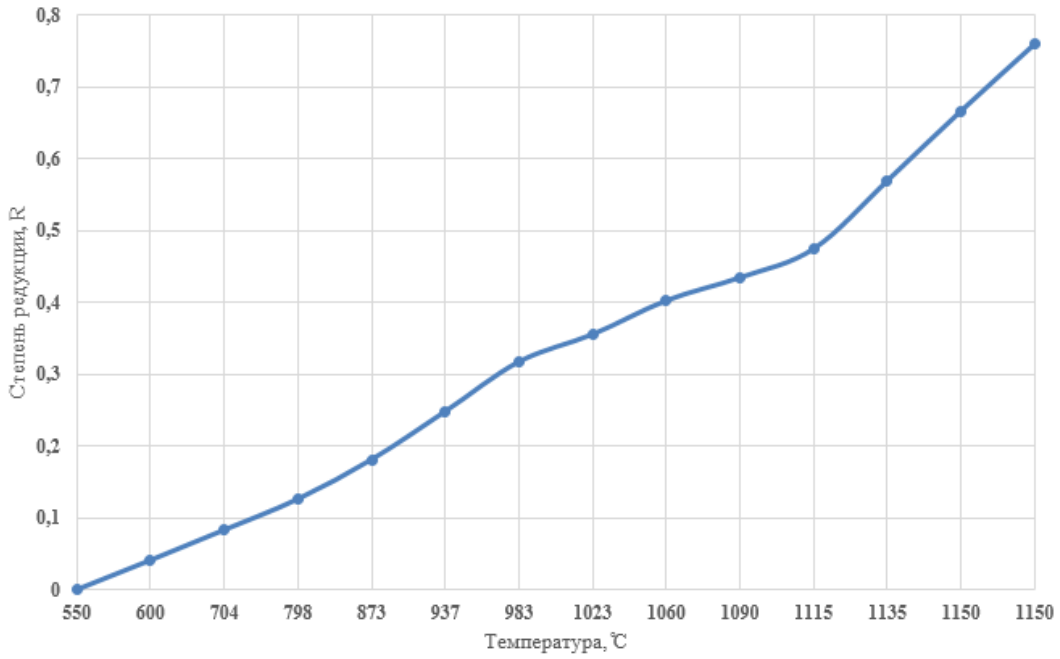


Рисунок 4.1 – Зависимость степени редукции от температуры

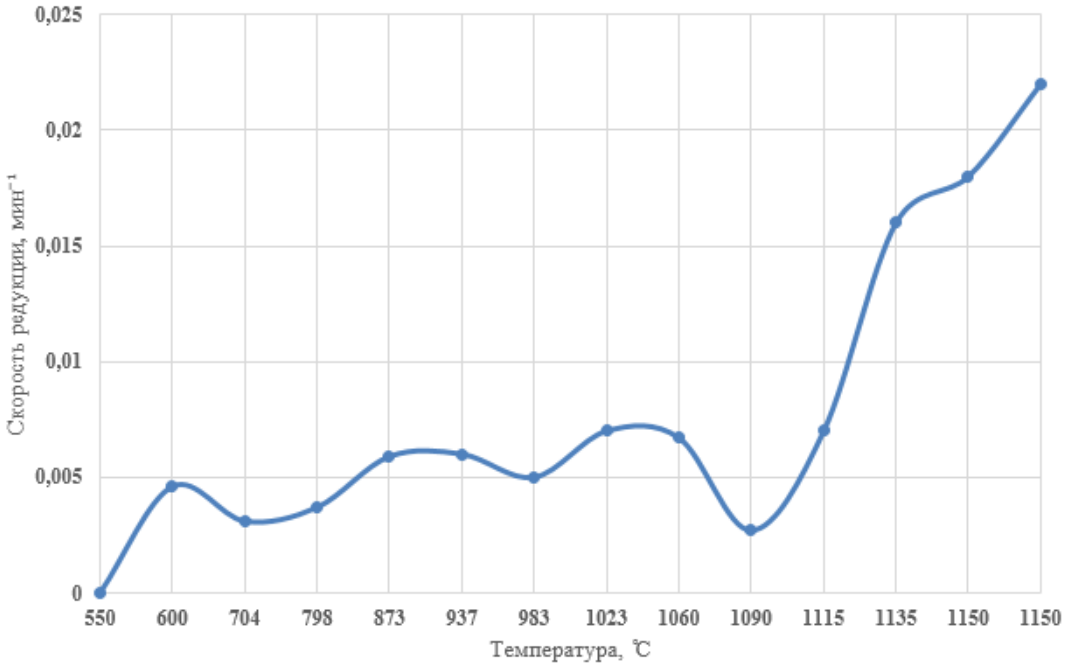


Рисунок 4.2 – Зависимость скорости редукции от температуры

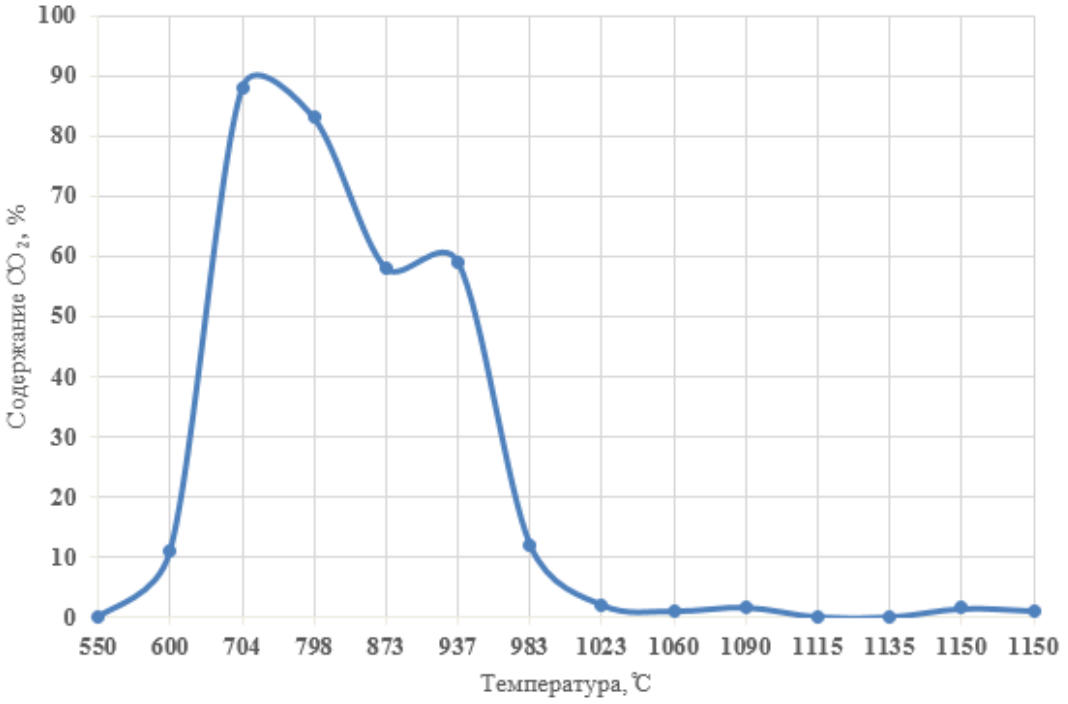


Рисунок 4.3 – Зависимость равновесного содержания CO_2 в выделяющемся газе от температуры

Таблица 4.6 – Результаты экспериментов при редукции оксидов Fe и Cr твердым углеродом

Время, мин	T, ºC	$V_{газа}$, л	Состав газа, %		$\Delta O_{(co)}$, г	$\Delta O_{(CO_2)}$ г	ΔOi, г	ΔO, г	R	$W_в \cdot 10^{-3}$, мин$^{-1}$
			CO_2	CO						
0	550	Начало выделения газа								
10	600	2,1	11	89	0,0134	0,196	0,252	0,222	0,041	0,0046
10	704	1,95	88	12	0,0017	0,147	0,231	0,433	0,083	0,0031
10	798	1,975	83	17	0,0024	0,17	0,224	0,547	0,126	0,0037
10	873	1,24	58	42	0,0037	0,165	0,251	0,608	0,181	0,0059
10	937	1,06	59	41	0,0031	0,234	0,287	1,125	0,248	0,006
10	983	0,25	12	88	0,0016	0,205	0,251	1,356	0,317	0,005
10	1023	0,11	2	98	0,0008	0,217	0,267	1,538	0,355	0,007
10	1060	0,085	1	99	0,0006	0,198	0,247	1,658	0,402	0,0067
10	1090	0,1	1,6	98,4	0,0007	0,173	0,181	2,117	0,434	0,0027
10	1115	0,1	0	100	0,0007	0,36	0,227	2,244	0,474	0,007
10	1135	0,12	0	100	0,0009	0,39	0,381	2,547	0,569	0,016
10	1150	0,1	1,4	98,6	0,0007	0,46	0,423	3,219	0,666	0,018
10	1150	0,075	1	99	0,0005	0,44	0,447	3,457	0,759	0,022

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает довольно высокую скорость редукции железа из его оксидов твёрдым углеродом. На скорость редукции металла твёрдым углеродом большое влияние оказывает не только температура, состояние оксидов, но и дисперсность смеси. Шихта представляла смесь, состоящую из мелкой фракции размером менее 1 мм. Благодаря такой дисперсности температура начала взаимодействия высших оксидов металла с углеродом понизилась до 550°С.

В соответствии с вышеуказанными массовыми соотношениями оксидов железа и хромитовых отходов были получены металлизованные продукты четырех образцов.

Полученные металлизованные продукты плавили в огнеупорных тиглях в лабораторной плавильной печи Среднечастотный индукционный преобразователь СЧВ-45 АВ, плавильный узел ИПП-45/18Ч при температуре 1550-1600^{0}С. В результате плавки получены соответствующие образцы металлов. Образцы полученных металлов анализировали специализированной лаборатории КарГИУ (г. Темиртау) на массоспектре. Анализ полученных образцов металла представлен в таблице 4.5.

Из анализа металлов видно, что в результате восстановительной плавки получен практический ферросплав – в виде феррохрома. Содержание хрома в сплаве регулировали в пределах 51-57%.

Графики зависимости выхода металла из единицы шихты концентрации хрома в зависимости от массовой доли хромитовых отходов, представлены на рисунках 4.1 и 4.2.

Таблица 4.7 - Химические составы выплавленных материалов из комплексных рудных материалов

Состав шихты хром.конц/красн. окс	Выход металла	[Fe]	[Cr]	[Si]	[C]	[P]	[S]
0,29 – 0,71	0,4727	56,5	42,78	0,19	0,46	0,04	0,023
0,23 – 0,77	0,4572	51,3	47,96	0,13	0,52	0,035	0,028

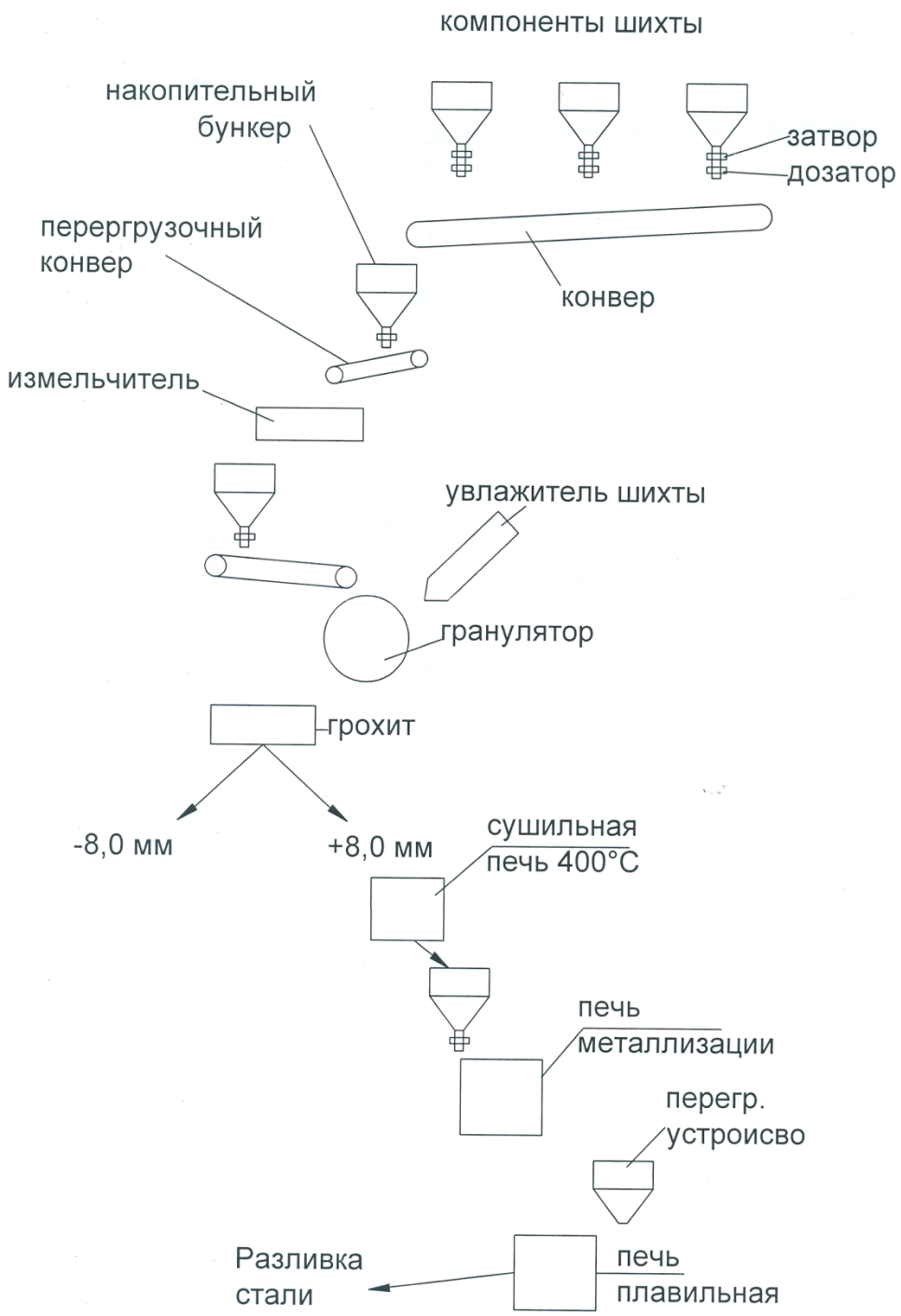


Рисунок 4.4 – Технологическая схема подготовки шихты по предлагаемой технологии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной работы было исследовать феррохром и его технологии производства, а также провести экспериментальные исследования.

В результате выполнения данной работы проведен анализ и описание технологии для производства феррохрома. В ходе работы были рассмотрены два крупных отечественных заводов – Аксуский и Актюбинский завод ферросплавов, а также было рассмотрено месторождение хромовых руд –Южно-Кемпирсайское месторождение.

Для проведения эксперимента были выбраны компоненты шихты, образцы которых доставлены из месторождений хромитового сырья. Для проведения эксперимента были подготовлены лабораторные оборудования, электровибрационный истиратель, лабораторный тарельчатый гранулятор, трубчатая печь СУОЛ-044 12 М2.

На основании проделанного нами исследования, можно сделать вывод, что методика подготовки шихты и организации восстановительных процессов с использованием твердого углерода обеспечивает процесс переработки мелких отходов хромитовых руд и получение из них железо-хромистых сплавов. По результатам экспериментальных данных расчетным путем были определены характеристики восстановительных процессов. И согласно полученным результатам построены графики зависимости степени редукции, равновесного количества CO_2 в выделяющемся газе и скорости редукции от температуры. На первом графике показано протекание редукции или восстановление железа, можно заметить, что с повышением температуры значение степени редукции увеличивается. Второй график показывает довольно высокую скорость редукции железа из его оксидов. На скорость редукции большое влияние оказывает температура, состояние оксидов и дисперсность смеси. Третий график показывает образование двух пиков, на первом пике при температуре 704°С восстанавливается гематит Fe_2O_3, на втором пике при температуре 937°С восстанавливается вюстит FeO. После происходит равномерное выделение, соответствующее редукции или восстановлению оксидов хрома и марганца.

Из анализа металлов в результате восстановительной плавки получен практический ферросплав – в виде феррохрома, содержание хрома в сплаве регулировали в пределах 51-57%.

В заключении отметим, что поставленная нами задача решена, цель достигнута.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. – М.:ЭЛИЗ. 1999.

2 Павлов Н.В., Кравченко, Г.Г., Чупрыкина И.И. Хромиты кемпирсайского плутона. – М.: Наука, 1968.

3 Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. и др. Хром Казахстана. – М.: Металлургия, 2001.

4 Кадарметов Х.Н. Влияние серпентина на металлургические свойства хромовых руд; Производство ферросплавов №8. – М.: Металлургия, 1980

5 Приходько Т.И., Цалапова Н.М., Пупышев Н.В. Окускование хромитового сырья Казахстана для ферросплавного производства; Комплексное использование минерального сырья. – 1991.

6 Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо СИ. Алюминотермия. - М.: Металлургия, 1978. - 424 с.

7 Дубровин А.С., Игнатенко Г.Ф. Алюминотермическое производство металлического хрома высокого качества // Сталь. - 1975, № 8. С. 703-705.

8 Дубровин А.С., Игнатенко Г.Ф., Кузнецов В.А Азот в металлическом хроме и феррохроме // Изв. АН СССР. Металлы. - 1972. - № 3. - С. 24-26.

9 Гриненко В.И., Такенов Т.Д., Жакибеков Т.Б. Технологические аспекты, коагуляция и осаждение металла из расплава при производстве алюминотермических сплавов хрома // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества / Сб. науч. тр. Караганда, 2001. - С. 65-72.

10 Бобкова О.С. Силикотермическое восстановление металлов. - М.: Металлургия, 1981. - 132 с.

11 Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. - М.: Мир, 1969. - 420 с.

12 Гриненко В.И. К термодинамике восстановления шпинелей системы оксидов Mg-Fe-Cr-O // Вестник КарГУ. - 1999. - № 3 (9). - С. 75-78.

13 Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е. и др. Производство ферросплавов. М.: Металлургиздат, 1957. - 436 с.

14 Такенов Т.Д., Байсанов СО., Габдуллин Т.Г., Жакибеков Т.Б. Совершенствование технологии электротермии сплава ФХМнС на основе фазового равновесия системы Cr_2O_3-Fe_2O_3-MgO-Al_2O_3-SiO_2 // Производство ферросплавов. Новокузнецк. - 1986. - С. 91-95.

15 Бережной А.С. Физико-химическая характеристика и субсолидусное строение системы MgO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 // Сб. научн. тр. УНИИО.-1962.-С. 5-66.

16 Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ - М.: Изд-во АН СССР, 1940. - 564 с.

17 Седов Л.И. Механика сплошной среды. - М.: Наука, 1970. - Т. I. - 480 с.

18 Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием - М.: Металлургия, 1987.-952 с.

19 Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. К.: Наукова думка, 1970. - 544 с.

20 Габдуллин Т.Г., Байсанов СО., Такенов Т.Д. и др. Получение малофосфористого углеродистого ферромарганца из сырья на базе месторождений Казахстана // Сталь - 1980. - № 7. - С. 583-584.

21 Байсанов СО., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Букетов Е.А. Исследование многокомпонентных систем методами ТДА и симплексных решеток // Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии / Сб. научн. тр. - М., 1985. - С 43-47.

22 Габдуллин Т.Г., Байсанов СО., Такенов Т.Д., Копырин И.А., Соловьев Н.М. Выплавка силикомарганца из смеси окисленного марганцевого сырья и никопольских карбонатных концентратов // Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии / Сб. научн. тр. - М., 1985.-С. 86-90.

23 Габдуллин Т.Г. О физико-химических свойствах марганцевых шлаков // Интенсификация электроферросплавных процессов и повышения качества продукции / Сб. научн. тр. - Днепропетровск, 1985. - С. 28-29.

24 Такенов Т.Д. Определение траектории процесса восстановления сложных шпинельных оксидов, содержащих марганец, хром, титан посредством термодинамически-диаграммного анализа // Интенсификация электро-ферросплавовых процессов и повышения качества продукции / Сб. научн. тр. - Днепропетровск, 1985. - С. 41-42.

25 Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж., Гриненко В.И., Жакибеков Т.Б. Фазовые соотношения в оксидных расплавах металлургического передела - показатель эффективности технологического процесса / Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2002. - № 3 (27). - С. 270-274.

26 Жакибеков Т.Б. Триангуляция диаграммы состояния Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-MgO методом термодинамически-диаграммного анализа // Тез. докладов XП научно-технической конференции молодых специалистов. - Темиртау, 1984.-С. 61-62.

27 Такенов Т.Д., Жакибеков Т.Б. Области равновесного существования оксидов в расплавах системы Fe_2O_3-MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2. - Караганда. (Деп. в ВИНИТИ, 21.01.88, № 549-В88).

28 Гасик М.И., Новиков Н.В., Жакибеков Т.Б., Габдуллин Т.Г., Разин А.Б. Выплавка высокоуглеродистого феррохрома на глиноземистых шлаках // Сталь - 1988. - № 8. - С. 48-52.

29 Букетов Е.А., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Металлургическая переработка марганцевых руд Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1979.-184 с.

30 Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Байсанов СО., Букетов Е.А. Физико-химические свойства марганцевых шлаков. - Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1984.-232 с.

31 Жакибеков Т.Е., Гриненко В.И., Мусина И.Б. Термодинамика и особенности формирования фаз при алюминотермии хромистых сплавов //

Современные проблемы металлургии / Сб. научн. тр. - Днепропетровск, 2001. - С. 237-243.

32 Русаков Л.Н., Дубровин А.С., Лякишев Н.П. О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония // Изв. АН СССР. Металлы. -1972. - № 2. - С. 31-35.

33 Карноухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И. Технология низкоуглеродистого феррохрома. - Екатеринбург: УрО РАН, 2001. - 482 с.

34 Торопов Н.А, Борзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. - Л.: Наука, 1972. - 447 с.

35 Окисление металлов // Пер. с франц. под ред. Бенара / Сборник, т. 1. М.: Металлургия, 1968. - 500 с.

36 Дубровин А.С, Русаков Л.Н., Плинер Ю.Л. и др. Распределение хрома в шлаках алюминотермической плавки // Труды Ключевского завода ферросплавов. - 1965. - Вып. 1. – С. 50-55.

37 Кадарметов Х.Н., Жило Н.Л., Першина В.Ф. Электрометаллургическая характеристика шлаков углеродистого феррохрома // Изв. АН СССР. Металлы. - 1986. - № 1.- С. 35-39.

38 Шантарин В.Д., Дерябин Ю.А., Сучильников СИ. и др. Кинетика взаимодействия окиси хрома с известково-глиноземистым расплавом // Изв. АН СССР. Металлы. - 1969. - № 3. - С 47-51.

39 Кулинич В.И., Жило Н.Л., Мизин В.Г., Кожевников Г.Н., Островский Я.И., Острецова Н.С. Влияние состава шлаков системы MgO-Al_2O_3-SiO_2 на их физико-химические свойства // Производство ферросплавов / Сб. научн. тр. - М., 1980. - № 8. - С. 19-24.

40 Боголюбов В.А. Алюминотермический процесс // Труды НТО ЧМ. – 1961 -т. 16.-С. 43-49.

41 Тлеугабулов С.М. Теоретические основы получения металлов, сплавов и перспективных материалов: Учебное пособие для вузов/ Тлеугабулов С.М., Алматы: издание РИК по учебной и методической литературе, 2001г, 332 стр.

Приложение А

А.1 Методика исследований

В хромитовых рудах и мелких отходах от их обогащения хром находятся в виде оксидов Cr_2O_3. Вместе с ними всегда сопутствует определенная концентрация оксида железа и легирующих металлов. Поэтому процесс извлечения металлов из руд основан на организации восстановительных реакций не только хрома, но и сопутствующих металлов последовательно в зависимости от их прочности связи. Организационный процесс, прежде всего, связан с подготовкой шихты и восстановительных реагентов. Как известно, методика восстановления железа основана на производстве окускованного железорудного сырья, загрузке их в шахтную печь и продувке через плотные слои шихты горячего восстановительного газа (ГВГ), который обычно состоит из газов CO и H_2. Подготовка и подача (ГВГ) в слой шихты представляет вторую половину подготовительных операций. Вместе с тем компоненты ГВГ – CO и H_2 имеют ограниченный восстановительный потенциал. Как видно компоненты CO и H_2 – двухатомные газы взаимодействует при заданной температуре с оксидами железа и образуют трехатомные газы:

$$FeO + CO = Fe_{Me} + CO_2. \quad (A.1)$$

$$FeO + H_2 = Fe_{Me} + H_2O. \quad (A.2)$$

В соответствии с двухзвенным механизмом А.А. Байкова, протеканию химической реакции предшествует диссоциационное звено. Реакции (2.1) и (2.2) начинаются в области температуры 800-900 °С, при которой нагрев системы действует и на диссоциацию присутствующих оксидов как FeO, так и CO_2 и H_2O. Если степень диссоциации FeO, оцениваемая упругостью диссоциации $lgPo_2$ будет значительно больше степени диссоциации CO_2 и H_2O при той же температуре, то реакция продолжает идти слева направо. Если же степени диссоциации их по величине приближаются или становятся сопоставимыми, то реакция замедляется и в конечном счете устанавливается равновесное состояние между прямой и обратной реакциями. Так вот, в области 900-1000 °С в реакциях (2.1) и (2.2) действительно устанавливается равновесие, при котором для реакции (2.1) степень использования газа CO составит 0,25-0,3, а для реакции (2.2) степень использования H_2 достигнет 0,28-0,32. Это означает, что для протекания реакции слева направо необходим определенный избыток восстановителей CO и H_2. Тем не менее, допуская высокий расход ГВГ на единицу восстанавливаемого железа, получают металлизованный продукт со степенью восстановления железа 0,95-0,98.

Что касается оксидов хрома в хромитовых рудах, то восстановление его до металлического состояния с использованием ГВГ не достигается, поскольку

упругость диссоциации Cr_2O_3 многократно ниже, чем степень диссоциации газов CO_2 и H_2O. Это означает что, по мере повышения температуры газы CO_2 и H_2O диссоциируют раньше, чем оксид Cr_2O_3, т.е. газовая фаза по отношению к оксидам хрома становится не восстановительной, а наоборот окислительной атмосферой. Поэтому ГВГ по отношению к оксидам хрома не обладает достаточным восстановительным потенциалом, для того, чтобы подвергать их металлизации.

Из природно-распространенных восстановительных реагентов твердый углерод обладает высоким восстановительным потенциалом.

Восстановительный процесс переработки мелких отходов хромитовых руд в данной работе организован на использовании угля в качестве углеродсодержащего восстановительного реагента.

Исходя из этого, разработаны методика подготовки компонентов шихты, создание комплексной системы, состоящей из оксидов металлов и твердого углерода. В подготовленной металло-оксидсодержащей шихте организованные процессы твердофазного восстановления металла твердым углеродом имеют принципиальные отличия от традиционных процессов. В мелкодисперсную оксидную систему вводится дисперсный углеродсодержащий восстановитель только в стехиометрически взвешенном количестве на полное восстановление извлекаемых металлов. Реализация восстановительно-плавильного процесса в этой системе при соответствующей температуре практически исключает получение высокоуглеродистого феррохрома по существующей технологии. Поэтому переход от существующей организации процесса к новой предлагаемой методики открывает перспективу развития высокоэффективной переработки хромитовых руд.

Методика расчёта последовательных фазовых превращений оксидов металлов

При трёхступенчатом превращении количество газифицируемого кислорода на каждой ступени определяли как массовую долю от массы газифицируемого кислорода на всех трёх ступенях, т.е. от 0,4285 [38]. Массовые доли газифицируемого кислорода на трёх ступенях превращения составят, соответственно:

1. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$: $\Delta O_1 = 0{,}111 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot Fe_{(г)}$, кг/кг шихты, (А.3)

2. $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$: $\Delta O_2 = 0{,}222 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot Fe_{(г)}$, кг/кг шихты, (А.4)

3. $FeO \rightarrow Fe_{мет}$: $\Delta O_3 = 0{,}667 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot Fe_{(г)}$, кг/кг шихты. (А.5)

где $Fe_{(г)}$ – содержание железа в шихтовом материале в виде гематита, %.

$$Fe_{(г)}=Fe_{(общ)}- 0,777\cdot FeO, \%. \quad (А.6)$$

К третьей ступени превращения прибавляется количество кислорода, которое газифицируется при редукции закиси железа, содержащегося в исходном сырье. Тогда на третьей ступени количество газифицируемого кислорода определяли по формуле:

$$\Delta O''_3=0,667\cdot 0,4285\cdot 10^{-2}\cdot Fe_{(г)}+ 0,286\cdot 10^{-2}\cdot 0,777\cdot FeO =$$

$$=0,286\cdot 10^{-2}\cdot (Fe_{(г)}+ 0,777\cdot FeO), \text{ кг/кг шихты.} \quad (А.7)$$

В процессе редукции степень металлизации оценивали отношением металлического железа к общему в металлизованном спечённом материале (МСМ):

$$h_{мет}= Fe_{(мет)} / Fe\notin. \quad (А.8)$$

где $Fe\notin$ - содержание общего железа в МСМ, %.

Количество металлизованного железа от исходной массы равно:

$$g_{Fe}= 0,01\cdot h_{мет}\cdot Fe. h_{мет}= Fe_{(мет)} / Fe\notin. \quad (А.9)$$

Невосстановленное количество железа:

$$\Delta g_{Fe}= 0,01\cdot Fe\cdot (1-h_{мет}). \quad (А.10)$$

в МСМ остается в виде FeO, с которым связано некоторое остаточное количество кислорода:

$$\Delta O'''_3= 0,286\cdot 10^{-2}\cdot Fe\cdot (1-h_{мет}), \text{ кг/кг шихты.} \quad (А.11)$$

Тогда с учётом этого на третьей ступени реакции из FeO фактически газифицируется кислорода в следующем количестве:

$$\Delta O_3= \Delta O''_3- \Delta O'''_3, \text{ кг/кг шихты.} \quad (А.12)$$

При редукции железа газифицируется всего кислорода:

$$\Delta O'_{Fe}= \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3. \quad (А.13)$$

Газификация кислорода оксидов легирующих металлов. Параллельная редукция других металлов в смеси Mn, Cr и Si, которые могут находиться в виде оксидов MnO_2, MnO, Cr_2O_3, SiO_2, осуществляется идентично редукции железа.

Продолжение приложения А

Марганец редуцирует ступенчато: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$

Поскольку массовые характеристики марганца и его оксидов весьма близки к свойствам железа, для определения газифицируемого кислорода на стадиях $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$ используем для марганца формулу:

$$\Delta O'_{Mn}=10^{-2}\cdot Mn\cdot[0{,}1455\cdot(1-W_{Mn})+0{,}2908\cdot h_{Mn}],\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.14)$$

Количество газифицируемого кислорода при редукции марганца по ступеням распределяется в следующем порядке:

на первой ступени $4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2$

$$\Delta O_{1\ Mn}= 0{,}632\cdot 10^{-2}\cdot W_{Mn}\cdot Mn,\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.15)$$

на второй ступени $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4+O_2$

$$\Delta O_{2\ Mn}= 0{,}111\cdot \Delta O'_{Mn},\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.16)$$

на третьей ступени $2Mn_3O_4 \rightarrow 6MnO + O_2$

$$\Delta O_{3\ Mn}= 0{,}222\cdot \Delta O'_{Mn},\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.17)$$

на четвертой ступени $2MnO \rightarrow 2Mn + O_2$

$$\Delta O_{4\ Mn}= 0{,}667\cdot \Delta O'_{Mn},\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.18)$$

Суммарное количество газифицируемого кислорода оксидов марганца:

$$\Delta O'_{Mn}=\Delta O_{1\ Mn}+\Delta O_{2\ Mn}+\Delta O_{3\ Mn}+\Delta O_{4\ Mn},\ \text{кг/кг шихты.} \qquad (A.19)$$

Оксиды хрома редуцируют ступенчато, идентично редукции оксидов марганца:

$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4$: $$\Delta O_{1\ Cr}= 10^{-2}\cdot 0{,}4615\cdot 0{,}111\cdot \Delta O''_{Cr},\ \text{кг/кгшихты,} \qquad (A.20)$$

$Cr_3O_4 \rightarrow CrO$: $$\Delta O_{2\ Cr}= 10^{-2}\cdot 0{,}4615\cdot 0{,}222\cdot \Delta O''_{Cr},\ \text{кг/кгшихты,} \qquad (A.21)$$

$CrO \rightarrow Cr$: $$\Delta O_{3\ Cr}= 10^{-2}\cdot 0{,}4615\cdot 0{,}667\cdot \Delta O''_{Cr},\ \text{кг/кгшихты.} \qquad (A.22)$$

Суммарное количество газифицируемого кислорода оксидов хрома:

Продолжение приложения А

$$\Delta O'_{Cr} = \Delta O_{1\,Cr} + \Delta O_{2\,Cr} + \Delta O_{3\,Cr} \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.23)$$

В рудных материалах кремний находится в виде SiO_2, количество газифицируемого кислорода оксида кремния учитывается по ожидаемой концентрации его в металле в пределах 0,10-0,3%:

$$\Delta O'_{Si} = [Si] \cdot 10^{-2} \cdot e_м \cdot 1{,}1428, \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.24)$$

Итак, за счёт редуцируемых легирующих металлов всего газифицируется следующее количество кислорода:

$$\Delta O_{лег.мет.} = \Delta O'_{Cr} + \Delta O'_{Mn} + \Delta O'_{Si}, \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.25)$$

И всего газифицируемого кислорода шихты:

$$\Delta O_{ш} = \Delta O'_{Fe} + \Delta O_{лег.\,мет.}, \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.26)$$

Определение летучих шихты. В процессе редукционного обжига наряду с газификацией кислорода шихты удаляются и летучие. Их количество обычно заведомо известно и даётся по химическому составу компонентов шихты в виде потерь при прокаливании (п.п.п.).

В данном случае расчёт ведётся по составу усреднённой шихты, в которой летучие составляют L%. Тогда фактическое количество летучих составляет:

$$g'_V = 10^{-2} \cdot L, \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.27)$$

В компонентах шихты летучие содержатся в виде гидратной влаги, углекислого газа карбонатных соединений. Разложение большинства гидратов протекает до конца при 400-500°С, карбонатов – при более высокой температур е - 700-900 С. Как видно, летучие, удаляются из шихты гораздо раннее и полнее, чем газифицируемый кислород шихты при редукции металлов (Fe, Mn, Cr, V, Ti, Si).

Определение стехиометрического расхода углерода-восстановителя. Расход углерода-редукционера зависит от принципиального подхода к методике решения задач. Участие твёрдого углерода в реакциях редукции по адсорбционно-автокаталитическому механизму определяется исключительно через регенерацию оксида углерода по реакциям (А.1) - (А.3).

По результирующей реакции газообразным продуктом является исключительно оксид углерода.

По диссоциационно-адсорбционному механизму результатом прямого взаимодействия твёрдого углерода с оксидами металлов является выделение газообразной фазы CO и CO2. Соотношение газовых компонентов зависит ещё от дисперсности системы и температуры процесса. Это теоретическое

положение экспериментально подтверждено параллельным образованием газообразных продуктов реакций в виде CO и CO_2.

Если количество газифицируемого на данной ступени превращения кислорода примем за единицу, то его долю газифицируемую в виде CO_2 определяли из соотношения:

$$\gamma_{O_i} = 2CO_2/(2CO_2 + CO). \quad (A.28)$$

На образование CO расходуется следующая доля:

$$\gamma_{O_2} = 1 - \gamma_{O_i}. \quad (A.29)$$

или

$$\gamma_{O_i} = CO/(2CO_2 + CO). \quad (A.30)$$

Общий расход углерода определяли из суммы ступеней превращений по уравнению:

$$g'_C = 0{,}75 \cdot \Sigma(\Delta O_i \cdot (1 - 0{,}5 \cdot \gamma_{O_i})), \text{ кг/кг шихты.} \quad (A.31)$$

Расход углерода на редукцию легирующих металлов из их оксидов рассчитывается по следующим уравнениям:

а) на редукцию марганца:

$$g'_{C,\,Mn} = 0{,}75 \cdot \Sigma[\Delta O_{iMn} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot \gamma_{O_{iMn}}) \cdot i], \text{ кг/кгшихты,} \quad (A.31а)$$

б) на редукцию хрома:

$$g'_{C,\,Cr} = 0{,}75 \cdot \Sigma[\Delta O_{i\,Cr} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot \gamma_{O_i}) \cdot i], \text{ кг/кгшихты,} \quad (A.31б)$$

в) на редукцию кремния:

$$g'_{C,\,Si} = 0{,}75 \cdot \Delta O'_{Si}, \text{ кг/кгшихты.} \quad (A.31в)$$

Суммарный расход углерода на редукцию всех вышеназванных металлов:

$$g_c = 0{,}75 \cdot \Sigma[(\Delta O_i \cdot (1 - 0{,}5 \cdot) \cdot i)], \text{ кг/кг шихты,} \quad (A.32)$$

или через средневзвешенный коэффициент распределения:

$$g_c = 0{,}75 \cdot [\Delta O_{i\,Fe} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot)_{Fe} + \Delta O_{i\,Mn} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot)_{Mn} +$$

$$+ \Delta O_{iCr} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot)_{Cr} + \Delta O_{iSi} \cdot (1 - 0{,}5 \cdot)_{Si}], \text{ кг/кгшихты.} \quad (A.33)$$

Продолжение приложения А

Полученный расчётным путём расход углерода вносили в шихту в виде реального углеродсодержащего компонента. В качестве такого компонента могут быть использованы древесный уголь, коксовая пыль и уголь. В каждом из них, кроме углерода, содержатся определённые количества золы и других веществ. Поэтому по расходу углерода далее определяли расход углеродсодержащего компонента, то есть:

$$g_{уг.\ вос.} = 10^2 \cdot g_c / C \text{ , кг/кг шихты.} \qquad (A.34)$$

где С – концентрация углерода в углеродсодержащем реагенте.

В золе углеродсодержащего реагента содержится оксид железа в основном в виде Fe_2O_3, который выделяет газифицируемый кислород в соответствии с уравнением:

$$\Delta O_{уг.\ вос.} = 10^{-2} \cdot Fe_{уг.\ вос.} + [0{,}1426 \cdot (1 - W'_{Fe}) + 0{,}286 \cdot h_{Fe}] \cdot g_{уг.\ вос.}, \text{ кг/кг шихты.} \qquad (A.35)$$

где $Fe_{уг.\ вос.}$ – концентрация железа в углеродсодержащем компоненте, %;

W'_{Fe} – окисленность железа.

На газификацию этого количества кислорода расходуется дополнительное количество углерода. Совместное решение уравнений расхода углеродсодержащего редукционера:

$$g_{уг.\ вос.} = g_c \cdot [C - 0{,}75 \cdot Fe_{уг.\ вос.} \cdot (0{,}1426 \cdot (1 - W'_{Fe}) + 0{,}286 \cdot h_{Fe}) \times \times (0{,}5 \cdot \gamma_{O_i} + \gamma_{O_i})], \text{ кг/кг шихты.} \qquad (A.36)$$

Как известно, процесс редукции начинается и далее успешно развивается при определённых температурах, причём каждому металлу соответствует своя температура. Поскольку основными редуцируемыми металлами являются железо, марганец и хром для них процесс редукции твёрдым углеродом начинается в зависимости от окисленности шихты. Взаимодействие твёрдого углерода с гематитом начинается при 710°С, с магнетитом Fe_3O_4 - при 830°С, с FeO – при 920 °С, с оксидами марганца (II) и хрома (III) соответственно 1150°С и 1240°С.

Методика проведения экспериментальных исследований

Для проведения экспериментальных работ выбраны компоненты шихты, состоящие из отходов от обогащения хромитовой руды, красного оксида железа, древесного угля, химический состав которого представлен в таблице А.1 Было подготовлено лабораторное оборудование к проведению экспериментальных работ. Подготовлена лабораторная установка по подготовке шихты для проведения восстановительно-обжиговых процессов. Были доставлены образцы

комплексных руд из месторождений хромитового сырья (Донской ГОК), определены их химические составы, массовые соотношения для проведения экспериментов.

Методика восстановления металлов твердым углеродом предусматривает измельчение мелких отходов и твердого углеродосодержащего восстановителя.

Таблица А.1 – Химический состав использованных компонентов шихты

Наименование материалов	Химический состав, %												
	$Fe_{общ}$	FeO	Fe_2O_3	MnO	Mn	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	S	C
Красный оксид железа	66,7	–	98,0	–	0,4	–	–	–	–	–	0,03	0,02	–
Хромитовый отход	11,5	13,24	–	0,52	–	52,36	5,72	7,86	0,64	18,35	0,002	0,013	–
Древесный уголь***	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,37	95
Примечание: * – остальное зола A^c= 1,63.													

В целях обеспечения их эффективного физико-химического взаимодействия каждую систему по отдельности подвергли измельчению на электровибрационном истирателе, представленном на рисунке А.1

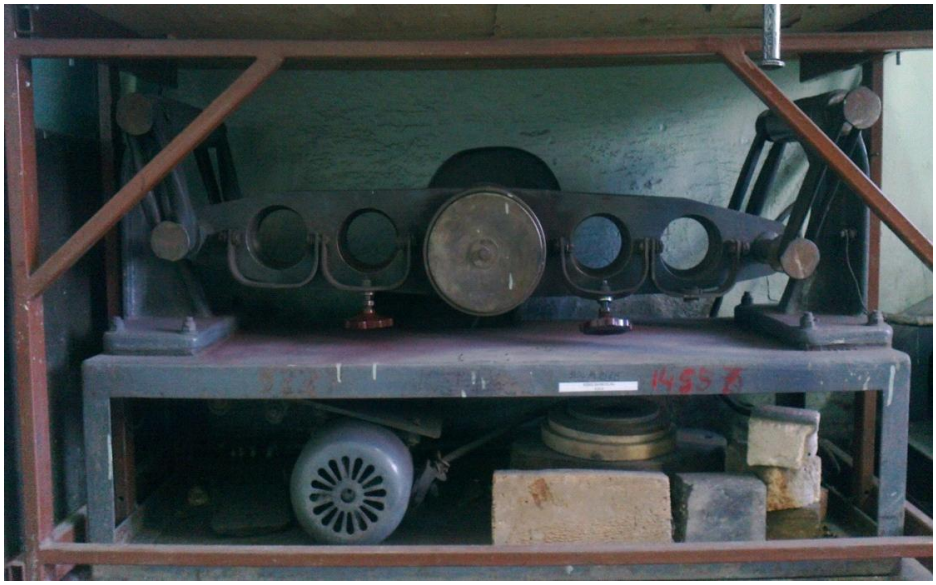


Рисунок А.1 – Электровибрационный истиратель

Продолжение приложения А

Измельченные компоненты в заданных массовых соотношениях смешивали так, чтобы оксиды металлов и твердый углерод равномерно распределялись в массе шихты.

Мелкодисперсную комплексную шихту гранулировали в тарельчатом грануляторе на органической связующей в виде раствора меласа в воде. Лабораторный тарельчатый гранулятор показан на рисунке А.2.

Рисунок А.2 – Лабораторный тарельчатый гранулятор

Полученные сырые гранулы фракции 8-20 мм, предварительно сушили при 400 °С. Осушенные гранулы порциями 100 гр. загружали в герметическую лабораторную ячейку, изготовленную из кварцевой трубки диаметром 38 мм. Ячейку с содержимым вводили в нагревательную печь и нагревали со скоростью 10 °С/мин до 1000-1150 °С при которой выдерживали до полного прекращения выделения газа, что означало завершение редукции оксидов железа и высших оксидов хрома.

Продолжение приложения А

Рисунок А.3 –Трубчатая печь СУОЛ-044 12-М2

Одновременно контролировали количество и состав выделяющиеся газа-продукта реакций CO_2 и CO, которые позволяли определять количество газифицированного кислорода оксидов по формуле:

$$\Delta M_{O_з} = 0{,}714 \cdot 10^{-2} \Delta v_г \cdot (CO + 2CO_2),\ м^3. \qquad (A.37)$$

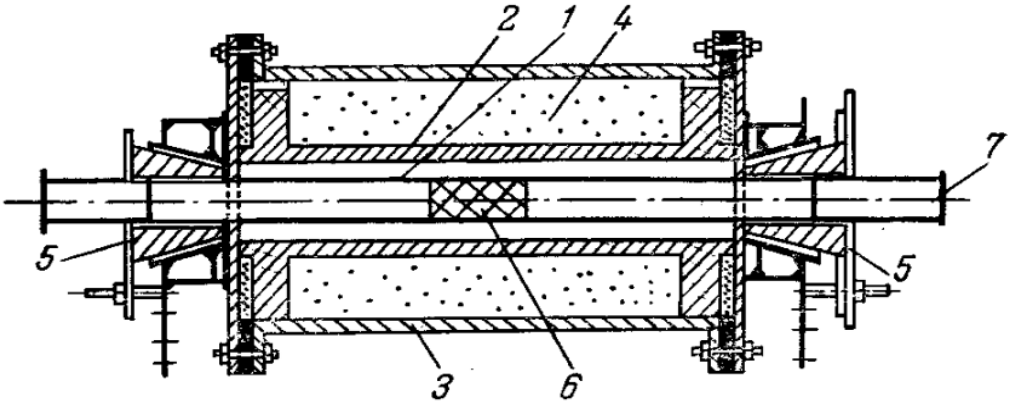
где 0,714 – коэффициент пересчета объема газа в массу кислорода (кг/м^3);

$v_г$– объем выделенного газа, м^3;

CO, CO_2– концентрации газов CO и CO_2, %.

Подготовленная шихта в виде гранул, содержит оксиды восстанавливаемых металлов железа, хрома и одновременно твердый углерод - восстановитель. Присутствие оксидов железа в шихте было обязательным. Железо углеродом восстанавливается из оксидов до металлического состояния раньше, чем хром уже при 1000-1100 °С и образует связку между твердыми частицами. Это предотвращает рассыпание гранул. Еще не восстановленные оксиды Cr_2O_3 будут находиться в окружении металлического железа, поэтому восстановление их твердым углеродом, при дальнейшем повышении температуры улучшается.

Полученные образцы металлизованных продуктов проплавляли в печи Таммана под нейтральной атмосферой (при продувке аргоном). Плавка металлизованных и полуметаллизованных продуктов в области температуры 1500-1550°С приводит довосстановлению остаточной концентрации оксидов хрома до металлического состояния и практически полному расходованию введенного в состав шихты твердого углерода.



1 – труба малого размера; 2 – труба большого размера; 3 – корпус печи; 4 – изоляционный материал; 5 – графитовые контактные конусы для подвода электрического тока; 6 – коксовая насадка; 7 – пирометр.

Рисунок А.4 – Печь Таммана

Таким образом, методика подготовки шихты и организации восстановительных процессов с использованием твердого углерода обеспечивает процесс переработки мелких отходов хромитовых руд и получение из них железо-хромистых сплавов.

1) Определяем концентрации высших оксидов металлов – Fe, Mn:

$Fe_2O_3 = 1{,}4285 \cdot Fe = 1{,}4285 \cdot 27{,}51 = 39{,}30\%$

$MnO_2 = 0{,}775 \cdot MnO = 0{,}775 \cdot 0{,}155 = 0{,}120\%$

В процессе восстановительного обжига, металлизации и плавки шихты газифицируется кислород оксидов металлов по следующим фазовым превращением: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$; $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$; $Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4 \rightarrow CrO$; $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO$; TiO_2; P_2O_5.

Кислород перечисленных оксидов газифицируется при взаимодействии с твёрдым углеродом в виде CO_2 и CO. Соотношение CO_2 и CO в образующемся газе изменяется в зависимости от стадии восстановления оксидов по фазовым превращениям и температурного уровня протекания процесса. Поэтому оценка количества газифицируемого кислорода из смеси шихты имеет практическое значение.

А.2 Анализ экспериментальных данных

Определение количества газифицируемого кислорода шихты

а) При восстановлении железа. Прежде всего по составу рудной части шихты оценим соотношение высших и низших оксидов.

Далее по методике определяем количество газифицируемого кислорода по ступеням восстановления оксидных фаз:

На уровне $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$:

$\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}111 \cdot Fe_{(г)} = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}111 \cdot 39{,}3 = 0{,}019$ кг/кг шихты,
где $Fe_{(г)}$ – концентрация железа в гематитовом состоянии, %.

На уровне $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$:
$\Delta O_2 = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}222 \cdot Fe_{(г)} = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}222 \cdot 39{,}3 = 0{,}037$ кг/кг шихты.

Недовосстановленное железо остается в виде FeO и может быть учтено на последней ступени умножением на соответствующее значение степени усвоения, то есть на:
На уровне $FeO \rightarrow Fe$:

$\Delta O_3 = 10^{-2} \cdot \eta_{Fe} \cdot (0{,}4285 \cdot 0{,}667 \cdot Fe_{(г)} + 0{,}222 \cdot FeO) =$
$= 10^{2} \cdot 0{,}98 \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}667 \cdot 39{,}3 = 0{,}110$ кг/кг шихты.

Всего газифицируемого кислорода при восстановлении железа:

$\Delta O_{Fe} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3 = 0{,}019 + 0{,}037 + 0{,}110 = 0{,}166$ кг/кг шихты.

б) При восстановлении марганца. В исходной шихте всего оксида марганца MnO=0,155 %, из них в виде Mn находится:

$Mn = 0{,}7746 \cdot MnO = 0{,}7746 \cdot 0{,}155 = 0{,}12\%$,

$MnO \rightarrow Mn$: $\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot 0{,}80 \cdot 0{,}4363 \cdot 0{,}667 \cdot 0{,}12 = 0{,}000279$ кг/кг шихты.

Всего кислорода при восстановлении марганца:
$\Delta O_{Mn} = 0{,}000279$ кг/кг шихты.

в) При восстановлении хрома. В исходной шихте всего оксида хрома $Cr_2O_3 = 36{,}95\%$, из них в виде Cr находится:

$$Cr = 0{,}684 \cdot Cr_2O_3 = 0{,}684 \cdot 36{,}95 = 25{,}27\%.$$

Далее по методике определяем количество газифицируемого кислорода по ступеням восстановления:

$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4$:
$\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}111 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}111 \cdot 25{,}27 = 0{,}0129$ кг/кг шихты,

$Cr_3O_4 \rightarrow CrO$:
$\Delta O_2 = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}222 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}222 \cdot 25{,}27 = 0{,}0259$ кг/кг шихты,

$CrO \rightarrow Cr$:
$\Delta O_3 = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}667 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0{,}4615 \cdot 0{,}667 \cdot 25{,}27 = 0{,}0778$ кг/кг шихты.
Суммарное количество газифицируемого кислорода оксидов хрома:

$\Delta O_{Cr} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3 = 0{,}0129 + 0{,}0259 + 0{,}0778 = 0{,}1166$ кг/кг шихты.

Определение расхода углерода:

$g'_{C} = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ {[27,51 (0,4285 (0,111 (1-0,5·0,9) + 0,222 (1-0,5·0,52) + 0,667 (1-0,5·0,36)))] + 0,12·(0,2909) + 25,27·(0,4615)} = $0{,}75 \cdot 10^{-2}$ {[9,1]+0,0349+11,66} = 0,156 кг/кг шихты.

$g'_{1др.\ уг.} = g'_C /(10^{-2} \cdot C_{эф}) = 0{,}156/0{,}95 = 0{,}164$ кг/кг шихты.

Определяем концентрации высших оксидов металлов – Fe, Mn:
$Fe_2O_3 = 1{,}4285 \cdot Fe = 1{,}4285 \cdot 24{,}2 = 34{,}57\%$,
$MnO_2 = 0{,}775 \cdot MnO = 0{,}775 \cdot 0{,}126 = 0{,}098\%$.

а) При восстановлении железа.

На уровне $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$:
$\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}111 \cdot Fe_{(г)} = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}111 \cdot 34{,}57 = 0{,}016$ кг/кг шихты,

где $Fe_{(г)}$ – концентрация железа в гематитовом состоянии, %.

На уровне $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$:
$\Delta O_2 = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}222 \cdot Fe_{(г)} = 10^{-2} \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}222 \cdot 34{,}57 = 0{,}033$ кг/кг шихты.

Недовосстановленное железо остается в виде FeO и может быть учтено на последней ступени умножением на соответствующее значение степени усвоения, то есть на:
На уровне $FeO \rightarrow Fe$:
$\Delta O_3 = 10^{-2} \cdot \eta_{Fe} \cdot (0{,}4285 \cdot 0{,}667 \cdot Fe_{(г)} + 0{,}222 \cdot FeO) =$
$= 10^{2} \cdot 0{,}98 \cdot 0{,}4285 \cdot 0{,}667 \cdot 34{,}57 = 0{,}097$ кг/кг шихты.

Всего газифицируемого кислорода при восстановлении железа:

$\Delta O_{Fe} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3 = 0{,}016 + 0{,}033 + 0{,}097 = 0{,}146$ кг/кг шихты.

б) При восстановлении марганца. В исходной шихте всего оксида марганца MnO = 0,126 %, из них в виде Mn находится:

$Mn = 0{,}7746 \cdot MnO = 0{,}7746 \cdot 0{,}126 = 0{,}098\%$,

$MnO \rightarrow Mn$: $\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot (0{,}80 \cdot 0{,}4363 \cdot 0{,}667 \cdot 0{,}098) = 0{,}000228$ кг/кг шихты.

Всего кислорода при восстановлении марганца:
$\Delta O_{Mn} = 0{,}000228$ кг/кг шихты.
в) При восстановлении хрома. В исходной шихте всего оксида хрома

Cr_2O_3 = 40,06%, из них в виде Cr находится:

$Cr = 0,684 \cdot Cr_2O_3 = 0,684 \cdot 40,06 = 27,40\%$.

Далее по методике определяем количество газифицируемого кислорода по ступеням восстановления:

$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3O_4$:
$\Delta O_1 = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,111 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,111 \cdot 27,40 = 0,0140$ кг/кг шихты,

$Cr_3O_4 \rightarrow CrO$:
$\Delta O_2 = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,222 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,222 \cdot 27,40 = 0,0281$ кг/кг шихты,

$CrO \rightarrow Cr$:
$\Delta O_3 = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,667 \cdot Cr = 10^{-2} \cdot 0,4615 \cdot 0,667 \cdot 27,40 = 0,0843$ кг/кг шихты.

Суммарное количество газифицируемого кислорода оксидов хрома:
$\Delta O_{Cr} = \Delta O_1 + \Delta O_2 + \Delta O_3 = 0,0140 + 0,0281 + 0,0843 = 0,1264$ кг/кг шихты.

Определение расхода углерода:

$g'_{C.} = 0,75 \cdot 10^{-2}$ {[24,2 (0,4285 (0,111 (1-0,5·0,9) + 0,222 (1-0,5·0,52) + 0,667 (1-0,5·0,36)))] + 0,098·(0,2909) + 27,40·(0,4615)} = $0,75 \cdot 10^{-2}$ {[8,00]+0,0285+12,65} = 0,155 кг/кг шихты.
$g'_{2др.\ уг.} = g'_C / (10^{-2} \cdot C_{эф}) = 0,155/0,95 = 0,163$ кг/кг шихты.

Определение расхода углерода как восстановителя при температуре 1150ºС

При трехступенчатом превращении количество газифицируемого кислорода на каждой ступни составляет определить коэффициенты распределения газифицируемого кислорода на всех трех ступенях. Определение коэффициенты распределения газифицируемого кислорода по фазам оксидов при температуре 1100^0 С. Коэффициенты распределения газифицируемого кислорода на трех ступенях превращения составят соответственно

На восстановления железа:

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$:	= 190/(190+5) = 0,974;	= 5/(190+5) = 0,026;
$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$:	= 110/(110+45) = 0,7096;	= 45/(190+45) = 0,1915;
$FeO \rightarrow Fe$:	= 50/(50+75) = 0,4;	= 50/(50+75) = 0,4.

Расход углерода на восстановление железа определяем по формуле:

$$g'_C = 0,75 * \Sigma[(\Delta O_i(1-0,5\gamma_{o1i}).$$

Значения газифицированного кислорода по ступеням оксидов:

$g'_{C,Fe}$= 0,75·10^{-2} [27,51(0,4285(0,019·(1-0,5·0,974) +
+ 0,037·(1-0,5·0,7096)+0,110·(1-0,5·0,4)] = 0,0107 кг/кг шихты.

На восстановления марганца:

$MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$:	=200/(200+0) = 1;	= 0/(200+0) = 0;
$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$:	= 160/(160+20) = 0,7;	= 20/(160+20) = 0,1111;
$Mn_3O_4 \rightarrow MnO$:	= 80/(80+60) = 0,4;	= 60/(80+60) = 0,4286;
$MnO \rightarrow Mn$:	= 16/(16+92) = 0;	= 92/(16+92) = 0,8519.

Расход углерода на восстановление марганца:
$g'_{C,\,Mn}$=0,75·[0,000279·(1-0,5·1)]=0,000104 кг/кг шихты.

Суммарный расход углерода-реагента:

$g'_C = g'_{C,\,Fe} + g'_{C,\,Mn}$ = 0,0107+0,000104 = 0,01080 кг/кг шихты.

Это количество углерода подаётся в виде древесного угля, в котором содержание углерода 95,0%. С корректировкой содержания углерода определяем расход древесного угля:

$g'_{1др.\,уг.} = g'_C /(10^{-2}\cdot C_{эф})$ = 0,0108/0,95 = 0,0114 кг/кг шихты.

$g'_{2др.\,уг} = g'_C /(10^{-2}\cdot C_{эф})$ = 0,0084/0,95=0,0088 кг/кг шихты.

$g'_{3др.\,уг} = g'_C /(10^{-2}\cdot C_{эф})$ =0,0063/0,95=0,0066 кг/кг шихты.

$g'_{4др.\,уг} = g'_C /(10^{-2}\cdot C_{эф})$ =0,0038/0,95=0,0040 кг/кг шихты.