

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Акимов Евгений Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА
СОВМЕЩЕННЫМ АЛЮМИНО-СИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ПРО-
ЦЕССОМ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких метал-
лов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
профессор доктор технических наук
Рощин Василий Ефимович

Челябинск

2014

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ФОСФОРА В МЕТАЛЛ И СПОСОБЫ ЕГО ДЕФОСФОРАЦИИ	5
1.1. Дефосфорация стали	5
1.2. Источники и основные направления снижения содержания фосфора в производстве низкоуглеродистого феррохрома	12
1.2.1. Анализ сырья, используемого в производстве низкоуглеродистого феррохрома	15
1.2.2. Способы дефосфорации низкоуглеродистого феррохрома	20
Выводы по главе 1	25
Цели и задачи исследования	27
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА СОВМЕЩЕННЫМ АЛЮМИНОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ	28
2.1. Физико-химические основы процесса	29
2.2. Термодинамический расчёт восстановления хрома алюминием и кремнием из хромовой руды	34
2.2.1. Методика расчёта	36
2.2.2. Результаты расчётов	37
Выводы по главе 2	59
ГЛАВА 3. ВЫПЛАВКА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА С СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА МЕНЕЕ 0,015% В РАФИНИРОВОЧНОЙ ПЕЧИ	61
3.1. Методика проведения плавки	61
3.2. Результаты промышленных плавки	65
3.3. Себестоимость сплава промышленной выплавки	75
3.4. Обсуждение результатов	76
Выводы по главе 3	84
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ШЛАКОВ	86

4.1. Методика измерения электропроводности	88
4.2. Результаты экспериментов	90
Выводы по главе 4	93
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	94
Список использованных источников	96
Приложение – Акт о внедрении технологии производства низкоуглеродистого феррохрома совмещенным алюмино-силикотермическим процессом	107

Введение

Требования к содержанию вредных примесей неуклонно ужесточаются. Известно, что свойства стали и сплавов в значительной степени зависят от содержания таких примесей как углерод, сера, фосфор, азот и другие. Особенно сложной является проблема снижения содержания фосфора в высокохромистых сталях и сплавах. К таким сталям относятся коррозионностойкие хромоникелевые и хромистые (суперферритные), а также сплавы с содержанием хрома до 40%.

Известные способы дефосфорации (слабоокислительный, газовый, плазменный) имеют каждый свои достоинства, но не обеспечивают в полной мере выполнения основных требований, предъявляемых к процессу дефосфорации. Кроме того, они требуют увеличения числа дополнительных операций с использованием специального оборудования, что приводит к увеличению затрат при обработке стали и снижению производительности.

Требуются достаточно простые процессы, которые можно было бы относительно просто включить в технологическую схему, и которые обеспечивали бы высокую степень дефосфорации, низкую стоимость применяемых материалов.

Гарантированным способом снижения содержания фосфора при производстве сталей и сплавов с высоким содержанием хрома является использование феррохрома с низким содержанием фосфора, так как основная часть фосфора поступает в сталь из низкоуглеродистого феррохрома. Поэтому использование низкофосфористого низкоуглеродистого феррохрома позволит выплавлять хромистые стали с требуемым содержанием фосфора.

Основное количество фосфора (50...60%) в низкоуглеродистый феррохром поступает из ферросиликохрома, который используется в качестве восстановителя хрома и железа из хромовой руды, а также является дополнительным источником хрома. Использование низкофосфористого восстановителя позволит снизить содержание фосфора в сплаве.

ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ФОСФОРА В МЕТАЛЛ И СПОСОБЫ ЕГО ДЕФОСФОРАЦИИ

1.1. Дефосфорация стали

Проблема производства высокохромистых сталей и сплавов с пониженным содержанием фосфора весьма актуальна [1]. Проблемы дефосфорации стали и ферросплавов, процессами рафинирования сплавов хрома и высокохромистых расплавов, разработкой методов шлаковой и газовой дефосфорации, а также технологиями производства низкофосфористого феррохрома занимались на протяжении многих лет сотрудники ряда научных коллективов, в том числе кафедры металлургии стали и ферросплавов НИТУ МИСиС. Высокое содержание фосфора в сталях отрицательно влияет на качество хромсодержащих сталей, поскольку приводит к понижению их служебных характеристик. Концентрация хрома в сталях изменяется от десятых долей процента до 30...40 процентов и зависит от назначения и предъявляемых к стали требований [2 - 5]. В хромистых среднелегированных сталях содержание хрома составляет 5...10%, хромокремнистых (X9C2, X10C2M) 6...10% хрома, хромистых сталях мартенситного класса 10...17% хрома, в высокохромистых сталях с азотом (X28AN) 17...30% хрома. Хром входит в состав инструментальных сталей, быстрорежущих, штамповых для холодного и горячего деформирования. Хромоникелевые стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов используются в агрессивных средах (морская вода), в том числе при добыче нефти и газа. Разнообразие сортамента хромсодержащих сталей требует применения различных марок феррохрома, а чистота хромсодержащих сталей влияет не только на эксплуатационные свойства, но и на конкурентоспособность при гарантиях по содержанию примесей (углерода, фосфора, серы, азота).

Основное требование, предъявляемое к сталям группы нержавеющей и жаропрочных – коррозионная стойкость (способность противостоять воз-

действию агрессивной среды при обычных температурах) или жаростойкость (сопротивлению воздействию газовой среды или высоких температур).

Фосфор снижает свойства высокохромистых сталей, придавая им хрупкость и увеличивая склонность к хрупкому излому. При увеличении содержания фосфора на 0,01% в стали порог хладноломкости повышается на 20...25 °С, так как фосфор находится в твердом растворе и влияет на свойства стали посредством изменения свойств феррита и аустенита. Воздействие фосфора на свойства стали усугубляется его склонностью к ликвации.

Максимально допустимое содержание фосфора в высоколегированных сталях ограничено относительно низким пределом, который составляет 0,02...0,05%. Для изготовления различных деталей ответственного назначения в энергомашиностроении, двигателестроении, турбиностроении, при изготовлении лопаток турбин, деталей специальной техники используют высокохромистые жаропрочные сплавы (ХН55ВМТКЮ, ХН55МВЮ) с содержанием фосфора 0,008... 0,015%.

Основными источниками поступления фосфора при производстве низкоуглеродистой высоколегированной стали из шихтовых материалов в легированную высокохромистую сталь являются: легированный лом, окисленный полупродукт, феррохром. Доля вносимого фосфора компонентами шихты при производстве высокохромистой низкоуглеродистой стали тем или иным процессом не постоянна. В зависимости от количества и качества легированного лома доля вносимого фосфора с низкоуглеродистыми хромсодержащими лигатурами составляет 30...70%.

Известны несколько направлений дефосфорации высокохромистых расплавов:

- смешение высокофосфористых расплавов с низкофосфористыми материалами;
- дефосфорация электрохимическими методами;
- обработка шлаковыми смесями, связывание фосфора фосфидообразующими элементами;

- дефосфорация за счет образования летучих соединений в газовую фазу;
- использование низкофосфористых шихтовых материалов.

В настоящее время проблема удаления фосфора из высокохромистой стали решается путём незначительного снижения содержания фосфора при смешивании двух расплавов (низкофосфористого нелегированного и фосфористого легированного с повышенным содержанием фосфора) или за счёт использования низкофосфористых исходных шихтовых материалов.

При дефосфорации расплава значительную роль играет окислительный потенциал системы, который определяет не только характер перехода фосфора в шлак, но и количество легирующего элемента, утраченного в шлак.

Дефосфорация расплавов с использованием специальных флюсов при производстве низколегированной стали, как правило, не вызывает особых трудностей. Однако в процессе дефосфорации хромистых сталей происходит значительное окисление хрома. Для снижения потерь хрома при дефосфорации возможно использовать флюсы, обладающие высокой сорбционной способностью и высокой фосфатной емкостью.

Наиболее широко используемые оксиды щелочных и щелочноземельных элементов – CaO , BaO , K_2O , Na_2O , Li_2O могут использоваться при дефосфорации высоколегированных расплавов. Использование флюсов на основе CaO получило широкое распространение вследствие доступности и низкой стоимости извести. Обработка высоколегированных расплавов флюсами CaO сопровождается низкой степенью дефосфорации и высокой потерей хрома со шлаком. Использование флюсов на основе CaO с добавлением CaF_2 , CaCl_2 , Na_2O улучшают условия дефосфорации.

Исследования Накамура и Сано [6] влияния флюсов на основе CaO - CaF_2 с высокой фосфатной ёмкостью на хромсодержащие расплавы с содержанием хрома 8...28% показали, что максимальная степень дефосфорации достигла 49%, причём потери хрома составили менее чем 0,5%.

В работе [7] авторами показано, что флюсы на основе CaO с использованием CaF₂ и CaCl₂ увеличивают фосфатную ёмкость, при этом степень дефосфорации составляла более 50%. С увеличением содержания CaCl₂ увеличивается фосфатная ёмкость. Но использование шлаков с добавлением CaCl₂ приводит к образованию летучих соединений с хлором во время обработки металла, что ограничивает отрицательным влиянием на окружающую среду.

Как показали исследования Гардуса и Холаппа [8] флюсов CaO - CaCl₂ - Cr₂O₃, CaO - CaF₂ - Cr₂O₃, CaO - NaF₂ - Cr₂O₃, степень дефосфорации расплава флюсами системы CaO - NaF₂ - Cr₂O₃ составляет 54%.

Использование флюсов на основе CaO с добавлением до 3% Na₂O в работе [9] позволило увеличить коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком до 100 единиц.

В результате исследования [8] установлено, что использование NaF в большом количестве 50...60% позволяет увеличить степень дефосфорации до 55%.

В работе [10] исследования шлаков на основе BaO показали, что оксид бария оказывает сильное влияние на коэффициент активности P₂O₅ в шлаке. Так, при одинаковых мольных долях CaO и BaO, равных 0,4, значения логарифма коэффициента активности P₂O₅ составляют 13,8 и 15,2 соответственно. Наиболее эффективными являются флюсы на основе BaO - BaF₂, но высокая стоимость флюса BaO не позволяет использовать более 10...20% BaO при производстве стали.

Исследователями в работе [8] отмечается, что соединения бария систем BaCO₃ - BaCl₂, BaCO₃ - BaO - BaCl₂, BaCO₃ - BaCl₂ - Fe₂O₃, BaO - BaF₂ - Cr₂O₃ способствуют снижению содержания фосфора в расплаве до 70%.

Таким образом, флюсы на основе BaO являются более предпочтительными с точки зрения дефосфорации высокохромистых сталей в отличие от флюсов на основе CaO, но высокая стоимость флюсов не позволяют применять их в массовом производстве.

Флюсы на основе карбонатов щелочноземельных металлов обладают хорошей дефосфорирующей способностью, и их можно использовать для обработки хромсодержащих сталей. При обработке стали содой в работах [11] и [12] выявлено, что максимальная степень дефосфорации составила 60%, при этом удаление фосфора происходило лучше при пониженных температурах.

Использование шлакообразующих смесей систем $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$, $\text{Ba}_2\text{CO}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ позволили достичь степени дефосфорации 50...60% при оптимальном температурном режиме 1525...1550°C и массе ШОС не более 3% от массы расплава [13]. Высокие потери хрома, рефосфорация, а также узкий температурный режим не позволяет использовать такие смеси в массовом производстве.

Возможно проводить дефосфорацию при очень низком парциальном давлении кислорода, порядка 10^{-18} атм и ниже. В работе [14] авторы изучали дефосфорацию стали при обработке металлическим кальцием и карбидом кальция. Определено, что при добавлении 1% кальция степень дефосфорации составляет более 65%, при 2% - более 80%. Дефосфорация протекала эффективнее при более низких температурах процесса. Влияние содержания углерода, определяющего температуру плавления стали, имеет большое влияние на процесс дефосфорации. Процесс протекает более полно при пониженных температурах вследствие интенсивного испарения кальция.

Одновременно данный процесс вызывает ряд трудностей и необходимость соблюдения условий: определения способа ввода и применения различных добавок для снижения испарения кальция, ограничение времени обработки при интенсивном науглероживании, рефосфорация. С экологической точки зрения в ходе процесса дефосфорации образуется неустойчивое соединение Ca_3P_2 , которое при взаимодействии с влагой образуют токсичный газ – фосфин.

При использовании шлаков на основе $\text{CaC}_2 - \text{CaF}_2$ степень дефосфорации зависит от содержания хрома в стали и составляет 20...70%, но при этом значительно увеличивается содержание углерода в металле [15].

В результате лабораторных и промышленных экспериментов по изучению степени использования карбида кальция определено, что чем ниже содержание углерода в металле, тем более полно происходит распад CaC_2 и выше эффективность его использования при дефосфорации. Установлено, что максимальное количество карбида кальция при рафинировании металла не должно превышать 10% [16]. Однако высокие потери кальция на испарения удорожает процесс.

Таким образом, дефосфорация флюсами на основе металлического кальция и его карбида позволяет получить высокую степень дефосфорации, но вызывает ряд трудностей и необходимость соблюдения условий: определения способа ввода и применения различных добавок для снижения испарения кальция, ограничение времени обработке при интенсивном науглероживании, рефосфорация.

Авторами в работе [17] выполнено исследование термодинамических свойств систем Fe - P, Mn - P, Cr - P, Ca - P, Ba - P, Fe - Mn - P, Fe - Cr - P, Ca - Sb, CaF_2 - Ca_3P_2 , Ca - CaF_2 - Ca_3P_2 , Ca - CaF_2 - Ca_3P_2 - CaO в интервале температур 650...1873 К. На основании полученных результатов рассмотрены возможности рафинирования высоколегированных сталей и ферросплавов от фосфора и сурьмы щелочноземельными металлами в восстановительных условиях. Показано, что для рафинирования наиболее эффективна смесь 20...30 мол.% Ca – 50...60 мол.% CaF_2 – 18...22 мол.% CaO, но процесс должен проводиться в условиях химического вакуума при низких парциальных давлениях кислорода (<10...19 Па) и азота (<0,1...10 Па). Параллельно будет происходить удаление и других вредных неметаллических (O, N, S, As) и металлических (Sn, Pb, Bi, Cu) примесей.

В исследованиях [18] Гуанцян Ли изучал влияние добавок K_2O и Na_2O в шлаки системы SiO_2 - FeO - P_2O_5 и показал, что максимум дефосфорирующей способности шлака достигается при отношении $(m(\text{CaO}) + m(\text{Na}_2\text{O}))/m(\text{FeO})$ равном 1,3...1,5, причём с увеличением температуры дефосфорирующая способность снижается. Коэффициент распределе-

ния фосфора составил $I_g(Lp)=1,6...2,8$. Но такой метод требует использования добавок K_2O и Na_2O в количестве 8..10%, что существенно повышает стоимость сплава.

В целом, дефосфорация хромсодержащих сплавов с помощью флюсов имеет ряд недостатков:

- потеря легирующих элементов;
- повышенная активность наводимого шлака по отношению к огнеупорной футеровке;
- низкая экономическая эффективность вследствие применения дорогих материалов и оборудования;
- большая кратность шлака;
- возможность рефосфорации.

Известен способ снижения содержания фосфора в стали путем удаления в газовую фазу, который имеет ряд преимуществ по сравнению с флюсовым. Механизм перевода фосфора в газовую фазу описан в работе [19]. Механизм дефосфорации путем перехода в газовую фазу осуществляется в 2 стадии. В первой стадии фосфор наряду с другими компонентами расплава окисляется и переходит в шлаковую фазу в виде P_2O_5 . В качестве окислителя возможно использование газокислородных смесей либо твердого окислителя. Во второй стадии для рафинирования стали от фосфора в зону образования оксидной фазы вводится углерод в виде графита. Максимальное значение дефосфорации, полученное в ходе рафинирования, составляло 50...60% при обработке шлака в течение 3...4 мин с минимальными потерями хрома. При более длительной выдержке степень дефосфорации снижается до 20%.

В результате экспериментов авторами в работе [20] показано снижение содержания фосфора в железе на 20...30% при содержании азота 0,5% в плазмообразующем газе и общем давлении 1,0 атм. Дефосфорация металла при плазменно-дуговом нагреве с использованием в качестве дефосфораторов газообразные вещества недостаточно изучена.

В настоящее время не найден универсальный метод получения низкофосфористых высокохромистых низкоуглеродистых сталей и сплавов. Способ дефосфорации с помощью флюсов в слабоокислительных и восстановительных условиях малоэффективен вследствие значительных потерь хрома и требует низкой окисленности металла, высокой кратности шлака, отличается высокой активностью флюсов по отношению к огнеупорным материалам, а также возможностью рефосфорации.

Альтернативные способы дефосфорации хромсодержащих сталей (слабоокислительный, газовый, плазменный) связаны с увеличением числа дополнительных операций с использованием специального оборудования, что приводит к увеличению затрат на обработку стали и снижению производительности.

Гарантированным эффективным способом снижения содержания фосфора в высокохромистых сталях и сплавах является использование качественных шихтовых материалов. Большая часть фосфора поступает в сталь вместе с низкоуглеродистым феррохромом, поэтому снижение содержания в нём фосфора позволит снизить содержание фосфора в готовой стали без применения каких-либо дорогостоящих флюсов и сократить время на обработку стали или увеличить долю легированного лома в составе шихтовых материалов.

1.2. Источники и основные направления снижения содержания фосфора в производстве низкоуглеродистого феррохрома

Содержащийся фосфор в шихтовых материалах практически полностью переходит в феррохром вследствие окислительно-восстановительных условий плавки. Более высокое химическое сродство хрома к кислороду в сравнении со сродством фосфора к кислороду характеризует хром как восстановитель по отношению к фосфору. Поэтому не только кремний и алюминий, но и хром восстанавливает фосфор из его кислородных соединений.

Существуют два процесса промышленного производства низкоуглеродистого феррохрома: силикотермический и алюминотермический [21 - 27].

В настоящее время классическая технология производства низкоуглеродистого феррохрома основана на процессе силикотермического восстановления хрома и железа из хромовой руды в присутствии извести в электродуговых печах с наклоняющейся ванной является базовой [28 - 29]. Печная технология с использованием ферросиликохрома, являющимся восстановителем хрома и железа из хромовой руды позволяет получать низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора не более 0,05%. При определенном подборе шихтовых материалов можно получать феррохром с содержанием фосфора не более 0,03% при этом содержание фосфора в хромовой руде не должно превышать 0,003%, в извести – 0,006% [28]. Такое содержание фосфора в извести обеспечивается использованием известняка, содержащего не более 0,004% фосфора. Большое значение имеет содержание фосфора в ферросиликохроме, т.к. содержащийся в нём фосфор полностью переходит в сплав. Содержание фосфора в ферросиликохроме не должно превышать 0,025%. Основное количество фосфора в низкоуглеродистый феррохром поступает вместе с ферросиликохромом и известью.

Силикотермический процесс реализован в ковше путём смешения хромоизвесткового расплава с жидким или твердым ферросиликохромом [30]. При этом существуют режимы предварительного обжига хромоизвестковой смеси, позволяющие частично удалять фосфор в газовую фазу.

Распределение фосфора между шихтовыми материалами силикотермического производства низкоуглеродистого феррохрома показано в табл. 1.

Основную часть фосфора вносит ферросиликохром, поэтому снижение содержания фосфора при производстве низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим процессом целесообразно за счет снижения содержания фосфора в ферросиликохроме или частичной его замены. Также возможно снижения содержания фосфора в хромовой руде и извести.

Таблица 1 – Распределения фосфора между шихтовыми материалами

Шихтовый материал	Количество, т	Содержание Р, масс. %	Доля Р, %
Хромовая руда	1,9	0,005	26
Ферросиликохром	0,7	0,025	49
Известь	1,5	0,006	25
Всего:			100

Существует алюминотермическая технология позволяющая получать безуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,01% за счёт низкого расхода извести и использования безфосфористого восстановителя – алюминия. Алюминотермическая технология подразумевает использование подготовленной рудно-известковой смеси и мелкозернистого порошка алюминия, что существенно повышает себестоимость сплава. Получение низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим процессом [31 - 33] можно вести на блок в плавильном горне или на блок с предварительным расплавлением части оксидов под электродами. Также возможно использовать электропечную плавку с предварительным расплавлением хромоизвестковой части оксидов под электродами с последующей загрузкой восстановительной части шихты, которая позволяет снизить расход алюминия. Безуглеродистый феррохром марок ФХ003А и ФХ004А, полученный алюминотермическим методом, содержит более 70% хрома и менее 0,01% фосфора [34].

Алюминотермическим способом возможно получать низкоуглеродистый феррохром с низким содержанием фосфора, однако высокая стоимость мелкозернистого порошка алюминия, а также затраты на подготовку шихтовых материалов делают производство сплава таким методом дорогим. Использование алюминия в слитках, стоимость которого в несколько раз ниже, порошка алюминия, а также использование классических шихтовых материалов, вероятно, позволит существенно снизить стоимость производства сплава таким методом.

В работах [35 - 37] авторами, показан способ получения рафинированного феррохрома с применением дешевых кремне-алюминиевых восстановителей, получаемых из отходов угледобывающей промышленности. В процессе плавки с использованием комплексного кремне-алюминиевого сплава происходит расплавление шихтовых материалов, сопровождаемое взаимодействием магнезиальной хромовой шпинели с алюминием восстановителя, в дальнейшем происходит разрушение хромомагнезиальной шпинели. Такое взаимодействие повышает скорость и полноту восстановления хрома шпинели кремнием ферросиликоалюминия. Использование ферросиликоалюминия не позволяет снизить содержание фосфора в сплаве. Такой способ позволил получить низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,05% и снизить себестоимость сплава.

Таким образом, существующая потребность в низкоуглеродистом феррохроме с содержанием фосфора менее 0,015% может быть решена путем совмещения алюминотермического и силикотермического процесса, причём использование алюминия в слитках, по-видимому, позволит, помимо снижения содержания фосфора в сплаве, снизить себестоимость сплава.

Помимо снижения содержания фосфора за счёт использования более чистых по фосфору шихтовых материалов, используемых для производства низкоуглеродистого феррохрома, возможны и другие направления:

- Снижения содержания фосфора в шихтовых материалах (хромовая руда, известь, ферросиликохром).
- Дефосфорации расплава низкоуглеродистого феррохрома.

1.2.1. Анализ сырья, используемого в производстве низкоуглеродистого феррохрома

Хромовая руда Донского горно-обогатительного комбината содержит не более 0,005% фосфора. При исследовании природы соединений фосфора в хромовой руде методом локального микрорентгеноспектрального анализа в

работе [38] авторами показано, что фосфор входит в состав не только цементных связок, но и рудных материалов – хромшпинелидов. Механическими способами обогащения руд (включая флотацию) дефосфорация хромовой руды затруднена. На Донском горно-обогатительном комбинате отработана технология селективного отделения железа, кобальта и фосфора от хромового концентрата или руды путём их проплавления с восстановителями с последующим использованием полученных рудно-известковых расплавов для выплавки сплава, содержащего более 90% хрома [39]. Провести глубокую дефосфорацию хромовой руды возможно с помощью химических способов обогащения. Обработка хромовой руды пятипроцентным раствором азотной кислоты позволяет снизить содержание фосфора в руде в 2...4 раза. Использование этого и ряд других химических способов [40] в промышленных условиях экономически нецелесообразно.

Таким образом, в настоящее время не существует приемлемой технологии дефосфорации хромовой руды.

Химический состав ферросиликохрома в зависимости от качества шихтовых материалов может изменяться, но основным источником поступления фосфора при производстве низкоуглеродистого феррохрома является ферросиликохром, который соответствует требованиям ГОСТ 11861-91. Химический состав ферросиликохрома марки ФХС48п показан в табл. 2.

Таблица 2 – Химический состав ферросиликохрома

Si	Cr	C	P	S
не менее, масс. %		не более, масс. %		
45	28	0,1	0,03	0,02

В табл. 3 показано распределение фосфора при производстве ферросиликохрома. Анализ источников поступления фосфора с шихтовыми материалами и распределение его между продуктами плавки на стадии получения ферросиликохрома показывает, что основными источниками фосфора явля-

ются углеродистые восстановители. При этом доля фосфора в ферросиликохроме зависит от содержания фосфора в углеродистых материалах.

Таблица 3 – Распределение фосфора между шихтовыми материалами

Показатель	Содержание фосфора, масс. %	Распределение фосфора, %
Ферросиликохром		
Загружено		
Кварцит	0,007	13
Передельный феррохром	0,028	23
Углеродсодержащие материалы	0,047	64
Получено		
Металл	0,025	79
Шлак и улёт	0,008	21

В работе [41] Гасик М.И. и другие показали, что при производстве передельного феррохрома и ферросиликохрома в качестве восстановителя используется металлургический кокс с содержанием фосфора 0,042...0,057%. Использование нефтяного кокса с содержанием фосфора 0,007% при сохранении качества других шихтовых материалов позволило получать феррохром с содержанием фосфора менее 0,02%. Но высокая стоимость низкофосфористых коксов ограничивает применение их в качестве восстановителя. В работе [42] проводились исследования по удалению фосфора и других вредных примесей из кокса с использованием нагрева в среде аргона при разном давлении с последующим выщелачиванием в кислых растворах.

Находящийся в ферросиликохроме фосфор связан в виде комплексных фосфидов железа и хрома, которые характеризуются высокой термодинамической прочностью [43]. Поэтому только с помощью щелочноземельных и редкоземельных элементов с большим сродством к фосфору по сравнению с хромом можно обеспечить дефосфорацию ферросиликохрома.

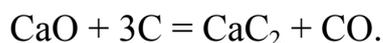
Теплота образования фосфида бария Ba_3P_2 , который при температуре плавления феррохрома 1630...1670 °С находится в газообразном состоянии, составляет 460430 Дж/моль (110000 кал/моль).

При вводе бария в виде лигатуры протекает реакция:

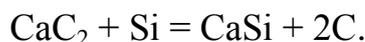


При обработке жидкого передельного ферросиликохрома в ковше силикобарием (35% бария) в количестве 5...6% от массы металла содержание фосфора в сплаве снижается с 0,04% до 0,015...0,020% [44]. Использование дорогостоящего силикобария не позволяет применять его в промышленном масштабе. Можно также проводить восстановительную дефосфорацию шлаками системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и $\text{BaO} - \text{BaF}_2$. Экспериментальные результаты, полученные Зайко В.П. в работе [45] по дефосфорации кремнийсодержащих сплавов, насыщенных углеродом, путем обработки шлаками высокой основности, показывают, что с повышением содержания кремния в сплаве значения коэффициентов распределения фосфора и серы возрастают.

При выдержке высокоосновного шлакового расплава в присутствии твердого углерода образуется карбид кальция:



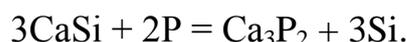
В шлаке системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ реакция начинается уже при температуре 1450 °С. В контакте со сплавом, содержащим кремний, карбид кальция в шлаке неустойчив и переходит в силицид:



С точки зрения термодинамики нельзя исключать возможность образования силицида кальция в результате силикотермического восстановления оксида кальция:



Прочная связь кальция в фосфиде кальция по сравнению с силицидом ($H^\circ_{298} = -300,96$ кДж/(моль_{Ca}) для Ca_3P_2 и $H^\circ_{298} = -75,24$ кДж/(моль_{Ca}) для CaSi обуславливает протекание обменной экзотермической реакции:



Суммарная реакция дефосфорации ферросплава в восстановительных условиях имеет вид:



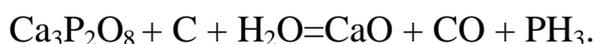
Сплавы без кремния, насыщенные углеродом, рафинируются такими шлаками значительно хуже [46].

Васютинский Н.А. исследовал влияние величины электроотрицательности шлаков ферросплавного производства на коэффициент распределения фосфора [47]. Оказалось, что ферросплавы (силикомарганец, феррохром и др.) существенно различаются по соотношению в них металлов и неметаллов (по среднеатомной электроотрицательности содержание в них анионов изменяется в пределах 54,1...60,6%), но среднеатомная электроотрицательность характеризуется стабильным значением и составляет $2,52 \pm 0,03$. При этом средний коэффициент распределения фосфора составляет $L_P = 0,09$. Переход фосфора из расплава металла в шлаковый расплав происходит тем интенсивнее, чем ниже сумма анионов в шлаке.

На практике [48] опробовано несколько технологических приемов для снижения содержания фосфора в ферросиликохроме путем подбора оптимальной количества кокса и каменного угля с пониженным содержанием фосфора. В ходе исследований достигнуто снижение содержания фосфора в ферросиликохроме до 0,021%.

При производстве низкоуглеродистого феррохрома с пониженным содержанием фосфора следует использовать свежееобожженую известь с содержанием фосфора менее 0,006%, содержанием оксида кальция не менее 98%, содержание CO_2 не должно превышать 0,5%.

Микрорентгеноспектральный анализ известняков показал, что фосфор содержится в сырье в виде индивидуальных фосфатов кальция [49]. Термодинамическим анализом реакции водяного пара установлено, что фосфор из $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ термодинамически прочного соединения может удаляться в виде летучего фосфористого водорода PH_3 .



При обжиге известняка создаются условия для газовой дефосфорации. Экспериментальным путём обнаружено наличие фосфористого водорода в отходящих газах при выплавке силикомарганца, что указывает на возможность дефосфорации сплавов путём подачи в зону восстановительных реакций водяного пара.

Таким образом, анализ шихтовых материалов, используемых для производства низкоуглеродистого феррохрома, показал, что дефосфорация хромовой руды, извести, ферросиликохрома в большинстве случаев невозможна, а также экономически нецелесообразна, и не может быть использована для массового производства.

1.2.2. Способы дефосфорации низкоуглеродистого феррохрома

Одним из направлений в технологии получения феррохрома с пониженным содержанием вредных примесей является получение низкоуглеродистого феррохрома с особо низким содержанием фосфора (порядка 0,01%), основанное на внепечном селективном его извлечении из рудно-известкового расплава за счет обработки кремнистым феррохромом (8...12% Si) [50]. При этом фосфор восстанавливается хромом и кремнием и переходит в металл. Одновременно с фосфором в этот металл переходят и другие примеси, например, никель, кобальт, цинк и др. металлы, оксиды которых менее прочны. Процесс ведется в трех ковшах. В результате в виде конечного продукта получают низкофосфористый феррохром (0,01...0,02% P) и попутный феррохром (0,030...0,032% P), при этом выход низкофосфористого феррохрома составляет 0,3...0,8 от массы общего феррохрома. Метод позволяет лишь перераспределить фосфор между металлическими продуктами плавки и поэтому не может быть рекомендован для массового производства феррохрома.

Большое количество исследований [51 - 54] посвящено созданию оптимальных условий для дефосфорации высокохромистых расплавов на конечной стадии производства за счет шлаковой слабоокислительной (восста-

новительной) дефосфорации путем использования флюсов с высокой фосфатной (фосфидной) емкостью; введения элементов, повышающих активность фосфора в металле, и поддержания необходимого окислительного потенциала в системе. Изучался переход фосфора из феррохрома с содержанием углерода 0,03...0,5%, 1%, 1,5%, 3% и 6% в шлак системы Ca – CaF₂ при различных концентрациях кальция в шлаке. Исследования в ЭШП показали линейную зависимость содержания фосфора в шлаке от содержания фосфора в металле; снижение содержания кальция в шлаке улучшает стабильность процесса, но ухудшает дефосфорацию [55].

Влияние добавок Na₂O в высокоосновных шлаках на их фосфатную емкость: для шлака CaO (25%) - Na₂O (25%) коэффициент распределения фосфора L_P на два порядка выше по сравнению с бинарным шлаком CaO (50%) - SiO₂ [56]. Для восстановительных шлаков, используемых в ковшевой обработке для раскисленных алюминием спокойных сталей, добавка 3 масс.% Na₂O к шлаку CaO(50%) - Al₂O₃(40%) - SiO₂(10%) увеличила величину L_P в 100 раз. Небольшие добавки Na₂O (до 10%) могут повышать дефосфорирующую способность шлаков [57]. Это подтверждается исследованием термодинамики процессов дефосфорации железоуглеродистых расплавов шлаками на основе оксидов, хлоридов и фторидов кальция, натрия, алюминия и бария.

Изучение перехода фосфора из металла в шлак проводили при плавке металла во взвешенном состоянии с контролируемой газовой фазой. Дефосфорирующую способность определяли по фосфатной и фосфидной емкостям. Обнаружено, что шлак, не содержащий оксида бария, но содержащий значительное количество CaCl₂ (70%), имеет высокую дефосфорирующую способность. Шлак с 13...38% BaO аналогичен шлакам с 47...50% CaCl₂. Из всех составов исследуемых шлаков наибольшую фосфатную емкость имели: CaO (16%), Al₂O₃ (4%), CaCl₂ (47%), BaO (13%), SiO₂ (9%) и CaCl₂ (53%), BaO (38%), SiO₂ (7%).

Исследование влияния флюсов на основе оксидов и солей бария на удаление фосфора из железохромистых [58], железохромуглеродистых [59] и железоуглеродистых [60 - 61] расплавов показало их положительную роль при слабоокислительных и восстановительных условиях процесса, но их высокая стоимость и химическая агрессивность к футеровке не позволили к настоящему времени широко использовать эти методы на практике. Поэтому возникает необходимость создания принципиально новых методов и технологий удаления фосфора из хромсодержащих расплавов.

В работах [62 - 67] использовали окатыши с предварительно восстановленным железом и хромом с различной степенью металлизации и офлюсованности для получения низкофосфористого феррохрома за счет расплавления восстановленных и измельченных окатышей в токе плазменной дуги с неокислительными свойствами и последующим рафинированием их в слое расплавленного шлака, состоящего из одного или более компонентов: Са, сплавы кальция, СаС₂, солей (в т.ч. фтористых) щелочноземельных металлов и РЗМ. В результате получен феррохром, содержащий, масс. %:

Cr	Fe	C	Si	P	S	[N]	[O]
64,5...64,6	30,9...31,4	0,02...0,8	3,2...3,3	0,008...0,009	0,006	0,009	0,0035

В работе [68] показано, что возможно удаление фосфора через газовую фазу путем перевода его в фосфид с использованием водяного пара как источника водорода для газовой дефосфорации. Фосфор и серу удаляют при выплавке ферросплавов в электропечи путем подачи в зону восстановительных процессов водяного пара в количестве 40...80 кг/т под давлением 2...5 атм через полый электрод или специальную фурму; при этом фосфор удаляется в виде летучего соединения РН₃.

Газовая дефосфорация получила развитие при разработке технологии получения феррохрома в плазменных печах [69 - 72]. В исследованиях, проводимых по удалению фосфора из хромсодержащих сталей, показано также, что обработка расплава плазменной дугой на основе аргона с добавлением

водорода, метана, азота и водяного пара способствует удалению фосфора [73 - 75].

Помимо технологий дефосфорации жидких хромсодержащих расплавов разработаны способы обработки порошкообразных материалов магнием, и кальцием в результате которых происходило снижение концентрации фосфора [76]. В результате двухчасовой обработки порошкообразного передельного феррохрома, идущего на производство низкоуглеродистого и азотированного в твердом состоянии сплава, магнием при температуре 900 °С или кальцием при 1120 °С в герметичном пространстве, инертной или восстановительной средах можно получить сплав, содержащий менее 0,02% фосфора и серы. При дефосфорации феррохрома сульфатами или карбонатами натрия и калия отмечается существенное уменьшение окисления хрома в среде с окислительными свойствами и предотвращение окисления и испарения флюса путем использования при температуре менее 10000 °С атмосферы CO₂ [77 - 79]. Исследования проводились при различных температурах и длительности процесса, а также с различными компонентами смеси. В случае использования инертной атмосферы степень дефосфорации составляла около 60%.

В работах [80 - 81] авторами показано, что использованием металлического кремния на последней стадии получения феррохрома обеспечивается основность конечного шлака в пределах 0,9...1,9, что гарантирует остаточное содержание фосфора в шлаке менее 0,012%. Введение барийсодержащей лигатуры [82] на дно ковша перед заливкой сплава приводило к снижению концентрации фосфора в феррохроме до 0,019...0,036%, а при использовании металлического кальция [83 - 84] в качестве дефосфоратора необходимо учитывать содержание углерода в расплаве. Так, при проведении одного из экспериментов с повышением активности углерода с 0,01 до 0,6 степень дефосфорации снижалась с 71 до 50%. Однако использование металлического кремния, бария и кальция увеличивают себестоимость сплава.

Как известно, в некоторых случаях изменением давления можно добиться преимущественного протекания необходимой реакции [85]. Это обстоятельство было использовано в работе польских ученых по дефосфорации высокохромистых расплавов шлаками системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ при давлении аргона над расплавом 0,4 МПа, что приводило к снижению содержания фосфора.

Возможна окислительная дефосфорация рафинированного феррохрома обработкой его хромовой рудой, известняком и путем продувки углекислым газом [86]. Обработку расплавленного феррохрома осуществляли в индукционной печи мощностью 100 кВт с магнезитовым тиглем. Состав исходного феррохрома: 0,55% Si, 69,3% Cr, 0,0415% P, состав хромовой руды: 53,34% Cr_2O_3 , 15,64% FeO, 3,06% SiO_2 , 14,35% Al_2O_3 , 11,16% CaO, 0,003% P, 0,12% C, 2,2% п.п.п. После загрузки 6,5 кг руды состав феррохрома изменился следующим образом: 0,45% Si, 67,5% Cr, 0,046% P. Через 20 минут после повторной обработки: 0,28% Si, 66,3% Cr, 0,047% P. В результате обработки феррохрома известняком также происходило увеличение концентрации фосфора. В исходном металле содержалось 0,30% Si, 70,23% Cr, 0,044% P, после обработки: 0,03% Si, 66,23% Cr, 0,053% P, т.е. концентрация фосфора увеличилась на 33% вследствие окисления части кремния и хрома. В следующем опыте проводили продувку расплавленного феррохрома с содержанием 0,36% Si, 70,67% Cr, 0,050% P углекислым газом. После продувки в течении 5 минут состав сплава изменился до следующего: 0,07% Si, 68,22% Cr, 0,054% P. Увеличение содержания фосфора произошло в результате окисления кремния и хрома, за счет чего увеличилась доля фосфора.

Итак, проведённый анализ исследований способов дефосфорации феррохрома показал, что:

- Дефосфорация хромосодержащих ферросплавов хорошо изучена, но большая часть исследований посвящена проблемам дефосфорации хромосодержащих сталей.

- Существующие способы получения хромосодержащих ферросплавов с ограниченным содержанием фосфора малопригодны в массовом производстве вследствие неизбежной потери хрома и высокой стоимости применяемых материалов.

- Дефосфорация феррохрома в восстановительных условиях малоэффективна в существующих агрегатах и приводит к увеличению себестоимость сплава.

Таким образом, существующие способы дефосфорации высокохромистых расплавов не обеспечивают в полной мере основных требований, предъявляемых к процессу дефосфорации в современных условиях, таких как простота процесса, возможность простого включения в существующую технологическую схему, высокую степень дефосфорации и низкую стоимость применяемых материалов, а также экономически не целесообразны и не могут быть использованы в массовом производстве.

Выводы по главе 1

1. Существующая проблема дефосфорации высокохромистой стали в настоящее время решается путём незначительного снижения содержания фосфора путём смешивания двух расплавов (низкофосфористого нелегированного и фосфористого легированного с повышенным содержанием фосфора), или за счёт использования низкофосфористых исходных шихтовых материалов.

2. Способ дефосфорации высокохромистых сталей и сплавов с помощью флюсов в слабоокислительных и восстановительных условиях, а также газовым способом малоэффективны вследствие значительных потерь хрома и требуют низкой окисленности металла, высокой кратности шлака, высокой активности флюсов по отношению к огнеупорным материалам, а также ограничиваются возможностью рефосфорации.

3. Эффективным способом снижения содержания фосфора в высокохромистых сталях является использование низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора.

4. Анализ источников поступления фосфора при производстве феррохрома показал, что содержащийся фосфор в шихтовых материалах практически полностью переходит в феррохром вследствие существующих окислительно-восстановительных условий плавки. Дефосфорация хромовой руды, извести, ферросиликохрома в большинстве случаев невозможна, а также экономически нецелесообразна и не может быть использована для массового производства.

5. Силикотермическая технология позволяет получить металл с содержанием фосфора менее 0,03%, а алюминотермическая технология – менее 0,01% фосфора, однако это требует подготовки концентрата, алюминия и соответствующего оборудования.

6. Можно ожидать, что снижение содержания фосфора в низкоуглеродистом феррохроме в промышленных условиях на существующем оборудовании без применения дополнительного оборудования можно добиться при выплавке совмещённым алюминио-силикотермическим процессом.

Цели и задачи исследования

Исходя из существующих проблем дефосфорации высокохромистых сталей, решением которых может быть использование низкофосфористых хромсодержащих лигатур при их производстве, в работе ставится цель получить низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,015%.

Цель работы – разработка теоретических основ и технологии получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% совмещенным алюмино-силикотермическим процессом.

Для достижения этой цели необходимо решить задачи:

1. Выполнить термодинамический расчёт силикотермического и алюминотермического процессов производства низкоуглеродистого феррохрома. Оценить возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%.
2. Установить закономерности изменение количества и состава металлической и шлаковой фаз от расхода восстановителей и извести, а также последовательности их использования.
3. На основании результатов термодинамического расчёта разработать технические решения использования алюмино-силикотермического процесса получения низкоуглеродистого феррохрома с ограниченным содержанием фосфора на стандартном оборудовании и из традиционных шихтовых материалов. Реализовать предложенные технические решения в промышленных условиях. Оценить технологическую эффективность предложенных решений.
4. Выполнить технико-экономический анализ и оценить целесообразность предложенных технических решений.
5. Исследовать свойства шлаков, образующихся при алюмино-силикотермическом процессе. Определить зависимости влияния компонентов шлака на его электропроводность.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА СОВМЕЩЕННЫМ АЛЮМИНОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Получение низкоуглеродистого феррохрома осуществляется в результате реакций восстановления хрома и железа из хромовой руды кремнием ферросиликохрома и алюминием.

Существующие технологии производства низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим процессом можно классифицировать по используемому агрегату следующим образом: плавка в стационарном горне на блок; плавка в наклоняющемся плавильном горне с выпуском шлакометаллического расплава; электропечная плавка с предварительным расплавлением части шихты в дуговой печи.

Силикотермический способ производства основан на восстановлении хрома и железа хромовой руды кремнием ферросиликохрома в присутствии оксида кальция. Низкоуглеродистый феррохром получают силикотермическим методом плавки в печи смешением хромоизвесткового расплава с жидким или твердым ферросиликохромом в ковше. Теплота процесса перехода кремния из металла в шлак равна 204,47 кДж/моль кремния. Количество тепла, выделяемого в результате силикотермической реакции ниже чем при алюминотермии, и недостаточно для проведения процесса вне дуговой печи. Около 60...70% всей электроэнергии расходуется на расплавление и компенсацию тепловых потерь печи.

Силикотермическая технология производства низкоуглеродистого феррохрома в рафинировочной электропечи делится на два периода. В первый период происходит максимально полное восстановление хрома и железа из оксидов хромовой руды с последующим сливом образовавшегося шлака. Во втором периоде получают сплав требуемого химического состава. Сплав низкоуглеродистого феррохрома, полученного по силикотермической технологии, содержит не менее 65% хрома и не более 0,05% фосфора.

При алюминотермическом производстве безуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,01% используют хромовый концентрат, мелкозернистый порошок первичного алюминия, известь и небольшое количество селитры. Шихтовые материалы предварительно измельчают и обогащают. Температура процесса составляет 2200...2300 °С. Извлечение хрома достигает 89%. Электропечной шлак содержит около 60% Al₂O₃, 2...4% Cr₂O₃, 10...13% CaO, 20...24% MgO, 0,8...1% FeO и 0,8...1,5% SiO₂.

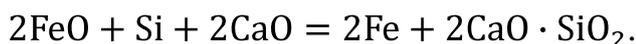
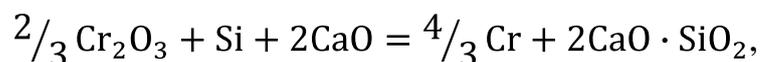
Электропечной способ позволяет дополнить недостающее количество тепла физическим теплом предварительно расплавленной части оксидов в электродуговой печи, тем самым снизить расход алюминия.

Использование дорогостоящего мелкозернистого порошка алюминия при выплавке низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим способом более затратное, чем получение сплавов хрома с использованием в качестве восстановителя ферросиликохрома.

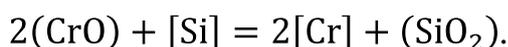
2.1. Физико-химические основы процесса

Предлагаемая технология использования кремния ферросиликохрома и алюминия в качестве восстановителя хрома и железа из хромовой руды в рафинировочной электропечи совмещает алюминотермический и силикотермический процессы.

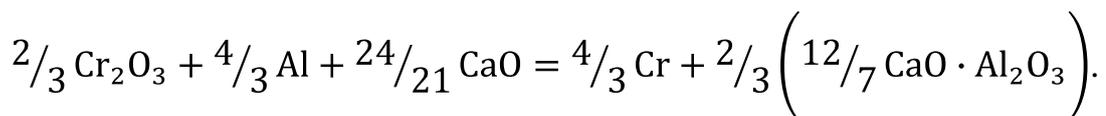
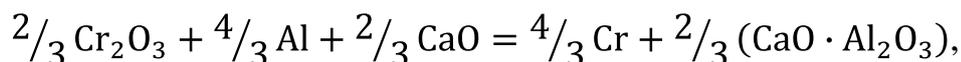
Силикотермический процесс восстановления хрома и железа в присутствии извести схематично описывается реакциями:



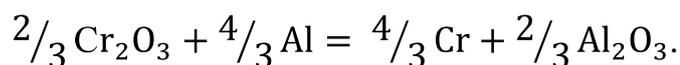
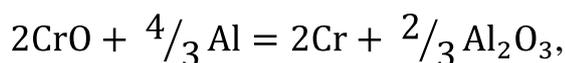
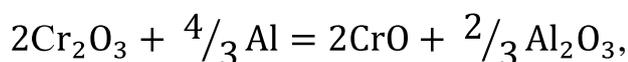
В шлаке силикотермического производства низкоуглеродистого феррохрома примерно половина хрома находится в двухвалентной форме, поэтому большое значение имеет реакция, которая в значительной степени определяет равновесное содержание кремния в металле:



Алюминотермический процесс восстановления хрома, железа из хромовой руды в присутствии извести схематично описывается реакциями:

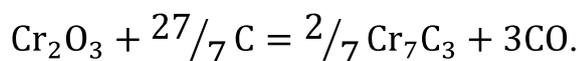


Исследованиями Есина О.А., Ватолина Н.А. и Захарова О.Д. о формах существования хрома в жидких шлаках алюминотермической плавки установлено присутствие двухвалентного хрома в шлаках [87]. Восстановления хрома идет ступенчато с образованием промежуточного оксида CrO:



Высокие значения температуры алюминотермического процесса, наличие контакта между опускающимися каплями восстановленного металла и шлаком и присутствие в шлаках катионов алюминия и анионов кислорода создают благоприятные условия для образования ионов двухвалентного хрома в высокоглиноземистых шлаках феррохрома [88 - 89]. Протекание реакции восстановления хрома из хромовой руды алюминием до оксида CrO более вероятно, чем до металлического хрома, поэтому с ростом температуры содержание CrO в продуктах реакции возрастает.

Увеличение содержания углерода в металле может происходить за счёт использования электродов с высоким удельным электрическим сопротивлением, а также при сколах и обломах электродов. При сколах науглероживание происходит по реакции:



Образовавшийся карбид хрома прочный, и Cr₇C₃ переходит в металл.

Большое значение на ход технологического процесса и показатели производства оказывает отношение концентраций MgO/Al_2O_3 в шлаковой фазе. При увеличении содержания в шлаке оксида MgO , поступающего из руды, извести, футеровки, и при постоянном количестве глинозема шлак становится тугоплавким и вязким, что отрицательно влияет на осаждение металла и металлических корольков.

Основным фактором, определяющим скорость алюминотермического восстановления хрома, является температура или пропорциональная ей величина удельной теплоты процесса.

Большой интерес для производства феррохрома алюминотермическим методом представляет то обстоятельство, что система $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ характеризуется полной взаимной растворимостью. Очевидно, что введение извести в расплав глинозема с оксидом хрома приводит к повышению активности оксида Cr_2O_3 в шлаке и, следовательно, к более полному протеканию реакций восстановления хрома.

Так как часть шихты содержит алюминий, необходимый для восстановления оксидов хрома – твердых или находящихся в расплаве, то условия восстановления оксидов при проплавлении этой части шихты на поверхности расплава весьма близки к условиям внепечной плавки с избытком восстановителя. Это способствует более полному восстановлению хрома по сравнению с внепечной плавкой.

При опускании образовавшихся капель хрома с повышенным содержанием алюминия через слой расплавленных оксидов диффузия оксида хрома к месту реакции значительно облегчается благодаря встречному движению капель металла.

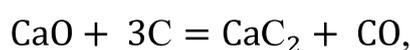
Процесс рафинирования капли хрома от избыточного восстановителя лимитируется диффузией алюминия к поверхности капли, однако известно, что скорость диффузии в расплавленных металлах при одинаковых температурных условиях значительно выше, чем в жидких шлаках, кроме того, алюминий в сплавах хрома является поверхностно-активным металлом.

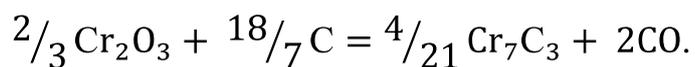
Высокая удельная теплота процесса при плавлении хромовой руды приводит к снижению степени восстановления хрома вследствие повышенного окисления хрома и алюминия.

Равновесная концентрация оксида CrO в шлаке, контактирующем с металлом, тем больше, чем выше содержание хрома в сплаве и чем ниже основность шлака, поэтому с увеличением содержания извести в шихте снижается «растворение» хрома в шлаках.

Особенностью восстановления хрома и железа кремнием ферросилихромиа и алюминием при выплавке низкоуглеродистого феррохрома в дуговой рафинировочной печи заключается в использовании извести. Известь оказывает существенное влияние на ход шлакообразования, а её количество влияет на степень восстановления хрома и железа. Введение оксида кальция в состав шлака понижает активность кремнезема, глинозёма и увеличивает активность оксидов хрома, в результате чего равновесие реакций сдвигается в сторону более полного восстановления хрома. Степень восстановления хрома и железа зависит от образования силикатов и алюминатов кальция и влияет на полноту протекания реакции восстановления. Поэтому в процессе выплавки низкоуглеродистого феррохрома следует контролировать содержание оксида хрома в шлаке и количество вводимого оксида кальция, определяющего тип образующихся алюминатов и силикатов.

При силикотермическом процессе для полного связывания кремнезема следует обеспечивать основность шлака (CaO/SiO_2) 1,7...1,9. С повышением содержания оксида CaO в расплаве основность шлака увеличивается и сопровождается уменьшением активности кремнезема, поэтому процесс восстановления улучшается. В то же время, увеличение основности шлака выше 1,9 приводит к ухудшению восстановления хрома вследствие образования в шлаке группировок, близких по составу $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. Высокая основность шлака сопровождается образованием карбида кальция и приводит к науглероживанию металла за счёт электродов по реакциям:





Повышение содержания оксида CaO влияет на физические свойства шлака и сопровождается снижением вязкости шлака и улучшением условий осаждения капель металла через слой шлака.

Количество извести должно обеспечивать наиболее полное связывание кремнезема. Снижение основности шлака ниже 1,7 приводит к повышению содержания кремния в сплаве и получению богатых по содержанию Cr_2O_3 шлаков и снижению степени восстановления хрома. Значительное снижение основности может привести к образованию неразлагающихся шлаков, что загрязняет сплав приварами шлака, затрудняет сепарацию шлака и увеличивает потери хрома.

Независимо от используемого восстановителя и способа производства сплава по окончанию процесса образуется сплав на основе хрома и железа, а также шлак, содержащий силикаты кальция, хромовую шпинель, мервинит, мелинит, диопсид и стекло. В шлаке встречаются зерна рудного хромшпинелида. Шлак содержит металлические корольки размером 0,02...0,033 мм [28].

Кремний ферросиликохрома и алюминий, являющиеся восстановителями для хрома и железа из оксидов, расходуются не только на их восстановление, но частично окисляются кислородом воздуха, поглощаемым поверхностью шлака. Полезное использование кремния зависит от хода процесса, способа завалки, влажности руды и используемой мощности.

Таким образом, анализ силикотермического и алюминотермического процессов показывает, что восстановление хрома протекают с образованием промежуточного оксида двухвалентного хрома CrO. Важное значение имеет основность образующегося шлака, так как при силикотермическом процессе для более полного восстановления хрома необходимо связывать кремнезем в прочные силикаты кальция, при этом основность шлака должна быть 1,7...1,9. Снижение основности шлака ниже 1,7 приводит к повышению содержания кремния в сплаве и получению богатых по содержанию Cr_2O_3

шлаков, а увеличение основности шлака выше 1,9 приводит к ухудшению восстановления хрома вследствие образования в шлаке группировок, близких по составу $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Высокая основность шлака сопровождается образованием карбида кальция и приводит к науглероживанию металла.

2.2. Термодинамический расчёт восстановления хрома алюминием и кремнием из хромовой руды

Получение низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим и силикотермическим способами осуществляется в результате реакций восстановления металлов из оксидов, и поэтому изучение процессов является одной из главных задач металлургии.

Основой металлургических процессов является термодинамический расчёт [90]. Он указывает направление превращений в реагирующем рабочем теле от исходного состава до состояния, в котором система оказывается по завершении процесса.

Большинство термодинамических расчетов металлургических превращений сводится к анализу зависимости изменения энергии Гиббса реакции от температуры либо к определению давлений газообразных компонентов реакции.

Проведение расчетов по определению изменения энергии Гиббса реакции дает полезную, но ограниченную информацию. Для выбора наиболее вероятной реакции приходится определять $\Delta G(T)$ всех возможных независимых реакций. Для сложных систем, содержащих несколько различных веществ, это длительный, трудоемкий и часто невозможный при «ручном» счете процесс. Но и для отдельных восстанавливаемых веществ после определения наиболее вероятной реакции восстановления по величине $\Delta G(T)$ остается открытым вопросом о равновесных концентрациях реагентов и продуктов равновесного восстановления.

Для сложных процессов, протекающих при алюминотермическом и силикотермическом восстановлении хрома в присутствии извести, число возможных превращений, сопровождающих основную реакцию восстановления хрома, как правило, велико. Учет всех возможных превращений возможно при использовании термодинамического моделирования на ЭВМ, которое позволяет прогнозировать результаты химических взаимодействий и фазовых превращений в многоэлементных гетерофазных неорганических системах как в качественной, так и количественной форме.

Для описания алюминотермического и силикотермического процессов восстановления элементов из хромовой руды выполнен термодинамический расчёт с использованием программного комплекса «TERRA». Программный комплекс «TERRA» разработан в МГТУ им. Баумана и адаптирован для расчёта равновесий многокомпонентных металлургических системах Институтом металлургии Уро РАН [91 - 94].

В соответствии с методикой расчётов в качестве равновесного признаётся состав, отвечающий условию максимума энтропии изолированной системы. Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора.

Равновесное состояние описывается составом и количеством компонентов системы, а также набором шести термодинамических параметров:

- общим давлением P , атм;
- температурой T , К;
- объёмом V , м³;
- полной внутренней энергией U , Дж;
- полной энтальпией H , Дж;
- энтропией S , Дж/К.

Термохимические характеристики веществ, используемые для расчёта, взяты из справочных изданиях, отсутствующие данные оценены по известным методикам; данные согласованы между собой и с эксперименталь-

ными данными о термодинамической активности компонентов в металлургических растворах [95].

Исходными данными системы для расчёта являются состав шихты и два из шести параметров, которые определяются задачами исследования.

Уникальность программного комплекса «TERRA» заключается в том, что при минимуме исходной информации и в строгом соответствии с термодинамическими закономерностями можно получить большой объём информации о составе металлической и шлаковой фазы, давлении, объёме, энергии равновесной системы.

2.2.1. Методика расчёта

Методика расчётов равновесного состояния системы состоит в следующем. После загрузки информации об исходном составе шихты и количестве шихтовых материалов, а также двух термодинамических параметров, программа комбинирует все возможные простые и сложные вещества, для которых есть термодинамические данные в базе данных программы. Затем программа методом итерационных расчётов определяет те вещества и их количество, сумма энтропии которых обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы при заданных условиях. Вычисленная подобным образом система считается равновесной.

По стехиометрии восстановительных реакций и в результате анализа литературных данных силикотермического [101] и алюминотермического [102] процесса производства феррохрома выбрали пять вариантов составов шихты (табл. 4).

Первый вариант расчета соответствует силикотермическому процессу, второй – алюминотермическому, третий – комплексному одновременному использованию восстановителей, четвертый – использованию алюминия в 1 период и ферросиликохром – во 2 период. После определения количества восстановителей для получения сплава с содержанием фосфора менее 0,015%

в пятом варианте расчетов исследовали влияние извести на состав металла и шлака.

Таблица 4 – Расход шихты по вариантам расчёта

Вариант расчёта		Расход шихтовых материалов, кг			
		Хромовая руда	Ферросиликохром	Алюминий	Известь
I*	1 период	100	0...40	-	78
	2 период	100	0...40	-	78
II		100	-	0...29	12
III		100	0...26	0...26	36
IV*	1 период	100	-	0...26	24
	2 период	100	0...26	-	50
V*	1 период	100	-	21	0...100
	2 период	100	29	-	0...170

* С промежуточным сливом шлака

В качестве составляющих жидкого раствора шлаковой фазы принимали Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Al_2SiO_5 , $MgCr_2O_4$, $CaCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Cr_2SiO_4 , $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $Ca_3Al_2O_6$, $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 , $MgAl_2O_4$, $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 , $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3P_2O_8$. Для металлической фазы в качестве составляющих приняли Fe , Si , Al , Cr , $FeSi$, Fe_3Si , Fe_5Si_3 , $FeSi_2$, Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi$, $CrSi_2$, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Fe_3P , Fe_2P .

Постоянные параметры системы выбраны в соответствии с методикой. Расчёты выполнены для общего давления в системе 1 атм и температуры 2023 К. Параметры системы близки к условиям процессов в печи, а термодинамические параметры образующихся компонентов изменяются постоянно, без скачков.

2.2.2. Результаты расчётов

Результаты расчёта состава шлака для первого варианта шихтовых материалов в первый период приведен на рис. 1. Установлено, что при восстановлении ферросиликохромом в присутствии извести в шлаковой фазе образуются соединения алюминатов и силикатов кальция.

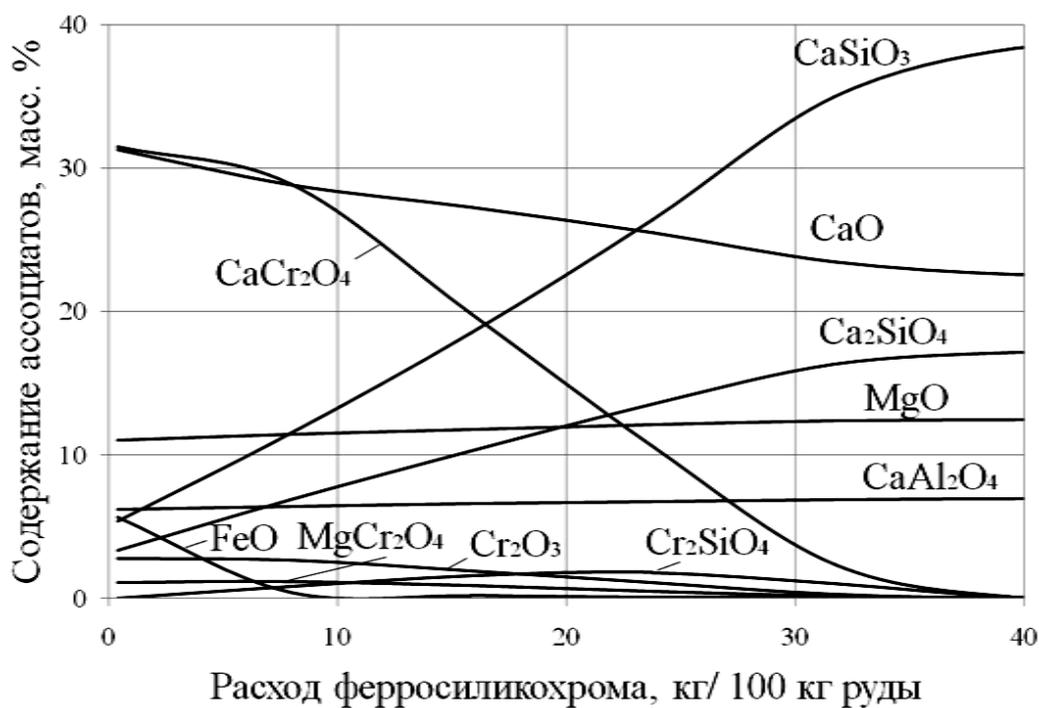


Рис. 1 – Изменение содержания ассоциатов в шлаковой фазе при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

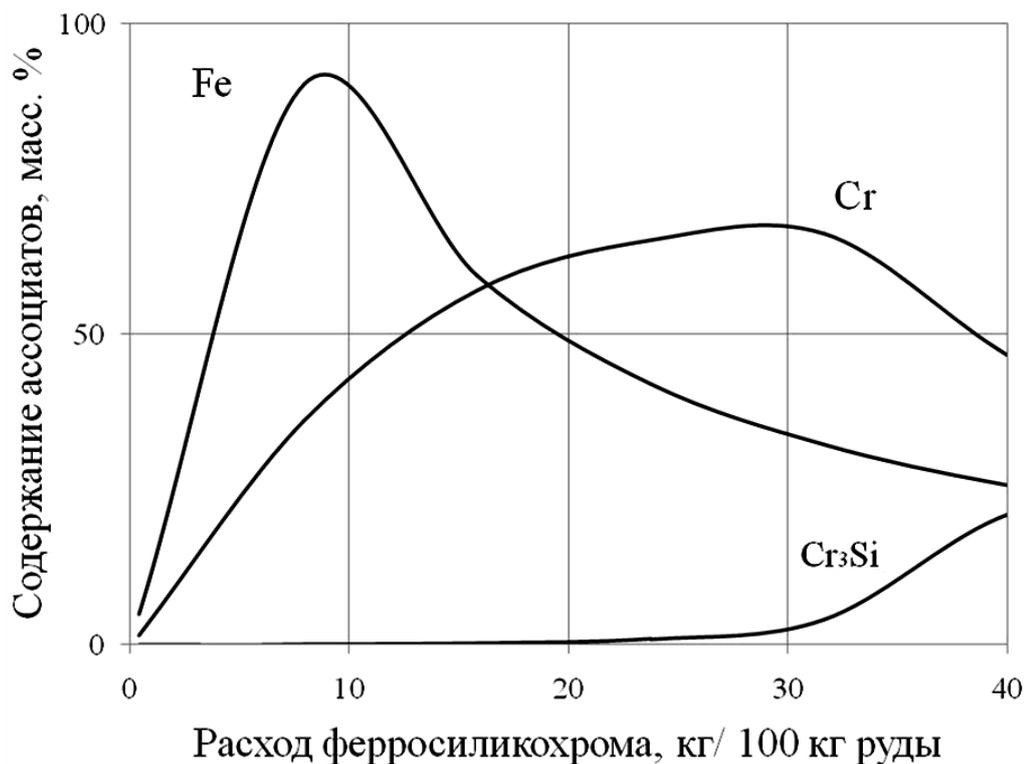


Рис. 2 – Изменение содержания ассоциатов в металлической фазе при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

Полное восстановление хрома в первом периоде силикотермической плавки достигается при расходе ферросиликохрома 40 кг на 100 кг руды (рис. 3). Помимо хрома при таком расходе полностью восстанавливаются железо и фосфор, а также частично кремний.

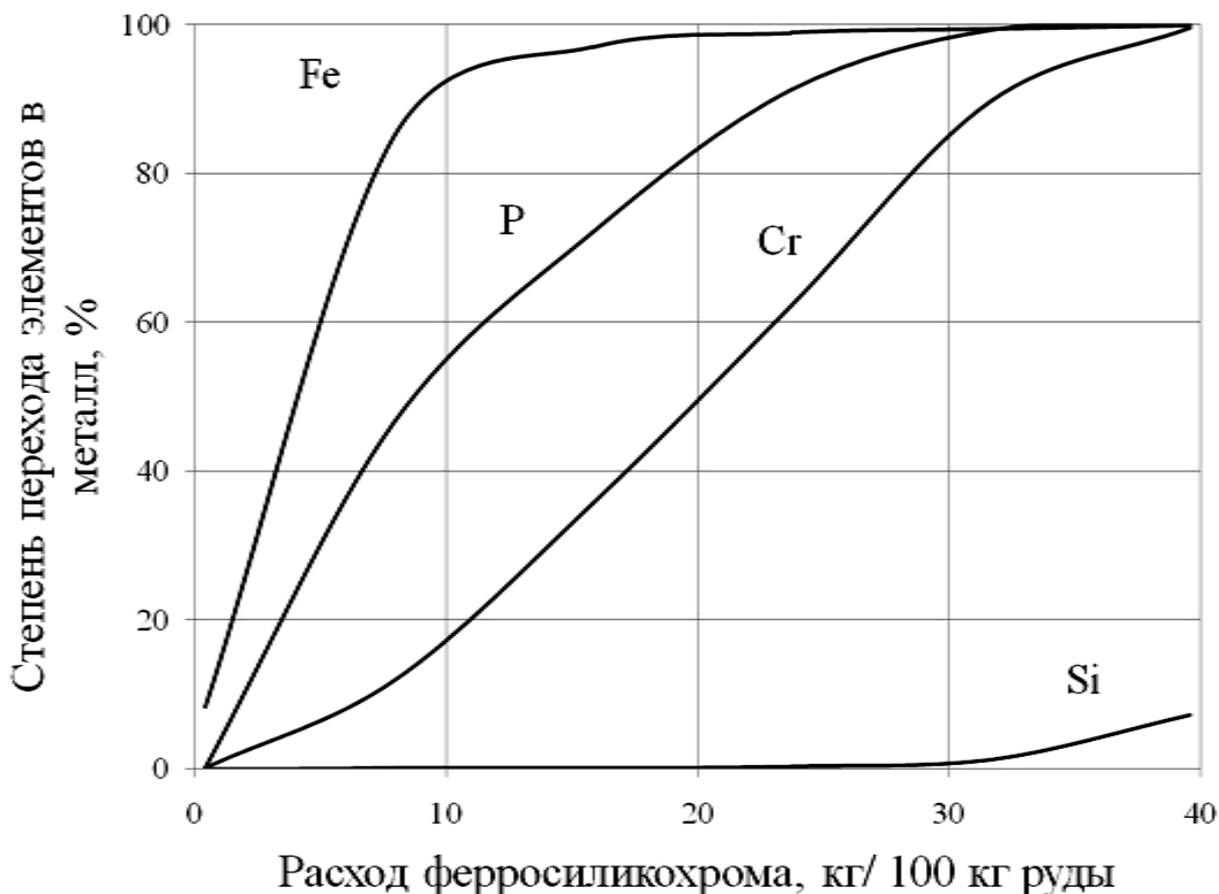


Рис. 3 – Степень перехода элементов в металл при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

Как показано на рис. 4 и 5 в первый период металл содержит 68% Cr, 28% Fe, 4,9% Si и 0,026% P, а шлак 13% MgO, 5% Al₂O₃, 27% SiO₂, 55% CaO, <1% Cr₂O₃, <1% FeO.

Во втором периоде силикотермической плавки при расходе ферросиликохрома равном 29 кг на 100 кг руды получается металл с содержанием 1,5% Si, 0,026% P и 70% Cr (рис. 6).

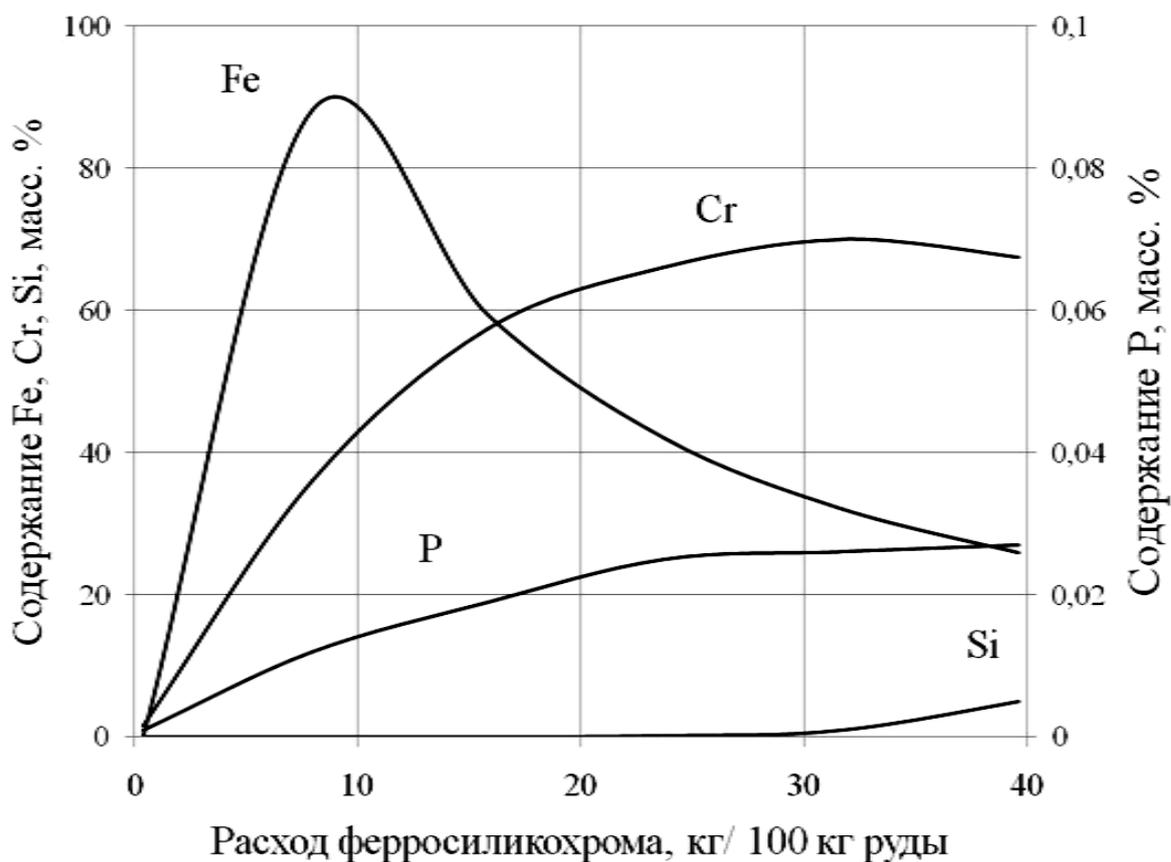


Рис. 4 – Изменение состава металла при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

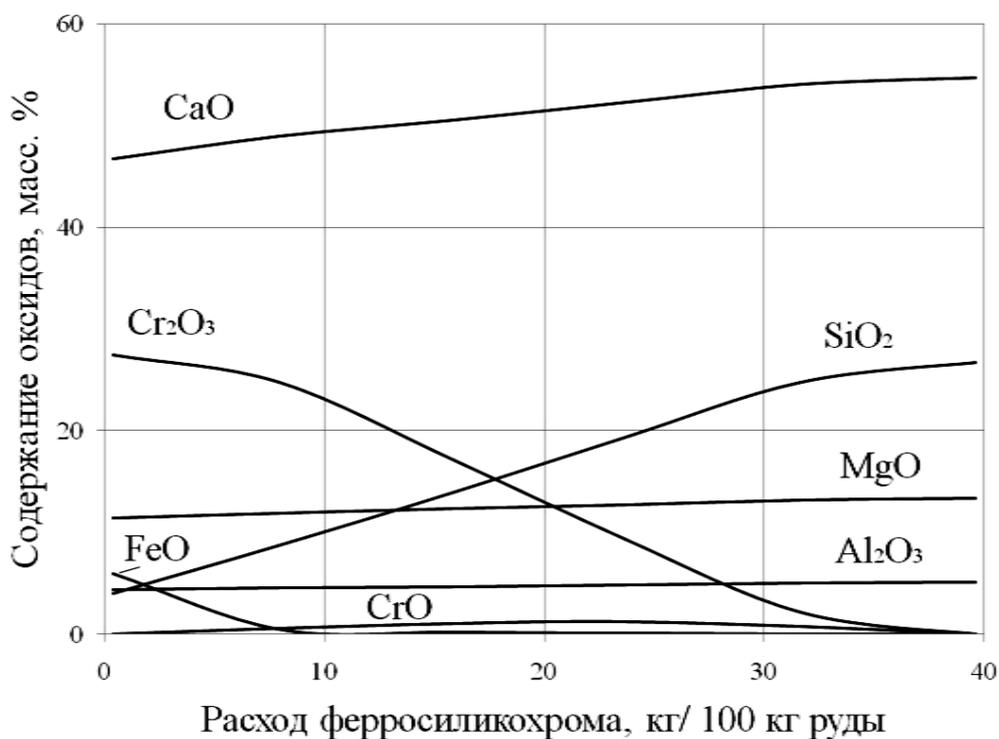


Рис. 5 – Изменение состава шлака при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

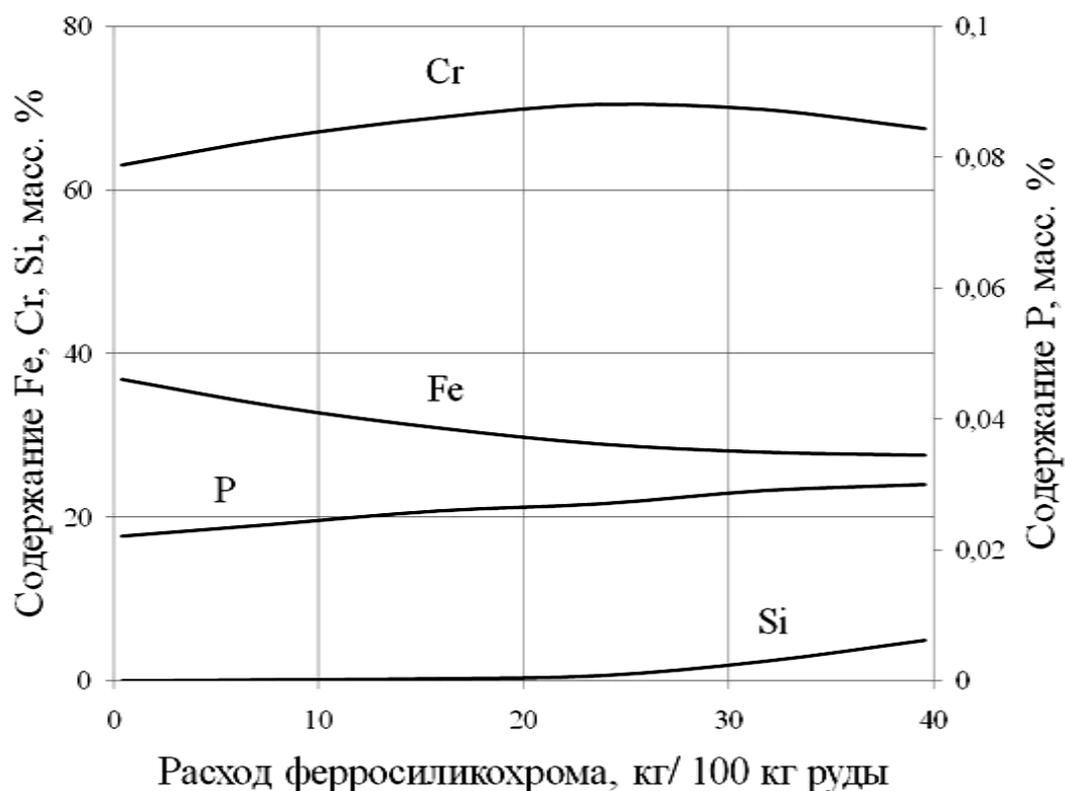


Рис. 6 – Состав металла при увеличении расхода ферросиликохрома во втором периоде силикотермической плавки

Силикотермический процесс выплавки низкоуглеродистого феррохрома сопровождается образованием большого количества шлака, состав которого определяется соотношением шихтовых материалов и степенью развития восстановительных реакций. В свою очередь, от состава шлака, обладающего определенными физико-химическими свойствами, зависят скорость и полнота протекания восстановительных реакций, интенсивность окисления кремния и алюминия, а также условия разделения металла и шлака, качество металла и технико-экономические показатели производства.

Шлак, полученный в результате силикотермических плавки содержит 13% MgO, 5% Al₂O₃, 26% SiO₂, 54% CaO, 2% Cr₂O₃, <1% FeO (рис. 7). Он отличается повышенным содержанием кремнезёма как оксидного продукта восстановления хрома и высоким содержанием CaO, необходимым для связывания в прочные соединения кремнезёма в виде двухкальциевого силиката.

Количество магнезии и глинозема, в основном, зависит от содержания их в хромовой руде.

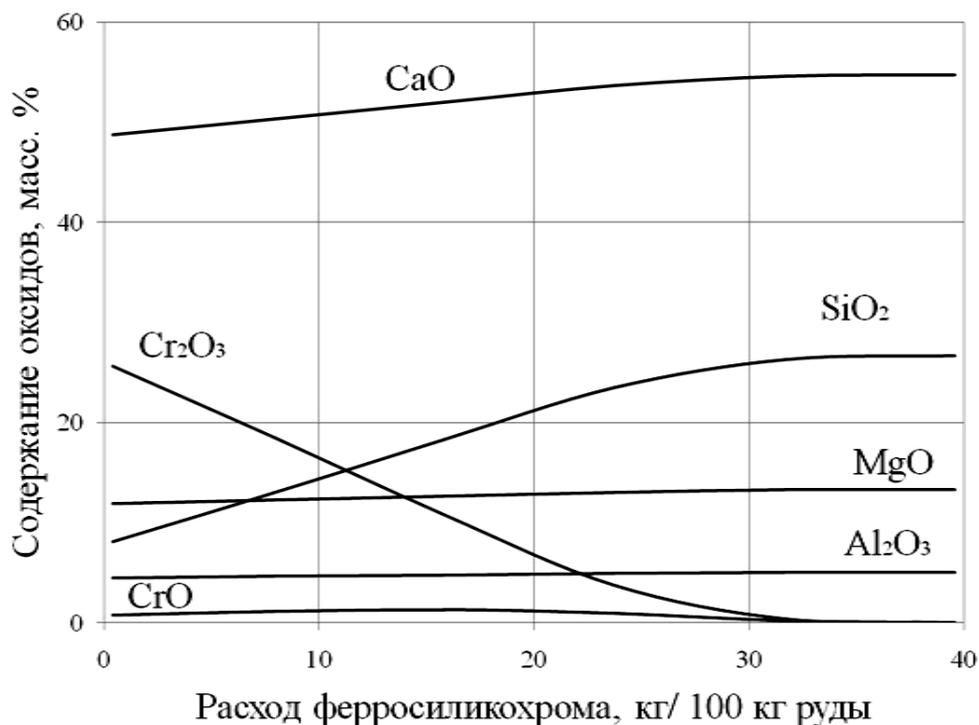


Рис. 7 – Состав шлака при увеличении расхода ферросиликохрома во втором периоде силикотермической плавки

От химического состава шлака зависит температура его плавления. Рабочая температура шлака при производстве низкоуглеродистого феррохрома должна быть выше температуры сплава и составлять 1750...1850 °С. Температура плавления шлака второго периода составляет около 1800 °С (рис. 8) [99].

При расходе ферросиликохрома 29 кг на 100 кг руды степень перехода хрома составит около 95% (рис. 9).

Результаты анализа второго варианта показывают, что при увеличении расхода алюминия выше 15 кг/100 кг руды происходит восстановление кремния из хромовой руды. Получения металла согласно ГОСТ с содержанием кремния не более 1,5% возможно при расходе алюминия 21 кг/100 кг руды (рис. 10). Но при таком расходе алюминия степень восстановления хрома в сплав составляет около 80% (рис. 11)

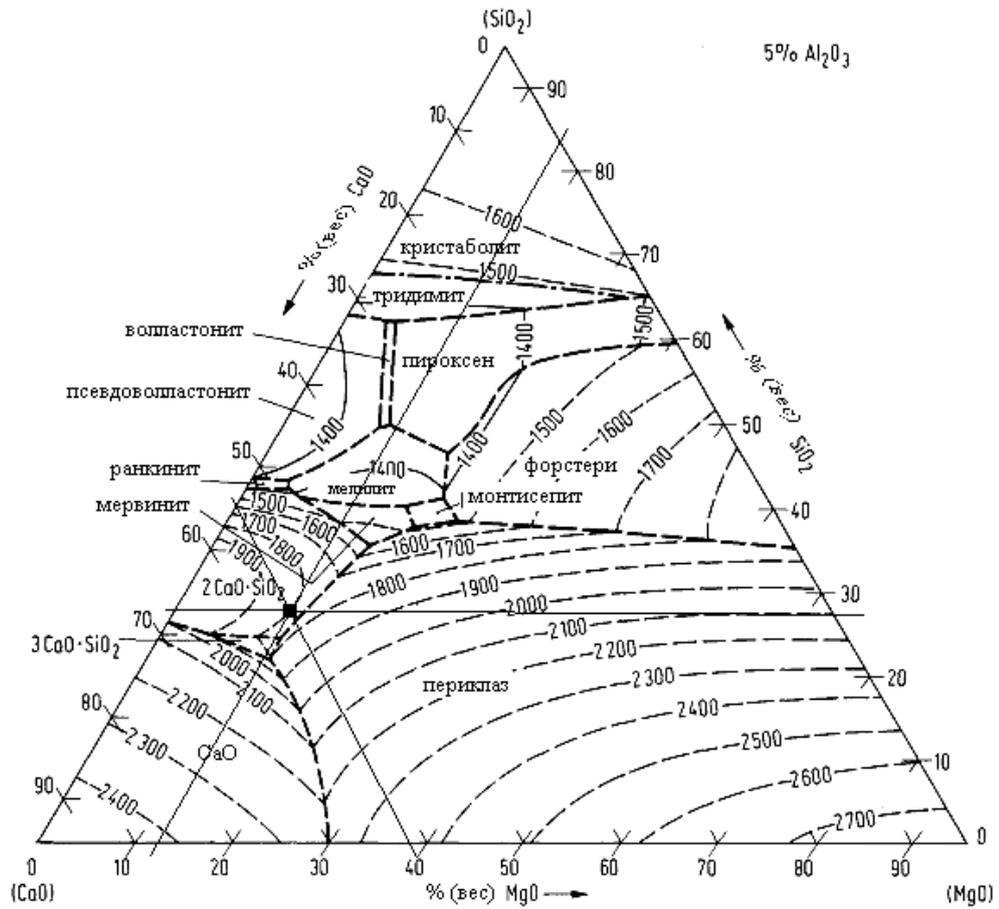


Рис. 8 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-5\% \text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак силикотермического процесса

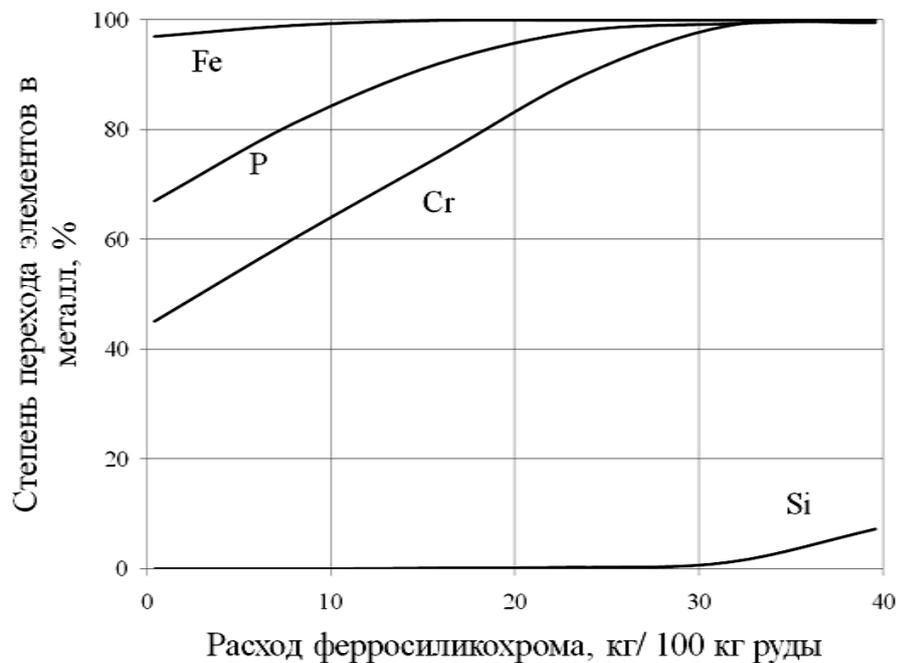


Рис. 9 – Степень перехода элементов в металл при увеличении расхода ферросиликохрома во втором периоде силикотермической плавки

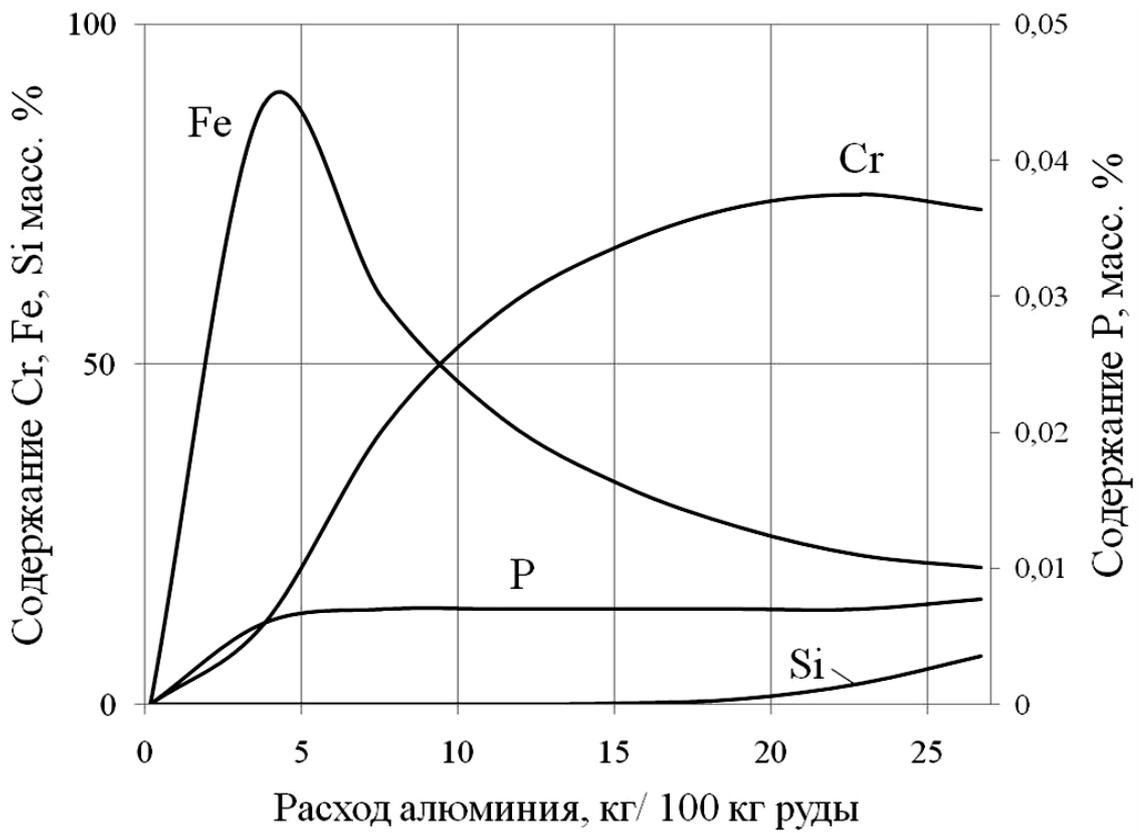


Рис. 10 – Изменение содержания элементов в металле при увеличении расхода алюминия

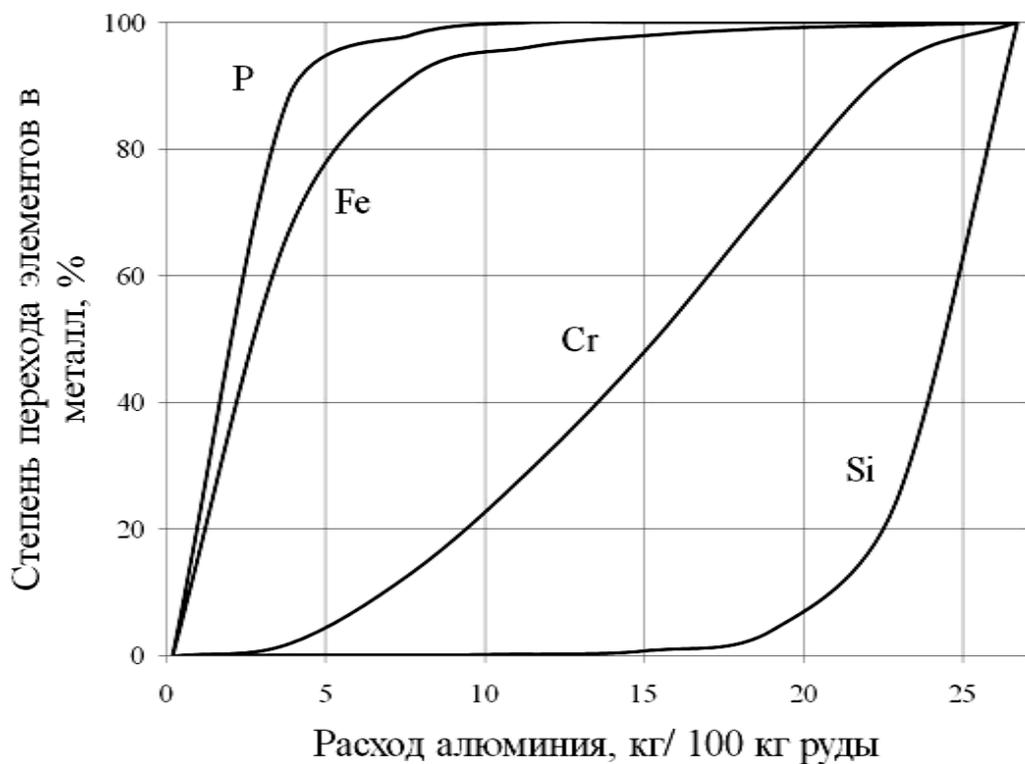


Рис. 11 – Степень перехода элементов в металл при увеличении расхода алюминия

Полное восстановление хрома достигается при расходе алюминия 26 кг/100 кг руды, но получается металл с высоким содержанием кремния – 7% (рис. 11).

При восстановлении алюминием, часть кремния восстанавливается из руды, и находится в металле преимущественно в виде Cr_3Si и CrSi (рис. 12).

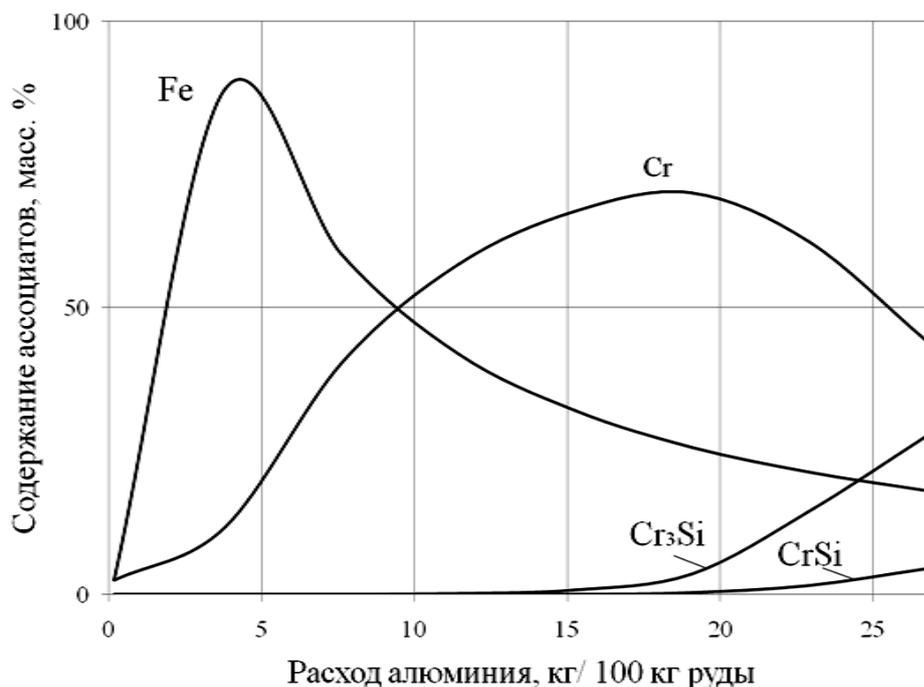


Рис. 12 – Изменение содержания ассоциатов в металлической фазе при увеличении расхода алюминия

Особенностью алюминотермического процесса является образование большого набора ассоциатов в шлаковой фазе (рис. 13). При малом расходе извести, высокой концентрации оксида алюминия и низкой концентрации оксида кремния в конечном шлаке оксид кальция связывается преимущественно в алюминаты, а не в силикаты кальция. Результаты расчёта показывают, что при использовании алюминия восстановление хрома затруднено вследствие связывания его в силикат хрома. Связывание кремнезема в более прочные соединения, например силикат кальция, за счёт увеличения количества извести позволит разрушить силикат хрома, однако это приведет к повышению фосфора в металле и образованию легкоплавких шлаков.

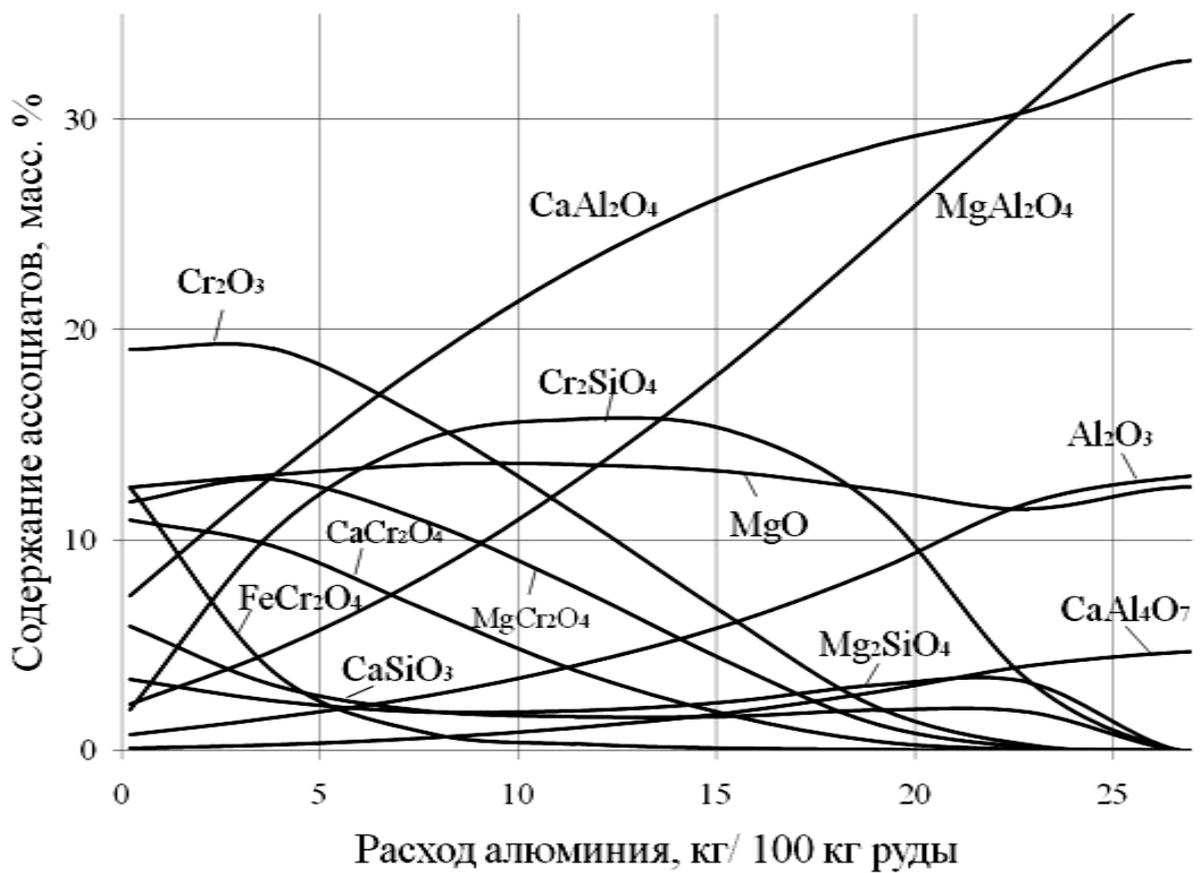


Рис. 13 – Изменение содержания ассоциатов в шлаковой фазе при увеличении расхода алюминия

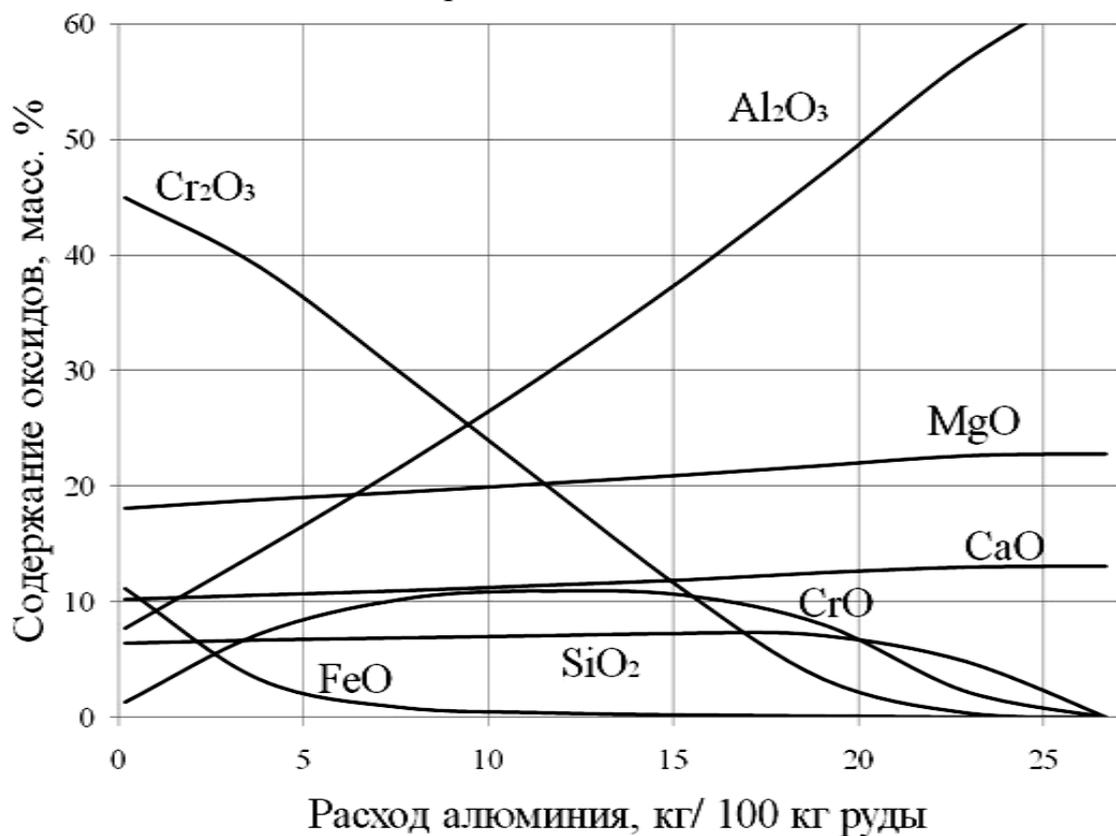


Рис. 14 – Изменение содержания оксидов в шлаке при увеличении расхода алюминия

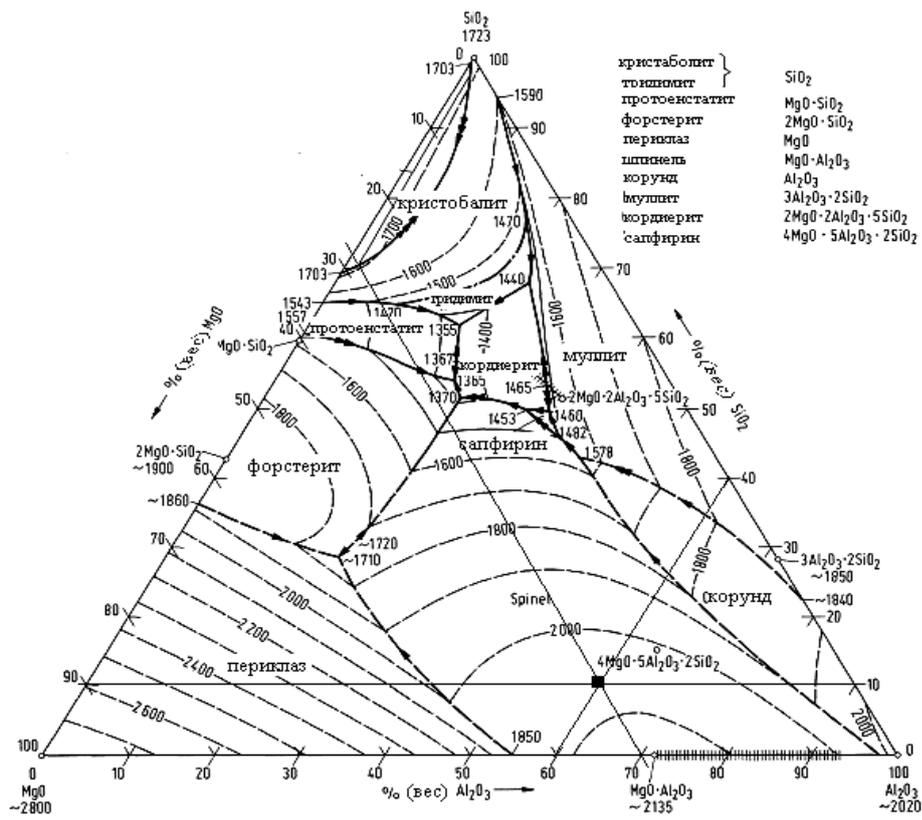


Рис. 15 – Диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ■ – шлак алюино-термического процесса

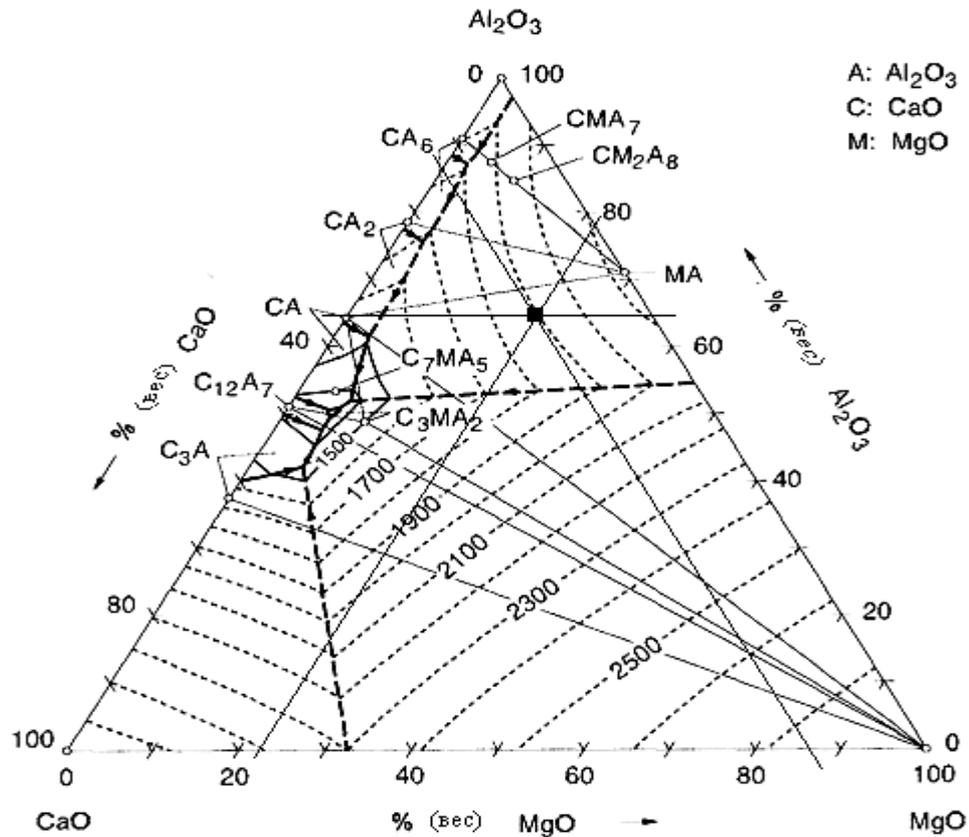


Рис. 16 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак алюино-термического процесса

Шлак алюминотермического процесса содержит 22% MgO, 51% Al₂O₃, 7% SiO₂, 12% CaO, 8% Cr₂O₃, <1% FeO при расходе алюминия 21 кг/100 кг руды или 23% MgO, 64% Al₂O₃, <1% SiO₂, 13% CaO, <1% Cr₂O₃, <1% FeO – при расходе алюминия 26 кг/100 кг руды (рис. 14). Температура плавления шлаков составляет 2050 и 1900°C, соответственно (рис. 15 и 16). Тугоплавкие шлаки приведут к увеличению толщины гарнисажа печи и образованию настывлей.

Таким образом, результаты термодинамического расчёта силикотермического и алюминотермического процессов показывают, что алюминотермическим процессом при использовании хромовой руды с повышенным содержанием кремнезема при полном восстановлении хрома можно получить феррохром с низким содержанием фосфора, но при этом металл содержит около 6...7% кремния. Такой металл практически невозможно отрафинировать от кремния. Поэтому целесообразно использовать алюминий для восстановления хрома, железа и кремния из хромовой руды в первой стадии загрузки шихты для получения расплава с повышенным содержанием кремния с более полным извлечением хрома. Избыток кремния в сплаве, полученном в первой стадии, будет использоваться как часть восстановителя наряду с ферросиликохромом во второй стадии. Также возможен вариант одновременного использования ферросиликохрома и алюминия.

Расчёты третьего варианта одновременного использования алюминия и ферросиликохрома в качестве восстановителей в соотношении 1:1 в количестве 25 кг/100 кг руды показывают возможность получения металла с содержанием 0,014% P, 1,5% Si, 71% Cr (рис. 17). При этом степень перехода хрома составляет 83% (рис. 18).

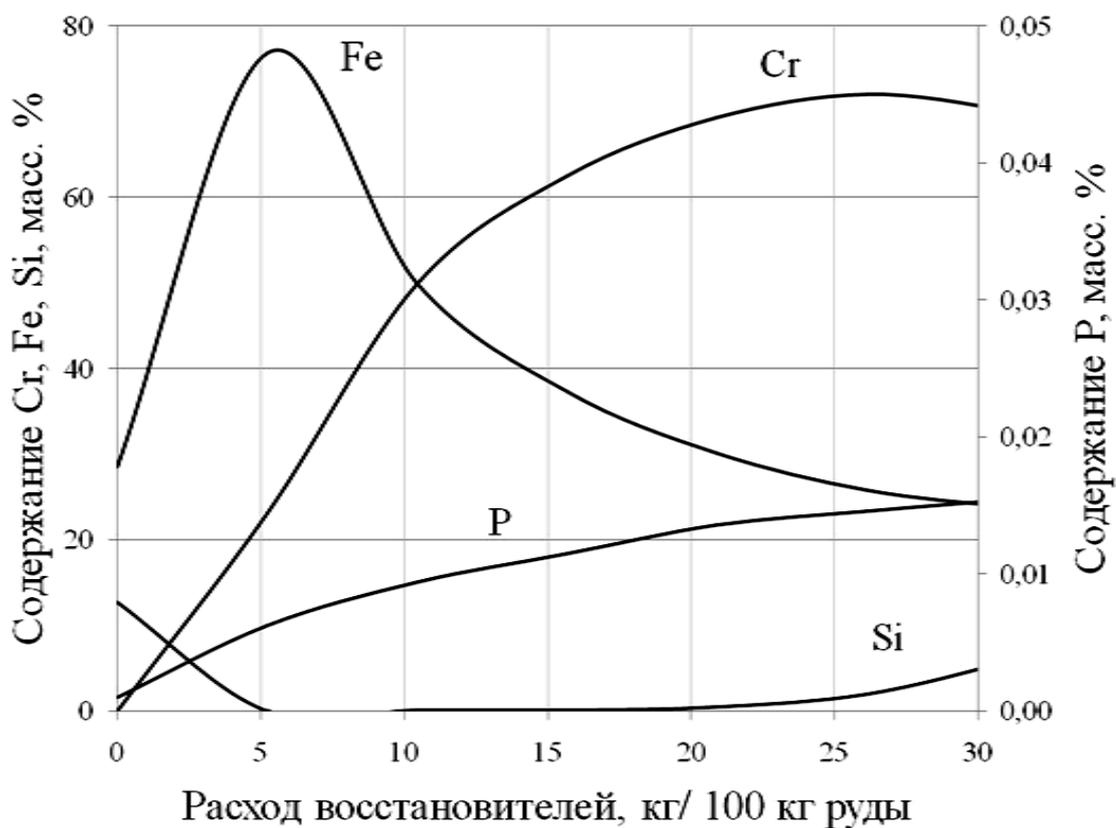


Рис. 17 – Состав металла при увеличении расхода восстановителей

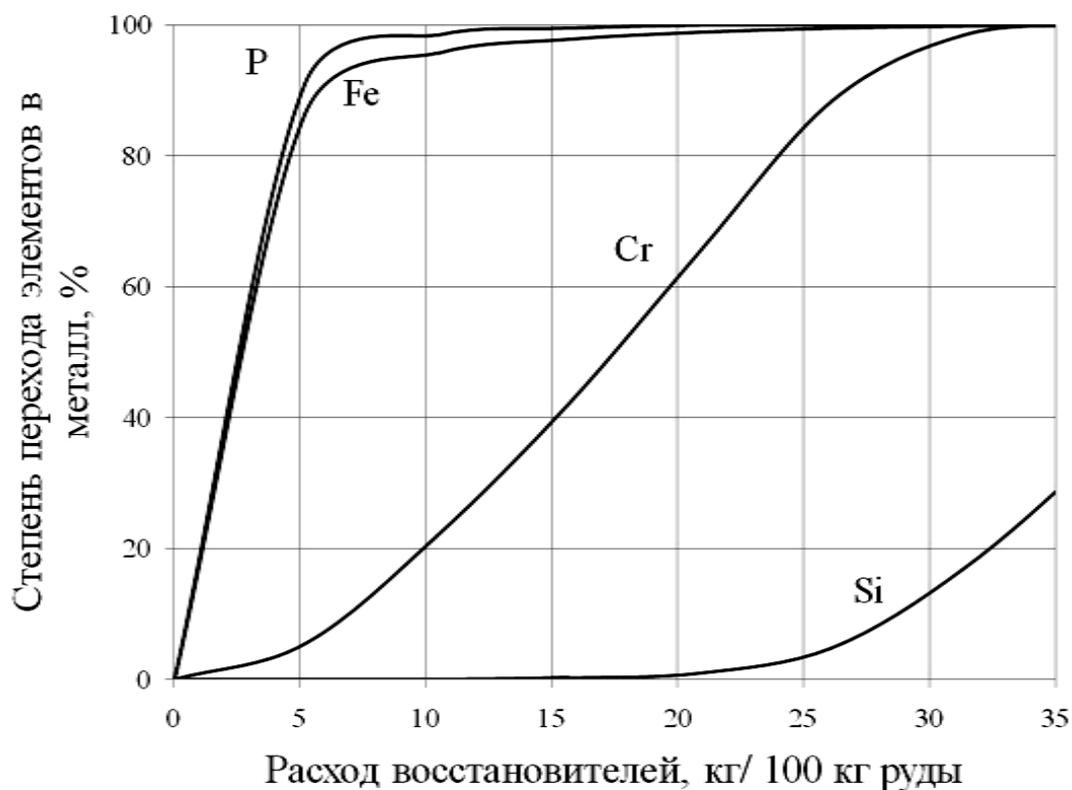


Рис. 18 – Степень перехода элементов в металл при увеличении расхода восстановителей

Алюмино-силикотермический процесс сопровождается образованием шлака с содержанием 18% MgO, 31% Al₂O₃, 17% SiO₂, 28% CaO, 6% Cr₂O₃, <1% FeO (рис. 19). Температура плавления такого шлака составляет 1600°C (рис. 20). Нагрев легкоплавкого шлака будет сопровождаться снижением его вязкости и увеличением жидкоподвижности, что приведет к технологическим проблемам, таким как размывание футеровки ванны печи и гарнисажа ковша.

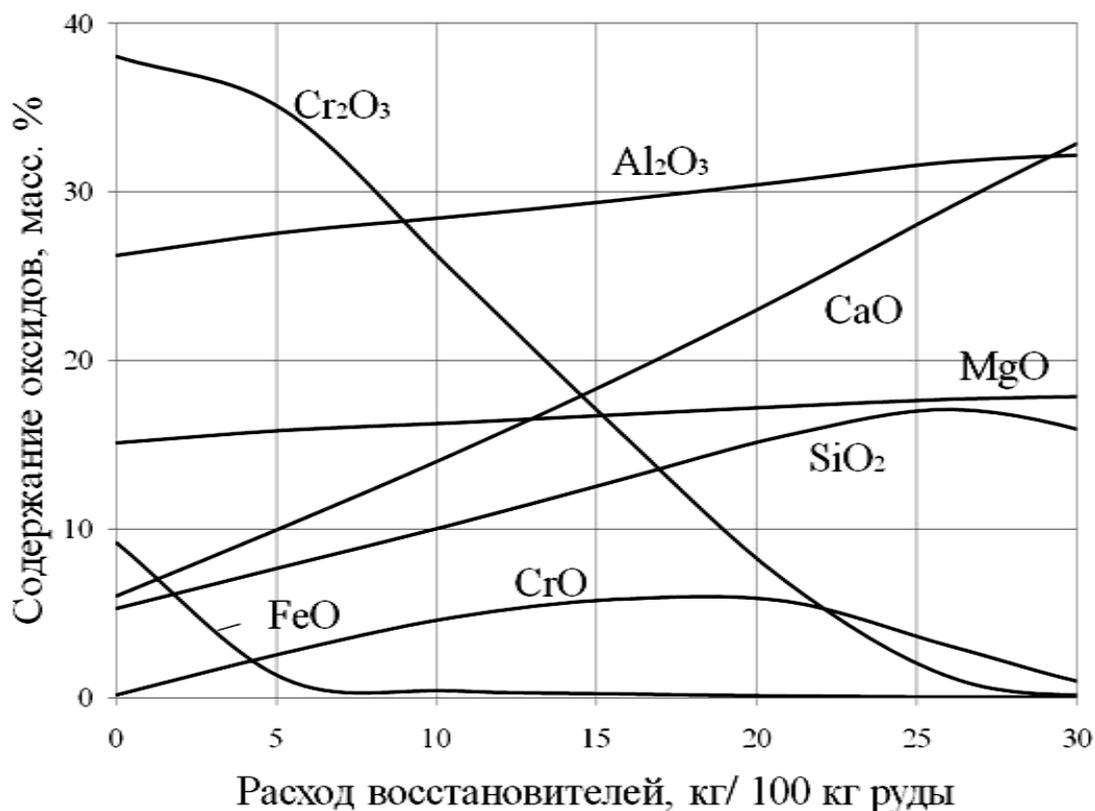


Рис. 19 – Состав шлака при увеличении расхода восстановителей

Одновременное использование восстановителей позволит получить сплав низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%, однако низкое значение степени перехода хрома, образование легкоплавкого шлака с повышенным содержанием оксида хрома будут сопровождаться неудовлетворительными технико-экономическими показателями плавки и приведут к технологическим проблемам.

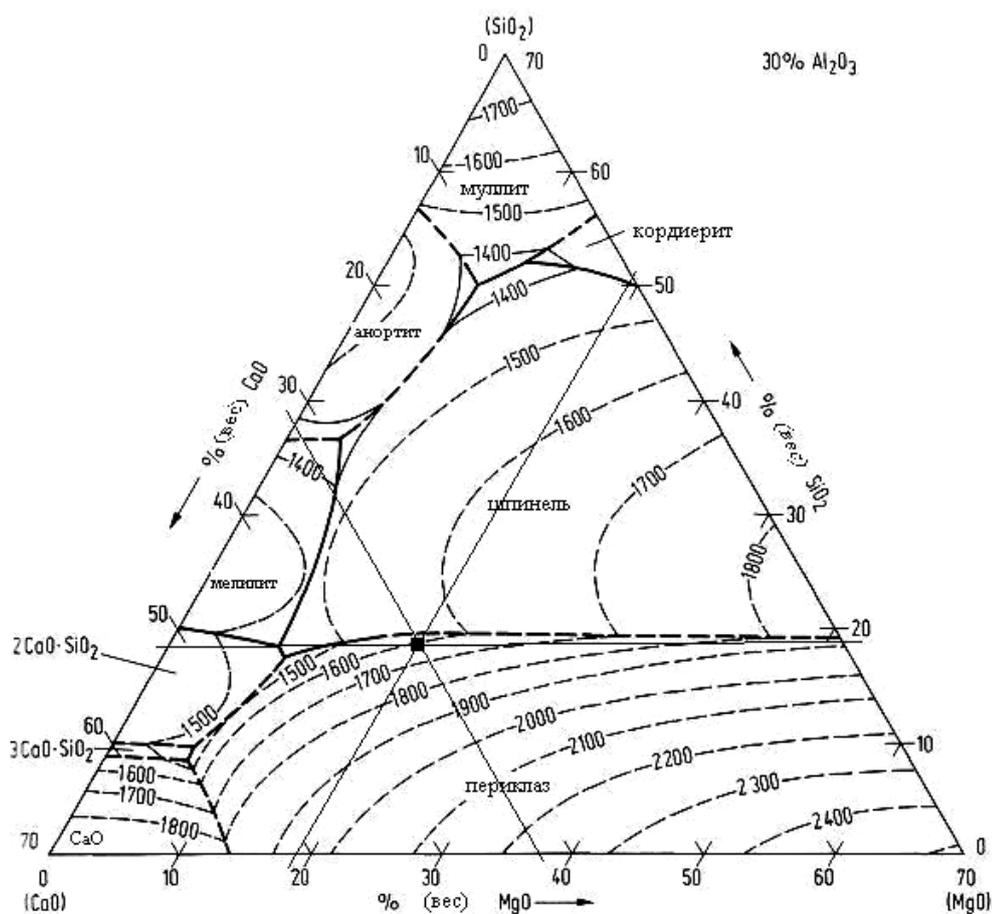


Рис. 20 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-}30\%\text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак алюино-силикотермического процесса

В четвертом варианте расчётов показано, что при использовании алюминия в первый период плавки в количестве 26 кг/100 кг руды позволит получить металл с содержанием 5,4% Si, 74% Cr, 0,006% P (рис. 21). Во втором периоде при использовании ферросиликохрома в меньшем количестве равном 27 кг/100 кг руды позволит получить металл с содержанием 1,5% Si, 73% Cr, 0,011% P (рис. 22).

Шлак первого алюминотермического периода содержит 20% MgO, 54% Al_2O_3 , 2% SiO_2 , 24% CaO, <1% Cr_2O_3 , <1% FeO, температура плавления которого составляет около 1700 °C (рис. 23 и 25). Шлак второго силикотермического периода содержит 16% MgO, 6% Al_2O_3 , 32% SiO_2 , 39% CaO, 7% Cr_2O_3 , <1% FeO (рис. 24).

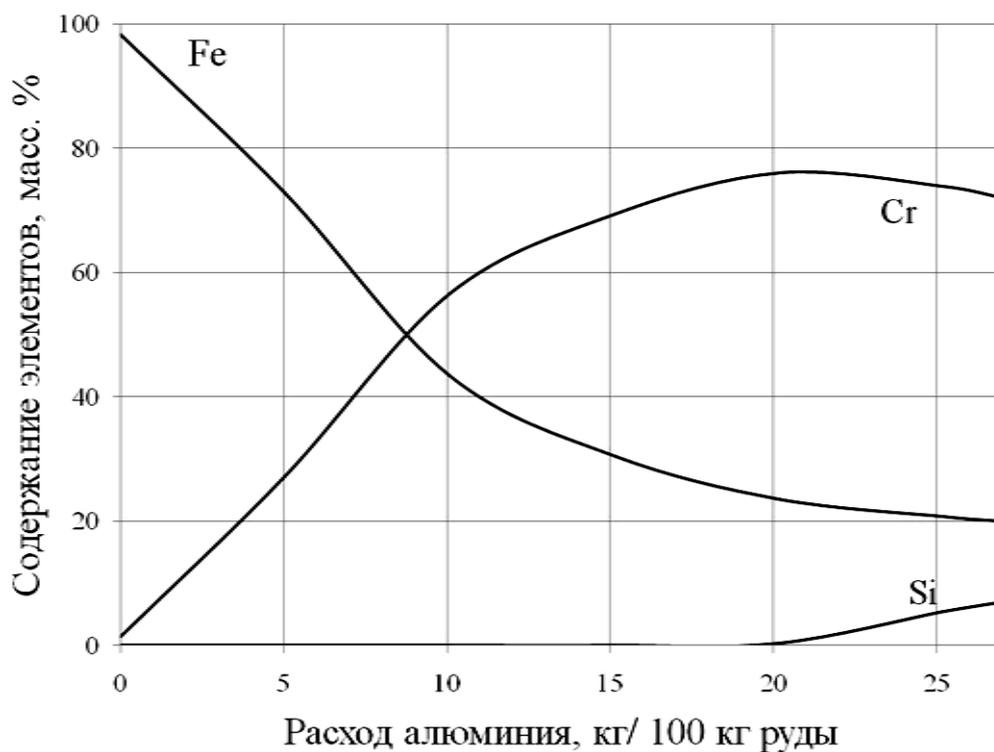


Рис. 21 – Состав металла в первом периоде при увеличении расхода алюминия

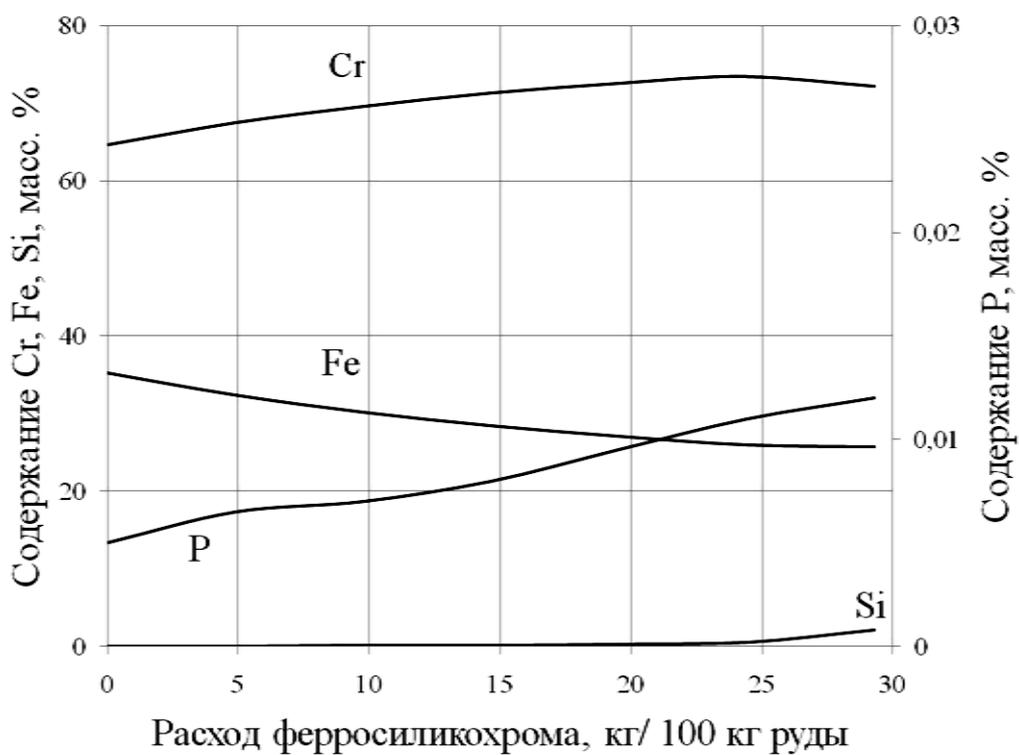


Рис. 22 – Состав металла во втором периоде при увеличении расхода ферросиликохрома

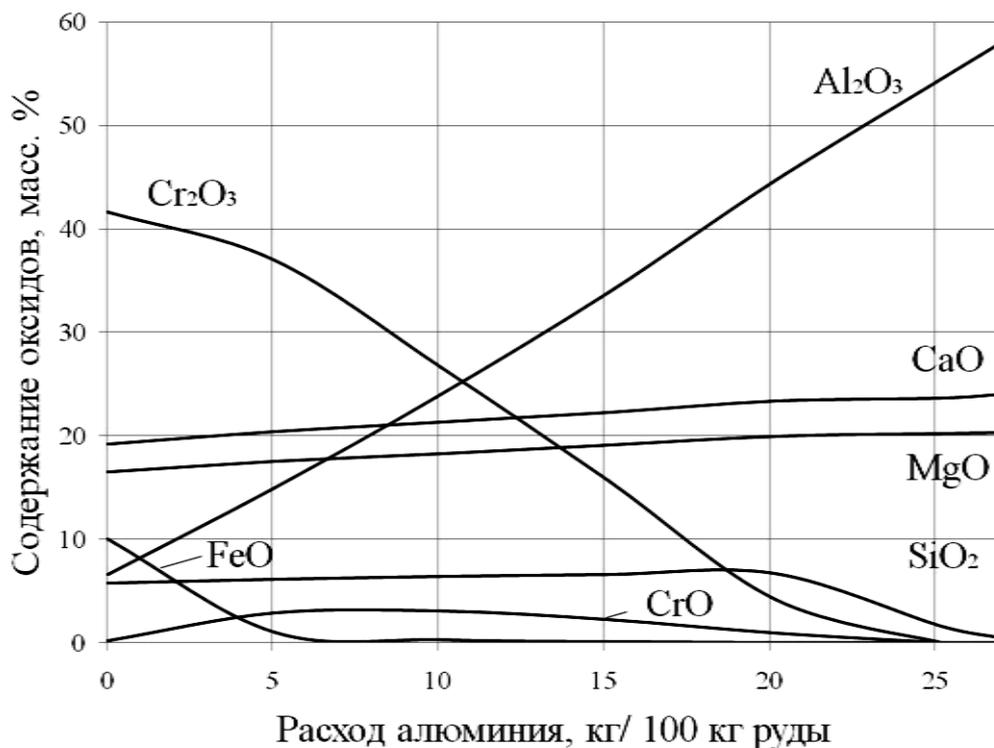


Рис. 23 – Состав шлака в первом алюминотермическом периоде при увеличении расхода алюминия

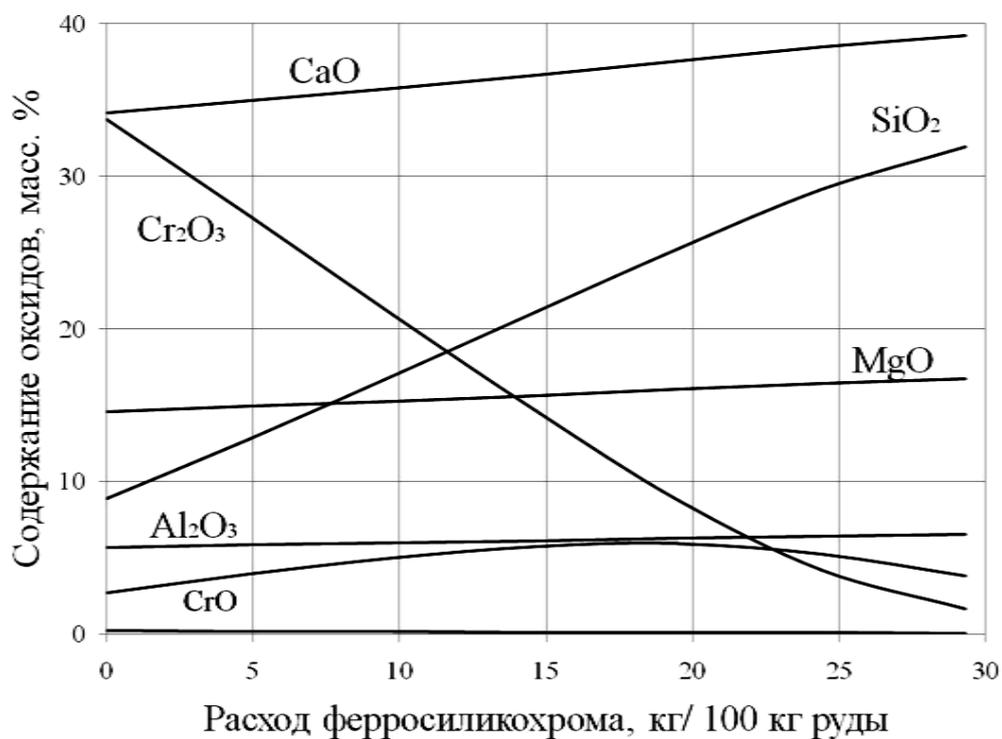


Рис. 24 – Состав шлака во втором силикотермическом периоде при увеличении расхода ферросиликохрома

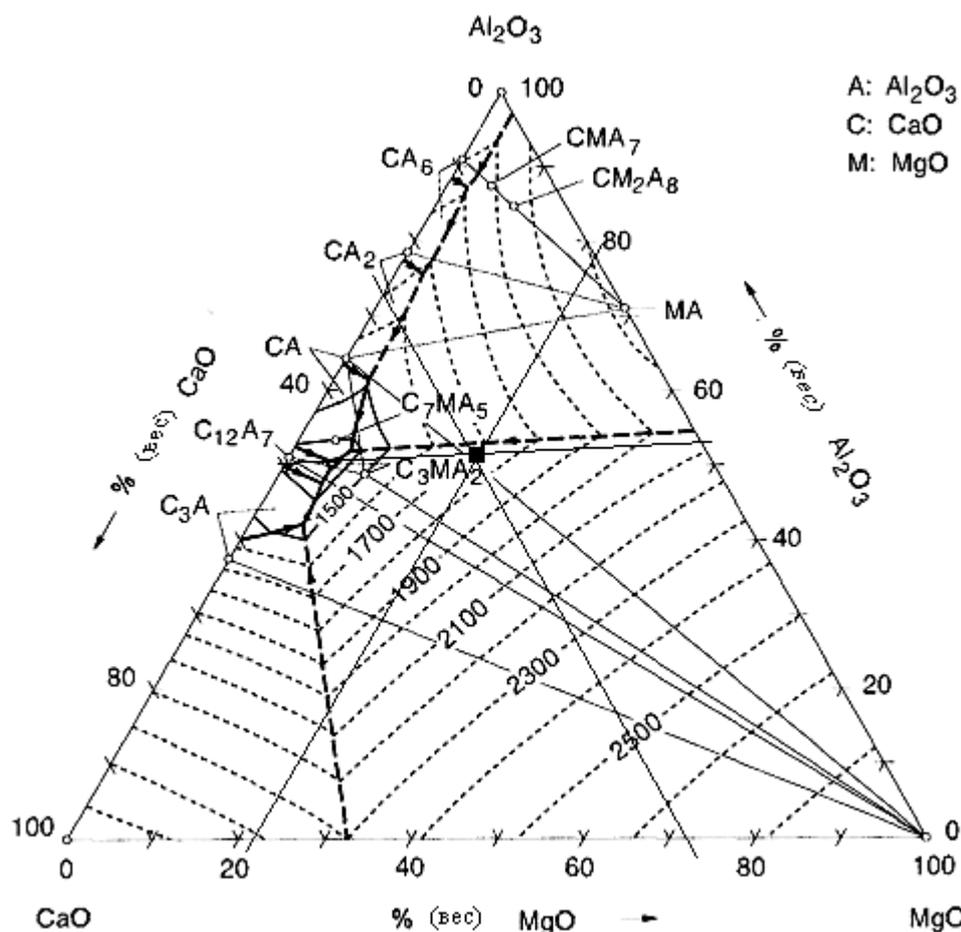


Рис. 25 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al₂O₃, ■ – шлак алюино-термического процесса

Количество фосфора в сплаве, степень восстановления хрома, а также температура плавления шлака зависит от количества используемой извести. Поэтому в пятом варианте расчёта определяли необходимое количество извести на каждый период.

При расходе извести 6 кг/100 кг руды образуется металл с содержанием фосфора 0,004% и шлак 24% MgO, 68% Al₂O₃, <1% SiO₂, 7% CaO, <1% Cr₂O₃, <1% FeO с температурой плавления около 1900°C (рис. 26, 27 и 28). Увеличение количества извести будет способствовать к снижению температуры плавления шлака, а также повышению количества фосфора в металле, расходу электрической энергии и кратности шлака.

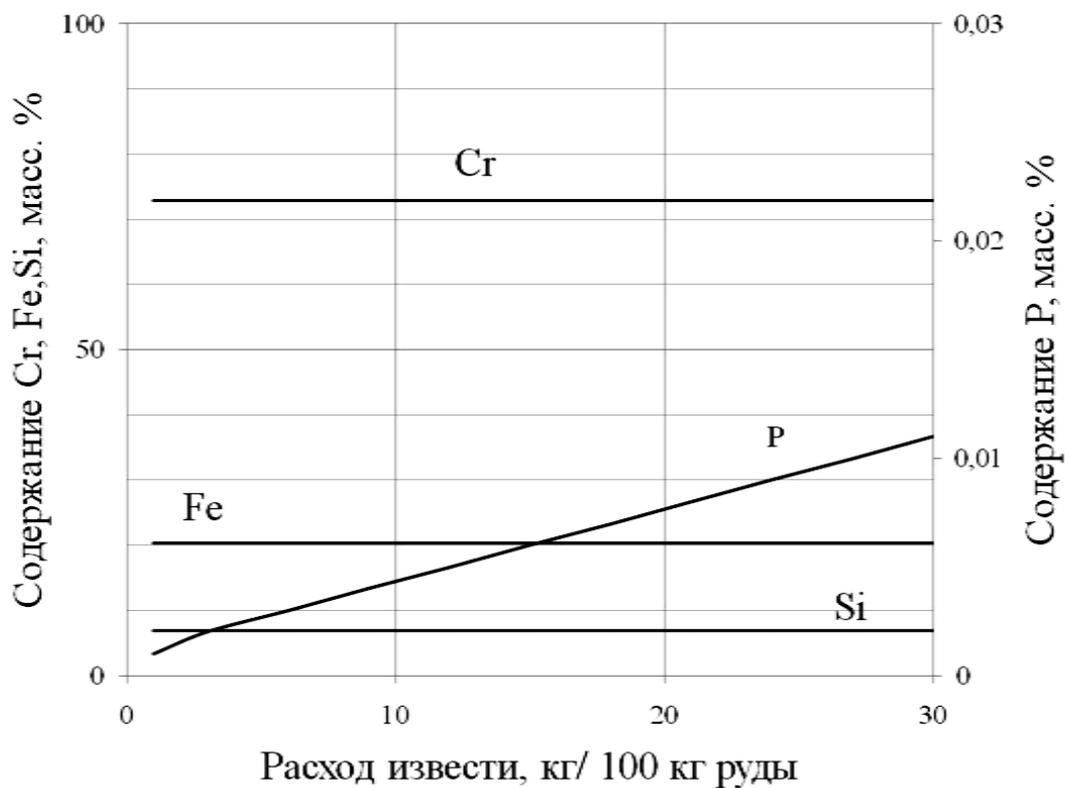


Рис. 26 – Состав металла в первом алюминотермическом периоде при увеличении расхода извести

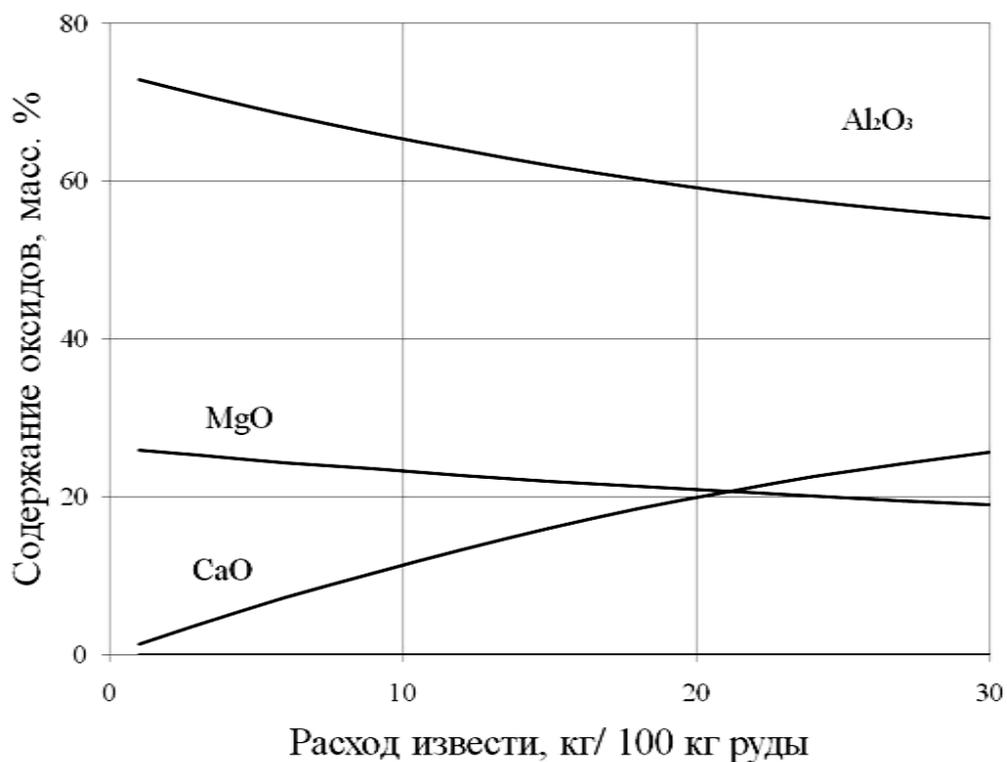


Рис. 27 – Состав шлака в первом алюминотермическом периоде при увеличении расхода извести

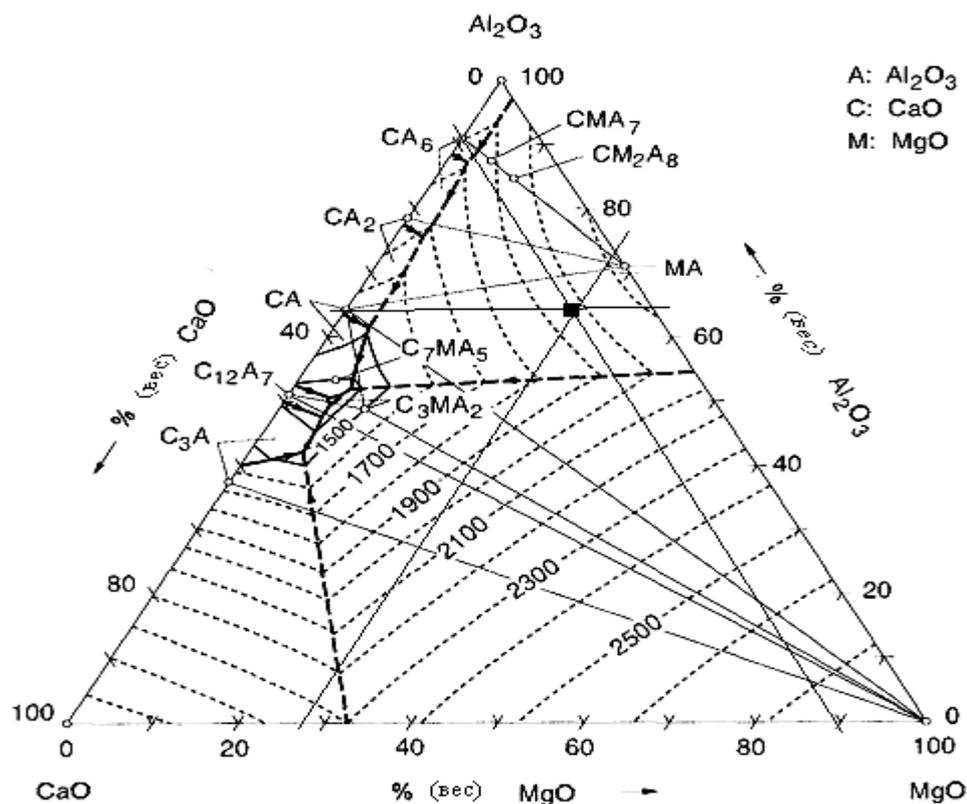


Рис. 28 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al₂O₃, ■ – шлак алюминиотермического процесса

Во втором силикотермическом периоде необходимо использовать известь в количестве 70 кг/100 кг руды, при этом получается металл с содержанием фосфора 0,011% и образуется шлак 15% MgO, 5% Al₂O₃, 28% SiO₂, 50% CaO, 2% Cr₂O₃, <1% FeO основностью (CaO/SiO₂) 1,73. Температура плавления шлака силикотермического периода равна 1800°C (рис. 29, 30 и 31)

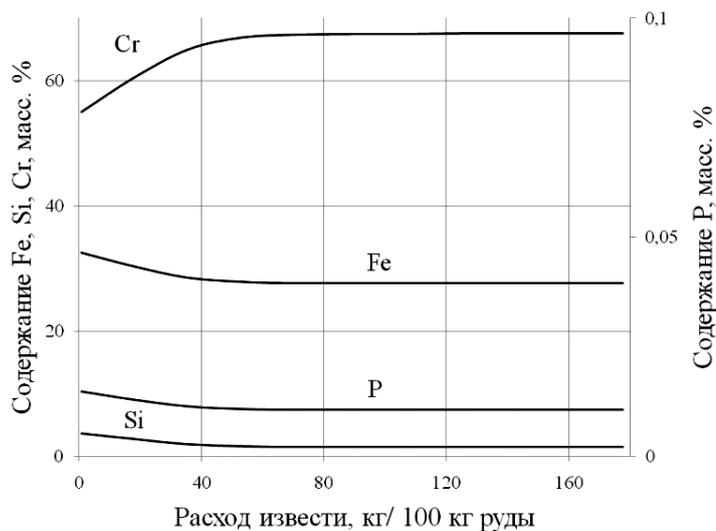


Рис. 29 – Состав металла во втором силикотермическом периоде при увеличении расхода извести

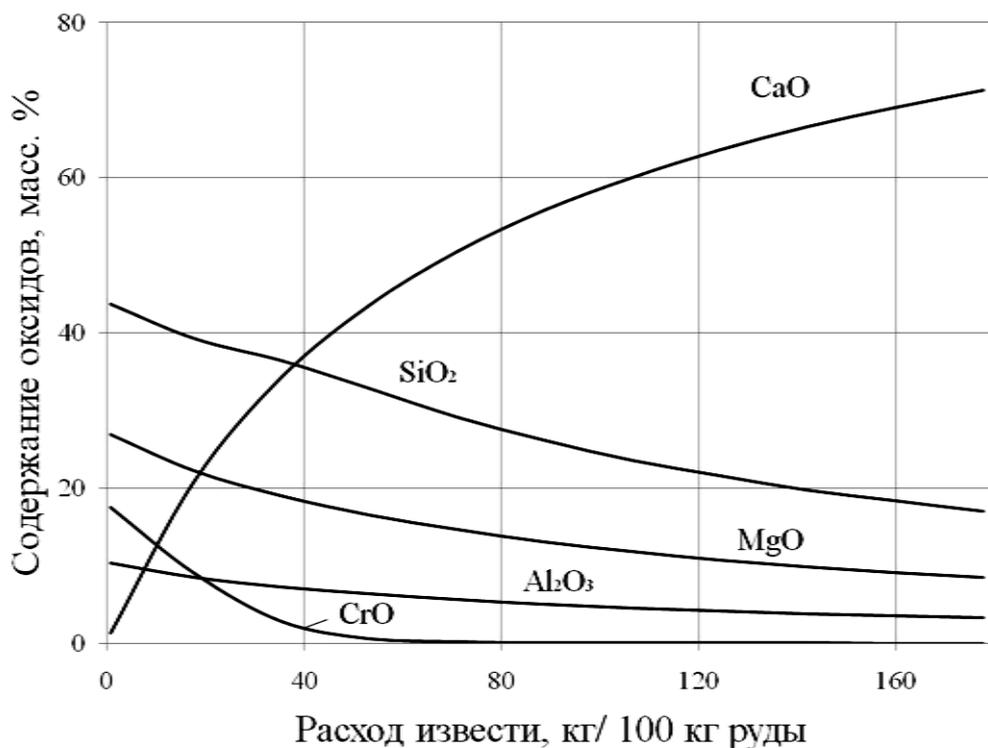


Рис. 30 – Состав шлака во втором силикотермическом периоде при увеличении расхода извести

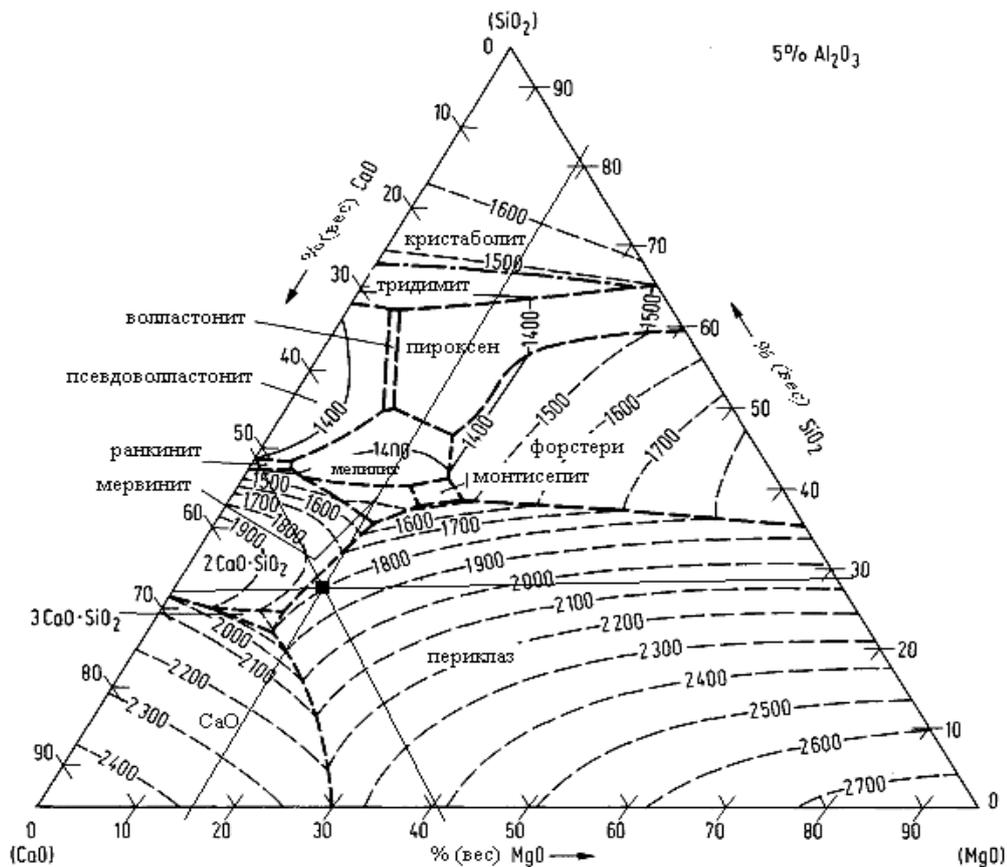


Рис. 31 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-SiO₂-5%Al₂O₃, ■ – шлак силикотермического процесса

В результате термодинамических расчётов сформирована итоговая таблица расхода шихтовых материалов и составов металла и шлака (табл. 5 и 6)

Таблица 5 – Состав металла и шлака

Варианты расчёта		Состав металла, масс.%				Состав шлака, масс.%					
		Fe	Si	Cr	P	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO
I	1 период	28	4,9	68	0,026	13	5	27	55	<1	<1
	2 период	28	1,5	70	0,024	13	5	26	54	2	<1
II		24	1,5	75	0,006	22	51	7	12	8	<1
III		27	1,5	71	0,014	18	31	17	28	6	<1
IV	1 период	21	5,4	74	0,006	20	54	2	24	<1	<1
	2 период	26	1,5	73	0,011	16	7	32	39	7	<1
V	1 период	20	6,8	73	0,004	24	68	<1	7	<1	<1
	2 период	26	1,5	73	0,011	15	5	28	50	2	<1

Таблица 6 – Расход шихтовых материалов

Варианты расчёта		Расход шихтовых материалов, кг/100 кг руды		
		Ферросиликохром	Алюминий	Известь
I	1 период	40	-	87
	2 период	29	-	87
II		-	21	12
III		12	13	36
IV	1 период	-	26	24
	2 период	27	-	50
V	1 период	-	26	6
	2 период	27	-	70

Получение низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% возможно при использовании восстановителя алюминия (II вариант) или комплексного восстановителя алюминия и ферросиликохрома в соотношении 1:1 (III, IV и V варианты). Алюминотермический вариант позволит получить сплав с содержанием фосфора значительно ниже необходимого, и это приведёт к существенному удорожанию сплава. Помимо этого образование тугоплавкого шлака, низкая степень восстановления хрома, а

также восстановление кремния из руды будут негативно влиять на технико-экономические показатели плавки.

Комплексное одновременное использование восстановителей позволит получать сплав с требуемым содержанием фосфора, но образование легкоплавкого шлака приведёт к технологическим проблемам (размыванию футеровки печи и гарнисажа ковша). Повышенный расход хромовой руды и извести, необходимый для заправки ванны печи, будет снижать технико-экономические показатели плавки.

Раздельное использование восстановителей – алюминия в первый период с промежуточным сливом шлака, и ферросиликохрома – во второй период позволит снизить концентрацию фосфора в низкоуглеродистом феррохроме за счет более полного восстановления хрома в алюминотермическом периоде. Использование меньшего количества извести в алюминотермический период позволит снизить количество фосфора, вносимого с известью, а увеличение извести во втором периоде будет способствовать более полному восстановлению хрома.

Таким образом, получение низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% возможно при расходе алюминия и извести в первый период плавки – 26 и 6 кг/100 кг руды, расходом ферросиликохрома и извести во второй период – 27 и 70 кг/100 кг руды, соответственно.

Выводы по главе 2

1. Показана возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% при совместном использовании кремния ферросиликохрома и алюминия.

2. Совместное использование алюминия и ферросиликохрома сопровождается образованием легкоплавкого шлака, использование которого приведёт к технологическим проблемам – размыванию гарнисажа, футеровки печи и ковша.

3. Показана целесообразность отдельного использования восстановителей, причём в первом периоде необходимо использовать алюминий с получением высококремнистого расплава с более полным восстановлением хрома, а во втором для восстановления использовать ферросиликохром.

4. Получение низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% возможно, но при этом расход алюминия и извести в первом периоде плавки должен составлять 26 и 6 кг/100 кг руды, а расход ферросиликохрома и извести во втором период – 27 и 70 кг/100 кг руды соответственно.

ГЛАВА 3. ВЫПЛАВКА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА С СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА МЕНЕЕ 0,015% В РАФИНИРОВОЧНОЙ ПЕЧИ

3.1. Методика проведения плавки

В условиях ОАО «ЧЭМК» проведены промышленные плавки в рафинировочной электродуговой печи мощность трансформатора 5 МВ·А с наклоняющейся ванной и магнезиальной футеровкой.

В качестве исходных шихтовых материалов использовали хромовую руду, ферросиликохром, известь и алюминий.

Хромовая руда производства ОАО «Донской ГОК» соответствует ТУ 1500 РК 30679259 АО 12-2005. Средний химический состав хромовой руды – 49,7% Cr_2O_3 , 11,9% FeO , 7,3% SiO_2 , 18,7% MgO , 7,1% Al_2O_3 , 0,7% CaO , 0,08% С и 0,002% Р.

Хромовая руда, поступающая в печь, имела размеры кусков 2...10 мм и не превышала 30 мм. Хромовая руда большей крупности подвергалась предварительному дроблению. Среднее содержание фосфора в руде составляло 0,002%.

Известь соответствовала требованиям СТП 38-2002 «Известь технологическая с вращающихся печей» со средним содержанием 98% CaO , 0,2% Al_2O_3 , 0,2% С и 0,003% Р.

Известь из вращающихся печей получают в кусках размером до 40 мм. Кусков размером, превышающих 40 мм, было не более 10% от общего объёма. Размеры кусков извести в основном составляли 10...20 мм.

Использовали свежееобожженую известь, так как при хранении извести на воздухе в течение более трёх суток происходит взаимодействие оксида кальция с влагой воздуха с образованием гидроксидов кальция. С повышением температуры и влажности воздуха процесс начинается раньше и протекает

с большей скоростью. Использование гашёной извести приводит к ухудшению показателей производства.

Ферросиликохром марки ФХС48п соответствовал требованиям СТП 18-2006 «Ферросиликохром передельный». Средний химический состав – 23,6% Cr, 53,9% Si, 0,5% Al, 0,02% C и 0,021% P. Ферросиликохром использован в дробленном виде фракции 40 мм.

Состав шихтовых материалов соответствовал результатам термодинамического расчёта, количество восстановителей использовано с запасом на окисление кислородом воздуха (табл. 7).

Таблица 7 – Расход шихтовых материалов

Вариант плавки		Расход шихтовых материалов, кг/ 100 кг хромовой руды		
		Ферросиликохром	Алюминий	Известь
I	1 период	40	-	87
	2 период	29	-	87
II		-	30	12
III		13	15	48
IV	1 период	-	26	24
	2 период	25	-	50
V	1 период	-	24	6
	2 период	28	-	70

Алюминий марки А7 соответствовал требованиям ГОСТ 11069-2001. Средний химический состав – 99,7% Al и 0,0006% P. Алюминий использовали в виде слитков массой 20 кг.

Алюмино-силикотермический процесс производства низкоуглеродистого феррохрома вписывается в существующую технологическую схему производства низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим процессом (рис. 32). Использовано существующее оборудование цеха № 6 без изменения агрегатов.

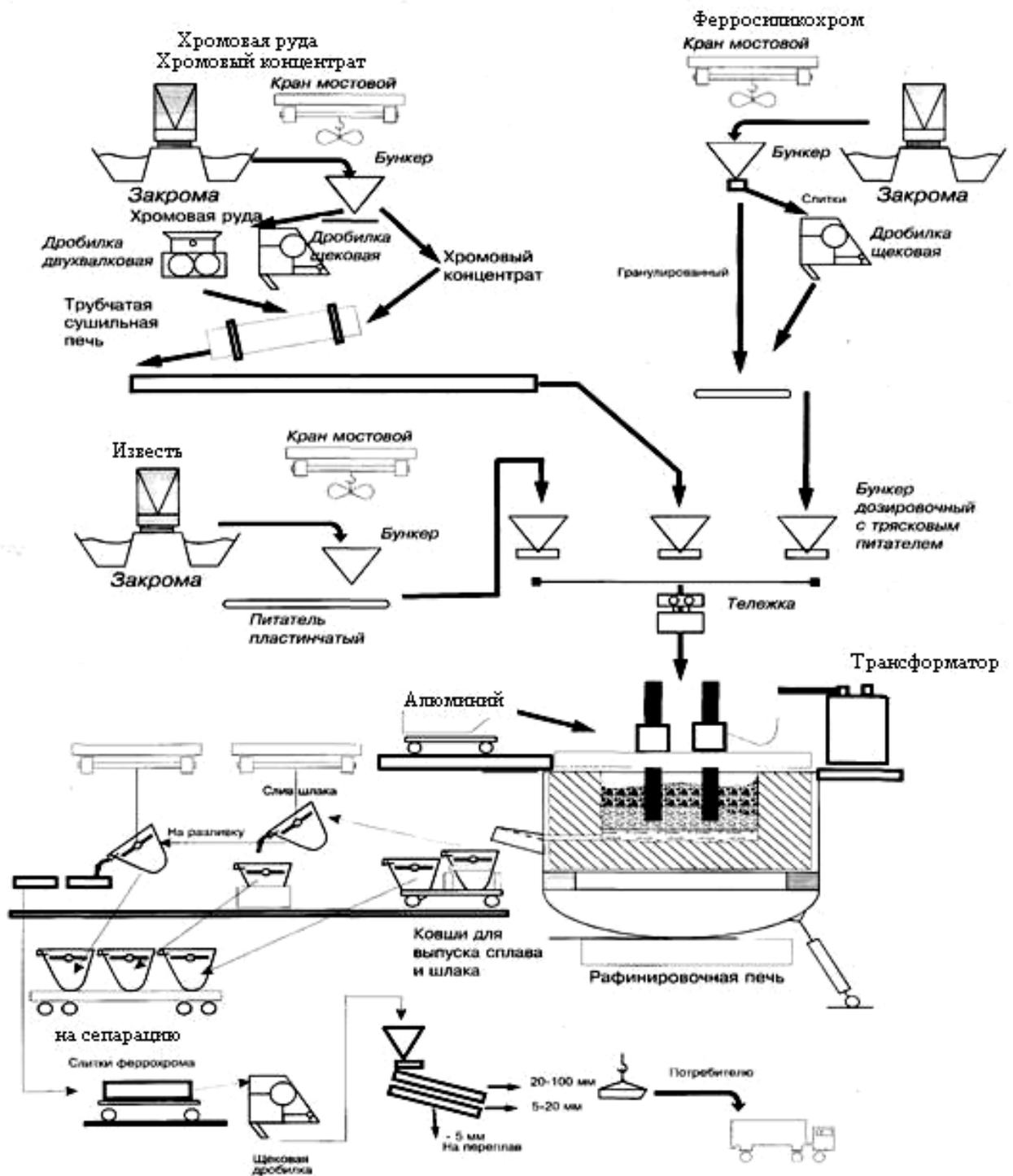


Рис. 32 – Технологическая схема производства низкоуглеродистого феррохрома

Хромовая руда хранится в закромах шихтового двора. По системе ленточных транспортеров шихтового двора руда поступает на печные бункера плавильного корпуса. Известь поступает из цеха обжига известняка по галерее системой транспортеров или на склад шихты, далее на печные бункера

плавильного корпуса. Ферросиликохром поступает в цех железнодорожным транспортом. Далее через систему ленточных транспортеров в печные бункера плавильного корпуса.

Дозирование шихтовых материалов производилось с помощью дозатора АВДИ-1200. Из дозаторов взвешенная шихта поступает в монорельсовую тележку, далее по печным бункерам и по системе трубопроводов поступает в печь.

Выпуск металла и шлака осуществляют в стальной нефутерованный ковш и шлаковую чашу. Ковш с расплавом выкатывают в разливочный пролет, краном перевозят к изложницам для разливки феррохрома.

Для получения низкоуглеродистого феррохром с низким содержанием фосфора и подтверждения результатов термодинамического расчёта выполнены плавки по пяти вариантам. Плавки проведены по следующим методикам.

Первая группа силикотермических плавов проведены по классической технологии в два периода. В первый период загружали смесь хромовой руды и извести, а затем ферросиликохром. После полного проплавления шихтовых материалов шлакового периода печь отключали и осуществляли слив шлака. Во втором периоде плавки загружали шихтовые материалы второго периода в такой же последовательности, как и в первый. В конце второго периода сливали шлак и металл в ковш со шлаком первого периода.

Вторая группа алюминотермических плавов проведена в два периода с двумя загрузками шихтовых материалов без промежуточного выпуска шлака. В первый период плавки происходит загрузка руды и извести, расплавление с образованием рудно-известкового расплава. Затем загружали слитки алюминия и рудо-известковую смесь второго периода. После полного проплавления выпускали металл и шлак из печи.

Третья группа алюминио-силикотермических плавов характеризовалась совместным одновременным использованием алюминия и ферросиликохрома в две загрузки шихтовых материалов; выпуск металла и шлака осуще-

ствляли один раз в конце плавки без промежуточного слива шлака. В начале плавки после загрузки части рудо-известковой смеси загружали слитки алюминия и прикрывали второй частью рудо-известковой смеси, сверху засыпали ферросиликохром. После проплавления шихты в печь загружали алюминий, хромовую руду, известь и ферросиликохром. После полного проплавления выпускали металл и шлак из печи. На нескольких плавках третьей группы использовали в качестве восстановителя два вида алюминия: первичный алюминий с содержанием фосфора 0,001% и вторичный в слитках со средним содержанием фосфора 0,0065%. С целью увеличения производительности печи провели несколько плавов с промежуточным выпуском шлака. Плавки проводили в два периода с выпуском шлака после первого и выпуском шлака и металла после второго.

В четвертой и пятой группе алюминио-силикотермические плавки при раздельном использовании алюминия и ферросиликохрома проводили в две загрузки шихтовых материалов с промежуточным сливом шлака. В первый период загружали часть рудно-известковой смеси, слитки алюминия и вторую часть смеси. После проплавления шихты сливали шлак и загружали в печь хромовую руду, известь и ферросиликохром. После полного проплавления выпускали металл и шлак из печи.

3.2. Результаты промышленных плавов

В результате пятнадцати плавов, проведенных по первому силикотермическому процессу, получен металл со средним содержанием фосфора 0,027% и шлак со средним содержанием оксида хром 5,4% (табл. 8 и 9).

Температура плавления шлака силикотермической плавки в среднем составляет 1800 °С (рис. 33)

Таблица 8 – Состав металла по I варианту

Период	Состав металла, масс. %				
	Si	P	C	Al	Cr
1	0,9	0,026	0,05	0,03	69,1
2	1,2	0,027	0,06	0,04	69,9

Таблица 9 – Состав шлака по I варианту

Период	Состав шлака, масс. %					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO
1	12,6	4,7	28,1	50,1	3,6	0,9
2	12,3	4,5	25,7	50,8	5,4	1,3

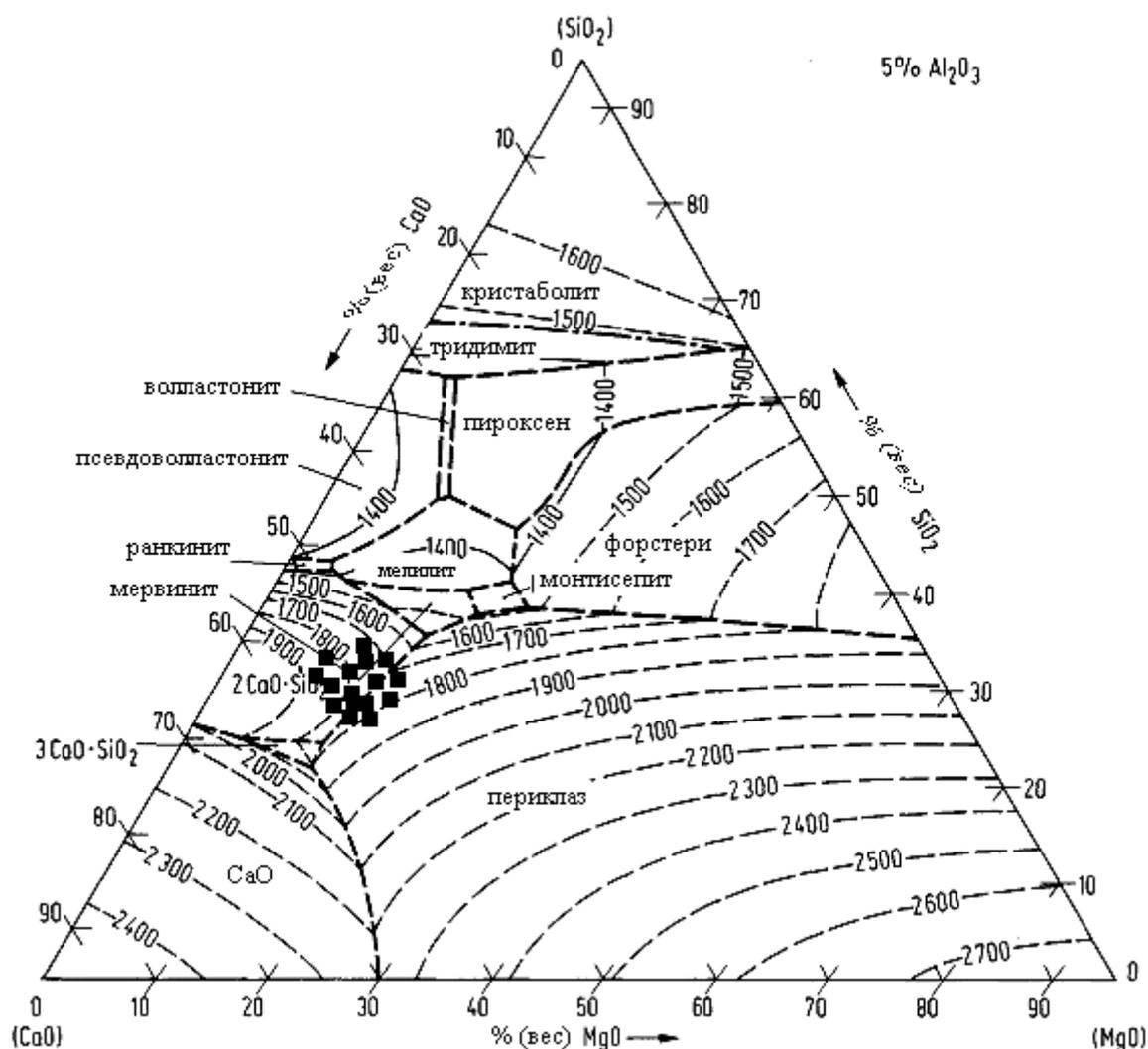


Рис. 33 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-SiO₂-5%Al₂O₃, ■ – шлак силикотермической плавки

Силикотермические плавки характеризовались ровным и спокойным плавлением шихты, стабильным электродуговым режимом, полным выпуском шлака и металла, умеренным расходом хромовой руды и извести на заправку ванны печи.

По результатам плавки выполнен расчёт технико-экономических показателей (табл. 10). Расход электрической энергии на 1 тонну полученного

сплава в среднем составил 2940 кВт·ч, а степень извлечения хрома составила 85%.

Таблица 10 – Техничко-экономические показатели I варианта плавки

Показатель	Значение
Расход хромовой руды, кг/1 т сплава	1915
Расход алюминия, кг/1 т сплава	-
Расход ферросиликохрома, кг/1 т сплава	726
Расход извести, кг/1 т сплава	1539
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	155
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	2940
Степень извлечения хрома, %	85

Проведено пять плавки по второму алюминотермическому процессу, получен металл среднего состава – 1% Si, 0,07% C, 0,03% Al, 72,2% Cr, 0,008% P и шлак – 17,1% MgO, 50,9% Al₂O₃, 4,6% SiO₂, 11,4% CaO, 14,1% Cr₂O₃, 1,9% FeO. Температура плавления шлака в среднем составляет 1900°C (рис. 34)

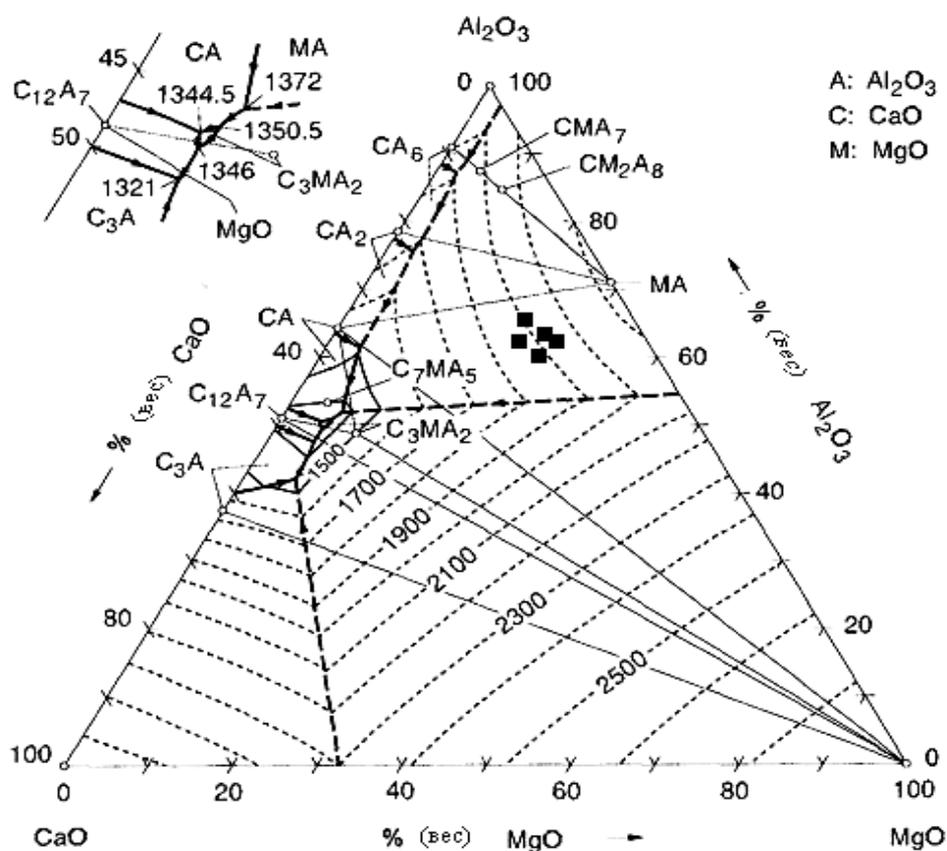


Рис. 34 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al₂O₃, ■ – шлак алюминотермической плавки

Расход электрической энергии снизился до 1140 кВт·ч/1 т сплава, а степень извлечения хрома при этом равна 64% (табл. 11).

Таблица 11 – Техничко-экономические показатели II варианта плавки

Показатель	Значение
Расход хромовой руды, кг/1 т сплава	2570
Расход алюминия, кг/1 т сплава	388
Расход ферросиликохрома, кг/1 т сплава	-
Расход извести, кг/1 т сплава	618
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	70
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	1140
Степень извлечения хрома, %	64

В третьем варианте по алюино-силикотермическому процессу провели 29 плавки. Получен металл среднего состава – 1,3% Si, 0,07% C, 0,03% Al, 69,2% Cr, 0,015% P и шлак – 14,4% MgO, 20,0% Al₂O₃, 15,7% SiO₂, 40,7% CaO, 11,3% Cr₂O₃, 1,5% FeO. Температура плавления шлака в среднем составляет около 1700°C (рис. 35, 36 и 37)

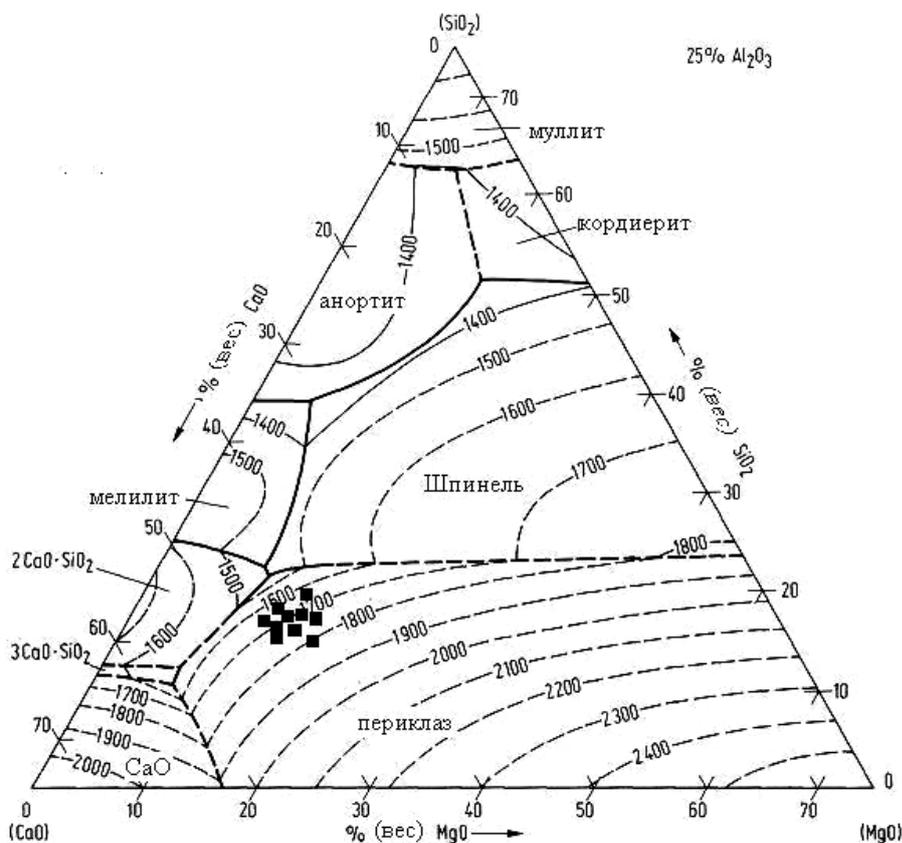


Рис. 35 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-SiO₂-25%Al₂O₃, ■ – шлак алюино-силикотермической плавки

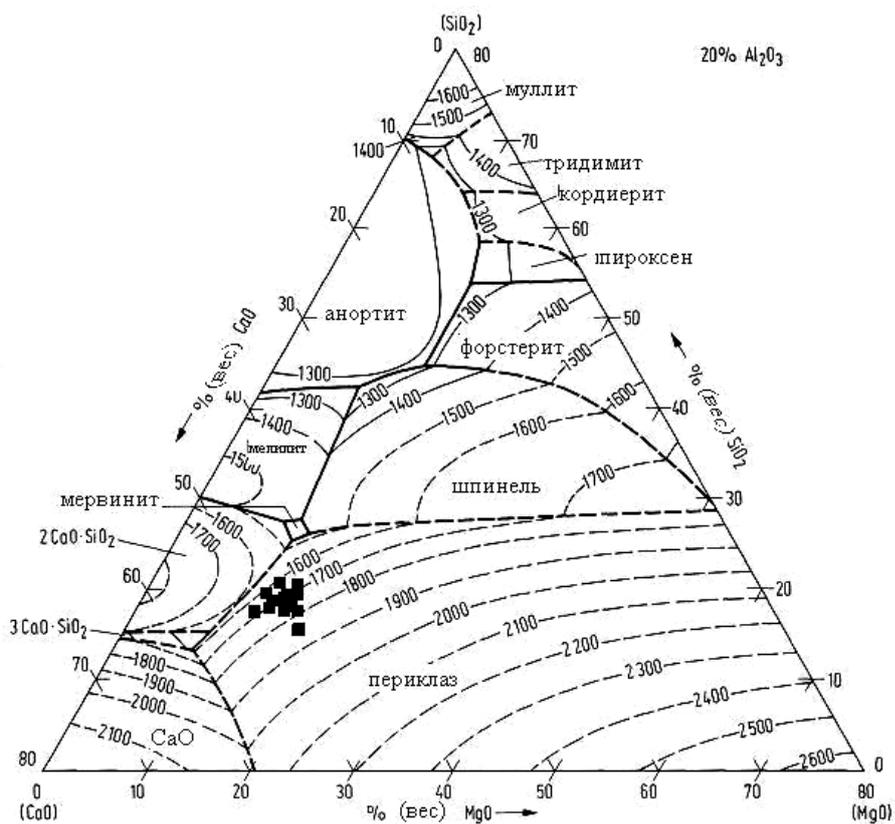


Рис. 36 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-20\% \text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак алюино-силикотермической плавки

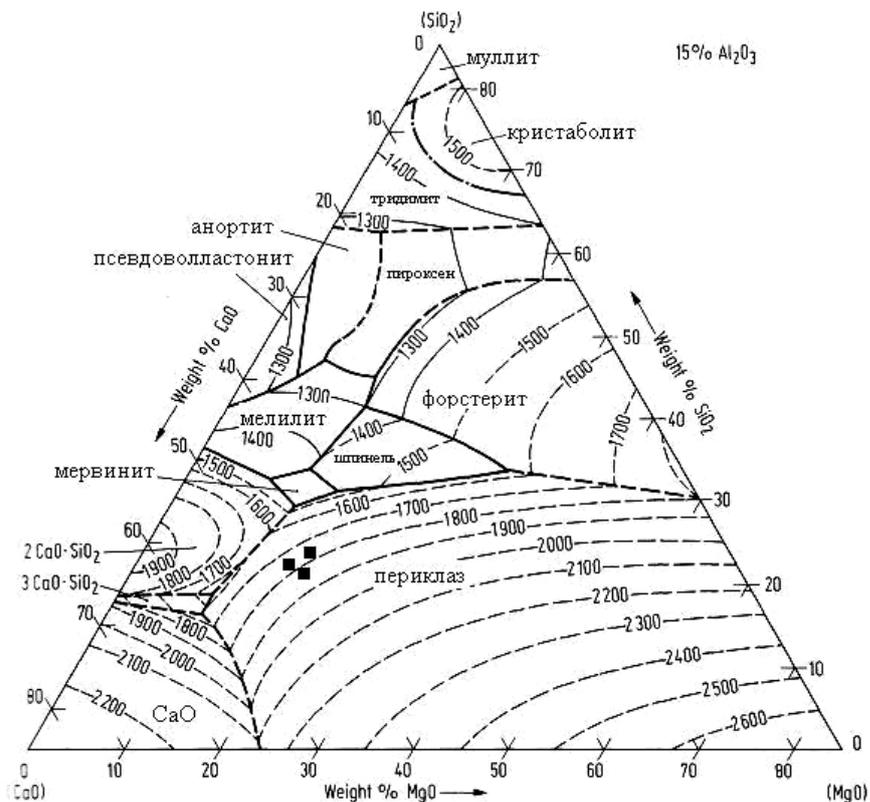


Рис. 37 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-15\% \text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак алюино-силикотермической плавки

В процессе плавки отмечали разрушение гарнисажа бортов ванны печи, наблюдали пироэффект, сопровождаемый повышенным газовыделением и свечением. На ряде плавки содержание кремния в металле на выпуске составляло 2,1...3,3%. Для получения годного по содержанию кремния металла использовали метод рафинирования расплава путем перелива через шлак. На восьми плавках с использованием вторичного алюминия получен металл с содержанием фосфора 0,016...0,018%. На большинстве плавки с промежуточным сливом шлака не удалось осуществить выпуск металла.

Технико-экономические показатели III варианта плавки показаны в табл. 12.

Таблица 12 – Технико-экономические показатели III варианта плавки

Показатель	Значение
Расход хромовой руды, кг/1 т сплава	2507
Расход алюминия, кг/1 т сплава	288
Расход ферросиликохрома, кг/1 т сплава	338
Расход извести, кг/1 т сплава	1316
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	109
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	2720
Степень извлечения хрома, %	68

По четвертому варианту проведено восемь плавки, на которых в первом периоде в качестве восстановителя использовали алюминий, а во втором – ферросиликохром. Получен металл со средним содержанием фосфора менее 0,015% и шлак (табл. 13 и 14).

Таблица 13 – Состав металла по IV варианту

Период	Состав металла, масс. %				
	Si	P	C	Al	Cr
1	4,3	0,011	0,03	0,06	75,2
2	0,6	0,014	0,06	0,03	69,7

Температура плавления шлака первого периода в среднем составила 1700 °С, а второго – 1800 °С (рис. 38 и 39).

Таблица 14 – Состав шлага по IV варианту

Период	Состав шлага, масс. %					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO
1	19,7	55,6	1,7	23,2	9,6	1,4
2	15,0	11,7	18,5	38,8	13,2	2,8

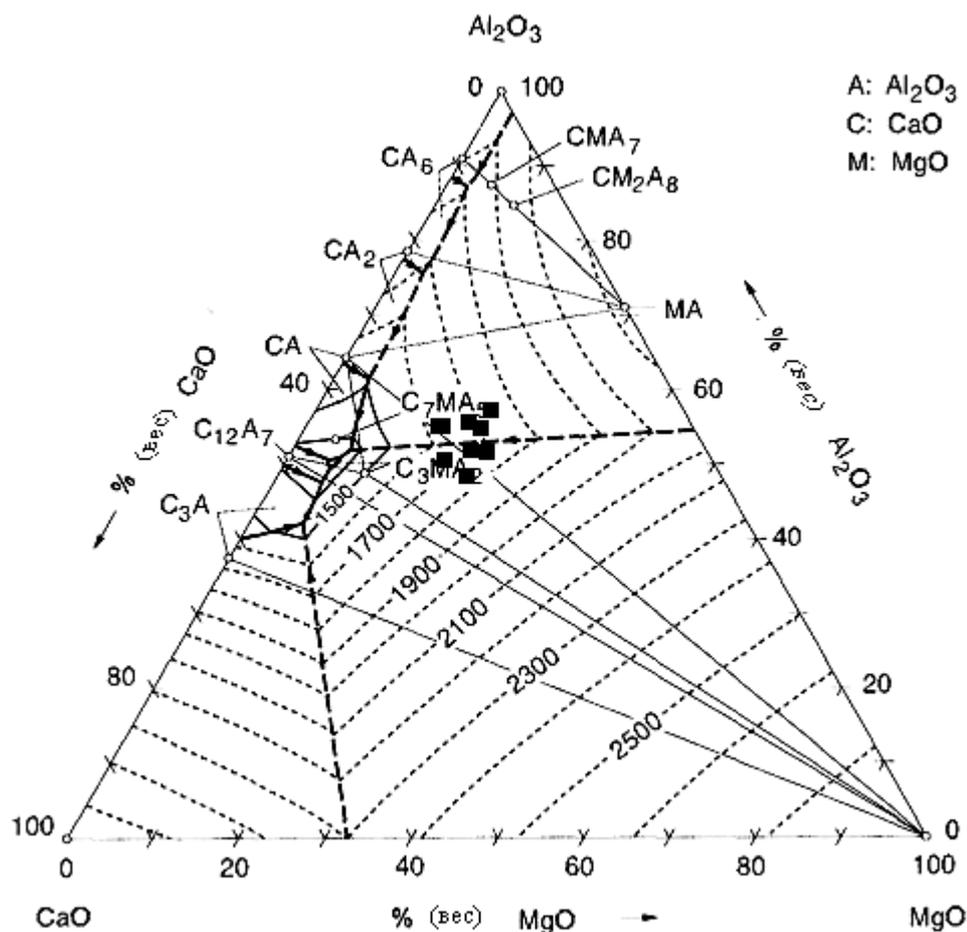


Рис. 38 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al₂O₃, ■ – шлаг алюмини-термического периода

В первом периоде плавки отмечено обильное выделение газа, высокая температура шлага и низкая температура металла.

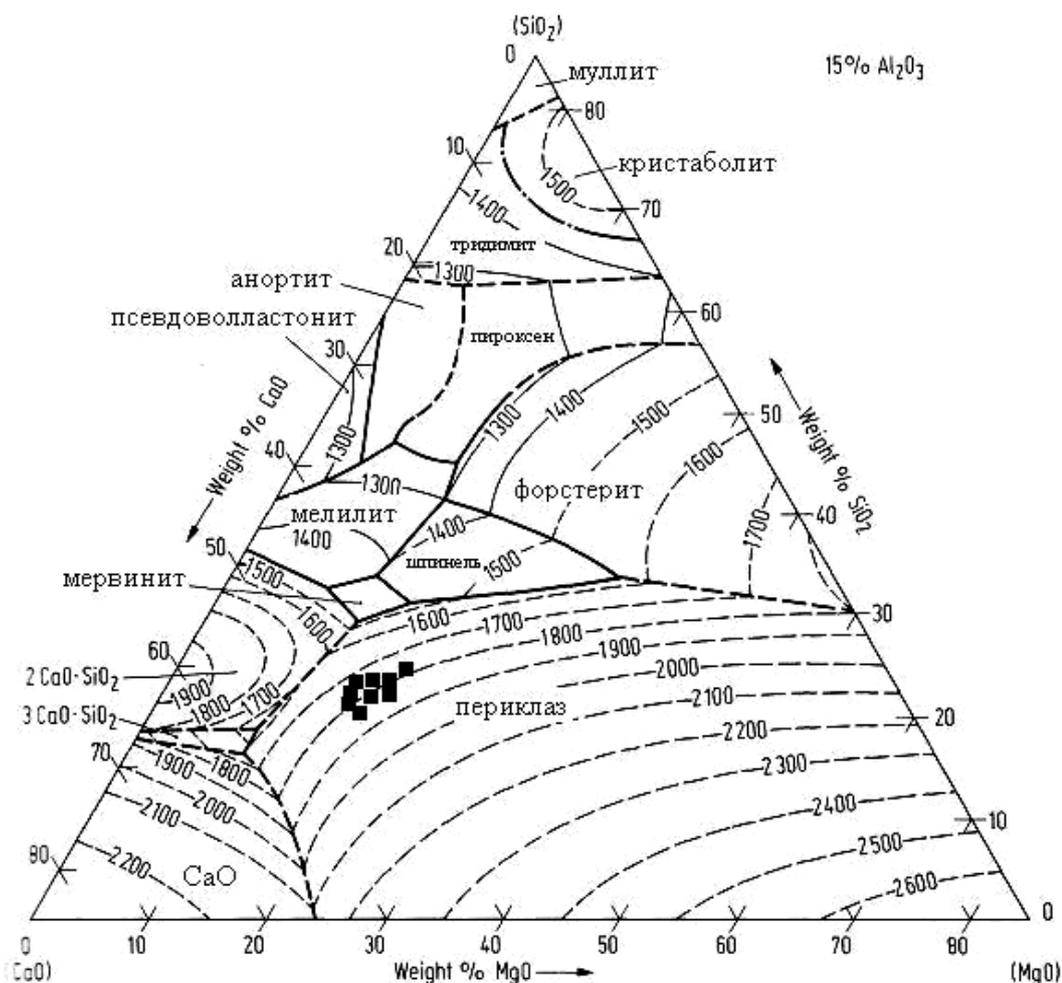


Рис. 39 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-15\% \text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак силикотермического периода

Технико-экономические показатели IV варианта плавки показаны в табл. 15.

Таблица 15 – Технико-экономические показатели IV варианта плавки

Показатель	Значение
Расход хромовой руды, кг/1 т сплава	3795
Расход алюминия, кг/1 т сплава	453
Расход ферросиликохрома, кг/1 т сплава	483
Расход извести, кг/1 т сплава	1744
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	118
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	4466
Степень извлечения хрома, %	44

По пятому варианту проведено восемь плавов и получен металл со средним содержанием фосфора 0,013% и шлак с содержанием оксида хрома 10,7% (табл. 16 и 17)

Таблица 16 – Состав металла по V варианту

Период	Состав металла, масс.%				
	Si	P	C	Al	Cr
1	4,7	0,008	0,03	0,05	74,7
2	0,9	0,013	0,06	0,03	70,4

Таблица 17 – Состав шлака по V варианту

Период	Состав шлака, масс.%					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO
1	20,4	58,4	1,7	9,4	9,2	0,9
2	14,3	14,2	19,0	39,6	10,7	2,3

Снижение количества извести позволило снизить концентрацию фосфора. А также повысить температуру плавления шлака первого периода, которая в среднем составила около 1900 °С (рис. 40). Температура плавления шлака силикотермического периода в среднем составила 1800 °С (рис. 41).

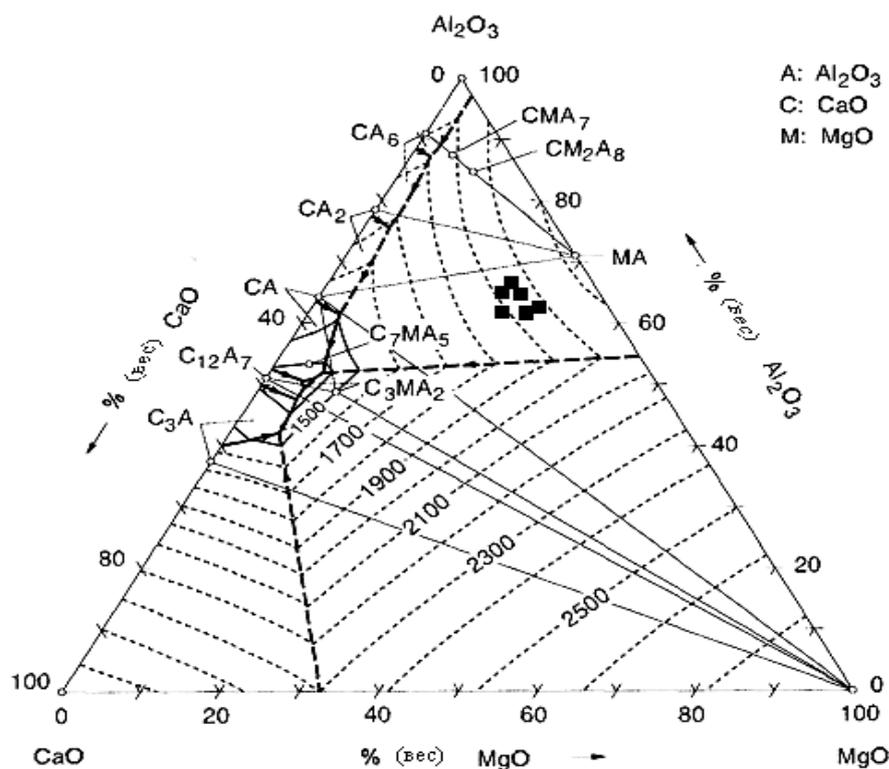


Рис. 40 – Диаграмма состояния системы CaO-MgO-Al₂O₃, ■ – шлак алюминотермического периода

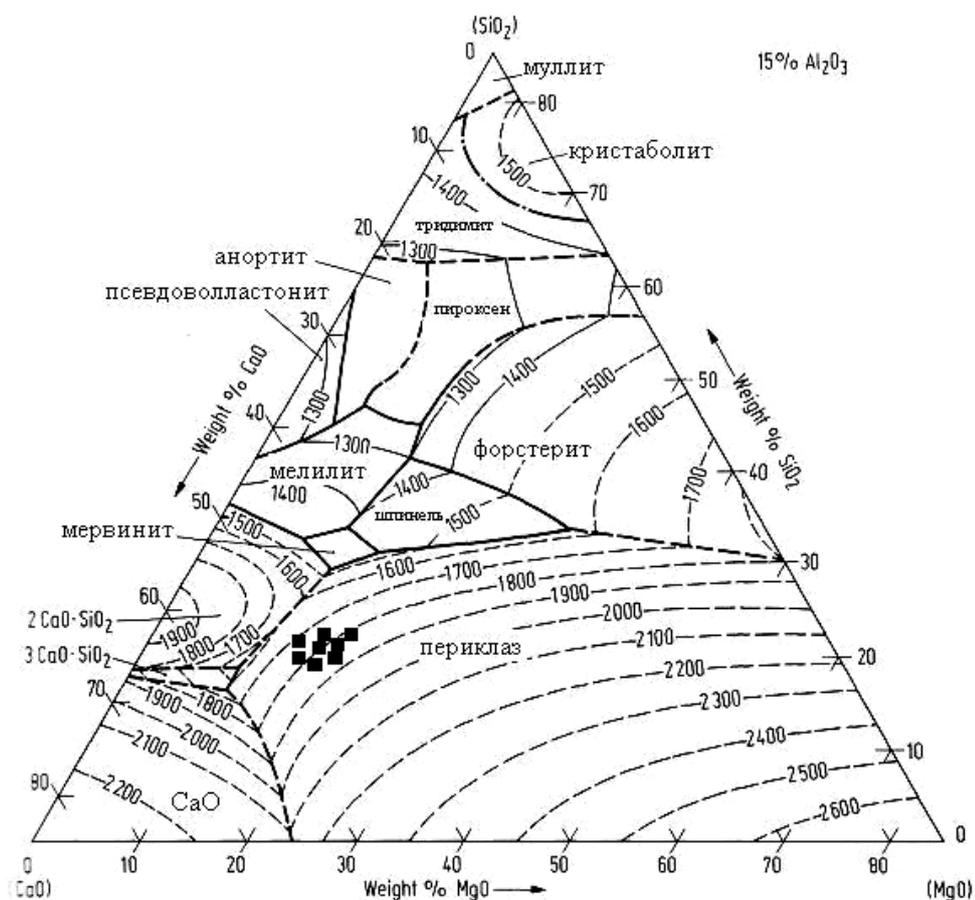


Рис. 41 – Диаграмма состояния системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2-15\% \text{Al}_2\text{O}_3$, ■ – шлак силикотермического периода

Повышение температуры шлака в алюминотермическом периоде, использование высокоосновного шлака силикотермического периода, обработка бортов печи от настывлей и более компактная загрузка шихтовых материалов позволила в пятом варианте существенно повысить технико-экономические показатели (табл. 18)

Таблица 18 – Технико-экономические показатели V варианта плавки

Показатель	Значение
Расход хромовой руды, кг/1 т сплава	2235
Расход алюминия, кг/1 т сплава	252
Расход ферросиликохрома, кг/1 т сплава	273
Расход извести, кг/1 т сплава	916
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	112
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	2518
Степень извлечения хрома, %	77

Для оценки экономической эффективности алюминио-силикотермической технологии выполнили расчёт себестоимости сплава.

3.3. Себестоимость сплава промышленной выплавки

Себестоимость сплава по шихтовым материалам, полученного по классической технологии с применением в качестве восстановителя ферросиликохрома, а также извести и хромовой руды, составляет примерно 2216\$, как показано в табл. 19

Таблица 19 – Себестоимость сплава по классической технологии

Компонент	Расход на 1 тонну сплава, т	Стоимость, \$/т	Итого, \$
Хромовая руда	1,915	435	833
Ферросиликохром	0,726	1450	1053
Известь	1,539	100	153,9
Расход электроэнергии, кВт·ч	2940	0,06	176,4
Себестоимость сплава по шихтовым материалам и расходу электроэнергии			2216

Себестоимость сплава, полученного по описанной выше технологии с применением в качестве восстановителя ферросиликохрома и алюминия, составляет примерно \$ 2163 (табл. 20).

Однако стоимость низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%, полученного с использованием алюминия, значительно выше.

Себестоимость низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%, полученного с использованием в качестве восстановителей кремния ферросиликохрома и алюминия, снизилась на 2,4% по сравнению с силикотермическим процессом. Снижение себестоимости произошло за счёт использования алюминия в слитках, что привело к снижению расхода

ферросиликохрома на 62,5%, извести на 41% и электрической энергии на 14,4%.

Таблица 20 – Себестоимость сплава по алюминио-силикотермической технологии

Компонент	Расход на 1 тонну сплава, т	Стоимость, \$/т	Итого, \$
Хромовая руда	2,235	435	972
Ферросиликохром	0,273	1450	395
Известь	0,916	100	91
Алюминий	0,252	2200	554
Расход электроэнергии, кВт·ч	2518	0,06	151
Себестоимость сплава по шихтовым материалам и расходу электроэнергии			2163

3.4. Обсуждение результатов

В результате промышленных плавов в производственных условиях установлена возможность совместного использования алюминия и ферросиликохрома в качестве восстановителей хрома и железа из хромовой руды для получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%.

Результаты плавов по силикотермическому процессу подтверждают результаты термодинамического расчёта, причём степень полезного использования ферросиликохрома промышленных плавов составляет около 83% (табл. 21).

Плавки с использованием алюминия в сочетании с сырьём рядового качества, а именно высококремнеземистой хромовой рудой и известью показали возможность получения низкофосфористого металла, сопровождающиеся образованием высокоглиноземистого шлака со средним содержанием оксида хрома, равном 14,1% (табл. 21). Высокое содержание оксида хрома в

шлаке показывает, что восстановление прошло не полностью, и часть алюминия окислилось кислородом воздуха и, по-видимому, улетело в виде дисперсной пыли с отходящими газами. Согласно термодинамическому расчёту содержание оксида хрома в шлаке 14% соответствует расходу алюминия – 19 кг/100 кг руды. Поэтому степень полезного использования алюминия в алюминотермических плавках составила около 63%.

Увеличение содержания Al_2O_3 и Cr_2O_3 в шлаке привело к повышению температуры его плавления и, как следствие, к образованию большого количества настывшей на бортах печи, к неполному выпуску металла. Наблюдался пироэффект в результате окисления алюминия кислородом воздуха и отмечалась низкая температура металла вследствие того, что используемый алюминий – металл с низкой температурой плавления и плотностью расплавляется быстрее и находится в верхних слоях расплава, а хром, кремний и железо оседают на подину печи. Нестабильный дуговой режим вследствие замыкания дуги на часть жидкого алюминия в верхней части расплава сопровождался постоянной работой автоматики печи по регулированию напряжения.

При одновременном совместном использовании восстановителей получен металл с содержанием фосфора около 0,015%. Низкие технико-экономические показатели плавки объясняются образованием легкоплавкого шлака, при нагреве которого до рабочей температуры увеличивается его жидкоподвижность, что приводит к технологическим проблемам, таким как размывание футеровки печи и гарнисажа ковша. Поэтому увеличение количества хромовой руды и извести на заправку ванны печи снижает степень извлечения хрома, которая составила около 68% (табл. 22). Средний расход электрической энергии составил 2720 кВт·ч на 1 тонну полученного сплава. Степень полезного использования восстановителей составила около 81%.

Таблица 21 - Химический состав металла и шлака

Вариант плавков		Состав металла, масс.%					Состав шлака, масс.%					
		Si	P	C	Al	Cr	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO
I	1 период	0,9	0,026	0,05	0,03	69,1	12,6	4,7	28,1	50,1	3,6	0,9
	2 период	1,2	0,027	0,06	0,04	69,9	12,3	4,5	25,7	50,8	5,4	1,3
II		1,0	0,008	0,07	0,03	72,2	17,1	50,9	4,6	11,4	14,1	1,9
III		1,3	0,015	0,07	0,03	69,2	14,4	20,0	15,7	40,7	11,3	1,5
IV	1 период	4,3	0,011	0,03	0,06	75,2	19,7	55,6	1,7	23,2	9,6	1,4
	2 период	0,6	0,014	0,06	0,03	69,7	15,0	11,7	18,5	38,8	13,2	2,8
V	1 период	4,7	0,008	0,03	0,05	74,7	20,4	58,4	1,7	9,4	9,2	0,9
	2 период	0,9	0,013	0,06	0,03	70,4	14,3	14,2	19,0	39,6	10,7	2,3

Таблица 22 – Техничко-экономические показатели

Показатель	Вариант плавков				
	I	II	III	IV	V
Расход хромовой руды, кг/1 т. сплава	1915	2570	2507	3795	2235
Расход алюминия, кг/1 т. сплава	-	388	288	453	252
Расход ферросиликохрома, кг/1 т. сплава	726	-	338	483	273
Расход извести, кг/1 т. сплава	1539	618	1316	1744	916
Расход электроэнергии, кВт·ч/100 кг шихты	155	70	109	118	112
Расход электроэнергии, кВт·ч/1 т сплава	2940	1140	2720	4466	2518
Степень извлечения хрома, %	85	64	68	44	77

Третий вариант плавков, включающий алюминотермический и силикотермический процессы, сопровождается образованием шлака с низкой температурой плавления в первом алюминотермическом периоде, использование которого приводит к большому расходу хромовой руды и извести на заправку ванны печи и, как следствие, низкая степень извлечения хрома и высокий расход электрической энергии. На некоторых плавках наблюдали большое количество настывов на бортах печи, которые при сливе шлака приводили к неполному сливу шлака вследствие захлаживания расплава. Неполный слив

высокоглиноземистого шлака алюминотермического процесса первого периода приводил к изменению химического состава шлака второго периода. Повышение глинозема в шлаке второго периода приводило к снижению его температуры плавления, а также повышению расхода рудно-известковой смеси на заправку ванны печи. Загрузка шихты в центр ванны снижала образование настывей, а обработка бортов печи способствовала полному сливу шлака.

Результаты промышленных плавов по четвертому варианту показывают, что степень полезного использования восстановителя в алюминотермический период составляет около 72%, а в силикотермический – 40%. Увеличение полезного использования алюминия объясняется повышенным расходом извести, при этом происходит более полное восстановление элементов. Снижение полезного использования ферросиликохрома объясняется повышенным содержанием глинозема в шлаке и низким содержанием извести в шлаке, вследствие чего затрудняется восстановление хрома. В пятом варианте плавов изменение расхода извести по периодам плавки позволило увеличить степень полезного использования алюминия до 86%, а ферросиликохрома – до 63%.

Процесс производства низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим и силикотермическим методами весьма сложен. Алюминотермический и силикотермический процессы в рафинировочной электропечи сопровождаются такими проблемами, как повышенное содержание кремния, фосфора, алюминия в сплаве, повышенное содержание оксида хрома в шлаке, а также физическими свойствами шлака, которые приводят к нарушению работы плавильной печи и снижению качества низкоуглеродистого феррохрома.

По результатам плавов по алюминио-силикотермическому процессу выявлено, что одной из основных проблем производства низкоуглеродистого феррохрома является высокая концентрация кремния в металле (выше 1,5%) перед выпуском. По силикотермическому процессу повышенная концентрация кремния чаще всего возникает при избытке ферросиликохрома в шихте,

недостатке извести, а по алюминотермическому процессу – при избытке алюминия. При алюминио-силикотермическом процессе с одновременным использованием ферросиликохрома и алюминия наблюдается повышенное содержание кремния в металле вследствие того, что алюминий как более сильный восстановитель реагирует с оксидами хрома и железа в большей мере, а с известью образует более прочные алюминаты кальция, при этом кремнезем связывается преимущественно с оксидом хрома, образуя прочное соединения – силикат хрома. В этом случае необходимо увеличить содержание оксида кальция в шлаке до полного связывания глинозема и кремнезема, только после этого можно получить металл с низким содержанием кремния и высокими технико-экономическими показателями. Однако значительное увеличение содержания извести в составе шихтовых материалов приведет к значительному увеличению фосфора в сплаве.

Во всех случаях при повышении содержания кремния в металле следует перемешивать расплав путём сталкивания шихты с бортов печи, увеличить расход электроэнергии на плавку, дополнительно загрузить в печь хромовую руду и известь. При повышении содержания кремния в сплаве выше 3% следует загрузить в печь дополнительно ферросиликохром для более полного восстановления хрома из шлака и выпустить обедненный шлак. После этого необходимо начать новую плавку с пониженным расходом ферросиликохрома, учитывая избыточное количество кремния в сплаве.

Снижение содержания кремния в расплаве возможно за счёт внепечного рафинирования путём перелива через шлак этого же выпуска или через шлак другой печи, или смешивания со сплавом, в котором содержание кремния не превышает 0,5%.

Изменение соотношения компонентов шихты отразилось на составе шлака, увеличилось содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Изменение химического состава шлака повлияло на изменение его свойств. В частности, температура плавления шлака зависит от количества извести, загружаемой в печь, и количества кремнезема в руде.

Выявлено, что практически на всех плавках с использованием алюминия в качестве восстановителя наблюдалась низкая температура металла вследствие того, что алюминий – металл с низкой температурой плавления и плотностью расплавляется быстрее и находится в верхних слоях расплава, а хром, кремний и железо оседают на подину печи. Поэтому получение низкоуглеродистого феррохрома комбинированным процессом в рафинировочной печи целесообразно осуществлять в две стадии. В первой стадии необходимо проводить плавление шихты с использованием в качестве восстановителя алюминия и последующим сливом шлака. Металл с повышенным содержанием кремния и пониженным содержанием фосфора целесообразно оставлять в ванне печи. Во второй стадии надо производить плавление шихты с использованием в качестве восстановителя ферросиликохрома и при необходимости – последующее рафинирование металла от кремния.

Результаты выплавки феррохрома подтверждают результаты термодинамического расчёта также в том, что благоприятные условия восстановления хрома алюминием создаются в присутствии оксида CaO , который понижает активность глинозёма и увеличивает активность Cr_2O_3 . Восстановление хрома протекает более полно, а, следовательно, и содержание фосфора в сплаве меньше. Это обусловлено тем, что количество вводимого оксида кальция предопределяет тип образующихся алюминатов.

Продолжительность плавления рудно-флюсовой смеси в печи определяется, главным образом, электропроводностью шлака и скоростью растворения компонентов в расплаве. С увеличением количества извести в смеси сопротивление расплава растёт. Продолжительность образования рудофлюсового расплава составляет 80...90% времени всей плавки, т.е. восстановительные процессы с участием алюминия в дуговой печи возможны только при сформированном расплаве. Процесс формирования идёт, в основном, в диффузионном режиме. Наиболее медленной стадией при восстановлении элементов из оксидов алюминием и формировании шлако-металлического расплава является, по-видимому, внешняя массопередача, т.е. подвод оксида

хрома к зоне реакции и отвод оксида алюминия от неё. Поэтому повышение температуры и перемешивание расплава будут способствовать ускорению процесса. На заключительной фазе выплавки низкоуглеродистого феррохрома необходимо обеспечить температуру металла и шлака для стабильного выпуска расплава из печи.

Повышение содержания фосфора в сплаве обуславливается его повышенным содержанием в шихтовых материалах и низкой степенью восстановления хрома и железа. Поэтому для снижения содержания фосфора в низкоуглеродистом феррохроме необходимо контролировать качество шихтовых материалов, в первую очередь ферросиликохрома, так как содержащийся в нем фосфор сразу и полностью переходит в сплав. Повышение степени восстановления хрома и железа из руды способствует снижению содержания фосфора в сплаве за счёт увеличения массы образующегося сплава.

В результате поведения плавов показано, что наиболее правильный является пятый вариант выплавки низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% при совмещенном раздельном использовании ферросиликохрома и алюминия, причем алюминий целесообразно использовать в первый период плавки, а ферросиликохром – во второй.

Изменение состава металла и шлака может быть вызвано нарушением работы плавильной печи, такими как «срыв» подины, увеличение толщины гарнисажа ванны печи и массы сплава на подине печи.

Основной причиной «срыва» подины печи является образование в печи перегретого кремнистого жидкоподвижного расплава. Расплав, проникая в щели между кирпичами верхних рядов футеровки подины, способствует всплыванию кирпичей, которые могут образовывать магнезиальные шлаки. Высокое содержание магнезии в шлаках отрицательно влияет на процесс восстановления хрома и железа из руды и рафинирование сплава от кремния. С целью удаления магнезиального шлака из печи следует загрузить хромовую руду в печь, проплавить и выпустить шлак.

Увеличение массы гарнисажа ванны печи сопровождается уменьшением рабочего объёма печи. Оно происходит вследствие избытка извести и недостаточной обработки бортов ванны. Повышение количества извести способствует образованию тугоплавкого шлака с высокой основностью и повышенным содержанием оксида хрома, что приводит к повышению температуры сплава. Для уменьшения массы гарнисажа ванны печи следует уменьшить количество извести в шихте, увеличивать расход электрической энергии, обрабатывать расплав ферросилицием.

Образование вязкого сплава с низкой температурой на подине печи происходит вследствие недостатка извести в шихте, недостаточного расхода электрической энергии. Оно отрицательно влияет на скорость и полноту выпуска металла из печи.

Марка низкоуглеродистого феррохрома зависит от содержания углерода в нём. Помимо внесения углерода с шихтовыми материалами увеличение содержания углерода в сплаве обусловлено работой трансформатора на низком напряжении и коротких дугах, в результате электроды погружаются в расплав и происходит науглероживание металла. Длина электрических дуг зависит от электрического сопротивления шлака. Так, повышение содержания глинозема и оксида хрома во втором силикотермическом периоде изменят химический состав шлака и его электрическое сопротивление. Так как силикотермический период сопровождается большим количеством шлака и высоким содержанием извести в нем, то образование карбидов кальция приведет к повышению концентрации углерода в металле. А так как в этот период практически нет условий для удаления углерода, то необходимо знать, как изменяется электрическая проводимость шлаков с увеличением оксида хрома и глинозема в них.

Таким образом, совместное одновременное использование восстановителей в целом показывает удовлетворительные результаты, однако образование легкоплавкого шлака и, как следствие, дополнительные затраты на восстановление гарнисажа и футеровки печи отрицательно сказываются на

технико-экономических показателях плавки. Получение низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% при одновременном использовании ферросиликохрома и алюминия помимо образования легкоплавкого шлака может сопровождаться повышенным содержанием кремния в металле и неполным восстановлением хрома.

Следовательно, результаты промышленных плавков подтвердили результаты термодинамического расчёта и показали возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% алюминио-силикотермическим процессом. При этом плавку целесообразно проводить при последовательном использовании восстановителей. В первом периоде плавки целесообразно использовать только алюминий с получением расплава с повышенным содержанием кремния, а во втором использовать ферросиликохром.

Выводы по главе 3

1. В промышленных условиях на существующем оборудовании подтверждена возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% совмещенным алюминио-силикотермическим процессом.

2. Низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,015% получен при использовании в шихте хромовой руды с содержанием фосфора не более 0,002%, ферросиликохрома с содержанием фосфора не более 0,021%, алюминия с содержанием фосфора не более 0,001%, извести с содержанием фосфора не более 0,003%.

3. Результаты промышленных плавков подтвердили результаты термодинамического расчёта и показали, что при использовании двух восстановителей при выплавке низкоуглеродистого феррохрома в первой стадии целесообразно использовать только алюминий с получением металлического расплава с высоким содержанием кремния, а затем – ферросиликохром с рафинированием металла от кремния.

4. Совместное одновременное использование алюминия и ферросиликохрома привело к образованию легкоплавкого шлака, который в свою очередь привел к технологическим проблемам (размывание гарнисажа и футеровки печи и ковша).

5. Снижение количества извести в алюминотермическом процессе позволяет снизить концентрацию фосфора в металле, но сопровождается образованием тугоплавкого шлака, который, в свою очередь, приводит к неполному сливу шлака.

Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ШЛАКОВ

Шлак при производстве низкоуглеродистого феррохрома играет большую роль. Нагрев металла происходит, главным образом, от шлака, вследствие чего шлак должен обладать электропроводностью, обеспечивающей высокое напряжение на электрических дугах, чтобы не допустить науглероживания металла. При использовании алюминия шлак помимо оксида кремния как оксидного продукта восстановления элементов из хромовой руды имеет в своём составе глинозём.

Выбор для исследования электрической проводимости шлака второго силикотермического периода плавки обусловлен тем, что в этот период практически нет условий удаления углерода из металла, шлак имеет высокую основность, а образование карбидов может привести к повышению содержания углерода в металле перед выпуском из печи.

Содержание глинозёма в шлаках совмещенного алюминио-силикотермического процесса увеличивается по сравнению с силикотермическим процессом и составляет 11...20%. Количество остальных составляющих шлака определяется химическим составом хромовых руд, количеством извести и степенью восстановления элементов хромовой руды.

Увеличение содержания оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 в шлаке может привести к нарушению дугового режима; кроме того повышенное содержание Cr_2O_3 в шлаке приводит также к снижению производительности плавильной печи.

Изучение сложной многокомпонентной системы весьма затруднительно, поэтому в лабораторных условиях было исследовано относительное влияние компонентов на свойства шлакового расплава при постоянном соотношении других.

Шлак при производстве низкоуглеродистого феррохрома играет роль участка электрической цепи. От его электрической проводимости зависит количество тепла, выделяемого в шлаковой ванне, длина электрических дуг и

удельный расход электрической энергии. Элемент схемы замещения рафинировочной печи показан на рис. 42 и 43. При увеличении сопротивления шлака увеличивается падение напряжения в шлаке. Как следствие – дуги короткие, возможна потеря дугового режима, электроды погружаются в расплав, происходит науглероживание металла.

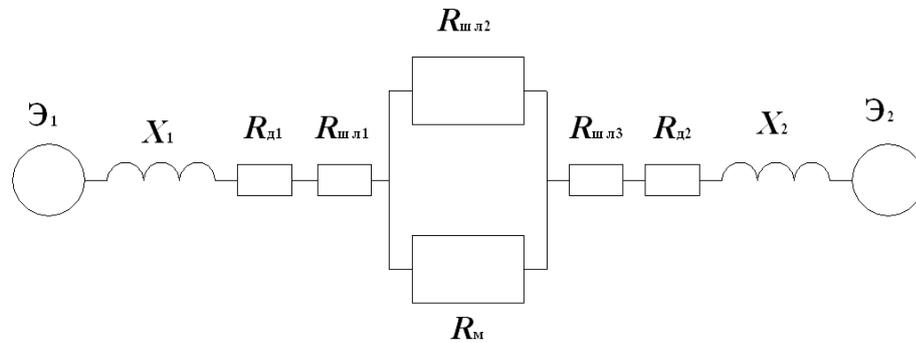


Рис. 42 – Элемент схемы замещения рафинировочной печи; \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – электрод 1 и 2, X_1 и X_2 – индуктивное сопротивление, $R_{д1}$ и $R_{д2}$ – сопротивление на дуге, $R_{шл1}$, $R_{шл2}$, $R_{шл3}$ – сопротивление шлака, $R_{м}$ – сопротивление металла.

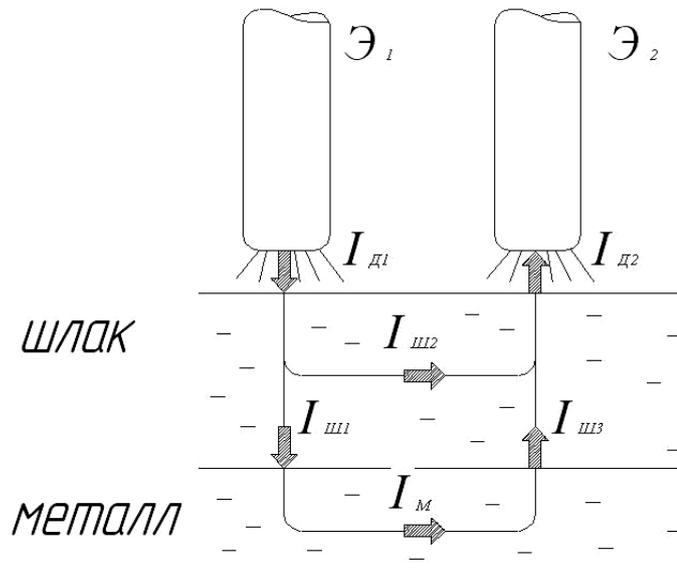


Рис. 43 – Элемент схемы замещения рафинировочной печи, где \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 – электрод 1 и 2, $I_{д1}$ и $I_{д2}$ – ток на дуге, $I_{ш1}$, $I_{ш2}$, $I_{шл3}$ – ток проходящий по шлаку, $I_{м}$ – ток проходящий по металлу, X_1 и X_2 – индуктивное сопротивление, $R_{д1}$ и $R_{д2}$ – сопротивление на дуге, $R_{шл1}$, $R_{шл2}$, $R_{шл3}$ – сопротивление шлака, $R_{м}$ – сопротивление металла

В лабораторных условиях выполнены исследования по определению электрической проводимости шлаков, полученных при производстве низко-

углеродистого феррохрома с использованием в качестве восстановителей ферросиликохрома и алюминия с повышенным содержанием глинозёма и оксида хрома.

4.1. Методика измерения электропроводности

Для определения электропроводности шлаковых расплавов применили метод, основанный на измерении электросопротивления жидкости между двумя электродами по схеме вольтметр-амперметр. В основу измерительной схемы положена вольт-амперная схема, описанная Г.И. Жмойдиным в работе [96, 100].

В качестве источника переменного напряжения использовали звуковой генератор. Сигнал от генератора подавали на измерительную ячейку, которая представляла собой активное сопротивление. В результате чего в цепи возникал сдвиг фаз, который регистрировался на экране осциллографа в виде фигуры Лиссажу. С помощью осциллографа контролировали индуктивную составляющую измерительного напряжения и подбором частоты звукового генератора снижали ее до нуля.

В качестве стандартного расплава для калибровки измерительной ячейки использовали химически чистый фторид кальция CaF_2 .

Константу измерительной ячейки определяли по формуле:

$$K = \chi_{\text{ст}} \cdot U_{\text{я}}/I,$$

где $\chi_{\text{ст}}$ – электропроводность калибровочного расплава при заданной температуре, См/см.

Зависимость K от температуры описывается уравнением:

$$K = 0,0025 \cdot T - 0,66$$

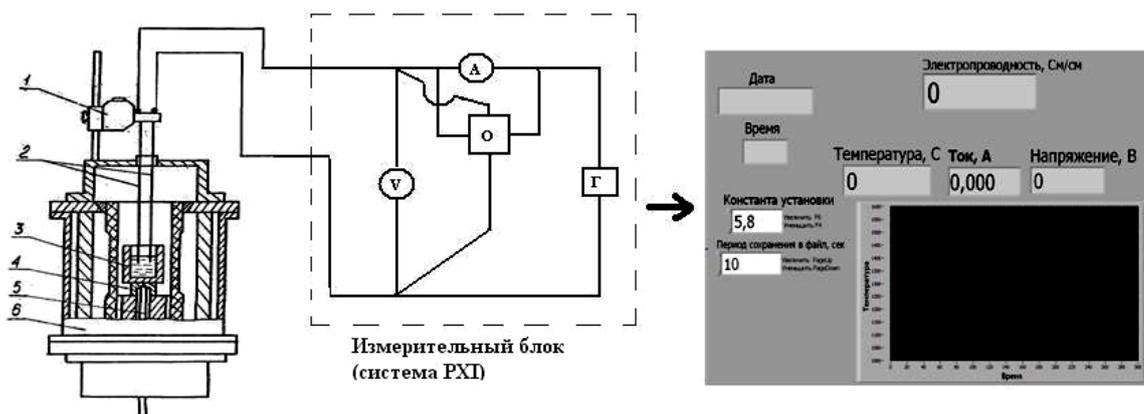


Рис. 44 – Схема установки измерения электропроводности, где 1 – микро-винт, 2 – молибденовые электроды, 3 – молибденовый тигель, 4 – подставка, 5 – термопара, 6 – печь Таммана, А – амперметр, V – вольтметр, О – осциллограф, Г – генератор.

В качестве измерительной использовали ячейку с двумя параллельными электродами. Ячейка представляла собой молибденовый тигель внутренним диаметром 50 мм высотой 75 мм с расплавом шлака, в который на время эксперимента опускали два молибденовых электрода диаметром 3 мм. Электроды жестко крепили к микровинту. Расстояния между ними и заглубление в расплав поддерживали постоянным, равным 20 и 15 мм. Точность измерения этих данных составила $\pm 0,5$ мм.

Эксперименты проводили в печи Таммана с графитовым нагревателем. Контроль температуры камеры печи осуществляли непрерывно термопарой ВР5/20, защищенной алундовым чехлом и расположенной под дном тигля. Температуру расплава измеряли термопарой ВР5/20, погружаемой в расплав.

В молибденовом тигле расплавляли шлак, нагревали до 1900°C , отключали питание печи и проводили замеры при понижении температуры шлака. Экспериментальные данные (напряжение на ячейке, ток цепи, температуру) фиксировали с помощью установки автоматического измерения электропроводности и температуры расплава. Установка представляет собой компьютер CREATOR PXI-2742 компании NATIONAL INSTRUMENTS с графической средой программирования LABVIEW 8.6 и программой для измерения параметров и автоматического расчета электропроводности.

Удельную электропроводность вычисляли по формуле:

$$\chi = K \cdot I / U_{\text{я}},$$

где $U_{\text{я}}$ - напряжения на измерительной ячейке, В;

I - ток в измерительной ячейке, А;

K - константа измерительной ячейки, см^{-1} .

В качестве исходного брали шлак силикотермической плавки и химически чистые оксиды Al_2O_3 и Cr_2O_3 .

4.2. Результаты экспериментов

Результаты расчетов удельной электрической проводимости исследуемых шлаков приведены в табл. 23

Таблица 23 – Электропроводность шлаков

Номер шлака	Количество оксида, масс. %		Электропроводность (См/см) при температуре (°C)						
			1900	1850	1800	1750	1700	1650	1600
1	Al_2O_3	5	6,54	6,25	5,99	5,78	5,66	5,20	4,94
2		13	6,04	5,77	5,55	5,28	5,09	4,65	4,28
3		20	5,56	5,23	5,01	4,76	4,37	3,96	3,50
4	Cr_2O_3	-	5,65	5,54	5,37	5,19	4,97	4,56	4,28
5		3	5,05	4,97	4,81	4,65	4,57	4,20	3,99
6		6	4,29	4,20	4,03	3,86	3,70	3,49	3,34
7		9	3,85	3,71	3,57	3,43	3,31	3,10	2,99

На основании полученных данных построены политермы электропроводности $\chi = f(T)$, представленные на рис. 45 и 46.

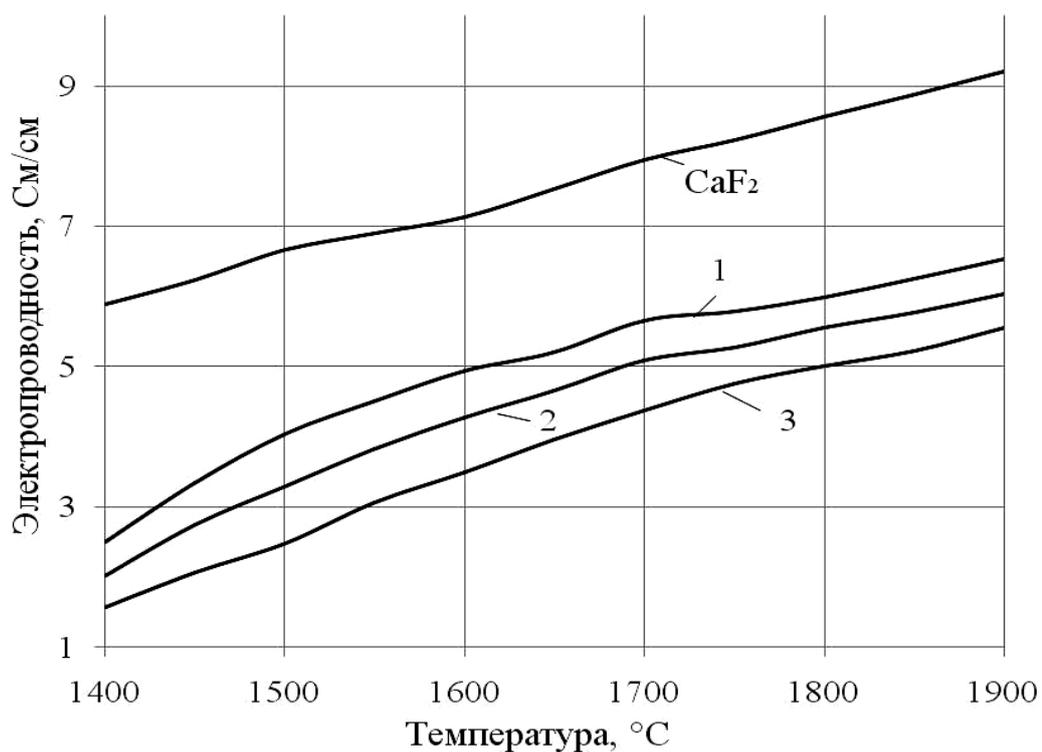


Рис. 45 – Электропроводность исследуемых шлаков № (1,2,3) и CaF₂. Цифры у линии – номера шлаков в табл. 23

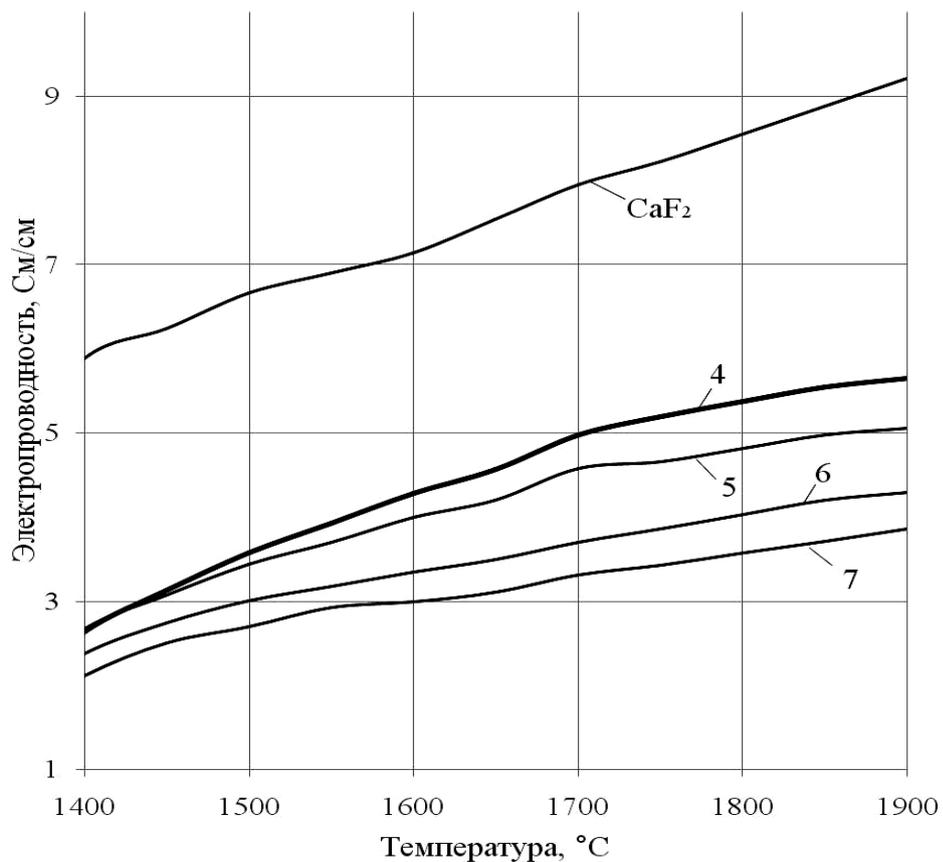


Рис. 46 – Электропроводность исследуемых шлаков (4,5,6,7) и CaF₂. Цифры у линии – номера шлаков в табл. 23

Полученная в экспериментах зависимость удельной электропроводности от содержания Al_2O_3 и Cr_2O_3 в шлаке при 1800 °С представлена на рис. 47 и 48

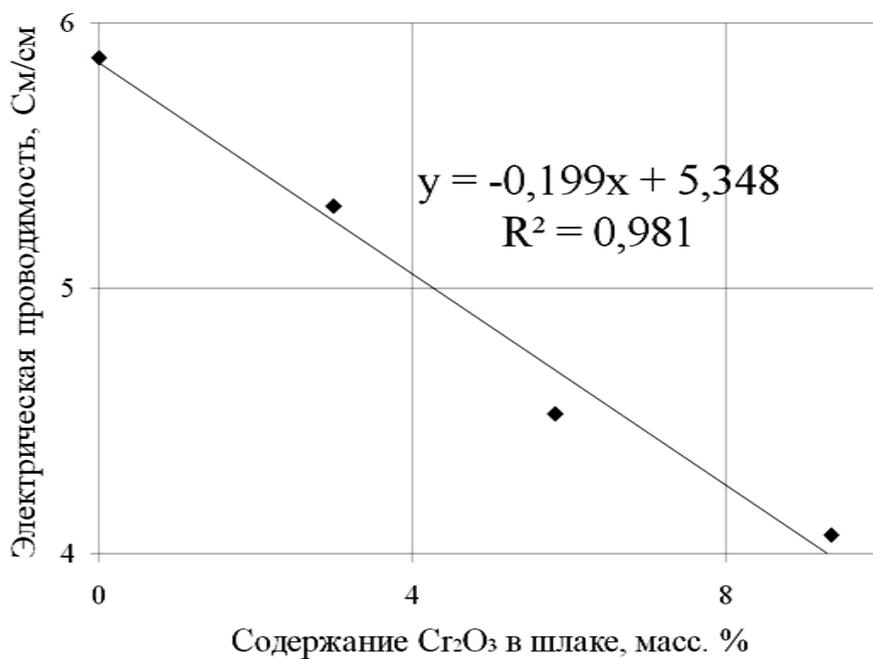


Рис. 47 – Зависимость электропроводности от содержания Cr_2O_3 в шлаке при 1800 °С

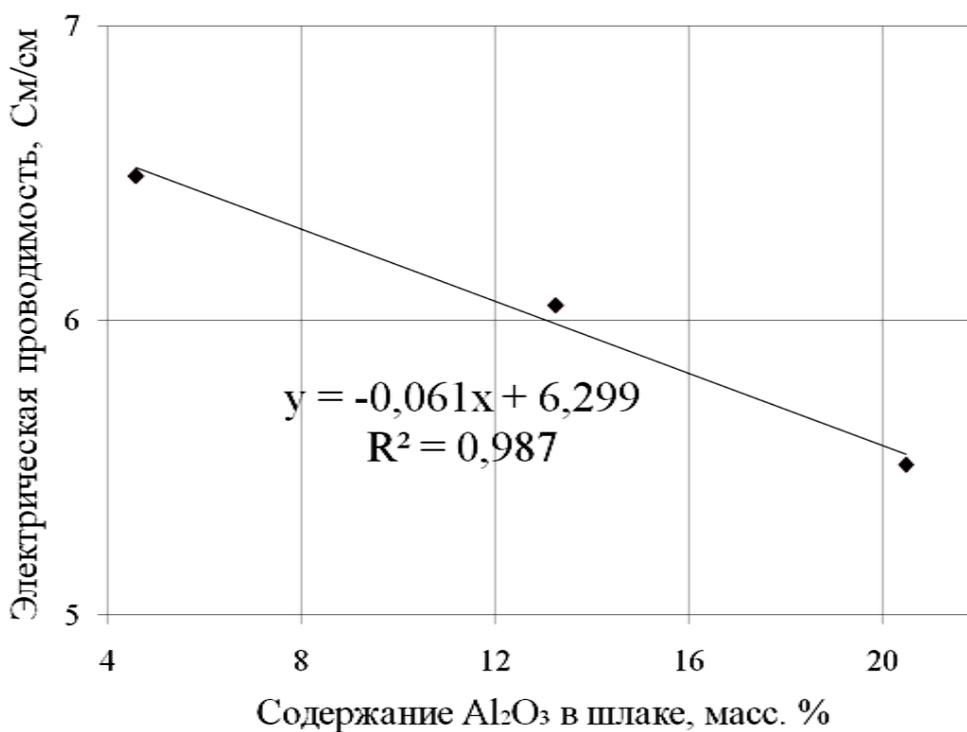


Рис. 48 – Зависимость электропроводности от содержания Al_2O_3 в шлаке при 1800 °С

Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 удельная электропроводность шлаков снижается. Влияние оксида хрома на электропроводность шлака проявляется сильнее, чем влияние глинозема.

Зависимость электропроводности шлака производства низкоуглеродистого феррохрома при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ от содержания глинозема Al_2O_3 описывается зависимостью $\chi = -0,061 \cdot [\%\text{Al}_2\text{O}_3] + 6,299$, а от содержания оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \chi = -0,199 \cdot [\%\text{Cr}_2\text{O}_3] + 5,348$.

Таким образом, повышение содержания оксида хрома и алюминия в шлаке силикотермического периода низкоуглеродистого феррохрома приведет к снижению электрической проводимости и повышению электрического сопротивления, что ведет к увеличению падения напряжения в шлаке. Как следствие – дуги короткие, электроды погружаются в расплав, происходит науглероживание металла.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что с увеличением содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 в шлаках силикотермического процесса производства низкоуглеродистого феррохрома их удельная электропроводность снижается.

2. Зависимость электропроводности шлака производства низкоуглеродистого феррохрома от содержания глинозема при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ описывается зависимостью $\chi = -0,061 \cdot [\%\text{Al}_2\text{O}_3] + 6,299$, а от содержания оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \chi = -0,199 \cdot [\%\text{Cr}_2\text{O}_3] + 5,348$.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Выполнен термодинамический расчёт процессов получения низкоуглеродистого феррохрома, который показал возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% алюминио-силикотермическим процессом.

2. Установлены закономерности изменение количества и состава металлической и шлаковой фаз от расхода восстановителей и извести.

3. Показана целесообразность последовательного использования восстановителей. В первой стадии плавки следует использовать только алюминий с получением расплава с повышенным содержанием кремния, а затем – ферросиликохром.

4. Предложена технология получения низкоуглеродистого феррохрома совмещенным алюминио-силикотермическим процессом.

5. Результаты промышленных плавов подтвердили результаты термодинамического расчёта о возможности получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% при последовательном использовании восстановителей.

6. Показано, что технология производства низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора путем совместного использования кремния и алюминия в качестве восстановителя отвечает основным требованиям, предъявляемым к процессу производства, таким как простота процесса, возможность простого включения в существующую технологическую схему, а также экономически целесообразна и может быть использована в массовом производстве.

7. Выполнен технико-экономический анализ и установлено, что себестоимость феррохрома полученного совмещенным алюминио-силикотермическим процессом по сравнению с классическим силикотермическим процессом снижается, а экономический эффект составляет 53 \$/т металла.

8. Исследована электрическая проводимость шлаков, образующихся при алюмини-силикотермическом процессе, и установлено, что с увеличением содержания Cr_2O_3 и Al_2O_3 удельная электропроводность шлаков снижается, и приводит к увеличению падения напряжения в шлаке, это может быть причиной науглероживания металла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Зубков Ю.Ю. Дефосфорация высоколегированных расплавов с целью вовлечения в производство отходов металла и шлака с повышенным содержанием фосфора. Москва. 2008
2. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. – М.: МИСИС, 1999.
3. Поволоцкий Д. Я., Гудим Ю. А. Производство нержавеющей стали. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 1998. 236 с.
4. Поволоцкий Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали. Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2006. 183 с.
5. Роцин В.Е., Роцин А.В. Электromеталлургия и металлургия стали./Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2013. – 572с.
6. S. Nakamura, N. Sano. Phosphorus partition between CaO-BaO-SiO₂-FeO slags liquid iron at 1873 K // ISIJ Int. 1993. vol. 33, №3.
7. Y. Yang, A. McLean. Phosphate and sulphide capacities of CaO-CaCl₂-CaF₂ slags. // Dept. of Metallurgy and materials Science, University of Toronto, Canada, 1993.
8. Gardis, L. E. K. Holappa Dephosphorization of stainless steel. A literature survey. Helsinki University of Technology of Process of Metallurgy. Otaniemi, 1987.
9. J. J. Pak and R. J. Fruehan. Activities of Na₂O in CaO-based slags used for dephosphorization of steel. // ISIJ Int. 1989. vol. 29, №4.
10. C. Nassaralla, R. J. Fruehan, and D. J. Min. A Thermodynamic study of dephosphorization using BaO-BaF₂, CaO-CaF₂, BaO-CaO-CaF₂ systems // Metal. Transactions. 1991. vol. 33B.
11. K. Mori, H. Wada and R. D. Pehlke. Simultaneous desulphurization and dephosphorization reactions of molten iron by soda ash treatment // Metal. Transactions. 1985. vol. 16B.
12. K. Harashima and M. Matsuo. Dephosphorization reaction of low carbon iron melt with Na₂CO₃ // ISIJ Int. 1988. vol. 28.

13. О. 111. Микадзе. Внепечная дефосфорация высоколегированной хромом жидкой стали. // *Металлург* №7, 2001.
14. K. Kitamura, M. Funazaki, Y. Iwanami. Production of low phosphorous stainless steel by reducing dephosphorization process. // *ISIJ Int.* 1984. vol. 24 p. 631.
15. C. Leal and K. Torssell. Dephosphorization of chromium steels by injection of calcium carbide // 4th International conference injection proceedings. Luella, Sweden.
16. N.Masumitsu. Термодинамика систем CaO-CaF₂ и CaO-CaC₂, предназначенных для дефосфорации стали // *Дзайре то пуросэссу.* 1988. №1. с.253.
17. Физико-химические принципы восстановительного рафинирования высоколегированных сталей и ферросплавов от фосфора, сурьмы и других вредных примесей // Шахпазов Е. Х., Зайцев А. И., Могутнов Б. М. // *Проблемы черной металлургии и материаловедения* Издательство: Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (Москва) № 2. 2010. С: 5-15.
18. Guangqiang Li*, Chengyi Zhu, Yongjun Li, Xiongyuan Huang, Min Chen. The Effect of Na₂O and K₂O on the Partition Ratio of Phosphorus between CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅ Slag and Carbon-Saturated Iron. *MOLTEN2012. Volume 84, Issue 7, pages 687-694, July 2013*
19. Макушин В. Н. Теоретическое и экспериментальное изучение удаления фосфора из нержавеющей стали при минимальных потерях легирующих. Диссертация. МИСиС. 1995.
20. Л. М. Симонян. Газовая дефосфорация в условиях плазменно-дугового нагрева. // *Известия вузов чёрной металлургии.* 1999. №11.
21. Gasik M.I. Handbook of Ferroalloys. Theory and Technology. 2013. 536 p.
22. Бобкова О. С. Силикотермическое восстановление металлов. М:Металлургия. – 1981. –130 с.

23. Кожевников Г.Н., Зайко В.П. Электротермия сплавов хрома. - М.: Наука, 1980, 188 с.
24. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учеб. для вузов. М.: Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.
25. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Metallurgy, 1985. 344 с.
26. Абдулабеков Е.Э., Каскин К.К., Нурумгалиев А.Х. Теория и технология производства хромистых сплавов. Алматы: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе.2010. – 280 с.
27. Справочник по электротермическим процессам/Емлин Б. И., Гасик М. И./М.: Metallurgy, 1978. 288 с.
28. Карноухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И. Технология низкоуглеродистого феррохрома. Екатеринбург: Уро РАН, 2001. 482 с.
29. Состояние и перспективы производства хромистых сплавов в условиях Челябинского электрометаллургического комбината./В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, А.В. Хан,А.И. Строганов/ - Челябинск:изд-во ЧГТУ, 1997. – 224с.
30. Ракитин, Д. И. Процессы дефосфорации при производстве хромсодержащих ферросплавов: Дисс... к.т.н.: Спец. 05.16.02 - Metallurgy черных металлов
31. Мизин В.Г., Чирков Н.А., Игнатьев В.С., Ахманаев С.И., Поволоцкий В.Д. Ферросплавы: справочник/ М.:Metallurgy,1992. 415 с.
32. Ю. Л. Плинтер, Г. Ф. Игнатенко. Восстановление окислов металлов алюминием//М.: Metallurgy, 1967. 248 с.
33. Плинер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур //Москва:" Государственное научнотехническое из-во литературы по черной и цветной металлургии. – 1963.

34. The aluminothermic production of extra low carbon ferrochromium from low grade chromite ore/ M.M. Eissa, K.A.El-Fawakhry, M.L. Mishreky, H.R.El-Faramawy Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress INFACON XIII –Helsinki, Finland. pp. 431-438
35. Технология выплавки феррохрома/ Исин Д.К., Байсанов С. О., Толымбеков М. Ж., Байсанов А. С., Мехтиев А. Д., Исагулов А. З., Исин Б. Д.//Металлург № 8. 2013 С. 35-41
36. Prospects of production complex aluminum silicon alloy/V.Shkolnik, A.A. Zharmenov, M.Zh. Tolymbekov, S.O. Baisanov, A.F. Chekimbaev/ Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII – Karaganda, Publisher: “P.Dipner”, 2013, pp. 311-317
37. Almagambetov M., Baisanov S., Izbembetov D. Improvement of low-carbon ferrochrome production technique, Promyshlennost Kazakhstana, 2008, №1(46), p.86.
38. Погорелый В.И., Горбачев В.Ф. О природе фосфора в хромовых рудах Донского месторождения. - В кн.: Metallurgiya i koksohimiya. Mezhev. resp. sb., 1974, вып.39
39. Получение низкожелезистого хромового сырья из хромового концентрата или хромовой руды. Габрин А.Е., Воронин Б.В., Поволоцкий В.Д. "Материалы 3 научн. техн. конф., молодые ученые научно-техн. прогрессу в металлург., Донецк, 2-4 июня 1981 4.2м Донецк, 1982, С. 307-310
40. Дымов А.М. Технический анализ. - М.:Металлургия, 1964, 420 с.
41. О получении силикотермического феррохрома с низким содержанием фосфора. /Гасик М.И., Погорелый В.И., Чупахин Ю.М., Вервинская Л.Г. //Металлургия и коксохимия. Республ. межвед. научн.-техн сб., 1976, вып.49, с. 29-31.
42. Удаление фосфора и др. загрязняющих примесей из кокса путем нагрева и выщелачивания. Канеко Кyojiro, Maeda Masufumi, Sano Nobuo,

Ohtsuka Hajune, Matsushita Yukio. Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap.", 1979, 65, N5, 495-504.

43. Погорелый В.И. Активность фосфора в системе хром-фосфор./Металлургия и коксохимия. Межвед. респ. сб., 1974, вып.39. Термохимия сталеплавильных процессов. Эллиот У. и др. -М.: Metallurgy, 1968.

44. Рафинирование железохромистых сплавов от S и P комплексными щелочно-земельными и редкоземельными сплавами. /Гасик М.И., Погорелый В.И. //В сб. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов., Тбилиси, 1974, с . 13-15.

45. Зайко В.П. Дефосфорация сплавов в восстановительных условиях. В кн.: Физико-химические основы производства стали. - Наука 1968. - С.387-391.

46. Дефосфорация силикомарганца при шлаковой обработке. Лизогуб В.А., Тхоревский В.С., Игнатъев В.С. - В кн.: Metallurgy and coke chemistry. Межвед. респ. сб., 1976, вып.49.

47. Васютинский Н.А. Metallurgical slags. - K.: Tэхника, - 1990. 152 с.

48. Получение безуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора. /Нарыжный В.Д., Бобкова О.С., Броддский А.Я., Нахабин В.П., Королев А.А. //Сталь, 1976, 2, с. 137-139.

49. Внепечное производство низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора 0.01- 0.02 %. /Веретенников О.К., Кожевников Г.Н., Островский Я.И., Нарыжный В.Д., Рысс М.А., Зайко В.П. //Металлургия, 1985, 5, с .43-45.

50. Зайко В.П. Дефосфорация кремнийсодержащих сплавов. Дис. канд. техн. наук. Челябинск, 1967.

51. Способ дефосфорации ферросплавов. Георгадзе А.Г., Гернер В.И., Никифоров А.П., Обрезков В.В., Плетнев А.Н., Смирнов С.А. Тип: патент на изобретение Номер: 2454467 Год: 2012

52. Improving the production of low-carbon ferrochrome Statnykh, R.N., Ostrovskii, Y.I., Tsernikel', A.A., Zhuchkov, V.I. 2013 Steel in Translation 43 (5) , pp. 309-312
53. Дубачёв А.В. Исследования процесса рафинирования сплавов хрома при помощи газовой и шлаковой обработки диссертация. Москва. 2012
54. Ракитин Д.И. Процессы дефосфорации при производстве хромосодержащих ферросплавов. Москва. 1998
55. Обработка феррохрома расплавом Ca - CaF₂. Накамура Ясуси, Харасима Кадзутоси, Ито Митихиса. "Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Inst. Japan", 1976, 62, №11, 522.
56. The effect of NaO on dephosphorization by CaO - based steelmaking slags. /Pak J. J. , Fruchan R.J. //Met. Trans., B. - 1991. №1. С.39 - 46.
57. Термодинамика процессов дефосфорации железноуглеродистых расплавов шлаками на основе оксидов, хлоридов и фторидов кальция, алюминия и бария. /Бурцев В.Т., Журавлев В.М., Югов П.И., Шеттлер И. //Сталь. - 1991, N4. С.13-16.
58. Дефосфорация и десульфурация железохромсодержащего сплава. Мацудо Тору, Аоки Такэо: Сумитоми киндзоку коге к.к. Заявка 58-151416. Япония. Заявл. 03.03.82, N57-33549, опубл. 08.09.83. МКИ С21 С7/064.
59. Дефосфорация хромуглеродсодержащих расплавов железа шлаками на основе оксида, хлорида бария - оксида хрома. /Бурцев В.Т., Серов Г.В., Алексашин А.А. // 7 Всес. научн. конф. "Современные проблемы электрометаллургии стали." /Челяб. гос. ин-т и др. Челябинск. -1990. -С .19-20. - Рус.
60. Термодинамика процессов дефосфорации железноуглеродистых расплавов нетрадиционными шлаками в слабоокислительной атмосфере. /Бурцев В.Т., Журавлев В.М., Югов П.И., Шеттлер И.//Физ.-хим. основы металлург, процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, С .7-9.

61. Одновременная дефосфорация и десульфурация чугуна содосодержащими флюсами. /Ромашин А.Р., Вишкарев А.Ф., Лотинов А.М. //Физ.-хим. основы металлург, процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, Ч.3, С.3-6.
62. Производство низкофосфористого феррохрома. Катаяма Хироки Инотоми Макото, Харасима Вауми, Ито Итикиса. [Синниппон сэйтэцу к.к.]. Япон. заявка кл. 10 G 21 (С 22 В 34/32), 52-155115, заявл. 18.06.76, 51-71878, опубл. 23.12.77.
63. Способ уменьшения содержания фосфора в сплаве содержащем хром. Катаяма Хироюки, Като Цунэо, Сасаки Тосиаки; Син Ниппон Сэйтэцу к.к. Ниппон дзю когаку коге к.к. Заявка 61-159549, Япония. Заявл. 29.12.84, 59-278737, опубл. 19.07.86 МКИ С 22 С 33/04.
64. Феррохром с низким содержанием фосфора и азота. Катаяма Хироюки, Инэтоми Макото. [Синниппон сэйтэцу к.к.]. Япон. заявка кл. 10 J 16, (С 21 С 7/00), 53-2327, заявл. 29.06.76, 51-76876, опубл. 11.01.78.
65. Способ производства низкоуглеродистого феррохрома. Морито Арихико, Катамура Син; Ниссин Сэйко к.к. Заявка 56-166361, Япония, Заявл. 04.09.75, 56-58441, опубл. 21.12.81, МКИ С 22 С 33/00, С 22 В 34/32.
66. Низкоуглеродистый феррохром. Кадзиока Кироюки, Катаяма Хироюки, Инатоми Макото, Окуда Киппосукэ, Кимура Иосиюки. [Синниппон сэйтэцу к.к., Ниппон дзюкогау коге к.к.]. Яп. пат., кл. С 22 С 33/00; С 22 С 1/00, 56-25504, заявл. 28.12.74, 50-3435, опубл. 12.06.81.
67. Production of ferrochromium alloys. Pahlman John e., Khalafal la Sanaa E.; USA Secretary of the Interior. Пат. 4306905, США, Заявл. 17.10.80 197864, опубл. 22.12.81 МКИ С 22 С 33/00, НКИ 75/130.5.
68. Способ выплавки ферросплавов. Гасик М.И., Зельдин В.С., Гасик Л.Н., Горбачев В.Ф., Погорелый В.И., Пройдак Ю.С. [Днепропетр. металлург ин-т.]. Авт. св. СССР, кл. С 22 С 33/00, 456847, заявл. 12.06.72, опубл. 7.03.75.

69. Восстановительная плавка Cr-руды с помощью плазменной дуги. Morita Kazuki e.a. "Тэцу то Хаганэ, Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Inst. Japan.", 1976, 62, N11, 522., Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Inst. Japan.", 1984, 70, N4, 114.
70. Выплавка и рафинирование ферросплавов в плазменном реакторе. Smelting and refining of ferrous alloys in a plasma reactor. Sommerwille I.D., McLean A., Alcock C.B. "41st Elec. Furn. Conf. Proc. Vol. 41: Detroit Meet., 6-9 Dec., 1983" Warrendale, Pa, 1984, 31-36 (англ).
71. Refining of ferrous alloys in plasma reactor. Tochowitz S., Jowza J., Szroeter L. "Clean Steel 3: Proc. 3rd Inst. Conf., Balatonfured, 2-4 June, 1986". London, 1987, 200-201, (англ.).
72. Способ производства низкоуглеродистого феррохрома. Катаяма Хироюки, Инатоми Макото. [Синниппон сэйтэцу к.к.]. Япон. заявк кл. 10 J 16, (C 21 C 7/00), 52-1 50320, заявл. 10.06.76, 51-67972, опубли. 14.12.77.
73. Дефосфорация коррозионостойкой стали при переплаве в углеродсодержащей плазме. /Губенко С.И., Мокров И.А., Цачев Н.А., Салиева О.Г., Семин А.Е. //Физ.-хим. основы металлург, процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, Ч.3, С .120-122.
74. Исследование дефосфорации высокохромистого расплава./Макушин В.Н., Павленко А.П., Семин А.Е., Григорян В.А. //Физ.-хим. основы металлург, процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, Ч.3, С .15.
75. Термодинамический анализ процессов дефосфорации коррозионостойкой стали путем обработки газовыми смесями. /Семин А.Е., Тумошайт Т., Островский О.И., Григорян В.А. //Изв. вузов. Чер. металлургия. - 1991. С. 28-29.
76. Дефосфорация и десульфурация ферросплавов щелочноземельными металлами. /Колоярцев В.П., Сафиулин Р.Б., Журавлев В.М., Мельниченко А.А. //В сб. "Лр-во ферросплавов", 3. -М.: Металлургия, 1974, С .160-171.

77. Дефосфорация феррохрома сульфатами или карбонатами. Канеко Кедзиро, Сано Нобуо, Онода Хацуо, Мацусито Юкио. "Тэцу то хаганэ, Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap ." , 1979, 64, N4, 209.

78. Дефосфорация тонкоизмельченного высокоуглеродистого феррохрома флюсами NaO, NaSO и KCO . Kaneko Kyojiro, Sano Nobuo, Onoda Hattuo, Matsushita Yukio. "Тэцу то хаганэ, Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap.", 1980. №14

79. Способ получения низкоуглеродистого и низкофосфористого феррохрома. Йохана Седзи, Сайто Иосита Хитэо, Сапаи Тедзи. [Ниппон дзюкогау коге к.к.] Япон. пат., кл. С 22 С 33/04, С 22 С 1/02, 55-50103, заявл. 17.11.75, 50-137245, опубл. 16.12.80.

80. Способ рафинирования металла от углерода и фосфора. Голев 134135 А.К., Зайко В.П. [Челябинск, электрометаллург, комбинат.]. Авт. св. СССР, кл. С 21 С 7/00, 406907, заявл. 9.02.71, опубл. 12.08.74.

81. Способ дефосфорации и десульфурации ферросплавов. Гасик М.И., Погорелый В.И., Матюшенко Н.К., Шевцов В.Т., Зельдин В.С., Чупахин Ю.М., Коренев Г.Г. [Днепропетр. металлург, ин-т.], Авт. св. СССР, in. С 21 С 7/02, 495366, заявл. 30.06.72, 180380 6 , опубл. 30.03.76

82. Дефосфорация хромоникелевой стали в восстановительных условиях. /Макарова Н.Н., Побегайло В.М., Кашин В.И., Чипиков А.Д. //Физ.-хим. основы металлург, процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, С.23-24.

83. Влияние углерода на поведение фосфора при выплавке полупродукта коррозионостойкой стали в дуговой печи. /Пшеничный А.Н., Кац Л.Н., Григорян В.А., Семин А.Е. //Физ.-хим. основы металлург. процессов. Научн. сообщ. 10 Всес. конф., [Москва], 11-13 июня, 1991, Ч.3, С .14.

84. Development of reduction dephosphorizat ion process for stainless and high alloy steels. /Borgianni C., D' Angelo P.Poli A. ,Ro f f in A. // Proc. 6th Inst. I ron and Stel l Cong.,agoya, Oct., 21-26, 1990, Vol.1. -Тоkyо, 1990. -С.320-326.-Англ.

85. Lowering phosphorus content in chromium steels by application of CaF_2 - CaO slag at higher pressure. /Derda Wtodzimierz, Garnacarek Stamslaw, Tachowicz Stanislaw. //Arch, met. -1990. -35, 4. -С .525-537. -Англ.
86. Ferrosilicon chrome production technology/practices' effect on the quality of low carbon ferrochrome/J. Chirasha/ Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII – Karaganda, Publisher: “P.Dipner”, 2013, pp. 97-103
87. Кубашевски О., Олкокк К.Б. Metallurgical thermodynamics. – М.: Metallurgy, 1982. – 392 с.
88. Юренева В. Н. Теплотехнический справочник/В.Н. Юренева, П.Д. Лебедева. -М.: Энергия, 1976 -896.с.
89. Еднерал Ф.П. Расчеты по электротермии стали и ферросплавов/Ф.П. Еднерал, А.Ф. Филиппов -М.: Metallurgizdat, 1956 -189 с.
90. Ватолин, Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах/Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. - М.: Metallurgy, 1994. -352 с.
91. Синярев Г. Б. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов //М: Наука. – 1982. – Т. 385. – С. 10.
92. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин, Г.Ф.Казанцев. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002.-165 с.
93. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. Термодинамическое моделирование в неограниченных системах: Учебное пособие. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.
94. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN)/Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. - Екатеринбург: УрО РАН, 1997. -230 с.
95. Akimov E. N., Senin A. V., Roshchin V. E. Activity of components in the Al_2O_3 - CaO system //Steel in Translation. – 2013. – Т. 43. – №. 2. – С. 39-41.

96. Жмойдин Г.И. Источники методической ошибки при измерении электропроводности шлаковых расплавов. Заводская лаборатория. 1969. №5, с. 21-25.
97. Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. и др. Хром Казахстана. – М.: Metallurgia, 2001. – 416 с.
98. Petrographic analysis of low-carbon ferrochrome slags. A. Konarbaeva, A. Akiyov, M. Tolymbekov. Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress INFACON XII –Helsinki, Finland. pp. 245-248
99. Allibert M., Gaye H. Slag Atlas. — Dusseldorf: Stahleisen, 1995. — 634 p.
100. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента /М.: Metallurgia, 1992. 240 с.
101. ВТИ_165_2006. Выплавка низкоуглеродистого феррохрома алюминотермическим процессом. Челябинский электрометаллургический комбинат. 2006. 21стр.
102. ТИ 139-Ф-30-2000. Выплавка низко- и среднеуглеродистого феррохрома в цехе №6. Челябинский электрометаллургический комбинат. 2000. 35 стр.



Открытое акционерное общество
«Челябинский электрометаллургический комбинат»
(ОАО «ЧЭМК»)

Утверждаю:
Начальник технического
отдела ОАО «ЧЭМК»

А.В. Шинкин
2014 г.



АКТ

**О внедрении технологии производства низкоуглеродистого феррохрома
совмещенным алюмино-силикотермическим процессом.**

В 2011 году разработана и принята для промышленного использования технология производства низкоуглеродистого феррохрома алюмино-силикотермическим процессом.

Технология разработана техническим отделом ОАО «ЧЭМК» и кафедрой металлургии и литейного производства ЮУрГУ.

Технология производства низкоуглеродистого феррохрома методом совмещенного алюмино-силикотермического процесса опробована в цехе № 6.

При разработке технологии выполнены:

1. Термодинамический анализ процессов совместного восстановления элементов хромовой руды алюминием и кремнием ферросиликохрома.
2. Результаты термодинамического анализа использованы для проведения промышленных плавки по технологии совмещенного алюмино-силикотермического процесса производства низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора.
3. Изучено влияние химического состава на электрическую проводимость шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома.

В результате установлено, что лучшие показатели производства достигнуты при раздельном использовании алюминия в первый период плавки, а ферросиликохрома – во второй.

Технология позволяет с использованием шихтовых материалов рядового качества в существующих агрегатах без изменения технологической схемы получать низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,015%.

Экономическая эффективность производства низкоуглеродистого феррохрома по разработанной технологии в условиях цеха № 6 составила 53 \$/т.

Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости разработанной технологии легирования и не является основанием для финансовых притязаний.

Начальник ОТАиНИР

Ю.И. Воронин



ПОДПИСИ СОВЕРЯЮЩИХ
Начальник отдела кадров Ю.И. Воронин
"11" марта 2014 г.