

МИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Допущен к защите:

зав. кафедрой теплоэнергетики и металлургии,

доктор технических наук, профессор _____ А.С.Никифоров
(подпись)

_____ 2012г.

Магистерская диссертация
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ
ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

специальность 6М0900 - МЕТАЛЛУРГИЯ

Магистрант _____ Е.А. Байдилов
(подпись)

Научный руководитель:

академик МАИН, докт. техн. наук, профессор _____ И.К. Ибраев
(подпись)

Научный консультант:

канд. техн. наук, и.о.доцента _____ А.К. Жунусов
(подпись)

ПАВЛОДАР 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 669.013.025

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ
ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Магистерская диссертация на соискание академической степени магистра
металлургии по специальности 6М0900 - МЕТАЛЛУРГИЯ

ПАВЛОДАР 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Современное состояние проблемы подготовки хромовых руд к металлургическому переделу	7
1.1 Проблема использования мелких хромовых руд Донского ГОКа	7
1.2 Проблема использования магнезиальных хромовых руд	22
1.3 Постановка задач исследований	25
2 Разработка технологии производства обжиговых хроморудных окатышей	26
2.1 Исследование твердофазного спекания окатышей методами неизотермической кинетики	26
2.2 Лабораторные исследования по окомкованию немолотой хромовой руды с применением керамзитовой глины	39
3 Промышленные испытания технологии окомкования и оценка эффективности использования окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома	45
3.1 Производство окатышей	45
3.1.1 Технологическая линия участка окомкования	45
3.1.2 Промышленные испытания технологии окомкования	45
3.2 Применение хроморудных окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома	50
4 Способы десульфурации высокоуглеродистого феррохрома	58
4.1 Влияние качества шихтовых материалов	58
4.2 Диссоциация сульфидов	60
4.3 Диссоциация сульфатов	61
4.4 Поведение серы в процессе выплавки	61
4.5 Взаимодействие серы с примесями в металле	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	74

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Конъюнктура мирового рынка благоприятна для увеличения производства хромистых ферросплавов в том числе и высокоуглеродистого феррохрома, так как XXI век требует от металлургической промышленности высококачественную продукцию, что относится к производству стали. Как правило после введения ферросплавов примеси полностью переходят в металл, резко ухудшая его физические свойства. В связи с вышеуказанным, на сегодняшний день, наиболее актуальным для производителей ферросплавов является о вовлечении в сферу металлургического передела мелкой (менее 10 мм) хромитовой руды, так и об улучшении качества выплавляемой продукции, (в частности высокоуглеродистого феррохрома), снижения содержания в сплавах вредных примесей, в том числе и серы.

Актуальность проблемы. В настоящее время в мире добывается 13-14 млн. т. хромитовых руд, в которых содержание фракции 0-10 мм составляет 75-80%, около 30% руды находится в порошковом и даже в пылеватом виде. Аналогичная ситуация сложилась и на Донском ГОКе, обеспечивающем отечественные ферросплавные заводы хромовой рудой.

Взрывные работы и механизация добычи полезных ископаемых приводят к переизмельчению добываемых руд и увеличению в них доли мелкозернистых фракций. Кроме того, из-за ограниченности запасов богатых руд в добычу вовлекаются в возрастающих количествах бедные руды, которые необходимо обогащать. В процессе обогащения полезные компоненты руды перераспределяются между фракциями крупности, и значительное количество ценного сырья концентрируется в мелкозернистых и тонкодисперсных (<3 мм) фракциях.

Использование последних в металлургическом переделе затрудняет плавку и повышает энергетические затраты. Кроме того, тонкодисперсные материалы выносятся из технологических агрегатов тягодутьевым режимом и практически вращаются в технологическом цикле, загружая газоочистные сооружения. Поэтому большое количество руд и уже обогащенных концентратов оказывается практически непригодными для непосредственного использования в производственных процессах и требуют специальной подготовки – окускования.

Основными способами снижения концентрации серы в высокоуглеродистом феррохроме являются: использование шихтовых материалов с изначально низким содержанием серы или подготовленных шихтовых материалов, проведение плавки в условиях, обеспечивающих как можно больший переход серы в шлак и внепечную обработку готового металла. Последняя группа методов, как правило, требует больших затрат и сложна в исполнении.

Цель работы. Решение проблемы использования мелких хромовых руд Донского ГОКа путем разработки технологии производства обжиговых хроморудных окатышей.

Рассмотрение способов снижения концентрации серы в высокоуглеродистом феррохроме.

Научная новизна полученных результатов. В работе:

- определена энергия активации процессов протекающих при термической обработке хромовой руды, окатышей (на примере смеси хромовой руды и глины) в окислительной и нейтральной атмосфере методом неизотермической кинетики.

- анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов сопровождающихся пиками на кривых ДТА хромовой руды и композиции хромовой руды с глиною позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке, и отвечающие за твердофазное упрочнение спекаемых материалов с участием глины протекает при более благоприятных условиях. Следовательно, можно сделать вывод, что процессы упрочнения при термической обработке окатышей, сопровождающиеся диффузией окислов глины в решетку хромшпинелида будут протекать с достаточно большой скоростью, и достигнут высокой степени завершенности при температурах обжига окатышей (1200-1250 °С).

- изучение водно-физических характеристик показали, что при использовании неизмельченной хромовой руды с применением керамзитовой глины могут быть достигнуты удовлетворительные показатели по прочности сырых окатышей. Добавка керамзитовой глины улучшила показатель комкуемости шихты с 0,3861 до 0,6809. Максимальная молекулярная влагоёмкость возросла с 3,45 до 6,76 %, а максимальная капиллярная влагоёмкость – с 12,4 до 16,7 %.

- проведенные лабораторные опыты по получению сырых и обожженных окатышей из немолотой хромовой руды и керамзитовой глины, и исследованию их свойств показывают принципиальную возможность производства хромитовых окатышей в промышленных условиях с присадкой керамзитовой глины. Для промышленных условий рекомендуется использование немолотой хромитовой класса минус 10 мм, расход керамзитовой глины 6-8%, влажность комкуемой шихты должна быть 7,7-8,0 %, температура в зоне сушки не более 400-450 °С, в зоне обжига 1200-1250 °С.

Апробация практических результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: II Международной научно- практической конференции « Наука и образование в XXI веке: Динамика развития в Евразийском пространстве» (Павлодар 2011), в опубликованной статье журнала «Вестник ИнЕУ» -№1 (Павлодар 2012)

Практическая ценность работы: На основании полученных результатов разработана технология производства обжиговых хроморудных

окатышей. Рассмотрены наиболее предпочтительные способы снижения концентрации серы в высокоуглеродистом феррохроме. Проведенные промышленные плавки углеродистого феррохрома показали, что с применением окатышей в шихте и замена мелкой хромовой руды окатышами позволила улучшить электрический и технологический режимы плавки.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ ХРОМОВЫХ РУД К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ

1.1 Проблема использования мелких хромовых руд Донского ГОКа

Основное направление технического прогресса ферросплавного производства – это внедрение мощных, высокомеханизированных и автоматизированных закрытых электропечей, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей производства и условий труда обслуживающего персонала. Для нормальной работы закрытых электропечей требуется кусковой материал [1].

Современный уровень развития ферросплавной промышленности характеризуется вовлечением в сферу металлургического передела мелкой (менее 10 мм) хромитовой руды. В настоящее время в мире добывается 13-14 млн. т. хромитовых руд, в которых содержание фракции 0-10 мм составляет 75-80 %, около 30 % руды находится в порошковом и даже в пылеватом виде [2, 3]. Аналогичная ситуация сложилась и на Донском ГОКе, обеспечивающем отечественные ферросплавные заводы хромовой рудой [4].

Анализ современного состояния рудного потока, направляемого на два завода Казахстана (Аксуский и Актюбинский заводы ферросплавов АО «ТНК «Казхром»), и характера распределения кускового и мелкого сырья между ними, сложившемся в настоящее время по целому ряду причин, показан на схеме (рисунок 1.1) [5]. Взрывные работы и механизация добычи полезных ископаемых приводят к переизмельчению добываемых руд и увеличению в них доли мелкозернистых фракций. Кроме того, из-за ограниченности запасов богатых руд в добычу вовлекаются в возрастающих количествах бедные руды, которые необходимо обогащать. В процессе обогащения полезные компоненты руды перераспределяются между фракциями крупности, и значительное количество ценного сырья концентрируется в мелкозернистых и тонкодисперсных (<3 мм) фракциях.

Использование последних в металлургическом переделе затрудняет плавку и повышает энергетические затраты. Кроме того, тонкодисперсные материалы выносятся из технологических агрегатов тягодутьевым режимом и практически вращаются в технологическом цикле, загружая газоочистные сооружения. Поэтому большое количество руд и уже обогащенных концентратов оказывается практически непригодными для непосредственного использования в производственных процессах и требуют специальной подготовки – окускования [6].

За рубежом из способов окускования хромовых руд перед выплавкой углеродистого феррохрома в мощных закрытых рудовосстановительных печах развитие получили в основном окомкование и брикетирование. Агломерацию мелких хромовых руд применяют в ограниченных масштабах в Тоями (Япония)

[7], где углеродистый феррохром плавят на печи мощностью 12 МВ·А с использованием в шихте 50 % агломерата [8].

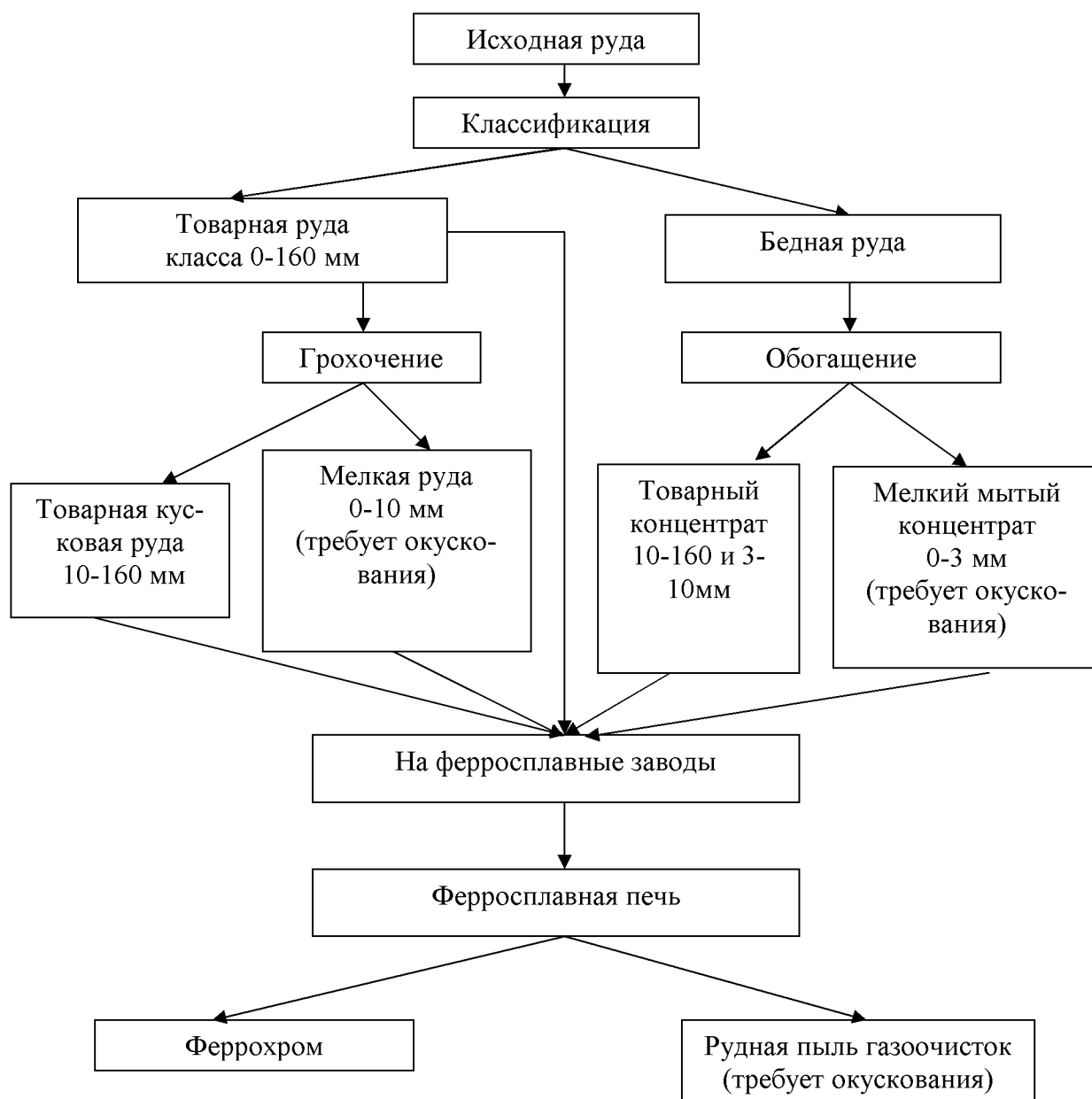


Рисунок 1.1 - Условная схема возникновения мелочи хроморудного сырья при добыче и металлургическом переделе на АО «ТНК «Казхром»

На заводе фирмы «Ferrolegeringar» («Ферролегерингар») в Трольхеттане (Швеция) применяется безобжиговый (автоклавный) способ окомкования хромитовой мелочи на основе процесса Кобо. Хромовую руду измельчают, смешивают со связующим (гашеной известью и кремнистым материалом) и увлажняют. Полученную массу окомковывают в тарельчатом окомкователе с получением окатышей диаметром 15-20 мм, которые загружают в вагонетки и помещают в автоклавы, работающие при давлении 1,7 Па и температуре 205 °С [9].

На загрузке холодных обожженных окатышей работают завод фирмы «Gesellschaft für elektrometallurgie, GfE» («Гезельшафт фюр электрометалурги, ГФЕ») в Вайсвайлере (ФРГ) [10, 11] и завод фирмы «Ниппон кокан» в Тояме (Япония) [12, 13].

В конце 70-х годов за рубежом получило распространение брикетирование хромовых руд [14]. На брикетированной шихте при выплавке углеродистого феррохрома и ферросиликохрома одностадийным способом работали ряд зарубежных заводов: фирмы «Middleburg steel and Alloys» («Мидлбург стил энд Элойз») в Мидлбурге (2х30 МВ·А)¹ и Крутерсдорне (1х16 МВ·А), ЮАР; фирмы «Samancor» («Саманкор») в Уитбенке (2х48 МВ·А), ЮАР; фирмы «Gesellschaft für Electrometallurgie» («Гезельшафт фюр электрометаллургии»), ФРГ (1х9 МВ·А); фирмы FACOR (ФАКОР) в Рандиа, Индия; фирмы «Авамура», Япония; фирмы «Interlake Steel» («Интерлейк стил») в Беверли, США [7, 15, 16].

В мировой практике окускования мелочи хромитовой руды наиболее распространены технологии фирмы «Outokumpu Oy» (Оутокумпу) и SRC (Solid state reduction of chromium) [14].

По японской технологии SRC углеродистый феррохром выплавляют на шихте, рудная часть которой состоит из горячих металлизированных окатышей [17-21]. Согласно данной технологии тонкоизмельченную руду и коксовую мелочь (< 0,1 мм) смешивают, увлажняют и окатывают в чашевом окомкователе. Сырые окатыши направляют на ленточные сушилки, а затем в шахтную обжиговую печь - для предварительного нагрева (до нескольких сот градусов), после чего подвергают окончательному обжигу и частичной металлизации во вращающейся обжиговой печи при 1300-1450 °С с применением в качестве топлива мазута. Источником тепла в ленточных сушилках и шахтной печи являются отходящие газы из вращающейся обжиговой печи. Нагретые окатыши со степенью металлизации ~ 60 % подаются в смеси с кварцитом и кусковым коксом в закрытую рудовосстановительную печь. Экономия энергии в результате непосредственной загрузки окатышей в электропечь в нагретом состоянии составляет 400-500 кВт·ч/т сплава.

Процесс с использованием таких окатышей внедрен на ряде ферросплавных заводов Японии: фирмы «Сева дэнко» в Тояме [17], фирмы «Ниппон киндзоку то кагаку» [18], фирмы «Ниппон дзю катаку когё» в Кюсю [19], а также на заводе фирмы «Consolidated Metallurgical Industries» («Консолидейтид метэлэрджикал индастриз») в Лиденбурге, ЮАР [20, 21].

Технология, внедренная на заводе фирмы «Outokumpu Oy» в Торнио (Финляндия) предусматривает выплавку углеродистого феррохрома на горячей шихте, предварительно нагретой до температуры 1000-1100 °С во вращающейся печи, отапливаемой очищенным газом из ферросплавной печи (рисунок 1.2). Исходным сырьем служит концентрат с содержанием 40-46 % Cr₂O₃ при отношении Cr/Fe = 1,6-1,7 [22]. Перед окомкованием концентрат подвергают мок-

¹Примечание - в скобках число и мощность печей

рому измельчению в шаровой мельнице до крупности 85 % класса минус 0,074 мм, а затем фильтруют в барабанном фильтре. Кек смешивают с бентонитом (1 %) и окомковывают в тарельчатом грануляторе. Сырые окатыши крупностью 10-20 мм обжигают в шахтной печи при температуре 1200-1400 °С, отапливаемой мазутом. Затем окатыши охлаждают воздухом в нижней части печи до температуры 300 °С и выгружают с помощью дискового питателя через двух-ступенчатый

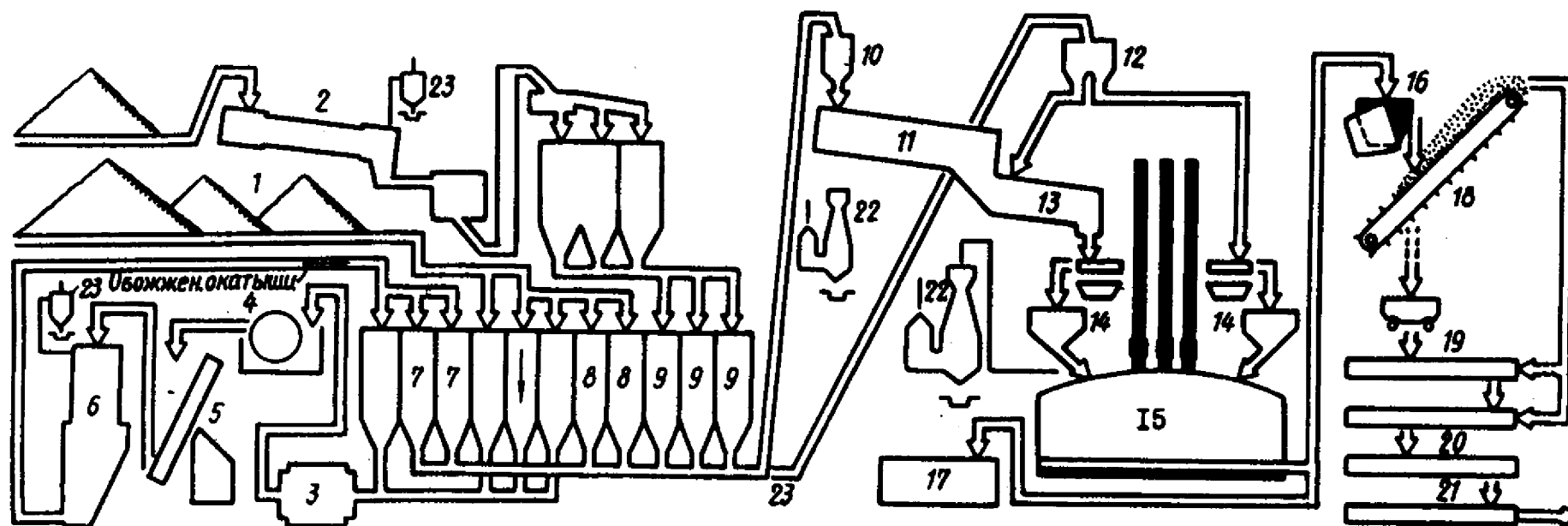


Рисунок 1.2 - Технологическая схема производства феррохрома на заводе фирмы «Outokumpu Oy» [23, 24]

1 - склад сырых материалов; 2 - система для подготовки кокса (сушка и грохочение); 3 - шаровая мельница для мокрого измельчения концентрата; 4 - барабанный фильтр для обезвоживания концентрата (кек влажностью 9 %); 5 - чашевый окомкователь; 6 - шахтная печь для обжига окатышей; 7-10 - расходные бункера: 7 - для обожженных окатышей; 8 - для концентрата, кварцита и доломита; 9 - для кокса; 10 - вращающейся печи; 11 - вращающаяся печь (2,8x55 м) для предварительного нагрева шихтовых материалов; 12 - бункер для подачи дополнительных шихтовых материалов; 13 - смесительный барабан для шихты; 14 - печные бункера; 15 - полностью закрытая рудо-восстановительная электропечь, мощностью 24 МВ·А; 16 - ковш для приема металла и шлака; 17 - установка для грануляции шлака; 18 - разливочная машина для разливки феррохрома; 19 - дробилка для феррохрома; 20 - оборудование для грохочения, взвешивания и упаковки феррохрома; 21 - склад готовой продукции; 22 - система газоочистки; 23 - ленточный конвейер

Окатыши подвергают грохочению и подрешетный продукт крупностью <3 мм возвращается на окомкование [23, 24]. Готовые обожженные окатыши вместе с коксом, кварцитом и доломитом подаются во вращающуюся печь (2,8x55 м) для предварительного нагрева. В этой печи шихтовые материалы нагреваются до 1000-1100 °С отходящими газами закрытой электропечи, что экономит до 1000 кВт·ч на одну тонну феррохрома [22, 24]. По технологии фирмы «Outokumpu Oy» работают заводы в Греции [25-27], на Филиппинах [28, 29], а также заводы в Индии и Турции [30]. В последние годы данная технология начала широко внедряться на ферросплавных предприятиях крупнейшего в мире производителя феррохрома - ЮАР [31-36].

Так в 1998 году на заводе Ferrometals Division, являющимся одним из пяти подразделений крупнейшего производителя феррохрома в ЮАР – компании «Samancor» (1,249 млн. т. в год) [31], был введен в эксплуатацию завод по производству окатышей по технологии «Outokumpu Oy» производительностью 520 тыс. т. в год. Это позволило повысить извлечение хрома (с 80 до 85 %), снизить удельный расход электроэнергии (на 500 кВт·час на тонну) и увеличить производительность завода (на 60 тыс. т в год). [32, 33]

В 1998 году другой крупнейший производитель феррохрома в ЮАР «Hernic Ferrochrome Ltd», производивший 130 тыс.т углеродистого феррохрома в год на двух полужакрытых печах мощностью по 37 МВ·А произвел модернизацию производства, включающую введение в строй закрытой электропечи, мощностью 54 МВ·А, новой обогатительной фабрики и цеха окомкования и предварительного нагрева. Цех окомкования и предварительного нагрева производительностью 350 тыс. т окатышей в год был поставлен компанией «Outokumpu Oy». Введение в строй цеха окомкования позволило «Hernic Ferrochrome Ltd» вовлечь в производство ранее неиспользуемую мелочь хромитовой руды, это дало возможность повысить производительность печей и извлечение хрома. В результате произведенной модернизации производства годовая производительность «Hernic Ferrochrome Ltd» в 1999 году удвоилась и составила 260 тыс. т. высокоуглеродистого феррохрома [34, 35]. В 2005 году «Hernic Ferrochrome Ltd» планирует дальнейшее наращивание объемов производства до 420 тыс. т. за счет введения в строй 4-й закрытой печи мощностью 78 МВ·А и 2-й очереди цеха окомкования и предварительного нагрева по технологии «Outokumpu Oy» производительностью 360 тыс. т. [36].

Таким образом, анализируя мировой опыт подготовки хромовых руд к металлургическому переделу можно заключить, что за рубежом широко распространены и успешно применяются различные методы окускования хромовых руд, в основном окомкование и брикетирование. Следует отметить, что в 70-х годах широко применялось брикетирование, но в последнее время предпочтение отдается обжиговым способам производства окатышей, особенно по технологии финской фирмы «Outokumpu Oy».

На Донском ГОКе АО «ТНК «Казхром» в 2006 г. также планируется запуск фабрики окомкования мощностью 700 тыс. т. окатышей в год по технологии финской фирмы «Outokumpu Oy».

Однако, несмотря на успешное применение и распространенность технологий окомкования хромитовых руд за рубежом необходимо отметить, что руды казахстанских и зарубежных месторождений имеют существенные отличия по составу хромшпинелидов и пустой породы. Главным при этом является высокомагнезиальность отечественных руд, вследствие чего пустая порода обладает очень высокой температурой плавления и очень трудно поддается агломерации и обжиговому упрочнению окатышей через оплавление. Именно это обстоятельство до сих пор не позволяло перенести опыт применения зарубежных технологий окускования хромитовых руд применительно к отечественным рудам.

Следует особо отметить, что практически отсутствует сравнительная оценка металлургических свойств хромитовых руд отечественных и зарубежных месторождений. Имеющиеся многочисленные литературные данные отечественных исследователей в основном посвящены металлургической оценке хромитовых руд Южно-Кемпирсайского месторождения [37, 38]. В качестве примера, можно сослаться на работу Ямагиси Кадзуо и Сата Дзюньити [39]. Хотя это исследование было выполнено в 1969 г., результаты его представляют интерес и в настоящее время. В качестве образцов для сравнительных испытаний эти авторы использовали хромитовые руды СССР, Германии, Индии и Южной Африки. В результате испытаний были сделаны следующие выводы: 1) в отношении прочности и теплового растрескивания лучшими являются руды южно-африканских месторождений, хотя они сравнительно трудно расплавляются; 2) руды индийского и иранского месторождений имеют низкую прочность и сильно растрескиваются при нагреве; эти руды дают высокий выход хрома при восстановлении; 3) руды СССР, имея низкую прочность и сильную склонность к тепловому растрескиванию, дают низкий выход хрома, а по расплаваемости они подразделяются на группы в зависимости от содержания Cr_2O_3 и FeO ; 4) при проведении испытаний на расплаваемость хромитовых руд в печи Таммана была обнаружена обратная зависимость между расплаваемостью и соотношением MgO/FeO и Cr/Fe , чем выше эти соотношения, тем хуже расплаваемость.

Если провести анализ руд, широко применяемых за рубежом, то выявляется, что основными производителями хромовых руд в мире являются ЮАР, Казахстан, Турция, Индия, Финляндия, Зимбабве и др. (рисунок 1.3). Руды Индии, Турции и Филиппин, где применяется окомкование по технологии «Outokumpu», характеризуются сравнительно низким отношением $\text{Cr}/\text{Fe}=1,6-3,3$ и $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,1-1,9$ (таблица 1.1). Хромовые руды Южной Африки и Финляндии, где широко применяется окомкование по технологии «Outokumpu», характеризуются более низким отношением $\text{Cr}/\text{Fe}=1,4-1,7$ и $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,65-0,8$. Следовательно, эти руды характеризуются низкой температурой плавления, что обуславливает образование при обжиге достаточного количества расплава, необходимого для получения прочных окатышей. Отечественные же руды и концентраты напротив характеризуются высоким отношением Cr/Fe (более 3) [37,

38]. Более того, отечественные руды содержат повышенное содержание MgO и соответственно высокое отношение MgO/Al_2O_3 достигающее 2,5-3,1, против

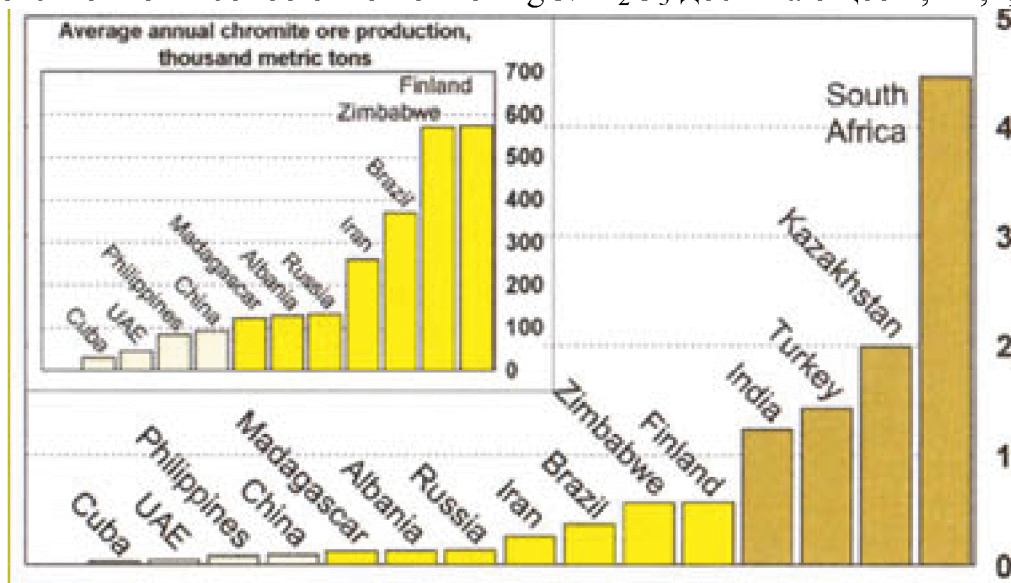
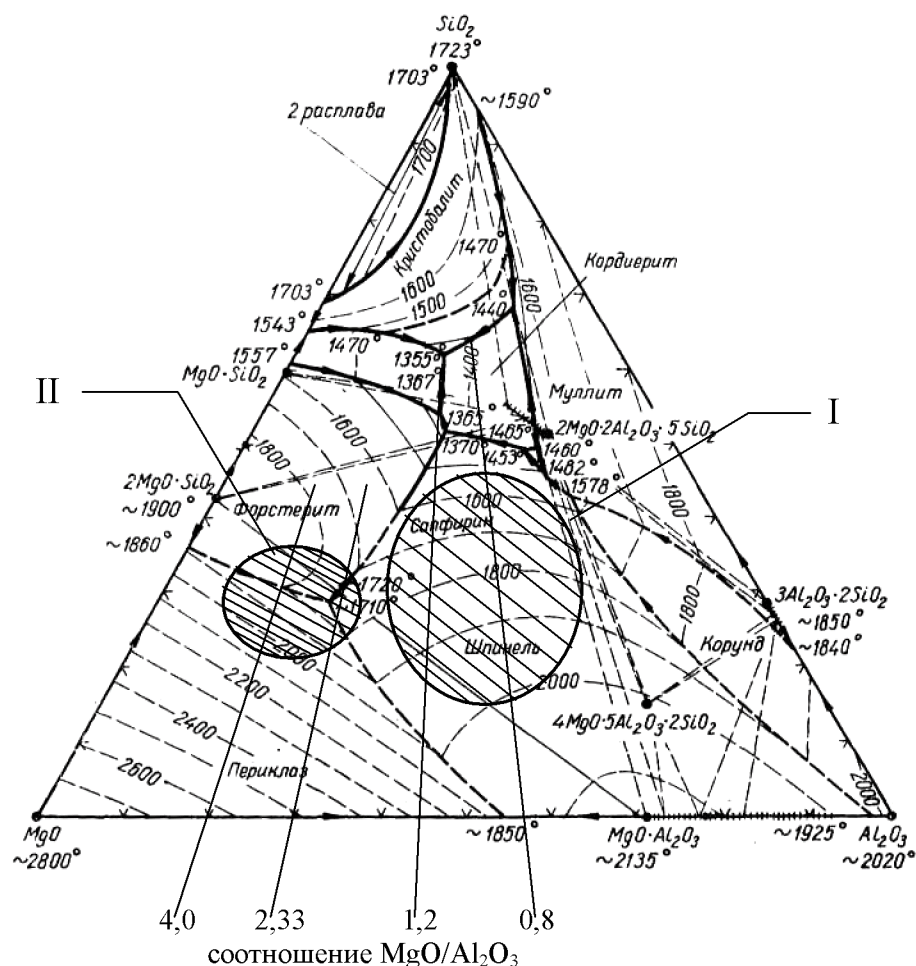


Рисунок 1.3 – Основные производители хромовых руд в мире [36]



Цифры на рисунке – составы шлакообразующих окислов хромовых руд:

I – руды ЮАР и других западных стран;

II – руды Кемпирсайского месторождения

Рисунок 1.4 – Расположение составов шлаков для различных руд на диаграмме состояния системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ [40]

Таблица 1.1 – Химический состав хромовых руд, производимых за рубежом и Казахстане [36]

Страна, производитель	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	$\frac{Cr}{Fe}$	$\frac{MgO}{Al_2O_3}$
Австралия , Pilbara Chromite Ltd.	42,6	8,0	14,5	-	-	13,5	0,005	0,009	1,9	-
Албания , Albkrom SH. A. Tirana	45-50	7-9	14-17	0,14	9,37	18	-	-	3	1,9
Бразилия , Magnesita, Mineracao Vila Nova	41-52	4-9	14-27	0,01-1,5	9-17	4-16	<0,01	<0,002	1,6-2,7	0,5-1,0
Зимбабве , Zimbabwe alloys, Zimasco Ltd.	42-46	10-13	11-14	3,0	10-14	15-17	-	0,02-0,3	2,5-2,9	1,2-1,5
Индия , FACOR, Orissa Mining, TISCO и др.	40-56	1-10	9-15	0,2-0,4	7-14	8-17	<0,006	<0,007	1,6-3,3	1,3-1,7
Индонезия , PT. Palmabim Mining	41-43	0,8-1,2	21,6-23	0,02	19-20	10-11	0,009	0,004	1,63	0,5-0,55
Иран , Faryab Mining Company	35-55	1,5-10	-	-	7-11	15-23	-	-	3,0-3,5	2,1
Казахстан , ДГОК	45-51	7-10	11-12	0,8	7,1-7,9	19-21	0,005	0,05-0,08	3,3	2,5-3,1
Китай , Tibet Mineral Development	52,14	7	12	2,1	13,5	13	0,009	следы	4,34	0,95
Мадагаскар , Kraomita, Malagasy	42-49	6-12	13-21	-	13-16	12-20	0,008	-	2,0-2,5	0,9-1,2
ОАЭ , Derwent Mining Limited	36-44	5-10	12-14	0,7	14-16	15-17	0,005	0,008	2,5-3,1	1,0-1,1
Оман , Oman Chromite Company	39-41	<6	>14	<0,3	15-17	17-19	<0,005	-	2,5	1,1-1,5
Россия , Сарановское м-е	36-38	6-9	20-25	<2	>13	>11	-	-	1,5-1,8	0,87
Судан , Advanced Mining Works	50,1	7,35	10,26	-	6,24	17,96	0,003	0,001	3,341	2,87
Турция , Bilfer, Birlik, Eti Krom, Hayri, Ogelman, Turk Maadin и др	42-48	5-10	12-15	0,3-1	12-14	14-19	<0,01	<0,04	2,7-3,1	1,1-1,9
Филиппины , Krominco, Velore Mining	30-45	9-17	10-12	0,8	11-15	-	0,004	0,03	2,4-2,9	-
Финляндия , Outokumpu Oy	40-46	3,6	24,4	0,4	13,6	10,8	0,0014	0,005	1,6-1,7	0,8
ЮАР , Assmang, Hernic, Samancor, South African Ferrochrome and Mining, Xstrata (Sudelektra), и др	44-46	1,8-3,5	23-26	0,2-1,4	14-16	9,5-11,0	< 0,004	< 0,005	1,4-1,6	0,65-0,8

0,65-0,8 в рудах ЮАР и других стран [37]. Все это обуславливает высокую температуру размягчения (более 1700 °С) рудообразующего минерала – хромшпинелида и неблагоприятный состав шлакообразующих оксидов пустой породы.

Из диаграммы состояния системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] (рисунок 1.4) видно, что состав шлакообразующих оксидов хромовых руд Кемпирсайского месторождения располагается в области периклаза и шпинели, имеющих температуру плавления 1900-2500 °С, т.е. кардинально отличается от таковых для зарубежных руд. Данное обстоятельство не способствует образованию в достаточном количестве связующего расплава при термической обработке окускованного хромитового сырья.

Таким образом, в отличие от руд зарубежных месторождений казахстанская хромитовая руда является более тугоплавкой, последнее обстоятельство и создаёт проблемы при окусковании обжиговыми методами. Отсюда следует, что для нас более ценен отечественный опыт окускования хромитовых руд.

Проблемой окускования мелочи хромитовых руд в отечественной практике начали заниматься с 30-х годов прошлого столетия. Уралмеханобр рекомендовал при окусковании использовать в качестве связующего силикат натрия. Опытами ЦНИИчермета по окомкованию пылеватых хромовых руд, проведенными также в 30-е годы, было установлено, что можно получить окатыши достаточной прочности, особенно после обжига при 1200 °С [41]. Это достигалось образованием связей из эвтектик тетра- и дисиликатов натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$). В 40-м году С.И. Хитриком [42, 43] была разработана технология предварительной подготовки хромовой руды путем агломерации с теми же добавками. Однако эти разработки не были освоены из-за агрессивности паров натрия, выделяющихся при последующей плавке такого окускованного сырья в электропечи.

Был также предпринят ряд попыток агломерирования хромовых руд без флюсующих добавок на типовых конвейерных и агломерационных машинах, предназначенных для окускования железорудных материалов, которые дали отрицательные результаты [44, 45]. Оптимальная температура термической обработки (1350-1400 °С) оказалась выше пределов стойкости оборудования и освоенных для окускования железорудных материалов температур (1250-1300 °С). В результате этого была выведена из строя часть технологического оборудования. В связи с этим были проведены работы [45-49], направленные на снижение температуры плавления хромитовой руды до уровня, приемлемого для действующего оборудования. Для этих целей рекомендовано в шихту производства хромитового агломерата вводить флюсующие добавки, такие как кремнеземсодержащие материалы [45, 46], шунгитовую породу [47], железные [48, 49] и боратные руды [46] и т.д. Окускование хромовых руд агломерацией не нашло применения в отечественной практике, также как и в зарубежной.

Начиная с 60-х годов проблемой окускования хромитовых руд начали заниматься на Актюбинском заводе ферросплавов [50, 51]. На базе существовавшей металлургической лаборатории в 1960 г. был организован экспериментальный цех, в котором проведен ряд работ по улучшению подготовки сырья к

плавке, а также по совершенствованию технологии выплавки ферросплавов. Работы по окускованию пылеватых хромитовых руд вели в двух направлениях: брикетирование и окатывание. Руду брикетировали на таблеточных машинах и на брикетном прессе, предназначенном для брикетирования угольной пыли под давлением до 150 кг/см^2 . При проведении опытов определяли влияние различных связующих (сульфитный щелок, гидрооксид кальция, жидкое стекло) на прочность брикетов. Наряду с брикетированием руды проводили работы по окатыванию хромитовой руды тонкого помола на тарельчатом грануляторе. Было изготовлено три партии окатышей: на спиртовой барде, известковом молоке и воде [50, 52].

На том же заводе впоследствии были продолжены работы по брикетированию на валковом двухручьевом прессе. Брикетировали хромовую руду с добавками кварцевого песка. Шихту с водным раствором сульфитно-спиртовой барды. Брикеты после сушки имели сопротивление раздавливанию около 200 кг/брикет [41, 53].

Начиная с середины 60-х годов проблемой окускования хромовых руд различными способами начали заниматься в Центральной научно-исследовательской лаборатории обогащения (ЦНИЛО) завода «Сибэлектросталь» (г. Красноярск). На данном заводе совместно с институтами Уралмеханобр (г. Екатеринбург) и НИИМ (г. Челябинск) разработаны и на полупромышленных установках освоены технологии получения обожженных окатышей, а также безобжиговых окатышей и брикетов из хромсодержащего сырья Казахстана с применением различных связующих веществ (жидкое стекло и лингосульфونات) [54-60]. Результаты проведенных заводом «Сибэлектросталь» исследований приведены в обобщенном виде в таблице 1.2.

До конца прошлого столетия наиболее перспективным способом окускования хромитовой мелочи, при условии организации выпуска высокопроизводительных прессов, являлось брикетирование с получением прочных влаго- и термостойких брикетов [61, 62]. Анализ имеющихся данных по окускованию мелочи хроморудного сырья Донского ГОКа методом брикетирования показал низкую эффективность технологии из-за получения брикетов с неудовлетворительными металлургическими и механическими свойствами [63].

Так в последние годы (начиная с 2001 г.) на Донском ГОКе начали вводить в строй участок брикетирования с проектной производительностью 200 тыс. т. в год [64, 65]. Научно-внедренческая фирма «Брик-2» (г. Екатеринбург) предложила новую технологию непрерывного производства брикетов на ДОФ-1, привязав схему цепи аппаратов к существующей схеме сушки концентрата 0-3 мм. В качестве связующего применено жидкое стекло в количестве 6% от общей массы концентрата. Получаемые брикеты являются влаго- и термостойкими, но отличаются низкой транспортабельностью из-за недостаточной прочности на истирание. Так после их транспортировки на ферросплавные заводы содержание фракции $<10 \text{ мм}$ достигает 57,9 %, при среднем значении 36,8 % [66]. Если это в какой то мере удовлетворяет Актюбинский завод ферросплавов, где всего 3-4 перевалок от шихтового двора до печей, то в условиях Аксуского за-

вода, где более 10 перевалок (очень длинная и сложная схема шихтового тракта), брикеты превращались в исходную мелкую руду. Кроме того, применяемая технология оказалась достаточно дорогой, так как в качестве связующего применяется жидкое стекло, дороговизна получения и сложность использования которого известна [60]. Затраты на изготовление жидкого стекла составляют 43,5 % всех расходов на окускование, и в настоящее время предприятие планирует рассмотреть варианты применения другого связующего для брикетирования концентрата 0-3 мм [65]. Следует обратить внимание на низкую токоустойчивость брикетов, особо заметной на современных печах большой единичной мощности.

Таблица 1.2 – Качество окатышей и брикетов из хромитовых руд и концентратов, произведенных на заводе «Сибэлектросталь» [54]

Материал	Прочность окатышей, брикетов				Пористость, %	Влагоустойчивость
	на сжатие, дан/ок	на удар, %	на истирание, %	на сбрасывание, %		
Хромитовые окатыши на жидком стекле (1964)	80-95	80,0	Не опр.	Не опр.	27,5	Удовл
Хромитовые обожженные окатыши (1970)	100-300	95,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Удовл
Хромитоугольные окатыши на жидком стекле (1971)	60-120	80-90	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Удовл
Хромитоугольные окатыши на жидком стекле (1971)	60-100	70-80	8-28	Не опр.	Не опр.	Удовл
Хромитоугольные окатыши на лингосульфате кальция (1974)	60-100	70-80	10-25	Не опр.	Не опр.	Не удовл
Хромитовые брикеты на лингосульфате магния (1975)	500-800	73,6	13,4	Не опр.	16,0	Не удовл
Хромитоугольные брикеты на лингосульфате магния (1976)	350	66,4	23,3	Не опр.	32,0	Не удовл
Хромитовые обожженные окатыши диаметром 12-14мм (1988)	268,4	93,2	5,6	99,3	28,9	Удовл
Хромитовые обожженные окатыши диаметром 18-20мм (1988)	299,8	84,0	9,7	98,4	29,7	Удовл
Хромитовые обожженные окатыши без добавок топлива (1988)	272,0	94,0	3,2	99,3	28,7	Удовл
Хромитоугольные брике-	695-	70,7	22,0	97,5	21,3	Удовл

ты на жидком стекле (1989)	1000					
-------------------------------	------	--	--	--	--	--

Анализируя литературные данные по производству окатышей и брикетов можно сделать вывод, что брикеты на лингосульфонатах, безобжиговые окатыши из хромитовых руд обладают либо недостаточной прочностью, либо влагостойкостью (таблица 1.2), поэтому до сих пор не нашли применения в промышленном производстве хромистых сплавов. Брикеты на жидком стекле являются достаточно дорогим окускованным материалом, и обладают низкими характеристиками (такими, как транспортабельность и токостойкость). Металлизированные хромитоугольные окатыши могут дать значительный экономический эффект, особенно при использовании их в горячем состоянии, что может быть достигнутым только при строительстве новых цехов. Для действующих печей остается, хотя и наиболее надежная, но достаточно дорогая технология производства хромитовых обожженных окатышей, проверенная в промышленных испытаниях на заводе «Сибэлектросталь», СЗФ, АкЗФ, ЧЭМК. Анализ литературных данных свидетельствует, что разработчики технологий производства обжиговых окатышей использовали известные методы и богатый производственный опыт окускования железорудного сырья. Так в работе [60], технологической схемой предусмотрено смешение хромитовой руды (крупность 82 % класса -0,074мм) с 1 % бенотонита, окомкование, сушка и обжиг окатышей. Данная технология обеспечивает получение окатышей с удовлетворительными качествами (таблица 1.2, [п.п.8-10](#)), но требует предварительного измельчения хромового сырья.

В Химико-металлургическом институте была разработана технология производства борсодержащих хроморудных окатышей [67], где в качестве снижающего температуру плавления компонента используются боратовые руды Индерского месторождения. Получаемые по данной технологии окатыши характеризуются высокой прочностью [67], но также требуют предварительного помола хромовой руды, приводящего к дополнительным затратам. Это является основной причиной дороговизны предложенной технологии.

Обжиговые способы являются наиболее распространенными в практике окускования железорудного сырья, и обладают целым рядом преимуществ перед другими. Благодаря последним созданы мощные предприятия по выпуску, как окатышей, так и агломератов. В Казахстане к ним относятся ССГПО и АО «Миттал Стил Темиртау», где производится по ~6 млн. т железорудных окатышей и агломерата в год. Дороговизна технологий производства хромитовых обожженных окатышей, предложенных ранее, связана с тем, что разработчики использовали известные методы и богатый производственный опыт окускования железорудного сырья.

Начиная с 2001 г. на АЗФ были начаты работы по окомкованию мелочи хромовых руд, полученных путем отсечки класса – 10 мм поступающего на завод сырья [68-72]. В результате были разработаны технологии окомкования мелочи хромитовой руды с применением в качестве связующих жидкого стекла и керамзитовой глины.

При применении в качестве связующего жидкого стекла (водный раствор Na_2SiO_3) расход связующего был на уровне 5 %. Полученные сырые окатыши высушивались при температуре 200 °С. Данная технология дает возможность получать удовлетворительные по прочности хроморудные окатыши [69]. Для оценки эффективности применения окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома, по данной технологии была произведена опытная партия (1000 т) окатышей и проплавлена в промышленной печи мощностью 16,5 МВ·А. Применение окатышей в качестве шихтового материала привело к повышению производительности на 12,76 % и извлечения хрома на 16,06 %, уменьшению удельного расхода электроэнергии на 11,3 % и шихтовых материалов [69-72].

Как видим, применение хромовой руды в окускованном виде дало хорошие результаты. Но использование в качестве связующего дорогого жидкого стекла привело к повышению себестоимости окатышей, что делает их производство и применение экономически нецелесообразным. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск других видов связующих. В качестве такового была выбрана керамзитовая глина саздинского месторождения.

На основании лабораторных исследований была разработана технология и предложена технологическая схема (рисунок 1.5) производства окатышей из хромитовой руды класса 0-10 мм, согласно которой связующее (керамзитовая глина) предварительно просушивалась в барабанной печи при 150-200 °С и промалывалась в шаровой мельнице. Руду и глину (в весовом соотношении 20:1) смешивают с увлажнением и подают на гранулятор. По мере формирования окатышей размером 10-20 мм их непрерывно загружали в обжиговую печь с газовой горелкой. Обжиг проводили в интервале температур 900-1100 °С [69-70].

Очень важной отличительной чертой этой работы было то, что исходная руда не подвергалась к измельчению до класса минус 0,074 мм, и на окатышивание подавался в виде класса 0-10 мм. Однако данная технология далека от совершенства, в ней все еще присутствуют не выясненные моменты, препятствующие проведению промышленных испытаний и дальнейшему ее освоению, такие как: особенности окомкования немолотой хромовой руды; механизм упрочнения окатышей при обжиге; металлургические свойства окатышей; оценка эффективности дальнейшего металлургического передела окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома и т.д.

Для выяснения механизма упрочнения окатышей и дальнейшей оптимизации технологических процессов при переработке хромовых руд необходимо рассмотреть особенности фазовой структуры многокомпонентных систем на основе хрома и формирования полей кристаллизации фаз в некоторых их сечениях, непосредственно характеризующих составы окатышей, с целью установления оптимальных областей составов в сложных хроморудных шихтовых материалах, способствующих образованию прочных спечков или легкоплавких связующих расплавов.

Таким образом, несмотря на длительную эксплуатацию Донского месторождения хромитовых руд и актуальность проблемы, ни одна из предложенных технологий окатывания не реализована на практике, проблема эта все еще далека от совершенства, если учесть, что постоянно изменяется качество добываемых из недр руд.

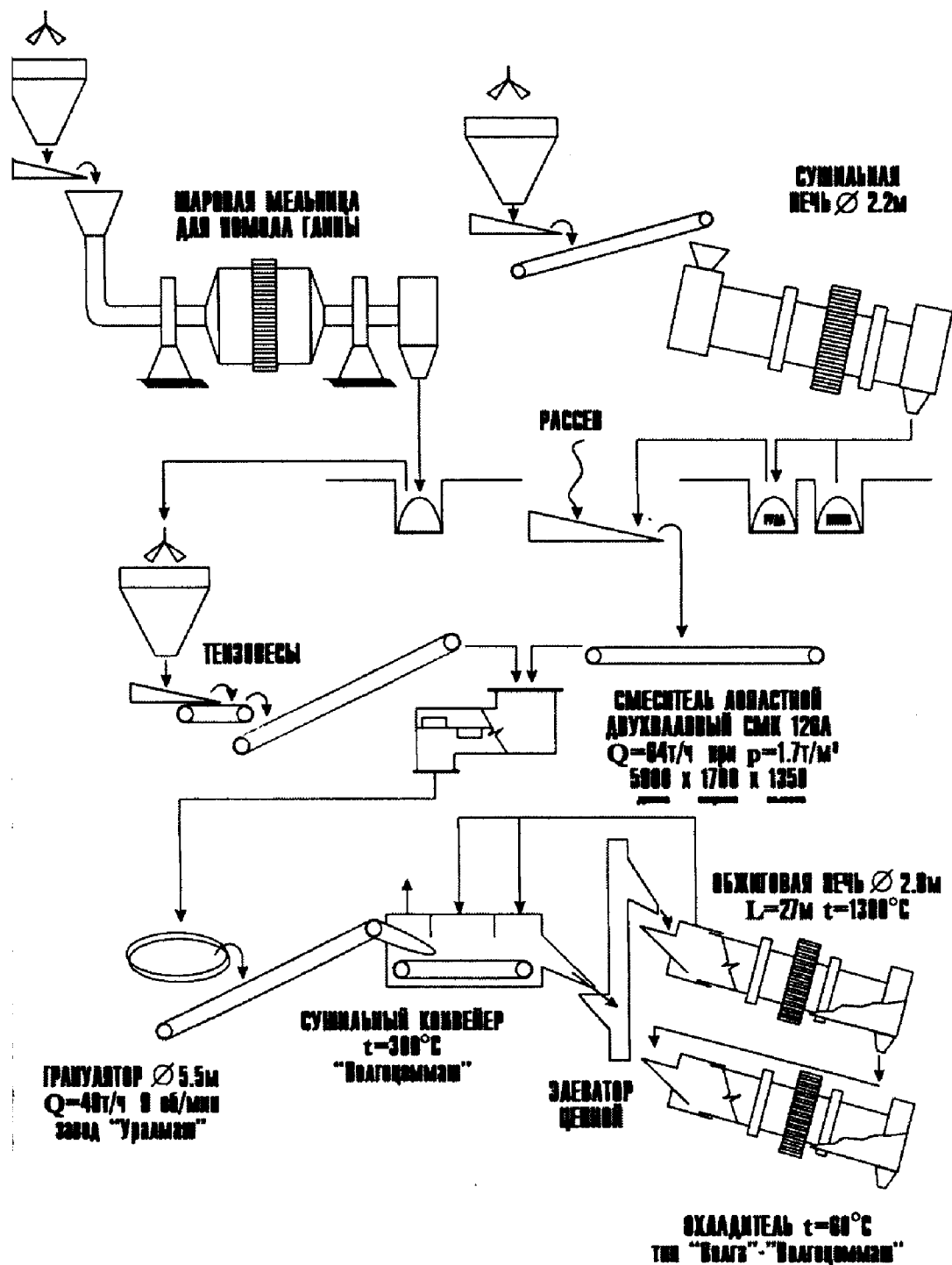


Рисунок 1.5 - Технологическая схема производства окатышей из хромовой руды класса 0-10 мм с применением керамзитовой глины [72]

В связи с этим на сегодняшний день на Донском ГОКе значительная (до 19,8%) часть добываемого хромитового сырья остаются непригодными и не находят сбыта в промышленности [67, 68]. Мелочь хромитовых руд в количестве более 10 млн. т. на месторождении, не используется из-за отсутствия соответствующих технологий и оборудования для их эффективной подготовки к металлургическому переделу. Дефицит кусковой хромитовой руды и избыток мелочи, образующийся при добыче и транспортировке, обуславливает необходимость разработки наиболее рационального способа окускования хроморудного сырья. И поэтому необходимость решения этой проблемы окускования хромитовых руд и концентратов очевидна и по-прежнему весьма актуальна.

1.2 Проблема использования магнезиальных хромовых руд

За долгие годы эксплуатации Кемпирсайского месторождения по мере заглубления карьеров и шахт в добычу начали вовлекаться руды из нижних горизонтов, которые не были подвержены процессам древнего выветривания, что сильно изменило состав вмещающей породы в сторону увеличения содержания оксида магния и уменьшения оксида алюминия. Поэтому значительно изменился и состав хромовых руд, получаемых в последние годы заводами [4, 73].

Как известно металлургические свойства хромовых руд во многом определяются составом рудообразующего хромшпинелида. В результате повышения содержания магния в хромовых рудах изменился и фазовый состав хромшпинелида в сторону увеличения доли трудновосстановимой магнезиохромитовой шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$ [74], восстанавливаемого в области высоких температур [75]. Это отрицательно влияет на восстановительные процессы протекающие в ферросплавной печи при выплавке высокоуглеродистого феррохрома из этих руд.

Так как состав шлаков определяется главным образом составом хромовых руд, соответственно претерпели изменения и их составы в сторону увеличения содержания оксида магния (с 28-32 до 45-48 %) и уменьшения оксида алюминия (с 28-29 до 14-15 %), в то время как содержание диоксида кремния осталось на необходимом уровне (с 29-34 %). Это подтверждается динамикой изменения состава конечных шлаков электротермии высокоуглеродистого феррохрома, представленной в таблице 1.3, из которой видим, что отношение MgO/Al_2O_3 за последние десятилетия увеличилось с 1,8 до 3,0 и выше [72].

В соответствии с химическим составом значительные изменения претерпел и фазовый состав шлаков производства углеродистого феррохрома, который был смещен из поля магнезиальной шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) в поле форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$) [76]. Причем количество последнего в шлаках с момента пуска рудника и по настоящее время возросло с 35 до 70 % (таблица 1.4), т.е. практически вдвое. Повышение содержания магнезии в шлаках в основном произошло за счет поставки более бедных хромовых руд и начала эксплуатации новых месторождений с повышенным содержанием магнезии.

Таким образом, дальнейшее наращивание объема производства хромистых ферросплавов обуславливает необходимость широкого вовлечения наиболее распространенных высокомагнезиальных хромитовых руд с содержанием MgO 18-22% при концентрациях Al_2O_3 7-9%. Известно, что определенному составу сплава по содержанию хрома и углерода соответствует определенный состав шлака. Увеличение концентрации магнезии в шлаках приводит к увеличению потерь хрома со шлаками. Значительное количество хрома теряется в виде металлической фазы [77]. Это связано с ухудшением физико-химических свойств образующихся высокомагнезиальных шлаков. Как показали исследования [78] с повышением MgO в шлаке происходит увеличение их вязкости и электропроводности. В технологическом аспекте применение высокомагнезиальных хромитовых руд имеет ряд отрицательных факторов, поскольку повышается кратность шлаков, растет удельный расход электроэнергии и т.д.

Таблица 1.3 - Изменение химического состава шлаков высокоуглеродистого феррохрома на АЗФ, % по массе [72]

Годы	Содержание компонентов, % масс.						MgO/ Al_2O_3
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	FeO	Cr_2O_3	
1942-	34,45	28,0	26,1	1,14	4,5	6,55	1,04
1946	33,4	31,71	28,87	-	1,73	6,3	1,1
1950-	31,0	36,36	27,02	-	1,26	4,52	1,34
1952	29,7	36,4	24,1	-	1,48	6,0	1,51
1960-	32,0	37,4	21,9	-	0,78	3,8	1,71
1963	31,2	28,2	20,7	-	0,92	4,1	1,84
1968-	29,0	38,5	19,1	2,9	1,6	6,86	2,02
1969	30,9	42,1	20,8	3,16	0,48	2,6	2,02
1972	33,0	40,4	18,2	3,3	0,61	3,77	2,22
	30,4	43,3	18,5	2,43	0,86	2,41	2,34
1980-	29,7	45,0	16,0	1,26	0,20	4,8	2,8
1981	31,0	48,5	16,0	0,9	1,5	4,8	3,0
1990	30,9	47,1	15,9	1,05	1,47	6,14	2,96
1995	30,3	45,3	15,1	1,13	1,25	5,17	3,00
1999	30,5	46,5	14,5	1,83	1,04	4,73	3,21
2000	29,8	46,3	15,6	1,46	1,02	4,57	2,97

Таблица 1.4 - Динамика изменения химического и фазового состава шлаков углеродистого феррохрома на АЗФ [76]

Годы	Химический состав, %			Фазовый состав, %		
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MgO· Al_2O_3	SiO_2	2MgO· SiO_2
1942-1945	39,5	29,0	31,5	40,4	24,6	35,0
1950-1952	32,7	28,5	38,8	39,8	12,2	47,9

1960-1963	34,9	23,9	41,2	33,4	11,2	55,4
1968-1969	33,4	21,9	44,7	30,6	6,5	62,9
1987-2000	35,1	18,0	46,9	25,0	5,0	70,0

Практика производства высокоуглеродистого феррохрома показывает, что содержание оксидов магния и алюминия в шихте оказывает существенное влияние на качество сплава по концентрации углерода и кремния [79-84]. Согласно [80] это связано с повышением температуры процесса, способствующим развитию реакции взаимодействия оксидов хрома шлака с карбидами восстановленного металла в «рудном слое». Анализ отечественных и зарубежных данных свидетельствует, что рекомендуемое отношение MgO/Al_2O_3 в шлаках высокоуглеродистого феррохрома составляет от 1,0 до 2,55 [79-81]. Для получения феррохрома с регламентируемым содержанием углерода отношение MgO/Al_2O_3 принимают равным 1,3 [80-82]. Для товарного феррохрома и передельного сортамента авторы [83] рекомендуют шлаки с содержаниями компонентов, в % по массе (числитель - товарный высокоуглеродистый феррохром, знаменатель - высокоуглеродистый феррохром передельного сортамента): SiO_2 27-33/34-36; MgO 30-34/33-38; Al_2O_3 26-30/20-25; Cr_2O_3 9-10/3-6, при отношении MgO/Al_2O_3 равном 1,14/1,57, соответственно. Согласно [82] наилучшие результаты получены при соотношении $MgO/Al_2O_3/SiO_2$ в шлаке 1:1:1. Это соотношение рационального состава шлаков феррохрома было принято адекватным долгое время. Некоторые зарубежные исследователи отдают предпочтение шлакам с соотношением $MgO/Al_2O_3 = 1,3 \div 1,6$ [85, 86]. Отечественными металлургами в настоящее время, в связи с магнезиальным характером хромитовых руд принята формула $MgO/Al_2O_3/SiO_2 = (\leq 1,3:1:\geq 0,85)$ [87]. Авторы работы [88] полагают, что лучших показателей производства высокоуглеродистого феррохрома можно достичь при наведении шлаков с постоянным отношением MgO/Al_2O_3 равным 2,4-2,55 и постепенном повышении концентрации SiO_2 в шлаках до 35-36 % к концу периода плавления.

Таким образом, количественные соотношения, связанные с выбором оптимальной концентрации MgO и Al_2O_3 в шлаках феррохрома, несколько различны, а порой противоречивы. В качественном аспекте, положительное влияние повышения содержания глинозема в шлаках феррохрома на концентрацию углерода в металле признано многими исследователями [89, 90]. В зарубежной практике широко используют в качестве флюсов глиноземсодержащие материалы и бокситы [77, 91]. В работе [91] разработана технология получения углеродистого феррохрома со стабильным содержанием углерода (не более 8 %) и высокими технико-экономическими показателями в результате формирования печного шлака с регулируемым отношением MgO/Al_2O_3 путем присадки в шихту агломерированного боксита. В работах [92, 93] предлагается использовать высокозольные углеродистые восстановители, такие как шламы, образующиеся при обогащении коксующихся углей [92] и угли Экибастузкого и Карагандинского (Борлы, Куучек) угольных бассейнов [93], отличающиеся высоким содержанием глинозема в составе золы. В настоящее время высокозольные угли

успешно применяются в качестве низкофосфористого и в то же время дешевого углеродистого восстановителя на предприятиях АО «ТНК «Казхром» [93].

Как показывает этот обзор, решение проблемы переработки высокомагнезиального хромитового сырья в основном направлено на поиски оптимального шлакового режима, и они почти не касаются вопросов рудоподготовки мелочи тех же высокомагнезиальных руд. Причем применение различных флюсующих добавок оказывает в основном положительное влияние на свойства конечных шлаков, улучшая их физико-химические свойства, тем самым, способствуя довосстановлению хрома из оксидных расплавов. В то же время они практически не влияют на восстановительные процессы, протекающие главным образом в твердом состоянии, так как оксиды хрома все еще остаются в составе трудно восстанавливаемой шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$. Для снижения энергетических затрат процесс выплавки высокоуглеродистого феррохрома целесообразно вести на предварительно подготовленном сырье, используя для этой цели материалы с флюсующими добавками и измененным составом хромшпинелида с минимальным содержанием трудновосстанавливаемой магнезиохромитовой шпинели $MgO \cdot Cr_2O_3$.

1.3 Постановка задач исследований

На основе проведенного анализа состояния проблемы подготовки мелких хромовых руд к металлургическому переделу и дальнейшей оптимизации выплавки углеродистого феррохрома из трудновосстанавливаемых магнезиальных руд, в работе были поставлены следующие задачи:

- исследование особенностей окомкования немолотой хромитовой руды, с применением в качестве связующего керамзитовой глины;
- изучение кинетики взаимодействия связующего вещества и хромитовой руды при упрочняющем обжиге;
- экспериментальное изучение металлургических свойств (прочность, восстанавливаемость, электросопротивление) обожженных окатышей;
- промышленные испытания технологии окомкования мелочи хромовой руды;
- разработка и промышленная проверка технологии производства углеродистого феррохрома с использованием в шихте хроморудных окатышей.

2 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОБЖИГОВЫХ ХРОМОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

2.1 Исследование твердофазного спекания окатышей методами неизотермической кинетики

Методика исследований

Для изучения и оптимизации температурно-временного режима обжига хроморудных окатышей необходимо знание кинетических параметров процесса взаимодействия хромовой руды и глины проходящего при обжиге, в частности, энергии активации.

Как известно, общим подходом к задаче определения кинетических параметров является решение системы двух уравнений, связывающих константу скорости реакций k с температурой T и скорость реакции V со степенью превращения α :

$$k = A \cdot \exp(-E_{акт}/RT); \quad (2.1)$$

$$V = kf(\alpha), \quad (2.2)$$

где $E_{акт}$ — энергия активации процесса; A — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале; R — газовая постоянная. Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением $V = k(1-\alpha)^n$, где n — порядок реакции. Энергия активации $E_{акт}$ определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k = f(1/T)$, полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (2.1). Для определения константы скорости реакции k необходимо провести серию экспериментов при разных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы.

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определения кажущейся энергии активации, в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализа широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и т.п., т.е. процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической кинетики является то, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы: $E_{акт}$, A и n . Проявленный интерес вызван тем, что определение характеристик реакций и превращений этими методами, значительно проще, чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температу-

ры) требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль.

В литературе [94, 95] описаны методики, с помощью которых после обработки данных кривых (ТГ или ДТА) можно определять энергии активации процессов. Большинство перечисленных методов связано с подбором значений n и требует трудоемких вычислений. Кроме того, при исследовании процессов протекающих с участием химически не чистых веществ, например природных материалов сложного состава (руды, минералы и т.д.) порядок реакции определить не возможно.

Более простой способ расчета предложен Х.Е. Кисингером [96], основанный на нахождении температуры максимума (T_{max}) и индекса формы ДТА. Однако не всегда удастся установить индекс формы кривой ДТА вследствие отклонения последней от нулевой линии. Х.Е. Кисингер также предложил [96] метод определения $E_{акт}$, по которому термограммы одного и того же вещества записываются при разных скоростях нагрева и по ним строится график в координатах $\ln b/T_m^2 - 1/T$, где T_m - температура пика в К (рисунок 2.1). Угол наклона прямой пропорционален $E_{акт}/R$. Данный метод требует осуществления записи термограммы при нескольких скоростях нагрева.

В работе [97] Фотиев А.А. предлагает облегчить решение выдачи оценки значений $E_{акт}$, используя кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), получаемые с помощью дериватографа. Кривая ДТГ отражает зависимость скорости изменения массы при повышении температуры. В связи с этим для каждой температуры можно определить скорость процесса, которая рассчитывается (рисунок 2.1) согласно выражению

$$V = \frac{h \cdot l \cdot p_0}{\tau_0 \cdot S_0} \quad (2.3)$$

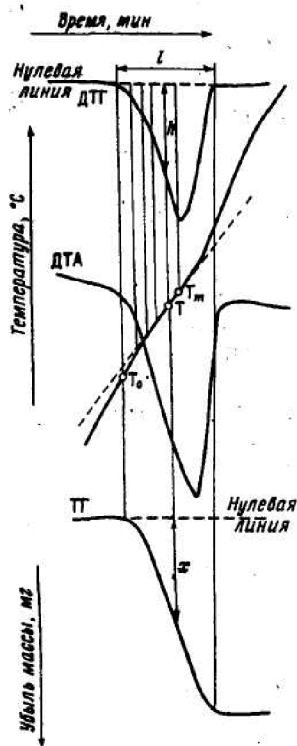


Рисунок 2.1 - Кривые ДТГ, ДТА, ТГ и Т с обозначением характерных величин, необходимых для расчета энергии активации

где V – скорость убыли массы в момент времени, г/сек; h – отклонение кривой ДТГ от «нулевой» горизонтальной линии, мм; l – длина нулевой линии, мм; p_0 – навеска образца, мг; τ_0 – продолжительность опыта, сек; S_0 – площадь, ограниченная кривой ДТГ и нулевой линией (определяемая планиметрированием), мм.

Таким образом, после установления по дериватограмме значений скоростей процесса и температуры через определенный интервал времени строится график в координатах $\lg V - 1/T$. Прямолинейный участок данной зависимости характеризуется уравнением: $V = B \exp(-E_{акт}/RT)$. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка определяется $E_{акт}$, а отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, пропорционален значению B .

В работе [98] для изучения металлургических процессов протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углетермическое восстановление металлов и т.д.) методами неизотермической кинетики предлагается проводить обработку дериватограмм определяя степень превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта. Однако применение данного метода ограничивается процессами, протекающими с потерей веса, и не распространяются на твердофазные реакции без потери веса.

Известны работы [99,100], в которых изучены кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, который оценивается по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади обычно затруднено, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применять специальные приемы ограничения [101]. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20 % и, как следствие, снижается точность в определении кажущейся энергии активации.

Эти аргументы явились причиной поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, не включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой, порядка реакции. Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$d\alpha / dT = (A/b)[f'(\alpha)]e^{-E/RT}; \quad f'(\alpha) = (1-\alpha)^n. \quad (2.4)$$

Уравнение (2.1) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции

$$d\alpha / d\tau = k(1-\alpha)^n \quad (2.5)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.6)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева

$$T = T_0 + b\tau, \quad dT/d\tau = b, \quad (2.7)$$

где α - степень превращения; n - порядок реакции; E - энергия активации; A - предэкспоненциальный множитель; b - скорость нагрева.

Известно, что по мере развития реакции в образце термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения AC (рисунок 2.2). Величина этого отклонения Δt (ab , cd и т.д. на рисунок 2.2), как показывает теория [102], в первом приближении подчиняется формуле

$$\Delta t \approx \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (2.8),$$

где ΔS - площадь, заключенная под кривой ДТА при его отклонении от базовой линии и возвращении к ней (площадь ABC на рисунок 2.2). Действительно, на начальном участке превращения вещества отклонение кривой ДТА от заданного направления Δt при $dT/d\tau = b$ определяется только скоростью реакции.

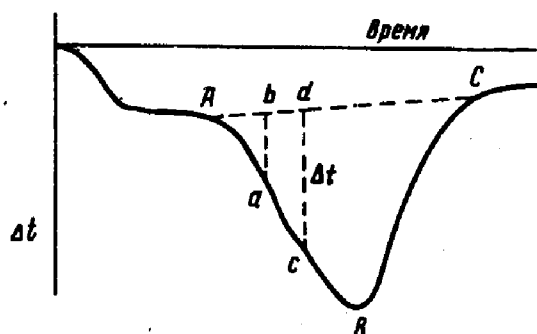


Рисунок 2.2 - Термический эффект и его характеристики

Если прологарифмировать выражение (2.8) с учетом уравнения (2.4), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_{акт}}{RT} \quad (2.9)$$

где $C = \Delta S \cdot A / b$ - коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (2.4) и (2.8). Для малых значений α величиной $n \ln(1 - \alpha)$ можно пренебречь и уравнение (2.9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{акт} / RT \quad (2.10)$$

Используя уравнение (2.10), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину $E_{акт}$ по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах $\lg \Delta t - 1/T$.

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью значение степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и максимального развития процесса, пропорциональны константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, как подчеркивают авторы [103], при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать то, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо брать не более 50 процентов пика.

Таким образом, нами предлагается использовать этот метод для расчета $E_{акт}$ процессов взаимодействия хромовой руды и глины в твердой фазе протекающих при упрочняющем обжиге хроморудных окатышей. Для получения кривых ДТА использовали дериватограф Q-1500.

Материалы

Для изучения фазовых превращений, происходящих при обжиге, в качестве исходных материалов были взяты образцы хромовой руды, глины Саздинского месторождения (Актюбинская обл.) и окатышей, полученных в лабораторных условиях, химический состав которых приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав испытанных материалов

Материал	Химический состав, %								
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P	S	ппп
Хромовая руда	47,76	8,65	0,24	19,87	6,99	12,11	0,0023	0,026	2,93
Глина	1,07	51,53	2,36	5,41	18,14	7,83	0,16	0,29	7,14
Окатыши	43,27	12,79	0,29	21,88	7,08	11,30	0,0036	0,034	2,03

По данным рентгеноструктурного анализа в глине присутствуют каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кварц (SiO_2) и полевой шпат. Следовательно, керамзитовую глину Саздинского месторождения можно отнести к группе каолинитовых, характеризующихся низкой вспучиваемостью и сравнительно высокой температурой размягчения.

Хромовая руда, как известно [4], состоит из хромшпинелида и породообразующего цементирующего минерала – серпентина ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Рентгено-фазовый анализ не обнаружил в обожженных окатышах серпентин, присутствовавший в хромовой руде. В составе окатышей присутствует также и кварц, внесенный глиной, а также образовавшийся в результате разложения серпентина.

Экспериментальная часть

Для изучения процессов протекающих при обжиге окатышей были проведены дериватографические исследования материалов, представленных в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режим съемки на дериватографе

Материал	Скорость нагрева, град/мин	Максимальная температура, °C	Атмосфера
Глина	10	1000	Воздух
Хромовая руда	15	1500	Воздух
Хромовая руда + 8% глина	15	1500	Воздух
Хромовая руда + 8% глина	15	1500	Аргон
Окатыши	15	1500	Аргон

Эндотермический эффект в интервале температур 70-140 °C, наблюдае-

мый при нагреве образца глины характеризует удаление естественной влаги (рис. 2.3). При 523 °С удаляется гидратная влага глинистого минерала – каолинита. При температурах 455-540 °С окисляются и выгорают органические примеси глины.

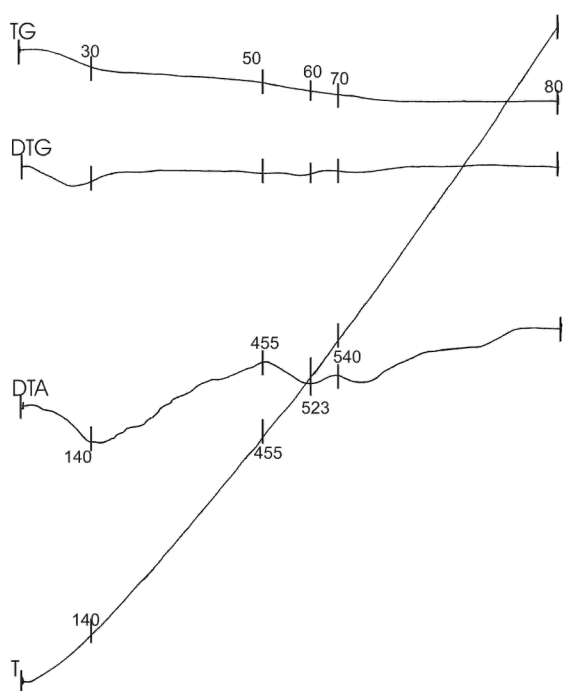
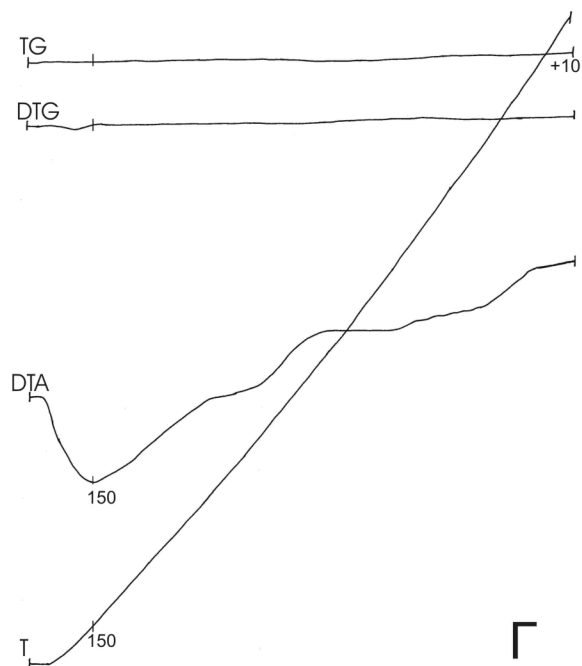
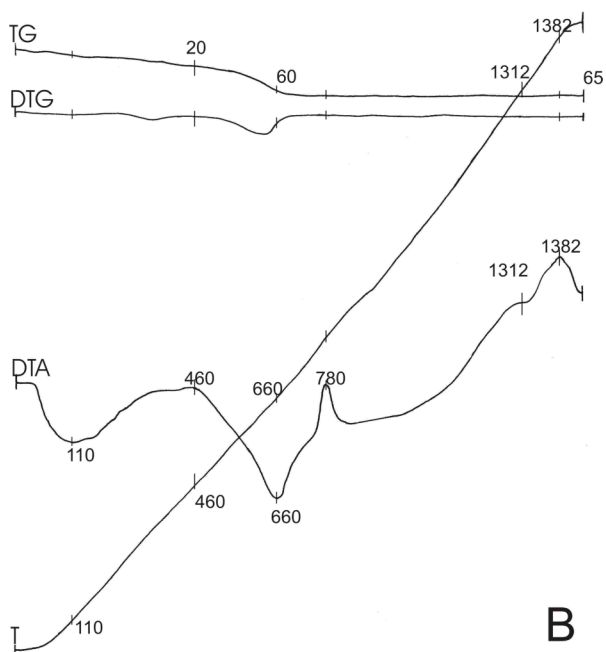
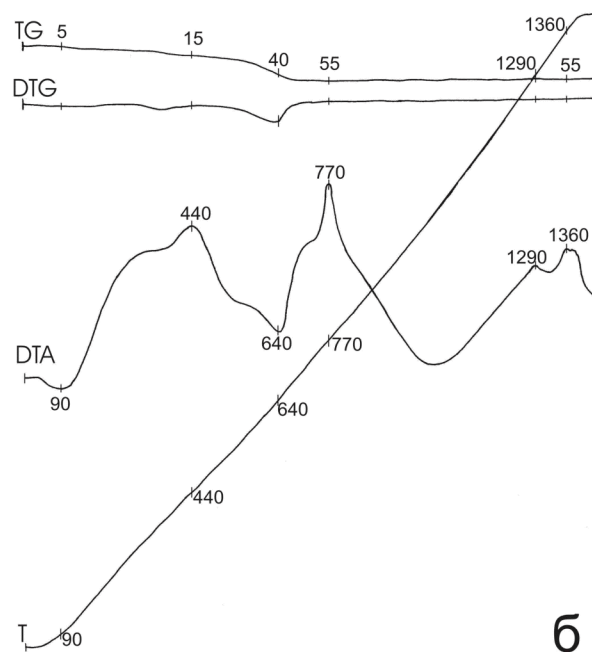
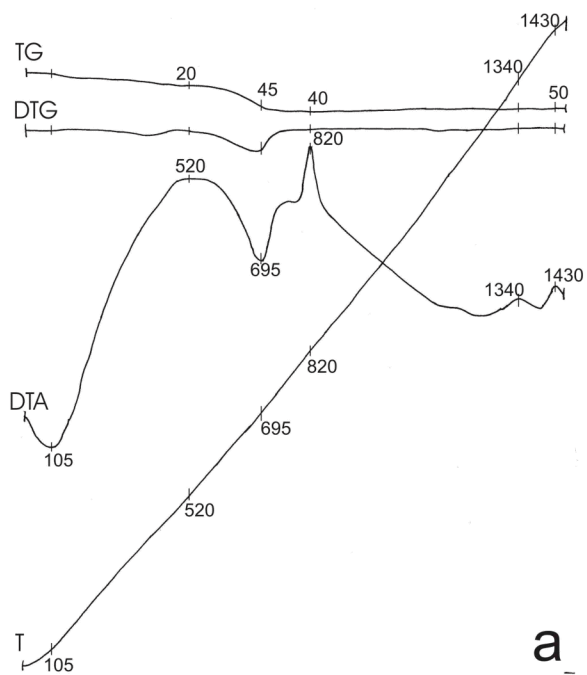


Рисунок 2.3 - Дериватограмма глины, снятая в интервале температур 20-1000 °С в атмосфере воздуха

При анализе дериватограмм остальных материалов (таблица 2.2, рисунок 2.4) получены термические эффекты, приведенные в таблице 2.3. Как видно из таблицы на дериватограммах хромовой руды, хромовой руды и глины наблюдается пять характерных пика. В то же время термические эффекты под номерами 2-5 (таблица 2.3) не наблюдаются на дериватограмме окатышей. Следовательно, данное обстоятельство позволяет нам утверждать, что при обжиге окатышей все процессы протекают достаточно полно.

Таблица 2.3 - Термические эффекты, °С

Материалы по таблице 2.2				Примечание
2	3	4	5	
105	90	110	150	Удаление естественной влаги
695	640	660	-	Разложение серпентина
820	770	780	-	Образование оливина
1340	1290	1312	-	Перестройка решетки хромшпинелида
1430	1340	1382	-	



а – хромовая руда; б – хромовая руда + глина; в – хромовая руда + глина в атмосфере аргона; г – окатыши.

Рисунок 3.4 - Дериwатограммы снятые в интервале 20-1500°C

Первый эндотермический эффект при температурах 90-150 °С отвечает потере адсорбированной воды.

Второй эндотермический эффект на дериватограммах (рисунок 2.4, а-в) при 640-695 °С соответствует выделению из серпентинов (антигорит и хризотил) «структурной» воды при его разложении с образованием форстерита, кварца и воды по следующей реакции [105, 106]:



SiO₂ присутствует в продукте разложения серпентина в виде аморфного кремнезема [106].

Следующий за ним экзотермический эффект в интервале 770-820 °С на дериватограммах обусловлен образованием энстатита MgSiO₃ из продуктов разложения серпентина [107]. Этот экзотермический пик весьма различен по величине. Возможно, что процесс дегидратации так быстро сменяется образованием энстатита, что экзотермический пик перекрывается эндотермическим и уменьшается из-за эндоэффекта. В области высоких температур при на дифференциально-термической кривой хромовой руды (рисунок 2.4, а) отчетливо наблюдаются два экзотермических пика с температурными максимумами 1340 и 1430 °С, обусловленных перекристаллизацией зерен хромшпинелида. Разделение пиков свидетельствует о протекании последовательных реакций.

Введение глины меняет характер диффузионных процессов в хромовой руде. На дериватограммах хромовой руды и глины в атмосфере, как воздуха, так и аргона, экзотермический пик берет свое начало при более низких температурах (1036 на воздухе и 969 °С в атмосфере аргона) и протекает в более широком температурном интервале на протяжении 200-300 град. На этих дериватограммах данный пик обусловлен протеканием твердофазных экзотермических реакций (2.1)-(2.7) с образованием кордиерита и энстатита. На дериватограмме снятой в атмосфере аргона для хромовой руды и глины (рисунок 2.4, в) они накладываются друг на друга.

Таким образом, проведенные дериватографические исследования взаимодействия хромовой руды и керамзитовой глины дают нам экспериментальное подтверждение выводов термодинамически-диаграмного анализа о возможности протекания твердофазных реакций в составе окатышей, которые будут способствовать твердофазному упрочнению за счет образования кордиерита. Эти реакции берут свое начало при 1036 °С и заканчиваются при 1360 °С.

На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления, согласно рисунку 2.5 (таблица 2.4-2.6) построены зависимости в координатах $\lg \Delta t - 1/T$ для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$ рассчитаны величины $E_{акт}$ процессов, соответствующих пикам на дериватограммах. На рисунке 2.6 изображен результат линеаризации восходящей ветви пика ДТА в координатах $\lg \Delta t - 1/T$. Результаты расчета приведены в таблице 2.7.

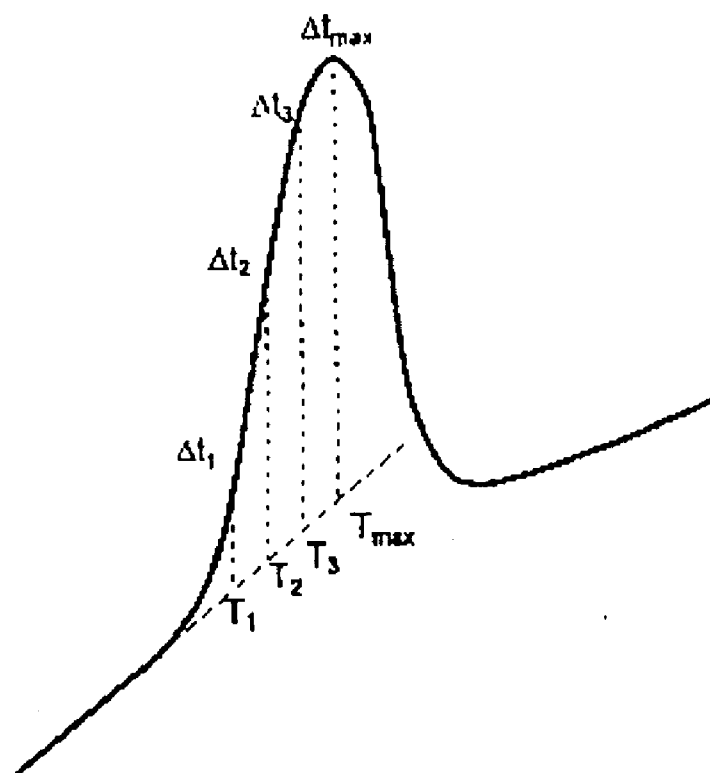


Рисунок 2.5 - Схема определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления

Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов сопровождающихся пиками на кривых ДТА хромовой руды и композиции хромовой руды с глиной (таблица 2.7) позволяет утверждать, что реакции (2.1)-(2.7), протекающие при термической обработке, и отвечающие за твердофазное упрочнение спекаемых материалов с участием глины протекает при благоприятных условиях. Наблюдаемое снижение кажущейся энергии активации каждого пика в отдельности связано со снижением диффузионного торможения процессов. При проведении эксперимента в нейтральной атмосфере аргона отчетливых пиков, характеризующих процессы диффузии и перестройки решетки хромшпинелидов, не наблюдается (рисунок 2.4, в), при этом величина кажущейся энергии активации заметно снижается в сравнении с энергией активации процессов диффузии для смеси хромовой руды и глины в окислительной атмосфере. Следовательно, можно сделать вывод, что процессы упрочнения при термической обработке окатышей, сопровождающиеся диффузией окислов глины в решетку хромшпинелида будут протекать с достаточно большой скоростью, и достигнут высокой степени завершенности при температурах обжига окатышей (1200-1300°C).

Таблица 2.4 - Значения Δt , T , $\lg \Delta t$, $1/T$ для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$ для хромовой руды (рисунок 3.4, а)

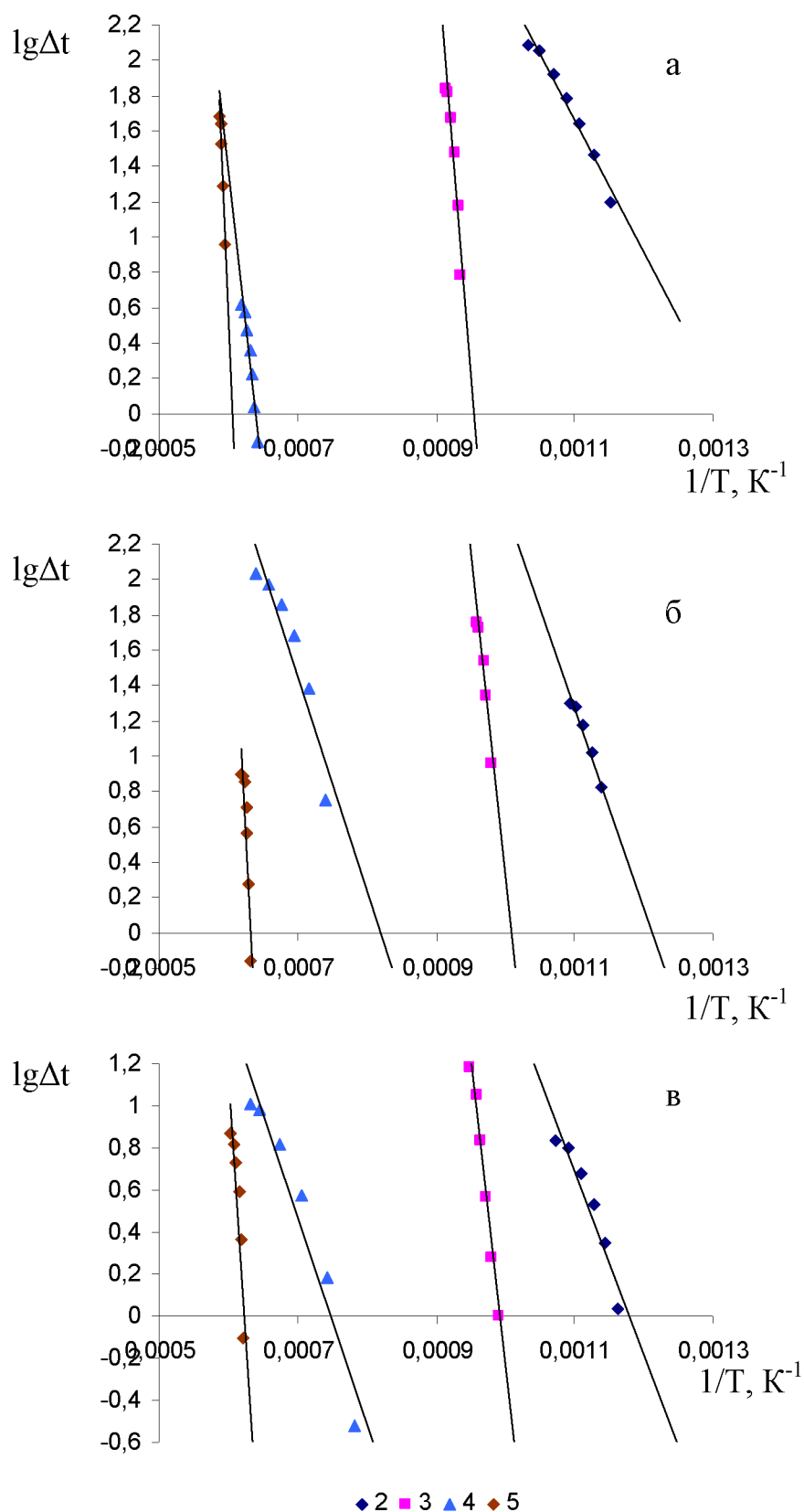
№ пика	Температура, °C	№	Δt , мм	t , °C	T , К	$\lg \Delta t$	$1/T$
1	695	0	0	546,9	820,1		
		1	15,9	594,4	867,6	1,2014	0,00115
		2	29,1	613,8	886,9	1,4639	0,00113
		3	44,2	629,8	903,0	1,6454	0,00111
		4	61,2	644,9	918,0	1,7868	0,00109
		5	83,8	661,1	934,2	1,9232	0,00107
		6	112,4	679,8	952,9	2,0508	0,00105
		max	122,2	695,0	968,2	2,0871	0,00103
2	820	0	0	781,9	1055,1		
		1	6,1	795,0	1068,1	0,78533	0,000936
		2	14,9	799,9	1073,0	1,173186	0,000932
		3	29,8	805,5	1078,6	1,474216	0,000927
		4	47,3	810,7	1083,9	1,674861	0,000923
		5	65,1	816,3	1089,5	1,813581	0,000918
		max	68,8	820,0	1093,2	1,837588	0,000915
3	1340	0	0	1259,3	1532,5		
		1	6,9	1282,8	1555,9	-0,1612	0,000643
		2	10,8	1293,7	1566,9	0,0334	0,000638
		3	16,9	1303,8	1577,0	0,2279	0,000634
		4	22,9	1311,9	1585,1	0,3598	0,000631
		5	29,8	1321,8	1595,0	0,4742	0,000627
		6	37,4	1331,3	1604,4	0,5729	0,000623
		max	41,3	1340,0	1613,2	0,6160	0,000620
4	1430	0	0	1396,7	1669,8		
		1	9,2	1407,9	1681,1	0,9638	0,000595
		2	19,6	1413,7	1686,9	1,2923	0,000593
		3	33,8	1419,3	1692,4	1,5289	0,000591
		4	43,9	1424,3	1697,5	1,6425	0,000589
		max	48,2	1430,0	1703,2	1,6830	0,000587

Таблица 2.5 - Значения Δt , T , $\lg \Delta t$, $1/T$ для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$ для хромовой руды и глины (рисунок 2.4, б)

№ пика	Температура, °C	№	Δt , мм	t , °C	T , К	$\lg \Delta t$	$1/T$
1	640	0	0	580,8	853,9		
		1	6,7	605,8	879,0	0,8261	0,001138
		2	10,6	615,8	888,9	1,0253	0,001125
		3	15,0	625,6	898,7	1,1761	0,001113
		4	18,8	634,1	907,2	1,2742	0,001102
		max	20,0	640,0	913,2	1,3010	0,001095
2	820	0	0	735,1	1008,2		
		1	9,2	747,5	1020,6	0,9638	0,00098
		2	22,1	753,6	1026,8	1,3444	0,000974
		3	34,8	758,8	1032,0	1,5416	0,000969
		4	53,6	765,8	1038,9	1,7292	0,000963
		max	56,4	770,0	1043,2	1,7513	0,000959
3	1290	0	0	1036,0	1309,2		
		1	5,6	1078,4	1351,5	0,7482	0,000740
		2	24,2	1120,7	1393,8	1,3838	0,000717
		3	48,3	1163,0	1436,2	1,6839	0,000696
		4	72,2	1205,3	1478,5	1,8585	0,000676
		5	94,6	1247,7	1520,8	1,9759	0,000658
		max	109,5	1290,0	1563,2	2,0394	0,000640
4	1360	0	0	1294,2	1567,4		
		1	7,0	1305,8	1579,0	-0,1549	0,0006333
		2	19,1	1313,6	1586,7	0,2810	0,0006302
		3	36,5	1320,3	1593,4	0,5623	0,0006276
		4	51,2	1325,1	1598,3	0,7093	0,0006257
		5	70,8	1331,5	1604,6	0,8500	0,0006232
		6	76,6	1336,0	1609,1	0,8842	0,0006215
		max	77,9	1340,0	1613,2	0,8915	0,0006199

Таблица 2.6 - Значения Δt , T , $\lg \Delta t$, $1/T$ для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$ для хромовой руды и глины в атмосфере аргона (рисунок 2.4, в)

№ пика	Температура, °C	№	Δt , мм	t , °C	T , K	$\lg \Delta t$	$1/T$
1	660	0	0	574,1	847,2		
		1	10,9	587,5	860,6	0,0374	0,001162
		2	22,1	601,3	874,5	0,3444	0,001144
		3	33,7	613,8	886,9	0,5276	0,001128
		4	48,0	628,8	902,0	0,6812	0,001109
		5	63,6	643,9	917,1	0,8035	0,001090
		max	68,7	660,0	933,2	0,8370	0,001072
2	780	0	0	716,9	990,0		
		1	10,1	735,0	1008,1	0,0043	0,000992
		2	18,8	745,7	1018,8	0,2742	0,000982
		3	36,8	754,8	1027,9	0,5658	0,000973
		4	68,6	762,9	1036,0	0,8363	0,000965
		5	112,4	770,1	1043,2	1,0508	0,000959
		max	151,0	780,0	1053,2	1,1790	0,000950
3	1312	0	0	969,3	1242,4		
		1	3,0	1006,0	1279,2	-0,5229	0,000782
		2	15,2	1073,6	1346,7	0,1818	0,000743
		3	37,4	1141,4	1414,5	0,5729	0,000707
		4	66,3	1207,4	1480,6	0,8215	0,000675
		5	95,2	1274,3	1547,5	0,9786	0,000646
		max	102,3	1312,0	1585,2	1,0099	0,000631
4	1382	0	0	1325,6	1598,7		
		1	7,8	1334,2	1607,4	-0,1079	0,000622
		2	23,2	1342,9	1616,1	0,3655	0,000619
		3	39,2	1352,3	1625,5	0,5933	0,000615
		4	53,9	1361,2	1634,4	0,7316	0,000612
		5	65,6	1371,2	1644,3	0,8169	0,000608
		max	74,0	1382,0	1655,2	0,8692	0,000604



а – хромовая руда; б – хромовая руда + глина; в – хромовая руда + глина в атмосфере аргона. Цифры под рисунками номера пиков согласно таблице 3.3

Рисунок 2.6 - Зависимость высоты пика ДТА в полулогарифмических координатах от обратной температуры

Таблица 2.7 - Значения кажущейся энергии активации определенной по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \Delta t - 1/T$

Материал	Атмосфера	Уравнение	R	$E_{\text{акт}},$ кДж/моль	Температурный интервал, °C
Хромитовая руда	Воздух	$\ln \Delta t = -748,54/T + 9,8956$	0,988	14,33	547-695
		$\ln \Delta t = -4840,6/T + 52,8069$	0,979	92,68	782-820
		$\ln \Delta t = -3487,7/T + 22,3061$	0,986	66,78	1259-1340
		$\ln \Delta t = -9389,9/T + 56,9126$	0,954	179,79	1396-1430
Хромитовая руда + глина	Воздух	$\ln \Delta t = -1131,7/T + 13,7334$	0,985	21,67	580-640
		$\ln \Delta t = -3684,4/T + 37,1595$	0,964	70,54	735-770
		$\ln \Delta t = -1217,9/T + 9,9932$	0,940	23,32	1036-1290
		$\ln \Delta t = -7704,1/T + 48,7950$	0,955	147,51	1294-1340
Хромитовая руда + глина	Аргон	$\ln \Delta t = -874,6/T + 10,3110$	0,962	16,75	574-660
		$\ln \Delta t = -2932,3/T + 29,0930$	0,994	56,15	716-780
		$\ln \Delta t = -986,2/T + 7,3839$	0,967	18,88	969-1312
		$\ln \Delta t = -5049,2/T + 31,5156$	0,919	96,68	1325-1382

2.2 Лабораторные исследования по окомкованию немолотой хромовой руды с применением керамзитовой глины

Основными факторами, определяющими прочность сырых окатышей и производительность окомкователей, является крупность, поверхностные свойства частиц и влажность комкуемой шихты [106]. Именно эти факторы наиболее часто изменяются в промышленных условиях. В таблицах 2.8 и 2.9 приведены химический и фракционный составы хромовой руды и глины. Для оценки влияния тонины помола связующего на прочность окатышей использовалось два вида керамзитовой глины, отличающиеся фракционным составом (таблица 2.9). Грубый помол глины был получен при максимальной производительности мельницы, а тонкий помол – минимально допустимой.

Хромовая руда характеризуется массовой долей оксида хрома – 47,76% и неоднородным фракционным составом. Присутствие в исходной хромовой руде, кроме мелочи, крупных фракций определяет проявление некоторых особенностей процесса окомкования по сравнению с традиционной грануляцией тонкоизмельченных материалов. По мнению Коротича В.И. [106], наряду с благоприятным гранулометрическим составом и оптимальной влажностью обязательным условием успешного течения процесса окомкования является наличие в объеме влажного материала особых центров – зародышей комочков. Экспериментально установлено [106], что в качестве зародышевых центров могут быть частички крупнее 1-2 мм, в связи с чем, этот размер является критическим, разделяющим хромовую руду на две части: крупные фракции образуют

так называемую комкующую часть (зародышевые центры), способствующую окомкованию, а мелкие фракции – комкуемую часть. Содержанием класса 0-1 мм в хромовой руде равно 80,3 %. Именно этот класс крупности, по мнению Коротича В.И. [106], будет играть роль комкуемой части шихты, остальная часть (фракция 1-10 мм) роль комкующей.

Таблица 2.8 – Химический состав хромовой руды и керамзитовой глины

Материал	Химический состав, %						
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	ППП
Хромовая руда	47,76	8,65	0,24	19,87	6,99	12,11	2,93
Глина	-	56,1	2,70	2,33	13,74	6,64	11,38

Таблица 2.9 - Фракционный состав хромовой руды и керамзитовой глины, %

Размер сит, мм	Материал		
	Хромовая руда	Глина	
		грубый помол	тонкий помол
+2,5	11,38	0	0
+1,6	8,32	0	0
+1,0	6,28	0	0
+0,63	6,95	0	0
+0,4	10,51	0	0
+0,315	5,85	29,31	15,14
+0,2	14,53	56,52	63,82
+0,16	8,68	8,53	10,63
+0,1	16,47	2,54	7,26
+0,063	7,52	1,72	1,26
+0,05	2,47	1,38	1,89
-0,05	1,03	0	0

В таблице 2.10 представлены результаты исследования влияния добавок керамзитовой глины на водно-физические свойства комкуемой шихты. Максимальная капиллярная влагоёмкость $W_{МКВ}$ определялась методом просасывания воды через стеклянную трубку диаметром 20 мм, наполненную воздушно сухим материалом [106]. Максимальную молекулярную влагоёмкость $W_{ММВ}$ определяют по следующей методике: материал перемешивают с водой до получения равномерной кашицы, помещают в пресс-форму и выдерживают под давлением 63,5 кгс/см² [107]. Если величина максимальной молекулярной влагоёмкости характеризует главным образом относительное значение удельной поверхности материалов, то величина максимальной капиллярной влагоёмкости характеризует структуру слоя – его пористость [106].

Показатель комкуемости определялся по формуле [107, 108]

$$K = W_{ММВ} / (W_{МКВ} - W_{ММВ}), \quad (2.11)$$

а оптимальная влажность как отношение

$$W_{ОПТ} = W_{МКВ} / 2. \quad (2.12)$$

Полученные в работе [108] данные свидетельствуют об удовлетворительной сходимости расчета с экспериментом, что позволяет рекомендовать предложенные уравнения для практического использования

Так как в окомковании, как говорилось выше, главным образом будет участвовать фракция 0-1 мм (комкуемая), то изучение водно-физических свойств проводилось именно для этой фракции. Добавка керамзитовой глины повышает максимальную молекулярную и капиллярную влагеёмкость комкуемой шихты. При этом улучшается показатель комкуемости шихты с 0,3861 до 0,6809 (таблица 2.10). Как видим, применение различных по фракционному составу керамзитовых глин не значительно влияет на показатель комкуемости. Разница в значениях не превышает $\pm 3\%$ (отн.). Результаты изучения водно-физических характеристик показали, что при использовании неизмельченной хромовой руды с применением керамзитовой глины могут быть достигнуты удовлетворительные показатели по прочности сырых окатышей. При этом недостаток тонких фракций в хромовой руде был компенсирован повышенным (до 10 %) расходом керамзитовой глины.

Таблица 2.10 – Водно-физические свойства хроморудной шихты

Расход керамзитовой глины, %	W _{ММВ} , %		W _{МКВ} , %		K, д.е.		W _{ОПТ} , %
	грубый	тонкий	грубый	тонкий	грубый	тонкий	
0	3,45	3,51	12,4	12,6	0,386	0,386	6,25
1	3,98	4,07	12,8	12,9	0,451	0,461	6,43
2	4,31	4,29	13,1	12,9	0,491	0,498	6,50
3	4,65	4,61	13,4	13,2	0,532	0,537	6,65
4	4,98	5,08	14,0	14,1	0,552	0,563	7,03
5	5,45	5,52	14,8	15,0	0,583	0,582	7,45
6	5,85	5,78	15,3	15,2	0,616	0,614	7,63
7	6,11	6,12	15,6	15,8	0,643	0,632	7,85
8	6,30	6,41	15,9	16,1	0,656	0,662	8,00
9	6,50	6,56	16,3	16,4	0,665	0,667	8,18
10	6,76	6,92	16,7	16,8	0,681	0,700	8,38

Лабораторные опыты по окомкованию немолотой хромовой руды с применением керамзитовой глины проводили на тарельчатом грануляторе диаметром 1000 мм, высотой борта 150 мм, при скорости вращения 18 об/мин. Доля связующей добавки (глины) изменяли в пределах от 1 до 10 %. Влажность ших-

ты соответствовала оптимальной, приведенной в таблице 2.10.

Таблица 2.11 – Качество сырых окатышей

Расход керамзитовой глины, %	Влажность, %	Прочность на сжатие, кг/ок	Прочность на сбрасывание, раз	Массовая доля оксида хрома, %
0	6,35	0,28	0,8	47,76
1	6,48	0,35	1,2	47,28
2	6,56	0,47	1,8	46,80
3	6,64	0,55	2,5	46,33
4	7,2	0,61	3,1	45,85
5	7,57	0,64	3,7	45,37
6	7,63	0,71	4,1	44,89
7	7,96	0,75	4,9	44,42
8	8,09	0,78	5,1	43,94
9	8,16	0,81	5,5	43,46
10	8,34	0,85	5,9	42,98

Результаты окомкования показали, что получаемые окатыши, как и ожидалось, в большинстве случаев состоят из ядра – кусочка руды размером более 1-2 мм, на поверхности которого находится оболочка из тонких фракций. Из данных таблицы 2.11 видно, что в среднем каждый 1 % добавки керамзитовой глины привел к следующим изменениям показателей качества окатышей:

- прочность на сжатие сырых окатышей выросла на 0,6 кг/ок;
- прочность на сбрасывание увеличилась на 0,5 раза;
- массовая доля хрома снизилась на 0,5 % абс.

Качество сырых окатышей только из немолотой хромовой руды низкое (таблица 2.11), но уже при добавке керамзитовой глины более 5 % прочность на сжатие составила 0,64-0,85 кг/ок, а прочность на сбрасывание 3,7-5,9, что считается вполне удовлетворительным.

Температура «шока» окатышей, при которой происходило ускоренное удаление влаги и как следствие этого разрушение окатыша, составила 500-600°C. По этой причине в зоне сушки печи необходимо поддерживать температуру не более 400-450 °C, что позволит постепенно прогреть и высушить окатыши без разрушений.

С целью изучения влияния добавок керамзитовой глины и температуры обжига на прочность небольшие партии окатышей обжигали в силитовой печи при температурах обжига – 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 °C. Испытания прочности окатышей на сжатие проводили по ГОСТ 24765-81. Для определения использовали партию окатышей в количестве 20 шт. и находили среднее значение. Поскольку испытывали окатыши сравнительно однородные по размеру и составу, то разброс не превышал ± 10 % от среднего значения. Результаты опытов представлены на рисунке 2.7.

Основные закономерности, выявленные в ходе изложенных выше теоре-

тических и кинетических исследований подтвердились. При температурах обжига 1000 и 1100°C качество хроморудных окатышей остается неудовлетворительным. Данное обстоятельство можно объяснить неразвитостью при этих температурах процессов твердофазной диффузии составляющих керамзитовой глины в хромовую руду и как следствие образованием в недостаточном количестве соединений, указанных во второй главе и отвечающих за процессы упрочнения окатышей в процессе обжига.

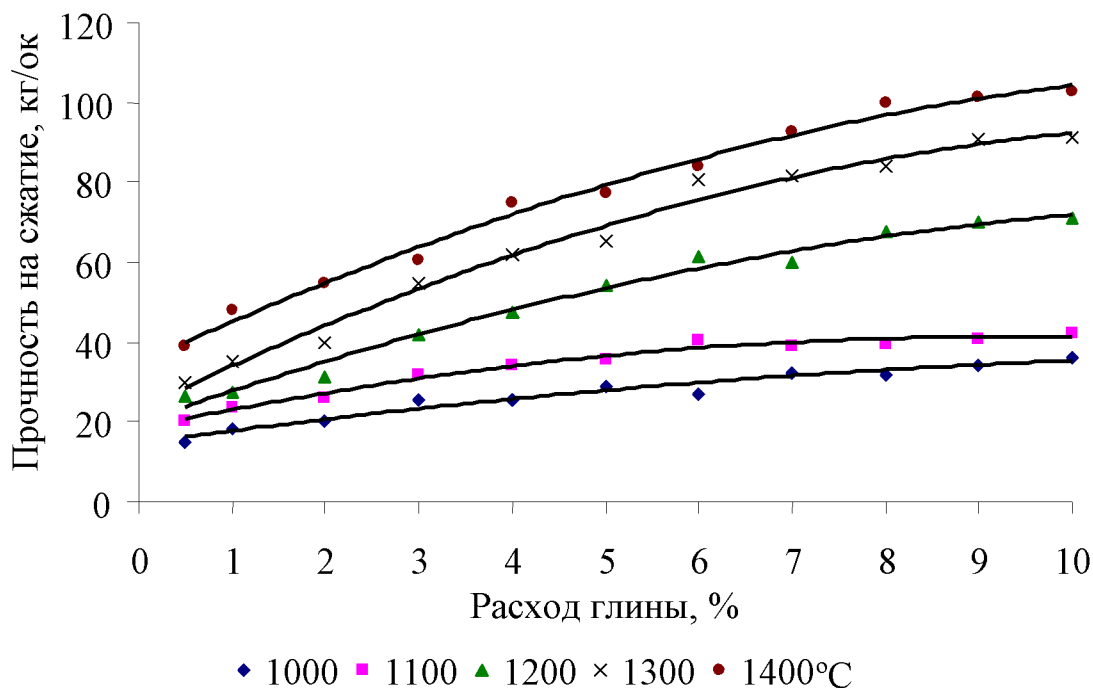


Рисунок 2.7 - Влияние температуры обжига и расхода глины на прочность хроморудных окатышей

Заметная интенсификация процессов упрочнения окатышей начинается при температуре 1200 °C и выше, что согласуется с приведенными выше результатами кинетических исследований на дериватографе. С вводом керамзитовой глины снижается тепловой уровень процесса обжига. Так, окатыши с 6% глины достигают прочности (60 кг/ок) при температуре 1200°C, что на 100 градусов ниже окатышей с 3 % глины.

Таким образом, проведенные лабораторные опыты по получению сырых и обожженных окатышей, и исследованию их свойств показывают принципиальную возможность производства хромитовых окатышей из немолотой хромовой руды и керамзитовой глины в промышленных условиях. Отказ от помола шихтовых материалов был компенсирован повышенным (до 6-8 %) расходом керамзитовой глины, что позволило при температуре обжига 1200-1300°C достичь требуемой для ферросплавной промышленности прочности на сжатие 60-80 кг/ок (ТУ 1500 РК 00186766-14-2002). Содержание Cr_2O_3 в окатышах находилось в пределах 43,94-44,89 %. Снижение содержания хрома и соответственно повышение содержания кремнезема не будет препятствовать дальнейшему метал-

лургическому переделу окатышей в рудовосстановительных печах, так как по традиционной технологии выплавки углеродистого феррохрома в связи с образованием магнезиальных шлаков в шихту задается кварцит до 5 % от веса хромовой руды. Однако перед проведением промышленных испытаний необходимо провести комплекс лабораторных исследований по изучению важнейших для электротермического производства металлургических свойств (восстановимость, удельное электросопротивление) окатышей и на основании этого дать заключение о возможности и эффективности их применения при выплавке углеродистого феррохрома.

Выводы

1. Определена энергия активации процессов протекающих при термической обработке хромовой руды, окатышей (на примере смеси хромовой руды и глины) в окислительной и нейтральной атмосфере методом неизотермической кинетики.

2. Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов сопровождающихся пиками на кривых ДТА хромовой руды и композиции хромовой руды с глиною позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке, и отвечающие за твердофазное упрочнение спекаемых материалов с участием глины протекает при более благоприятных условиях. Следовательно, можно сделать вывод, что процессы упрочнения при термической обработке окатышей, сопровождающиеся диффузией окислов глины в решетку хромшпинелида будут протекать с достаточно большой скоростью, и достигнут высокой степени завершенности при температурах обжига окатышей (1200-1250 °С).

3. Изучение водно-физических характеристик показали, что при использовании неизмельченной хромовой руды с применением керамзитовой глины могут быть достигнуты удовлетворительные показатели по прочности сырых окатышей. Добавка керамзитовой глины улучшила показатель комкуемости шихты с 0,3861 до 0,6809. Максимальная молекулярная влагоёмкость возросла с 3,45 до 6,76 %, а максимальная капиллярная влагоёмкость – с 12,4 до 16,7 %. Применение различных по фракционному составу керамзитовых глин не значительно влияет на показатель комкуемости. Разница в значениях не превышает $\pm 3\%$ (отн.).

4. Проведенные лабораторные опыты по получению сырых и обожженных окатышей из немолотой хромовой руды и керамзитовой глины, и исследованию их свойств показывают принципиальную возможность производства хромитовых окатышей в промышленных условиях с присадкой керамзитовой глины. Для промышленных условий рекомендуется использование немолотой хромитовой класса минус 10 мм, расход керамзитовой глины 6-8%, влажность комкуемой шихты должна быть 7,7-8,0 %, температура в зоне сушки не более 400-450 °С, в зоне обжига 1200-1250 °С.

3 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОКОМКОВАНИЯ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКАТЫШЕЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

3.1 Производство окатышей

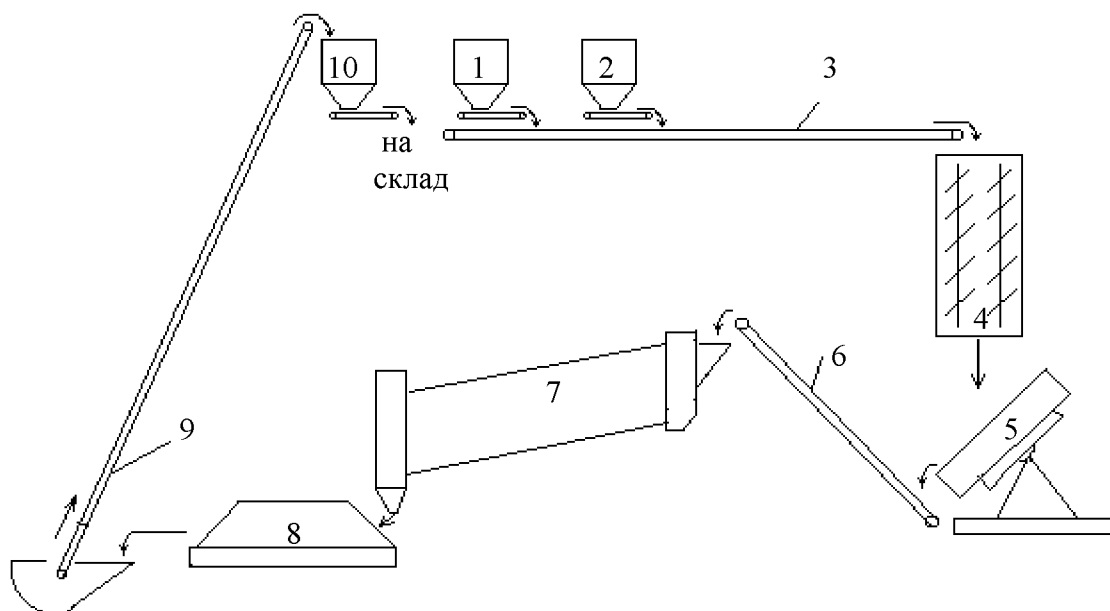
3.1.1 Технологическая линия участка окомкования

Совместно с ОАО «Феррохром» (ныне Актюбинский завод ферросплавов АО «ТНК «Казхром»), АГУ им. К.Жубанова и ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» РГП «НЦ КПМС РК» были проведены промышленные испытания технологии производства хроморудных окатышей с применением керамзитовой глины. Одновременно с производством окатышей преследовалась цель окончательной отработки промышленной технологической схемы и испытание надежности комплекса оборудования в процессе непрерывной эксплуатации.

Испытания проводились на участке грануляции цеха шихтоподготовки, технологическая схема которой описана ниже. Хромитовая руда фракции 0-10 мм из открытого склада руды подается в бункер руды 1 (рисунок 3.1). Из приемного бункера с помощью электровибрационного питателя руда подается на ленточный конвейер 3. В дальнейшем руда поступает в смеситель 4. Предварительно просушенная и молотая глина подается в бункер глины 2 и далее транспортером 3 в смеситель. Дозированная в соотношении 20:1 (по массе) хромитовая руда и глина перемешиваются и предварительно увлажняются в двухвалковом лопастном смесителе. Готовая смесь подается в тарельчатый гранулятор (диаметр 3000 мм) 5, где окончательно увлажняется и окомковывается. По мере формирования окатышей размером 5-15 мм осуществляется непрерывная разгрузка сырых окатышей на ленточный конвейер 6, осуществляющий загрузку окатышей во вращающуюся трубчатую обжиговую печь 7 (диаметр 2000, $l=18$ м, $v=3$ об/мин), отапливаемую природным газом, подаваемым к печи по трубопроводу. Из печи обожженные окатыши попадают в аэрожелоб 8, где охлаждаются потоком воздуха. Готовые окатыши подаются элеватором 9 в приемный бункер окатышей 10 и далее на склад руды, где они накапливаются в приемных ямах для подачи в последствии в плавильные цеха.

3.1.2 Промышленные испытания технологии окомкования

Хромовая руда фракции 0-10 или 0-20 мм подавалась с открытого № 1 и закрытого № 2 складов по существующим трактам подачи руды в производственные цеха. Перед загрузкой в бункер руда просеивалась на грохоте и фракция более 10 мм пересыпалась в рядом расположенный бункер готовых окатышей. Химический состав хромитовой руды, применявшийся при производстве окатышей приведен в таблице 3.1.



1 - бункер руды; 2 - бункер глины; 3,6 - транспортер; 4 - смеситель лопастной двухвалковый; 5- тарельчатый гранулятор диаметром 3000; 7 - трубочатая печь 2,5x14 м; 8 - аэрожелоб; 9 - элеватор; 10- бункер окатышей

Рисунок 3.1 - Технологическая схема производства хромитовых окатышей

Глина продавалась с закрытого склада руды № 2. Перед подачей на участок грануляции она просушивалась при температуре 200°С во вращающейся трубочатой печи. Вследствие того, что в крупных кусках просушенной глины содержалось все еще ощутимое количество остаточной влаги, которые при помоле налипали бы на поверхность стенок мельницы и шаров, тем самым препятствовала бы тщательному помолу, производился отсев фракции +25 мм, а подрешетный продукт подвергался помолу в шаровой мельнице. Молотая глина вышедшая с мельницы накапливалась в транспортных емкостях объемом 2,0 м³, в которых и перевозилась к участку грануляции. Химический и фракционный составы керамзитовой глины приведены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.1 - Химический состав хромовой руды

№ отбора пробы	Химический состав, %								
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	ППП
1	42,33	11,78	11,31	6,78	22,82	0,21	0,034	0,0017	3,8
2	46,54	12,96	9,55	7,48	18,65	0,35	0,045	0,0018	3,3
3	49,63	11,81	8,53	7,06	19,34	0,23	0,023	0,0032	2,4
4	48,14	11,55	8,72	7,07	19,87	0,26	0,019	0,0030	3,0
5	51,12	11,76	6,84	6,88	19,36	0,18	0,021	0,0026	2,0
6	47,64	11,95	8,43	6,70	20,30	0,23	0,017	0,0020	2,5
7	47,72	12,87	8,56	6,98	19,00	0,32	0,027	0,0023	3,4
8	49,00	12,16	7,26	6,96	19,67	0,17	0,018	0,0021	3,0
Средний	47,77	12,11	8,65	6,99	19,88	0,24	0,026	0,0023	2,93

Таблица 3.2 - Химический состав керамзитовой глины

№ отбора пробы	Химический состав, %								
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	ППП
1	10,70	9,11	45,80	12,40	7,40	1,97	0,32	0,016	-
2	13,51	7,52	44,53	11,83	7,79	2,25	0,25	0,014	6,83
3	10,00	7,24	46,98	11,83	7,38	2,67	0,18	0,020	6,78
4	9,60	7,49	45,43	13,0	7,99	3,52	0,23	0,017	7,46
5	11,53	7,78	46,40	11,63	6,50	1,40	0,49	0,015	7,5
Средний	11,07	7,83	45,83	12,14	7,41	2,36	0,29	0,016	7,14

Таблица 3.3 - Фракционный состав глины

№ отбора пробы	Размер сит, мм					
	+2,5	+1,6	+1,0	+0,63	+0,4	+0,315
1	2,28	5,32	7,31	9,68	9,92	6,18
2	1,43	2,86	7,62	10,0	10,78	6,67
3	1,69	4,64	7,17	9,28	9,74	6,33

Продолжение таблицы 3.3

№ отбора пробы	Размер сит, мм					
	+0,2	+0,16	+0,1	+0,063	+0,05	-0,05
1	11,81	5,51	10,51	13,74	12,26	5,43
2	14,28	7,14	20,00	16,19	3,33	0
3	13,50	7,60	26,16	12,66	1,27	0

При нормальном ходе процесс характеризуется образованием окатышей одинакового размера (10-15 мм), обладающих достаточной прочностью в сыром состоянии, позволяющей транспортировать их до обжиговой печи и не разрушаться в соей печи при обжиге. Процесс формирования окатышей нарушался в основном по трем причинам:

1. переувлажнение комкуемой шихты более 8 %;
2. недостаток или избыток связующего (глины);
3. подача хромовой руды и глины в количестве превышающем производительности гранулятора.

При переувлажнении шихты комкуемая шихта в грануляторе превращалась в грязеобразную массу, и процесс окомкования выходил из нормального режима. Для выхода из сложившейся ситуации требовалось немедленное отключение подачи воды в гранулятор и смеситель и вести процесс «в сухую». В результате принятых мероприятий процесс возвращался в нормальный режим, при этом на промежуточной стадии образовывались более крупные переувлажнение окатыши размером более 25 мм, обладающие низкой прочностью.

При недостатке глины в смеси процесс окомкования идет также неудовлетворительно. Вследствие недостатка связующего, шихта обладает недостаточной комкуемостью и образование окатышей идет вяло. Полученные окатыши обладали недостаточной сырой прочностью и разрушались при транспортировке к печи, а также и в самой печи. При избытке связующего (более 10 %) образование окатышей идет нормально, прочность окатышей вполне удовлетворительна, и они приобретают пластичные свойства. Но при всем положительном влиянии избытка связующего на условия окомкования, следует учитывать, что при этом мы разубоживаем руду выше допустимых пределов.

Оптимальное содержание глины в смеси можно контролировать раздавливая сырые окатыши вышедшие из гранулятора. При этом критерием служит пластичность окатышей: при избытке связующего окатыши обладают чрезмерной пластичностью напоминающей пластилин, в этом случае необходимо снизить навеску глины в шихте; при недостатке связующего окатыши практически не обладают пластичностью и при сжатии легко разрушаются и напоминают на ощупь песчанистую массу.

При подаче хромовой руды и глины в количестве превышающем производительности гранулятора, происходит сначала уменьшение размеров выдаваемых гранулятором окатышей, а затем и вовсе выдача неокомкованной массы. Для выхода из сложившейся ситуации необходимо приостановить подучу в гранулятор шихты, снизить расход руды и глины и возобновить подачу шихты, после того как в грануляторе образуется окатыши необходимого размера.

Температурная обработка производилась во вращающейся трубчатой печи диаметром 2,5 м и длиной 18 м. Обжиг окатышей проводили при температуре в печи 1200-1250 °С. Температура оценивалась по показанию термопары установленной на торце печи с загрузочной стороны печи. Но эти показания не соответствовали действительной температуре в печи, так как даже визуально по нагреву футеровки печи было видно, что температура в торце печи намного меньше температуры в зоне обжига. Поэтому действительная температура в печи оценивалась визуально по степени накала футеровки.

Окатыши загружались в печь в сыром состоянии. Во время обжига окатышей в трубчатой печи не наблюдалось заметного их разрушения по причине шокового нагрева, при условии, что они обладали достаточной прочностью в сыром состоянии. В процессе обжига окатышей происходило их спекание между собой с образованием конгломератов. Химический состав полученных окатышей приведен в таблице 3.4.

Прочность на сжатие (ГОСТ 24765-81) полученных окатышей колебалась в пределах 50-70 кг/ок при среднем значении 61,2 кг/ок. При этом прочность на удар (ГОСТ 15137-77) составила 52,94 %; прочность на истирание (ГОСТ 15137-77) – 13,7 %; прочность на сбрасывание (ГОСТ 25471-82) – 89,2 %. Поскольку окатыши не предназначались для дальних транспортировок благодаря удачному расположению участка окатыwania на линии шихтоподачи, а подавались напрямую в плавильный цех на расстояние не более 200 м с 4 перепадами

и подвергались металлургическому переделу в низкошахтных печах, такую прочность можно считать удовлетворительной для данных условий.

Таблица 3.4 - Химический состав окатышей

№ отбора пробы	Химический состав, %								
	Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	ППП
1	45,41	11,9	12,13	8,47	21,04	0,02	0,036	0,0019	-
2	44,6	12,17	11,60	8,87	20,80	0,02	0,075	0,0044	-
3	38,01	10,5	14,96	5,02	25,38	0,28	0,034	0,0030	3,8
4	47,55	11,25	11,31	6,50	19,83	0,14	0,017	0,0040	0,9
5	43,16	11,30	13,80	6,92	21,14	0,28	0,025	0,0046	1,6
6	46,39	11,66	11,79	7,27	20,60	0,23	0,032	0,0053	1,7
7	42,91	11,60	12,90	7,10	21,30	0,42	0,032	0,0030	2,8
8	36,93	10,50	15,76	5,40	25,00	0,21	0,034	0,0033	5,0
9	44,45	10,86	10,86	7,18	21,80	0,56	0,023	0,0030	2,4
Средний	43,27	11,30	12,79	6,97	21,88	0,24	0,034	0,0036	2,60

Таблица 3.5 - Прочность на сжатие полученных окатышей

№ отбора пробы	Количество испытаний	Прочность кг/окатыш	
		Колебания	Среднее значение
1	30	55-60	58,3
2	30	50-65	59,2
3	30	60-70	65,4
4	30	55-70	62,8
5	30	55-65	60,3
Среднее			61,2

Таблица 3.6 - Фракционный состав окатышей

Место отбора пробы		Размер сит, мм			
		0-3	3-5	5-10	+10
После изготовления	1	8,0	11,0	52,0	29,0
	2	14,0	14,0	38,0	34,0
	3	13,0	8,0	27,0	52,0
	4	12,0	10,0	40,0	38,0
	5	12,0	12,0	34,0	42,0
	6	17,0	9,0	36,0	38,0
	7	8,0	10,0	35,0	47,0
	Среднее	12,0	10,57	37,43	40,0
После хранения в штабеле	1	22,0	11,0	25,0	42,0
	2	31,0	21,0	26,0	22,0
	3	32,0	20,0	25,0	22,0
	4	20,0	15,0	20,0	45,0
	Среднее	24,75	10,5	29,5	35,25
На участке дозирования перед подачей	1	25,0	8,0	27,0	40,0
	2	29,0	11,0	32,0	28,0
	3	30,0	12,0	31,0	27,0

в печь	4	15,0	11,0	28,0	46,0
	Среднее	26,25	16,75	24,0	33,0

Для подтверждения этого был произведен рассев окатышей непосредственно после их изготовления, хранения в штабелях высотой до 6 м и перед подачей в печные карманы на участке дозирования. Как показали результаты рассева (табл. 3.6) содержание фракции 0-3 мм в процессе транспортировки возрастает всего на 1,5 % (абс.). Основное разрушение окатышей происходит во время их хранения. Это позволяет нам сделать вывод, что достигнутая прочность окатышей вполне удовлетворяет требованиям производства. Однако в окатышах все еще содержится значительное количество мелочи образованной во время хранения, для устранения этого недостатка в будущем необходимо предусмотреть грохочение окатышей перед отгрузкой их в цех.

3.2 Применение хроморудных окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома

Опытные плавки хроморудных окатышей проводились в плавильном цехе №1 Актюбинского завода ферросплавов АО «ТНК «Казхром» в печи №11 мощностью 16,5 МВА, характеризующейся геометрическими и электрическими параметрами, приведенными в таблицах 3.7 и 3.8, соответственно.

Промышленные испытания проводились в течении 4-х номинальных суток. Состав колоши в опытный и базовый периоды плавки приводятся в таблице 3.9. В обоих вариантах технологии работали на первой ступени напряжения. Кусковая руда имела фракцию 20-80 мм, а мелкая 0-10 мм.

Таблица 3.7 - Геометрические параметры печи №11

Параметры	Размеры, мм
Диаметр электрода	1200
Диаметр распада электродов	3000
Диаметр ванны	5000
Глубина ванны	2125
Диаметр кожуха	8500
Высота кожуха	4800

Таблица 3.8 - Электрические параметры печи №11

Ступень напряжения	Мощность, кВА	Напряжение с высокой стороны, В	Сила тока с высокой стороны, А	Напряжение с низкой стороны, В	Сила тока с низкой стороны, А
1	14150	10000	560	150	54500
2	15650	10000	953	166	54500
3	16500	10000	1005	175	54500

4	17500	10000	1065	185	54500
---	-------	-------	------	-----	-------

Таблица 3.9 - Состав колоши во время испытаний

Период	Состав колоши, кг					
	Кусковая руда	Мелкая руда	Окатыши	Уголь	Кокс	Кварцит
Базовый	300	-	600	100	140	20
Опытный	300	600	-	100	140	-

В базовый период печь работала на шихте, рудная часть которой состояла из смеси кусковой (300 кг) и мелкой (600 кг) хромитовой руды. Состояние печи, как и других печей цеха, характеризовалось большими колебаниями токовой нагрузки на электродах и беспокойной работой колошника. Часто возникали «свищи», шихта сходилась обвалами, которые вызывали частые выбросы шихты. Низкая газопроницаемость шихты приводила к заметному сужению реакционной зоны.

При работе с окатышами кварцит был выведен из состава колоши и давался при необходимости в виде единовременных добавок в зависимости от хода печи, так как необходимое количество SiO_2 , а также Al_2O_3 , поступало с глиною, содержащейся в окатышах. Замена мелкой хромовой руды окатышами позволила улучшить электрический и технологический режимы плавки. По всей поверхности колошника наблюдалось равномерное газовыделение. Шихта сходила равномерно без обвалов и выбросов. Наблюдался рост мощности печи и стабильность токовой нагрузки (рисунок 3.2).

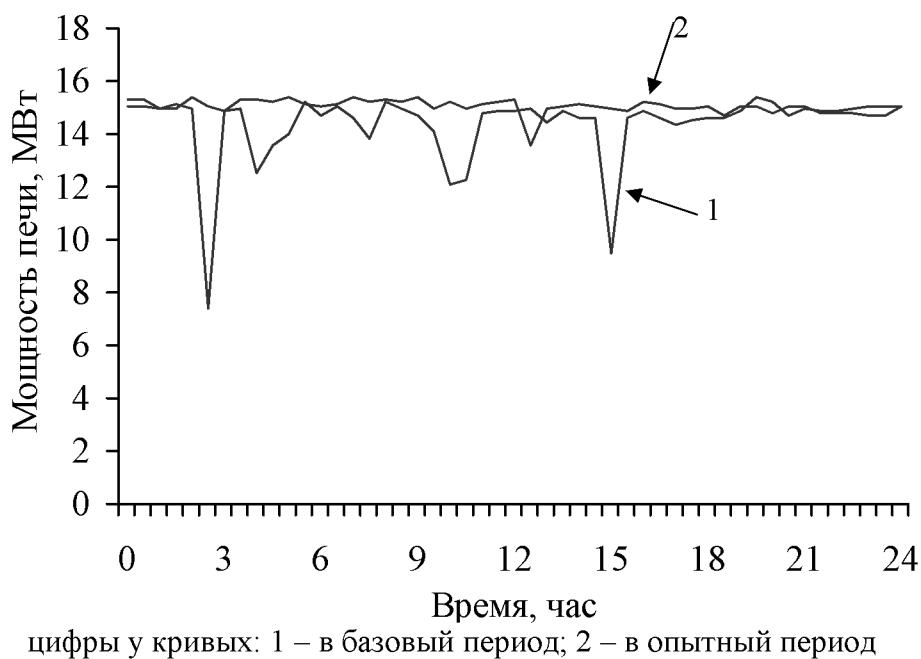


Рисунок 3.2 - Изменение мощности печи в течение суток

В таблицах 3.10 приведена плавильная карта. Сравнительные технико-экономические показатели работы печи в базовый и опытный периоды приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.10 - Плавильная карта плавок высокоуглеродистого феррохрома с применением окатышей

№№	Сме на	№№ плавов	Состав колоши, кг					Количество заданных калош, шт.	Получено	
			руда кусовая	руда мелкая	окатыши	кокс	уголь		металла, шт. слитков	шлака, шт. шлаковен
1.	1	113487-113490	300	0	600	150	100	76	34	5,5
2.	2	113491-113495	300	0	600	140	100	81	32	6,5
3.	3	113496-113500	300	0	600	140	100	83	34	7
4.	1	113501-113504	300	0	600	140	100	80	34	7,5
5.	2	113505-113509	300	0	600	145	100	78	32	6,5
6.	3	113510-113514	300	0	600	145	100	80	34	7
7.	1	113515-113519	300	0	600	145	100	80	34	6,5
8.	2	113520-113524	300	0	600	140	100	76	34	6,5
9.	3	113525-113529	300	0	600	140	100	79	34	6,5
10.	1	113530-113533	300	0	600	140	100	80	34	8
11.	2	113534-113538	300	0	600	140	100	79	32	7
12.	3	113539-113543	300	0	600	140	100	80	34	9
13.	1	113544-113548	300	0	600	140	100	80	34	8
14.	2	113549-113552	300	600	0	150	100	79	32	5,5
15.	3	113553-113557	300	600	0	150	100	80	34	6
16.	1	113558-113561	300	600	0	150	100	78	34	6,5
17.	2	113562-113566	300	600	0	155	100	77	32	5,5
18.	3	113567-113571	300	600	0	150	120	80	34	6
19.	1	113572-113575	300	600	0	150	120	79	34	6
20.	2	113576-113580	300	600	0	150	120	77	32	6,5
21.	3	113581-113585	300	600	0	150	120	78	34	4
22.	1	113586-113589	300	600	0	150	120	78	34	7
23.	2	113590-113594	300	600	0	150	120	76	32	5
24.	3	113595-113599	500	400	0	140	120	78	34	6

Продолжение таблицы 3.10

	Расход электроэнергии МВт·ч		Степень напряжения	Напряжение, В	Сила тока, А	Средняя мощность, МВт	перепуск электродов, мм		
	активной	реактивной					I	II	III
1.	117	54	4	185	54500	14,5	100	100	100
2.	120	54	4	185	54500	15,12	0	100	100
3.	120	54	4	185	54500	15,51	100	100	100
4.	120	54	4	185	54500	15,02	100	100	100
5.	120	54	4	185	54500	14,57	100	100	100
6.	120	54	4	185	54500	14,41	100	100	100
7.	117	54	4	185	54500	14,97	100	100	100
8.	117	54	4	185	54500	14,89	100	100	100
9.	117	51	4	185	54500	14,81	100	100	100
10.	120	51	4	185	54500	14,82	100	100	100
11.	120	54	4	185	54500	15,17	100	100	100
12.	120	54	4	185	54500	14,92	100	100	100
13.	120	54	4	185	54500	14,67	100	100	100
14.	120	54	4	185	54500	14,83	100	100	100
15.	120	51	4	185	54500	14,9	100	100	100
16.	114	51	4	185	54500	14,13	100	200	100
17.	111	51	4	185	54500	14,06	100	200	100
18.	117	57	4	185	54500	14,85	100	100	100
19.	117	54	4	185	54500	14,44	100	100	100
20.	114	54	4	185	54500	14,29	100	100	100
21.	117	57	4	185	54500	14,53	100	100	100
22.	117	54	4	185	54500	14,77	100	100	100
23.	111	51	4	185	54500	13,68	100	100	100
24.	117	54	4	185	54500	15	100	100	100

Продолжение таблицы 3.10

№ №	Химический состав металла, %					Химический состав шлака, %						Содержание Cr_2O_3		
	Cr	Si	C	S	P	Cr_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	в кус руде.	в окаты шах	в мелк. руде
1.	69,6	0,3	8,12	0,033	0,021	3,90	28,70	-	-	-	-	47,3	50,5	
2.	69,7	0,4	8,14	0,038	0,020	4,30	29,80	1,7	43,70	1,90	17,60			
3.	70,0	0,4	8,16	0,041	0,027	3,30	30,80	2,1	44,90	1,30	16,50			
4.	70,2	0,4	8,18	0,038	0,024	3,28	29,08	5,16	44,34	1,73	15,38	43,5	50,3	
5.	70,1	0,3	8,36	0,023	0,021	2,32	29,93	4,96	44,31	1,56	15,93			
6.	70,2	0,3	8,24	0,037	0,027	2,09	31,92	1,6	44,15	1,26	17,97			
7.	70,1	0,4	8,11	0,039	0,020	2,30	31,70	2,2	44,40	1,20	17,10	42,9	44,1	
8.	70,2	0,3	8,03	0,043	0,033	3,20	32,10	1,3	43,40	1,10	17,60			
9.	70,2	0,4	8,18	0,027	0,023	3,70	30,20	3,4	45,30	1,30	14,90			
10.	70,5	0,4	8,42	0,025	0,020	3,25	31,31	1,32	44,58	1,30	17,21	45,7	-	
11.	70,0	0,4	8,34	0,030	0,034	3,14	31,30	1,65	44,56	1,29	17,04			
12.	70,2	0,3	8,39	0,038	0,021	4,60	31,02	1,15	44,00	1,36	16,72			
13.	70,1	0,8	7,87	0,031	0,027	5,50	30,20	1,2	44,30	1,40	16,00	-		49,4
14.	70,0	0,3	7,82	0,026	0,024	3,50	31,10	1,1	44,10	1,50	17,70			
15.	70,0	0,5	7,33	0,055	0,028	3,60	30,10	1,4	44,70	1,70	17,50			
16.	70,0	0,4	7,86	0,041	0,024	2,96	30,42	1,65	43,77	1,73	18,45	53,7		49,7
17.	70,0	0,5	8,02	0,028	0,032	3,70	29,77	1,09	44,27	1,87	18,30			
18.	70,6	0,5	8,14	0,027	0,026	5,62	29,02	3,12	44,36	1,76	15,13			
19.	69,9	0,5	8,26	0,031	0,020	3,30	30,10	1,4	45,50	1,10	17,30	50,9		46,3
20.	69,7	0,5	8,72	0,024	0,027	4,19	29,53	0,93	44,18	1,96	18,21			
21.	69,3	0,5	9,01	0,017	0,022	3,45	31,24	1,35	43,87	1,41	17,67			
22.	69,5	0,4	9,10	0,022	0,023	5,40	29,00	4,87	44,91	2,01	12,80	49,1		48,1
23.	69,5	0,4	9,25	0,017	0,022	4,96	29,59	0,6	44,30	1,89	17,63			
24.	69,9	0,4	8,88	0,024	0,028	4,43	30,16	0,85	44,49	1,67	17,37			

Таблица 3.11 - Сравнительные технико-экономические показатели выплавки феррохрома на традиционной шихте (базовый период) и с применением окатышей (опытный период)

Показатели		Периоды		Отклонение, ±%
		Базовый	Опытный	
1. Продолжительность периода, сут				
Номинальное время работы		4	4	
Холодные простои (в т.ч. ППР и КР)		-	-	
Горячие простои		0,045	0,03	-33,33
2. Задано шихтовых материалов, кг:				
Хроморудные материалы	Кусковая руда (46,58% Cr ₂ O ₃)	271850	284850	+4,78
	Мелкая руда (47,19% Cr ₂ O ₃)	543700	-	-100,00
	Окатыши (44,73% Cr ₂ O ₃)	-	555900	+100,00
Восстановители	Кокс-орешек (сухой) C _{тв} =86%	148100	127600	-13,84
	в т.ч. в виде добавок	2100	900	-57,14
	Уголь C _{тв} =40%	94000	95200	+37,48
Кварцит		4000	400	-90,00
3. Электроэнергии, кВт·час		1395000	1431000	+2,58
4. Получено металла, баз.т		378	410	+8,47
5. Удельный расход материалов, кг/баз. т				
Хромовая руда (50% Cr ₂ O ₃)		2156,8	1859,1	-13,81
Восстановители (в пересчете на кокс-орешек) в т.ч. кокс-орешек уголь		483,84	427,74	-11,59
		391,92	311,22	-20,6
		248,7	232,2	-6,63
Кварцит		10,56	0,96	-90,9
6. Уд. расход электроэнергии, кВт·час/баз. т		3690,5	3490,3	-5,42
7. Используемая мощность, МВт		14,5	14,9	+2,76
8. Производительность				
баз. т/ном. сут		94,5	102,5	+8,47
баз. т/МВт·час		0,270	0,287	+6,11
9. Извлечение хрома, %		81,3	94,3	+16,0
10. Выход металла по маркам, %				
ФХ800		23,2		-100
ФХ900		60,8	100	+64,47
ФХ950		16,0		-100
11. Средний химический состав, %				
металл	Cr	69,87	70,08	+0,30
	Si	0,482	0,358	-25,73
	C	8,37	8,22	-1,79
	S	0,013	0,034	+161,50
	P	0,025	0,024	-4,00
шлак	Cr ₂ O ₃	4,13	3,42	-17,19
	SiO ₂	30,0	30,78	+2,60
	MgO	44,4	44,3	-0,23
	Al ₂ O ₃	16,66	18,1	+8,64
	FeO	1,67	1,39	-16,77
	CaO	2,31	1,60	-30,73

При работе печи на окатышах увеличилась производительность печи на 8,46 %, и снизился удельный расход электроэнергии на 5,42 %. Следует также отметить, что произошло значительное повышение извлечения хрома до 94,3 % за счет снижения его потерь со шлаком в виде корольков и недовосстановленного оксида Cr_2O_3 , а также уменьшения выноса хромитовой руды с пылегазовыми выбросами. Также произошло снижение разброса марочности товарного феррохрома, и весь металл соответствовал марке ФХ 850 (приложение А).

Выводы

1. Проведены промышленные испытания технологии производства хроморудных окатышей на участке грануляции цеха шихтоподготовки. Установлены основные причины расстройств хода процесса и приемы возвращения в нормальный режим.

2. Прочность полученных окатышей составила: на сжатие (ГОСТ 24765-81) – 61,2 кг/ок; на удар (ГОСТ 15137-77) – 52,94 %; на истирание (ГОСТ 15137-77) – 13,7 %; на сбрасывание (ГОСТ 25471-82) – 89,2 %. Достигнутая прочность окатышей вполне удовлетворяет условиям производства и достаточна для транспортировки окатышей с минимальными разрушениями от склада к плавильным печам.

3. Проведены промышленные плавки углеродистого феррохрома с применением окатышей в шихте. Замена мелкой хромовой руды окатышами позволила улучшить электрический и технологический режимы плавки. По всей поверхности колошника наблюдалось равномерное газовыделение. Шихта сходила равномерно без обвалов и выбросов. Наблюдался рост мощности печи и стабильность токовой нагрузки.

4. При работе печи на окатышах увеличилась производительность печи на 8,46 %, и снизился удельный расход электроэнергии на 5,42 %, значительно повысилось извлечение хрома до 94,3 %. Также произошло снижение разброса марочности товарного феррохрома.

4 СПОСОБЫ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

В последнее время ужесточились требования потребителей чёрных металлов к механическим и технологическим свойствам качественных сталей. Как правило, после введения ферросплавов в сталь содержащиеся в них вредные примеси полностью переходят в металл, резко ухудшая его физические свойства. В связи с этим, на сегодняшний день, наиболее актуальным для производителей ферросплавов является вопрос улучшения качества выплавляемой продукции (в частности высокоуглеродистого феррохрома), снижения содержания в сплавах вредных примесей, в том числе и серы.

Настоящий аналитический обзор является попыткой обобщения теоретических и практических вопросов, связанных с рафинированием высокоуглеродистого феррохрома от серы. В данной работе приведены как чисто теоретические данные, так и практические достижения ферросплавных заводов по десульфурации углеродистого и высокоуглеродистого феррохрома.

4.1 Влияние шихтовых материалов

Основными способами снижения концентрации серы в высокоуглеродистом феррохроме являются: использование шихтовых материалов с изначально низким содержанием серы или подготовленных шихтовых материалов, проведение плавки в условиях, обеспечивающих как можно больший переход серы в шлак и внепечную обработку готового металла. Последняя группа методов, как правило, требует больших затрат и сложна в исполнении.

По сложившейся традиции, требующей в настоящее время существенного обновления, поступающее сырьё без какой-либо физико-химической обработки поступает в печь, поэтому качество выплавляемых ферросплавов, в общем, и высокоуглеродистого феррохрома, в частности, по уровню содержания фосфора, серы, цветных металлов и других примесей существенно не улучшается. Следует изменить в принципе сам подход к решению задачи повышения качества ферросплавов по вредным примесям и начинать борьбу за их качество на стадии подготовки сырья к плавке.

В таблице 4.1 приведено содержание серы в материалах, используемых на АЗФ при выплавке высокоуглеродистого феррохрома, с начала 2001 года. Производство углеродистого феррохрома с содержанием серы 0,05 % и ниже затруднено из-за высокой концентрации её в шихтовых материалах, особенно в коксе, где не должно быть более 0,40 % S, а фактически содержится до 0,51 %. Основные шихтовые материалы, используемые при производстве феррохрома, такие как хромовая руда, шлак ферросилиция содержат небольшое количество серы и доля вносимой ими серы невелика (около 20 %).

Таблица 4.1 – Содержание серы в шихтовых материалах (АЗФ)

Компонент шихты	Среднее содержание серы, %	Колебания содержания серы (max-min), %
Хромовая руда	0,037	0,016-0,057
Кокс	0,41	0,31-0,51

Промышленное получение специальных видов кокса до сих пор не налажено. Ощущается острый дефицит мелких классов металлургического кокса. Ферросплавные заводы вынуждены использовать дорогостоящий углеродистый восстановитель, часто не отвечающий современным требованиям технологии выплавки ферросплавов. Поскольку основная масса вредных примесей находится в золе кокса, в настоящее время целесообразно вести поиск малозольных углеродистых материалов. К таким материалам можно отнести древесный уголь, нефтяной, пековый, торфяной коксы, отдельные сорта углей (антрациты, тощие угли и др.), отходы графитизации, гидролизный лигнин и т. п. [109]. Основные физико-химические свойства и состав углеродистых восстановителей приведены в таблице 4.2.

Как видно из таблицы, предпочтительным будет применение лигнина, поскольку его отличают одновременно малая зольность и низкое содержание вредных примесей. Интерес к этому материалу вызван наличием его крупных ресурсов, не находящих применения, и специфичностью свойств, близких к древесному углю [110].

В работе [109] опубликованы итоги разработки технологии совместного использования нефтяного кокса и гидролизного лигнина, по ходу опытов, проводимых на Кузнецком заводе ферросплавов, изучались свойства данных восстановителей по сравнению с коксовым орешком и ангарским полукоксом.

По одному из наиболее важных показателей качества углеродистых восстановителей - реакционной способности лигнин и нефтяной кокс противоположны (таблица 4.2). Поэтому для повышения химической активности смесь восстановителей должна содержать достаточно большое количества лигнина.

Преимуществом опытных восстановителей является их высокое удельное сопротивление ($УЭС$), что должно способствовать улучшению электрического режима работы печи. Низкая структурная прочность восстановителей не может служить препятствием к использованию в производстве ферросплавов, где применяются низкошахтные печи. Результаты изучения поведения лигнина и нефтяного кокса при высокотемпературном нагреве свидетельствуют о преимуществе лигнина [109].

Таким образом, использование малозольных углеродистых восстановителей - гидролизного лигнина и нефтяного кокса при выплавке

ферросплавов позволяет частично или полностью заменить традиционные восстановители, при этом улучшить работу ферросплавных печей и получить сплав с низким содержанием серы.

Таблица 4.2 - Физико-химические свойства и состав углеродистых восстановителей

Наименование показателя	Углеродистый восстановитель			
	лигнин	нефтяной кокс	коксовый орешек	ангарский полукокс
Технический анализ, %:				
A ^C	2,30	0,65	11,5	27,30
V ^Г	67,02	8,52	2,66	4,64
S ^C	0,13	3,11	0,54	0,69
P ^C	0,006	0,003	0,025	0,017
Элементарный состав, %:				
C ^Г	66,80	91,38	97,08	93,94
H ^Г	5,82	2,62	0,60	1,37
N ^Г	1,13	1,93	1,11	0,22
O ^Г	26,12	0,92	0,62	3,58
S ^Г	0,13	3,15	0,60	0,89
Химический состав:				
A, кг/100 кг углерода	9,0	0,72	13,04	32,75
C, %	33,0	90,8	86,9	73,5
Реакционная способность по CO ₂ при 1000 °C, см ³ /Г·с	10,40	0,29	0,79	7,37
Удельное электросопротивление по классу 3-6 мм, Ом·см	более 3,3 · 10 ⁶	более 3,3 · 10 ⁶	3,2	49,3
Плотность, г/см ³ :				
действительная	1,486	1,375	1,907	1,874
кажущаяся	0,786	1,042	1,012	0,857
Пористость, %	47,4	24,2	46,9	54,3
Структурная прочность, %	51,7	77,4	83,2	66,2

Термическая подготовка шихты является одним из наиболее перспективных направлений улучшения использования сырья, а кроме того, топлива и электроэнергии в чёрной металлургии. Анализ зарубежной практики [111, 112] показывает высокую эффективность предварительного нагрева шихты при выплавке феррохрома. В связи с необходимостью проверить поведение хромовой руды при обжиге в шахтной печи и оценить возможность её применения для термоподготовки шихты на Актюбинском заводе

ферросплавов проводились промышленные испытания кусковой хромовой руды на одной из печей отделения обжига известняка [113].

Печь предназначена для обжига известняка фракции 80-120 мм. Высота шахты - 24,7 м, внутренний диаметр в зоне горения газа - 4,3 м. Печь имеет 24 газовые горелки, расположенные в 2 яруса и одну центральную. Загрузка шихты производилась скипом объёмом 4 м³, а выгрузка - разгрузочным столом в приёмный бункер, из которого происходит выгрузка питателем на пластинчатый конвейер. Хромовая руда, поступающая в цех, разгружалась в специальный бункер с питателем - грохотом с ячейками 20*20 мм. Загрузку руды в печь начали на известняк при наличии пустоты высотой ≈ 2 м. Одновременно включили выгрузку извести. Температура отходящих газов при этом была 250-340 °С при расходе природного газа 600-800 м³/ч, разрежении 0,9-1,1 кПа и давлении газа 294-304 кПа.

Температура руды в зоне верхнего яруса горелок была 920-940 °С, в зоне нижнего яруса - 600-710 °С. Температура руды на питателе разгрузочного бункера составляла в среднем 600-640 °С.

Пробы исходной хромовой руды для химического анализа и определения гранулометрического состава в среднем массой 49,6 кг отбирали с грохота - дозатора через каждые 2 часа, пробы обожжённой руды в среднем массой 32,0 кг - с пластинчатого конвейера с той же периодичностью.

В связи с тем, что вся руда, выходящая из печи, была в смеси с известью, после рассева её в фракции >20 мм кусочки извести отсортировывали вручную, а в фракции <20 мм химическим анализом определяли СаО и рассчитывали содержание извести в смеси с рудой (в среднем оно составило 8,8 %). Средний гранулометрический состав исходной руды и обожжённой в шахтной печи представлен на рисунке 4.1.

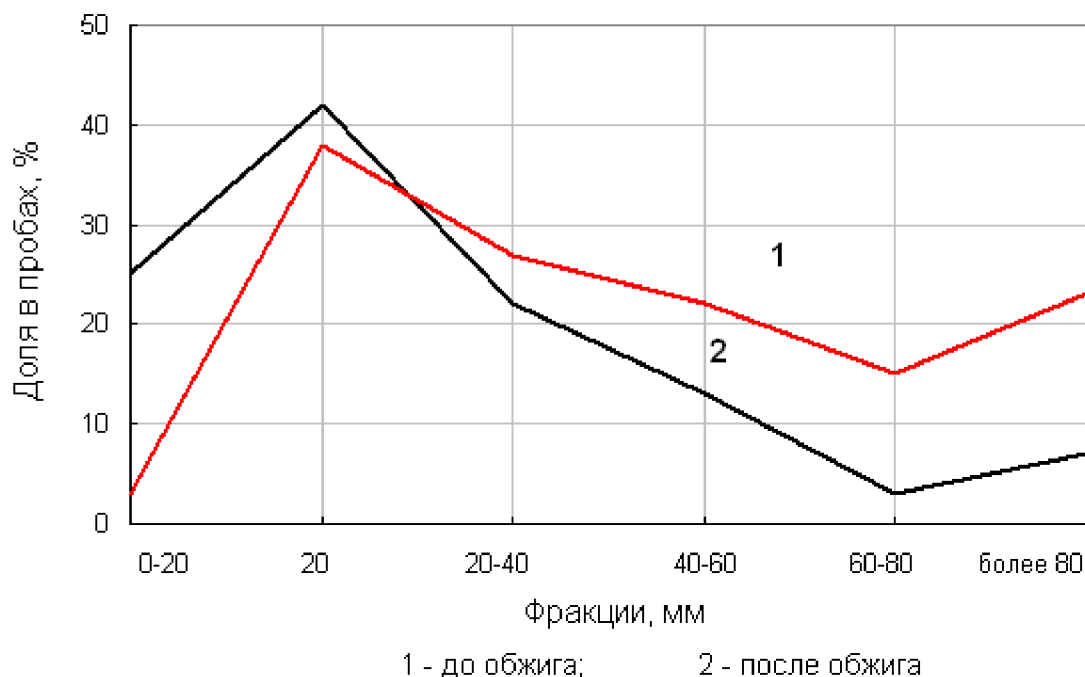


Рисунок 4.1 - Изменение гранулометрического состава хромовой руды в результате обжига в шахтной печи:

Из рисунка 4.1 видно, что в исходной руде количество нежелательной мелкой фракции (<20 мм) составило 4,6 %. После обжига содержание мелочи <20 мм увеличилось в среднем до 24,1 %, т. е. возросло на 19,5 %. Проходящая через шахтную печь руда подвергается большому давлению вышележащих слоёв руды (до 24 м), и, кроме того, истиранию кусочков друг об друга при движении. Несмотря на это, содержание мелочи <20 мм вполне удовлетворяет требованиям для использования руды в закрытых и герметичных печах. Кроме того, при проектировании шахтной печи специально для обжига кусковой хромовой руды, можно уменьшить высоту шахты, за счёт чего дополнительно снизить выход мелочи при обжиге.

Установлено, что фракция 0-20 мм содержит 48-50 % фракции 10-20 мм. Таким образом, в обожжённой руде содержится в среднем 12,2 % мелочи <10 мм.

Таблица 4.3 – Химический состав исходной и обожженной руды по фракциям

Руда	Фракция, мм	Содержание элементов, %									
		Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	ппп
Исход- ная	20-80	48,4	8,7	8,8	9,40	2,5	21,6	7,2	0,0020	0,0490	3,67
	0-80	47,8	9,1	8,8	9,96	2,22	21,4	7,2	0,0020	0,0492	4,1
Обож- жённая	20-80	50,5	8,5	9,6	6,90	5,6	22,3	7,1	0,0016	0,0220	-
	0-80	48,2	9,4	9,4	6,80	5,6	23,2	6,9	0,0016	0,00258	-

Химический состав (таблица 4.3) определяли для каждой фракции как исходной, так и обожжённой руды (с учётом содержания извести в мелкой обожжённой руде).

Как видно из таблицы 4.3, содержание оксида хрома в кусковой фракции обожжённой руды несколько выше, чем в исходной. Подобный результат объясняется тем, что бедная руда больше подвержена истиранию и пустая порода переходит в пылеватую фракцию, тем самым разубоживая фракцию 0-20 мм и повышая Cr_2O_3 в фракции 20-80 мм [114].

Содержание оксида железа после обжига значительно возрастает в результате доокисления монооксида железа до оксида. Концентрация фосфора и серы в обожжённой кусковой руде ниже, чем в исходной, что, по-видимому, связано с большим истиранием бедной руды и переходом пустой породы в пылеватые фракции. Таким образом, по результатам работы [5] можно рекомендовать для термической подготовки кусковой хромовой руды шахтную печь, специально сконструированную для этой цели

Многими исследованиями [115-117] доказана перспективность использования в качестве рудной части шихты предварительно подготовленные материалы с высоким содержанием окиси хрома Cr_2O_3 (хромитовый концентрат, окатыши, брикеты на основе хромовой руды). В работе [118] приведены результаты промышленных испытаний наиболее перспективных по химическому и гранулометрическому составу для условий плавки в герметичных печах хромсодержащих материалов: хромитового концентрата КХД-1 и обожжённых окатышей.

В 1988 году в опытном цехе завода “Сибэлектросталь” была получена опытная партия обожжённых хромитовых окатышей массой 1600 т. Для изготовления окатышей использовали хромитовый концентрат Донского ГОКа марки КХД-3 крупностью 0-3 мм, содержание серы в компонентах шихты представлено в таблице 4. Испытания обожжённых окатышей и кускового хромитового концентрата шахты “Молодёжная” Донского ГОКа были проведены на Ермаковском заводе ферросплавов при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в цехе № 2 на печи № 24.

Таблица 4.4 – Содержание серы в шихтовых материалах

Наименование материала	Содержание S, %
Исходные материалы для производства окатышей:	
хромитовый концентрат КХД-3	0,033
бентонит	0,082
зола кокса	0,040
Материалы, используемые для выплавки высокоуглеродистого феррохрома:	
обожжённые окатыши	0,019

Благодаря низкому содержанию серы в концентрате, окатышах (таблица 4) и коксе АО «Миттал Стил Темиртау», используемом в процессе плавки, концентрация её в феррохроме была также невысокой, изменяясь в зависимости от содержания углерода в сплаве в пределах 0,030-0,050 %. Результаты испытаний обожжённых окатышей [118] показывают, что использование их взамен хромовой руды практически не сказывается на остальных показателях работы печи.

Использование в процессе плавки окатышей, произведённых из концентрата ССГПО нежелательно, поскольку в нём сера содержится преимущественно в виде пирита и пирротина, а содержание сульфатной серы не превышает 0,07 % [119]. При термообработке таких окатышей с применением флюса в атмосфере, содержащей кислород, (предварительном обжиге или в процессе плавки феррохрома) пирит и пирротин выгорают с выделением сернистого газа, который полностью поглощается известняком флюса с образованием термостойкого сульфата кальция. Избежать сульфатизации в промышленных условиях, где содержание кислорода в газах не может быть ниже 1,5-2,0 %, практически невозможно.

В 1986 году металлургической лабораторией ЦЗЛ на Ермаковском заводе ферросплавов была проведена научно - исследовательская работа [120] с целью выяснения поведения серы при выплавке углеродистого феррохрома, где статистическими методами обрабатывались данные работы печей цеха № 2. В работе проведён анализ зависимости содержания серы в металле от прихода её в печь: увеличение серы в шихтовых материалах на 0,1 % приводит к увеличению её в феррохроме на 0,006 % (рисунок 4.2).

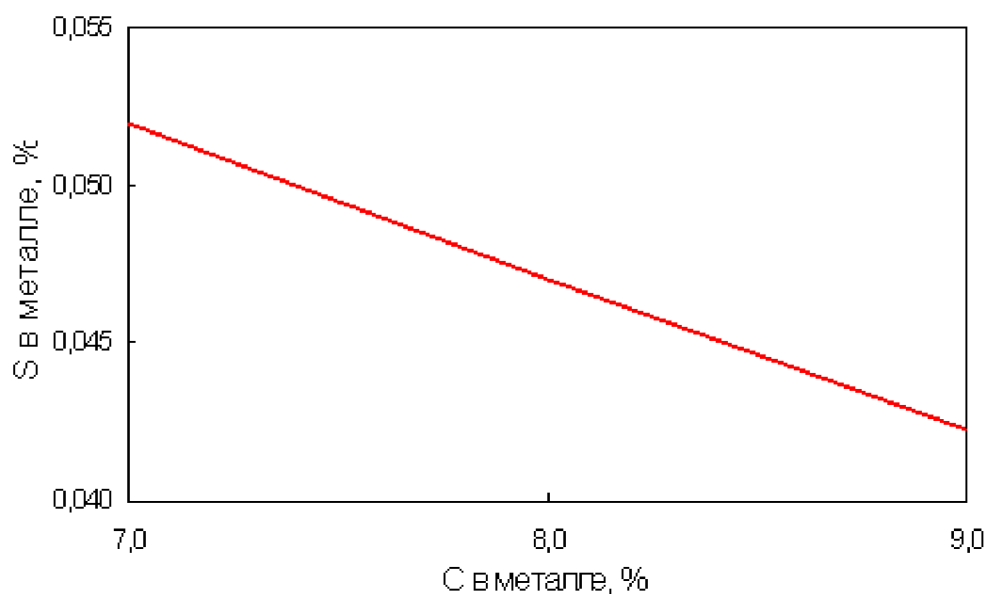


Рисунок 4.2- Зависимость содержания серы в углеродистом феррохроме от содержания углерода

Также найдена количественная связь между углеродом металла и серой: с повышением углерода в феррохроме с 7,5 до 9,0 % концентрация серы снижается с 0,049 до 0,0425 % (рисунок 4.3).

Выявлено, что снижение серы в металле путём увеличения концентрации углерода малоэффективно при большом её содержании в шихтовых материалах (рисунки 4.4, 4.5).

При производстве феррохрома желательно иметь как можно больший улёт с отходящими газами, это обеспечит получение более чистого по сере металла.

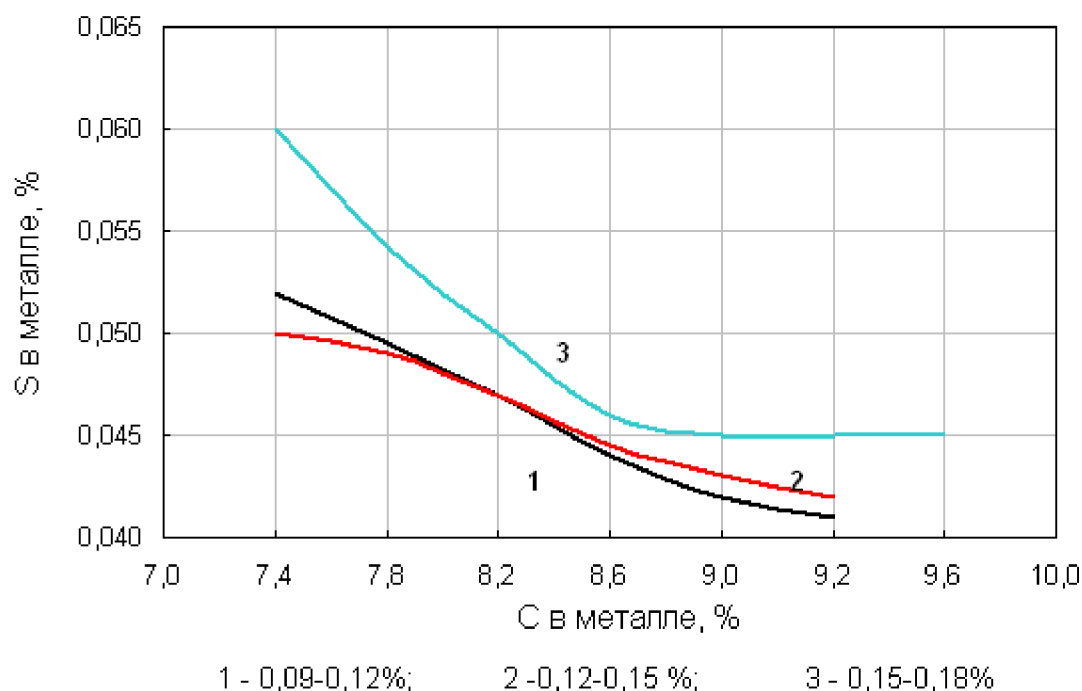


Рисунок 4.3 - Зависимость содержания серы в углеродистом феррохроме от содержания углерода для прихода серы

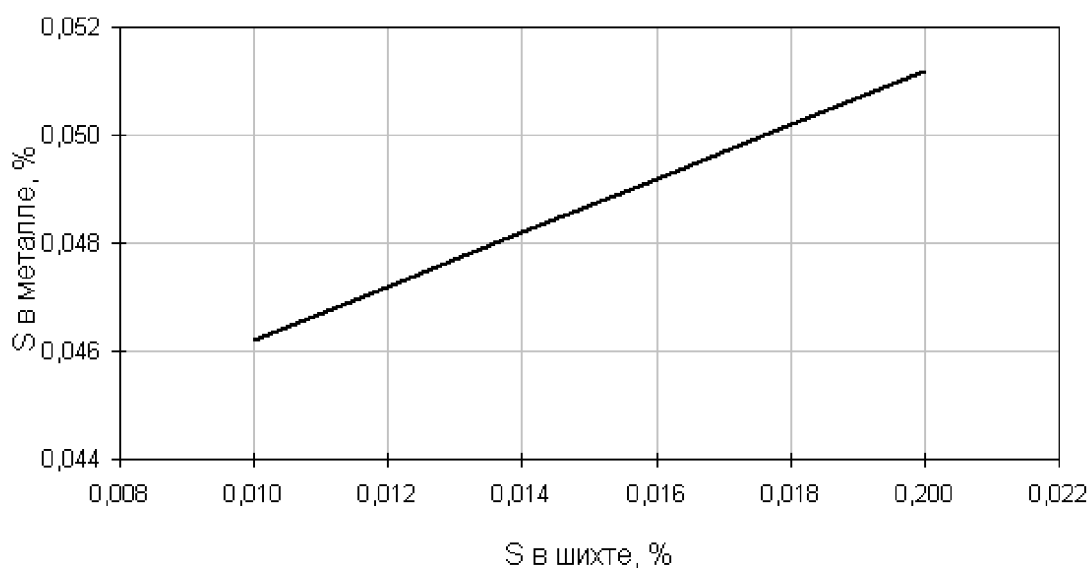


Рисунок 4.4 - Зависимость содержания серы в углеродистом феррохроме от содержания серы в шихте

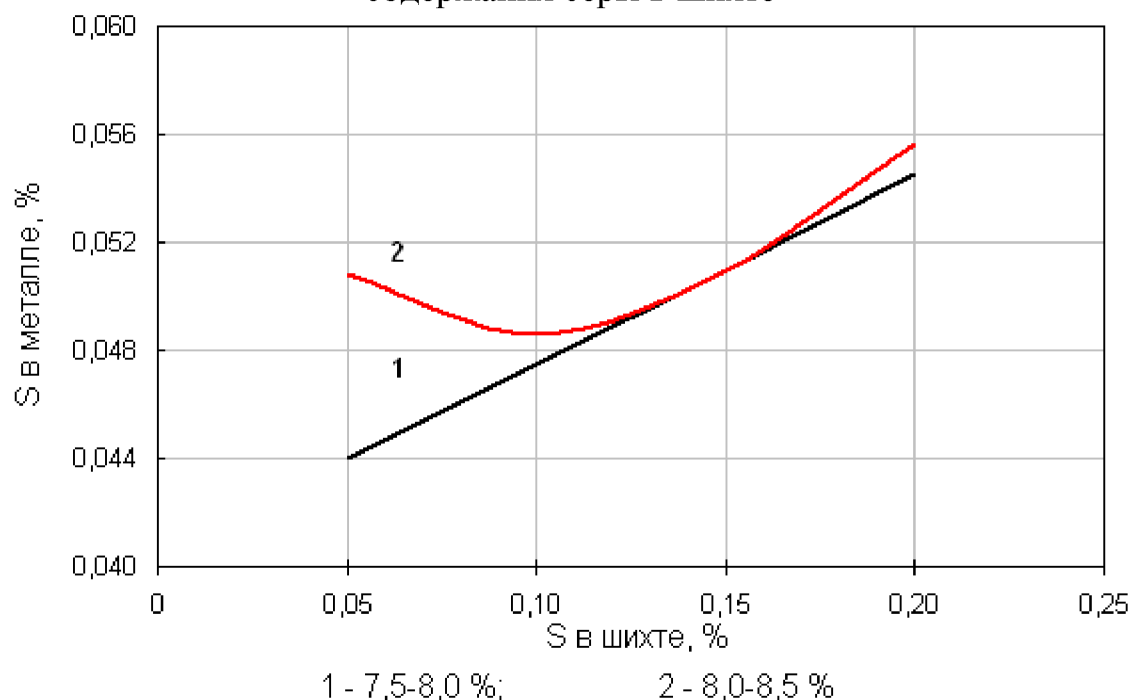


Рисунок 4.5 - Зависимость содержания серы в углеродистом феррохроме от серы в шихте для содержания углерода в металле

Изучение распределения серы, поступающей в углеродистый феррохром из шихты, показало, что около 60 % её переходит в шлак, 30 % - в улёт и только 10 % - в сплав [122]. Распределение серы при выплавке углеродистого феррохрома, по данным лабораторных плавов, зависит от содержания углерода и кремния в сплаве:

$$a_S^{(C)} = 0,635 * [\%C] - 1,81;$$

$$a_S^{(Si)} = 3,36 * [\%Si] - 1,15.$$

Причём коэффициенты распределения серы в равновесных условиях могут колебаться от 2,78 до 14,7 (против 3-7 по промышленным данным). Таким образом, в промышленных шлаках содержание серы выше равновесного с металлом, поэтому в процессе выпуска углеродистого феррохрома и шлака из печи сера переходит из шлака в металл, что приводит к повышению её содержания в сплаве на 10-15 %.

В работе [123], проведённой также на Ермаковском заводе ферросплавов, рассмотрены параметры, имеющие влияние на качество углеродистого феррохрома (содержание углерода и серы), полученного в открытых печах мощностью 16,5-21,0 МВА. Между содержанием в металле углерода и серы и основными характеристиками технологии найдены следующие зависимости:

$$\begin{aligned}
(\% \text{Cr}_2\text{O}_3) &= -0,694 * (\% \text{SiO}_2) + 26,82 & r &= 0,821 & \alpha &= 0,001 \\
[\% \text{C}] &= 0,086 * (\% \text{SiO}_2) + 5,48 & r &= 0,293 & \alpha &= 0,01 \\
[\% \text{S}] &= 0,0024 * (\% \text{Cr}_2\text{O}_3) + 0,0523 & r &= 0,415 & \alpha &= 0,01,
\end{aligned}$$

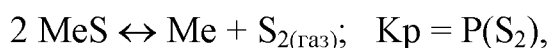
где: $(\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $(\% \text{SiO}_2)$ - содержание окиси хрома и кремния в шлаке;
 $[\% \text{C}]$, $[\% \text{S}]$ - концентрация углерода и серы в металле.

На содержание углерода в пределах 4,5-9,0 % можно влиять изменением шлакового режима (температурой шлака), поскольку с увеличением температуры шлака и металла начинается распад карбидов хрома, или другими словами, образование высших карбидов становится невозможным [123].

Анализ полученных уравнений показывает, что для снижения в металле серы необходимо наводить в печи шлаки с низким содержанием оксида хрома, т. е. “холодные” высококремнезёмистые. Однако при содержании в шлаке $>30\%$ SiO_2 (и одновременном уменьшении содержания Al_2O_3) температура плавления шлака снижается $<1620^\circ\text{C}$ [123]; проводимость шлака становится ещё выше. Выплавленный под таким шлаком металл нагревается в недостаточной степени, поскольку электроды недостаточно погружены в шихту. Следствием такого недостаточного перегрева является то, что часть металла пристывает к подине, ухудшается выпуск металла и нарушается нормальный ход печи.

4.2 Диссоциация сульфидов

Химизм реакции - образования сульфидов, описывается реакцией:



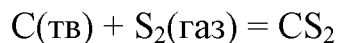
где $P(\text{S}_2)$ - упругость диссоциации сульфида. Природные серосодержащие минералы имеют более высокое отношение атомов серы к атомам минерала [124].

В металлургических углях для коксования сера содержится частично в виде пирита FeS_2 . Поскольку термическая диссоциация сульфидов подчиняется принципу А. А. Байкова (т. е. ступенчатому превращению), то нагрев богатых серой сульфидов сопровождается разложением их на газообразную среду ($\text{S}_{2(\text{газ})}$ преимущественно) и более бедные сульфиды:



Термодинамическая прочность сульфидов определяется изменением энергии Гиббса. Из представленных в [125, рисунок 3.6] функциональных зависимостей $\Delta G^\circ_{(T)}$ реакций образования сульфидов следует, что с повышением температуры термодинамическая прочность сульфидов

уменьшается, т. е. растёт упругость диссоциации сульфидов. Термодинамическая прочность сульфидов при постоянной температуре (800 °С) снижается в ряду CeS, CaS, MgS, NaS, MnS, ZnS, MoS₂, WS₂. Только для реакции



с ростом температуры уменьшается изменение энергии Гиббса $P(\text{S}_2)$, что обусловлено изменением энтропийного члена функции

$$\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta H^\circ_{(T)} - T\Delta S^\circ_{(T)}.$$

4.3 Диссоциация сульфатов

В сравнении с сульфидами сульфатное минеральное сырьё имеет небольшую значимость при производстве ферросплавов. В углеродистых восстановителях, используемых при производстве ферросплавов, изготовлении электродной массы, наряду с органической присутствует и сульфатная разновидность сернистых соединений.

Нагревание сульфатов сопровождается их термической диссоциацией. Оценивая термодинамическую прочность (склонность к диссоциации) сульфатов по величинам изменения энергии Гиббса реакций образования сульфатов, следует заключить, что наиболее химически прочным соединением является K₂SO₄ [124].

В общем выявляется определённая корреляция термодинамической прочности сульфидов и сульфатов; чем выше прочность сульфида любого элемента, тем ниже упругость диссоциации сульфата этого элемента. По убыванию термодинамической прочности сульфаты располагаются в ряду K₂SO₄, Na₂SO₄, BaSO₄, CaSO₄, MgSO₄, FeSO₄ и др.

4.4 Поведение серы в процессе выплавки

Хром обладает большим сродством к сере по сравнению с железом, с серой хром образует ряд сульфидов [125, 126]; наибольший интерес представляет сульфид CrS, который плавится при 1565 °С без диссоциации. Устойчивый при высоких температурах, CrS при охлаждении ниже 800 °С разлагается по реакции:



В железохромистых сплавах (65-70 % Cr) в жидком состоянии растворяется до 2 % S; в твердых сплавах этого состава сера не растворяется.

Поскольку сульфиды хрома имеют более низкую температуру плавления, чем феррохром, они располагаются по границам зёрен.

На активность серы в феррохроме значительное влияние оказывает также углерод и кремний. Установлено, что с увеличением содержания углерода в сплаве (хром 0-100 %; сера 0,03-2,9 %; углерод 0,05-7,8 %; кремний 0,01-5,42 %) при 1600-1760°C коэффициент активности серы повышается. Влияние кремния несколько меньше, чем углерода, однако также велико. Хром не изменяет влияния углерода и кремния на активность серы, растворённой в феррохромном сплаве [122]. Термодинамический анализ возможных реакций в ванне феррохромной печи, проведенный автором [127], показал, что при 1800 °C содержащиеся в шихте кислородные соединения металлов по убыванию химического сродства их к сере могут быть расположены в следующий ряд: Cr_2O_3 , $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, CaO , FeO , Cr_{23}O_6 , MgO , $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Авторы [122] указывают, что феррохром с более низким содержанием серы легче получить, используя бедную по хрому руду с повышенным содержанием серпентина. Следует стремиться также иметь легкоплавкие шлаки и глубокую посадку электродов.

Одним из методов снижения содержания серы в углеродистом феррохроме является ведение процесса с проплавлением шихты [127]. Эффективность этого способа подтверждается опытом плавки углеродистого феррохрома в закрытой печи по методу Юди [128].

Особого внимания заслуживает метод борьбы с серой, заключающийся в присадке в шихту марганцевой руды или ферромарганца [129, 130]; в обоих случаях марганец, взаимодействуя с серой, образует прочный сульфид MnS , хорошо растворимый в шлаке.

4.5 Взаимодействие серы с примесями в металле

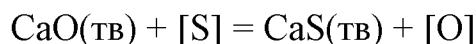
Элементы, имеющиеся в жидком феррохроме могут оказывать существенное влияние на коэффициент активности серы, увеличивая или уменьшая таким образом степень десульфурации.

Ряд элементов могут при определённых условиях взаимодействовать с серой, связывая её в сульфиды. Способность к такому взаимодействию характеризуется изменением энергии Гиббса реакций образования сульфидов. При температуре 1873 °K она составляет [131]:

Сульфид	CeS	CaS	MgS	MnS
$\Delta G^\circ_{(T)}$, кДж/моль	400	338	180	140

Как видно, наибольшей десульфурующей способностью обладает церий, также можно использовать щелочные и щелочноземельные металлы.

Особое значение для десульфурации и модифицирования (видоизменения) сульфидов в результате восстановления из них других элементов имеет кальций, широко применяемый в металлургии. Вследствии высокого сродства кальция к сере при температурах плавки и, соответственно, весьма низких равновесных концентрациях этих элементов определение термодинамических параметров их взаимодействия затруднено и данные различных авторов разнятся. Например, при расчёте с использованием вышеприведённого значения $\Delta G^\circ_{(T)}$ при 1873 К и условии, что $a(\text{CaS}) = 1$, $K_{a(\text{Ca})a(\text{S})} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ [131]. Согласно другим данным, полученным косвенным путём при изучении реакции:



при 1600 °С (1873 К) $K_s = 1,7 \cdot 10^{-5}$. Если, например, $a(\text{Ca}) = 0,003$, то равновесная концентрация серы, примерно равная активности, составляет 0,005 %. Столь высокая десульфурующая способность кальция используется для получения особо низкого содержания серы внепечной обработкой в ковше.

В АО “Феррохром” (Актюбинский ферросплавный завод) параллельно с отработкой технологии выплавки товарного феррохрома из хромсодержащих отходов [132] проводили промышленные испытания по внепечной глубокой десульфурации высокоуглеродистого феррохрома марки ФХ 600 с использованием отходов карбида кальция. При этом ставили задачу получить содержание серы в металле не более 0,008 %. Всего опробовали два варианта присадки отходов карбида кальция в жидкий металл, по одному из них карбид кальция вводили в струю металла при выпуске из печи, по другому - присаживали на дно ковша до выпуска металла. В обоих случаях удельный расход карбида кальция составил 20 кг/т (таблица 4.5). По содержанию фосфора и других элементов отклонений не было.

При обработке металла карбидом кальция побочных явлений (выбросов, бурления и т. д.) не наблюдалось. Оба варианта технологически просты, но более предпочтительна присадка карбида кальция в ковш. При присадке на струю карбид усваивался нестабильно, запутывался со шлаком, поверхность реагирования была недостаточной. По второму варианту усвоение карбида лучше, десульфурация идёт активнее. Из опытной партии по этой технологии не было ни одной плавки с содержанием серы более 0,008 %. Это говорит о надёжности и практической приемлемости предлагаемой технологии десульфурации металла.

Таблица 4.5- Содержание серы в металле в зависимости от способа присадки карбида кальция

Технология	Число плавов	[S] среднее, %	Колебания [S] (max-min), %
Обычная	162	0,012	0,021-0,006
С присадкой карбида кальция: на струю металла	14	0,009	0,012-0,006
в ковш до выпуска металла	55	0,004	0,008-0,002

Очень высокой десульфурующей способностью обладают редкоземельные металлы (РЗМ). Это видно из приведённого выше значения изменения энергии Гиббса образования сульфида церия, который наиболее широко из этих металлов применяется в сталеплавильном производстве. Наиболее значительные исследования в этом направлении изложены в работах [133, 134]. Приоритет предложенного способа защищён авторским свидетельством [135]. Авторы [136] проводили исследования, демонстрирующие возможность снижения содержания вредных примесей (O, N, S, P) обработкой чистого хрома (пластин, порошков) в кальции и его сплавах с РЗМ.

В работе [137] изучались результаты десульфурации углеродистого феррохрома редкоземельными металлами. Считая, что содержащиеся в лигатуре РЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим) обладают примерно равным сродством к сере, процесс десульфурации феррохрома рассчитывали, исходя из количества присаживаемого в металл церия, концентрация которого выше по сравнению с другими элементами. Общее содержание РЗМ в лигатуре составляло 90 %.

Лабораторные плавки проводили в алундовых тиглях в печи Таммана мощностью 60 кВА. Рафинированию подвергали углеродистый феррохром марки ФХ 650 Актюбинского завода ферросплавов следующего состава: 68,40 % Cr, 20,07 % Fe, 4,5 % C, 0,065 % S, 0,043 % P.

Были проведены две серии плавов: в первой лигатуру присаживали в нераскисленный жидкий феррохром, во второй - после предварительного раскисления металла алюминием в количестве 0,5 кг/т сплава. Предварительное раскисление проводилось для уменьшения угара и расхода лигатуры на раскисление сплава. В обеих сериях опытов лигатуру присаживали в количестве 0,1-1,0 % от массы металла (рисунок 6). Присадка лигатуры в количестве 1,0 % снижает содержание серы в углеродистом феррохроме с 0,065 до 0,038-0,036 % в нераскисленном металле, а в раскисленном - до 0,027-0,026 %.

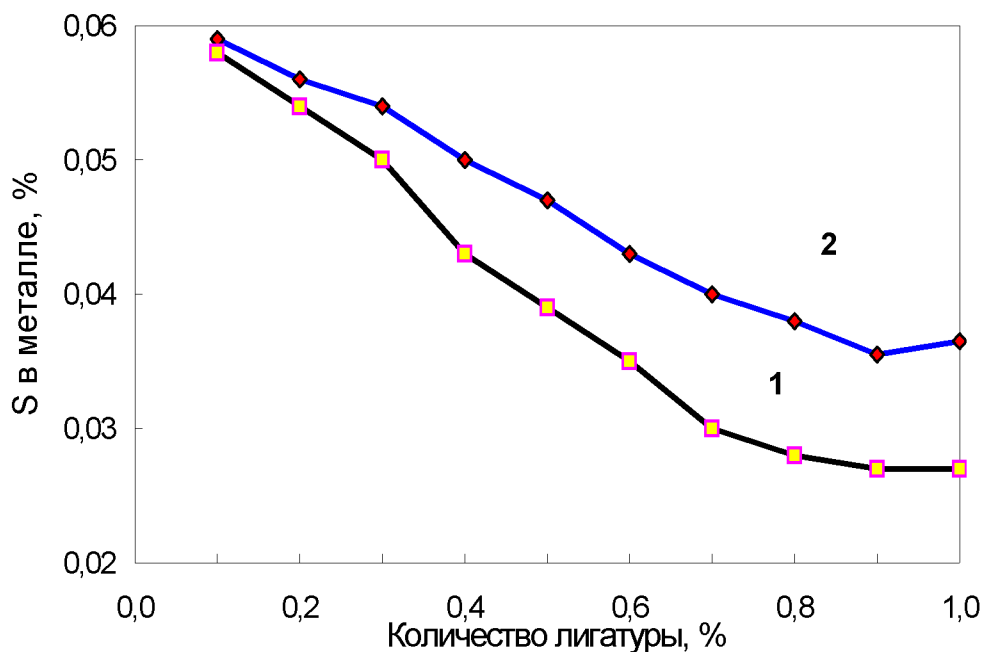
Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить следующие зависимости для кривых 1 и 2 (рисунок 4.6):

$$[\% S]_к = 0,064 - 0,045*[q] + 0,016*[q]^2$$

$$[\% S]_к = 0,066 - 0,070*[q] + 0,030*[q]^2$$

где q - количество лигатуры, % от массы металла. В случае предварительного раскисления степень десульфурации достигает 55-60 %, в то время как на плавках без раскисления - 40-45 % (рисунок 7).

Промышленные опытные плавки были проведены на Актюбинском ферросплавном заводе. Лигатура в количестве 7,1-7,4 кг/т присаживалась в ковш с металлом после скачивания шлака. Плавки вели как с предварительным раскислением алюминием, так и без раскисления. В таблице 6 приведены результаты рафинирования трёх опытных плавков. Химический анализ плавков подтверждает целесообразность внедрения в промышленную практику десульфурации углеродистого феррохрома путём присадки РЗМ в ковш.



1- для нераскисленного ; 2 - для раскисленного алюминием

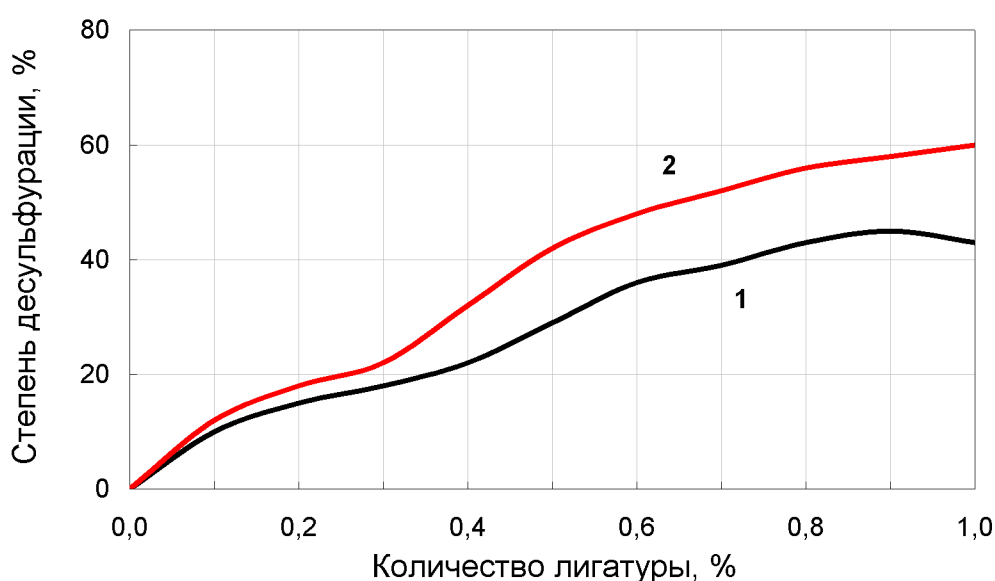
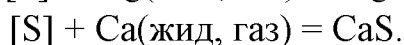
Рисунок 4.6 - Зависимость содержания серы в углеродистом феррохроме от количества присаживаемой лигатуры РЗМ

Таблица 4.6 – Результаты рафинирования металла РЗМ

Масса плавки, кг	Количество присаживаемого в ковш материала, кг/т		Содержание [S], %		Степень десульфурации, %
	Al	лигатура из РЗМ	исходное	после рафинирования	
7310	-	7,4	0,074	0,049-0,053	28

7530	-	7,2	0,070	0,043-0,050	29
7000	1,0	7,1	0,064	0,028-0,032	40

Известно [138], что при нагреве фосфор- и серосодержащих веществ и выдержке их в жидком или газообразном магнии, а также в среде других щелочных и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов последние реагируют с серой и фосфором, находящимися в сплавах. В отношении серы предполагают реакции:



1 - для нераскисленного; 2 - для раскисленного алюминием

Рисунок 4.7 - Влияние количества присаживаемой лигатуры РЗМ на степень десульфурации углеродистого феррохрома

Кроме того, за счёт кислорода воздуха образуются MgO и CaO . Для удаления сульфидов, окислов и остатков щелочных и щелочноземельных металлов продукты реакции промывают в слабых растворах кислот.

В работе [139] исследовалась возможность снижения содержания фосфора и серы в тонкоизмельчённом углеродистом феррохроме, идущем для производства безуглеродистого и азотированного сплава вакуумтермическим способом. Обработывали ферросплавы при нагреве до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда они ещё находятся в твёрдом состоянии, а металлы - дефосфораторы - в твёрдом или газообразном. От обработки жидких ферросплавов отказались, поскольку при высоких температурах трудно изолировать систему.

Первоначально опыты проводили в алундовых лодочках, в которые помещали смесь из 8 г углеродистого феррохрома с содержанием серы 0,10 %

фракции <0,063 мм 2-3 г порошка металлического магния марки МГ-0. Лодочки с содержимым нагревали до 900 °С в печи ТГ-1 и выдерживали в течение 4-5 часов, в это время через печь продували очищенный аргон.

В дальнейшем для большего использования магния опыты проводили в металлических цилиндрических тиглях из жаропрочной стали (длина 100 мм, наружный диаметр 40 мм, толщина стенок 10 мм). Содержимое тигля тщательно заваривали и помещали в разогретую печь. После изотермической выдержки тигли охлаждали, отрезали верхнюю часть, извлекали содержимое и после обработки в воде и растворе кислоты подвергали химическому анализу. Результаты опытов приведены в таблице 7, из которой видно, что в герметичном рабочем пространстве использование магния увеличивается и при определённом соотношении количеств феррохрома и магния можно получить в конечном металле содержание серы $\approx 0,020$ %.

Таблица 4.7 – Исследование процесса десульфурации феррохрома металлическим магнием

Масса вещества, г		Температура, °С	Продолжительность обработки, ч	Содержание S, %		Степень десульфурации, %
феррохрома	Mg			исходное	после обработки	
8(а)	3,0	900	5	0,10	0,045	55
8(а)	3,0	900	4	0,10	0,045	55
8(а)	2,0	900	4	0,10	0,053	47
15(м)	1,0	850	4	0,11	0,021	81
15(м)	0,75	850	4	0,11	0,023	79
15(м)	0,15	850	4	0,11	0,023	79
15(м)	0,075	850	4	0,11	0,023	79
15(м)	0,030	850	4	0,11	0,050	55

Примечание: (а) - опыты проводили в алундовых лодочках;
(м) - опыты проводили в металлических тиглях.

Проверяли также влияние исходных концентраций серы на степень очищения металла от них. Применяли металл фракции <0,063 мм, обработку вели аналогично в металлических тиглях. Результаты обработки представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Влияние исходных концентраций серы в металле на степень десульфурации магнием

Масса феррохрома, г	Избыток Mg, %	Продолжительность обработки, ч	Содержание S, %		Степень десульфурации, %
			исходное	после обработки	
15	500	4,0	0,110	0,021	81,0
20	400	2,0	0,100	0,009	91,0
15	600	2,0	0,100	0,037	63,0
50000	400	2,0	0,052	0,034	34,6
15	2000	1,5	0,030	0,020	33,3
1000	2500	2,0	0,035	0,014	59,0

Из таблицы 4.8 видно, что независимо от начального содержания серы, концентрацию её в феррохроме можно получить $<0,020$ %, но степень удаления примесей уменьшается с понижением исходных концентраций их и даже увеличение навески магния не позволяет повысить степень очистки металла. При значительных количествах магния он не расходуется полностью, вероятно, его можно использовать вторично.

После проведения лабораторных исследований масштаб опытов был увеличен, а навеска феррохрома достигала 50 кг. Использовали промышленный передельный феррохром, в котором фракция $< 0,315$ мм составляла 80-100 %. Ферросплав вместе с магнием помещали в цилиндр из жаропрочной стали, который заваривали с обоих концов. К внутренним стенкам цилиндра приваривали три ребра для лучшего перемешивания металла, причём некоторые тигли вращали с определённой скоростью (таблица 4.9). В остальном порядок проведения опытов был прежним.

Результаты опытов [139] показывают, что, несмотря на увеличенный масштаб экспериментов, при меньшем избытке магния (400 %) возможно удаление серы на 62,2 % с конечным содержанием в металле 0,020 %. Увеличение изотермической выдержки >2 часов, а также ускоренное вращение реторт нерационально.

Металл после выщелачивания и сушки не загрязнён неметаллическими включениями; рентгеноструктурный анализ показал полное отсутствие в нём сульфидов. Основной фазой оказался карбид $(Cr, Fe)_7C_3$. Спектральный анализ обнаружил в спеках (в порядке убывания): Fe, Cr, Si, Al, Ti, Cu, Ni, Mn, Sn, т.е. элементы, имеющиеся в обычном металле.

Помимо вышеперечисленного авторы указывают, что расход магния на 1 т передельного феррохрома зависит от исходного содержания вредных примесей в металле. Для промышленного феррохрома расход магния не превысит 5 кг/т. Избыток магния против стехиометрически необходимого для удаления серы из феррохрома должен составлять 400-500 % (отн.); в случае применения кальция избыток его составляет 2500-3000 % (отн.), поскольку

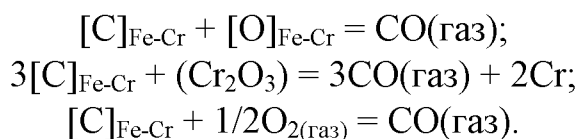
кальций менее устойчив на воздухе и окисляется уже при перемешивании смеси. Увеличение крупности зерна обрабатываемого ферросплава снижает степень очищения металла от вредных примесей. Желательно иметь в основном фракцию зерна <0,315 мм.

Таблица 4.9 – Изменение процесса десульфурации феррохрома при различных соотношениях феррохрома и марганца

Масса феррохрома, кг	Навеска Mg, г	Избыток Mg, %	Продолжительность обработки, ч	Скорость вращения, об/мин	Содержание S, %		Степень десульфурации, %
					Исходное	после обработки	
1	2	3	4	5	6	7	8
1,0	30	5000	1,0	-	0,034	0,013	62,0
1,0	15	2500	2,0	-	0,034	0,014	59,0
1,0	10	1670	2,0	-	0,034	0,006	82,4
1,0	5	835	2,0	-	0,034	0,008	76,5
2,0	100	8300	4,0	-	0,034	0,011	67,8
2,0	20	1670	2,0	-	0,034	0,012	65,0
6,0	75	1300	4,0	30	0,070	0,007	90,0
10,0	200	3200	4,0	30	0,033	0,011	66,6
50,0	500	800	2,0	60	0,053	0,025	52,8
50,0	250	400	2,0	60	0,053	0,034	36,0
50,0	500	800	4,5	160	0,053	0,026	51,0
50,0	250	400	4,5	160	0,053	0,029	45,3
50,0	500	800	6,0	350	0,053	0,021	60,3
50,0	250	400	6,0	350	0,053	0,020	62,2

Разнообразные источники [140, 141] в качестве основных методов рафинирования ферросплавов называют внепечную обработку как жидкого, так и твёрдого металла. Применительно к углеродистому феррохрому большинство методов (например обработка окислительными шлаками, газообразным кислородом и вакуумирование) направлено на рафинирование сплава от углерода. Однако при вакуумтермическом рафинировании жидкого сплава помимо снижения концентрации углерода наблюдается также уменьшение содержания в металле серы и других вредных примесей [131].

В основу процесса положено обезуглероживание феррохрома в вакууме по реакциям:



Данный вариант обработки металла имеет значительные недостатки, такие, как улет частиц жидкого хрома и высокую стоимость оборудования.

Выводы:

Промышленный углеродистый феррохром содержит в большем или меньшем количестве различные примеси (цветные и редкие металлы, неметаллические включения, газы и др.). При выплавке сталей ответственных марок значительная часть этих примесей переходит в сплав, что оказывает вредное влияние на качество металла.

Обзор литературных данных показывает многообразие способов десульфурации высокоуглеродистого феррохрома.

Основными способами являются: использование шихтовых материалов с изначально низким содержанием серы или подготовленных шихтовых материалов, проведение плавки в условиях, обеспечивающих как можно больший переход серы в шлак и внепечную обработку готового металла. Последняя группа методов, как правило, требует больших затрат и сложна в исполнении. В то время как жёсткий контроль за химическим составом используемых в процессе плавки шихтовых материалов, в частности правильный подбор восстановителя, являющегося основным поставщиком серы в печь - наиболее простой путь к получению качественных ферросплавов.

Изучение некоторых теоретических закономерностей получения углеродистого феррохрома, а также опытных наработок ферросплавных заводов в области десульфурации позволяет сделать следующие рекомендации:

1 Предъявлять к шихтовым материалам, поступающим на завод и предназначенным для выплавки углеродистого феррохрома, высокие требования по содержанию вредных примесей (в том числе и серы). Прежде всего это относится к восстановителю и рудной части шихты.

2 Использовать в качестве восстановителя малозольные и низкосернистые углеродистые материалы, например нефтяной, пековый, торфяной коксы, отдельные сорта углей, отходы графитизации, гидролизный лингин и др. Проведённые ранее на Кузнецком заводе ферросплавов исследования показали, что предпочтительным будет применение лингина, поскольку его отличают одновременно малая зольность и низкое содержание вредных примесей. Интерес к этому материалу вызван наличием его крупных ресурсов, не находящихся применения и специфичностью свойств, близких к древесному углю. Кроме того, использование нетрадиционных восстановителей при выплавке ферросплавов позволит улучшить работу ферросплавных печей.

3 Применять в качестве рудной части шихты предварительно подготовленные материалы: обожжённую хромовую руду, хромовые окатыши, брикеты, концентрат и др. В частности, доказано, что содержание оксида хрома в кусковой фракции обожжённой руды несколько выше, чем в исходной;

содержание оксида железа после обжига значительно возрастает в результате доокисления монооксида железа до оксида, а концентрация фосфора

и серы - снижается, что, по видимому, связано с большим истиранием бедной руды и переходом пустой породы в пылеватые фракции.

4 Поскольку на активность серы в феррохроме значительное влияние оказывает углерод и кремний (установлено, что с увеличением содержания углерода в феррохромном сплаве при 1600-1760 °С коэффициент активности серы повышается; влияние кремния несколько меньше, чем углерода, однако также велико) в процессе плавки необходимо обеспечить получение сплава с достаточно высоким (но, не превышающим требования стандартов и ГОСТов) содержанием углерода и кремния в металле.

5 В процессе плавки необходимо обеспечить десульфуризирующее действие шлака, для чего нежелательна слишком большая вязкость (то есть, следует наводить легкоплавкие шлаки). Также следует иметь глубокую посадку электродов.

6 Полностью использовать возможности внепечной обработки металла, позволяющей широко маневрировать как вариантами десульфурации, так и параметрами того или иного метода.

7 Следует стремиться использовать способность редкоземельных и щелочноземельных металлов оказывать существенное влияние на степень десульфурации. Для чего применять: карбид кальция или его отходы в качестве присадки в ковш до выпуска; выдержку тонкоизмельчённого феррохрома в среде жидкого или газообразного магния, а также других ЩЗМ; присадку лигатуры РЗМ в ковш с металлом после скачивания шлака и другие методы обработки жидкого и твёрдого феррохрома.

Обобщая вышесказанное, необходимо отметить значительное разнообразие способов десульфурации углеродистого феррохрома. В целях разработки метода десульфурации применительно к условиям АЗФ, целесообразно рассмотреть возможность проведения на заводе соответствующих исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Впервые установлены аналитические уравнения ликвидуса и определены положения тройных и четверных эвтектик в оксидных системах на основе хрома. Теоретическое исследование по установлению фазовых равновесий в системе М-Fe-Cr-Al-S и формирования полей кристаллизации фаз в главных ее сечениях показало, что в областях, непосредственно характеризующих составы хромовых руд и окатышей, температура наиболее легкоплавкой эвтектики составляет 1958,4 К, которая не позволяет при приемлемых температурах осуществить агломерацию или обжиг окатышей с расплавлением. Однако при окомковании хромовых руд с керамзитовыми глинами и дальнейшем их обжиге по мере высокотемпературного взаимодействия хромовой руды с глиной происходит образование в значительных количествах кордиерита и энстатита, которые будут способствовать твердофазному спеканию окатышей.

2. Методами неизотермической кинетики исследованы процессы, протекающие при обжиге окатышей. Анализ уровня энергии активации диффузионных процессов, протекающих при термической обработке, и отвечающих за твердофазное упрочнение спекаемых материалов показал, что они протекают с достаточной скоростью для обеспечения высокой степени завершенности при температурах обжига окатышей (1200-1250 °С).

3. Лабораторные опыты по получению сырых и обожженных окатышей из немолотой хромовой руды и исследование их свойств показали принципиальную возможность производства хромитовых окатышей в промышленных условиях с применением в качестве связующего керамзитовой глины. Отказ от помола шихтовых материалов компенсируется повышенным расходом керамзитовой глины (6-8%), что позволяет при температуре 1200-1250 °С достичь прочности на сжатие 60-80 кг/ок.

4. Проведены комплексные лабораторные исследования важнейших для электротермических процессов металлургических свойств (восстановимость и УЭС) окатышей, которые показали их высокие качественные характеристики.

5. Технология производства обожженных хроморудных окатышей отработана на Актюбинском заводе ферросплавов. В результате получены окатыши, характеризующиеся следующими механическими свойствами: прочность на сжатие 60,4 кг/ок; прочность на удар 52,9 %; прочность на истирание 13,7%, прочность на сбрасывание 89,2 %.

6. По результатам работы промышленной печи установлена высокая эффективность хроморудных окатышей для использования при выплавке углеродистого феррохрома. При этом улучшаются электрические и технологические режимы плавки, увеличивается производительность печей на 8,46 %, снижается расход электроэнергии на 5,42 %, и повышается извлечение хрома до 94,3 %.

7. Изучение некоторых теоретических закономерностей получения углеродистого феррохрома, а также опытных наработок ферросплавных заводов в области десульфурации позволяет сделать следующие рекомендации:

использовать в качестве восстановителя малозольные и низко-сернистые углеродистые материалы

следует стремиться использовать способность редкоземельных и щелочно-земельных металлов оказывать существенное влияние на степень десульфурации.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана и опробована в промышленном масштабе технология окомкования мелочи хромовой руды с применением керамзитовой глины. Изучены важнейшие металлургические свойства окатышей и проведением промышленных испытаний показана высокая эффективность их использования при выплавке феррохрома.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Полученные теоретические результаты имеют существенное значение для практики производства хромовых сплавов и могут быть использованы при разработке новых, совершенствовании применяемых способов подготовки хромовых руд и выплавки углеродистого феррохрома. Технологические результаты могут быть использованы в ферросплавном производстве при выплавке углеродистого феррохрома для улучшения технико-экономических показателей производства и более рационального использования хроморудного сырья.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Согласно акта АО «ТНК «Казхром» использование окатышей при выплавке феррохрома позволяет экономить до 5,42 % электроэнергии, увеличить производительность печей на 8,46 %, и повысить степень извлечения хрома до 94,3 %.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа выполнена на высоком научном уровне на основе глубоких теоретических исследований в области фазовых равновесий в сложных металлургических системах на основе оксида хрома, детального изучения направления изменения состава фаз в окатышах при их обжиге с выявлением особенностей процессов первичного, промежуточного и конечного фазообразования, экспериментального изучения металлургических свойств сырых и обожженных окатышей. Высокий уровень работы подтверждается результатами промышленных испытаний технологий окомкования немолотой хромовой руды и выплавки углеродистого феррохрома с применением окатышей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Колоярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и передельного феррохрома // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1979. – №1. – С.1-2.
- 2 Жучков В.И., Гальперин Л.Л., Кашин В.В. и др. Окускование хромосодержащего сырья // Электromеталлургия. – 2003. – №9. – С. 35-42.
- 3 Мазалецкий Г.Д. Возможные пути совершенствования производства кремниевых и хромистых ферросплавов // Электromеталлургия. – 2003. – №9. – С.32-35.
- 4 Кадарметов Х.Н. Состав и металлургические свойства Актюбинских хромовых руд // Производство ферросплавов №1. – 1972. – С.6-17.
- 5 Абдулабеков Е.Э., Гриненко В.И., Байсанов С.О. и др. Производство хромитовых окатышей для выплавки высокоуглеродистого феррохрома // Сталь. – 2003. – №5. – С.39-41.
- 6 Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. – М.:ЭЛИЗ. 1999. – 582 с.
- 7 Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация», сер. Ферросплавное производство. – 1983. – №1. С.1-8.
- 8 Naruse Wataru. Production by the sintering process // Metall bull. – 1971. – P. 87-91.
- 9 Новости черной металлургии за рубежом // Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». – 1975. – № 81. – 24 с.
- 10 Lankes B., Boehm W. Experiences and operational results with a chromium-ore palletizing plant based on the LEPOL process // Proceedings of the first international ferroalloys congress. – Johannesburg, 1975. – P.39-46. (Пер. № В-29844.)
- 11 Pellets for SiCr // Metal Bulletin Monthly. – 1975. – № 59. – P. 8-19.
- 12 Ивафути Х. и др. Установка для окатыwania хромовых руд, перерабатываемых в крупной электропечи // Нихон кокан гихо. – 1976. – № 71. – С.277-289. (Пер. И А-56873.)
- 13 Ивафути Х., Каиатаки Т., Имамуре Т. Работа закрытой вращающейся электропечи мощностью 35 МВА для производства высокоуглеродистого феррохрома // Ферроалой. – 1977. – Т.25, №1. –С.1-7. (Пер. № А-49270.)
- 14 Чумарова И.В. Совершенствование процессов подготовки сырья для ферросплавного производства за рубежом // Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1984. – № 2. – С.1-27.
- 15 Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1982. – № 2. – 22 с.
- 16 Новости черной металлургии за рубежом // Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». – М., 1981. – №64И.
- 17 Otani T., Ichikawa K. Manufacture and use of prereduction chromium ore pellets // Proceedings of the first international ferroalloys congress Johannesburg. – 1975. – P.31-37. (Пер. К В-29842.)
- 18 Japanese advances // Metal Bulletin Monthly. – 1975. – Vol.59 – P.17-18.

- 19 Камэбана Седан. Влияние углерода на предварительное восстановление хромовой руды // Тэцу то хаганэ. – 1975. – № 4. – С.40.
- 20 Bruce See J. Development in Chromium – 1979 // Journal of Metals. – 1980. Vol.32, № 4. – P.52-55.
- 21 O'Shaughnessy O.P., Sciarone M. // INFACON - 80. Proceedings of the 2nd international Ferro-alloys congress. – Lausanne. – 1981. – P.370-384.
- 22 Nilsson D. Chromium in Finland // Skillings' Mining Review. – 1979, Vol.68, №. – P.10-14.
- 23 Каталог / фирма «Оутокумпу», Финляндия.
- 24 Continuous feeding of preheated charge with the Outokumpu feeding system // Metal Bulletin Monthly. – 1980. – №114. – P.21.
- 25 Колоярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и переплавленного феррохрома // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1979. – №1. – С.4-5.
- 26 Apostolides G.A., Papathanasion C. Technology and economics of the mining beneficiation and smelting of chromite concentrates in an integrated state-owned ferrochrome complex // Transactions of the Institute Mining and Metallurgy, Sec C. – 1983. – Vol.92. – №9. – P.117-128.
- 27 Greece's first ferro-chrome plant // Metal Bulletin Monthly. – 1983. – №149. – P.51-55.
- 28 Brauer P., Leitner W., Ottenschlager B. Ferrochrome from the Philippines // Metal Bulletin Monthly. – 1983. – № 149. – P.55-59.
- 29 Schiffer Wilhelm. Inbetriebnahme der Ferrocrom – Anlage der Ferrochrome Philippines Inc. // Stahl und Eisen. – 1984. – Vol.104, №2. – P.69-71.
- 30 Экспресс-информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1982, №4.
- 31 Samancor Limited annual report 1998 // Samancor Limited, 1998. – 58 p.
- 32 Samancor pelletizing project will reduce mining costs // South African Mining, Gold, Coal, and Base Minerals. – 1997. – July. – P.17-34.
- 33 Ruffini, Antonio. Samancor in large capex projects // African Mining. – 1998. – Vol.3. – № 5, P.63-65.
- 34 Hernic expansion will not disrupt market // Metal Bulletin. – 1998. – № 8271. – P.5.
- 35 R200m third furnace for Brits chrom firm // Mining Weekly. – 1998. – Vol.4, № 15. – P.13.
- 36 Официальный сайт «International Chromium Development Association» // <http://www.chromium-asoc.com>.
- 37 Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
- 38 Павлов Н.В., Кравченко, Г.Г., Чупрыкина И.И. Хромиты кемпирсайского плутона. – М.: Наука, 1968. – 183 с.
- 39 Ямагиси Кадзуо, Сата Дзюньити. Физические и металлургические свойства хромитовых руд с различным соотношением MgO/Al_2O_3 // Тэцу то хаганэ. – 1969. – № 2. – С. 12-21.

40 Торопов Н.А., Барзаковский В.П., и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.

41 Колоярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и передельного феррохрома // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1979. – №1. – С. 1-2

42 Хитрик С.И., Волковицкий Г.И. Теория и практика металлургии. – 1940. – № 10.

43 Хитрик С.И., Емлин Б.Н., Ем А.П. и др. Электрометаллургия феррохрома. – М.: Металлургия, 1968. – 148 с.

44 Хохлов Д.Г., Гырдымов Ю.А., Саблин Ю.А. – Науч. труды Уралмеханобр. – Свердловск, 1965. – №12. – С.43-45.

45 Кашин В.В., Леонтьев Л.И. и др. Технологические особенности получения агломерата из хроморудной мелочи и его плавка в электропечах // Сталь. – 2004. – №4. – С.36-40.

46 Сухарников Ю.И., Мирко В.А., Акбердин А.А. и др. О перспективах создания эффективной технологии окускования мелочи хроморудного сырья Казахстана // Комплексное использование минерального сырья Казахстана. – 1998. – №2. – С.76-80.

47 Максимов Ю.С., Федоренко Н.В., Першина Р.Ф. Способ окускования мелкой хромовой руды // Производство ферросплавов: Межвуз. сб. науч. тр. Кузбасский политех. ин-т. – Новокузнецк. – 1986. – С.56-62.

48 А.с. 1186680. СССР. Способ агломерации хромовых руд / Гладков Н.А., Якушев В.С., Гринвальд А.А. и др.; опубл. 1985, Бюл. № 39.

49 А.с. 10000468. СССР. Шихта для производства железохромового агломерата / Жембус М.Д., Гладков Н.А., Ульянов А.Г. и др.; опубл. 1983, Бюл. №8.

50 Аганичев П.В. Опыт работы экспериментального цеха Актюбинского завода ферросплавов по усовершенствованию технологии получения феррохрома // Всесоюзное совещание ферросплавщиков / Труды научно-технического общества черной металлургии. – 1963. – Т.42. – С.89-94.

51 Гинзбург Л.А., Безверхний В.И., Журавлев В.М. и др. Результаты полупромышленных плавов брикетированных и окатанных хромитовых руд // Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. – 1961. – №4. – С.9-15.

52 Безверхний В.И., Луговых И.В., Журавлев В.М. и др. Подготовка шихты для выплавки феррохрома // Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. – 1962. – №5. – С.3-10.

53 Нахабин В.П., Кадарметов Х.Н. и др. Выплавка углеродистого феррохрома на хроморудных брикетах, упрочненных в автоклаве // Сталь. – 1971. – №8. – С.726.

54 Приходько Т.И., Цалапова Н.М., Пупышев Н.В. Окускование хромитового сырья Казахстана для ферросплавного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 1991. – №2. – С.58-63.

55 Колоярцев В.Л., Загуменко В.И., Аганичев П.В. и др. Выплавка углеродистого и передельного феррохрома из частично восстановленных и нагретых окускованных шихт // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1972. – №4.

56 Белогуров В.Я., Израилев Л.М., Кудрявцев В.С. Выплавка углеродистого феррохрома из горячих металлизированных окатышей // Сталь. – 1972. – №7. – С.609-612.

57 Гетманчук В.М., Волков В.С., Колоярцев В.Л. и др. Применение хромоугольных окатышей при производстве углеродистого и передельного феррохрома // Научные труды ЧЭМК №4. – М.: Metallurgy. – 1975. – С.43-49.

58 Колоярцев В.Л., Пупышев Н.В., Белогуров В.Я. и др. Использование мелких хромовых руд в производстве углеродистого и передельного феррохрома // Обзорная информация / ин-т «Черметинформация». сер. Ферросплавное производство. – 1984. – №2.

59 Кадарметов Х.Н. Производство углеродистого феррохрома // Обзорная информация. сер. Ферросплавное производство. – 1983. – №1. – С.8-9.

60 Федоренко Н.В., Сафиуллин Р.Б. Испытание обожженных хромитовых окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома // Производство ферросплавов: Науч. тр. НИИМ. – Челябинск: Metallurgy, 1991. – С.16-21.

61 Братченко В.П., Копырин И.А. Окускование ферросплавной шихты (обзор) // Производство ферросплавов №8. – М.: Metallurgy, 1980. – С.5-10.

62 Гриненко В.И., Петлюх П.С., Такенов Т.Д. и др. Освоение технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием брикетированной мелочи хромитовой руды // Сталь. 2001. – №. 12. – С.28-30.

63 Тарабина В.П., Аганичев П.В. Состав и структура частично восстановленной хромовой брикетированной шихты // Производство ферросплавов №2. – 1973. – С.22-25.

64 Тиль В.В., Шашкин В., Фурсенко А.Ф. и др. Разработка и реализация технологии брикетирования хромитового концентрата на Донском горно-обогатительном комбинате // Промышленность Казахстана. – 2002. – №2. – С.84-89.

65 Фурсенко А.Ф. Совершенствование технологии брикетирования хромитового концентрата 0-3 мм на фабрике № 1 ОАО «Донской ГОК» // Проблемы совершенствования технологии на обогатительных предприятиях Казахстана – Наука и практика: материалы семинара совещания. – Алматы, 2002. – С.52-54.

66 Святлов Б.А., Головачев Н.П., Абдулабеков Е.Э. и др. Освоение выплавки высокоуглеродистого феррохрома на АЗФ с применением хроморудных брикетов // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: XXX сб. трудов ХМИ им. Ж. Абишева. Книга 2. – Алматы, 2002. – С.182-190.

67 Акбердин А.А. Разработка теории и технологии подготовки и металлургической переработки железорудного и ферросплавного сырья с использованием химически активных компонентов. Дисс... докт. техн. наук.: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 1994. – 334 с.

68 Гриненко В.И., Такенов Т.Д., Жакибеков Т.Б. Освоение ресурсосберегающих технологий выплавки феррохрома на Актюбинском заводе ферросплавов // Промышленность Казахстана. – 2000. – №1. – С.82-84.

69 Абдулабеков Е.Э., Байсанов С.О., Избембетов Д.Д. и др. Окомкование мелкой хромовой руды // Физико-химические проблемы в химии и металлургии: Мат. рег. науч.-прак. конф. – Караганда: КарГУ, 2002. – С.114-116.

70 Гриненко В.И., Петлюх П.С., Такенов Т.Д. и др. Освоение технологии электротермии высокоуглеродистого феррохрома с использованием окатышей из мелочи хромитовой руды на АО «Феррохром» // Промышленность Казахстана. – 2000. – №4. – С.74-76.

71 Гриненко В.И., Петлюх П.С., Такенов Т.Д. и др. Освоение технологии электротермии высокоуглеродистого феррохрома с использованием окатышей из мелочи хромитовой руды на АО «Феррохром» // Комплексное использование минерального сырья (сборник трудов ХМИ) – Караганда, 2002. – С.324-331.

72 Гриненко В.И. Теоретические и технологические аспекты повышения конкурентоспособности хромистых ферросплавов Казахстана. Дисс...докт. техн. наук.: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 2002. – 329 с.

73 Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. и др. Хром Казахстана. – М.: Металлургия, 2001. – 416 с.

74 Кац М.Ш., Трабина В.П., Аганичсв П.П. Исследование восстановимости высокомагнезиальных хромовых руд Актюбинского месторождения // Сталь. – 1974. – №10. – С.911-912.

75 Морозов А.Н., Лисняк С.С., Беликов А.М. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления // Сталь. – 1963. – №2. – С.137-139.

76 Платонов В.Ю. Разработка и промышленное освоение технологических процессов производства хромистых ферросплавов с использованием боратовых руд Казахстана. Дисс... канд. техн. наук.: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 2001. – 154 с.

77 Островцева И.С. Влияние состава и свойств шлаков углеродистого феррохрома на степень извлечения хрома // Хромистые ферросплавы. – М.: Металлургия, 1986. – С.48-53.

78 Жило Н.Л., Острцова И.С., Мизин В.Г. и др. Физико-химические свойства шлаков углеродистого феррохрома // Сталь. – 1983. – №3. – С.35-39.

79 Хитрик С.И., Емлин Б.И., Ем П.А. и др. Электрометаллургия феррохрома. – М.: Металлургия, 1968. – 148 с.

80 Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 506 с.

81 Кадарметов Х.Н. Выбор шлаков при выплавке углеродистого феррохрома и ферросиликохрома // Производство ферросплавов №2. – М.: Металлургия. – 1973. – С.66.

82 Кадарметов Х.Н. Шлаки углеродистого феррохрома и ферросиликохрома // Производство ферросплавов №7. – М.: Металлургия. – 1978. – №7. – С.89.

- 83 Кадарметов Х.Н. Производство углеродистого феррохрома // ин-т Черметинформация. Ферросплавное производство. – 1983. – №1. – С.9-11.
- 84 Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1985. – 347 с.
- 85 Когата Киеси, Токахата Киеси Кадзуш, Сасабэ Киитиро. Производство высокоуглеродистого феррохрома // Япония, заявка кл. 10 16 (C22C 33/04), № 52, – заявл. 17.05.76, № 51 – опубл. 18.02.77.
- 86 Smelting of High-carbon Ferrochromium // Iron and Steel. – 1962. – Vol.35, № 3. – P.82-87.
- 87 Безобразов С.В., Щедровицкий Я.С. Эффективность хромистых ферросплавов // Хромистые ферросплавы. – М.: Metallurgy, 1986. – С.5-8.
- 88 А.с. 968092 СССР. Способ выплавки углеродистого феррохрома из магнезиальных хромитовых руд / В.Г. Мизин, Н.Л. Жило, Н.С. Острцова и др. Опубл. 23.02.83.
- 89 Ем Н.А., Гасик М.И., Сураев Г.Г. и др. Опытнo-промышленное опробование выплавки углеродистого феррохрома с использованием в качестве флюса щелочного гранита // Повышение эффективности производства и улучшение качества электроферросплавов. – Днепропетровск, 1978. – С.126-129.
- 90 Щедровицкий Я.С. Производство ферросплавов в закрытых печах. – М.: Metallurgy, 1976. – 272 с.
- 91 Гасик М.И., Новиков Н.В., Жакибеков Т.Б. и др. Выплавка выуглеродистого феррохрома на глиноземистых шлаках // Сталь. – 1988. – №8. – С.48-52.
- 92 Гетманчук В.М., Волков В.С., Попов В.П. Исследование возможности использования шламов углей в качестве углеродистого восстановителя при производстве феррохрома // Труды ЧЭМК №3. – М.: Metallurgy. – 1971. – С.31-37.
- 93 **Гриненко** В.И., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О. и др. Опыт использования в производстве высокоуглеродистого феррохрома низкофосфористых фракционированных углей // Сталь. – 1999. – № 6. – С.34-35.
- 94 Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т.12, №3. – С.602-604.
- 95 Пилоян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т.2, № 7. – С.1298-1301.
- 96 Kissinger H.E. // Analyt. Chem. – 1957. – Vol.29, №11. – P.1702.
- 97 Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрией // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т.12, №13. – С.3174-3178.
- 98 Арсентьев П.П., Падерин С.Н., Серов Г.В. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов – М.: Metallurgy, 1989. – 288 с.
- 99 Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Зверева Н.В., Федосеев М.С. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиций по данным ДТА // Пластические массы. – 1998. – №8. – С.28-30.

- 100 Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т.18, №11. – С.2883-2885.
- 101 Измалков А.Н. Площадь пика как мера теплового эффекта. М., 1984. 35с. – Деп. в ВИНТИ №2982-В27.
- 102 Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: ИЛ, 1961. – С.294.
- 103 Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: АН СССР, 1961. – 368 с.
- 104 Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.Ж. Породообразующие минералы. Т.3. – М.: Мир, 1966. – 212 с.
- 105 Каирбаева З.К. Термоактивность кемпирсайских хромшпинелидов // Вестник АН Каз.ССР. – 1967. – №10. – С. 64-72.
- 106 Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. – М.: Metallurgy, 1966. – 150 с.
- 107 Витюгин В.М., Богма А.С. Оценка комкуемости мелкозернистых материалов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1969. – №4. – С. 18-22.
- 108 Серебряник Г.И., Чернышев А.М., Цылев Л.М. Критерии оценки комкуемости железорудных магнетитовых концентратов // Сталь. – 1974. – №5. – С. 394-396.
- 109 Использование малозольных углеродистых восстановителей при выплавке ферросплавов/В. М. Страхов, В. М. Минаев, В. М. Меньшенин, Ю. П. Канаев//Производство ферросплавов. - Челябинск: Metallurgy, 1991. - С. 21-29.
- 110 Особенности выплавки 75 %-ного ферросилиция из шихт, окучкованных с полукоксом и гидролизным лингином / В. С. Кудрявцев, В. В. Мураховский, С. И. Хитрик и др.//Сталь. 1974. № 2. С. 129-131.
- 111 Углеродистый феррохром. Каталог фирмы “Outokumpu”. Информация ин-та “Черметинформация” Новости металлургии за рубежом, 1978, № 60.
- 112 Выплавка углеродистого и перedельного феррохрома из частично восстановленных и нагретых окучкованных шихт / В. Л. Колоярцев, В. И. Загуменко, П. В. Аганичев и др.// Информация ин-та “Черметинформация”, сер. 5, вып. 4, 1972, 13 с.
- 113 Обжиг хромовой руды в шахтной печи/А. А. Миронов, Н. В. Федоренко, С. Н. Дегтянников //Повышение эффективности и качества ферросплавов. - МЧМ СССР. М.: Metallurgy, 1986. - с. 5-12.
- 114 А. А. Миронов, В. Л. Колоярцев, И. Г. Ракитин и др.//Сталь, 1984, № 5, с. 32-34.
- 115 Исследование спекания тонкоизмельченного хроморудного концентрата / В. С. Кудрявцев, Л. П. Костенко, Н. В. Пупышев//Производство ферросплавов. Тематический сборник № 3 - М.: Metallurgy, 1974, с. 23-31.
- 116 Роль добавок при прокаливании хромовой руды / В. И. Васильев, В. П. Зайко и др.// Производство ферросплавов. Тематический сборник № 3 - М.: Metallurgy, 1974, с. 37-40.

117 Получение высококачественных сплавов хрома из недифицитного сырья/А. С. Дубровин, Б. В. Воронин и др.//Повышение эффективности и качества ферросплавов. Тематический сборник научных трудов. - М.: Металлургия, 1986, с. 19-27.

118 Испытания обожжённых хромитовых окатышей при выплавке высокоуглеродистого феррохрома/Н. В. Федоренко, Р. Б. Сафиуллин, Т. И. Приходько, В. Г. Замыслов//Производство ферросплавов. - Челябинск: Металлургия, 1991. - с. 16-21.

119 Металлы. 1998. № 1. с. 63.

120 Влияние содержания серы в шихтовых материалах и углерода в металле на концентрацию серы в углеродистом феррохроме/Справка о НИР. - Ермак, 1986.

121 Электрометаллургия феррохрома/С. И. Хитрик, Б. Н. Емлин, А. П. Ем и др. - М.: Металлургия, 1968. - 147 с.

122 Некоторые зависимости технологических параметров и качества углеродистого феррохрома при выплавке его в мощных рудовосстановительных печах/Ю. И. Мухин, А. А. Парфенов - Ермаковский завод ферросплавов//Тезисы докладов всесоюзного научно - технического совещания "Повышение качества и эффективности производства ферросплавов". - Челябинск, октябрь 1979. - с. 58-59.

123 Металлургия ферросплавов / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. пер. с нем. - М.: Металлургия, 1976. - 480 с.

124 Теория и технология электрометаллургии ферросплавов/М. И. Гасик, Н. П. Лякишев: Учебник для вузов - М.: СП Интернет Инжиниринг, 1999.

125 Производство ферросплавов / В. П. Елютин и др. - М.: Металлургиздат, 1957, с.169.

126 В. И. Алексеев, Л. А. Шварцман//Металлы. Изд-во АН СССР, 1965. № 1.

127 Г. Г. Сурсаев/Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. ЦНИИ ЧМ, 1965.

128 J. Metals, 1962, v. 14, N 12, p. 897-902. (Бюлл. ЦНИИ ЧМ, 1963, № 11, p. 463.

129 М. Ш. Кац и др./Бюлл. ЦНИИ ЧМ, 1963, № 21 (473), с. 38-39.

130 М. Ш. Кац //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана, 1961, № 3, с. 11-13.

131 Электрометаллургия стали и ферросплавов: Учебник для вузов/Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рошин, Н. В. Мальков - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1995, 592 с.

132 Выплавка товарного феррохрома из хромосодержащих отходов/Д. Д. Избембетов, П. С. Петлюх, Н. И. Эпштейн и др.//Сталь, 1998, № 7, с. 32-34.

133 Термодинамические особенности металлотермического получения сплавов со щелочноземельными и редкоземельными элементами/А. С. Дубровин, Ю. А. Агеев//Новая технология и техническое перевооружение ферросплавного производства. - Челябинск: Металлургия, 1989, с. 114-122.

134 Раскисление металлов / И. С. Куликов - М.: Металлургия, 1975, 504 с.

135 М. И. Гасик, С. И. Хитрик, В. И. Погорелый и др./Авт. свид. СССР № 349734 - “Открытия, изобр., пром. образцы, тов. знаки”, 1972, № 26, с. 67.

136 О рафинировании хрома в расплавах активных металлов/А. С. Дубровин, С. В. Беляев, В. Л. Кузнецов, В. И. Хяккинен//Металлы, 1999, № 3, с. 15-22.

137 Десульфурация углеродистого феррохрома/ М. И. Гасик, В. И. Погорелый, Г. Г. Сурсаев // Производство ферросплавов. Тематический отраслевой сборник № 3. - М.: Металлургия, 1974, с. 171-174.

138 В. Л. Колоярцев, С. В. Безобразов, Ю. Г. Пономаренко/Авт. свид. № 229569. - “Изобр., промышл. обр, тов. знаки”, 1968, № 33, с. 49.

139 Дефосфорация и десульфурация ферросплавов щелочноземельными металлами/В. Л. Колоярцев, Р. Б. Сафиуллин и др.// Производство ферросплавов. Тематический отраслевой сборник № 3. - М.: Металлургия, 1974, с. 160-171.

140 Вакуумная металлургия /А. М. Самарин - М.: Металлургиздат, 1958.

141 Основы легирования сталей /В. С. Меськин - М.: Металлургиздат, 1959, с. 607-628.