

На правах рукописи

ПОПОВ Владимир Анатольевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ
ИЗ ХРОМИТОВОГО СЫРЬЯ СОПЧЕОЗЕРСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШУНГИТА**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия черных,
цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2005

Работа выполнена в ОАО «Институт Гипроникель»

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор

Цемехман Лев Шлёмович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Оницин Борис Петрович

кандидат технических наук,
доцент

Серебряков Вячеслав Фёдорович

Ведущая организация: ГНЦ РФ «Институт Гинццветмет»

Защита состоится « ____ » _____ 2005 г в ____ час ____ мин.

на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, хим. корпус, ауд. 51.

Факс (для отзывов): (812) 535-01-00

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан _____ 2005 г

Ученый секретарь

доктор технических наук,
профессор

Кондратьев С. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ*

Актуальность темы. В последние годы в мире резко возросло потребление хрома, что связано с увеличением использования легированных этим элементом сталей и сплавов (нержавеющих, жаропрочных, радиационно-стойких и пр.) для ядерной энергетики, аэрокосмической промышленности, реактивной авиации, химического и специального машиностроения. С другой стороны, существенно сократилось число месторождений богатых хромовых руд, ранее являвшихся основным сырьем для производства хромосодержащих легирующих сплавов – феррохрома, ферросиликохрома и пр. Закономерно возрастает интерес к добыче относительно бедных руд, одним из наиболее перспективных источников которых для России является Сопчеозерское месторождение хромитов (СМХ). Однако для вовлечения таких руд в ферросплавное производство требуется адаптация известных технологий к переработке относительно бедного сырья.

Значительный интерес представляет освоение металлургической промышленностью нового типа восстановителя – карельских шунгитов. Основой этого минерала является аморфная углеродная матрица в сочетании с высокодисперсным кристаллическим оксидом кремния, т. е. оба главных компонента шунгита представлены в нем в наиболее активной форме. Такой материал может быть использован как эффективный комплексный флюс-восстановитель, в том числе при получении феррохрома.

Цель работы. Разработать технологию производства ферросплавов из хромитового сырья Сопчеозерского месторождения с использованием шунгита в качестве флюса-восстановителя.

Методы исследований. Исследование процессов выплавки и рафинирования феррохрома проведено в лабораторных условиях с применением тигельной плавки в индукционной печи, а также в укрупненно-лабораторных

* Автор выражает благодарность к. т. н. С. П. Кормилицыну за творческую помощь в проведении работы

условиях – плавка в двухэлектродной электропечи.

Для анализа физико-химических свойств материалов использовались масс-спектрометрия, термогравиметрия. Исходные материалы и продукты плавки исследованы методами химического анализа, оптической и электронно-растровой микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа.

Научная новизна

1. Установлены кинетические характеристики процесса восстановления хромитового концентрата различными восстановителями. Показана высокая активность шунгита в ходе восстановления концентрата при высоких температурах.

2. Выявлен характер протекания процессов испарения расплавов хромитового сырья и феррохрома при температурах промышленной плавки. На основе полученных данных по давлению пара компонентов выполнен расчет активности оксида хрома в расплаве концентрата, а также активности хрома и железа в расплаве феррохрома.

3. В процессе исследования микроструктуры основных исходных материалов и продуктов плавки установлено, что максимальное содержание хрома в получаемом феррохроме определяется отношением содержаний хрома и железа в хромовой шпинели, входящей в состав исходной руды.

Практическая значимость

1. Разработана технология получения и рафинирования феррохрома по трехстадийной схеме на основе руд и концентратов Сопчеозерского месторождения. Показана пригодность концентратов СМХ для производства товарных марок высокоуглеродистого феррохрома и феррохрома с пониженным содержанием углерода, а также ферросиликохрома.

2. Разработана технология брикетирования мелкозернистого хромитового концентрата с различными связующими веществами. Установлена возможность получения достаточно прочных брикетов в случае использования в

качестве связующего бентонитовых глин. При плавке таких брикетов получен феррохром, соответствующий требованиям стандарта по составу.

3. Предложен метод получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием шунгита в качестве дополнительного флюса-восстановителя. Получен патент на эту технологию (пат. RU 2228383 C2) [6].

4. Выданы исходные данные для технико-экономических расчетов производства высокоуглеродистого феррохрома из смеси концентратов Сопчеозерского месторождения, с использованием в качестве восстановителя кокса, а также с заменой 15% и 30% углерода кокса на углерод шунгита.

На защиту выносятся:

1. Технология получения и рафинирования феррохрома на основе хромитового сырья Сопчеозерского месторождения с использованием в качестве восстановителя шунгита, включающая в себя подготовку концентратов к плавке методом брикетирования, выплавку высокоуглеродистого и передельного феррохрома, выплавку ферросиликохрома и использование последнего для силикотермического восстановления хромитового сырья.

2. Результаты исследований процессов, протекающих при получении и рафинировании феррохрома, включая термогравиметрическое исследование процесса восстановления хромитового концентрата различными твердыми и газообразными восстановителями, масс-спектрометрию процессов испарения расплавов хромитового сырья и феррохрома, а также исследование микроструктуры исходных материалов и продуктов плавки методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Апробация. Результаты работы докладывались на заседании металлургической секции научно-технического совета ОАО «Институт Гипроникель» (2002-2004 г) и конференции молодых специалистов ОАО «Институт Гипроникель» (2002 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 печатных работах (в т. ч. 1 патент).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 7 разделов, общих выводов и списка литературы из 101 наименования. Работа изложена на 188 страницах, содержит 94 таблицы, 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

В СССР основным источником сырья для производства феррохрома являлись месторождения Актюбинской области Казахстана (Кемпирсайский массив), руды которых в настоящее время для российских предприятий труднодоступны. Имеющиеся на территории России крупные месторождения хромитов (сотни миллионов тонн руды с высоким содержанием оксида хрома) расположены в малоосвоенном районе (приполярный Урал), для вовлечения их в производство необходимы крупные капитальные вложения, в том числе для развития инфраструктуры.

Значительный интерес как перспективный источник хромитового сырья привлекает Сопчеозерское месторождение, расположенное в Мончегорском районе Мурманской области, в непосредственной близости от комбината Североникель. Содержание Cr_2O_3 в рудах данного месторождения изменяется от 10 до 52% и при бортовом содержании 10% в среднем составляет 24,2%. Перед использованием такой руды в производстве феррохрома требуется ее обогащение.

Руда Сопчеозерского месторождения хромитов (СМХ) и получаемые на её основе концентраты отличаются по составу и структуре от обычно перерабатываемых в ферросплавном производстве, поэтому возникает необходимость опробования известных технологий получения феррохрома применительно к такому новому сырью.

Рассмотрены методы получения и рафинирования феррохрома. Одной из наиболее распространенных схем производства низкоуглеродистого сплава является трехстадийный способ, включающий в себя выплавку высокоуглеродистого передельного феррохрома при углетермическом восстановлении

сырья, восстановление оксида кремния углеродом в присутствии расплава передельного феррохрома с получением ферросиликохрома (углерод карбидов при этом замещается кремнием) и силикотермическое восстановление оксидов рудного сырья с помощью жидкого ферросиликохрома. Так как исходные материалы на последнем этапе содержат мало углерода, получают бедный по этому элементу сплав.

2. Исследование состава и свойств исходных материалов

Согласно проекту обогатительной фабрики, которую предполагается построить для переработки хромитовых руд Сопчеозерского месторождения, запланировано получение 3^х типов концентратов – крупнокускового (-100+50 мм), мелкокускового (-50+10 мм) и мелкозернистого (-0,6 мм). Для проведения исследований в рамках настоящей работы использовали исходную руду СМХ, а также крупнокусковый (2 несколько различающихся по составу партии) и мелкозернистый (3 партии) концентраты. Состав этих материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Содержание, %										
	Cr ₂ O ₃	Fe _{общ.}	в т. ч.		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	ппп
			FeO	Fe ₂ O ₃							
Руда	25,2	8,5	10,67	0,28	26,40	8,8	20,6	1,9	н/о	н/о	3,00
Мелкозернистый конц-т (1 партия)	50,9	13,0	14,01		4,08	11,1	15,8	0,10	н/о	<0,001	-
Мелкозернистый конц-т (2 партия)	46,3	12,4			5,58	12,0	15,6	0,50	0,044	0,003	
Мелкозернистый конц-т (3 партия)	48,0	11,8			6,90	9,9	16,9	0,30	0,036	0,003	
Крупнокусковый конц-т (1 партия)	38,6	9,5			11,90	9,9	20,5	0,75	0,050	<0,001	
Крупнокусковый конц-т (2 партия)	42,8	10,6			10,70	11,4	19,8	0,77	0,089	0,010	

Проведено исследование микроструктуры образцов руды и концентратов с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Использовали растровый электронный микроскоп CamScan-4 фирмы «Cambridge Scanning» (Англия) с энергодис-

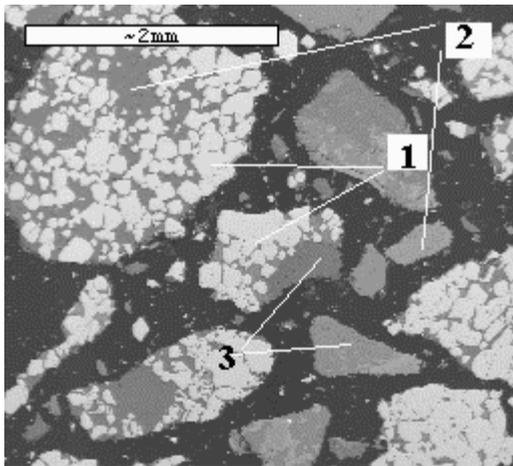
персионным спектрометром и системой обработки LINK ISIS-200. Разрешение детектора отраженных электронов по атомному номеру составляет $0,1Z$ (при $Z=30$), возможно исследование объектов с размерами 0,2-0,3 мкм и более с надежной полуколичественной диагностикой.

Детектор рентгеновского излучения позволяет диагностировать (в том числе количественно) элементы, начиная с бериллия, спектральное разрешение не хуже 148 эВ при интегральной скорости счета 10000 около имп./сек. Количественная диагностика возможна в объемах с линейными размерами более 5 мкм, минимально определяемая концентрация для тривиальных элементов (Fe, Cr, Ti, Mn, Si, Al и т. п.) составляет 0,05-0,1% по массе.

Показано, что основными составляющими руды (рисунок 1) являются хромовая шпинель (хромпикотит), силикат магния (форстерит $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) и силикат магния, кальция (ромбический пироксен). В крупнокусковом концентрате (рисунок 2) содержатся те же основные минералы, что и в руде, отличие состоит лишь в увеличенном количестве хромовой шпинели за счет снижения массы силикатов. Аналогичный состав имеет и мелкозернистый концентрат (рисунок 3).

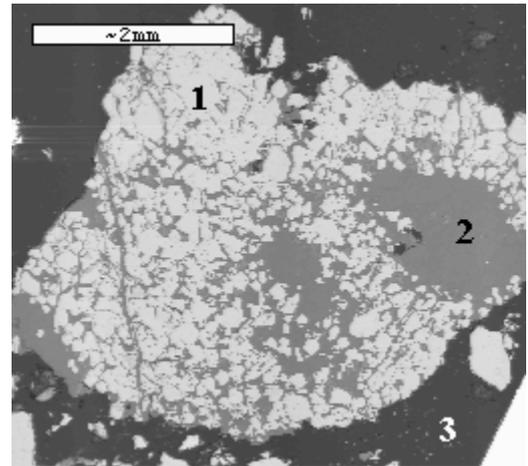
В процессе обогащения хромитовой руды в тяжелых суспензиях в хвосты переходят форстерит и пироксен, а шпинели остаются в концентрате, что приводит к повышению содержания хрома и железа в последнем при одновременном обеднении его по оксидам магния и кремния.

Плавка хромитового сырья протекает при весьма высоких температурах (1700-1800°C) и является недостаточно изученной в части состава паровой фазы, находящейся в равновесии с расплавом. В настоящей работе проведено исследование процессов испарения образцов хромитовой руды и концентрата с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии.



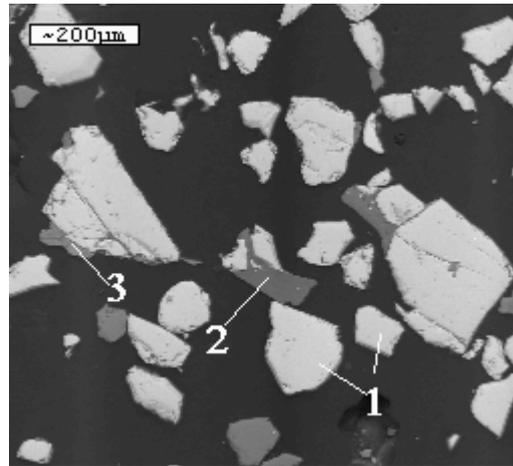
1 – хромовая шпинель, 2 – пироксен,
3 – форстерит

Рисунок 1 - Микроструктура исходной
руды СМХ



1 – хромовая шпинель, 2 – пироксен
3 – форстерит

Рисунок 2 - Микроструктура
крупнокускового концентрата

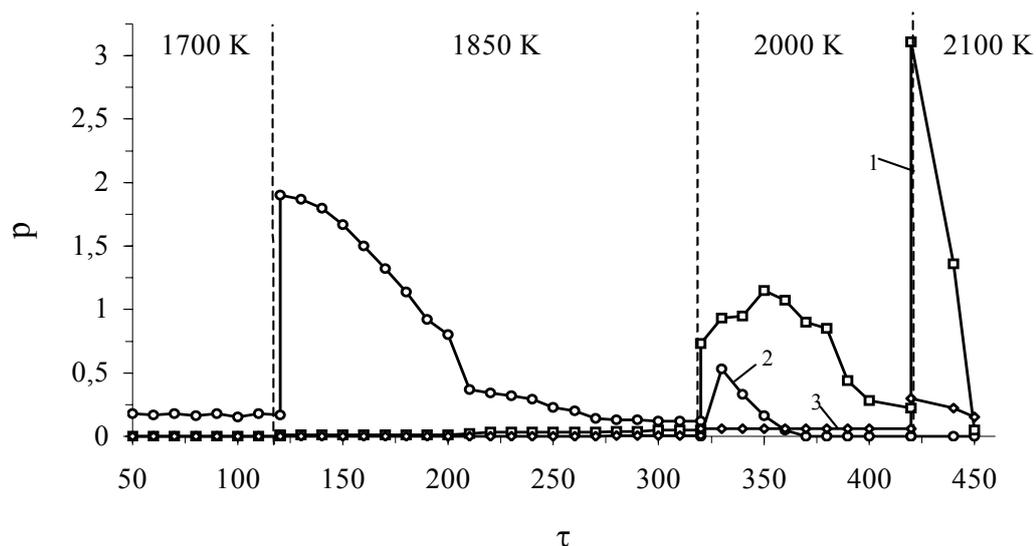


1 - хромовая шпинель, 2 – форстерит, 3 - пироксен

Рисунок 3 - Микроструктура мелкозернистого концентрата

Конструкция использованного прибора (МС-1301) основана на сочетании эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом паровой фазы. Ячейки Кнудсена изготавливали из вольфрама или молибдена.

На рисунке 4 показано изменение парциальных давлений компонентов пара над хромовым концентратом в зависимости от времени испарения и температуры. Рассчитаны значения активности оксида хрома в конденсированной фазе (таблица 2).



1 - Cr, 2 - Fe, 3 – Mg;
 τ – время испарения, мин; P – давление пара, Па

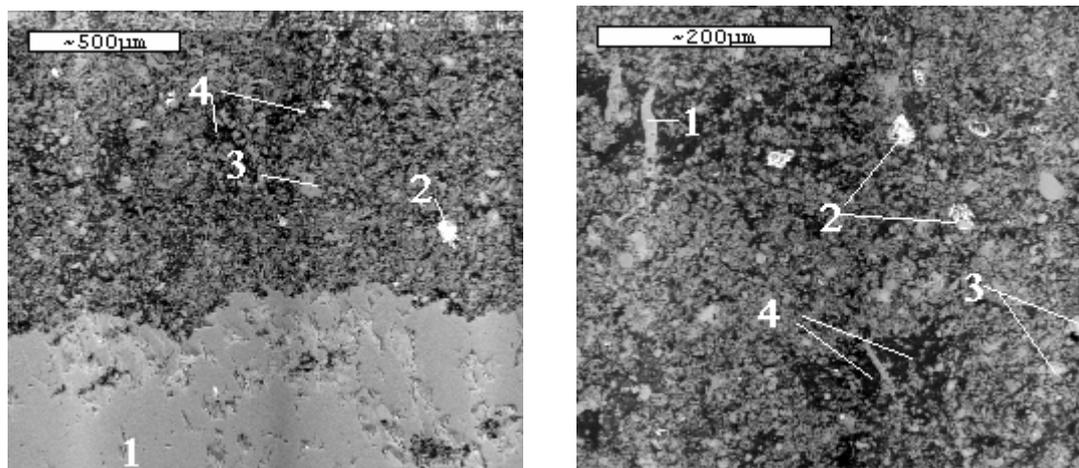
Рисунок 4 - Зависимость парциальных давлений основных компонентов пара над образцом концентрата от времени испарения и температуры

Таблица 2 - Зависимость активности оксида хрома от состава конденсированной фазы

T, K	$a_{Cr_2O_3}$	$\gamma_{Cr_2O_3}$	Содержание, мол.%				
			FeO	Cr ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1850	0,031	0,09	11,1	32,8	38,8	6,7	10,7
1850	0,038	0,11	7,6	34,1	40,3	6,9	11,1
1850	0,11	0,29	5,9	37,3	44,6	-	12,3
2000	0,35	0,91	2,3	38,4	46,2	-	13,1

В качестве восстановителя в данной работе использовали коксик, а также карельский шунгит – новый комплексный флюс-восстановитель, активное вовлечение которого в металлургическое производство началось относительно недавно. Строение последнего весьма необычно - в аморфной углеродной матрице равномерно распределены высокодисперсные кристаллические силикатные частицы – т. е. оба основных компонента этого материала представлены в нем в высокоактивной форме.

Проба шунгита исследована методами РЭМ и РСМА, ее общий вид представлен на рисунке 5.



1 - SiO_2 ; 2 - сульфат Fe; 3 - силикат Al, K; 4 - кремнеуглеродная смесь

Рисунок 5 – Микроструктура пробы шунгита

3 Термогравиметрическое исследование процессов восстановления руд и концентратов СМХ

Проведено исследование процессов восстановления хромитового сырья с помощью различных газообразных и твердых восстановителей. Для этого использовали термогравиметрическую установку с блоком анализа отходящей из реактора газовой смеси на содержание газа, отличного по своим теплофизическим свойствам от реакционного газа (смеси) или газа-носителя.

Выполнен термодинамический анализ поведения чистого Cr_2O_3 при взаимодействии с различными восстановителями в зависимости от температуры. Показано, что процесс восстановления Cr_2O_3 твердым углеродом начинается при температуре 1200°C и практически заканчивается при 1800°C . Взаимодействие оксида хрома с газообразными восстановителями (CO , H_2 , $\text{CO}+\text{CO}_2$, $\text{CO}+\text{H}_2$) в интервале температур $600-1800^\circ\text{C}$ практически не происходит.

Политермический нагрев навески концентрата в инертной атмосфере до 1400°C не сопровождался изменением массы образца, что свидетельствует о термической устойчивости материала.

Для определения реакционной способности твердофазных и газообразных восстановителей по отношению к хромитовому концентрату был прове-

ден политермический нагрев осколков брикетов из концентрата с древесным углем, коксиком или шунгитом в токе аргона либо азота высокой чистоты, а также чистого концентрата в среде водорода или оксида углерода.

Согласно результатам экспериментов, наибольшей реакционной способностью по отношению к концентрату обладает древесный уголь, менее активны шунгит, коксик и водород. Оксид углерода по отношению к хромовому концентрату в указанном температурном интервале практически инертен.

Так как древесный уголь в промышленности практически не применяется, дальнейшие исследования проводились с шунгитом и коксиком. Последний обладает заметно меньшей восстановительной способностью при высоких температурах (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние продолжительности обжига на степень восстановления хромитового концентрата

Температура, °С	Степень восстановления концентрата, %			
	60 минут		90 минут	
	коксик	шунгит	коксик	шунгит
1200	28,6	14,4	35,7	19,6
1300	51,4	66,4	60,0	80,1
1400	72,8	98,4	78,0	100,0

Проведен анализ временных зависимостей скорости и степени восстановления хромитового концентрата шунгитом, найдены кинетические константы уравнения, описывающего зависимость степени восстановления от времени для данного процесса:

$$\alpha = \alpha_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau^{n_1}}) + \alpha_2 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot \tau^{n_2}}),$$

где α – степень превращения; α_1 и α_2 – коэффициенты, зависящие как от содержания оксидов хрома и железа в концентрате, так и от их относительной восстановимости; k и n - кинетические константы, зависящие от температуры; τ - продолжительность процесса. В первом приближении принято, что $n_1 = n_2 = 1$, рассчитанные значения $\alpha_{1,2}$ и $k_{1,2}$ представлены в таблице 4.

Найдена зависимость энергии активации процесса от степени восстановления (рисунок 6). Сложный ход кривой на рисунке 6 обусловлен ступен-

чатым характером восстановления окислов хрома и железа, когда валентность металлов в оксидах постепенно меняется от +3 к +2 и далее до 0, а каждая последующая стадия более энергоемка, чем предыдущая.

Таблица 4 - Кинетические константы временной зависимости степени восстановления концентрата

T, °C	1200	1300	1400
α_1	35,286	96,611	99,080
α_2	2,266	2,025	-5,320
k_1	0,007	0,018	0,113
k_2	0,124	0,198	0,874

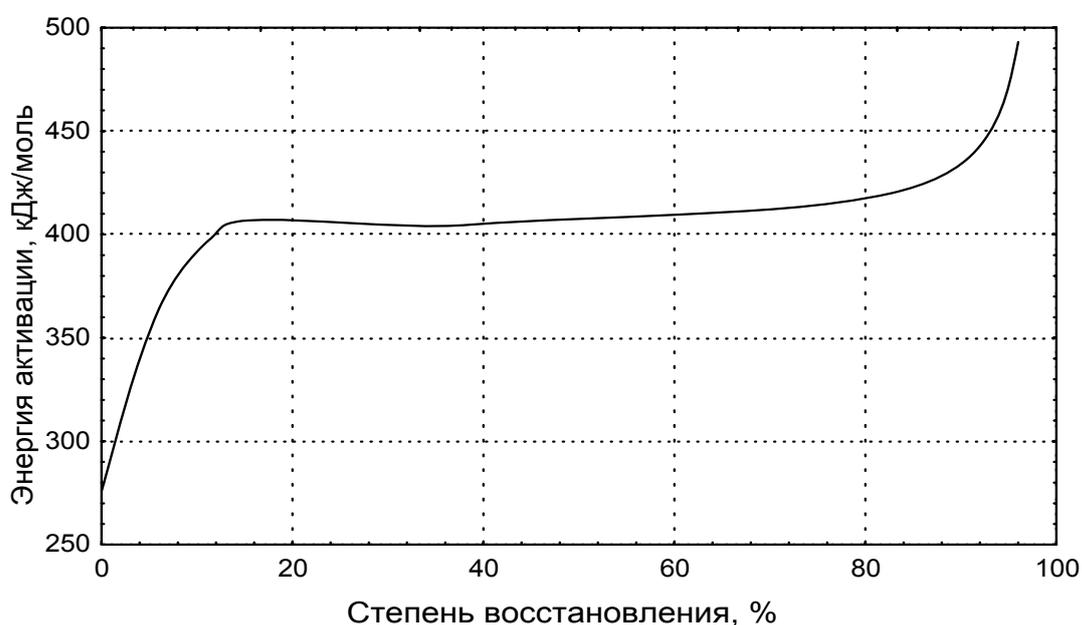


Рисунок 6 - Зависимость энергии активации процесса восстановления хромитового концентрата шунгитом от степени превращения

В целом, обобщая по большим величинам энергии активации, можно сделать вывод о кинетическом режиме восстановления хромитового концентрата шунгитом, при этом наиболее значимым фактором в интенсификации процесса является повышение температуры обжига.

4 Брикетирование концентрата

Разработана методика подготовки мелкозернистого хромитового концентрата к плавке с помощью брикетирования. В качестве связующего использовали порошок сульфитно-спиртовой барды (ССБ), порошок бентонитовой глины или их комбинацию. Установлено, что ССБ придает брикетам большую прочность, чем бентонит, но является источником лишней серы в

получаемом сплаве, поэтому основная часть опытов проведена с бентонитом.

Помимо концентрата и связующего, в шихту для брикетирования вводили шунгит (1,7-3,4 % от массы концентрата).

Брикетирование проведено на гидравлическом прессе при давлении прессования до 300 кг/брикет. Брикеты сушили в токе горячего воздуха и обжигали при температурах 1000-1400°C.

Прочностными характеристиками готовых брикетов являются давление раздавливания и фракционный состав осколков после трехкратного сбрасывания брикета на чугунную плиту с высоты 2 метра. Согласно результатам испытаний, при введении в шихту до 7% бентонита и температуре обжига до 1400°C получаемый материал обладает достаточной прочностью для транспортировки и переработки в электропечах. Отчетливых преимуществ комбинированного связующего перед чистым бентонитом с точки зрения прочности брикетов не выявлено, что обусловлено в основном весьма ограниченным допустимым содержанием барды в шихте.

5 Получение высокоуглеродистого и передельного феррохрома

Проведены экспериментальные исследования (в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе) по переработке руды и концентратов Сопчеозерского месторождения на высокоуглеродистый и передельный феррохром.

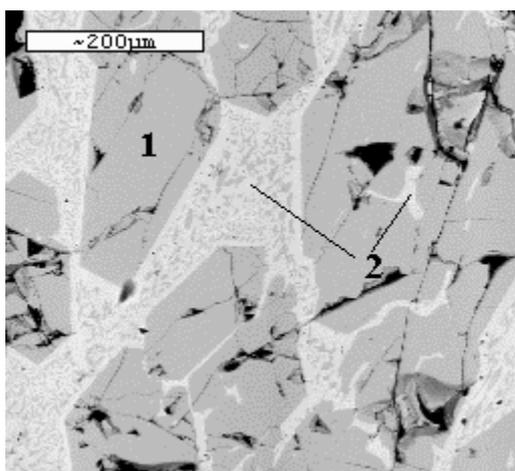
Показано, что при плавке руды может быть получен т. н. Charge Chrome (сплав с пониженным содержанием хрома - 50-55%). При переработке хромитовых концентратов получен сплав с содержанием свыше 60% хрома, по химическому составу вполне удовлетворяющий требованиям ГОСТ 4757-91 «Феррохром. Технические требования» (группа марок FeCr60) или ТУ 14-5-117-79 на передельный феррохром. Извлечение основных элементов в сплав соответствовало обычным показателям промышленной плавки.

Переработка брикетов из мелкозернистого концентрата, изготовленных с применением бентонита в качестве связующего, также привела к получе-

нию соответствующего стандартам сплава. Каких либо преимуществ использования окучкованного материала перед загрузкой концентрата россыпью не выявлено, что для данных условий совершенно естественно – плавка в лабораторной индукционной печи существенно отличается от плавки в промышленности с точки зрения движения потоков расплава и отходящего газа.

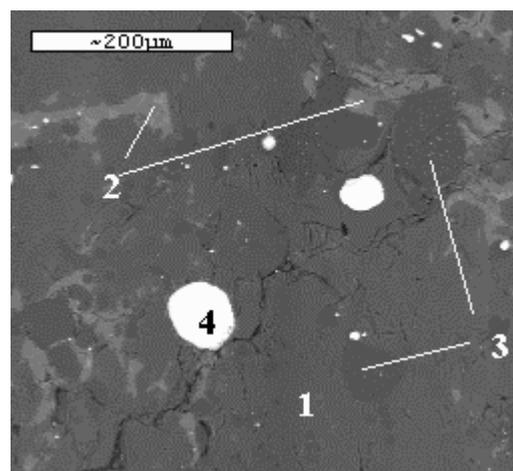
Часть плавков проведена с заменой некоторого количества кокса шунгитом (при сохранении общего содержания углерода в шихте). Показано, что в этом случае уменьшается (в два раза и более) содержание хрома в шлаке и возрастает переход его в сплав, снижается (на 30-50%) продолжительность плавки.

Образцы полученных сплава и шлака исследованы методами РЭМ и РСМА. Типичная структура проб показана на рисунках 7 и 8.



1 – карбид; 2 – металл

Рисунок 7 - Микроструктура высокоуглеродистого феррохрома



1 – силикатное стекло; 2 – шпинель $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$; 3 – MgO ; 4 – корольки

Рисунок 8 - Микроструктура шлака плавки на высокоуглеродистый феррохром

Пробы феррохрома отличаются поликомпонентным составом и содержат не только карбиды, но и металлическую фазу. Содержание углерода в карбидной фазе в основном находится на уровне 9% (приблизительно соответствует $(Fe, Cr)_7C_3$), но встречаются соединения, по составу близкие к $(Fe, Cr)_{23}C_6$ и $(Fe, Cr)_3C_2$.

Шлаки представлены в основном силикатным стеклом с включениями

зональных кристаллов оксидной фазы (шпинель $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$), крупных кристаллов силиката магния (форстерит), оксида магния и металлических корольков.

С помощью высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы образцы высокоуглеродистого феррохрома, полученного в лабораторных условиях. В масс-спектрах пара в диапазоне температур 1600-1800 К фиксировались ионы Cr^+ и Fe^+ (соответствующие, согласно энергиям появления, атомным хрому и железу), соотношение интенсивностей которых зависело от исходного состава образца, температуры и времени испарения. Молекул, содержащих одновременно железо и хром, в паровой фазе не обнаружено. Зафиксировать наличие в масс-спектре ионов Si^+ не удалось из-за значительно приборного фона на $m/e = 28$ ($N_2^+ + CO^+$), поэтому поведение кремния при нагревании образца осталось не исследованным. Углерод в температурном интервале 1200-2400°C остается в камере, так как в масс-спектрах не обнаружены ионы C_n^+ ($n = 1 \div 4$). Сера из образцов удалялась при температуре до 1600 К в виде S_2 , в масс-спектрах фиксировались ионы S_2^+ .

Во вторую (сравнительную) камеру молибденовой испарительной ячейки прибора загружали чистое железо или хром, что позволило определить активность этих элементов в исследуемых составах. В системе наблюдаются знакопеременные отклонения от идеального поведения, коэффициент активности железа составляет 0,27-1,80, хрома 0,13-1,9.

6 Плавка передельного феррохрома, полученного из руды и концентратов СМХ, на ферросиликохром

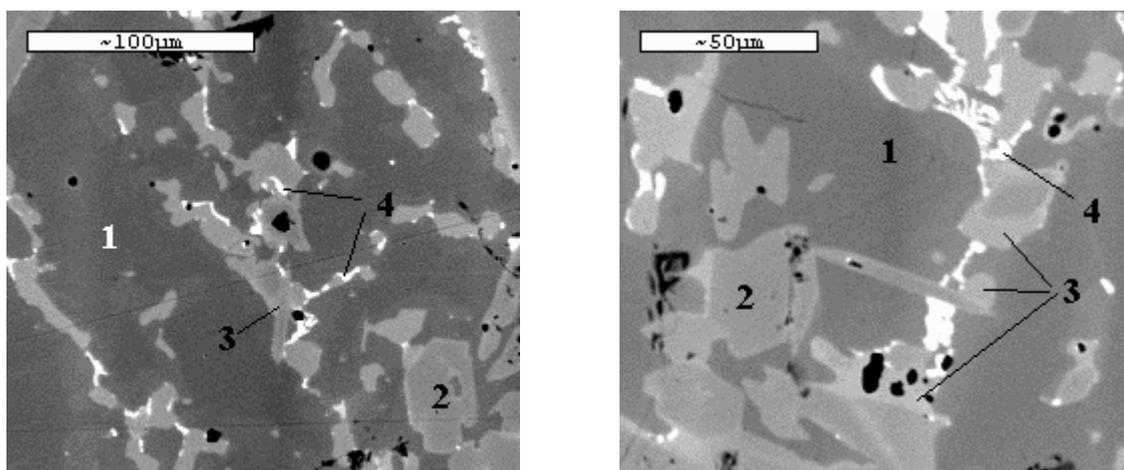
Передельный феррохром, полученный ранее в ходе лабораторных и укрупненно-лабораторных экспериментов, был переработан на ферросиликохром; ряд плавов этой части работы проведены с заменой некоторого количества коксика шунгитом.

Главной особенностью получаемого сплава является низкое содержание кремния (не более 45%, в основном на уровне 40%) – значительно ниже,

чем предполагалось (до 50%) при составлении шихты по данным промышленной практики. Извлечение кремния и хрома в ферросиликохром также ниже ожидаемого. Такой результат связан, прежде всего, с условиями проведения эксперимента, как в лабораторном (индукционная печь), так и в укрупненно-лабораторном (электропечь с подовым электродом) масштабе – недостаточный контакт фаз в ходе плавки, интенсивное окисление кремния, некоторый недостаток кварцита и коксика.

Тем не менее, по содержанию основных элементов ферросиликохром удовлетворительно соответствует требованиям стандартов. На основании полученных лабораторных данных можно с уверенностью утверждать, что при работе в промышленных печах возможно получение более богатого кремнием металла, соответствующего требованиям ГОСТа.

На рисунке 9 представлен общий вид пробы ферросиликохрома, исследованной методами РЭМ и РСМА. В составе образца ферросиликохрома обнаружены 4 вида металлической фазы на основе хрома, кремния и железа, несколько различающиеся по содержанию этих металлов, с примесями титана, ванадия, марганца и никеля.



1, 2, 3, 4 – металлическая фаза различного состава

Рисунок 9 - Микроструктура ферросиликохрома

7 Получение низкоуглеродистого феррохрома

Проведены лабораторные и укрупненно-лабораторные исследования по

получению низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим способом с использованием ферросиликохрома, выплавленного ранее в рамках настоящей работы. Перерабатывали как концентраты СМХ, так и исходную руду.

При плавке руды получаемый сплав содержал 53-58% хрома, при плавке концентрата 57-62 %. Содержание кремния в сплаве в отдельных опытах достигало 10%, что связано с недостаточно длительной выдержкой расплава при высокой температуре. Ни в лабораторных, ни в укрупненно-лабораторных условиях не удалось получить сплав, содержащий менее 0,55% углерода, что, прежде всего, обусловлено низким содержанием кремния в ферросиликохроме. Некоторое дополнительное количество углерода в укрупненно-лабораторных условиях вносится в металл электродами печи.

Тем не менее, полученный сплав отвечает требованиям к самой высокой марке среднеуглеродистого феррохрома – FeCr60C10. Можно утверждать, что при переработке хромитовых концентратов Сопчеозерского месторождения в промышленных условиях, с использованием богатого по кремнию ферросиликохрома можно получить товарный низкоуглеродистый феррохром с концентрацией углерода не выше 0,5%.

Структура низкоуглеродистого сплава исследована методами РЭМ и РСМА. Можно отметить, что, как и в высокоуглеродистом феррохроме, здесь присутствуют и металлизированная, и карбидная составляющие, различие между сплавами состоит лишь в соотношении фаз.

Выводы

1. Разработана технология производства высокоуглеродистого феррохрома, феррохрома с пониженным содержанием углерода и ферросиликохрома на основе хромитового сырья Сопчеозерского месторождения.

2. Установлено, что при выплавке высокоуглеродистого феррохрома и ферросиликохрома частичная замена кокса шунгитом при сохранении общего количества углерода в шихте приводит к уменьшению потерь хрома и железа, снижению содержания фосфора в сплаве, сокращению продолжитель-

ности плавки и уменьшению расхода кварцита. Получен патент на способ получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием шунгита в качестве флюса-восстановителя (пат. RU 2228383 C2) [6].

3. Разработана технология подготовки мелкозернистого концентрата к плавке в электропечах методом брикетирования. Установлено, что достаточно прочные, пригодные по составу к переработке на феррохром брикеты могут быть получены при введении в шихту до 7% бентонита и температуре обжига до 1400°C.

4. В ходе термогравиметрического исследования процессов взаимодействия хромитового концентрата с различными восстановителями показано, что шунгит проявляет высокую восстановительную способность по отношению к концентрату, уступая по этому показателю лишь древесному углю. Процесс восстановления имеет сложный ступенчатый характер и протекает в кинетическом режиме, наиболее значимым фактором для интенсификации взаимодействия является повышение температуры.

5. С помощью высокотемпературной масс-спектрометрии установлена последовательность и относительная интенсивность испарения компонентов из расплавов хромитового сырья и феррохрома. Определена активность оксида хрома в расплавах концентрата, а также активность хрома и железа в расплаве феррохрома, в последней системе наблюдали значительные знакопеременные отклонения от идеального поведения.

6. В ходе проведенного исследования микроструктуры основных исходных материалов (хромитовое сырье, шунгит) и продуктов плавки (феррохром, ферросиликохром, шлаки) с помощью РЭМ и РСМА подтвержден многофазный характер феррохрома, содержащего и карбидные, и металлические фазы во всем исследованном диапазоне концентраций углерода. Установлено, что максимальное содержание хрома в получаемом при плавке феррохроме определяется отношением содержаний хрома и железа в хромовой шпинели, входящей в состав исходной руды.

7. По результатам работы выданы исходные данные для расчета экономической эффективности процесса производства различных марок феррохрома на основе хромитового сырья Сопчеозерского месторождения с использованием шунгита.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Кормилицын С. П., Попов В. А., Цемехман Л. Ш. и др. Разработка технологии переработки хромитового сырья // Балтийские металлы, 2003. - № 2. - С. 15-17

2. Попов В. А., Лопатин С. И., Цемехман Л. Ш. и др. Исследование процессов испарения сложных оксидных систем на основе оксида хрома (III) // Ж. прикл. химии, 2003. - Т. 76. - Вып. 10. - С. 1606-1608

3. Попов В. А., Ерцева Л. Н., Кормилицын С. П. и др. Исследование структуры феррохрома и ферросиликохрома методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. // Электromеталлургия, 2003. - № 7. - С. 37-43

4. Кормилицын С. П., Войханская Н. Л., Попов В. А. и др. Исследование процесса брикетирования мелкозернистого хромитового концентрата // Электromеталлургия, 2003. - № 12. - С. 35-38

5. Попов В. А., Гаврилов С. Н., Бурылев Б. П. и др. Распределение хрома между шлаком и металлом в восстановительных условиях // Славяновские чтения. Сварка – XXI век: Сб. – Липецк: ЛЭГИ, 2004. – С. 128-129

6. Способ получения углеродистого феррохрома: пат. RU 2228383 С2: МПК⁷ С 22 С 33/04 / Войханская Н. Л., Кормилицын С. П., Попов В. А. и др.; патентообладатель ОАО «Институт Гипроникель». - № 2002119478; заявл. 17.07.2002; опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13