МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М.О. АУЭЗОВА

Александр Сергеевич Колесников

«МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ»

Учебное пособие
для студентов высших учебных заведений
специальности 5В070900-«Металлургия»

Шымкент 2014г.

УДК
ББК
К

Рецензенты:

Протопопов А.В.- д.т.н., профессор, начальник инновационного центра ЮКГУ им. М.Ауэзова.

Капсалямов Б.А.- д.т.н., заместитель директора ТОО «Корпорация Казахмыс»- Карагандинский литейный завод.

Загайнов С.А.- д.т.н., заведующий кафедрой «Металлургия железа и сплавов» УрФУ им. первого Президента РФ, Б.Н. Ельцина

К 30 Колесников А.С.

Металлургия ферросплавов. Учебное пособие.- Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, 2014. -120с.

ISBN

Учебное пособие посвящено описанию основ ферросплавного производства, характеристикам ферросплавной продукции, разновидностям ферросплавов, способам и методам их получения, основных характеристик основного и легирующего элемента, химическому составу, а также современному состоянию и перспективам их получения.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений по специальности 5В070900-Металлургия.

В учебном пособии даны контрольные вопросы для самоконтроля знаний студента.

Учебное пособие рекомендовано к изданию учебно-методическим советом Южно-Казахстанского государственного университета им. М.Ауэзова, протокол №__ от «__»___2014г.

УДК
ББК

ISBN

© ЮКГУ им. М. Ауэзова
© Колесников А.С.

Содержание

Введение…… 5
1 Способы производства ферросплавов. Виды ферросплавных печей и их конструкции принципы работы…… 6
1.1 Производство ферросплавов…… 6
1.2 Классификация ферросплавных процессов по виду используемого агрегата технологическим признакам…… 9
1.3 Виды и конструкции ферросплавных печей……... 13
2 Производство кремниевых ферросплавов и технического кремния……. 20
2.1 Производство ферросилиция…… 20
2.2 Производство кристаллического кремния……. 24
3 Производство марганцевых ферросплавов…… 28
3.1 Производство ферромарганца…….. 28
3.2 Производства силикомарганца……. 31
3.3 Производство металлического марганца…… 33
4 Производство хромистых ферросплавов…….. 37
4.1 Производство высокоуглеродистого феррохрома…… 37
4.2 Производство ферросиликохрома и металлического хрома……. 42
5 Ферротитан…… 46
5.1 Производство ферротитана……... 46
6 Феррованадий…… 55
6.1 Основы технологии получения феррованадия…….. 55
7 Ферровольфрам……... 64
7.1 Производство ферровольфрама……. 64
8 Ферромолибден…… 72
8.1 Свойства молибдена, его концентраты и технология выплавки ферромолибдена……. 72
9 Ферониобий……. 82
9.1 Ниобий и его свойства, способы получения ферониобия……. 82

10 Ферробор……. 88
10.1 Свойства бора, его сплавы и ферробор…… 88
11 Алюминиевые ферросплавы……. 94
11.1 Свойства алюминия и ферросплавы на его основе…. 94
11.2 Ферросиликоалюминий…….. 104
12 Современное состояние ферросплавного производства РК и перспективы развития…… 109
Список использованной литературы……. 117

Введение

Ферросплавное производство является составной частью горно-металлургического комплекса, поскольку главная задача ферросплавной промышленности - первичное извлечение (восстановление) металлов из природных минеральных образований, добываемых из руд.

Постоянно увеличивающийся выпуск стали в мире сопровождается ростом выплавки ферросплавов. Развитие индустриально-инновационной промышленности Республики Казахстан, способствующее экономическому развитию страны требует огромные объемы выпуска различной по физическим свойствам стали, металлов и соответственно комплексных ферросплавов. Потребление ферросплавов и, следовательно, их производство напрямую зависят от количества выплавляемой стали.

Ферросплавы - это, прежде всего многокомпонентные, комплексные, сплавы, содержащие наряду с широко применяемыми элементами новые компоненты в наиболее благоприятных сочетаниях. Их физико-химические свойства должны способствовать необходимому воздействию на расплав при меньшем расходе по сравнению со стандартными сплавами или давать больший эффект при одинаковом расходе. При этом должна быть обеспечена возможность: использования низкосортных и забалансовых руд; увеличение выпуска ферросплавов без введения дополнительных мощностей агрегатов; уменьшения расхода сплавов потребителями; повышение качества стали.

В результате работы с настоящим учебным пособием «Металлургия ферросплавов» студент получит целостное представление о теории и технологии производства различных ферросплавов, будет готов к переходу от теоретического изучения к практическому, что способствует приобретению им навыков теории и технологии производства ферросплавов.

Настоящее учебное пособие «Металлургия ферросплавов» посвящено основам теории, технологии, современному состоянию и перспективам ферросплавного производства.

1 Способы производства ферросплавов. Виды ферросплавных печей и их конструкции принципы работы.

1.1 Производство ферросплавов.

Ферросплавное производство является составной частью горно-металлургического комплекса, поскольку главная задача ферросплавной промышленности - первичное извлечение (восстановление) металлов из природных минеральных образований, добываемых из недр. Руды имеют в своем составе нерудные минералы, пустую породу. Поэтому руду в большинстве случаев подвергают обогащению одним или последовательно несколькими способами (гравитационным, магнитным, электрическим, флотационным, реже- химическим) с получением концентратов, в которых содержание ведущего металла существенно выше по сравнению с исходной рудой. Использование концентратов, а не исходной руды позволяет получать ферросплавы с большим содержанием ведущего элемента, с меньшим содержанием примесных элементов (фосфора, серы, цветных металлов), уменьшить количество шлака и отходящих газов и существенно снизить удельный расход электроэнергии.

Начало производства и использования ферросплавов относится к концу XIX в., когда в доменных печах была освоена выплавка углеродистого ферромарганца и бедного ферросилиция. Ферросплавы с высоким содержанием металлов, имеющих большее химическое сродство к кислороду, чем железо, а также ферросплавы с низким содержанием углерода или содержащие тугоплавкие металлы доменным способом получить невозможно. Производство ферросплавов всей гаммы трудновосстановимых элементов с низким содержанием углерода успешно освоено в XX веке в дуговых электрических печах.

Ферросплавы - это сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом, вольфрамом и другими элементами, применяемые в производстве стали для улучшения ее свойств и легирования. Вводить в сталь нужный элемент не в виде

чистого металла, а в виде его сплава с железом удобнее вследствие более низкой температуры его плавления и выгоднее, так как стоимость ведущего элемента в сплаве с железом ниже по сравнению со стоимостью технически чистого металла.

Исходным сырьем для получения ферросплавов служат руды или концентраты. Для производства основных сплавов - ферросилиция, ферромарганца; силикомарганца и феррохрома - пользуются рудами, так как в них высоко содержание окислов элемента, подлежащего восстановлению. При производстве ферровольфрама, ферромолибдена, феррованадия, ферротитана и других сплавов руду вследствие малой концентрации в ней полезного элемента обогащают, получая концентрат с достаточно высоким содержанием окислов основного элемента.

Ферросплавы получают восстановлением окислов соответствующих металлов. Для получения любого сплава необходимо выбрать подходящий восстановитель и создать условия, обеспечивающие высокое извлечение ценного (ведущего) элемента из перерабатываемого сырья.

Восстановителем может служить элемент, обладающий более высоким химическим сродством к кислороду, чем элемент, который необходимо восстановить из оксида. Иначе говоря, восстановителем может быть элемент, образующий более химически прочный оксид, чем восстанавливаемый элемент. Восстановительные процессы облегчаются, если они проходят в присутствии железа или его оксидов. Растворяя восстановленный элемент или образуя с ним химическое соединение, железо уменьшает его активность, выводит его из зоны реакции, препятствует обратной реакции - окислению. В ряде случаев температура плавления сплава с железом ниже температуры плавления восстанавливаемого элемента, следовательно, реакция может протекать при более низкой температуре.

В зависимости от вида применяемого восстановителя различают три основных способа получения ферросплавов: углевосстановительный, силикотермический и алюминотермический. Наиболее дешевым является углерод,

поэтому его используют при производстве углеродистых ферромарганца и феррохрома, а также всех сплавов с кремнием (кремний препятствует переходу углерода в сплав). Реакции восстановления металлов из их оксидов углеродом эндотермичные, поэтому углевосстановительный процесс требует подвода тепла - обычно это тепло, выделяемое электрическими дугами ферросплавной печи. Выплавку ферросплавов углевосстановительным процессом осуществляют в так называемых восстановительных (рудовосстановительных) ферросплавных печах с трансформаторами мощностью 10-115МВ•А, работающих непрерывным процессом, т.е. с непрерывной загрузкой шихты в печь и периодическим выпуском продуктов плавки.

Силикотермическим и алюминотермическим способами получают ферросплавы с пониженным или очень низким содержанием углерода: среднеуглеродистые и малоуглеродистые ферромарганец и феррохром, безуглеродистый феррохром, металлические хром и марганец, ферросплавы и лигатуры с титаном, ванадием, вольфрамом, молибденом, цирконием, бором и другими металлами.

Требования к качеству ферросплавов. Качество ферросплавов характеризуется содержанием и пределами колебаний ведущего элемента, концентрацией регламентируемых сопутствующих примесей (C, P, S, цветных металлов, N, H, O и др.), гранулометрическим составом, плотностью, состоянием поверхности кусков, температурой плавления, содержанием неметаллических включений и вкраплений шлака.

Химический состав. Основным показателем качества ферросплава является его химический состав и прежде всего содержание в нем ведущего элемента, При этом важно постоянство содержания ведущего элемента в ферросплаве отдельных плавок, объединяемых в одну партию.

Гранулометрический состав. Важной характеристикой качества ферросплава является его гранулометрический состав, поскольку при правильном его выборе ускоряется процесс расплавления, обеспечивается высокое усвоение легирующего элемента стальной ванной. По требованию

потребителей ферросплавы поставляются со строго заданным гранулометрическим составом. Важное значение имеют также механические свойства ферросплавов, поскольку от них зависит выбор дробильных устройств для получения сплавов, заданного гранулометрического состава.

Контрольные вопросы:

1 Что такое ферросплавы?

2 Дайте определение термину «ферросплав»

3 Способы производства ферросплавов.

4 Охарактеризуйте требования предъявляемые к качеству ферросплавов

5 Охарактеризуйте химический состав ферросплавов.

6 Охарактеризуйте гранулометрический состав ферросплавов.

1.2 Классификация ферросплавных процессов по виду используемого агрегата технологическим признакам.

Основные способы производства ферросплавов, существующие в настоящее время: электропечной, металлотермический, доменный, электролитический, специальные методы.

Электропечной способ основан на использовании дуговых электрических печей, в которых тепло выделяется при прохождении тока через газовый промежуток и шихтовые материалы, обладающие достаточно высоким электрическим сопротивлением. Процессы характеризуются высокими температурами в области горения электрических дуг, осуществлением процессов с любым составом газовой фазы (восстановительной, окислительной, нейтральной) и в вакууме. Мощность печной установки можно легко и быстро изменять с полной автоматизацией ее работы.

Металлотермический способ основан на использовании тепла химических реакций восстановления оксидов элементов алюминием и кремнием. Эти процессы могут

проводиться без подвода электрической энергии, хотя в последние годы большинство технологий предусматривает предварительное расплавление шихтовых материалов в дуговых электрических печах для интенсификации процесса, экономии дорогих восстановителей и более полного извлечения ведущих элементов из шихты в металл.

Доменный способ позволил впервые получить ферросплавы, содержащие кремний, марганец и хром, но этот способ требует значительного расхода высококачественного кокса, а получаемые сплавы содержат углерод на пределе насыщения, поэтому в доменной печи невозможно получить ферросплавы с низким содержанием углерода. Так, при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи расход кокса на 1 т сплава составляет 1700... 1800 кг, тогда как при выплавке этого сплава в рудно-термической электропечи расход кокса составляет не более 450…500 кг/т, что и определяет более низкую стоимость сплава, выплавленного электротермическим способом. В доменной печи невозможно создать температурные условия для получения ферросплавов, содержащих металлы, имеющие существенно большее химическое сродство к кислороду, чем железо, а также тугоплавкие металлы.

Электролитический способ основан на электролизе водных растворов или расплавленных солей и используется для получения особочистых металлов. Этот способ связан со значительных расходом электроэнергии и необходимостью использования особо чистых исходных материалов.

Специальные методы используются для получения и рафинирования сплавов в вакуумных печах сопротивления, индукционных печах и в конвертерах, что позволяет производить ферросплавы и чистые металлы с весьма низким содержанием углерода, кислорода, водорода, неметаллических включений, а также азотированные.

Разнообразие используемых восстановителей обусловливает ряд особенностей ферросплавных процессов, которые являются основанием для их классификации по различным технологическим признакам.

Непрерывные и периодические процессы. Ферросплавные процессы подразделяются на непрерывные и периодические.

Непрерывные процессы ведут в стационарных рудно-термических электрических печах. Печи могут быть однофазными (с одним или двумя электродами) и трехфазными с тремя или с большим числом электродов, кратным трем. Печи питаются переменным током промышленной частоты (50 Гц), могут иметь круглую или прямоугольную ванну. Печи с круглой ванной оборудованы электродами круглого сечения, печи с прямоугольной данной могут иметь как круглые, так и плоские (прямоугольные, овальные) электроды. В печах с круглой ванной электроды располагаются по вершинам равностороннего треугольника, в печах с прямоугольной ванной - в одну линию. Непрерывные процессы характеризуются непрерывной загрузкой шихты в рудно-термическую электропечь с закрытым колошником. Шихта расположена в печи на определенном уровне в течение всего процесса. Электроды постоянно погружены в шихту, а выпуск металла и шлака ведется периодически или непрерывно. При этом используют печи большой единичной электрической мощности (16,5... 100 МВ*А), а в качестве восстановителя применяют углерод» содержащие материалы (кокс, полукокс, реже - антрацит, уголь).

Периодические процессы ведут с использованием определенного количества шихтовых материалов, предназначенных для одной плавки. Загруженная в печь шихта полностью проплавляется с восстановлением оксидов ведущих элементов. Плавку ведут в дуговых электрических печах сталеплавильного типа мощностью 5...8 МВ-А (силикотермические процессы) или в плавильных горнах (алюмотермические процессы). Выпуск продуктов плавки (металла и шлака) ведут периодически, чаще всего выпускают из печи металл и шлак одновременно.

Бесшлаковые и шлаковые процессы. К бесшлаковым процессам относят выплавку ферросплавов, при которой количество шлака незначительно и составляет 3...5% от массы металла (например, выплавка кристаллического

кремния, ферросилиция, ферросиликохрома). При бесшлаковых процессах шлак образуется оксидами, содержащимися в небольших количествах в рудах, концентратах, золе коксика и не восстановленными во время плавки.

Шлаковые процессы сопровождаются образованием значительного количества шлака. Кратность шлака может составлять 1,2... 1,5 при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца и ферросиликомарганца и 2,0...3,5 при получении низкоуглеродистого феррохрома и металлического марганца силикотермическим способом.

Флюсовые и бесфлюсовые процессы. Выплавку ферросплавов при периодическом процессе чаще всего ведут флюсовым способом, хотя в определенных условиях целесообразна бесфлюсовая плавка. При флюсовом способе восстановление оксидов ведущего элемента происходит по реакциям:

$$2MeO \cdot Si0_2 + 2C + CaO = 2Me + CaO \cdot SiO_2 + 2CO;$$
$$2MeO + Si + CaO = 2Me + CaO \cdot Si0_2;$$
$$3MeO + 2A1 + CaO = 3Me + CaO \cdot A1_2O_3.$$

Введение флюса снижает активность $Si0_2$ и AI2O3 в шлаке, что сопровождается увеличением выхода восстанавливаемого металла. В качестве флюсов используют материалы, содержащие CaO, MgO и другие компоненты, образующие наиболее прочные химические соединения с оксидами - продуктами реакций восстановления. При этом уменьшается вязкость шлака, снижается (или повышается) температура плавления шлака, уменьшается концентрация в ферросплаве примесей, что приводит к более полному извлечению ведущего элемента и повышению качества ферросплавов.

Возможна электропечная плавка и бесфлюсовым методом. При Этом снижается расход электроэнергии и увеличивается производительность печи, но степень восстановления ведущего элемента уменьшается. Шлак содержит значительное количество оксидов ведущего элемента и его обычно используют для выплавки ферросплавов. При этом уменьшается расход флюса и

повышается сквозное использование ведущего элемента. Однако бесфлюсовый способ может быть осуществлен при использовании высококачественных руд и концентратов с низким содержанием фосфора и других примесей. Выбор варианта технологии плавки с введением флюса в шихту или плавки без флюса определяется качеством получаемого ферросплава, его экономичностью, возможностью повышения производительности печи.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте электропечной способ

2 Охарактеризуйте металлотермический способ

3 Охарактеризуйте доменный способ

4 Охарактеризуйте электролитический способ

5 Дайте характеристику специальным методам

6 Дайте характеристику непрерывным и периодическим процессам.

7 Дайте характеристику бесшлаковым и шлаковым процессам.

8 Дайте характеристику флюсовым и бесфлюсовым процессам.

1.3 Виды и конструкции ферросплавных печей

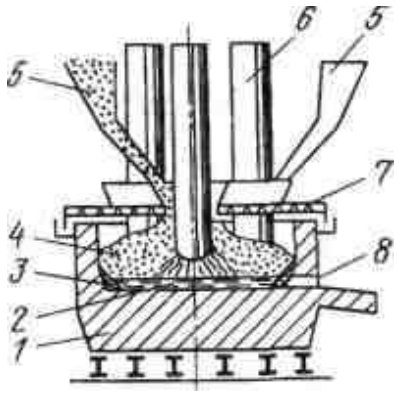
Ферросплавы выплавляют в рафинировочных ферросплавных печах, оборудованных трансформаторами мощностью 2,5-7МВ·А и работающих периодическим процессом с выпуском из печи металла и шлака по окончании плавки. Когда выделяющегося при экзотермических реакциях тепла достаточно для получения металла и шлака в жидком виде, плавку проводят в футерованных шахтах (горнах).

Рафинировочные ферросплавные печи. Рафинировочные ферросплавные печи имеют мощность 3,5- 7 МВ·А и служат для выплавки ферросплавов с низким содержанием углерода; они работают с выпуском сплава и шлака после окончания плавки. Они имеют круглую открытую ванну, а в остальном

по своему устройству они ближе к дуговым сталеплавильным печам, на базе которых их конструируют.

Печи делают наклоняющимися, в связи, с чем ванну крепят на люльке с механизмом ее наклона; ванна оборудована механизмом вращения, обеспечивающим ее круговое или возвратно-поступательное вращение в процессе плавки. Механизмы перемещения электродов и электрододержатели такие же, как в дуговых сталеплавильных печах; эти механизмы опираются не на люльку, а на пол цеха и при наклоне ванны электроды не наклоняются. Электроды применяют как самоспекающиеся, так и графитированные. Загрузка шихты такая же, как в восстановительных ферросплавных печах.

Восстановительные ферросплавные печи. Восстановительные ферросплавные печи (рисунок 1) работают непрерывно. В работающей печи электроды погружены в твердую шихту, и дуга горит под слоем шихты.



1 - футеровка; 2 - жидкий сплав; 3 - гарнисаж; 4 - шихта; 5 - загрузочный (печной) бункер; 6 - электрод; 7 - свод; 8 – летка открытыми, а новые печи делают закрытыми, т.е. с рабочим пространством, закрытым сверху водоохлаждаемым сводом.

Рисунок 1- Схема устройства и работы ферросплавной печи

Шихту пополняют по мере ее проплавления; сплав и шлак выпускают периодически. Печи этого типа оснащены мощными трансформаторами: 10-115МВ•А. Печи трехфазные, стационарные или вращающиеся вокруг вертикальной оси; ранее печи изготавливали в поперечном сечении большая часть ферросплавных печей круглые, а ряд новых мощных печей имеют прямоугольную форму. Большая

часть печей оборудована тремя электродами, а печи большой мощности иногда имеют шесть электродов. В круглых печах электроды расположены по вершинам равностороннего треугольника, а в прямоугольных печах - в линию. Для выпуска продуктов плавки печь имеет одну- две, а иногда три летки. Если технологический процесс связан с раздельным выпуском металла и шлака, имеются две летки (металлическая и шлаковая), расположенные на различных уровнях.

На рисунке 2 показана конструкция круглой закрытой рудовосстановительной печи мощностью 33МВ•А с вращающейся ванной (печь РКЗ-33). Ниже приведены основные размеры некоторых рудовосстановительных печей:

Тип печей	РКО-16,5;	РКЗ-34	РКЗ-33
Мощность трансформатора, МВ•А	16,5	24,0	33,0
Глубина ванны, м	2,3	2,6	3,0
Диаметр ванны, м	6,2	7,2	8,7
Диаметр кожуха, м	8,3	8,9	10,5

Примечание. РКО - руднотермические круглые открытые печи; РКЗ - руднотермические круглые закрытые печи; РПЗ - руднотермические прямоугольные закрытые печи.

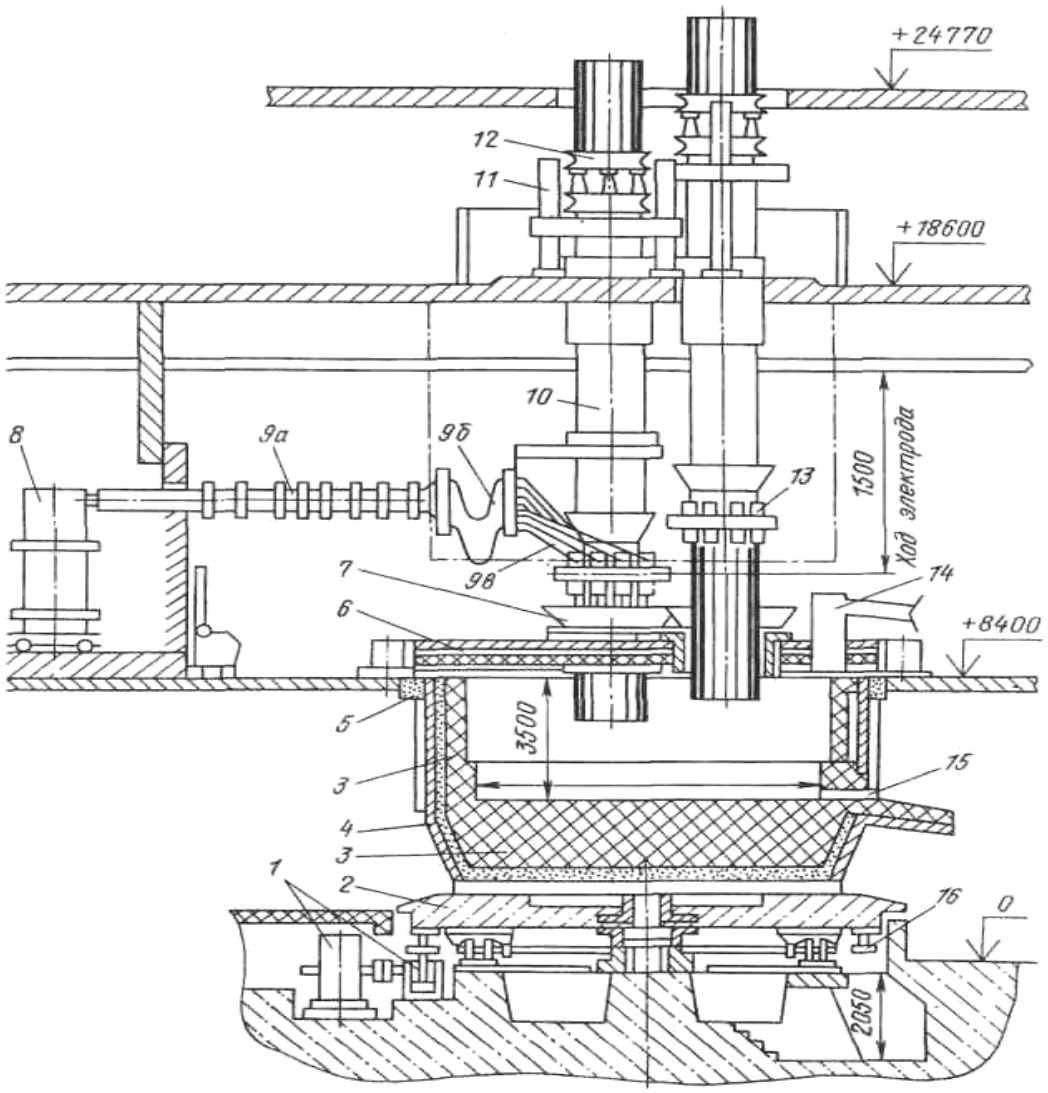
Кожух печей выполняют из листовой стали толщиной 15- 30мм и усиливают снаружи вертикальными ребрами и горизонтальными поясами жесткости, днище кожуха выполняют плоским. К верху кожуха закрытых печей приварен кольцевой желоб (рисунок 2) песочного затвора.

Материалы, применяемые для футеровки печи, выбирают в зависимости от выплавляемого сплава. Так, для выплавки кремнистых сплавов и углеродистого ферромарганца рабочее пространство печи выкладывают из угольных блоков, для выплавки углеродистого феррохрома - из магнезитового кирпича. Верх стен выкладывают шамотным кирпичом.

Для ферросплавных печей характерна подина большой толщины. Общая толщина футеровки подины достигает 2,5м. При такой толщине подины обеспечивается большая тепловая инерция и облегчаются условия сохранения

устойчивой температуры в плавильной зоне печи при кратковременных простоях.

В большинстве ферросплавных печей рабочим слоем футеровки служит так называемый гарнисаж, т.е. настыль, образованная из проплавляемой руды, шлака и сплава.

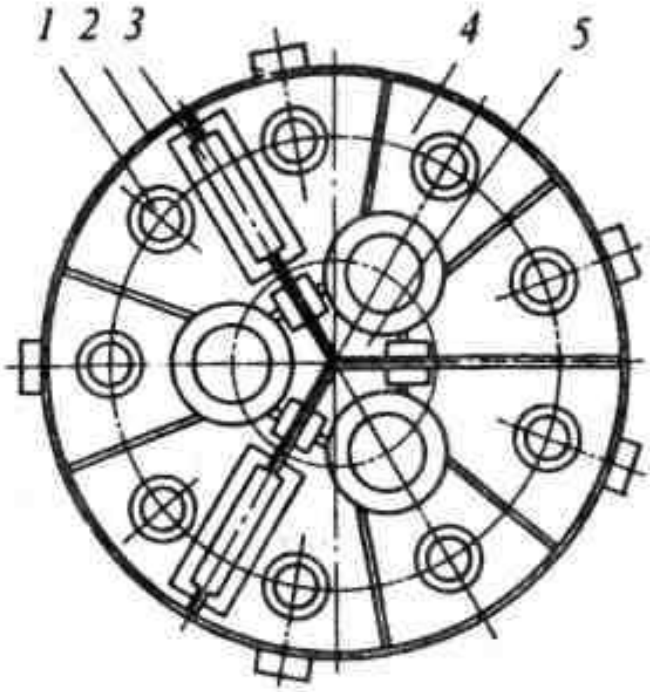


1 –механизм вращения ванны; 2 железобетонная плита; 3 - футеровка; 4 - кожух; 5 - кольцевой желоб песочного затвора; 6 - свод; 7 - загрузочная воронка; 8 - трансформатор; 9 (9а, 96, 9в) - короткая сеть; 10 - несущий цилиндр; 11 - механизм перемещения электрода; 12 - механизм перепускания электрода; 13 - контактные щеки; 14 - газоход; 15 - летка; 16 - зубчатый венец

Рисунок 1- Закрытая рудовосстановительная печь мощностью 33 МВА

Свод печи. У строившихся ранее открытых печей через колошник выделяется много тепла и отходящих газов, что

вызывает нагрев оборудования и затрудняет работу персонала; кроме того, на колошнике окисляется часть восстановителя, а над печью бесполезно сгорает содержащийся в отходящих газах оксид CO (отходящие газы содержат ~ 85% CO). Эти недостатки устраняются, если печь накрыта сводом. На современных ферросплавных печах широко распространены водоохлаждаемые своды, и, в частности, десятисекционные своды (рисунок 3). Свод состоит из девяти периферийных и десятой центральной секций, каждая из которых выполнена в виде плоской полой коробки (кессона), в которой циркулирует охлаждающая вода. Секции монтируют в сводовом кольце; они подвешены к металлоконструкциям цеха. Снизу свод футерован огнеупорным бетоном, имеются три отверстия для электродов и при необходимости отверстия для загрузочных воронок. В своде имеются два отверстия для отвода печных газов к газоочистке. Имеется также несколько отверстий, оборудованных взрывными клапанами, которые необходимы, поскольку газ в печи, содержащий много CO, при попадании воздуха может взрываться.



1 - взрывной клапан; 2 - сводовое кольцо; 3 - газозаборный короб; 4- периферийная секция свода; 5- центральная секция

Рисунок 4- Схема водоохлаждаемого плоского свода ферросплавной печи

Применяются также своды, выполненные в виде стального водоохлаждаемого каркаса с футеровкой из огнеупорного кирпича или блоков из огнеупорного бетона. В закрытых печах предусматривают уплотнение между сводом и ванной в виде песочного затвора.

Механизм вращения ванны предусмотрен на многих ферросплавных печах. Вращение ванны позволяет предотвратить зависание шихты и образование настылей. В таких печах ванна крепится на железобетонной плите, опирающейся на ходовые колеса, которые катятся по кольцевому рельсу, заложенному в фундаменте. Вращение осуществляют от электродвигателя с двумя редукторами, выходные шестерни которых входят в зацепление с зубчатым венцом *16*, прикрепленным к плите *2*. Вращение ванны происходит со скоростью один оборот за 35-130 ч. Вращение печи реверсивное в секторе 130°. При повороте печи свод остается неподвижным.

Загрузка шихты в ферросплавные печи. Шихту в ферросплавные печи загружают сверху (рисунок 4) из специальных печных карманов (бункеров) *1*, расположенных на некоторой высоте над печью и оборудованных затворами. После открывания затвора материал по труботечке 2 ссыпается в печь.

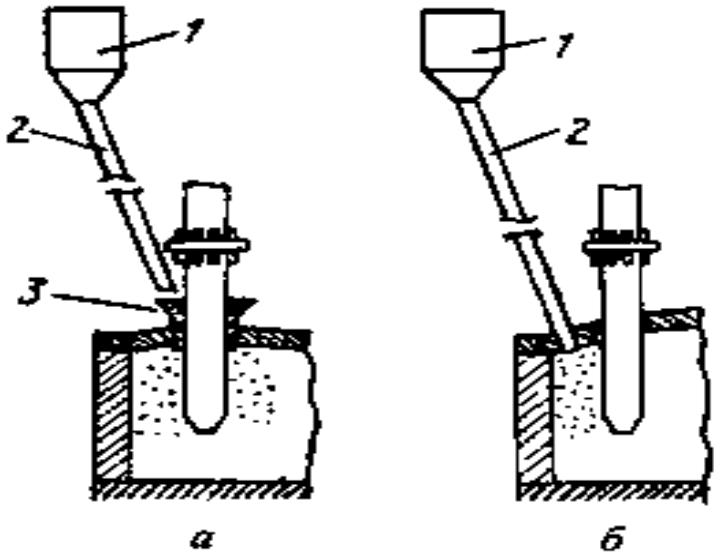


Рисунок 4- Способы загрузки шихты в ферросплавные печи с помощью воронки (а) и через отверстие в своде *(б)*

В закрытые печи материалы подают двумя способами. Один из них (рисунок 5, *а)* предусматривает поступление материала из течки в воронку *3*, расположенную концентрически вокруг электрода и далее в печь через кольцевой зазор между отверстием в своде и электродом. Во втором случае (рисунок 5, *б)* материал из труботечки попадает в печь через отверстие в своде.

В первом случае шихта располагается в печи конусом вокруг электродов, во втором - в стороне от электродов под загрузочными течками.

В открытые печи шихта из печных карманов также подается по труботечкам (лоткам), но их можно направить в определенное место ванны. Применяют также бросковые машины, передвигающиеся по рельсам вокруг печи; рабочий орган машины - лоток (лопата), вмещающий ~ 25 кг шихты, совершает бросковые движения.

Доставку материалов в печные карманы из шихтового отделения ферросплавного цеха осуществляют несколькими способами. В шихтовых отделениях сырые материалы проходят специальную переработку и подготовку: их дробят, сортируют на фракции нужной крупности, некоторые материалы промывают и сушат. Далее во многих цехах материалы наклонным ленточным конвейером или скиповым подъемником доставляют в плавильный корпус цеха в бункеры, расположенные вблизи печей, а из них порциями с помощью дозировочной саморазгружающейся рельсовой тележки загружают в печные карманы. В ряде цехов материалы из дозировочных бункеров шихтового отделения доставляют системой конвейеров непосредственно в печные карманы.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте рафинировочные ферросплавные печи.

2 Охарактеризуйте восстановительные ферросплавные печи?

3 Охарактеризуйте механизм вращения ванны.

4 Дайте характеристику мощности трансформаторов, видам электродов, короткой сети и своду печи.

2 Производство кремниевых ферросплавов и технического кремния.

2.1 Производство ферросилиция.

Ферросилиций представляет собой большую группу сплавов системы Fe- Si и предназначен в первую очередь для раскисления и легирования стали. Его широко применяют в литейной промышленности при производстве отливок из чугуна и стали. Порошкообразный ферросилиций используют как утяжелитель водной суспензии при обогащении полезных ископаемых, а также для изготовления сварочных электродов.

На сталеплавильных заводах СНГ расход ферросилиция на 1 т стали составляет 6,5...7,5 кг. Удельное потребление ферросилиция в ближайшее время останется на том же уровне, поскольку растет спрос на высококачественный тонкий стальной лист и другие специальные виды проката.

Ферросилиций применяют для раскисления и легирования стали и в качестве восстановителя при производстве некоторых ферросплавов. В электрических печах выплавляют ферросилиций различных марок с содержанием кремния от 19-23% (сплав ФС20) до 92-95% (сплав ФС92). Ферросплавные предприятия производит следующие марки: ФС18, ФС20. ФС25, ФС45, ФС65, ФС75 и ФС92.

При содержании кремния в сплаве в пределах 50-60% и при загрязнении его фосфором и алюминием сплав рассыпается в порошок с выделением ядовитых летучих соединений. Поэтому сплав такого состава заводы не выпускают. Помимо кремния ферросилиций содержит железо и ряд примесей. В сплавах, содержащих 41-47% кремния и более, имеется до 0,1-0,2% C, до 0,2- 0,6% Mn, до 0,05% P, до 0,02% S и до 1,5-2,5% Al. В малокремнистых сплавах (19- 27% Si) содержание углерода достигает 0,6-1,0%. Следует отметить, что ферросилиций содержит мало углерода, несмотря на применение углеродистого восстановителя, и угольной футеровки печи. Объясняется это тем, что в присутствии кремния растворимость углерода в

сплаве уменьшается. Чем больше в сплаве кремния, тем меньше сплав содержит углерода.

Наиболее распространены сплавы ФС45 и ФС75, содержащие кремния соответственно около 45 и 75 %.

*Шихтовые материалы.*Рудной составляющей шихты являются кварциты, содержащие не менее 95% SiO_2, не более 0,02% P_2O_s, и возможно меньше шлакообразующих примесей (глинозема). Кварцит дробят до кусков размером 25-80мм и отмывают от глины.

Для получения заданного содержания кремния в сплаве в шихту вводят рассчитанное количество железа, в виде измельченной стружки углеродистой стали. Железо облегчает восстановление кремния.

В качестве восстановителя при выплавке ферросилиция применяют металлургический коксик кусками размером 10-25мм (отсев доменного кокса). Иногда для замены части кокса применяют более дешевые материалы: полукокс-продукт коксования углей при 700°С и материалы, содержащие карборунд SiC (отходы электродного и абразивного производств).

Выплавка ферросилиция. Ферросилиций выплавляют в круглых печах различной конструкции - вращающихся и стационарных, открытых и закрытых мощностью 16,5-115 МВА при рабочем напряжении 130-250 в. Рабочий слой футеровки выполняют из углеродистых блоков. Печь имеет две летки, одну рабочую и другую резервную.

Шихту составляют исходя из того, что SiO_2 кварцита восстанавливается на 98% и все железо стружки переходит в сплав. Шихтовые материалы смешивают в примерно следующей пропорции:

Марка сплава	фС25	ФС45	ФС75
Количество материала, кг:			
кварцита	150	300	300
коксика	70-75	135-140	140-145
железной стружки	200-220	180-190	30/35

Плавку ведут непрерывным процессом. На колошник печи сверху непрерывно загружают шихту, а сплав периодически выпускают через летку. Глубина погружения

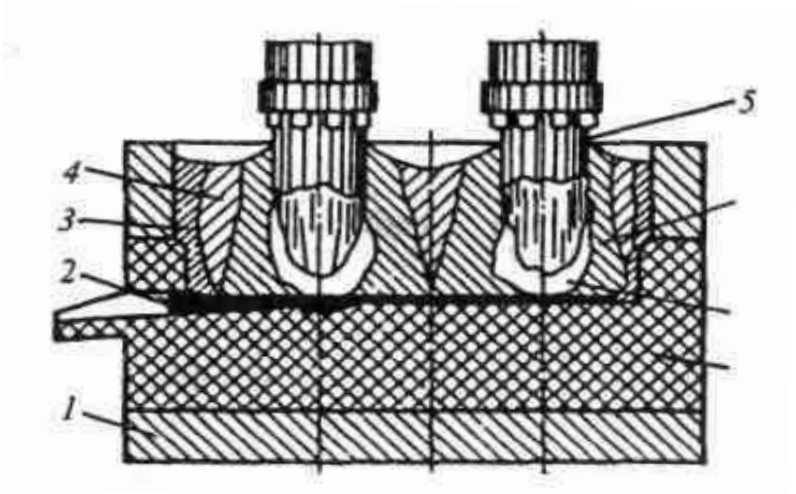
электродов в шихту должна быть большой (от 800мм на малых печах до2700мм на больших).

Расстояние от концов электродов до подины должно составлять 300-600мм. При загрузке перемешанных шихтовых материалов в печь стремятся создать и поддерживать вокруг электродов шихту в виде возвышающихся конусов, которые затрудняют выход газов здесь и уменьшают вследствие этого потери тепла и кремния.

Процесс плавки происходит главным образом у электродов, под которыми горят электрические дуги. Здесь в зоне дуг в шихте образуется (рис. 6) полость ("тигель") с очень высокой температурой. Стенки тигля непрерывно оплавляются, кремнезем восстанавливается, кремний растворяется в жидком железе, жидкий сплав опускается на подину, новые порции шихты - в зону реакций. Кремний восстанавливается твердым углеродом по реакции:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 635096 \text{ Дж}, \qquad (1)$$

идущей с большой затратой тепла, теоретическая температура ее начала равна 1554°С.



1 - шамот; 2 - жидкий сплав; 3 - гарнисаж; 4 - область медленного схода шихты; 5 - электрод; 6 -область быстрого схода шихты; 7 - "тигель"; 8 - угольная футеровка

Рисунок 6- Разрез печи для выплавки ферросилиция

В присутствии железа восстановление кремния облегчается и идет при более низких температурах, поскольку железо, растворяя кремний, выводит его из зоны реакции, что сдвигает равновесие этой реакции вправо, в сторону

восстановления кремния. Чем больше железа в шихте, тем при более низкой температуре происходит восстановление кремния и образование ферросилиция.

Железо облегчает ход процесса также тем, что разрушает карбид кремния SiC. Последний образуется при избытке восстановителя ($SiO_2 + 2C = SiC + 2CO$) и, являясь тугоплавким ($г_{пл}$>2700°С), накапливается внизу печи, загромождает ее, снижая производительность.

В зоне высоких температур идет частичное восстановление алюминия и кальция из содержащихся в кварците и золе кокса $AI_2O_э$ и CaO, поэтому ферросилиций содержит до 2,5% AI и до 1,5% Ca. В восстановительных условиях плавки более 60% фосфора из шихтовых материалов переходит в сплав. Сера целиком улетучивается.

Из невосстановившихся оксидов шихты формируется шлак, его количество равно 2-6% от массы сплава. Типичный состав шлака, %: 25-40 SiO_2, 20-40 AI_2O_3, 10-25 CaO, 2-10 SiC, 3-8 BaO, менее 2 MgO и FeO. Шлаки имеют высокую температуру плавления (1500-1700°С) и вязкость. Шлак выходит из печи через летку вместе со сплавом. При повышенной вязкости часть шлака остается в печи, что может вести к зарастанию ванны.

Образующийся в высокотемпературных зонах восстановления газ CO поднимается вверх, нагревая шихту, причем он стремится двигаться вверх над зонами восстановления у электродов. Чтобы повысить степень использования тепла газов, шихту загружают у электродов, создавая здесь более высокий слой располагающихся конусом материалов. Высокий слой шихты у электродов препятствует подъему здесь газов, и они выделяются дальше от электродов, нагревая большее количество шихты. При вращении ванны неподвижные электроды разрыхляют шихту, поднимающиеся газы более равномерно распределяются по сечению ванны.

Плохо прогретые у стен печи материалы спекаются в плотный монолит (гарнисаж).

Нормальный ход печи характеризуется медленным опусканием электродов по мере их сгорания и равномерным оседанием шихты вокруг этих электродов.

Сплав выпускают 12-20 раз в сутки. Вскрытие летки производят прожиганием электрической дугой или кислородом, пробиванием железным прутом или при помощи бура. По окончании выпуска летку закрывают конической пробкой из смеси электродной массы и песка или огнеупорной глины и коксика.

Сплав выпускают в ковш, футерованный шамотным кирпичом или графитовой плиткой, и затем разливают в плоские изложницы или в чушки на разливочной машине конвейерного типа, аналогичной машине для разливки чугуна.

Расход материалов и электроэнергии при выплавке ферросилиция некоторых марок:

Марка сплава	ФС25	ФС45	ФС75
Расход материалов, кг/т:			
кварцит	550	970	1850
железная стружка	780	560	230
коксик	280	460	840
Расход электроэнергии, кВт • ч/т	2800	4500-4700	8300-8900

Контрольные вопросы:

1 Применение ферросилиция в металлургии.

2 Виды марок ферросилиция выпускаемые в производстве?

3 Предъявляемые, технические требования к шихтовым материалам ферросилиция

4 Влияние присутствия железа в шихте на восстановление кремния?

2.2 Производство кристаллического кремния.

Кремний после кислорода наиболее распространенный элемент в природе и составляет 15% веса земной коры, которая содержит 27,7% кислородного соединения кремния - кремнезема (SiO_2). Известно более двухсот различных разновидностей природного кремнезема: песок, кварц, кварцит, горный хрусталь, опал и многие другие. Кроме того, в природе встречаются тысячи минералов, где кремнезем

сочетается с окислами других элементов в виде силикатов, алюмосиликатов и др., составляю их вместе 95% земной коры.

Кристаллический кремний специального назначения повышенной чистоты по содержанию примесей можно получить по двухстадийной технологии. На первой стадии в промышленных электропечах сопротивления производят карбид кремния, содержание примесных элементов в котором всегда ниже, чем в используемом кварце (кварците). На второй стадии из смеси карбида кремния и кварца (кварцита) повышенной чистоты в дуговых электропечах непрерывным процессом получают кристаллический кремний. Однако, двухстадийиая технология не получила промышленного применения.

Одностадийная технологическая схема производства кремния приведена на рисунке. 2.5.

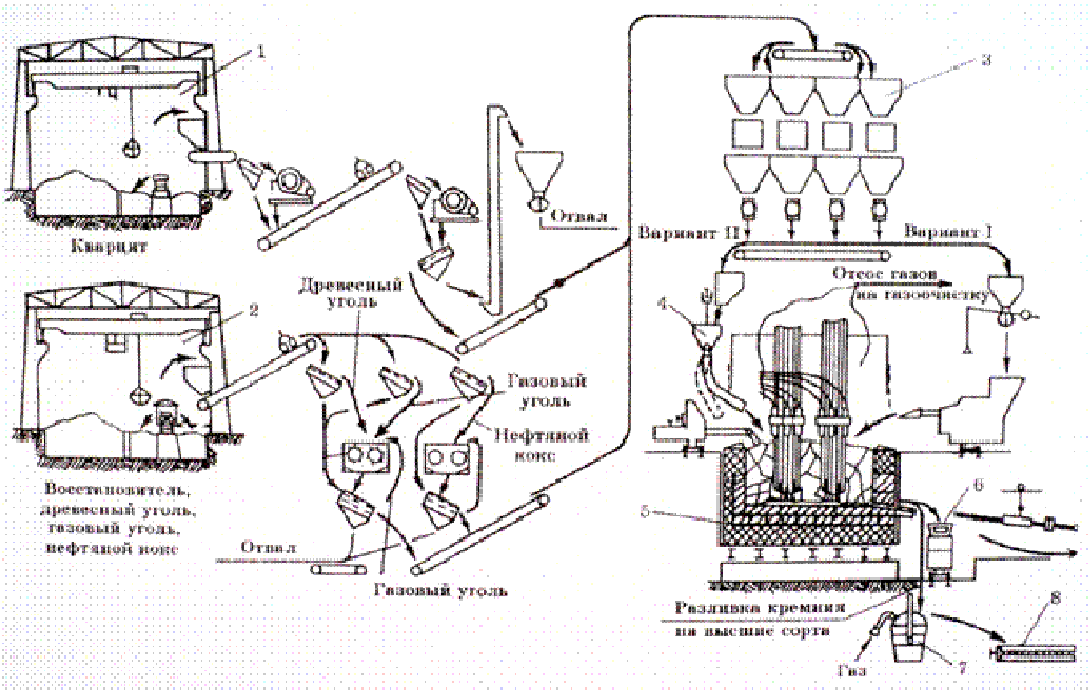


Рисунок 2.5- Одностадийная технологическая схема производства кремния

Для выплавки кремния и его сплавов используют наиболее дешевые и в то же время богатые по кремнезему материалы: кварцит, кварц и кварцевый песчаник.

Древесный уголь, уменьшающий спекание шихты, что особенно важно при выплавке высокопроцентных сплавов

кремния и при работе на закрытых печах, из-за высокой стоимости применяются, как правило, лишь при плавке кристаллического кремния и изредка ФС90. Обычно используют крупный ретортный уголь, который, согласно ГОСТ 7657-55, должен содержать не более 3% золы, ,20% летучих, 6% влаги и 2% посторонних примесей. Размер кусков >25мм.

Крупный древесный уголь, используемый при производстве кристаллического кремния, дробится и отсевается от мелочи, в плавку направляется фракция 10-80 мм. Ретортный древесный уголь дроблению не подвергается. Древесный уголь, используемый при выплавке сплавов кремния, обычно не отсевается от мелочи.

Древесные опилы успешно использовали на ЧЭМК при выплавке кристаллического кремния. При расходе на 1т кристаллического кремния 0,49м^3 опил (200кг/т) были получены увеличение производительности печи на 1,7%, снижение расхода электроэнергии на 240кВт·ч/т и экономия дорогостоящего древесного угля на 86кг/т. Рекомендуемые размеры древесной щепы 8-100мм. Верхний предел устраняет опасность забивания загрузочных устройств, а нижний исключает применение опил, уносимых в значительной степени печными газами, что означает потерю углерода и уменьшение газопроницаемости шихты.

При выплавке кристаллического кремния или особо чистых по примесям высокопроцентных сплавов его необходимы особенно чистые шихтовые материалы, поэтому применяют мелочь нефтяного или пекового кокса. Попытки использования более дешевого сернистого нефтяного кокса при выплавке ФС75 вместо части коксика- орешка не дали положительных результатов. Так, на ЧЭМК увеличился расход электроэнергии с 8851 кВт·ч на 1т сплава по мере роста навески сернистого(~3,6% S) нефтяного кокса до 9600 кВт·ч при 24%, до 9820 кВт·ч/т при 47% и до 10480 кВт·ч при 73,3% его от всего заданного восстановителя.

Еще большее снижение показателей было отмечено при использовании сернистого нефтяного кокса на КЗФ, где при замене50% коксика удельный расход электроэнергии увеличился на 35,6%. Следует отметить, что столь

неудовлетворительные показатели, видимо, связаны в какой-то мере с повышенным улетом кремния в виде сернистых соединений.



Рисунок 8- Технологические схемы производства кремния

Используемые в производстве кристаллического кремния нефтяной и пековый кокс должны иметь размер кусков 0-15 или лучше 5-15мм, если есть возможность использования для других нужд отсев 0-5мм.

При выплавке кристаллического кремния самые лучшие результаты получены при работе на такой смеси древесного угля и нефтяного (или пекового) кокса, когда количество твердого углерода, вводимого с древесным углем, в 4-6 раз превышало количество его, вводимое с нефтяным (пековым) коксом.

Контрольные вопросы:

5 Применение кристаллического кремния и его назначение.

6 Предъявляемые, технические требования к шихтовым материалам кристаллического кремния.

7 Кокс используемый при выплавки кремния.

3 Производство марганцевых ферросплавов.

3.1 Производство ферромарганца

Ферромарганец применяют для раскисления и легирования стали. В ферросплавных печах выплавляют углеродистый ферромарганец двух марок: ФМн78 и ФМн70, которые содержат марганца соответственно 75-82 и 65-75%. В сплавах также содержится 5-7% C, от 1 до 4-6% Si, 0,3-0,6% P, >0,02% S.

Шихтовые материалы. Для выплавки ферромарганца используют неофлюсованный и офлюсованный марганцевый агломерат и концентраты марганцевых руд, железорудные окатыши либо железные руды или железную стружку и иногда известняк. В рудах марганец находится в виде MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 и $MnCO_3$, основной примесью является SiO_2. Содержание марганца в рудах составляет 16-57%. Большая часть добываемых марганцевых руд бедные; их обогащают, получая концентрат с содержанием >25-43% Mn; концентрат, как правило, подвергают агломерации, агломерат содержит > 36-45% Mn. Коксик применяют размером 3-15мм. Содержание золы в нем не должно быть более 12%, влаги - не более 11%, фосфора - не более 0,02%.

Выплавка ферромарганца. Углеродистый ферромарганец выплавляют флюсовым или бесфлюсовым методом. Во втором случае процесс ведут без добавки извести и получают, кроме углеродистого ферромарганца, еще бесфосфористый марганцевый шлак (около 50% MnO и менее 0,02% P). Такой шлак используют вместо марганцевой руды для выплавки силикомарганца или малофосфористых марганцевых сплавов.

Бесфлюсовым методом, перерабатывают богатые руды, а бедные руды с повышенным содержанием кремнезема - флюсовым методом. Выплавляют углеродистый ферромарганец в закрытых печах мощностью до 75МВ•А с угольной футеровкой, печи круглые и прямоугольной формы. При бесфлюсовом процессе шихтой служит марганцевый концентрат (агломерат), содержащий более 48 % Mn, коксик и железорудные окатыши либо железная стружка

(соответственно в количестве 2100-2600, 450-500 и 100-200кг/т сплава). При флюсовой плавке расход материалов примерно такой же; при этом для получения требуемой основности шлака (1,1-1,4) используют либо офлюсованный агломерат, либо неофлюсованный с добавкой известняка (до 0,7-0,9т/т сплава). Зачастую в печь вводят отходы ферромарганца.

Плавку ведут непрерывным процессом при напряжении 110- 160В; невысокое напряжение желательно, чтобы уменьшить перегрев ванны и потери марганца в результате его испарения и улета (марганец обладает высокой упругостью пара и при высоких температурах значительная часть его испаряется; в нормальных условиях производства потери в результате испарения достигают 8-10%). Электроды погружают в шихту на глубину 1200-1500мм. Вследствие глубокой посадки над зоной высоких температур находится большой слой шихты. Пройдя такое расстояние, шихтовые материалы попадают в зону прямого восстановления хорошо нагретыми. Большая высота необходима также, чтобы пары марганца успевали конденсироваться в верхних слоях шихты. Расстояние от конца электродов до пода поддерживают в пределах 800-1300мм; удаление электродов от пода предотвращает перегрев металла и испарение марганца.

Строение ванны, по высоте следующее: слой твердой шихты, зона плавления (вблизи нижней части электродов), слой жидкого шлака (у концов электродов и ниже них), слой жидкого сплава (без полостей под электродами).

Высшие оксиды марганца (MnO_2, Mn_2O_3 и Mn_3O_4) непрочны и легко восстанавливаются оксидом углерода отходящих газов при низких температурах вверху слоя шихты. Оксид MnO восстанавливается в высокотемпературных приэлектродных зонах по следующим реакциям, протекающим со значительной затратой тепла:

$$MnO + C = Mn + CO - 288290 \text{ Дж}$$
$$3MnO + 4C = Mn_3C + 3CO - 780800 \text{Дж}.$$

Теоретическая температура начала этих реакций равна соответственно 1420 и 1227°С, в связи с чем

преимущественное развитие получает восстановление по второй реакции, и сплав поэтому содержит много углерода. Протекает также восстановление углеродом железа из окатышей. Насыщенные углеродом частицы марганца плавятся при температуре 1300-1350°С и, растворяя железо, опускаются на подину печи. Из SiO_2 руды восстанавливается немного кремния, восстанавливается также около 90% содержащегося в рудных материалах фосфора. Кремний и значительная часть марганца восстанавливаются из шлака.

Из невосстановившихся оксидов формируется шлак, который расплавляется при 1300 - 1400°С. При флюсовой плавке вводимый в шихту флюс (CaO) облегчает восстановление марганца, поскольку связывает имеющийся в больших количествах в шлаке оксид SiO_2 в силикат кальция, высвобождая MnO из соединений с SiO_2.

Сплав и шлак выпускают через летку одновременно (три- шесть раз в сутки) в футерованный ковш или в стальной ошлакованный изнутри ковш, обеспечивая при этом отделение шлака (один из способов отделения состоит в том, что сплав, как более тяжелый, остается в ковше, а шлак переливается через сливной носок ковша в чугунные изложницы). Сплав разливают в изложницы или на разливочной машине в чушки.

При бесфлюсовом процессе степень извлечения марганца в сплав равна ~ 60%. Получаемый шлак (1,0-1,2т/т сплава) содержит 45-53% MnO, ~29% SiO_2, -6% CaO и $<0,02\%$ P; шлак, как отмечалось, используют для выплавки силикомарганца. Расход электроэнергии равен 3100- 3800 кВт•ч/т.

При флюсовом процессе количество шлака равно 1,4-1,8т/т сплава; он содержит 8-20% Mn, -33% SiO_2, ~ 38% CaO; шлак отправляют в отвал. Степень извлечения марганца равна ~ 75%. Расход электроэнергии составляет 4100-4400 кВт·ч/т.

1 Какие марки высокоуглеродистого ферромарганца выплавляют и их химический состав?

2 Охарактеризуйте шихту для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца?

3 Перечислите предъявляемые, технические требования к шихтовым компонентам высокоуглеродистого ферромарганца.

4 Охарактеризуйте отличие флюсового и без флюсового способов?

3.2 Производства силикомарганца.

В металлургической промышленности выплавляют товарный силикомарганец для раскисления и легирования стали (марки МнС12, МнС17, МнС22) и передельный силикомарганец, используемый при выплавке низко- и среднеуглеродистого ферромарганца и металлического марганца (сплавы МнС22, МнС25). Сплавы содержат 65-79% Mn, до 0,1-0,55% P, до 0,03% S; содержание кремния возрастает от 12-15% в сплаве МнС12 и до 26-30% в сплаве МнС25, соответственно содержание углерода снижается с 2,5- 3,5 до 0,2 %.

Товарный и передельный силикомарганец выплавляют непрерывным процессом в закрытых печах мощностью до 80МВ·А с угольной футеровкой при рабочем напряжении 120-200 в. Шихтой служат марганцевые материалы (руда, концентрат, шлаки производства углеродистого и среднеуглеродистого ферромарганца), коксик, кварцит. Шихту загружают в печь равномерно, поддерживая у электродов возвышающиеся на 300мм конусы, глубина посадки электродов равна 1,6-2,3м.

В высокотемпературных зонах у электродов происходит восстановление углеродом марганца и кремния из MnO и SiO_2; часть марганца и кремния восстанавливается из образующегося в зонах восстановления шлака (из силикатов марганца $MnO \cdot SiO_2$). Для улучшения восстановления кремния требуются кислые шлаки (с высоким содержанием $Si0_2$) и высокие температуры (более высокие, чем при плавке углеродистого ферромарганца; температур силикомарганца и ферромарганца на выпуске составляет соответственно 1500 и 1350°С). Восстанавливается и переходит в сплав 65-75% марганца и ~ 40 % кремния шихты. Шлак в количестве 0,65-

0,8т/т сплава содержит, %: MnO 14-25, $Si0_2$ 43-55, CaO 10-15, $AI_2O_э$ 8-15, MgO 3-4.

Сплав и затем шлак выпускают через ~ 2 ч; сплав - в футерованный шамотом ковш, шлак - в стальную чашу. Сплав разливают в чушки на разливочной машине или в чугунные изложницы. Шлак гранулируют.

На 1т силикомарганца МнС17 расходуется 1,8-2,5т марганцевой руды и марганцевого шлака, 350-500кг кварцита, 450-600кг коксика, 4000-4250 кВт•ч электроэнергии.

Передельные марки МнС25 и МнС22 должны содержать минимальное количество железа, угдерода и фосфора, поэтому в шихте используют марганцевый бесфосфористый шлак (> 50% MnO, < 0,02% P, < 0,6% FeO), а также кварцит и коксик. Плавку ведут в закрытых печах с угольной футеровкой мощностью до 16,5 МВА. Шлак с основностью ~0,5 содержит 3-5% Mn, количество шлака 0,8-1,0т/т сплава. В сплав переходит ~ 90% Mn и ~ 65% Si.

На 1т сплава МнС25 расходуется ~ 1700кг марганцевого шлака, ~ 500кг кварцита, 650-750кг коксика, ~ 6000 кВт • ч электроэнергии.

Для производства стали необходимы не только углеродистые раскислители и легирующие, но и сплавы с низким содержанием углерода. Различают средне- и низкоуглеродистые ферромарганец и феррохром, соответственно среднеуглеродистые сплавы содержат. 0,9-2,0 и 0,6-4,0% С, а низкоуглеродистые - 0,1-0,5 и 0,01-0,5% С; выплавляют также металлический марганец (0,06-0,2% С). Эти сплавы производят несколькими способами.

Рафинированный ферромарганец или средне- и низкоуглеродистый ферромарганец получают в рафинировочных печах силикотермическим методом, восстанавливая марганец из руд и марганцевых шлаков кремнием силикомарганца. При выплавке среднеуглеродистого ферромарганца шихта состоит из концентрата марганцевых руд, силикомарганца, содержащего более 19% Si и извести; при выплавке низкоуглеродистого ферромарганца - из смеси марганцевого концентрата и марганцевого низкофосфористого шлака, содержащего > 50%

MnO и < 0,02 % P; силикомарганца, содержащего > 26% Si и извести. Плавку ведут в рафинировочных ферросплавных печах мощностью 2.5-5МВ-А с магнезитовой футеровкой периодическим процессом, выпуская сплав и шлак после проплавления загруженной шихты.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте получение товарного силикомарганца?

2 Охарактеризуйте получение передельного силикомарганца?

3 Перечислите марки силикомарганца.

4 Охарактеризуйте рафинированный ферромарганец?

3.3 Производство металлического марганца

Металлический марганец содержит > 96,5- 99,95% Mn. Существуют три способа производства металлического марганца - алюминотермический, электротермический и электролитический. Первый способ в нашей стране не применяют, и основное количество металлического марганца производят электротермическим способом. Этот способ называют трех- стадийным. Первая стадия заключается в выплавке низкофосфористого маложелезистого марганцевого шлака (50-60% MnO, <0,02% P, <0,6% FeO) из марганцевой руды в рафинировочной ферросплавной печи. Процесс ведут так, чтобы в проплавляемой руде полностью восстанавливались железо, фосфор и незначительная часть марганца, в результате чего получается расплав (шлак) с низким содержанием железа и фосфора в нем, что в последующем обеспечит получение металлического марганца с минимальным содержанием этих примесей. Вторая стадия заключается в выплавке силикомарганца (см. выше), содержащего >26% Si и <0,2% C. Третья стадия - выплавка металлического марганца осуществляют силикотермическим методом в рафинировочных ферросплавных печах мощностью до 5,5 МВ·А с магнезитовой футеровкой. Процесс периодический, шихтой служат марганцевый

низкофосфористый шлак, силикомарганец (~ 25% Mn) и известь. За время проплавления шихты обеспечивается восстановление марганца кремнием силикомарганца из MnO шлака.

Выплавка металлического марганца. Процесс восстановления MnO кремнием передельного силикомарганца может быть представлен реакцией:

$$(nMnO \cdot mSiO_2) + x[Si] = 2x[Mn] + (n - 2x)MnO \cdot (m + x)Si0_2.$$

Введение оксида кальция улучшает термодинамические условия протекания процесса, сдвигая его в сторону более полного извлечения марганца и выхода металла. Для реакции:

$$2MnO_{(ж)} + [Si] + 2CaO(т) = 2Mn + 2CaO\ Si0_{2(T)},$$
$$\Delta G^{\circ}_{1773..\,1871K} = 18480 + 86{,}47T, \text{ Дж/моль}.$$

Добавка CaO в систему MnO – SiO_2 увеличивает тепловой эффект реакции восстановления Mn кремнием. Плавку ведут с использованием жидкого малофосфористого марганцевого шлака в открытых наклоняющихся дуговых печах мощностью 5 и 7 МВ-А (рис. 4.15). Ванну печи футеруют магнезитовым кирпичом. В качестве флюса применяют известь, %: 93,2 CaO; 0,3...0,5 $Si0_2$; 0,04 FeO; 0,1 $A1_20_3$; 0,5 MgO; 0,03 S; 0,005 P; 7,5...7,8 п.п.п. Восстановителем является передельный дробленый (гранулированный) силикомарганец. Общая продолжительность плавки 3.. .3,5 ч. Удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии на 1 т металлического марганца: 2087 кг передельного малофосфористого шлака (48% Mn), 650 кг передельного силикомарганца, 1631 кг извести, 2590 кВт ч/т электроэнергии. Кратность шлака достигает 3,6...4,0 в зависимости от марки плавляемого металлического марганца.

Металлический марганец марки Мр1 более качественный по держанию Si, P и C можно получить при условии больших материальных затрат и, следовательно, при более низких экономичесих показателях. Отвальный шлак

металлического марганца при охлаждении рассыпается в тонкодисперсный порошок из-за превращения β-$2Ca0 \cdot Si0_2$ в γ-$2CaO \cdot Si0_2$, которое сопровождается увеличением объема на 12%.

Особо чистый от примесей *электролитический марганец* получают электролизом сернокислых солей марганца. Для этого марганцевые руды (концентраты) подвергают восстановительному обжигу во вращающихся трубчатых печах при 700°С, переводя высшие оксиды марганца в MnO, хорошо растворимый в серной кислоте. Далее, обрабатывая руду серной кислотой, переводят MnO в раствор (в $MnSO_4$). Затем после сложной очистки раствор подвергают электролизу в ваннах из винипласта. В процессе электролиза марганец осаждается на катоде в виде тонкого хрупкого слоя. После снятия с катода чешуйки металлического марганца переплавляют в индукционных печах и разливают в чушки.

Получение металлического марганца электролитическим способом. Сырьем для получения электролитического марганца является оксидные руды и концентраты (пероксидный вариант) или карбонатные концентраты (карбонатный вариант). Технология включает следующие основные стадии: 1) восстановительный обжиг руды концентратов при 700 °С; 2) выщелачивание; 3) очистка растворов от примесей; 4) электролиз. Обожженную руду и концентраты выщелачивают оборотным анолитом (15... 17 г/л): 135... 145 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 20...25 г/л H_2SO_4. В выщелачивающий раствор добавляют серную кислоту и сульфат аммония, вследствие чего концентрация H_2SO_4 повышается до 45...40 г/л, $(NH_4)_2SO_4$ до 150... 165 г/л. Процесс выщелачивания ведут до полной нейтрализации аналита (pH 3,5...4,5), при этом концентрация марганца в растворе повышается до 40 г/л, а содержание $(NH_4)_2S0_4$ - до 180 г/л. Раствор очищается от примесей (Fe, Ni, Al, Co, Mg, Cu, P и др.) при помощи сульфида аммония $(NH_4)_2S$, содержащегося в аммиачной воде коксохимического производства. После очистки от примесей раствор (33...35 г/л марганца и 145 г/л сульфата аммония, pH 7...7,5) подают в катодное пространство с торца ванны, изготовленной из

винипласта. Анодный раствор выводят с другого торца ванны. Скорость обмена раствора составляет 30 мл/ч на 1 А. Электролиз ведут при силе тока 2000 А, что обеспечивает плотность тока на катоде 300...350 А/м^2, а на аноде 700 А/м^2 (температура электролиза 35...38 °С, продолжительность 24 ч). Осадившийся на катод марганец снимают в виде чушек и переплавляется в индукционных печах. На производство 1 т марганца расходуется 4000...4200 кг марганцевого концентрата (48% Mn), 1300-1500 кг серной кислоты (75% H_2S0_4), 1600... 1900 кг сульфата аммония, 500...550 кг аммиачной воды, 450-500 кг условного топлива и 10500... 12000 кВт·ч электроэнергии. Структура себестоимости производства 1 т электролитического марганца следующая: сырье 29,6%, электроэнергия 22,5%, расходы по переделу и прочие 49,1%. Себестоимость электролитического марганца в 3 раза выше себестоимости металлического марганца электросиликотермического производства.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте химический состав металлического марганца.

2 Охарактеризуйте выплавку металлического марганца?

3 Охарактеризуйте электролитический способ получения металлического марганца.

4 Производство хромистых ферросплавов.

4.1 Производство высокоуглеродистого феррохрома

Из всех легирующих элементов в сталях наибольшее применение находит хром. Для легирования стали хромом в ферросплавные предприятия, производят 17 марок феррохрома. Эти сплавы в основном отличаются по содержанию углерода, которое изменяется от 0,01 до 9 %. Углеродистый феррохром производят четырех марок: ФХ650, ФХ800, ФХ850 и ФХ900, которые содержат более 65% Сг и соответственно углерода менее 6,5; 8; 8,5 и 9%. Они содержат до 2% Si, до 0,05% Р и до 0,06% S.

Шихтовые материалы. Для выплавки углеродистого феррохрома применяют хромовые руды в основном Донского месторождения (Казахстан), которые содержат 30 - 58% Cr_2O_3, остальное FeO, MgO, AI_2O_3, SiOj. В связи с истощением богатых руд в последние годы используют бедные (с содержанием до 30% Cr_2O_3) руды, подвергая их обогащению и иногда агломерации. К рудам и концентратам предъявляют следующие требования: содержание Cr_2O_3 не менее 47%; отношение Cr_2O_3/FeO не менее 3,0, такое соотношение обеспечивает получение сплава с содержанием хрома более 60%; содержание SiO_2 не более 7- 9%. Высокое содержание Cr_2O_3 и низкое содержание SiO_2 позволяют уменьшить количество шлака и потерь хрома со шлаком, снизить расход электроэнергии. Иногда в шихту добавляют шлак производства сред неуглеродистого феррохрома, содержащий 27-32 Cr_2O_3 и иногда оборотные отходы сплава.

В качестве флюса применяют кварцит, необходимый для получения требуемых свойств и состава (27-32% SiO_2) шлака. В качестве восстановителя применяют отсортированный коксик размером 10-25мм, содержащий не более 0,5% S и не более 0,04% Р.

В состав хромовой руды входят оксиды железа, они вносят в сплав требуемое количество железа.

Выплавка сплава. Углеродистый феррохром выплавляют непрерывным процессом в открытых и закрытых печах с

магнезитовой футеровкой мощностью до 40МВ•А и более при рабочем напряжении 140- 250В.

Шихту, содержащую хромовую руду, коксик и кварцит рассчитывают, исходя из того, что восстанавливаются и переходят в сплав 92% хрома и 95% железа и так, чтобы шлак содержал, %: SiO_2 27-32, MgO 30-34, AI_2O_3 26-30, Cr_2O_3 < 8. Такой шлак имеет высокую температуру плавления (расплавляется при ~ 1650°С), что необходимо для достаточного нагрева сплава. Примерная пропорция между составляющими шихты: хромовой руды 700 кг, коксика 160-170кг, кварцита до 250кг (иногда оборотных отходов сплава до 180кг). Хромовую руду (или ее часть) берут тугоплавкую, трудновосстановимую (содержащую магнохромит $MgO{\cdot}Cr_2O_3$, восстанавливающийся углеродом при 1546°С) и плохо растворимую в шлаке, что обеспечивает формирование над расплавом феррохрома так называемого "рудного слоя", необходимого для окисления избыточных углерода и кремния в образующемся феррохроме (см. ниже).

Шихту загружают равномерно по поверхности колошника. Процесс плавки характеризуется следующим строением ванны по высоте: слой твердой шихты с проходящими здесь процессами твердофазного восстановления, зона плавления пустой породы и восстанавливающегося металла со слоем жидкого шлака внизу (у конца электродов), "рудный слой", слой жидкого сплава. Газовых полостей под электродами нет.

Восстановление хрома протекает по следующим реакциям:

$1/3Cr_2O_3 + C = 2/3Cr + CO - 270100Дж;$
$1/3Cr_2O_э + 9/7C = 2/21Cr_7C_3 + CO - 250200Дж.$

Температура начала восстановления по первой реакции равна 1240°С, по второй 1130°С; сопоставление этих температур и тепловых эффектов показывает, что термодинамически легче идет восстановления с образованием карбида хрома Cr_7C_3, и эта реакция наиболее вероятна. Из оксидов железа руды углеродом легко восстанавливается железо, причем этот процесс опережает

восстановление хрома; железо, растворяясь в карбиде хрома, облегчает восстановление последнего.

Процессы восстановления протекают в основном в твердой фазе, начиная с 1100-1200°С, и с возрастающей скоростью в более горячих зонах. Основная часть хрома оказывается восстановленной при 1400-1600°С, при этих температурах идет восстановление кремния. В связи с образованием карбидов хрома формирующийся сплав содержит до 8-12% С.

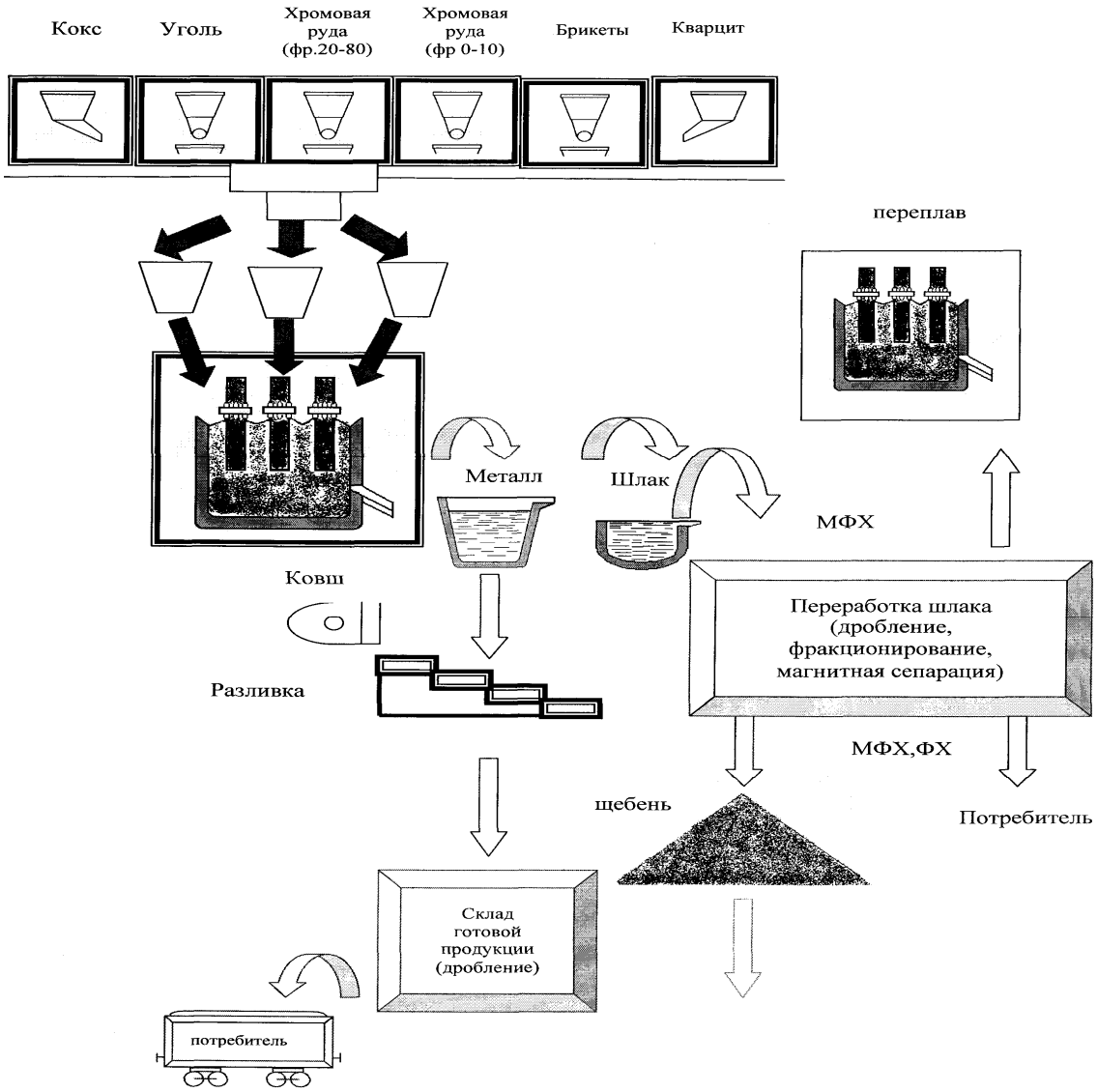
При температурах ~ 1550°С происходит плавление восстановленного металла с образованием феррохрома, капли которого стекают вниз; при температурах ~ 1650°С начинают расплавляться невосстановленные оксиды с образованием жидкого шлака.

Благодаря тому, что хромовая руда тугоплавка, трудновосстановима и плохо растворима в шлаке, на границе раздела шлак - жидкий феррохром формируется "рудный слой" - вязкий слой шлакового расплава с множеством кусочков руды.

Во время прохождения капель сплава через "рудный слой" происходит частичное окисление углерода и кремния сплава за счет реагирования с кислородом оксидов руды (например, $Cr_7C_3 + Cr_2O_3 = 9Cr + 3CO$) с одновременным восстановлением хрома из рудного слоя. В результате этого снижается содержание углерода и кремния в сплаве (например, в сплаве ФХ650 получается менее 6,5% С и менее 2% Si).

Содержащийся в руде фосфор восстанавливается и переходит в сплав; основная часть серы кокса переходит в сплав, часть ее улетучивается. Количество шлака равно 0,8 - 1,3т/т шлака.

Сплав и шлак выпускают через одну летку одновременно три- четыре раза в смену в футерованный ковш или в стальной ковш со шлаковым гарнисажем от предыдущего выпуска, избыток шлака из ковша перетекает в чугунные шлаковни. Сплав разливают в чугунные изложницы (толщина слитка должна быть менее 200мм для удобства дробления) или в чушки на разливочных машинах конвейерного типа.



Технологическая схема производства высокоуглеродистого феррохрома

Расход материалов при выплавке 1т углеродистого феррохрома: хромовой руды (50% Cr_2O_3) 1900, хромового шлака (30% Cr_2O_3) 100, коксика 450, кварцита 40кг.

Производство высокоуглеродистого феррохрома методом переплава отходов. Производство высокоуглеродистого феррохрома основано на переплаве отсевов после дробления феррохрома и хромосодержащих отходов восстановлением из них хрома и железа углеродом кокса или ферросиликохромом по следующим реакциям:

$$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$$

$$FeO + C = Fe + CO$$

или

$$2\ Cr_2O_3 + 3\ Si = 4\ Cr + 3\ SiO_2$$

Шихтовые материалы (отходы от дробления, отсевы, кокс, и др.) завозятся в ОПМ на печь №39 на железнодорожных платформах или автомашиной в банках.

Дозирование шихты производится на существующем в цехе дозировочном комплексе в бадью.

Дозированная шихта из бадьи высыпается в печные бункера.

Из печных бункеров шихта постепенно высыпается на колошник и подгребается к центру и к электродам стальным гребком (по мере необходимости).

Выплавку феррохрома ведется периодическим процессом на рудовосстановительной печи с мощностью трансформатора 4,5МВА.

Выпуск металла производится в ковш, футерованный шамотным кирпичом на растворе из огнеупорной глины с песком.

Высокоуглеродистый феррохром марок ФХ650 и ФХ800 разливается через носок ковша в чугунные поддоны, залитые известковым молоком. После затвердения до темно-красного цвета слитки снимают клещами в стальные или чугунные банки, и после остывания отправляется на склад готовой продукции для дробления до заданной фракции.

Контрольные вопросы:

1 Шихта для выплавки высокоуглеродистого феррохрома и состав выплавляемого сплава.

2 Теоретическая и экспериментальная температура начала восстановления хрома углеродом и роль железа в процессе восстановления.

3 Расход материалов на 1т углеродистого феррохрома.

4 Охарактеризуйте выплавку углеродистого ферросплава.

4 Охарактеризуйте марки высокоуглеродистого ферросплава.

4.2 Производство ферросиликохрома и металлического хрома.

Ферросиликохром выплавляют безшлаковым непрерывным процессом в открытых электропечах. Для выплавки ферросиликохрома используется кварцит, передельный феррохром, небольшое количество стружки, коксик, уголь, полукокс. Кварцит, кокс, полукокс, уголь и железная стружка со склада цеха шихтоподготовки по наклонному ленточному транспортеру в цеховые раздаточные бункера. Шихтовые материалы дозируются весовыми дозаторами согласно записям, указанным на доске «Состав колоши» и транспортируются монорельсовой тележкой в печные карманы, оттуда по труботечкам поступает в печь или бункера завалочных машин. Технология производства основана на восстановлении кремнезема кварцита углеродом в присутствии углеродистого феррохрома. Для разрушения образующегося карбида кремния в печь добавляют железную стружку. Полученный сплав выпускают в хорошо прогретый ковш, футерованный шамотным кирпичом. По окончанию выпуска ковш отстаивается в течении 1-1,2часа для удаления карбида кремния и разливают изложницы. После остывания ферросиликохром дробится, рассеивается до нужной фракции и подается в печные бункера для производства рафинированного феррохрома.

Рафинированный феррохром. Среднеуглеродистый феррохром в основном производят по трем технологическим схемам. Первые две - это силикотермические способы, заключающиеся в восстановлении хромовой руды силикохромом или, иными словами, в рафинировании силикохрома от кремния (окислении кремния силикохрома) кислородом оксида Cr_2O_3 хромовой руды. Силикохром - это выплавляемый в ферросплавных печах непрерывным процессом сплав, различные марки которого содержат 11-55% Si, 24 -64% Cr и от 0,01 до 4,5-6,0% C; содержание углерода тем ниже, чем больше в сплаве кремния.

Оба эти способа выплавки феррохрома осуществляют в рафинировочных ферросплавных печах с магнезитовой

футеровкой периодическим процессом. В одном из способов (бесфлюсовом) шихта состоит из хромовой руды и силикохрома, при флюсовом - из хромовой руды, силикохрома, извести и небольшого количества передельного феррохрома. Применяют силикохром, содержащий 30-50% Si и менее 1-3% C. В результате реагирования руды и кремния силикохрома: $2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$ получают сплав с содержанием кремния менее 2%, извлечение хрома из руды составляет при флюсовом методе около 87%, при бесфлюсовом 60%.

Третий метод получения среднеуглеродистого феррохрома заключается в обезуглероживании жидкого углеродистого феррохрома, проводимом кислородом в конвертере с боковой подачей дутья или с верхней подачей через водоохлаждаемую фурму.

Низкоуглеродистый феррохром производят несколькими способами. Основное его количество получают силико- термическим методом. Выплавку ведут периодическим процессом в печах с магнезитовой футеровкой. Шихтой служат хромовая руда, низкоуглеродистый силикохром с содержанием ~ 50% Si и известь. В процессе проплавления шихты также, как и при выплавке среднеуглеродистого феррохрома силикотермическим методом, происходит восстановление Cr_2O_3 руды кремнием силикохрома (окисление кремния). Известь в образующемся шлаке связывает поступающий из руды оксид SiO_2 в прочный силикат $2CaO \cdot SiO_2$, благодаря чему из шлака более полно восстанавливается Cr_2O_3.

Низкоуглеродистый феррохром производят также силикотермическим методом вне печи путем смешения в ковше рудо-известкового расплава с жидким силикохромом. В электропечи из хромовой руды и извести получают расплав, содержащий ~ 30% Cr_2O_3 и 40 - 45% CaO, его выпускают в ковш, куда сливают жидкий силикохром. При смешивании расплавов протекает восстановление Cr_2O_3 кремнием с повышением температуры и окисление углерода. Получаемый феррохром содержит <0,04% C.

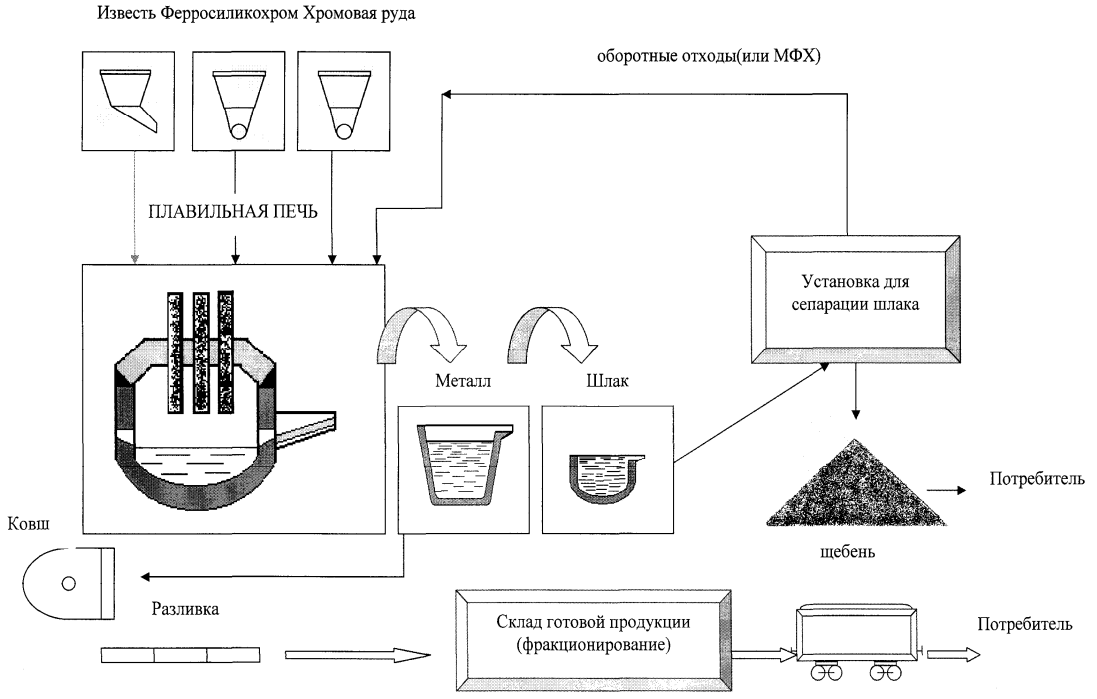
Алюминотермический способ получения низкоуглеродистого феррохрома заключается в

восстановлении оксида хрома рудного концентрата алюминием в электропечи.

Феррохром с очень низким содержанием углерода (< 0,02%) получают *вакуумированием* жидкого малоуглеродистого феррохрома. В индукционной печи с емкостью тигля ~ 1т расплавляют кусковой феррохром с содержанием 0,06 -0,10% С, после чего расплав выдерживают в печи в течение 60 - 80мин при температуре 1640 -1680 °С, при этом протекает обезуглероживание расплава.

Вакуумированием тонких (20-40мм) пластин феррохрома, содержащего 0,06-1,0% С, в вакуумных печах сопротивления при температуре ~400°С получают очень чистый по углероду (<0,02% С), кислороду и азоту феррохром.

Относительно дешевый феррохром с содержанием 0,01-0,03% С получают способом вакуумирования с брикетированной смеси углеродистого феррохрома и твердых окислителей, в качестве которых используют окисленный феррохром (измельченный углеродистый феррохром после окислительного обжига при ~1000°С), оксиды хрома, железную руду и т.п. Брикеты выдерживают в вакуумной печи сопротивления в течение 80-100ч при температуре 1300-1400°С.



Технологическая схема производства рафинированного феррохрома

Производства металлического хрома. Производство металлического хрома основано на восстановление окислов хрома алюминием. При производстве хрома металлического применяют следующие материалы: окись хрома, порошок алюминия, натрий азотнокислый, известь. Шихтовые материалы загружаются после контрольного взвешивания в смесительный барабан. После смешивания, шихта подается в плавильный горн и поджигается. После проплавления 50-70% шихты на колошник дозатором порциями по мере проплавления задают известь с целью глиноземсодержащего электроплавленного флюса заданного состава.

Нормальная длительность плавления шихты 10-15 минут. После окончания проплавления шихты плавильный горн наклоняют, и верхний слой шлака частично сливают в шлаковню для образования шлакового горнисажа. После слива горн выдерживают в течении 2- 3минут и далее производится полный слив расплава из горна в шлаковню. Шлаковню выдерживают в плавильной камере для получения ровной и гладкой поверхности слитка металла. После застывания шлаковню с расплавом выкатывают из плавильной камеры, после чего хром дробится и упаковывается в стальные барабаны.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте получение ферросиликохрома.

2 Охарактеризуйте получение рафинированного феррохрома.

3 Дайте характеристику получения низкоуглеродистого феррохрома.

4 Охарактеризуйте алюминотермический способ получения низкоуглеродистого феррохрома

5 Охарактеризуйте производство металлического хрома.

5 Ферротитан

5.1 Производство ферротитана

В металлургии титан применяют для легирования, раскисления и дегазации стали и сплавов. При выплавке нержавеющей и жаропрочной стали, титан используют как стабилизатор. Связывая углерод в прочные карбиды и препятствуя образованию карбидов хрома, титан уменьшает интеркристаллитную коррозию и улучшает свариваемость нержавеющих хромоникелевых сталей. Свойства титана приведены ниже:

Атомный номер	22
Атомная масса	47,90
Плотность, кг/м^3	4,51
Температура, К:	
Плавления	1941
Кипения	3533

С кислородом титан образует следующие оксиды: TiO_2 - амфотерный оксид (температура плавления 2128К, температура кипения 3200К, при 3200К разлагается с образованием Ti_3O_2); Ti_3O_5 - плавится при 2450К и кипит при 3600К; Ti_2Oз - плавится при 2400К и кипит при 3300К; TiO - плавится при 2010К. Все эти оксиды образуют ряд кристаллических модификаций. Термически устойчивыми оксидами являются: TiO, Ti_3O_5 (при высоких температурах) и Ti_2O_3. Кроме этих оксидов, известны Ti_3O и Ti_6O, не играющие особой роли в металлургии титана.

В системе Ti - AI существует ряд алюминидов, из которых наиболее прочным является $TiAI_3$. Известны алюминиды Ti_3AI и Ti_2AI, имеющие область гомогенности. В системе Ti - AI идут перитектоидные превращения при 1323К (5 - 10% AI) и при 1448К (14 - 20% AI). Растворимость AI в α-Ti увеличивается с 6 при 873К до 8% при 1323К. Возможно существование интерметаллидов Ti_3AI и Ti_2AI. Параметры решетки Ti_3AI следующие: a=0,5765нм и c=0,4620нм; c/a=0,801. С железом титан образует, любые сплавы и дает соединения $TiFe_2$ и TiFe.

В системе TiC образуется прочный карбид (плотность равна 4,4кг/м^3, Тпл=3673К). Для реакции Тітв + Ств = TiСтв изменение энергии Гиббса (Дж/моль) выражается уравнением ΔG^0_T=- 186870 + 13,24Т, Нитрид титана образуется по реакции $2TiO_2+4C+N_2=2TiN + 4CO$.

Известны также TiN_4, Ti_5N_6, Ti_3N_4 и TiN_2, хотя эти соединения имеют широкую зону гомогенности с наиболее вероятным составом TiN. Плотность TiN составляет около 5,2кг/м^3, а температура плавления 3303К. Для реакции Ti + $^1/_2N_2$ = TiN величина ΔG^0_{1500} = - 80000 + 22,21Т.

В системе Ti - Si имеются силициды Ti_3Si, $TiSi_2$, TiSi, Ti_5Si_3. Из них устойчивым в жидком состоянии является Ti_5Si_3 (температура плавления 2393К). Растворимость кремния в твердом титане не превышает 3%. Ниже приведены реакции взаимодействия титана с кремнием и соответствующие им величины ΔH^0_T (кДж/моль):

5Тітв + 3Sітв =Ti_5Si_3тв;	ΔH^0_{298K} = - 581,2 ± 34;
Тітв + Sітв =TiSітв;	ΔH^0_{298K} = - 129,9 ± 8;
Тітв + 2Sітв =$TiSi_2$тв;	ΔH^0_{298K} = - 135,3 ± 8;

В твердом металлическом титане может раствориться до 25% алюминия, причем в этой системе образуются соединения TiAI и $TiAI_3$.

В природе в наиболее чистом виде встречается оксид TiO_2, который образует три минерала: рутил, брукит, анатаз.

Рутил - минерал тетрагональной системы с плотностью 4,2 - 4,3кг/м^3 и твердостью 6 - 6,5 (в десятичной системе). Обычно рутил содержит до 10% FeO и Fe_2O_3. Брукит (ромбическая модификация) и анатаз (тетрагональная модификация) встречаются редко.

Основное количество титана в природе находится вместе с оксидами железа. Ильменит с примерной формулой $FeTiO_3$ имеет различный химический состав, что обусловлено различным содержанием оксидов железа. Псевдобрукит (Fe_2O_3-TiO_2) относится к ромбической системе. Плотность его 4,6кг/м^3 и твердость около 6. Перовскит (CaTiOз) содержит 35,3% Ti и небольшие примеси оксида железа II.

Основное значение в металлургии ферротитана имеют ильменитовые и титано-магнетитовые руды. СНГ располагает богатыми месторождениями титановых руд. Руды обычно содержат 15 - 45% TiO_2. Все руды подвергают обогащению гравитационным, магнитным и флотационным методами.

Титан можно восстановить из его оксидов углеродом, кремнием и алюминием.

Восстановление титана углеродом из оксидов происходит с образованием высокоуглеродистого сплава; этот метод в СНГ не применяют. При восстановлении кремнием получается сплав, содержащий 20 - 25% Ti и 30% Si. Восстановление оксидов титана алюминием из ильменита происходит ступенчато. Ниже приведены реакции восстановления и соответствующее им изменение энергии Гиббса (кДж/моль):

$$FeO \cdot TiO_2 + {}^2/_3AI = Fe + TiO_2 + {}^1/_3AI_2O_3;$$
$$TiO_2 + {}^1/_3AI = {}^1/_2Ti_2O_3 + {}^1/_6AI_2O_3; \quad \Delta G^0_T = -85{,}27 + 0{,}002T;$$
$$TiO_2 + {}^2/_3AI = 2Ti_2O_3 + {}^1/_3AI_2O_3; \quad \Delta G^0_T = -41{,}9 + 0{,}014T;$$
$$2TiO_2 + {}^4/_3AI = 2Ti + {}^2/_3AI_2O_3; \quad \Delta G^0_T = -57{,}4 + 0.024T;$$

Вводимая известь оказывает большое влияние на вязкость и жидкоподвижность шлака.

Основное количество ферротитана получают в СНГ из уральских ильменитовых концентратов, в которых содержание серы достигает 0,25%. Снижение содержания серы в концентрате достигается окислительным обжигом в подовых или трубчатых печах при температуре около 1373 - 1423К.

В процессе обжига состав концентрата меняется следующим образом, %:

До обжига

TiO_2.....	49,16	$Fe_{об щ}$	36,39
SiO_2.....	0,49	FeO	40,0
MnO ..	2,7	Fe_2O_3.	10,7

После обжига

TiO_2	48,55	$Fe_{об щ}$	35,95

SiO_2	0,48	FeO	20,0
MnO	2,65	Fe_2O_3	28,2

Использование нагретого концентрата для выплавки сплава дает возможность улучшить тепловой баланс плавки и достичь лучших показателей.

При алюминотермическом процессе получения ферротитана в качестве восстановителя применяют алюминиевый порошок из вторичного (реже первичного) алюминия.

Порошок получают распылением (пульверизацией) жидкого алюминия при 973 - 1223К через форсунки сжатым воздухом. В качестве флюса при получении ферротитана служит свежеобожженная молотая известь.

Для снижения остаточного содержания алюминия в сплаве и повышения извлечения титана в шихту и осадитель вводят сравнительно небольшое количество молотого ферросилиция (ФС45 или ФС75) не крупнее 2мм. Применяемая в процессе плавки богатая железная руда (95 - 97% Fe_2O_3) не входит в состав шихты, а используется в железотермитном осадителе для снижения содержания корольков в шлаке. Для дозирования и перемешивания шихты применяют специальную установку, состоящую из бункера со шнековыми питателями и мерником, установленным на весах, и барабана смесителя.

Выплавку ферротитана ведут в разборном чугунном горне, состоящем из разъемных половин или нескольких секций. Стенки горна в нагретом состоянии футеруют торкретированием водным раствором смеси молотого магнезита (95%), жидкого стекла (0,7%) и огнеупорной глины (4,3%). Толщина футеровки 10 - 15мм.

Скорость проплавления шихты обычно составляет около 300кг в 1 мин на 1м^2 поверхности ванны. При скорости проплавления зеркало ванны покрывается тонким слоем шихты, который снижает потери тепла в период плавки. Большая скорость загрузки может привести к выбросам расплава и шихты. Плавку обычно ведут с навеской шихты, рассчитанной на получение слитка массой

3000 - 4500кг. Длительность плавки при массе концентрата 4,2т составляет 15 - 18 мин.

После окончания проплавления всей шихты на поверхность расплава подают железотермитную смесь, состоящую из 330кг железной руды, 35кг алюминиевого порошка, 20 - 30кг ферросилиция и 50кг извести. Такая термитная смесь повышает температуру шлака и способствует лучшему осаждению корольков металла.

По окончании проплавления железотермитного осадителя расплав выдерживают в горне до полного застывания металла и шлака; после этого удаляют скрепляющие горн болты и продукты плавки снимают с вагонетки. Слиток отделяют от шлака, замачивают в воде и дробят на куски массой 10 - 15кг. Кратность шлака составляет 1,3. Состав шлака: 78,09% AI_2O_3; 4,87% Ti_2O_3; 4,32% TiO; 0,50% FeO; 0,41% SiO_2; 0,11% MnO; 9,30% CaO; 2,40% MgO. Шлак используют в абразивной промышленности.

При выплавке 1т ферротитана стандартного состава (20% Ti) при переплаве титановых отходов расходуется, кг:

Ильменитового концентрата (42% TiO_2).....	965
Титановых отходов (97% Ti)	71
Вторичного алюминия (90% AI)	397
Железной руды.....	75
Ферросилиция (75% Si)	5,4
Извести.....	239

Извлечение титана составляет 64 - 66%.

Выше был рассмотрен вариант плавки с нижним запалом; вместе с тем существует также вариант и с верхним запалом.

Содержание алюминия в сплаве ФТиСи-1 может быть увеличено до 15 - 20%, а кремния до 30%. Выплавку таких сплавов ведут внепечным алюминотермическим способом из ильменитового концентрата.

Применение такого сплава целесообразно для легирования стали и сплавов взамен титановой губки и металлического хрома.

Для легирования безжелезистых сплавов на никелевой основе можно применять сплав титан - никель взамен металлического титана. Технология получения сплава основана на алюминотермическом восстановлении титана из оксидов в электропечи с выпуском титана в изложницы. Состав сплава Ti - Ni марки ЭТН-1 приведен ниже, %:

Ti	7 - 15	Si	<2,0
AI	3 - 7	C	<0,5
Fe	<2,0	Ni	Остальное

Обычно сплав содержит 8 - 12% Ti; 3 - 5% Ai; 0,6 - 1,5% Si; 0,8 - 1,2% Fe; 0,04 - 0,08% C и Ni - остальное.

Ферротитан различных марок в соответствии с отечественными стандартами содержит 20-40% Ti, < 0,2% C, 1-12% Si, < 3 % Си, от 6 до 18-25% AI. Медь, алюминий и кремний - нежелательные, но неизбежные примеси. (Кроме того, стандартом предусмотрены сплавы, содержащие 65-78% Ti, которые в отличие от остальных получают сплавлением титановых отходов или титановой губки со стальным ломом в индукционных печах.)

Ферротитан с 20-40% Ti выплавляют в основном алюминотермическим процессом, восстанавливая алюминием основные составляющие сплава - титан и железо из оксидов концентрата титаномагнетитовых руд (ильменитового концентрата).

Восстановление протекает по следующим экзотермическим реакциям:

$TiO_2 + {}^4/_3A1 = Ti + {}^2/_3A1_2O_2 + 197400$ Дж;
$2FeO + {}^4/_3A1 = 2Fe + {}^2/_3A1_2O_3 + 575400$ Дж;
${}^2/_3Fe_2O_3 + {}^4/_3A1 = {}^4/_3Fe + {}^2/_3A1_2O_3 + 567000$ Дж.

Выделяющееся тепло позволяет вести процесс вне печи- в футерованной шахте (горне). При взаимодействии Fe_2O_3 и FeO с алюминием на единицу массы шихты выделяется значительно больше тепла, чем для TiO_2, а именно 4108кДж/кг для Fe_2O_3 и 3289кДж/кг для FeO против 1701кДж/кг для TiO_2. Поэтому добавка оксидов железа к

шихте ведет к увеличению прихода тепла в процессе ее восстановления.

Расчет показывает, что удельная теплота реакций восстановления оксидов ильменитового концентрата не обеспечивает температуры 1900-1950°С, необходимой для расплавления образующихся металла и шлака, осаждения корольков металла и покрытия тепловых потерь. Включение в состав шихты около 8% железной руды и подогрев всех шихтовых материалов до 200°С обеспечивают выделение необходимого количества тепла.

Шихта. Шихту составляют из ильменитового концентрата, железной руды, алюминия, извести и ферросилиция. Ильменитовый концентрат, содержащий 40-42% TiO_2 и 50-55% ($FeO + Fe_2O_3$), выделяют из титаномагнетитовой руды методом магнитной сепарации. Для удаления серы концентрат подвергают окислительному обжигу при 1000- 1150 °С.

В качестве восстановителя используют алюминий в виде крупки с зернами менее 2мм. чаще всего применяют вторичный алюминий, более дешевый, но содержащий примеси цветных металлов, которые в основном переходят в сплав.

Железную руду, как отмечалось, добавляют для увеличения прихода тепла. Применяют малофосфористую богатую (97% Fe_2O_3) руду с размером частиц <3мм. Известь применяют свежеобожженную с содержанием CaO > 90 % и крупностью менее 3мм. Известь добавляют для обеспечения более полного восстановления титана; CaO извести высвобождает TiO_2, вытесняя его из химических соединений с оксидом $A1_2O_3$, и тем самым облегчает восстановление $Ti0_2$. Молотый 75 %-ный ферросилиций вводят в шихту в связи с тем, что, образуя с титаном силициды, кремний способствует более полному восстановлению титана и снижает содержание алюминия в сплаве. Компоненты шихты дозируют и смешивают перед загрузкой в плавильную шахту. Ильменитовый концентрат на смешение подают непосредственно после обжига с температурой 400- 450°С, что обеспечивает нагрев шихты на 150-250°С. Иногда в

шихту вводят отходы титана и его сплавов (стружку, обрезь, куски), которые загружают на дно шахты.

Выплавка сплава. Плавильная шахта (горн) представляет собой разборный цилиндрический чугунный кожух, футерованный магнезитохромитовым кирпичом. Дозированную и перемешанную шихту подают в расположенный над шахтой загрузочный (плавильный) бункер, а из него в шахту. На одну плавку расходуют 4- 6т ильменитового концентрата.

На дно шахты из бункера насыпают около 150кг шихты и зажигают ее запальной смесью, состоящей из магниевой стружки и селитры. Смесь помещают в лунку в центре засыпанного слоя шихты и воспламеняют ее электрической искрой. От тепла сгорающей запальной смеси начинается экзотермический процесс восстановления сначала части шихты, находящейся рядом с лункой, а от нее затем зажигается шихта по всей шахте. Из бункера в шахту равномерно поступает остальная часть шихты. Проплавление навески, содержащей 5т концентрата, длится 15- 18 мин.

В течение этого времени из загружаемой шихты идет восстановление железа и титана, последний растворяется в железе. Тепло экзотермических реакций восстановления обеспечивает нагрев и плавление сплава и образующегося шлака, температура процесса составляет ~ 1950 °С. Формирующиеся в объеме шахты капли сплава опускаются через слой шлака и накапливаются на дне шахты. Примерный состав шлака, %: TO_2 11-14, AI_2O_3 70-74, CaO 10-14, MgO 3-4, FeO 0,8-2, SiO_2 <l.

Шлак, содержащий около 70% AI_2O_3, является тугоплавким и густым. Поэтому по окончании плавки на поверхность шлака дают термитную осадительную смесь из железной руды, алюминиевого порошка, ферросилиция и извести. Под действием дополнительного тепла, выделяющегося при взаимодействии оксидов руды и восстановителей, шлак разжижается и запутавшиеся в шлаке корольки ферротитана получают дополнительную возможность осесть на дно, присоединиться к блоку металла.

После затвердевания блок шлака снимают, блок металла охлаждают в баке с проточной водой и дробят на куски массой до 10кг.

Во время плавки восстанавливается и переходит в сплав примерно 77% титана и 99% железа.

На 1т ферротитана, содержащего 20% Ti, расходуется 1070кг концентрата, 100кг железной руды, 470кг алюминиевого порошка, 20кг 75%-ного ферросилиция и 100кг извести. Извлечение титана составляет 72- 75%.

Иногда плавку ведут с использованием титановых отходов. Их нагревают до 300-400°С и загружают на дно шахты под запальную смесь. При добавке в шихту титановых отходов содержание титана в получаемом сплаве достигает 35- 40%, при этом уменьшается расход алюминия и ильменитового концентрата.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте свойства ферротитана?

2 Охарактеризуйте систему Ti - AI.

3 Охарактеризуйте систему Ti – Si.

4 Дайте характеристику нахождению титана в природе.

5 Дайте характеристику восстановлению титана углеродом из оксидов.

6 Дайте характеристику восстановлению оксидов титана алюминием из ильменита.

7 Охарактеризуйте алюминотермический процесс получения ферротитана.

6 Феррованадий

6.1 Основы технологии получения феррованадия

Ванадий даже в небольших количествах сильно влияет на свойства сталей. В сталях аустенитного класса ванадий стабилизирует аустенит при высоких температурах и низком содержании углерода. Образуя карбиды, ванадий способствует измельчению структуры стали, что приводит к увеличению ее прочности, вязкости, пластичности и износоустойчивости. При 0,03 - 0,05% V снижается склонность кипящей стали к старению, обусловленному повышенным содержанием азота, и улучшается поверхность стального слитка. При 0,01 - 0,04%V существенно улучшаются свойства закаленной и вы-сокоотпущенной стали. Ванадий, присутствующий в чугуне в количестве 0,1 - 0,2%, предотвращает графитизацию, препятствует выделению свободного графита и феррита, стабилизирует цементит и значительно увеличивает глубину отбела чугуна. При этом повышается ударная вязкость чугуна. Добавка 0,2% V в чугун для отливок прокатных валков приводит к получению твердой поверхности, глубина отбела увеличивается, а сердцевина валка получается мелкозернистой и более вязкой. Ванадий является сильным упрочнителем чугуна. Чистый ванадий представляет собой мелкокристаллический металл серебристо-серого цвета. При температуре 293К практически не окисляется. Свойства ванадия приведены ниже:

Атомный номер	23
Атомная масса	50,942
Температура, К:	
плавления	2173
кипения	3723
Теплота, кДж/г-атом:	
плавления	17,59
испарения	444,14
Энтропия при 298 К, Дж/(г-атом-К)	29,33
Плотность при 293 К, кг/м^3	6,11

Чистый ванадий обладает высокой прочностью и пластичностью. Небольшие количества примесей (до 0,20% O и N) делают ванадий хрупким. Металлический ванадий можно получить методом термической диссоциации иодида ванадия с последующим осаждением металла из парообразной фазы на вольфрамовой проволоке. Применяют также метод восстановления химически чистого оксида ванадия V чистым кальцием или смесью безводного хлористого кальция и чистого кальция.

С кислородом ванадий дает ряд оксидов. Наиболее изучены оксиды VO, V_2O_3, V_2O_4 и V_2O_5, имеющие значение в металлургии ванадия. К основным оксидам относятся VO (плотность 5,23 - 5,76кг/м^3, серого цвета, $T_{пл}$ =1973К) и V_2O_3 (плотность 4,84кг/м^3, черного цвета, $T_{пл}$ = 2273К); оксид VO можно получить восстановлением оксида V_2O_5 водородом при 1973К. При 1573К восстановление идет до V_2O_3. На воздухе V_2O_3 при нагревании переходит в VO_2, имеющий темно-синий цвет и плотность 4,26кг/м^3. Температура плавления VO_2 $T_{пл}$ = 1633К, ΔH^0_{298}=716490Дж/моль, ΔS^0_{298}= =51,53 Дж/(моль-К).

Наибольшее значение имеет оксид ванадия V_2O_5; температура плавления 948К, плотность 3,32кг/м^3. Обычно V_2O_5 имеет кирпично - красный цвет, иногда оранжево-желтый.

Значения измерения энергии Гиббса (Дж/моль) ΔG^0_T для реакций образования оксидов ванадия приведены ниже (1500 - 2000К):

$V_{тв} + {}^1/_2O_2 = VO_{тв}$;	ΔG^0_T = - 402240 + 74,49T
$V_{тв} + {}^1/_2O_2 = VO_г$;	ΔG^0_T = 196930 - 74,5T;
$2V_{тв} + {}^3/_2O_2 = V_2O_{3тв}$;	ΔG^0_T = -1202530 + 226.3T;
$2V_{тв} + {}^5/_2O_2 = V_2O5_ж$;	ΔG^0_T = -1451840.+317, 7T.

С железом ванадий образует непрерывный ряд твердых растворов с минимальной температурой плавления 1713К.

В системе Fe – V - C при 1550°C растворимость углерода определяется зависимостью:

$$X_V = -0,740\ (1 - x_C) + \frac{0,265 Ig x_C}{1 - x_C} + \frac{0,647}{1 - x_C}$$

С углеродом ванадий образует карбиды VC и V_2C по реакциям:

$2V + C = V_2C$; $\Delta G_T^0 = -90850 + 109,8T$;

$V + C = VC$; $\Delta G_T^0 = -52380 + 6,7T$.

В системе V - S известны сульфиды VS, V_2S_3 (серого цвета) и V_2S_5 (черного цвета). При высоких температурах 1173К устойчив сульфид VS.

В системе V_2O_5 - CaO имеются ванадаты следующего состава: $CaO\text{-}V_2O_5$, $2CaO\text{-}V_2O_5$ и $3CaO\text{-}V_2O_5$. При высоких температурах (более 1653К) они разлагаются. С оксидом железа оксид ванадия образует соединение $FeO\text{-}V_2O_3$ и $2FeO\text{-}V_2O_3$. Эти соединения тугоплавки и играют значительную роль при получении оксида ванадия V. В виде этих соединений ванадий присутствует в рудах и шлаках, содержащих оксиды железа.

Практически значение имеют следующие минералы, содержащие ванадий: патронит VS_2, роскоэлит $2K_2O \cdot 2Al_2O_3(Mg, Fe) \cdot 0,3V_2O_5 X l0SiO_2 \cdot 4H_2O$, ванадинит $(VO_4) \cdot Pb_6Cl$, купродеклуазит (Pb, Cu)X(VO_4)OH, деклуазит (Zn, Cu)$\cdot$Pb(VO_4)OH. Промышленные руды классифицируются следующим образом:

Группа	Подгруппа
Собственно ванадиевые руды (V_2O_5 >3,0%) ..	Роскоэлитовые руды
Комплексные ванадиевые руды: цветных и редких металлов ($V_2O_5 \geq$ l,0%).....	Карнотитовые, ванадинитовые, Бокситы
черных металлов ($V_2O_5 \leq$ l,0%)	Магнетиты, титаномагнетиты, оолитовые бурые железняки
Горючие и другие ископаемые ($V_2O_5 \leq$ l,0%).....	Асфальтиты, битумы, сланцы, угли, фосфориты

Способы извлечения ванадия из руд. Ванадиевые продукты получают гидрометаллургическим и пирометаллургическим методами. При гидрометаллургическом методе ванадий извлекают из богатых ванадиевых руд или концентратов, при пирометаллургическом - из ванадиевого шлака, полученного предварительной доменной плавкой бедных по ванадию железо-ванадиевых концентратов и продувкой чугуна в конверторе на богатый по ванадию шлак и полупродукт. Процесс получения по этому способу делится на несколько стадий: подготовка ванадийсодержащих руд к плавке, доменный передел, деванадация чугуна, химическое извлечение ванадия из шлаков и выплавка феррованадия из оксида ванадия V си-ликоалюминотермическим и алюминотермическим способами;

Извлекают ванадий и из других материалов, например из золы, образующейся после переработки нефти, легроиновой сажи, из конверторных шлаков и т. д.

Доменный процесс имеет ряд особенностей по сравнению с процессом обычной выплавки чугуна и прежде всего характеризуется нагревом дутья до 1423 - 1523К. В результате получают чугун с 0,5 - 0,6% V, который направляют на деванадацию в кислородные конверторы. Конверторный шлак, содержащий 11 - 15% V_2O_5, направляют на химический передел для получения V_2O_5 и феррованадия или для получения сплавов ванадия с марганцем, кремнием и другими элементами. Окисление ванадия ведут в конверторах с донным и в последние годы с верхним дутьем.

Полный анализ шлаков (средние данные) следующий: 12,85% $V_20_{5(общ)}$; 13,56% $V_2O_{5(без\ Fe)}$; 2,0% CaO; 23% SiO_2; 2,0% AI_2O_3; 8,5% MnO; 2,2% MgO; 34,6% FeO; 6,3% TiO_2; 0,05% P; 8,2% Cr_2O_3; 3,2% $Fe_{скрап}$; 3,3% $Fe_{дисп}$.. Извлечение ванадия из чугуна колеблется в пределах 85 - 95% и в среднем составляет около 90%. Ниже приведены показатели процесса (на 1т продукта):

Расход, кг:

чугуна	1070
скрапа	8
металлоотсевов	12

руды	55
Выход шлака, кг/т	80 - 100
Расход воздуха, $м^3$/мин	500 - 600

Присадка при конвертировании ванадиевых чугунов углеродсодержащих материалов приводит к увеличению V_2O_5 в шлаке на 1,5 - 2% и уменьшению концентрации оксидов железа. При введении в конвертор агломерата, содержащего щелочные металлы, получают конверторные шлаки с 6 - 7% Na_2O; при этом увеличивается количество водорастворимых соединений ванадия в 1,5 раза, но получается оксид ванадия пониженного качества, что обусловлено большим количеством примесей. Внедрена технология продувки ванадиевого чугуна с накоплением шлака в конверторе. При этом уменьшаются потери шлаков, и увеличивается извлечение ванадия.

Извлечение ванадия из шлаков. Конверторный шлак подвергают предварительному дроблению, а затем направляют на совместный размол с 6 - 10% сильвинита и последующий обжиг. Оптимальный режим окислительного обжига шлака следующий: температура 850 - 900°С, продолжительность обжига 3ч, повышение температуры по всей длине печи, подача шлака в зону высоких температур с быстрым охлаждением шлаков. При таком режиме количество водорастворимых соединений ванадия увеличивается на 7 - 9%.

Выщелачивание соединений ванадия из обожженной шихты проводят в две стадии с осаждением оксида ванадия V. Получают гидратированный оксид ванадия с частицами размером 20 - 50Мкм, который плавят в подовых печах при 1273 - 1373К.

Ванадий по прочности своего высшего оксида располагается в ряду металлов между хромом и железом. Для восстановления ванадия можно использовать углерод, кремний и алюминий. Реакции восстановления ванадия углеродом и соответствующее им изменение энергии Гиббса (Дж/моль) приведено ниже:

$^1/_5V_2O_5 + C = {}^2/_5V + CO;$ $\quad \Delta G^0_T = 20870 - 171{,}95T;$

$^1/_5V_2O_5 + {}^2/_5C = {}^2/_5VC + CO;$ $\quad \Delta G^0_T = 150250 - 160{,}6T;$

$^{1}/_{3}V_2O_3 + C = {}^{2}/_{3}V + CO;$ $\Delta G^{0}_{T} = 300100 - 165,3T;$

$^{1}/_{3}V_2O_3 + {}^{5}/_{3}\,C = {}^{2}/_{3}VC + CO;$ $\Delta G^{0}_{T} = 214150 - 146,4T$

Восстановление V_2O_5 идет преимущественно с образованием VC. Использование в качестве восстановителя углерода обусловливает высокое содержание последнего в металле вследствие образования карбидов.

Восстановление ванадия кремнием происходит по реакциям:

$^{2}/_{3}V_2O_5 + Si = {}^{4}/_{5}V + SiO_2;\ \Delta G^{0}_{T} = - 262850 + 75,3T;$

$^{2}/_{3}V_2O_3 + Si = {}^{4}/_{3}V + SiO_2;\ \Delta G^{0}_{T} = - 55730 + 6,36T;$

$2VO + Si = 2V + SiO_2;$ $\Delta G^{0}_{T} = - 23050 + 5,86T.$

При алюминотермическом методе получения феррованадия необходимо учитывать, что удельная теплота восстановления V_2O_5, равная 115,5кДж/г-атом, превышает необходимую 87,9кДж/г-атом. Поэтому при алюминотермической плавке необходимо вводить балластные добавки, снижающие удельную теплоту процесса.

Плавка состоит из трех периодов. Первый период заключается в восстановлении ванадия оборотных продуктов плавки, получении металла с высоким содержанием кремния, нагреве его для проведения восстановительных реакций второго периода. Шлак с низким содержанием ванадия выпускают из печи. Второй период заключается в восстановлении оксида ванадия кремнием и алюминием, получении металла с содержанием не менее 35% V и 10 - 12% Si, доводке и выпуске отвального шлака. В третьем периоде (рафинировочном) ведут восстановление ванадия из оксида ванадия растворенным в металле кремнием. Шлак с высоким содержанием ванадия используют в первом периоде плавки. Получаемый металл имеет следующий состав: 46,1 - 47,3% V; 1,3 - 1,5% Si; 0,58 - 0,61% C; 0,08 - 0,1% P; 1,2 - 2,4% Cr и 1,8 - 3,0% Mn.

Шлак третьего периода содержит 12 -16% V_2O_5.

Феррованадий разливают в вертикальные чугунные изложницы, которые после охлаждения разбирают, металл очищают, дробят и упаковывают в металлические банки.

Ниже приведены расходные коэффициенты (на 1т 40%-ного феррованадия):

Пятиокись ванадия (75% V_2O_5),кг 860
Металлоотсевы, кг 340
Ферросилиций ФС75, кг 400
Алюминий, кг 80
Известь, кг 1350
Обрезь стальная, кг 20
Электроды графитированные, кг 30
Электроэнергия, кВт-ч 1500

Извлечение ванадия при выплавке феррованадия составляет 98,9 -99,85%.

В нашей стране выплавляют феррованадий, содержащий 35-58%V, до 1% C, 0,9-2%Si.

Основным источником ванадия служат железные руды ряда месторождений Урала, которые содержат 0,4-0,8% V_2O_3. Низкое содержание ванадия в рудах предопределило сложный процесс производства, представляющий собой сочетание ряда металлургических и химических переделов, при этом на отдельных переделах извлечение ванадия из исходных продуктов является побочной задачей основного металлургического процесса.

Ниже охарактеризованы основные стадии сложной технологии производства феррованадия:

1.Подготовка руд к доменной плавке - их обогащение с получением концентрата и агломерация или окомкование концентрата.

2.Выплавка в доменных печах чугуна из агломерата или окатышей железованадиевого концентрата, содержащих около 1% V_2O_3. При этом восстанавливается 80- 90% ванадия и получается чугун, содержащий 0,4- 0,6% V.

3.Передел ванадийсодержащего чугуна в кислородных конвертерах, в процессе которого 90- 96% ванадия чугуна окисляется и переходит в виде V_2O_3 в шлак. Получаемый ванадийсодержащий шлак содержит, %: 13- 19 V_2O_3; 17- 22 SiO_2; 2- 5 Cr_2O_3; 0,9-1,6 CaO; < 6 MnO; <4 AI_2O_3 и 26-30 Fe.

4.Извлечение ванадия (в виде оксида V_2O_5) из ванадийсодержащего конвертерного шлака гидрометаллургическим способом, для чего:

а) шлак смешивают с сильвинитом (NaCI•KCI) или содой (Na_2CO_3) и подвергают окислительному обжигу в трубчатых вращающихся печах при температуре ~ 800°С. При этом из V_2O_3 образуются ванадаты натрия $Na_2O•V_2O_5$, растворимые в воде;

б) шлак после обжига обрабатывают горячей водой и затем 6%-ным раствором H_2S0_4, обеспечивая выщелачивание, т.е. перевод ванадия в раствор;

в) из раствора осаждают V_2O_5 при кипячении и подщелачивании раствора до слабокислой реакции (pH = 1,7*1,9), осадок отфильтровывают; он содержит 75- 82% V_2O_5;

г) гидратированный осадок сушат и расплавляют в пламенной печи при 800- 1100°С и затем разливают на металлический поддон. Плавленый технический пятиоксид ванадия содержит 87-90% V_2O_5.

5. Выплавка феррованадия из технического пентоксида ванадия алюминосиликотермическим методом в дуговой печи сталеплавильного типа с магнезитовой футеровкой. Шихтовыми материала являются пентоксид ванадия, 75%-ный ферросилиций, алюминий в гранулах размером * 30мм, стальная обрезь и известь.

Плавка феррованадия складывается из двух периодов: восстановительного и рафинировочного. В первом периоде происходит восстановление ванадия кремнием и алюминием из V_2O_5. В конце периода сливают шлак, который содержит 0,35% V, в сплаве содержится 35-40% V и 9-12% Si. Во втором периоде сплав рафинируют от кремния, загружая в печь пентоксид ванадия и известь.

Ванадий пентоксида восстанавливается кремнием расплава, в результате чего в конце периода в печи получается сплав, содержащий 40- 50% V и 1,5% Si. Сплав выпускают в чугунные изложницы, шлак рафинировочного периода, содержащий 10- 15% V_2O_5, используют в качестве шихтового материала на первой стадии последующих плавок.

Для получения 1т феррованадия, содержащего 40% V, расходуют 990кг плавленого пентоксида ванадия, 415кг 75%-ного ферросилиция, 100кг алюминия, 1500кг извести, 200кг железной обрези; расход электроэнергии равен 2000 кВт •ч.

Извлечение ванадия при получении феррованадия составляет 98,5%, а сквозное извлечение на всех переделах от руды до феррованадия равно 60- 65%.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте свойства феррованадия и его применение в металлургии?

2 Охарактеризуйте систему Fe - V - C.

3 Охарактеризуйте систему V – S.

4 Охарактеризуйте систему V_2O_5 - CaO.

4 Дайте характеристику способам извлечения ванадия из руд.

5 Дайте характеристику доменному процессу получения феррованадия.

6 Дайте характеристику процессу извлечения ванадия из шлаков.

7 Охарактеризуйте алюминотермический метод получения феррованадия.

8 Охарактеризуйте основные стадии сложной технологии производства феррованадия.

7 Ферровольфрам

7.1 Производство ферровольфрама

Основное количество вольфрама (около 80%) используют для легирования инструментальных, конструкционных и других марок стали, содержащих от 0,5 до 20% W. Вольфрам увеличивает твердость и износоустойчивость стали, придает ей свойство самозакаливания, уменьшает возможность образования горячих трещин в слитках, увеличивает устойчивость против отпуска. Сталь, содержащую до 20% W, около 4% Сг, 1-2% V, применяют для изготовления различных режущих инструментов. Вольфрам как легирующий элемент содержится в ряде сталей и сплавов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

На основе карбида вольфрама (85-95% W_2C и 5-15% Со) методом порошковой металлургии получают твердые сплавы, из которых изготовляют рабочие части режущих инструментов, приспособлений для бурения твердых пород и др. Значительное количество вольфрама используется для получения сплавов с хромом, молибденом и кобальтом (стеллиты) в электротехнике, химии и других отраслях промышленности.

Чистый вольфрам (не более 0,27% O_2, 0,02% Fe, 0,04% Мо) получают восстановлением WO_3 водородом, спеканием и свариванием порошка.

В СНГ ферровольфрам производят углесиликотермическим (марки Bl, В2 и В3) и алюминотермическим (марки ВIа, В2а и В3а) методами. По требованию потребителя марку В1 поставляют с содержанием не более 1% Мо, 0,2% С, а В2 - с фосфором не более 0,05%.

Ниже приведены свойства вольфрама:

Атомный номер	74
Атомная масса;	183,85
Плотность (монокристалл), кг/м^3	19,3 - 19,9
Температура, К:	

плавления	3683
кипения	6203
Теплота, кДж/г-атом:	
плавления	8,05
испарения	775
Энтропия, Дж/(г-атом):	
Плавления	9,63
кипения	118,9

Вольфрам образует с кислородом оксиды WO_2, W_4O_{11} и WO_3; отмечена возможность образования и ряда других соединений: W_3O, $W_{19}O_{48}$, $W_{20}O_{58}$. Многочисленность соединений в системе W-O объясняется различием оксидов не только по составу, но и по строению, а также существованием широких областей гомогенности в системе W-O.

Теплота образования WO_3 равна 831,7 кДж/моль; $T_{пл}$ = 1746К; Ткип=2123К; начало возгонки при 1073-1173К. До 1273К изменение парциального давления с температурой подчиняется уравнению (Па):

$$\lg p_w = 246000/T + 156{,}3.$$

При 973К оксид W_3O распадается на W и WO_2. Максимальная растворимость кислорода в вольфраме при 1973К не превышает 0,00004% (ат.).

Оксид WO_3 встречается в природе в виде минерала тунгстита или вольфрамовой охры. При 1073-1173К WO_3 легко восстанавливается водородом и окисью углерода. Имеются данные о существовании $WO_{2,9}$, $WO_{2,75}$; а также гидратов WO_3: моногидрат H_2WO_4 (желтого цвета), дигидрат $H_2WO_4 \cdot H_2O$ (белого цвета), метавольфрамовая кислота $H_2W_4O_{13} \cdot \chi H_2O$ и надвольфрамовая кислота $H_2WO_5 \cdot H_2O$.

Вольфрамовым кислотам соответствует ряд вольфраматов: $R_2O \cdot 2WO_3 \cdot \chi H_2O$; $R_2O \cdot WO_3 \cdot \chi H_2O$; $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot \chi H_2O$; $R_2O \cdot 3WO_3 \cdot \chi H_2O$; $R_2O \cdot 4WO_3 \cdot \chi H_2O$. Ниже приведены реакции взаимодействия вольфрама с кислородом и соответствующие им уравнения изменения энергии Гиббса (Дж/моль):

$W_{тв} + 3/2O_2 = WO_{3тв}$; $\Delta G^0_{1500\text{-}1743К} = -815170 + 228{,}4T$;
$W_{тв} + O_2 = WO_{2тв}$; $\Delta G^0_{1500\text{-}2000К} = -564810 + 163T$;
$W_{тв} + 3/2O_2 = WO_{3ж}$; $\Delta G^0_{1743\text{-}2000К} = -774770 + 188{,}1T$;

С углеродом вольфрам образует карбиды (298—3000К)

$2W + C = W_2C$; $\Delta G°_{298K} = 46800$;
$W + C = WC$ $\Delta G°_{298K} = -21540 - 15{,}99\ T$,

С хлором вольфрам образует WCI_2, WCI_4, WCI_5, WCI_6, WO_2CI_2 и $WOCI_4$.

Силициды вольфрама образуются по реакциям:

$5W_{ТВ} + 3Si_{ТВ} = W_8\ Si_{3ТВ}$; $\Delta H° = -20950$ Дж/моль;
$W_{ТВ} + 2Si_{ТВ} = WSi_{2ТВ}$; $\Delta H° = -93440$ Дж/моль.

Для WSi_2 температура плавления $T_{пл} = 2455К$. Известны данные о существовании W_3Si_2.

Измеренная методом смешения в высокотемпературном калориметре энтальпия W_3Si_2 меняется в зависимости от температуры по выражению (Дж/моль): $\Delta H° = 34{,}294T + 15{,}421 \cdot 10^{-3}T^2 - 5{,}864 \cdot 10^6 T^{-1} + 8074$; а для W_5Si_3: $\Delta H° = 111{,}635T + 37{,}94 \cdot 10^{-3}T^2 + 14{,}437 \cdot 10^6 T^{-1} + 11743$.

В системе W-Fe при концентрации W более 50% температура плавления системы резко повышается. Для промышленных сплавов, содержащих 75-80% W, она составляет 3123-3223К, что делает весьма трудным производство ферровольфрама с выпуском жидкого сплава из печи. В сплаве системы W-AI образуются WAI, WAI_5 и WAI_{12}. Растворимость алюминия в вольфраме составляет 0,15% (ат.).

Руды вольфрама обычно содержат 0,2-3% WO_3. Часто вместе с минералами вольфрама в рудах содержатся соединения молибдена, олова, меди, железа и других элементов. Наиболее богатые руды находятся в Китае, Корее, Бирме, США, Испании и Португалии. В СССР основные месторождения руд расположены на Кавказе и Урале, в Казахстане, Средней Азии, Забайкалье.

Вольфрамитовые руды обогащают гравитационным методом, а шеелитовые - флотацией. При обогащении руды, содержащей 2% WO_3, получают 1т концентрата и около 30т отходов.

Основными вольфрамовыми минералами являются: вольфрамит - (Fe, Mn) WO_4, представляющий собой изоморфную смесь ферберита ($FeWO_4$) и гюбнерита ($MnWO_4$), шеелит – $CaWO_4$.

Вольфрам из его оксидов может быть восстановлен углеродом, кремнием или алюминием. Наиболее экономичным является процесс восстановления углеродом в электропечи с вычерпыванием сплава. Алюминотермический метод выплавки ферровольфрама применяют для получения сплава с высоким содержанием вольфрама (более 80%).

Выплавка ферровольфрама с вычерпыванием сплава из печи. Плавку ферровольфрама ведут в трехфазных печах без свода мощностью 2,5-5,0 МВ·А с вращающейся ванной (около 3об/ч), футерованной магнезитовым кирпичом. В процессе плавки футеровка замещается ферровольфрамом и по существу рабочая футеровка печи - это металлический гарниссаж. Ванну заправляют после выпуска шлака. На подине всегда существует твердый и полужидкий сплав, в котором наблюдается значительная ликвация вольфрама (до 10%) и кремния (до 4%). Толщина слоя полужидкого сплава после выпуска шлака составляет 100-120мм.

Шихтовыми материалами служат вольфрамовый концентрат, мелочь нефтяного и пекового кокса, гранулированный ферросилиций (ФС65 или ФС75), стальная стружка и содержащий вольфрам шлак, полученный при переплаве пыли и отходов. Состав шихты рассчитывают с учетом перехода примесей в сплав в следующих количествах, %:

Сера	15	Фосфор	100
Олово	30	Медь	100
Мышьяк	15	Молибден	100

Восстановление WO_3 углеродом происходит по следующей суммарной реакции (1743—2000К):

$2/3\ WO_3 + 2C = 2/3\ W + 2CO$.

Изменение энергии Гиббса (Дж/моль) выражается уравнением $\Delta G_T^0 = 307250 - 321{,}1T$.

При p_{co}= 100кПа теоретическая температура начала этой реакции составляет всего 958К.

Процесс плавки ферровольфрама имеет три периода, хотя ярко выраженных переходов от периода к периоду нет:

первый период - рафинирование сплава от кремния, марганца, углерода и железа, перешедших в него в период доводки шлака, окислением их кислородом WO_3 и FeO концентрата, загружаемого в печь. Продолжительность периода 4-4,5 ч;

второй период - вычерпывание сплава, завалка в печь концентрата и кокса. Продолжительность периода 1-1,5 ч;

третий период - доводка шлака восстановлением оксида WO_3 кремнием ферросилиция и углеродом кокса. Кроме того, в печь в этот период задаются богатые по вольфраму шлаки от переработки пыли из электрофильтров и абразивная обточка, содержащая вольфрам. Третий период заканчивается выпуском шлака, заправкой ванны вязким сплавом и закрытием летки. Затем включают печь и переходят к первому периоду плавки.

Для вычерпывания сплава применяют специальную машину. Для равномерного вычерпывания сплава по всей поверхности подины ванна печи все время вращается в одну и другую сторону со скоростью 3об/ч. В процессе вычерпывания сплава в ванну загружают небольшими порциями концентрат и коксик. При этом состав рабочего шлака поддерживают примерно таким: 11,2% WO_3; 25,9% FeO; 33,9% SiO_2; 15,8% MnO; 10,8% CaO; 2,5% MgO и 2,7% AI_2O_3.

В третьем периоде восстанавливают WO_3 из шлака кремнием ферросилиция до концентрации не более 0,25%- При этом металл обогащается кремнием, который принимает также участие Ё восстановлении марганца. Содержание вольфрама в сплаве снижается.

В течение доводки из печи систематически отбирают пробы шлака. После получения анализа пробы шлака с содержанием WO_3 не более 0,25% шлака выдерживают в

печи 10-15 мин, а затем его выпускают. Химический состав конечного шлака следующий: 0,24- 0,12% WO_3; 0,3-1,1% FeO; 46-49% SiO_2; 25-28% MnO и 13- 19 % CaO.

В печи после выпуска остается металл, содержащий следующее количество основных элементов: 66-70% W; 2-4% Si; 0,7-1,3% Mn; 0,08-0,14% S; 0,1-0,2% C. Если шлак содержит более 0,25% W, то его возвращают на переплав.

В себестоимости сплава около 96-98% расходов приходится на долю вольфрамового концентрата. В процессе плавки с газами уносится пыль, содержащая до 30% WO_3. Поэтому газы улавливают и подвергают очистке сначала в циклоне, а затем в электрофильтре. Пыль из циклона выпускают в печь сразу после ее включения. Пыль из электрофильтра подвергают увлажнению, окомкованию и переплаву в отдельной печи для получения шлака, свободного от свинца и висмута. Этот шлак затем передают в цех для переработки.

Пыль, уловленная электрофильтрами, содержит: 23% WO_3; 312% Pb; 172% Bi 0,38% Cu; 0,45% As; 1,40% Zn; 0,25%P; 0,33% S; 7,75% CaO; 0,25% MgO; 12,8% FeO; 9,23% SiO_2; 3,88% AI_2O_3; 11,2% MnO и остальное оксиды щелочных металлов**.** Эту пыль используют для выплавки сплава системы Pb-Bi с получением шлака, содержащего 37,15% WO_3; 4,8% SiO_2; 1,12% FeO; 11,04% MnO; 2,32% MgO; 1,90% AI_2O_3; 23,32% CaO; 0,40% Sn; 0,20% P; 0,29% Cu; 0,01% As; 0,07% Bi; 0,3% Pb и остальные оксиды щелочных металлов. На 1т ферровольфрама расходуется:

Вольфрамовый концентрат (60% WO_3), кг	1530
Ферросилиций (75%), кг	120
Кокс пековый, кг	120
Стружка железная, кг	102
Электродная масса, кг	40
Электроэнергия, кВт-ч	3230
Извлечение вольфрама, %	99

За рубежом выплавку ферровольфрама ведут по двустадийной схеме с использованием двух печей. В первой печи с углеродистой футеровкой происходит восстановление WO_3 углеродом древесного угля в присутствии извести. Получают металл с 82% W, 1,5% C,

1,5% Mn и 0,07% Si и шлак с 0,15% WO_3. Такой металл подвергают рафинированию, используют для этого WO_3-, FeO-концентраты и железную руду. Процесс ведут во второй печи с магнезитовой футеровкой. Получают металл с 81% W; 0,4% C; 0,2% Si; 0,4% Mn и 0,03% P. Металл вычерпывают из печи вручную. Шлак с 10-15% WO_3 возвращают в первую печь для переплава. Потери вольфрама с пылью и газами составляют 3-4%, что значительно больше, чем при способе, используемом в нашей стране.

Выплавка ферровольфрама алюминотермическим способом (с предварительным расплавлением оксидов). Этот способ получения ферровольфрама применяют при производстве высокопроцентного сплава. Исходным материалом для получения этих сплавов служит шеелитовый концентрат следующего состава: 65% WO_3; 1,2% SiO_2; 0,04% P; 0,1% Си; 0,04% As; 0,5% Sn; 4,5% MoO_3 и 0,1% MnO. Восстановителем служит первичный алюминий в виде порошка. Плавку ведут на блок в плавильном горне, футерованном магнезитовым кирпичом с предварительным расплавлением оксидов.

На 1 т ферровольфрама расходуется:

Шеелитовый концентрат (60% WO_3), кг	1525
Алюминиевый порошок, кг	50
Железная стружка, кг	50
Ферросилиций, кг	50
Известь, кг	40
Декстрин, кг	4
Электроэнергия, кВт-ч .	1000
Извлечение вольфрама,	99

Вместо ферровольфрама и металлического вольфрама для выплавки сплавов, содержащих W, Сг и Ni, можно использовать хромо- вольфрамовую лигатуру в соответствии с ТУ 14-5-11-72.

Лигатура обычно содержит 30-40% W; 2,5-4,0% Mo; 0,3-1,0% Si; 0,2-1,5% Fe; 0,5-2% Al; 0,03-0,08% C; менее 0,01% S; 0,01% P и 0,03% C. Температура плавления такого сплава составляет 2133- 2173К.

Очень технологична при легировании сталей, содержащих вольфрам и никель, лигатура, разработанная ЦНИИЧМ, марки ЭВН-1, содержащая 25-30% W; 0,5-3% AI; не более 1,5% Si; 2% Fe; 0,1% C и остальное - никель. Температура плавления сплава около 1573К. Такую лигатуру получают алюминотермическим методом в электропечи с разливкой сплава в слитки.

Контрольные вопросы:

1 Применение вольфрама и ферровольфрама?

2 Углесиликотермический метод производства ферровольфрама.

3 Алюминотермический метод производства ферровольфрама?

4 Охарактеризуйте систему W-Fe.

5 В каких странах находятся наиболее богатые вольфрамовые руды?

6 Выплавка ферровольфрама с вычерпыванием сплава из печи.

7 Выплавка ферровольфрама алюминотермическим способом (с предварительным расплавлением оксидов).

8 Ферромолибден

8.1 Свойства молибдена, его концентраты и технология выплавки ферромолибдена.

Молибден увеличивает твердость, глубину закалки стали, ковкость, стойкость против абразивного износа, карбидообразование и улучшает литейные свойства. Введение 1% Mo позволяет повысить износоустойчивость стали, содержащей 12% Mn, и белого чугуна, содержащего 15% Cr (3% Mo). Малоуглеродистая сталь, в состав которой входит 1,6% Mn, 0,25% Mo и 0,06% Nb, обладает высокой прочностью, хорошей способностью к сварке; ее применяют для изготовления трубопроводов в северных районах.

Около 60% инструментальной стали содержит молибден. Эта сталь превосходит по своим свойствам сталь, содержащую 18% W. Молибден в сочетании с хромом и никелем содержится в нержавеющей стали. Такая сталь дешевле и устойчива в галоидных средах. Около 90% всего молибдена (в виде ферромолибдена) используется для легирования стали. Молибден в чистом виде применяют в электротехнической и электровакуумной промышленности, электронике, для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов и ракет, подвергающихся высокому нагреву, для получения сплавов с титаном, хромом, вольфрамом, танталом и ниобием. Для легирования стали можно использовать молибдат кальция $CaMoO_4$ (60,57% MoO_3; 23,30% CaO; 3,72% FeO; 0,79% AI_2O_3; 9,70% SiO_2; 0,2% S и 0,14% P). В США для легирования быстрорежущей стали применяют молибден в виде расфасованной MoO_3 (50%), ферромолибдена (35%) и брикетированной MoO_3 (15%). Чистый молибден получают хлорированием его соединений, возгонкой $MoOCI_2$ или $MoCI_5$, их концентрацией, затем выщелачиванием в растворе аммиака, выпариванием и прокалкой с получением MoOз с последующим восстановлением водородом, прессованием и спеканием порошка молибдена и его очисткой методом зонной плавки.

Свойства молибдена приведены ниже:

Атомный номер 42

Атомная масса	95,94
Плотность литого молибдена, кг/м^3	10,2
Температура, К:	
плавления	2883
кипения	5833
Теплота, кДж/г-атом:	
плавления	7,37
испарения	536,3
Энтропия при 298К, Дж/(г-атом·К)	28,61

Для твердого молибдена изменение энтальпии в интервале 1962-2864К определяется из выражения (Дж/г-атом):

$$H_т\text{-}H_{298К}=22,2T+31,5\cdot 10^{-4}T^2+4240\cdot 10^3\exp\left(-\frac{839,7\cdot 10^2}{T}\right)\text{-}6909.$$

Изменение теплоемкости в этом же интервале температур определяется из уравнения [Дж/(г-атом·К)]:

$$c_p = 22,24 + 62,97\text{-}10^4\cdot T + 5057\cdot 10^7\, T^{-2}\exp\left(-\frac{839,7\cdot 10^2}{T}\right)$$

Энтальпия жидкого молибдена при 2890-2925К составляет 123730-125390Дж/г-атом.

С кислородом молибден образует α-оксид МоОз, β^1-оксид MoO_2,889, β-оксид $MoO_{2,875}$, γ-оксид $MoO_{2,75}$ и δ'-оксид MoO_2. Последний оксид при 2250±50К диссоциирует на молибден и кислород (p_{O2}=100кПа) при ΔН°=559,7Дж/моль. Для MoO_3 $T_{пл}$ = 1068К, $T_{исп}$=1428К, а давление насыщенного пара на жидкой MoO_3 определяется из выражения:

$$Igp_{MoO3}=-\ 11820/T-7,04IgT + 30,494.$$

Наибольшее значение в металлургии ферромолибдена имеют оксиды MoO_3 и MoO_2.

Для реакций (1500-2000К) молибдена с кислородом изменение энергии Гиббса (Дж/моль) приведено ниже:

$Mo_{(тв)} + O_2 = MoO_{2(г)}$ $\Delta G^0_T = - 548050 + 143{,}17T$;

$Mo_{(тв)} + з/_2O_2 = MoO_{(г)}$; $\Delta G^0_T = - 476800 + 54{,}1T$.

Известны карбиды молибдена, образующиеся по реакциям

$2Mo + C = Mo_2C_{тв}$; $Mo + C = MoC_{тв}$.

Для этих реакций (1500-2000К) изменение энергии Гиббса (Дж/моль) выражается соответственно уравнениями:

$\Delta G^0_T = 662000 - 108{,}9T$

$\Delta G^0_T = 40643 - 58{,}7T$.

Для Mo_2C температура плавления $T_{пл}$=2653К, для МоС Тпл =2843К. Растворимость углерода в молибдене не превышает 0,3%. Возможно образование сложных карбидов Fe_3Mo_3C и $Fe_3C \cdot Mo_2C$. Карбид Mo_2C имеет гексагональную решетку с параметрами: а=0,29974÷0,3004, с=0,4728÷0,4736 нм. Кубическая модификация Mo_2C характеризуется параметром а=0,415нм. Карбид МоС имеет три модификации: кубическую (а= 0,428нм), гексагональную *(а* =0,2898, с=0,2809 нм) и тетрагональную (а=0,301, с = 1,461нм).

Растворимость углерода в сплаве системы Fe-Mo-C при 1823К определяется из выражения

$$X_{Mo} = - 1{,}410\ (1-x_C) + \frac{0{,}502 Igx_C}{1-x_C} + \frac{1{,}233}{1-x_C}$$

Для реакции молибдена с кремнием величины энтальпий образования приведены ниже:

$3Mo_{ТВ} + Si_{ТВ} = Mo_3Si_{ТВ}$; $\Delta H^0_{298} = - 196090$Дж/моль;

$3Mo_{ТВ} + 2Si_{ТВ} = Mo_3Si_{ТВ}$; $\Delta H^0_{1200K} = - 132820$Дж/моль;

$Mo_{ТВ} + 2Si_{ТВ} = Mo_3Si_{ТВ}$; $\Delta H^0_{298K} = -131150$Дж/моль;

Силициды устойчивы к кислотам и незначительно окисляются на воздухе. С алюминием молибден образует $MoAl_4$.

Большое значение в металлургии молибдена имеют его сульфиды. На заводы поступает концентрат, содержащий молибден в виде сульфидов. Такой концентрат подвергают окислительному обжигу. Для реакций молибдена с серой изменение энергии Гиббса (Дж/моль) приведено ниже:

$Mo_{тв} + 2S_{ромб} = MoS_{2ТВ}$;
$\Delta G^0_T = -241510 - 66{,}1T\lg T + 23{,}4\cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}04\cdot 10^5 T^{-} + 206{,}3T$;
$Mo_{тв} + 2S_{ромб} = MoS_{3ТВ}$;
$\Delta G^0_T = -253240 + 33{,}9T\lg T - 41T$;
$2Mo_{ТВ} + {}^3/_2S_{2ТВ} = Mo_2S_{3ТВ}$;
$\Delta G^0_T = -608390 + 262{,}7T$.

По требованию потребителей ферромолибден марки ФМ1 может поставляться с содержанием молибдена не менее 60%, кремния не более 0,5% и серы не более 0,07%.

Молибденовые концентраты и требования, предъявляемые к их качеству. В промышленных рудах молибден представлен в основном молибденитом MoS_2 (59,95% Mo), вульфенитом $PbMoO_4$ (26,15% Mo) и повеллитом $CaMoO_4$ (47,98% Mo).

Молибден принадлежит к числу редких металлов и его содержание в земной коре невелико. Рудами промышленного значения считаются даже такие, которые содержат 0,5% Mo и менее. Все руды подвергают обогащению по сложным технологическим схемам. Для получения 1т концентрата с 85-90% MoS_2 перерабатывают 100-120т руды.

Сырой (обогащенный) концентрат, содержащий до 30-35% серы, подвергают предварительному обжигу для удаления серы, а затем уже используют для выплавки ферромолибдена.

Удаление серы из концентрата достигается окислительным обжигом в многоподовых печах. При обжиге протекают реакции, которые можно разделить на четыре группы:

1) окисление молибденита кислородом до оксида:

$MoS_a + {}^7/_2O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2$;

ΔG_T^0 = - 957,41кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса (Дж/моль) выражается уравнением

ΔG_T^0 = - 1123 670 - 340,2TIg T+ 351,3T,

Реакция окисления MoS_2 является практически необратимой уже при 873К;

2) вторичное взаимодействие молибденита с оксидом молибдена с образованием низших оксидов:

$MoS_2 + 6MoO_3 \rightarrow 7MoO_2 + 2SO_2$;

ΔG_T^0 = 185580 + 204,37 IgT - 915,5T;

3) окисление сульфидных минералов примесей (FeS_2, Cu_2S, ZnS, NiS);

4) взаимодействие оксида молибдена с кислородными соединениями других металлов с образованием молибдатов:

$MeO + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4$;

$MeCO_3 + MoO_3 \rightarrow MeMoO_4 + CO_2$.

В присутствии CaO образуется молибдат кальция $CaMoO_4$ (при 673-773К) или молибдат магния $MgMoO_4$.

Упругость паров образующегося при обжиге оксида МоОз при 1328К достигает 100кПа. В отличие от MoO_3 низший оксид MoO_3 при температурах обжига возгоняется незначительно. Сульфид молибдена (MeS_2) возгоняется уже при 723К.

Технология выплавки ферромолибдена. В качестве восстановителей молибдена применяют углерод, алюминий и кремний. Восстановление МоОз углеродом может быть представлено реакцией

$^{2}/_{3}MoO_3 + 2C = {}^{2}/_{3}Mo + 2CO.$

Изменение энергии Гиббса (Дж/моль) выражается уравнением

$\Delta G_T^0 = 209210 - 309{,}97T,$

Эндотермичность этого процесса обусловливает необходимость получения ферромолибдена в электропечи. Применение углерода как восстановителя приводит к получению ферромолибдена с содержанием углерода более высоким, чем это допускается стандартом. Поэтому в промышленной практике нашел применение внепечной силикотермический процесс получения ферромолибдена. При этом восстановление молибдена протекает по реакциям:

$^{2}/_{3}MoO_3 + Si = {}^{2}/_{3}Mo + SiO_2; \quad \Delta G_T^0 = - 469870 + 65{,}6T;$
$MoO_2 + Si = Mo + SiO_2; \quad \Delta G_T^0 = - 343040 + 19.52T.$

Восстановление оксидов молибденового концентрата кремнием характеризуется высокой экзотермичностью. Присутствие в концентрате других оксидов приводит к снижению удельной теплоты процесса. Поэтому в шихту вводят небольшое количество алюминия, получая при этом необходимую для процесса термичность шихты. Восстановление оксидов молибдена алюминием может быть представлено следующими реакциями:

$^{2}/_{3}MoO_3 + {}^{4}/_{3}AI = {}^{2}/_{3}Mo + {}^{2}/_{3}AI_2O_3;$
$\Delta G_T^0 = - 633400 + 51{,}2T;$
$MoO_2 + {}^{4}/_{3}AI = Mo + {}^{2}/_{3}A1_2O_3;$
$\Delta G_T^0 = - 519140 - 51{,}53T$

При выплавке ферромолибдена шихта состоит из обожженного концентрата, измельченного ферросилиция ФС75, порошка алюминия (размером зерен ниже 2мм), железной руды и плавикового шпата. Целесообразнее в качестве восстановителя использовать ферросиликоалюминий с 8- 12% AI и не менее 77% (Si+AI) в виде крупки.

Шихта (на одну плавку) включает 42 колоши. Состав колоши примерно следующий, кг:

Молибденовый концентрат	100
Ферросилиций (75%)	30
Железная руда	20
Стальная стружка	23
Плавиковый шпат	2
Алюминиевая крупка (втор. AI)	4,5

Шихту взвешивают и тщательно перемешивают порциями (семь колош), после чего подают в плавильную шахту. Плавку ведут с верхним запалом для улучшения условий осаждения металла. Продолжительность плавки составляет 25-40мин. После окончания процесса шлак выдерживают в шахте в течение 40 -50 мин для более полного осаждения корольков ферромолибдена. Затем шлак выпускают через летку и гранулируют. Примерный химический состав отвального шлака приведен ниже, %:

Mo	0,06 -0,17	AI_2O_3	9 - 13
SiO_2	62 - 68	CaO	6 - 8
FeO	7 - 11	MgO	1 - 3

После выпуска шлака шахту снимают с песочного «гнезда», и металлический блок оставляют в «гнезде» на 7 - 8 ч для затвердевания.

Получаемый таким методом ферромолибден содержит 59,5 - 61,5% Mo; 0,15 -0,90% Si; 0,4 - 0,6% Cu; 0,04 - 0,05% Sb; 0,04 - 0,1% C и 0,06 - 0,08% S.

Применение подогретой до 150°С шихты приводит к сокращению длительности плавки (в 2 - 3,5 раза), но при этом увеличивается унос шихтовых материалов, а также

возрастает извлечение молибдена и уменьшается на 35% расход алюминия с возможной заменой его ферросилицием .

Стоимость молибденового концентрата очень высока, она составляет около 97,5% от себестоимости ферромолибдена. Поэтому снижению потерь молибдена при производстве ферромолибдена уделяется большое внимание. В процессе производства ферромолибдена получают отходы, которые могут быть использованы для повышения извлечения молибдена.

Расход материалов и энергии с учетом использования отходов при производстве 1т ферромолибдена с содержанием 60% Мо приведен ниже:

Молибденовый концентрат (51% Мо), кг	1191
Железная руда, кг	270
Стальная стружка, кг	230
Ферросилиций (75%), кг.	362
Алюминий (вторичный), кг	57
Известь, кг ..	265
Плавиковый шпат, кг	30
Природный газ, $м^3$	380
Электроэнергия, кВт-ч	800
Суммарное извлечение молибдена, %	98-99

При выплавке ферромолибдена возможны и другие составы шихты. Так, в зависимости от вида восстановителя могут быть применены следующие шихты (на 100кг молибденового концентрата с 60% молибдена), кг:

Восстановление алюминием	
ФС75	31,5
Алюминиевая крупка (99,5% А1)	9,0
Стальная стружка	5 - 6
Окалина	29
Восстановление кремнием	
ФС75	21- 23
СК	17 - 18
Окалина	16- 18
Стальная стружка	18
Восстановление алюминием и кремнием	
Ферросиликоалюминий (45% Si и 10% AI)	65

Окалина	35
Плавиковый шпат	7

Ферромолибден силикотермического производства содержит допустимое стандартом количество примесей, однако в ряде случаев этот уровень загрязненности оказывается высоким, что вынуждает использовать при выплавке специальных сталей и сплавов чистый и дорогой молибден.

Чтобы получить ферромолибден требуемого качества, применяют концентраты повышенного качества; вакуумируют ферромолибден при 1873К и остаточном давлении 133мПа. При этом содержание висмута, цинка и свинца снижается до следов, меди на 70 - 90%, серы на 45 - 89%, углерода на 52 -69%; рафинируют ферромолибден окислительно-восстановительной плавкой. В результате обработки расплава (40% Mo) известково-железистыми шлаками достигается снижение концентрации фосфора и примесей цветных металлов.

Наша ферросплавная промышленность выпускает хромомолибденовую лигатуру, применяемую вместо металлического молибдена и хрома для выплавки сплавов системы Ni - Cr с молибденом.

Такие лигатуры получают алюминотермическим методом. В качестве шихты используют обожженный молибденовый концентрат пли технический оксид молибдена, оксид хрома и первичный алюминий. Сплав обычно содержит 35 - 40% Mo; 0,9 - 1,0% W; 0,2 - 0,6% AI; 0,02 - 0,06% C; 0,015- 0,02% S; 0,002 - 0,005% P; 0,008 - 0,01% C; 0,9 - 1,0% Fe и остальное - хром.

Сплав получают алюминотермическим методом из молибденового концентрата или технически чистого оксида MoO_3. Фактический состав сплава: 48 - 53% Mo; 0,1 - 0,7% Si; 0,2 - 0,8% Fe; 6 - 10% Ti; 0,04 - 0,4% Cr и остальное - алюминий. Температура плавления сплава 1753 - 1813К.

Лигатуру получают алюминотермическим методом из концентратов или оксидов II молибдена с применением первичного алюминия.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте свойства ферромолибдена.

2 Какие свойства приобретает сталь, благодаря введению в нее молибдена?

3 В какой промышленности применяют молибден в чистом виде?

4 Каким способом получают чистый молибден?

5 Какие оксиды молибден образует с кислородом? Охарактеризуйте их.

6 Перечислите молибденовые концентраты и требования предъявляемые к их качеству.

7 Охарактеризуйте технологию выплавки ферромолибдена.

9 Ферониобий

9.1 Ниобий и его свойства, способы получения ферониобия.

Ниобий относится к редким элементам, его среднее содержание в земной коре составляет $3{,}4 \cdot 10^{-5}$% (масс). Ниобий в качестве легирующего элемента вводят в аустенитные хромоникелевые нержавеющие, хромистые, хромомарганцевые и другие стали. Образующийся в хромистых сталях карбид ниобия предотвращает распад аустенита и выделение карбидов хрома на границах кристаллов, вызывающее межкристаллическую коррозию и хрупкость стали при 700 - 1100К. Ниобий увеличивает вязкость, свариваемость и жаропрочность. Стали, легированные ниобием, используют в ядерной энергетике. Стали, содержащие около 1% Nb, подвергают поверхностному упрочнению азотированием.

Сплавы ниобия с никелем, кобальтом, хромом, вольфрамом, молибденом, титаном и алюминием применяют для изготовления деталей реактивных двигателей, ракет, газовых турбин и т. д. Из ниобия и его сплавов изготовляют оболочки урановых тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Свойства ниобия приведены ниже:

Атомный номер	41
Атомная масса	92,91
Плотность, кг/м^3:	
при 293К	8,57
при 2750К	7,7
Температура, К:	
плавления	2741
кипения	5200
Теплота, кДж/г-атом:	
плавления	26,81
испарения	722,9
Энтальпия при 298К, Дж/г-атом	6300

Система Nb - Fe. С железом ниобий образует непрерывный ряд растворов. Известны соединения ниобия с

железом: Nb_3Fe_2 с температурой плавления 2103К и $NbFe_2$ с температурой плавления 1928К. Температура плавления феррониобия, содержащего до 60 - 65% Nb, не превышает 1943К.

Система Nb - O. В этой системе имеются Nb_2O_5, NbO_2 и NbO; Nb_2O_5 имеет ярко выраженные кислотные свойства. При температуре до 1103К устойчива модификация α-Nb_2O_5, выше этой температуры и до плавления - модификация β- Nb_2O_5. Температура плавления Nb_2O_5 равна 1783±10К, температура кипения 3200К. Плотность β-Nb_2O_5 составляет 4,55кг/м^3; NbO_2 плавится при 2353К, при 1923К испаряется с большой скоростью; имеет тетрагональную структуру; плотность 5,98кг/м^3. Оксид ниобия II NbO имеет плотность 7,15кг/м^3; температура плавления 2308К, при 1923К также испаряется с большой скоростью. Ниже приведены значения изменения свободной энергии Гиббса (Дж/моль) реакции образования оксидов ниобия:

$$2Nb_{TB} + {}^5/_2O_2 = Nb_2O_{5TB};\ \Delta G_T^0 = -1869600 + 408{,}9T;$$

$$Nb_{TB} + O_2 = NbO_2;\quad \Delta G_T^0 = -784580 + 168{,}9T;$$

$$Nb_{TB} + {}^1/_2O_2 = NbO_{TB};\ \Delta G_T^0 = -377440 - 2{,}34T\lg T - 2{,}63\cdot 10^3 T^2 - 0{,}33^5 T^{-1} + 99{,}47T.$$

При 1773К значения изменения свободной энергии образования оксидов достигают следующих величин, кДж/моль:

Nb_2O_5	-1142,86
NbO_2	- 484,69
NbO	- 247,29

Система Nb - C. Ниобий с углеродом образует монокарбид NbC с областью гомогенности от $NbC_{0,72}$ до $NbC_{1,0}$ и субкарбид Nb_2C ($NbC_{0,35}$ – $NbC_{0,50}$). Температура плавления NbC равна 3773±125К, температура кипения 4773К. Изменение свободной энергии реакций образования карбидов ниобия при 298К для NbC составляет ΔG^0_{298K} =-136,8кДж/моль, для NbC величина ΔG^0_{298K} = -86,27кДж/моль;

при 1773К эта величина соответственно равна - 133,62 и - 79,6кДж/моль.

Система Nb - Si. С кремнием ниобий взаимодействует с образованием Nb_2Si, Nb_4Si, Nb_5Si_3, Nb_3Si_2 и $NbSi_2$. Температура плавления Nb_4Si, Nb_5Si_3 и $NbSi_2$ равны соответственно 2873, 2753 и 2323К.

Система Nb - AI. В этой системе известны алюминиды Nb_3AI, Nb_2AI и $NbAI_3$. Два первых соединения разлагаются по перитектической реакции соответственно при 2393 и 2163К; $NbAI_3$ плавится при 1933К.

Поскольку ниобий присутствует в концентратах в виде минералов, представляющих собой, как правило, комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот, в сплавах всегда присутствует и тантал. В сталях, легированных ниобием, обычно определяют сумму содержания ниобия и тантала.

Сплавы ниобия получают алюминотермическим методом. Ниже приведено изменение энергии Гиббса (кДж/моль) при восстановлении Nb_2O_5 по реакциям:

$$3Nb_2O_5 + 2A1 = 6NbO_2 + AI_2O_3;\ \Delta G^0_T = - 523,8 + 0,19T;$$
$$3NbO_2 + 2A1 = 3NbO + A1_3O_3;\ \Delta G^0_T = - 381,3 + 0,042T;$$
$$3NbO + 2A1 = 3Nb + A1_2O_3;\quad \Delta G^0_T = - 255,6 + 0,050T.$$

На этих реакциях основаны различные варианты алюминотермического метода получения феррониобия:

выплавка в стационарном горне с нижним запалом (плавка на «блок»);

выплавка в наклоняющемся горне с выпуском расплава;

электропечная выплавка феррониобия.

Все три варианта различаются способом выпуска металла и шлака.

Основными минералами ниобия являются следующие:

танталониобат железа и марганца: (Fe, Mn) $[(Ta, Nb)O_3]_2$, представляющий собой изоморфную смесь солей $Fe(NbO_3)_2$, $Mn(NbO_3)_{2)}$, Fe(TaOз) и Mn $(TaOз)_2$. Общая концентрация Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в этом минерале составляет 82

- 86%. Если в минерале преобладает ниобий, то его называют колумбитом, если тантал - танталитом;

пирохлор: $(Ca, Na)_2 (Nb, Ti)_2O_5 (O, OH, F)$;

микролит: $(Ca, Na)_2 (Ta, Ti)_2O_6 (O, OH, F)$. Обычно пирохлор и микролит образуют изоморфную смесь;

лопарит: $(Na, Ca, Cl) (Nb, Ta, Ti)O_3$.

Промышленное значение имеют и концентраты, содержащие минералы эвскенит, торолит, симпсонит и др. Промышленными считаются руды, содержащие сотые доли оксидов ниобия и тантала (Nb_2O_5 иTa_2O_5).

Все руды подвергают обогащению: гравитации, флотации, электромагнитной и электростатической сепарации в сочетании с химическими способами и получают пирохлоровый концентрат и оксид ниобия V. Стоимость концентратов велика и составляет 96 - 97% от себестоимости феррониобия.

Пирохлоровый концентрат в соответствии с МПТУ 4423 - 54 должен содержать не менее 37% ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$) и отношение примесей к этой сумме не более: P 0,003, SiO_2 0,320, S 0,050, C 0,005, TiO_2 0,350 при содержании H_2O не более 1%.

Внепечная плавка феррониобия «на блок». Выплавку ведут в горне с магнезитовой футеровкой и нижним запалом. При плавке с использованием пирохлорового концентрата шихта содержит следующее количество компонентов, кг:

Пирохлоровый концентрат (41,44% Nb_2O_5) 2500
Натриевая селитра..... 650
Алюминиевый порошок (первичный алюминий) 1090
Железный концентрат 212

Извлечение ниобия составляет 90,6%; металл содержит 60,77% Nb; 10,95% Si; 6,53% Ti; 4% AI и 14,9% Fe. При плавке более богатого феррониобия (примерно 62% Nb; 2,35% Ta; 6,17% Mn; 2,53% AI; 5,90% Ti и остальное Fe) используют следующую шихту, кг:

Оксид ниобия V 1200
Бертолетову соль 50
Алюминиевый порошок 235

Извлечение ниобия составляет 82,46%.

В случае использования ниобитового концентрата (67,4 % Nb_2O_5 и 19,9% Ta_2O_5) шихта содержит, кг:

Ниобитовый концентрат	200
Бертолетову соль	10
Алюминиевый порошок	55
Магниевую стружку	8

Извлечение ниобия составляет 95,7% и тантала 63,2%, (Nb +Ta) - около 90%. Металл содержит 67,5% Nb; 8,5% Ta; 1,54% Si.

Внепечная плавка феррониобия с выпуском расплава. Чтобы многократно использовать плавильный горн, плавку ведут с выпуском расплавов. При этом необходимо плавку вести на шлаках с более низкой температурой плавления. Увеличение содержания CaO в шлаке с 10 до 30% при уменьшении концентрации AI_2O_3 с 71 до 56% приводит к резкому уменьшению вязкости шлаков. Чрезмерное (более 10%) количество CaO приводит к увеличению содержания низших оксидов ниобия в шлаке, поэтому часть извести заменяют магнезитовым порошком (25 - 40% от массы извести).

Плавку ведут с нижним запалом при скорости проплавления шихты 160 - 180 кг/($м^2$·мин) в чугунной нефутерованной изложнице. Извлечение ниобия составляет 94 - 96%.

На 1т феррониобия (50% Nb) расходуется 758кг оксида ниобия V, 385кг порошка первичного алюминия, 275кг железного концентрата, 86кг извести и 31кг магнезитового порошка.

Электропечная плавка феррониобия. Выплавку ведут в печи сталеплавильного типа из пирохлоровых концентратов. Футеровку печи выполняют из магнезитового кирпича. Длительность плавки составляет 90 - 120 мин при напряжении 140В. Шлак выпускают в изложницу, футерованную магнезитом; после образования гарниссажа выпускают металл, содержащий 56 - 62°/о (Nb+Ta); 10,7 - 12,5% Si; 2 - 6% AI; 3 - 8% Ti; 0,10 - 0,25% P; 05 - 0,15% C и 0,004% S. Шлак содержит около 0,7% (Nb_2O_6+ Ta_2O_5); 2,5% SiO_2; 6,8% TiO_2; 2,5% ZrO_2; 12% CaO; 67% AI_2O_3 и 8% MgO.

Часть ниобия, находящегося в шлаке в виде корольков, осаждается в металл при выдержке около 10 мин.

На 1т феррониобия (50% Nb) расходуется 2417кг 30%-ного концентрата, 622кг первичного алюминия, 150кг железного концентрата, 64кг известняка. Извлечение ниобия составляет 98,5%.

Кроме феррониобия, в СНГ по технологии, разработанной ЦНИИЧМ, выплавляют никельниобиевую лигатуру (более 30% Nb и до 1,5% Fe, основа - никель), железониобиевую (20% Nb+Ta, основа - железо), марганецниобиевую (30-50% Nb+Ta, 20-30% Mn, остальное - кремний, алюминий и титан) и алюминийниобиевую (70-80% Nb+Ta, 20-30% AI).

Феррониобий с низким содержанием серы получают при введении извести в расплав после окончания восстановительных реакций (перед разливкой сплава и шлака). При этом несколько возрастает извлечение ниобия.

Для лучшего использования ниобия, сокращения времени легирования стали и равномерного распределения ниобия разработана технология получения феррониобия с 20 - 30% Nb, имеющего пониженную температуру плавления по сравнению со стандартным сплавом. Плавку ведут из пирохлоровых концентратов внепечным алюминотермическим способом. Предложена также технология выплавки лигатуры с никелем. Плавку ведут в дуговой печи с использованием электролитического никеля и технического оксида ниобия V.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте ниобий и его свойства.

2 Охарактеризуйте сплавы ниобия и их применение.

3 Охарактеризуйте систему *Nb – Fe, Nb – O, Nb – C.*

4 Охарактеризуйте систему *Nb – Si, Nb - AI*

5 Алюмотермический способ получения сплавов ниобия.

6 Охарактеризуйте внепечную плавку феррониобия с выпуском расплава.

7 Дайте характеристику электропечной плавке феррониобия.

10 Ферробор

10.1 Свойства бора, его сплавы и ферробор

Бор применяют, для легирования стали. Он входит в состав лигатур с титаном, марганцем, ванадием, цирконием и другими элементами. Бор повышает прокаливаемость стали уже при концентрации его 0,005 - 0,05%. С повышением содержания углерода в стали влияние бора уменьшается. Бор задерживает распад аустенита. Как 216 компонент сплавов его широко применяют в атомной энергетике. Бор применяют также для легирования чугуна с целью уменьшения количества графита, увеличения глубины отбела, прочности и твердости. Для повышения твердости поверхности стали, содержащей бор, применяют плазменный, электролизный и другие способы упрочнения.

Из порошка технического карбида бора прессованием и последующим спеканием получают малопористые изделия высокой жаропрочности. Физико-химические свойства бора приведены ниже:

Порядковый номер	5
Атомная масса	10,811
Радиус, нм:	
ковалентный	0,082
атомный	0,098
ионный (координационное число 6, трехвалентный)	0,020
Атомный объем, $см^3$/г-атом	4,6
Валентность	2, 3, 5
Кристаллическая решетка	Гексагон.
Плотность ($В_{кр}$), кг/$м^3$	2,33
Температура, К:	
плавления	2400
кипения	4200
Теплота, кДж/г-атом:	
плавления	22,2
испарения	314,25
Удельное электрическое сопротивление при 373К, Ом·см	13200

Электроотрицательность по Полингу	1,6
Энтропия S^0_{298}, Дж/(г·К):	
кристаллического состояния	5,86
газообразного »	153,56
Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	1,29
Упругость пара при 1873К, Па	1

Бор с кислородом образует B_2O_3 по реакции:

$$^4/_3B + O_2 = {}^2/_3B_2O_3$$

.

Изменение энергии Гиббса (Дж/моль):

$$\Delta G^0_T = -197230 + 34{,}61T.$$

Упругость пара B_2O_3:

$$Lg_{PBa2O3} = 6{,}742 - 19660/T.$$

С железом бор образует бориды: Fe_2B ($T_{ПЛ}$=1653К, тетрагональная структура, плотность 6,98кг/м^3, ΔH^0_{298}=-54470Дж/моль); FeB ($T_{пл}$=1830К, ромбическая структура, плотность 6,47кг/м^3, ΔH^0_{298}= - 71230Дж/моль) и FeB_2 ($T_{пл}$ = 2348К, гексагональная структура, плотность 5кг/м^3).

В системе В - С известны карбиды B_4C ($T_{пл}$=2673К, В системе В - С известны карбиды B_4C ($T_{пл}$=2673 К, ΔH^0_{298}= -511180 ± 4190Дж/моль), $B_{13}C_2$ и $B_{12}C$. С кремнием бор образует B_3Si и B_6Si; с алюминием дает AIB_2 и AIB_{12}, с азотом BN.

Основные минералы бора: борацит $HMg_7CI_2B_{16}O_{30}$, ашарит $MgHBO_3$, борная кислота H_3BO_3, колеманит $Ca_2B_3O_{11}\cdot 5H_2O$, кернит $NaB_4O_7\cdot 2H_2O$ и бура $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$. Известны и другие минералы.

Индерское месторождение содержит руды состава: 8 - 30% B_2O_3; 1,5 - 13% SiO_2; 15 - 25%CaO; 10 - 30% MgO; 2 - 5% FeO; 2 - 6% Na_2O; 2 - 4% C; 5 - 10% S; до 0,01% P. Из них получают концентраты: борную кислоту, борный ангидрид B_2O_3, диборат кальция $CaO\text{-}B_2O_3\cdot 2H_2O$, октаборат

натрия $Na_2B_8O_{13}$ и выплавляют ферроборал и ферросиликоборал.

Бор из его оксидов может быть восстановлен углеродом, кремнием, алюминием, кальцием, магнием:

$^2/_3B_2O_3 + 2C = {}^4/_3B + 2CO;$

$\Delta G_T^0 = 661890 - 346,3T$ (1000 - 2300К);

$^2/_3B_2O_3 + {}^7/_3C = {}^1/_3B_4C + 2CO;$

$\Delta G_T^0 = 579350 - 314, 3T$ (1000 - 2300К);

Получение ферробора углеродовосстановительным методом сопровождается науглероживанием сплава, имеющего состав: 12 - 23% B и 0,2 - 2,0% C. Извлечение бора достигает при этом 42%. Получить сплав с низким содержанием углерода не удается. При силикотермическом методе бор получают по реакции:

$^2/_3B_2O_3 + Si = {}^4/_3B + SiO_2;$

$\Delta G_T^0 = 72870 - 18,98T.$

Реакция протекает неполно, в металле содержится много кремния и всего 2-4% B.

Наиболее целесообразно восстанавливать оксиды бора алюминием:

$^2/_3B_2O_3 + {}^4/_3AI = {}^4/_3B + {}^2/_3AI_2O_3;$

$\Delta G_T^0 = - 294010 - 68,75T$ (932 - 2300К);

$\Delta G_T^0 = 216370 - 32, 93T$ (2303 - 2300К);

При этом возможно образование низших газообразных оксидов алюминия AI_2O и AIO.

Рядовые сплавы (ферробор, ферроборал) можно получать различными методами, но наиболее широко применяют электропечную плавку «на блок».

Ванну печи, помещенную на тележке, закатывают под электроды. Всю плавку можно разделить на три периода: образование расплава, восстановление оксидов и обработка осадителем. При таком методе плавки получают сплав

состава: 19 - 28% B; 1,5 - 3% Si; 2 - 6% AI; 0,03 - 0,2% C. При этом на 1т сплава расходуется 1700 - 1800кг обожженной руды (20% B_2O_3) и 600кг вторичного алюминия. Сквозное извлечение бора составляет 50%.

При выплавке ферробора получается шлак, содержащий: 6 - 10% B_2O_3; 0,6 - 1,2% SiO_2; 10 -14% CaO; 3 - 7% MgO; 2 - 4% FeO; 65 - 73% AI_2O_3. Шлак содержит корунд α - $AI_2Oз$, гексаалюминат кальция CaO - $6A1_2O_3$, шпинель $MgO \cdot AI_2O_3$, алюминаты кальция $CaO \cdot 2AI_2O_3$ и $CaO \cdot AI_2O_3$ и бораты кальция $2CaO \cdot B_2O_3$, $CaO \cdot B_2O_3$. В состав стекла входят оксиды кальция, бора, алюминия; кроме того, присутствуют включения металла (до 5%). Плотность шлака составляет 3,58 -3,94кг/м^3.

Запальная часть шихты содержит 200кг железной руды, 65кг порошка алюминия, 70кг извести; основная часть 1200кг оксида бора или 1800кг борной кислоты, 200кг железной руды, 820кг алюминиевого порошка, 100кг извести; осадитель содержит 1000кг железной руды, 282кг алюминиевого порошка и 170кг извести.

Извлечение бора на плавке с оксидом бора составляет 68,47%, с борной кислотой 67,4 %.

Возможно проведение плавки ферробора с выпуском металла и шлака из наклоняющейся ванны печи. Это позволяет использовать для последующей плавки разогретую ванну печи, снизить расход огнеупоров и уменьшить технологический цикл плавки.

Процесс плавки можно ускорить, если проводить первый период в подогретой газовой горелкой ванне с использованием плавленой боратовой руды; во втором периоде шихта должна содержать борную кислоту, диборат кальция и октаборат натрия, а часть железной руды целесообразно заменить железным порошком. Шихту третьего периода необходимо делить на три части, используя последнюю часть для обработки надблочного шлака плавки.

Технология выплавки ферроборала аналогична выплавке ферробора. Лучшие технико-экономические показатели получаются при выплавке ферроборала с использованием плавленой боратовой необожженной руды. При таком методе снижаются потери оксида бора по

сравнению с потерями при обжиге в трубчатых печах; кроме того, достигается более полное разложение сульфатных и карбонатных соединений и повышается извлечение бора.

Подобным образом получают и хромбор. Шихта для получения этого сплава состоит из 100кг оксида хрома (Cr_2O_3), 62,5кг борной кислоты (52 - 55% B_2O_3) и 64,6кг алюминиевого порошка. Извлечение бора составляет 70%, а хрома 86%. Расходные коэффициенты на 1т хромбора следующие, кг:

Борная кислота	940
Оксид хрома (Cr_2O_3)	1500
Алюминиевый порошок	970

Для введения в специальные сорта стали незначительных количеств бора применяют также лигатуры - комплексные сплавы бора типа «грейнал» с рядом других элементов (кремний, титан, алюминий, цирконий), защищающих бор при легировании от воздействия кислорода и азота.

Практика показывает, что эффективность легирования стали бором в присутствии других элементов значительно повышается.

Обычно применяют грейнал следующего состава, %:

B	≥1,0	C	≤0,2
Si	≥6,0	Mn	≤2,0
Ai	≥15,0	S	≤0,06
Tr	≥10,0	P	≤0,06
Zr	≥1,5		

Грейнал получают методом металлотермического восстановления оксидов и сплавлением соответствующих ферросплавов. Извлечение легирующих элементов в сплав составляет: 88,0% B; 99,5% Ti; 100% Zr; 91,7% AI. На 1т сплава расходуется: 440кг ферроборала (5% B), 150кг силикоциркония (40% циркония), 150кг титановых отходов, 630кг алюминиевого порошка, 1000кг железной руды и 150кг извести.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте свойства бора и его применение.

2 Перечислите физико-химические свойства бора?

3 Охарактеризуйте систему B-Fe.

4 Охарактеризуйте систему B-C.

5 Перечислите основные минералы бора.

6 Чем сопровождается получение ферробора углеродовосстановительным методом?

7 Охарактеризуйте восстановление оксидов бора алюминием.

8 Назовите состав шлака, получаемого при выплавке ферробора?

9 Технология выплавки ферробора.

11 Алюминиевые ферросплавы

11.1 Свойства алюминия и ферросплавы на его основе

Необходимость производства алюминиевых ферросплавов вызывается ограниченными запасами высококачественных бокситов для производства глинозема по методу Байера, комбинированному методу Байер-спекания и др.; расширением рудной глиноземсодержащей базы за счет вовлечения в промышленность бедных бокситов, силлиманитов, отвальных высокозольных углей и т. п.; комплексным использованием алюмосиликатного сырья и отходов основного производства других отраслей народного хозяйства и создания, таким образом, замкнутых технологических схем.

Неэффективное использование металлического алюминия при раскислении стали (5 - 30%), высокое содержание вредных примесей во вторичном алюминии (до 13%), ухудшающих качество металла, дефицит и высокая стоимость электролитического алюминия предопределили ряд исследований, направленных на замену первичного и вторичного алюминия его сплавами с другими элементами.

Алюминийсодержащие сплавы, используемые в черной металлургии, до последнего времени получали методом сплавления первичного или вторичного алюминия с другими металлами. При этом методе примеси цветных металлов переходят в сплав, при сплавлении окисляется 15 - 25% алюминия. Применение первичного алюминия резко повышает себестоимость сплава. Получение алюминиевых сплавов путем сплавления алюминия с другими металлами (ферросплавами) является менее эффективным процессом по сравнению с электротермическим методом. Основное преимущество электротермических алюминиевых ферросплавов заключается в том, что единица массы алюминия в них обходится дешевле, чем при получении чистого алюминия. Алюминий обладает значительным химическим сродством к кислороду, что определяет его

широкое применение, в качестве раскислителя при производстве стали. Для реакции:

$$2[AI]_{Fe} + 3[O]_{Fe} = (AI_2O_3);$$
$$lgK_{AI} = [a_{AI}]^2[a_O]^3 = - 59560T + 17,71.$$

Впервые чистый алюминий был получен в промышленных условиях взаимодействием натрия с хлоридом алюминия в 1854г. Н. Н. Бекетов в 1865г. предложил способ производства алюминия взаимодействием магния и криолита. В 1874г во всем мире было произведено 3,5т алюминия. Причиной небольшого объема производства считались ограниченность применения и дороговизна алюминия. В конце 80-х годов XIX в. началось производство алюминия электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите. Этот метод и в настоящее время является практически единственным.

Многочисленные попытки получить чистый алюминий углеродотермическим методом по реакции:

$$AI_2O_3 + 3C = 2AI + 3CO$$

в рудновосстановительных печах, по аналогии с получением кремния, не дали положительных результатов, что обусловлено образованием оксикарбидов (AI_4O_4C и AI_2OC) и карбида (AI_4C_3) алюминия.

Алюминий является, наиболее эффективным модификатором структуры стали, регулирует зерно аустенита с повышением пластичности и вязкости стали. При легировании стали алюминием уменьшается ее чувствительность к возникновению подкорковых пузырей, а уменьшение зерна способствует увеличению ударной вязкости продольных образцов. Роль алюминия как раскислителя и легирующего элемента стали чрезвычайно велика. Однако применение чистого (первичного) алюминия связано с высокой его стоимостью, а вторичный алюминий (например, марки АЧ-3) содержит до 13% цинка, олова, кремния, меди, мышьяка и других примесей, ухудшающих качество стали. До 70 - 90% алюминия окисляется кислородом воздуха и шлака, а

остаточное содержание алюминия в стали весьма нестабильно. Поэтому гораздо целесообразнее для раскисления и легирования стали использовать ферроалюминий и другие сплавы (Fe – Mn - AI, Fe - AI - Si, Fe - AI - Mn - Si, Fe - Cr - AI и др.). Это позволяет также получать алюминиевые ферросплавы электротермическим методом из дешевых видов алюминиевого сырья, исключив использование дорогих бокситов. Применение для раскисления стали ферроалюминия с 10 - 20% AI увеличивает полезное использование алюминия до 50 - 60% и более; кроме того, наблюдается высокая стабильность усвоения алюминия. Физико-химические свойства алюминия приведены ниже:

Порядковый номер.....	13
Атомная масса	26,97
Радиус, нм:	
ковалентный.....	0,118
атомный	0,143
ионный	0,086
Атомный объем, $см^3$/г-атом	10,0
Валентность	3, 1, 2
Кристаллическая решетка..	Г.ц. к.
Плотность, $кг/м^3$:	
при 293К (99,996%).....	2,6989
при 1273К (99,75%).....	2,289
Температура, К:	
плавления (99,996%).....	933
кипения	2773
Увеличение объема при плавлении, %	6,6
Теплота плавления:	
удельная, кДж/кг	389,7
атомная, кДж/г-атом	10,55
Теплота испарения, кДж/г-атом	284,5
Удельное электрическое сопротивление при 293К, Ом·$мм^2$/м	0,029
Электроотрицательность по Поллингу	1,5
Энтропия газообразного состояния S^0_{298} Дж/(г-атом-К).....	164,7

Система AI - O. В обычных условиях алюминий находится в виде AI_2O_3. При высоких температурах большую роль играют оксиды AIO, AI_2O и AI_2O_2, находящиеся, по-видимому, только в газообразном состоянии, хотя имеются данные о существовании конденсированных оксидов AI_2O и AIO.

Температура плавления AI_2O_3 равна 2326К; $\Delta H_{пл}$ = 113,13 ± 8,4кДж/моль. Известно несколько модификаций AI_2O_3 гексагональная - α-корунд, тетрагональные - γ- и δ-корунд. Температура кипения AI_2O_3 равна 3930К; это условная температура, так как молекула AI_2O_3 в газообразном состоянии не существует. При 2000К над чистой AI_2O_3 содержание паров AI составляет 38 - 76% (объемн,), O_2 57,53%, O 1,29%, AIO 1,78%, AI_2O_3 0,63% и AI_2O_2 0,0007% (объемн.).

Ниже приведены реакции образования оксидов алюминия и соответствующие им значения изменения энергии Гиббса (Дж/моль):

$^4/_3AI_Ж + O_2 = -\ ^2/_3AI_2O_{3(ТВ)}$;
$\Delta G^0_T = -\ 1133430 - I0,47T\ lgT + 257,6T$ (923 - 2303К);
$^4/_3AI_Ж + O_2 = -\ ^2/_3AI_2O_{3(Ж)}$;
$\Delta G^0_T = -\ 636210 - 10,47T\ lgT + 223,6T$ (2303 - 2680К).

По другим данным, при 1500 - 2000К:

$2AI_Ж + {}^3/_2O_2 = -\ A1_2O_{3ТВ}$; $\Delta G^0_T = -\ 1682290 + 322,25T$;
$AI_Ж + {}^1/_2O_2 = AIO_{газ}$ $\Delta G^0_T = 14655 - 55,76T$;
$2AI_Ж + {}^1/_2O_2 = -\ AI_2O_{газ}$ $\Delta G^0_T = -\ 196930 - 54,72T$.

Система AI - C - O. Восстановление оксидов алюминия углеродом связано с образованием сложных оксикарбидов и карбидов алюминия, высоко устойчивых в присутствии других оксидов и металлов. Особенно важное значение имеет образование оксикарбидов, что делает невозможным получение алюминия электротермическим методом. А выплавка его сплавов с другими элементами осложняется образованием оксикарбидов из AI_2O_3 и $AI_4Cз$, а также из алюминия и окиси

углерода. В последнем случае образуется вторичный монооксикарбид.

Карбид алюминия AI_4C_3 образуется при высоких температурах (1500 - 2000К) по реакции:

$$4AI_{ж} + 3C_{ТВ} = AI_4C_{3ТВ}; \qquad \Delta G^0_T = - 174095 + 21{,}36T.$$

Это соединение образуется в результате перехода трех валентных электронов от атома алюминия ($2p^6 3s^1 p^2$) к атому углерода ($2s^2 p^2$). Образовавшиеся ионы AI^{3+} и C^{4-} имеют заполненные p^6-оболочки. Взаимодействие ионов приводит к возникновению шести валентных связей между ионами, имеющими валентную решетку. Избыток атомов металла в карбиде $AI^{3+}_4 C^{4-}_3$ обусловливает его металлическую проводимость. Это имеет важное значение, так как при образовании AI_4C_3 в печах, выплавляющих алюминиевые сплавы, электропроводность шихты возрастает, особенно электропроводность настыли на подине печи, что создает трудности в ведении непрерывного процесса плавки.

При температурах выше 2373К карбид AI_4C_3 диссоциирует. В присутствии AI_2O_3 он образует AI_2OC - устойчивый оксикарбид алюминия: карбид AI_4C_3 взаимодействует с SiO_2 и металлами. В атмосфере окиси углерода AI_4C_3 устойчив; в присутствии двуокиси углерода и других окислителей разлагается. С влагой AI_4C_3 образует $AI(OH)_2$ с выделением углеводородов. При этом происходит значительное увеличение объема (в 1000 раз), а соединения и сплавы, содержащие AI_4C_3, рассыпаются. Образование AI_4C_3 начинается при восстановлении AI_2C_3 углеродом (1873 - 1973К). При 2273К восстановление происходит до $AI_2OC_{конд}$; причем процесс протекает с большой скоростью.

Система AI - Fe. В этой системе существуют алюминиды $FeAI_6$, $FeAI_3$, Fe_2AI_5, $FeAI_2$ и Fe_3AI. С жидким железом алюминий при различной концентрации образует растворы, для которых ΔG^0_p (растворения) имеет следующие значения:

$$\Delta G^0_p = - 62000 - 3.98T; \qquad N_{Al} = 0{,}l;$$

$$\Delta G^0_p = - 59920 - 4{,}14T; \qquad N_{AI} = 0{,}2;$$

ΔG_p^0 = - 56150 – 5,15T; N_{AI} = 0,3;

ΔG_p^0 = - 50700 – 5,48T; N_{AI} = 0,4;

ΔG_p^0 = - 26020 —5,74T; N_{AI} = 0,5,

где N_{AI} - атомная доля алюминия в растворе с железом.

Значения ΔH_{AI}^0 при 1873К для растворов системы AI - Fe при $0<X_{AI}<0,42$ могут быть определены из выражения:

$$\Delta H_{AI}^0 = X_{Fe}^2 \ (- 15,35- 17,26X_{AI} - 10,28X_{AI}^2) \pm 0,9.$$

Железо интенсивно разрушает оксикарбиды и карбиды алюминия, увеличивает плотность сплавов, практически исключает процессы вторичного карбидообразования. Высокая скорость нагрева смеси AI_2O_3 с углеродом может привести к получению чистого алюминия, если исключить его контакт с окисью углерода, вызывающей вторичное карбидообразование уже восстановленного алюминия. При этом необходим избыток AI_2O_3 по отношению к углероду (примерно 5 - 10%).

Система AI - Si. С кремнием алюминий сплавляется в любых соотношениях и образует эвтектику при 11,7% Si и температуре 850К. Взаимная растворимость в этой системе незначительна. При испарении в вакууме (1,33 - 0,133мПа) обнаружен эффект образования кристаллического кремния при совместной его конденсации с алюминием на подложку при 373 - 773К. Алюминий, обладая более высоким сродством к кислороду, поглощает остаточный кислород, поэтому создаются условия для кристаллизации чистого кремния. Сплавы системы кремний - алюминий широко применяют для изготовления блоков двигателей, арматуры, авиационных двигателей, поршней и др.

Основными преимуществами получения алюминия в виде силикоалюминия электротермическим методом с дальнейшим использованием его для раскисления стали взамен первичного или вторичного алюминия являются следующие:

-большая удельная мощность рудовосстановительных печей, не соизмеримая с мощностью электролизеров;

-отсутствие необходимости преобразовывать переменный ток в постоянный и уменьшение электрических потерь;

-исключение сложной схемы получения глинозема из бокситов или другого сырья гидрометаллургическим и химическим способами;

-исключение расхода дорогих фтористых солей;

-возможность расширения рудной базы за счет применения различных алюмосиликатов (ставролитовых, дистеновых, силиманитовых и других концентратов) и бедных бокситов, не расходуемых на производство глинозема;

-восстановление алюминия из сырья дешевыми и широко распространенными углеродистыми восстановителями;

-небольшие капитальные затраты на строительство цехов с мощными рудовосстановительными печами по сравнению с затратами на строительство глиноземных и электролизных цехов;

-высокая степень использования алюминия при раскислении стали;

-стабильное усвоение алюминия сталью;

-значительное уменьшение количества цветных и редких металлов, вносимых в сталь вторичным алюминием.

Восстановление AI_2O_3 углеродом. Отсутствие надежных термодинамических данных по оксикарбидам алюминия затрудняет достоверный расчет изобарно-изотермического потенциала для всех ступеней последовательного восстановления AI_2O_3 углеродом, протекающего по схеме:

$$AI_2O_3 \rightarrow AI_4O_4C \rightarrow AI_2OC \rightarrow AI_4C_3 \rightarrow AI.$$

В присутствии AI_2O_3, железа, кремния, их оксидов возможно взаимодействие AI_4C_3 с образованием металлического раствора алюминия на основе железа, кремния и других металлов. Ниже приведены реакции взаимодействия AI_2O_3 с углеродом и соответствующие им значения изменения энергии Гиббса (Дж/моль):

$$2AI_2O_3 + 9C = AI_4C_3 + 6CO;$$

$$\Delta G^0_T = 2518190 - 40{,}8TIgT + 8{,}04 \cdot 10^{-3}T^2 + 2{,}84 \cdot 10^{-6}T^3 - 1034{,}1T.$$

Для реакций:

$AI_2O_3+3C=2AI_Ж+3CO;$

$\Delta G^0_T=1368900- 35,7T\ lgT+ 27,7\cdot 10^{-3}\ T^2 -5351T;$

$AI_2O_3 + AI_4C_3 = 6AI + 3CO;$

$\Delta G^0_T=1588010-66,41TlgT+75,16\cdot 10^{-3}T^2-2,84\cdot 10^{-6}T^3 – 564,9T.$

Ферроалюминий. По заказам потребителей может выпускаться сплав, содержащий 24,9 - 30% AI.

Для получения ферроалюминия применяют типовые закрытые печи большой мощности.

Технология выплавки сплава состоит в восстановлении алюминия из электрокорунда, получаемого из агломерата бокситов любого состава, ставролитового концентрата (48 - 50% AI_2O_3, 34 - 36% SiO_2 и около 15%Fe_2O_3) или другого алюмосиликатного сырья (силлиманитов, дистенов, каолинов и т. д.). Электрокорунд, полученный обычным способом (восстановлением кремнезема и железа углеродом из бедных бокситов в рудовосстановительной электропечи), содержит 91 - 96% AI_2O_3, 1 - 3% SiO_2, 1 - 2% TiO_2, около 0,5% MgO и 0,8 - 3% CaO. На первой стадии процесса для получения 1т электрокорунда и 500 - 800кг ферросилиция требуется 1600 - 1700кг агломерата бедного боксита, 250 - 300 кг коксика, 600 - 850кг стальной стружки и около 5000 кВт·ч электроэнергии.

Вторая стадия - непрерывный процесс плавки с периодическим выпуском металла и очень небольшого количества шлака. В качестве шихты применяют электрокорунд, коксик и стальную стружку. В присутствии железа образование AI_4O_3, AI_2OC и AI_4O_4C не получает развития; эти соединения хорошо разрушаются железом, а восстановленный алюминий растворяется в нем, обеспечивая успешное протекание суммарной реакции:

$AI_2O_3 + 3C + Fe = 2\ [AI]_{Fe} + 3CO.$

При правильных составе шихты и электрическом режиме процесс протекает без осложнений. Выпуск металла осуществляют каждые 2ч. На 1т сплава образуется 1 - 3% шлака, в котором содержится 4 - 8% SiO_2, 2 - 3% FeO, 10 - 15% CaO, 0,3 - 0,8% MgO, 72 - 78% AI_2O_3. Шлак выходит достаточно хорошо. В шлаке ферроалюминия имеется

небольшое количество карбида кальция (до 1 - 5%). В системе $AI_2Oз$ – AI_4OC – AI_4C_3 не происходит растворения одного соединения в другом.

Целесообразно получать азотированный ферроалюминий, содержащий 8 - 28% AI, 4 - 10% N, до 4% Si, 1 - 3% C, остальное Fe. Использование подобного сплава приводит к более высокому использованию азота при азотировании сталей и исключает применение азотированных сплавов марганца или хрома.

Силикоалюминий. Силикоалюминий используют обычно для получения литейных сплавов. В рудовосстановительной печи мощностью 16,5 - 24 МВ-А выплавляют сплав, содержащий 59 - 63% AI, 37 - 40%Si, 1 - 1,6% Fe и 0,6 - 0,8 Ti. Выплавку ведут из брикетированной шихты, состоящей из алюмосиликатов различного происхождения, глинозема и углеродистых восстановителей. После выпуска и рафинирования сплав можно разливать и использовать для раскисления стали или восстановления оксидов при металлургическом методе получения ферросплавов. При получении литейных сплавов силикоалюминий разбавляют алюминием до содержания 86 - 88% AI и легируют необходимыми металлами. Этот процесс выгодно сочетать с выплавкой ферросиликоалюминия, для получения которого используют отходы (шихту и шлаки с высоким содержанием железа).

Выплавка силикоалюминия из алюмосиликатов и особенно из дистенсиллиманитового концентрата стала возможной после того, как было установлено, что цирконий не образует в сплавах, содержащих 88% AI, алюминида, а дает силициды титана и циркония. При этом в сплаве не образуется $FeAI_3$, а следовательно, его нет в осадке (в ковше, в миксере и т. д.), т. е. выход жидкого сплава (в том числе, алюминия) не снижается. При этом снижается образование $TiAI_3$, так как титан переходит в силицид титана и циркония, и выход сплавов увеличивается.

При выплавке силикоалюминия (59 - 63% AI) образуется шлак, плотность которого выше плотности металла. С этим связано уменьшение извлечения алюминия и кремния. Шлак содержит 20 - 30% металла, 10 - 30% карбида кремния, 30 - 50%

AI_2O_3 и с успехом используется, для раскисления стали в печи, ковше и изложницах взамен алюминия и ферросилиция. При этом одновременный ввод со шлакометаллической смесью извести дает возможность рафинировать сталь, что обусловлено образованием синтетического шлака. Кроме того, возможно практически полностью извлекать металл из шлаков, обогащая их в тяжелых суспензиях.

Сплав поставляется в металлических барабанах в кусках не более 15кг и используется для раскисления высокомарганцовистых сталей. Сплав с повышенным содержанием углерода склонен к рассыпанию.

Существует мнение, что наибольшей устойчивостью против рассыпания обладает сплав, содержащий 50 - 70% Mn; 10 - 25% AI; 0,7 - 2% C; 0,9 - 5% Si; Fe - остальное. При этом отношение кремния к углероду должно быть больше 1,3.

Для раскисления стали алюминием и ее легирования хромом сплавляют феррохром и алюминий в ковше. Алюминотермическим методом можно получать ферроалюминий, восстанавливая железо из железного концентрата первичным или вторичным алюминием с введением в шихту избытка алюминия и стальной обсечки. Химический состав алюминотермического ферроалюминия следующий: 15 - 60% AI; менее 0,1% P; 0,02 - 0,1% C; 0,02 - 0,05% S; 0,5 - 3% Si; остальное - железо.

Контрольные вопросы:

1 Алюминий и его свойства.

2 Охарактеризуйте сплавы на основе алюминия.

3 Охарактеризуйте назначение алюминийсодержащих сплавов.

4 Алюминий как модификатор стали.

5 Перечислите физико-химические свойства алюминия.

6 Охарактеризуйте систему AI - O.

7 Охарактеризуйте систему AI - C - O.

8 Охарактеризуйте образование карбида алюминия.

9 Охарактеризуйте систему AI – Fe.

10 Охарактеризуйте систему AI - Si.

11 Охарактеризуйте восстановление AI_2O_3 углеродом.

12 Охарактеризуйте технологию выплавки ферроалюминия.

13 Охарактеризуйте технологию выплавки силикоалюминия.

10.2 Ферросиликоалюминий

Применение ферросиликоалюминия в сталеплавильном производстве позволяет при выплавке большинства марок сталей полностью исключить присадки кремния и алюминия в период раскисления. Цехи с рудовосстановительными печами требуют меньших капиталовложений по сравнению с цехами по электролизу алюминия; исключается применение дорогих фторсодержащих солей, анодов, выпрямителей и т. д. Необходимо отметить также, что выплавка алюминиевых ферросплавов в руднотермических электропечах устраняет известные трудности на стадии подготовки сырья при производстве кремнистых, марганцевых и других ферросплавов, связанных с рафинированием шихтовых материалов от глинозема, а в ряде случаев и готовой продукции от алюминия.

В зарубежной практике широкое распространение получили кремнистые ферросплавы с алюминием; выплавляют комплексные марганцевые ферросплавы, содержащие алюминий, а также кремний и алюминий, такие, как алсифер (США), алсимин (Англия) и ферросиликоалюминий (Япония). Применение алюминиевых ферросплавов наряду с улучшением качества продукции обеспечивает значительное сокращение потребления металлического алюминия в черной металлургии.

Исследования процесса выплавки ферросилико-алюминия в СНГ проводили по пяти технологическим вариантам, различающимся шихтовыми материалами:

I. Агломерированный боксит, кварцит, железная стружка и коксик.

II.. Агломерированный боксит, передельный ферросилиций марки ФС-65, коксик.

III. Агломерированный боксит, кварцит, передельный ферросилиций, коксик.

IV. Отвальный шлак производства ферросилиция, кварцит, железная стружка, коксик.

V. Угольные отходы Экибастузского месторождения и кварцит. Во всех вариантах плавки вели в печи 1,2 МВ-А. Химический состав агломерата, полученного из боксита Тургайского месторождения Республики Казахстана, %: AI_2O_3 - 57,6; SiO_2 - 8,9; CaO - 1,5; MgO - 0,8; FeO - 12,7; Fe_2O_3 - 13,0; TiO_2 - 2,5; C - 1,0; S - 0,03.

Выплавка ферросиликоалюминия из агломерированного боксита. полупромышленной печи ферросиликоалюминий выплавляли после опытных плавок в однофазной дуговой лабораторной печи мощностью 100 кВ-А, по результатам плавки выбрали основные параметры для плавки в электропечи мощностью 1,2 МВ-А, а также определили стойкость сплава против рассыпания при длительном хранении.

ФСА выплавляли по трем технологическим вариантам (I, II, III). Алюминийсодержащим материалом во всех случаях был агломерированный боксит, а кремнийсодержащим - кварцит с 97,8% SiO_2 (технологический вариант I), 65% ферросилиций (вариант II), кварцит и 65% ферросилиций (вариант III).

Состав колоши шихты по I варианту, кг: агломерат - 40, кварцит - 120, железная стружка - 5, коксик - 80.

Плавки проведены при линейном напряжении 68,2 - 5В и силе тока 6,0 - кА.

Работа печи характеризовалась устойчивой электрической нагрузкой, глубокой посадкой электродов (350 - 400мм). По всей поверхности колошника шло достаточно активное газовыделение. Колошник был рыхлым и легко обрабатывался. Шихта у электродов сходила равномерно.

Особо следует обращать внимание на правильность расчета и дозирования восстановителя. Его недостаток приводит к образованию высокоглиноземистого шлака. В первых плавках с образованием шлака уменьшилась посадка электродов (из-за большой электропроводности

глиноземистых шлаков), и дуги горели между электродами и шлаком. Температура подины снижалась, и выпуск сплава был сопряжен с трудностями. Кроме того, образовался спекшийся столб шихты между электродами за счет низкого температурного поля в нижних горизонтах. Последнее обстоятельство обусловливало также образование на подине настыли, что приводило к резкому снижению выхода сплава. Нормальная работа печи характеризовалась стабильным выходом сплава по сменам. За весь период опытных плавок работа печи характеризовалась стабильностью расхода шихтовых материалов и электроэнергия, соответствием полученного химического состава сплава с расчетным, а также достаточно высоким извлечением элементов в сплав. Состав колоши шихты по II варианту, кг: агломерат - 100**,** ферросилиций ФС65 -180, коксик – 35 - 40.

Состояние колошника было удовлетворительным, шихта иногда сходила у электродов обвалами. Отмечалось незначительное спекание шихты, имели место резкие колебания силы тока, достигавшие значительных амплитуд перед выпусками. Продукты плавки выпускались через каждые 1,5 ч. Металл выходил активно и был хорошо нагретым. Летка работала нормально, при образовании шлака работа летки осложнялась.

Анализируя работу по II технологическому варианту, следует отметить, что при наличии шлака в ванне резко уменьшалась производительность печи, снижалось содержание в сплаве ведущих элементов.

Нарушение хода печи было вызвано главным образом высокой электропроводностью шихты. В этом случае высокотемпературная область восстановления оксидов поднималась вверх, и увеличивался унос низших оксидов.

Состав колоши шихты по III варианту, кг: агломерат - 100, ферросилиций ФС65 - 180, кварцит - 40, коксик - 58.

Химический и гранулометрический составы шихты были такими же, как и в предыдущих плавках. Электрический режим также не изменялся.

Ход печи в этот период характеризовался весьма стабильной электрической нагрузкой, глубокой посадкой

электродов, хорошей работой летки и высокой производительностью печи - 4,5 - 5,0 т/сут.

Колошник имел хорошее состояние, шлакования не было. Тигли были достаточно больших размеров, обвалов шихты и свищей не наблюдалось, газовыделение было равномерным по всей рабочей поверхности колошника. Металл выпускали с интервалом 1ч 20 мин, химический состав сплава отвечал расчетному.

Таким образом, из опробованных технологических схем получения ферросиликоалюминия оптимальными являются варианты I и III.

Технико-экономический расчет, проведенный для выплавки сплава ФСА в электропечах мощностью 16,5 МВ-А, показывает, что себестоимость 1т ферросиликоалюминия находится на уровне себестоимости 1т ферросилиция марки ФС65.

Выплавка ФСА из отвальных шлаков и применение его для раскисления стали. Производство ферросилиция относится к бесшлаковым процессам. Однако при выплавке его всегда образуется небольшое количество шлака. Обладая высокой вязкостью при температурах процесса 1650-1750°С, эти шлаки, состоящие из невосстановленных оксидов алюминия, кальция, бария, магния, кремния, увлекают с собой значительные количества восстановленного кремния в виде корольков ферросилиция и карбида кремния.

Выход шлака, а вместе с ним и безвозвратные потери кремния зависят от чистоты шихтовых материалов и технологических особенностей процесса. Исследования по изучению состава, выхода, вязкости шлаков были направлены на извлечение металлических включений. Делались попытки гравитационного обогащения шлаков производства 18 и 45% ферросилиция, что позволяло извлечь 70-80% металла, но при этом их минеральная составляющая обесценивалась.

Наиболее ценные шлаки 65 и 75% ферросилиция не поддаются ни магнитному, ни гравитационному обогащению.

Для определения выхода шлака и потерь восстановленного кремния при производстве различных марок ферросилиция проведены балансовые плавки на Ермаковском (ЕЗФ) и Кузнецком (КЗФ) заводах ферросплавов.

Особенно много его теряется со шлаками 18% ферросилиция. Большие потери металла со шлаками 25 - 75% ферросилиция объясняются повышенным содержанием в них карбида кремния, который значительно увеличивает вязкость шлаков.

С увеличением содержания кремния в сплаве количество восстановленного кремния в шлаках возрастает. При выплавке сплава ФС45 потери кремния со шлаком минимальны, что, по- видимому, объясняет наименьший удельный расход электроэнергии на 1т кремния. Состав минеральной части шлаков изменяется в зависимости от выплавляемой марки ферросилиция.

Шлаки 18% ферросилиция характеризуются повышенным содержанием кремнезема и оксидов железа, высоким содержанием свободного углерода (в виде графита) и пониженным содержанием карбидов кремния. При выплавке 25 - 75% ферросилиция шлаки обогащаются трудновосстановимыми оксидами, увеличивается основность шлака. Для этих шлаков характерно высокое содержание карбида кремния. при производстве данного ферросилиция с отвальными шлаками теряется 2 - 6% металла. Вязкость шлаков была высокой даже при температурах 1600 - 1700°С.

Таким образом, наиболее жидкоподвижным является шлак от выплавки ФС75, что объясняется благоприятным составом его минеральной части.

Контрольные вопросы:

1 Охарактеризуйте ферросиликоалюминий

2 Охарактеризуйте кремнистые ферросплавы с алюминием, получившие широкое распространение в зарубежной практике.

3. Охарактеризуйте выплавку ферросиликоалюминия из агломерированного боксита и отвальных шлаков.

12 Современное состояние ферросплавного производства РК и перспективы развития

В настоящее время Казахстана по объему, качеству и сортаменту выпускаемых ферросплавов, промышленность находится на уровне технически развитых стран, но при этом отстает от них по удельному расходу электроэнергии, извлечению ведущих элементов, уровню экологической чистоты и основным параметрам плавильных агрегатов. Например, средний показатель удельного расхода энергии в Казахстане для 65%-го ферросилиция достигает 9200 кВтч/т, для силикомарганца - 3900 кВтч/т, тогда как лучшие зарубежные показатели составляют 8900 и 32500 кВт-ч/т. Извлечение хрома при выплавке углеродистого феррохрома и силикохрома равно 85 и 78%, 94 и 88% соответственно. Это связано с низкой подготовкой сырья, фракционированием, сушкой, окусковыванием, подогревом перед плавкой, а также утилизацией тепла и отходящего газа.

По конструкционному исполнению электропечи СНГ, в том числе и в Казахстане, также уступают зарубежным: недостаточно автоматизированы и с большим сроком эксплуатации (от 20 до 53 лет).

Многие предприятия в Казахстане работают рентабельно благодаря низким экологическим требованиям к их выбросам. Особенно вредными в ферросплавном производстве являются двухвалентный марганец и шестивалентный хром, отнесенные ко второму классу опасности.

Производство малотоннажных сплавов и лигатур для черной металлургии в Казахстане ранее фактически не существовало, и только в 1998г. начато производство комплексного сплава ферросиликоалюминия из углеотходов на заводе ФСА в г. Экибастузе. В настоящий момент на этом заводе действуют две печи, и устанавливается третья печь. Объем производства 2,5 тыс. т сплава в год.

Организация и развитие наиболее реального и экономически оправданного в условиях Казахстана производства новых сплавов возможны на основе кремния, алюминия, бария, хрома, титана, вольфрама и молибдена,

месторождения руд, которых по запасам и качеству не уступают крупным месторождениям мира.

На Актюбинском заводе ферросплавов (АкЗФ) планируется организация впервые с применением магнийтермического способа выпуски ферротитана, содержащего не менее 75% Ti, имеющего спрос на металлургических и машиностроительных предприятиях аэрокосмической промышленности и циркониевых сплавов. Для реализации данного проекта предусматривается освоение следующих месторождений ильменитовых руд: Шокашского в Актюбинской области, Обуховского и Кокшетауской области и Караоткельского в Восточно-Казахстанской области. При обогащении руд указанных месторождений получены селективные товарные концентраты: ильменитовый, рутиловый и циркониевый.

Кроме повышения ТЭП процессов новые направления в производстве ферросплавов диктуются все большим ужесточением требований потребителей к качеству сплава по очистке от вредных и попутных примесей. В связи с этим большое распространение при выплавке металлического хрома, марганца, кремния, лигатур и модификаторов получали способы внепечной обработки сплава, ранее широко применяемые при обработке качественных марок стали. К ним относятся вакуумная обработка; обработка сплавов шлакообразующимися смесями; продувка сплава инертными газами, совмещаемая с переплавом в вакуумных индукционных (ВИП) и вакуумных дуговых печах (ВДП); процессы ГРЭ (гарниссаж - расходуемый электрод). Особо чистые металлы в небольших количествах выплавляют в электронно-лучевых печах (ЭЛП). Что примечательно, внепечная обработка ферросплавов все больше применяется и при выплавке массовых, крупнотоннажных ферросплавов.

На требования потребителя ориентируются и методы уплавки сплавов, особенно высокоактивных комплексных сплавов и модификаторов с РЗМ и ЩЗМ, такие, как закатывание их в проволоку, поставки и порошкообразном виде для вдувания в сталь. Производители ферросплавов Казахстана проводят активную работу по всем перечисленным аспектам. Планируются мероприятия по

расширению сырьевой базы, сортимента выпускаемой продукции, повышение ТЭП и качества ферросплавов, перевооружение обогатительных и ферросплавных мощностей, маркетинговые исследования рынков сбыта. В связи с часто меняющейся конъюнктурой на рынках сбыта остро стоит вопрос обеспечения мобильности плавильных агрегатов - крайне необходимы разработки эффективных технологических мероприятий, позволяющих на имеющихся печах производить широкий спектр ферросплавов.

Основные проблемы производства ферросплавов в Казахстане:

- организация рационального использования сырьевых ресурсов с разработкой различных схем добычи и обогащения руд разных месторождений;
- разработка перспективных способов окускования и подготовки шихтовых материалов;
- технологический поиск более дешевых углеродистых восстановителей, альтернативных коксу;
- разработка эффективных технологий выплавки широкого сортимента ферросплавов, лигатур, модификаторов и флюсов из регионального сырья;
- низкий уровень механизации и автоматизации процессов; техническая отсталость и необходимость модернизации плавильных агрегатов для увеличения ТЭП процессов и ограничения вредного техногенного влияния на окружающую среду, нерешенность проблем утилизации отходов производства.

В ферросплавном производстве основной упор необходимо сделать на увеличение выпуска конкурентоспособных на мировом рынке ферросплавов, ферромарганца и кремнистых ферросплавов с дальнейшим созданием производств по выпуску высококачественных легированных сталей различного сортимента. Наличие в Казахстане разнообразных и крупных по запасам месторождений минерального сырья служит реальной базой для производства сплавов и лигатур, развития энергетических и производственных мощностей для его переработки и научно-технологического потенциала в области металлургии стали и сплавов. Наиболее актуальные в

текущий период исследования и разработки новых технологий получения качественных сталей и сплавов из имеющихся запасов сырья следующие:

- технологии выплавки ферросплавов малой группы, ферротитана с содержанием 75% титана магнийтермическим способом, схемы эффективного обогащения вольфрам- и молибденсодержащих руд и освоение
- производства дефицитных сплавов, таких, как ферровольфрам и ферромолибден;
- технологии выплавки различных сплавов и лигатур на основе титана, магния, вольфрама, молибдена, циркония и бериллия;
- технологические схемы добычи и обогащения хромитовых, марганцевых и железо-марганцевых руд, имеющих большое стратегическое значение, с максимальным извлечением как ведущих элементов, так и попутных РЗМ;
- технологии выплавки комплексных сплавов и лигатур, содержащих барий и бор;
- организация производства нержавеющих и высоколегированных марок сталей, для чего необходимо провести комплекс мероприятий по созданию собственного производства никельсодержащих сплавов;
- технологии выплавки качественных марок сталей с использованием комплексных сплавов с активными элементами (Са, Ва и пр.), полученными из регионального сырья.

Решение перечисленных проблем позволит вывести предприятия ферросплавного и сталеплавильного переделов на качественно новый уровень - производство наукоемкой продукции, спрос на которую с сокращением мировых запасов и ростом доли выпускаемых сложнолегированных и качественных сталей будет возрастать. В свою очередь, наличие собственного производства легирующих и модифицирующих сплавов и лигатур облегчит организацию новых сталеплавильных предприятий для выпуска конкурентоспособных марок сталей и изделий из нее, имеющих большую добавленную стоимость.

Поэтому планировалась создать новое производство по выпуску качественных сталей в городе Актюбинске и в Таразе. Под строительство завода выделены площади.

Накопившие техногенные отходы марганцевого сырья в горно-добывающих отраслях Казахстана, позволяют организовать крупномасштабное производство по их переработки и получения марганцевой продукции в нашей стране. В Таразе в настоящее время шесть электротермических печей с большой мощностью по 48 МВА, бывшего действующего фосфорного завода «Химпром», переоборудованы на технологические схемы получения ферромарганцевой продукции на ТОО «Таразский металлургический завод». В технологии учтены все подготовительные работы по подготовке шихтовых материалов, где для окускования использовали агломерационный способ. Впервые восстановительных руднотермических печах Казахстана перерабатывается некондиционное мелкое техногенное марганцевое сырье, которое были накоплены в течение длительного времени. Таким образом, в городе Таразе действует новое предприятие по получению ферромарганца.

Казахстан имеет большие перспективы для развития кремниевой продукции. Так как в республике имеется большие запасы кремниевого сырья, которые по качеству и чистоте пригодны для производства кремния для электронной промышленности. Кремниевую руду (кварциты) можно добывать открытым способом и они находятся вблизи железнодорожной магистрали. В настоящее время пущен завод в Караганде, в Уштобе, в Жезказгане и Экибастузе. На этих заводах планируется получать кремний низкого качества, которые в дальнейшем будет перерабатываться, и получать кремний для электронной промышленности и солнечной энергетики в Германий и Китае.

Ферросплавные производство РК

Ферросплавное производство в республике представлено транснациональной компанией «Казхром» в составе АО «Донской ГОК», АО «Аксуский завод ферросплавов», АО «Феррохром». ТНК «Казхром» имеет 42 электропечи с общей установленной мощностью более 1000 МВА, производство

свыше 1,0млн т ферросплавов и около 2,5 млн. т товарной хромовой руды в год.

В Казахстане ферросплавы производятся на двух крупных ферросплавных заводах - Аксуском и Актюбинском, выпускающих массовые марки ферросплавов: ферросилиций + феррохром и силикомарганец. Казахстан занимает видное место в мире по производству ферросплавов и является одним из крупнейших их экспортеров.

В последнее время возросли объемы выпуска ферросплавов, построены мощности по переработке шлаков. Освоена технология выплавки марганцевых сплавов из собственного сырья. Сейчас Казахстан производит 1100тыс. т ферросплавов в год..

Аксуский завод ферросплавов (АЗФ) был запущен в эксплуатацию в 1968г. Это одно из крупнейших и уникальных предприятий в мире по производству ферросплавов. Его проектная мощность 1,0 млн т ферросплавов в год. Завод имеет в своем составе четыре плавильных цеха (26 ферросплавных печей) и комплекс вспомогательных цехов и участков.

Основная номенклатура выпускаемой продукции - феррохром, ферросилиций, ферросиликохром, ферросиликомарганец и марганцевые сплавы.

Сырьевой базой предприятия являются: хромовая руда (АО «Донской ГОК»), кварцит (АО «Алаш»), марганцевый концентрат (АО «Жайремский ГОК», АО «Элрос Казахстан», АО «Алаш»), кокс (Алтайский коксохимический завод), электродная масса (Челябинский электродный завод).

Актюбинский завод ферросплавов (АкЗФ) производит углеродистый феррохром (ФХ800, ФХ900) - 93850т/год, рафинированные марки феррохрома - 33900т/год с потреблением хромитовой руды Донского месторождения 296700т/год, содержащей мелочь 30% (89000т). Однако для дальнейшего развития производства, а также достижения меньшей зависимости от меняющейся конъюнктуры рынка сбыта сплавов с хромом АкЗФ в настоящее время принимает следующие меры, расширяющие сортамент выпускаемых сплавов и снижающие себестоимость сплавов с хромом:

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

- оптимизация технологии выплавки рафинированных сортов феррохрома;

- освоение технологии выплавки металлического хрома и ее оптимизация;

- окускование мелочи хромитовой руды, образующейся на заводе после рассева;

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

Состав предприятия. Основное производство представлено тремя плавильными цехами: цех №1 с семью открытыми электропечами и двумя конвертерами, цех №2 с семью печами, цех №3 с вакууммотермическими и алюмотермическими отделениями для выпуска феррохрома, модификаторов и лигатур.

Попутная продукция - карбид кальция, кирпич силикатный, щебень шлаковый, порошки (абразивный, огнеупорный, ферропыль), кислород, азот, углекислый газ, стекло натриевое жидкое, огнеупоры (кирпич огнеупорный, сифоновый припас), известь.

Экспорт ферросплавов - США и почти все европейские страны. Отгрузка продукции осуществляется при разнарядке трейдера - фирмы «Alloys Finland» по портам западного направления - Клапейда, Херсон, Таллин.

Перед Донским ГОКом стоит проблема окускования мелочи добываемой хромитовой руды методами окатывания или агломерации. Для решения этой проблемы Евразийской группе предстоит организация производства хромитовых окатышей на ССГПО или создание цеха окускования непосредственно в ДонГОКе.

Темиртауский химико-металлургический завод (ТХМЗ). На ТОО «ТХМЗ» (бывшее ПО «Карбид») в 1998- 2000 гг. проведена крупная реконструкция цеха В-20 и организовано производство углеродистого ферромарганца марки ФМн78 из

концентратов руд месторождения Богач, что определило из-за низкого содержания фосфора в исходном сырье достаточно устойчивый спрос на рынке сбыта марганцевых сплавов. Производительность перестроенной печи РПО-60 равна 45 тыс. т ферромарганца в год.

В ближайшие 5- 6 лет на ТОО «ТХМЗ» планируется дальнейшее увеличение производства сплавов марганца путем строительства цеха с двумя печами, выплавляющими силикомарганец. Для этого предприятие должно укрепить сырьевую базу и решить ряд проблем, касающихся горнодобывающего передела, таких, как:

- расширение добычи товарной марганцевой руды до 250 тыс. т в год;
- освоение эффективных методов ее обогащения;
- вовлечение в металлургический передел мелкой фракции марганцевой руды и концентрата.

Контрольные вопросы:

1. Сравните современное состояние ферросплавной промышленности с развитыми странами.
2. Почему ферросплавная промышленность РК отстает от развитых стран и какие мероприятия необходимо нам осуществить развитие ферросплавной промышленности?
3. В каком состояние исполнение электропечи СНГ в том числе и в Казахстане?
4. Почему ферросплавные предприятия Казахстана рентабельны?

Список использованной литературы

1. Gasik M. (Eds.) Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology.1st Edition. — Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2013. 536 p.
2. Абдулабеков Е.Э., Каскин К.К. и др. Теория и технология производства хромистых сплавов. Учебное пособие для бакалавров специальности 5В070709 «Металлургия». – Алматы: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе. 2010. – С.280.
3. Воронов Ю. И., Зайко В. П., Жучков В. И. Екатеринбург. УрО РАН. 2000.- 275 с.
4. Гасик М.И. Емлин Б.И. Электрометалургия ферросплавов. Учебник для вузов- Киев; Донецк: Вища школа. Головное изд-во, 1983. — 376 с.
5. Гасик М.И., Зубов В.Л. Электрометаллургия ферросилиция. Днепропетровск: Системные технологии, 2002. - 704 с.
6. Гасик М.И., Хитрик С.И., Емлин Б.И. Производство ферросплавов. Конспект лекций по специальному курсу Электрометаллургия стали и ферросплавов. Часть 1. Днепропетровск. 1972. 322 с.
7. Гладких В.А., Гасик М.И., Овчарук А.И., Пройдак Ю.С. Проектирование и оборудование электросталеплавильных и ферросплавных цехов. Днепропетровск: Системные технологии, 2009. - 736 с.
8. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1988.- 208 с.
9. Еднерал Ф.И. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М.: Металлургия, 1977. - 488 с.
10. Жунусов А.К., Сембаев Н.С. Проектирование ферросплавных цехов. Учебное пособие для металлургических специальностей. – Павлодар: Кереку, 2011. – 107 с.
11. Жучков В.И., Лукин С.В., Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. - Москва: Металлургия, 1990. - 104 с.

12. Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.Т., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. Часть 1. Высокоуглеродистый ферромарганец. - Екатеринбург: УрО РАН, 2007. - 414 с.
13. Каблуковский А.Ф. Производство стали и ферросплавов в электропечах. М.: Металлургия, 1991. - 335 с.
14. Каблуковский А.Ф. Производство электростали и ферросплавов. М.: Академкнига, 2003. - 511 с.
15. Карноухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И.Екатеринбург: УрО РАН, 2001. - 470 с.
16. Крамаров А.Д., Соколов А.Н. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М.: Металлургия, 1976. - 376 с.
17. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С. И. М.: Металлургия, 1978. - 424 с.
18. Михайловский В.Н., Ковалев П.В. Электрометаллургия и производство ферросплавов. Методика определения технических показателей плавки в дуговой шахтной электросталеплавильной печи . СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. - 140 с.
19. Ольсен Свер, Тангстад Марет, Линдстад Тор. Производство марганцевых ферросплавов. Trondheim: SINTEF and Tapir Academic Press, 2007 - 240 с.
а. Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е., Мальков Н.В. Электрометаллургия стали и ферросплавов. М.: Металлургия, 1995. - 592 с.
20. Рысс М.А. Производство ферросплавов. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1985. - 344 с.
21. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Лякишев Н.П., Дубровин А.С., Ферросплавы с редко - и щелочноземельными металлами. - Москва: Металлургия, 1983. - 272 с.
22. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. - 272 с.
23. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1992.- 239 с.
24. Щедровицкий Я.С. Высококремнистые ферросплавы. Производство кремния и ферросилиция . Свердловск: Свердловск. отд. ГНТИ Лит. по черн. и цвет. мет., 1961. - 256с.

25. Гринко В.И. Хром Казахстана: Справочник.- М.: Металлургия, 2001.– 216 с.
26. Муканов Д. Металлургия Казахстана: состояние, инновационный потенциал, тренд развития. – Алматы, 2005. – 290 с.
27. В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. Общая металлургия: Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. / – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.
28. Колесников А.С. Металлургия ферросплавов. Электронный учебник- Шымкент. ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2013, 86Мб,
29. Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Картбаев С.К. Физико-химические основы и технология электротермической переработки необогатимых цинковых руд (монография)- Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауезова 2009.-229 с.
30. Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса и барита с получением ферросплавов и карбида кальция (монография)- Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауезова 2012. -248 с.
31. Колесников А.С. Термодинамическое моделирование образования Fe_3Si в системе SiO_2-Fe_3C-C. Материалы VIII международной научно-практической конференции «Ключевые аспекты научной деятельности - 2013» 07.03-15.03.2012г.- Пржемысль, Польша. -С.6-8.;
32. Колесников А.С. Технология получения ферросплава и возгонов цветных металлов из отхода (монография)- Saarbrucken, Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing 2013. -212с.
33. Колесников А.С., Капсалямов Б.А., Колесникова О.Г., Кураев Р.М., Стрюковский И.А. Технология переработки отхода цинковой промышленности с получением ферросплава и возгонов цветных металлов. //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. Челябинск, 2013г. Т.13, №1, С.34-39.
34. Колесников А.С. Термодинамическое моделирование получение ферросплава и возгонов цветных металлов в системе клинкер вельцевания - углерод. //Электронное научное издание «Актуальные инновационные исследования: наука и практика» 2013 год, № 2.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ КОЛЕСНИКОВ

Учебное пособие

«МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ»

Подписано в печать «__» _____.201_г
Формат бумаги 20х15 1/16
Бумага типографская. Печать офсетная. Объем ___ п.л.
Тираж 550 экз. Заказ № ____

© Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Издательский центр ЮКГУ им.М.Ауэзова, г.Шымкент, пр. Тауке - хана, 5