

На правах рукописи



Акимов Евгений Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА
СОВМЕЩЕННЫМ АЛЮМИНО-СИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ
ПРОЦЕССОМ**

Специальность 05.16.02 –
Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) на кафедре металлургии и литейного производства и ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Рощин Василий Ефимович

Официальные оппоненты: Жучков Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор, Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург)
Чуватин Виктор Николаевич, кандидат технических наук, генеральный директор ЗАО «Саткинский инженерно-технологический центр» (г. Сатка).

Ведущая организация – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт металлургии» (г. Челябинск)

Защита состоится «11» июня 2014 г. в 14 ч 00 мин, на заседании диссертационного совета Д 212.298.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект имени В.И. Ленина, 76, ауд. 1001 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета. Объявление о защите, диссертация и автореферат размещены в сети Интернет по адресу: <http://susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229801/akimov-evgeniy-nikolaevich>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью) просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект имени В.И. Ленина, 76, Учёный совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28 Копии отзывов можно направлять по e-mail: lilia.if@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н, профессор



Мирзаев Джалал Аминулович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

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

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

Проблемами дефосфорации стали и ферросплавов, процессами рафинирования сплавов хрома и высокохромистых расплавов, разработкой методов шлаковой и газовой дефосфорации, а также технологиями производства низкофосфористого феррохрома занимались на протяжении многих лет сотрудники ряда научных коллективов, в том числе кафедры металлургии стали и ферросплавов НИТУ МИСиС.

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

Способы дефосфорации с помощью флюсов в слабоокислительных и восстановительных условиях малоэффективны вследствие значительных потерь хрома. К недостаткам таких способов относят большую кратность шлака, высокую активность флюса по отношению к огнеупорным материалам и рефосфорацию.

Известные способы дефосфорации (слабоокислительный, газовый, плазменный) имеют каждый свои достоинства, но не обеспечивают в полной мере выполнения основных требований, предъявляемых к процессу дефосфорации в современных условиях. Кроме того, они требуют увели-

чения числа дополнительных операций с использованием специального оборудования, что приводит к снижению производительности и увеличению затрат при обработке стали.

В частности, требуются достаточно простые процессы, возможность относительно простого включения их в технологическую схему, высокая степень дефосфорации, низкая стоимость применяемых материалов.

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

Существующая классическая печная технология с использованием ферросиликохрома, являющимся восстановителем хрома и железа из хромовой руды позволяет получать низкоуглеродистый феррохром с содержанием фосфора не более 0,05%. При определенном подборе шихтовых материалов можно получать феррохром с содержанием фосфора не более 0,03%. Основное количество фосфора в низкоуглеродистый феррохром поступает вместе с ферросиликохромом и известью. Снижение количества извести и ферросиликохрома за счёт использования низкофосфористого восстановителя позволит понизить концентрацию фосфора в низкоуглеродистом феррохроме. Существующая алюминотермическая технология позволяет получать безуглеродистый феррохром с содержанием фосфора менее 0,01% за счёт низкого расхода извести и использования алюминия, который практически не содержит фосфор. Алюминотермическая технология подразумевает использование подготовленных шихтовых материалов, что существенно повышает себестоимость сплава. Использование других кремний- и алюминийсодержащих материалов, например ферросилиция или ферросиликоалюминия не позволит значительно снизить содержание фосфора в низкоуглеродистом феррохроме.

Частичное использование более доступного кускового алюминия совместно с ферросиликохромом и малое количество извести в существующем производстве, скорее всего, позволят понизить содержание фосфора в феррохроме до 0,015%.

Разработка технологии получения низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора совмещенным алюмино-

силикотермическим процессом позволит повысить качество легированной стали, что является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования

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

Для достижения этой цели необходимо решить задачи:

1. Выполнить термодинамический расчёт силикотермического и алюминотермического процессов производства низкоуглеродистого феррохрома. Оценить возможность получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%.

2. Установить закономерности изменение количества и состава металлической и шлаковой фаз от расхода восстановителей и извести, а также последовательности их использования.

3. На основании результатов термодинамического расчёта разработать технические решения использования алюмино-силикотермического процесса получения низкоуглеродистого феррохрома с ограниченным содержанием фосфора на стандартном оборудовании и из традиционных шихтовых материалов. Реализовать предложенные технические решения в промышленных условиях. Оценить технологическую эффективность предложенных решений.

4. Выполнить технико-экономический анализ и оценить целесообразность предложенных технических решений.

5. Исследовать свойства шлаков, образующихся при алюмино-силикотермическом процессе. Определить зависимости влияния компонентов шлака на его электропроводность.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Термодинамический расчёт влияния расхода алюминия, ферросиликохрома, извести на состав металла и шлака при производстве низкоуглеродистого феррохрома.

2. Результаты промышленных испытаний алюмино-силикотермической технологии выплавки низкоуглеродистого феррохрома.

3. Исследования влияния количества глинозёма и оксида хрома на электропроводность шлаков алюмино-силикотермического производства низкоуглеродистого феррохрома.

Научная новизна

1. Выполнен термодинамический расчёт химических превращений при алюминио-силикотермическом процессе получения низкоуглеродистого феррохрома с ограниченным содержанием фосфора. Установлены закономерности изменения количества и состава металлической и шлаковой фаз от расхода восстановителей и последовательности их использования.

2. Показано, что алюминио-силикотермический процесс получения низкоуглеродистого феррохрома с ограниченным содержанием фосфора целесообразно проводить в два периода. Первый период с использованием в качестве восстановителя алюминия и получением металла с низким содержанием фосфора и высоким – кремния и шлака с низким содержанием оксида хрома. Второй период с использованием в качестве восстановителя ферросиликохрома и получением металла заданного химического состава.

3. Подтверждено образование двухвалентного хрома в алюминио-термическом, силикотермическом и алюминио-силикотермическом процессах. Установлены закономерности влияния расхода восстановителей и извести на концентрацию оксида двухвалентного хрома.

4. Разработаны теоретические основы и технические решения использования алюминио-силикотермического процесса получения низкоуглеродистого феррохрома с ограниченным содержанием фосфора на стандартном оборудовании и с использованием традиционных шихтовых материалов.

5. Получены количественные данные влияния содержания оксидов алюминия и хрома на электропроводность шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома. Установлено, что повышение содержания оксида хрома и алюминия в шлаковом расплаве приводит к снижению его электропроводности.

Практическая значимость

Предложена технология выплавки низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора совмещенным алюминио-силикотермическим процессом путем использования ферросиликохрома и алюминия в качестве восстановителей. Технология позволяет получать сплав с содержанием фосфора менее 0,015% при использовании традиционных шихтовых материалов (хромовая руда, ферросиликохром, алюми-

ний, известь) без изменения технологической схемы на существующем оборудовании.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XIV и XV международных научных конференциях «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Челябинск, 2010 и 2013 гг.), XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (г. Екатеринбург, 2011 г.), четвертой и пятой научной конференции аспирантов и докторантов (г. Челябинск, 2012 и 2013 гг.), 64-й научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов и сотрудников ЮУрГУ (г. Челябинск, 2012 г.), восьмой всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов с международным участием (г. Старый Оскол, 2012 г.), XII международном конгрессе сталеплавильщиков (г. Выкса, 2012 г.), уральском промышленном конгрессе "Металлургия и машиностроение XXI века: наука, производство, потребление, кадры" (г. Челябинск, 2012 г.), Всемирном конгрессе ферросплавщиков ИНФАКОН XIII (Казахстан, г. Алма-Ата, 2013 г.), международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.)

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, подготовка и непосредственное участие в проведении научных исследований и экспериментов, анализе, обобщении и обработке полученных результатов, подготовка научных публикаций.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 6 статей в других журналах и сборниках научных трудов.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованных источников и одного приложения. Содержание работы изложено на 107 страницы машинописного текста, включая 48 рисунков, 23 таблицы, список использованных источников включает 102 наименования.

Содержание работы

Аналитический обзор литературных источников по состоянию проблем дефосфорации стали и сплавов с высоким содержанием хрома показал актуальность работы. Рассмотрены основные источники поступления фосфора в высокохромистую сталь и способы её дефосфорации.

Показано, что способы дефосфорации высокохромистых стальных расплавов с помощью флюсов в слабоокислительных и восстановительных условиях малоэффективны вследствие значительных потерь хрома, высокой кратности шлака, высокой активности флюсов по отношению к огнеупорным материалам; кроме того, существует возможность рефосфорации. Процессы связаны с увеличением числа дополнительных операций и использованием специального оборудования, что приводит к увеличению затрат при обработке стали и снижению производительности.

Эффективным способом снижения содержания фосфора в высокохромистых сталях является использование низкофосфористого низкоуглеродистого феррохрома.

Из анализа способов дефосфорации низкоуглеродистого феррохрома следует, что используемые способы дефосфорации не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к ним в современных условиях, таким как простота процесса, возможность использования существующей технологической схемы, высокая степень дефосфорации, низкая стоимость применяемых материалов.

Из литературных источников, а также согласно расчёту балансов промышленных плавов и их анализу следует, что повышение содержания фосфора в сплаве обусловлено, в основном, его повышенным содержанием в шихте (80...90% фосфора переходит в металл). Снижение содержания фосфора в низкоуглеродистом феррохроме обычно достигается контролем качества шихтовых материалов, в первую очередь ферросиликохрома, т.к. содержащийся в нем фосфор полностью переходит в сплав. Поэтому для снижения содержания фосфора до 0,015% в сплаве целесообразно снизить количество ферросиликохрома за счёт использования низкофосфористого восстановителя – алюминия, и снизить расход извести.

Для определения количества шихтовых материалов для выплавки низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора ниже 0,015%, а также состава металла и шлака выполнили термодинамический расчёт.

Термодинамический расчёт процессов получения низкоуглеродистого феррохрома

Термодинамический расчёт проводили с использованием программного комплекса «TERRA». Расчёты выполняли для пяти вариантов состава шихты (табл.1). Первый вариант расчёта соответствует силикотермическому процессу, второй – алюминотермическому, третий – комплексному одновременному использованию восстановителей, четвёртый – использованию алюминия в 1 период и ферросиликохром – во 2 период. После определения количества восстановителей для получения сплава с содержанием фосфора менее 0,015% в пятом варианте расчётов исследовали влияние извести на состав металла и шлака.

Таблица 1 – Расход шихты по вариантам расчёта

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

* С промежуточным сливом шлака

По первому варианту расчёта результаты состава шлаковой и металлической фаз первого периода силикотермической плавки показывают, что при восстановлении ферросиликохромом в присутствии извести в шлаковой фазе образуются соединения алюминатов и силикатов кальция (рис. 1).

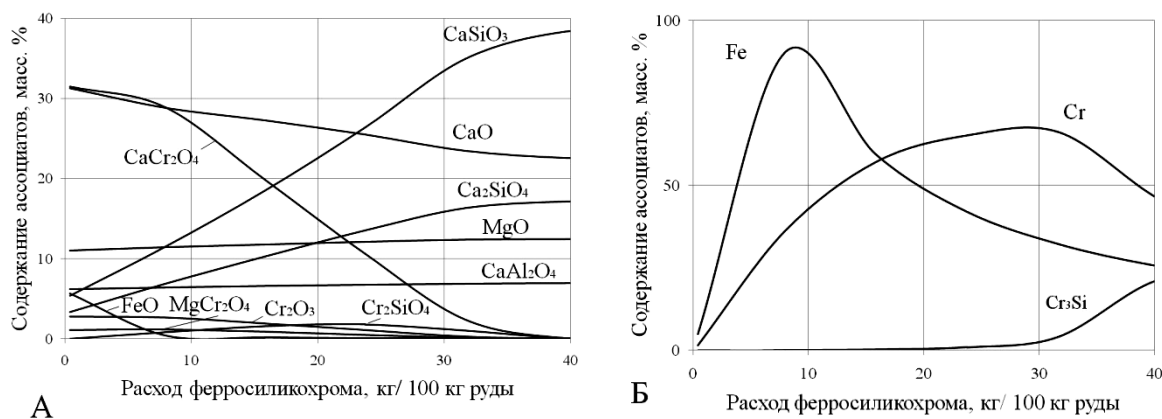


Рис. 1 – Изменение содержания ассоциатов в шлаковой (А) и металлической (Б) фазах при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

В шлаковой фазе образуется небольшое количество силиката хрома Cr_2SiO_4 . Поскольку кремнезем связан в основном в более прочные силикаты кальция, то наблюдается низкая концентрация хрома в двухвалентном состоянии.

Содержание элементов в металле и степень их перехода в зависимости от расхода ферросиликохрома показаны на рис. 2

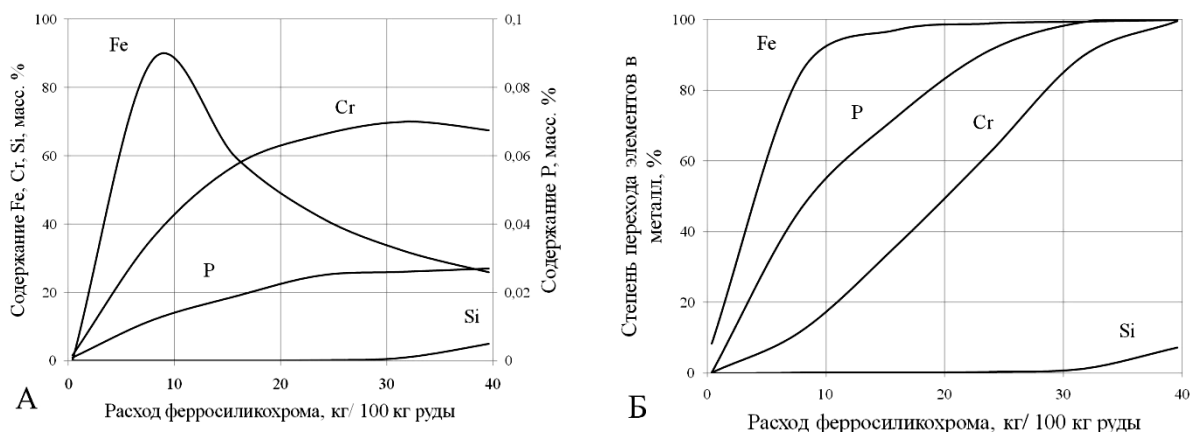


Рис. 2 – Содержание элементов в металле (А) и степень перехода элементов в металл (Б) при увеличении расхода ферросиликохрома в первом периоде силикотермической плавки

Полное восстановление хрома в первом периоде силикотермической плавки достигается при расходе ферросиликохрома 40 кг на 100 кг руды. Во втором периоде силикотермической плавки при расходе ферросиликохрома равном 29 кг на 100 кг руды получается металл с содержанием 1,5% Si, 0,026% P и 70% Cr (рис. 3).

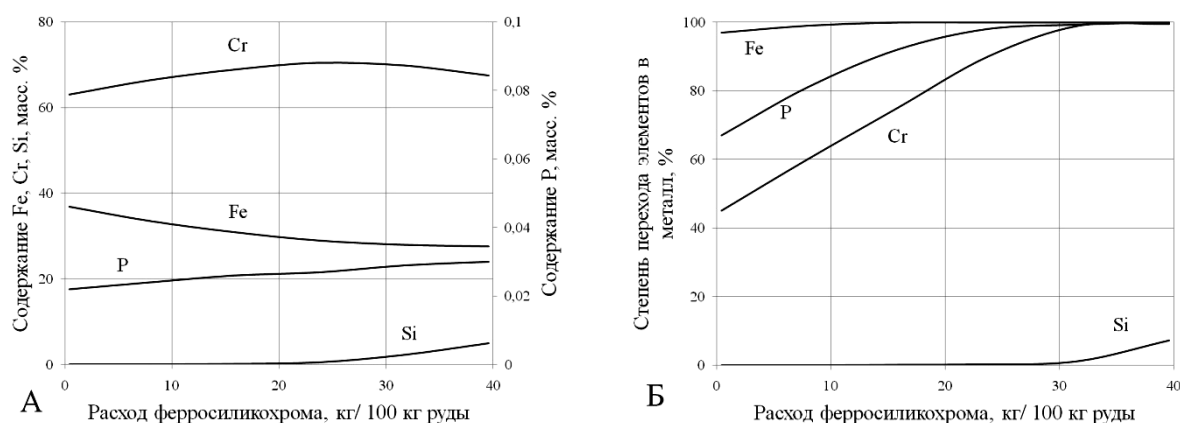


Рис. 3 – Содержание элементов в металле (А) и степень перехода элементов в сплав (Б) при увеличении расхода ферросиликохрома во втором периоде силикотермической плавки

Шлак второго силикотермического периода состоит из 13% MgO , 5% Al_2O_3 , 26% SiO_2 , 54% CaO , 2% Cr_2O_3 , <1% FeO (рис. 4). От химического состава шлака зависят его температура плавления. Рабочая температура шлака при производстве низкоуглеродистого феррохрома должна быть

выше температуры сплава и составлять 1750...1850 °С. Температура плавления шлака второго периода, определенная по диаграмме состояния CaO-MgO-SiO₂-5%Al₂O₃, составляет около 1800 °С.

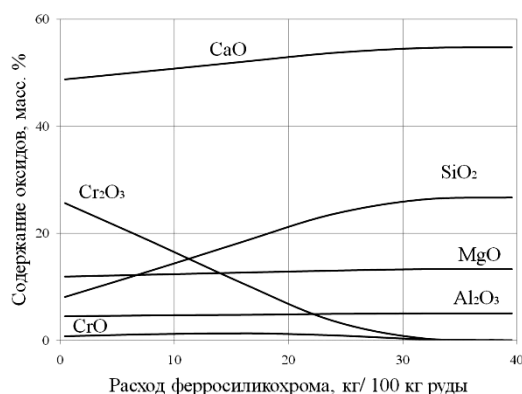


Рис. 4 – Содержание оксидов в шлаке при увеличении расхода ферросиликохрома во втором периоде силикотермической плавки

По результатам анализа второго варианта видно, что при увеличении расхода алюминия выше 15 кг/100 кг руды происходит восстановление кремния из хромовой руды. Получение металла согласно ГОСТ с содержанием кремния не более 1,5 % возможно при расходе алюминия 21 кг/100 кг руды при этом степень перехода хрома в сплав составляет около 80% (рис. 5).

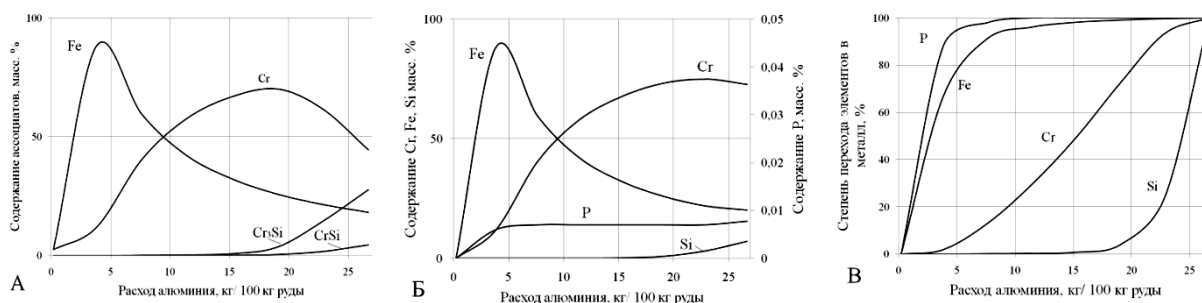


Рис. 5 – Изменение содержания ассоциатов в металлической фазе (А), элементов в металле (Б) и степень перехода элементов в металл (В) при увеличении расхода алюминия

Полное же восстановление хрома достигается при расходе алюминия 26 кг/100 кг руды, но получается металл с содержанием кремния 7%.

Особенностью алюминотермического процесса является образование большого набора ассоциатов в шлаковой фазе (рис. 6). При малом расходе извести, высокой концентрации оксида алюминия и низкой концентрации оксида кремния в конечном шлаке оксид кальция связывается преимущественно в алюминаты, а не в силикаты кальция.

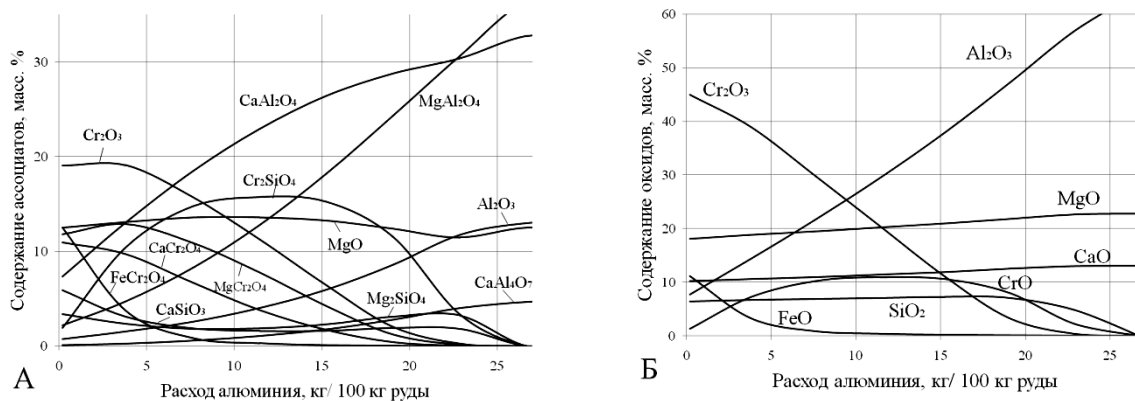


Рис. 6 – Изменение содержания ассоциатов (А) и оксидов (Б) в шлаковой фазе при увеличении расхода алюминия

Результаты анализа показывают, что при использовании алюминия восстановление хрома затруднено вследствие связывания его в силикат хрома. Увеличение количества CaO в шлаке позволит разрушить силикат хрома, но приведет к повышению фосфора в металле и образованию легкоплавких шлаков.

Шлак алюминотермического процесса имеет состав 22% MgO, 51% Al₂O₃, 7% SiO₂, 12% CaO, 8% Cr₂O₃, <1% FeO при расходе алюминия 21 кг/100 кг руды или 23% MgO, 64% Al₂O₃, <1% SiO₂, 13% CaO, <1% Cr₂O₃, <1% FeO при расходе алюминия 26 кг/100 кг руды, температура плавления шлаков составляет около 2050 и 1900°C соответственно. Тугоплавкие шлаки приведут к увеличению гарнисажа печи и образованию настывлей.

Таким образом, алюминий целесообразно использовать для восстановления хрома, железа и кремния из хромовой руды в первой стадии загрузки шихты для получения расплава с повышенным содержанием кремния с более полным извлечением хрома. Избыток кремния в сплаве, полученном в первой стадии, будет использоваться как часть восстановителя наряду с ферросиликохромом во второй стадии. Также возможен вариант одновременного использования ферросиликохрома и алюминия.

Анализ третьего варианта одновременного использования алюминия и ферросиликохрома в качестве восстановителей в соотношении 1:1 в количестве 25 кг/100 кг руды показывает возможность получения металла с содержанием 0,014% P, 1,5% Si, 71% Cr, при этом степень перехода хрома составляет чуть выше 80% (рис. 7).

Алюмино-силикотермический процесс сопровождается образованием шлака с содержанием 18% MgO, 31% Al₂O₃, 17% SiO₂, 28% CaO, 6% Cr₂O₃, <1% FeO с низкой температурой плавления около 1600°C (рис. 8). Нагрев легкоплавкого шлака будет сопровождаться снижением его вязко-

сти и увеличением жидкоподвижности, что приведет к технологическим проблемам, таким как размывание футеровки ванны печи и гарнисажа ковша.

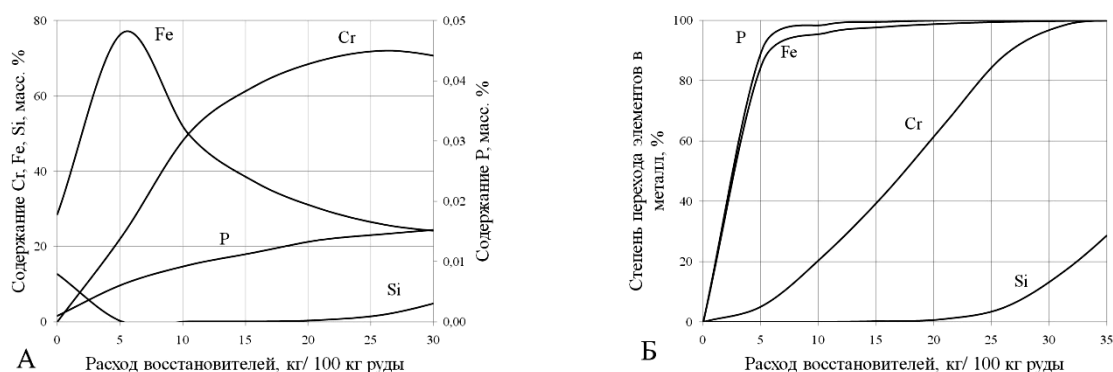


Рис. 7 – Состав металла (А) и степень перехода элементов в сплав (Б) при увеличении расхода восстановителей алюминио-силикотермического процесса

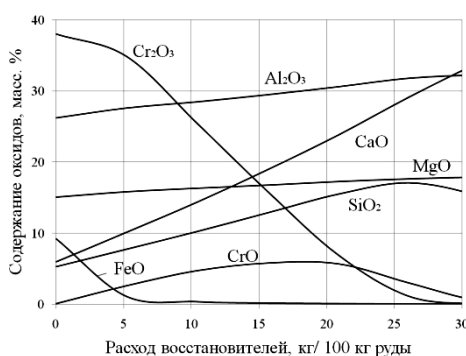


Рис. 8 – Состав шлака при увеличении расхода восстановителей алюминио-силикотермического процесса

Одновременное использование восстановителей позволит получить сплав низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015%, однако низкое значение степени перехода хрома, образование легкоплавкого шлака с повышенным содержанием оксида хрома будут сопровождаться неудовлетворительными технико-экономическими показателями плавки и технологическими проблемами. Поэтому целесообразно последовательно использовать восстановители.

В четвертом варианте расчётов показано, что при использовании алюминия в первый период плавки в количестве 26 кг/100 кг руды позволит получить металл с содержанием 5,4% Si, 74% Cr, 0,006% P (рис. 9А). Во втором периоде при использовании ферросиликохрома в меньшем количестве равном 27 кг/100 кг руды позволит получить готовый металл с содержанием 1,5% Si, 73% Cr, 0,011% P (рис. 9Б).

Шлак первого алюминиотермического периода содержит 20% MgO, 54% Al₂O₃, 2% SiO₂, 24% CaO, <1% Cr₂O₃, <1% FeO, температура плавления

ния которого составляет около 1700 °С (рис. 10А). Шлак второго силикотермического периода содержит 16% MgO, 6% Al₂O₃, 32% SiO₂, 39% CaO, 7% Cr₂O₃, <1% FeO (рис. 10Б).

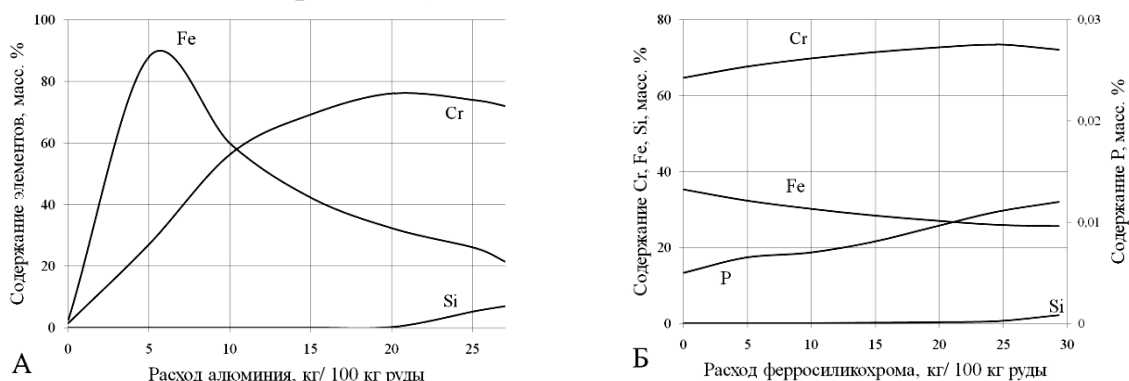


Рис. 9 – Состав металла в первом алюминотермическом периоде (А) и втором силикотермическом периоде (Б) при увеличении расхода восстановителей

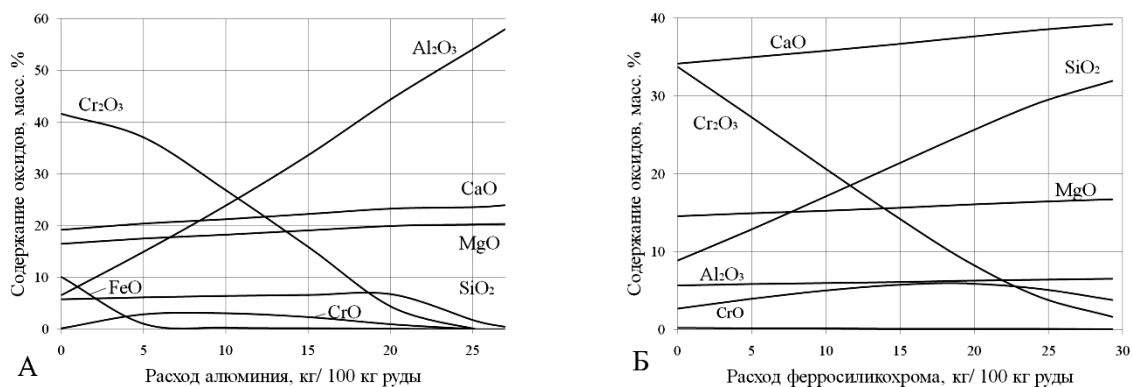


Рис. 10 – Состав шлака в первом алюминотермическом периоде (А) и втором силикотермическом периоде (Б) при увеличении расхода восстановителей

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

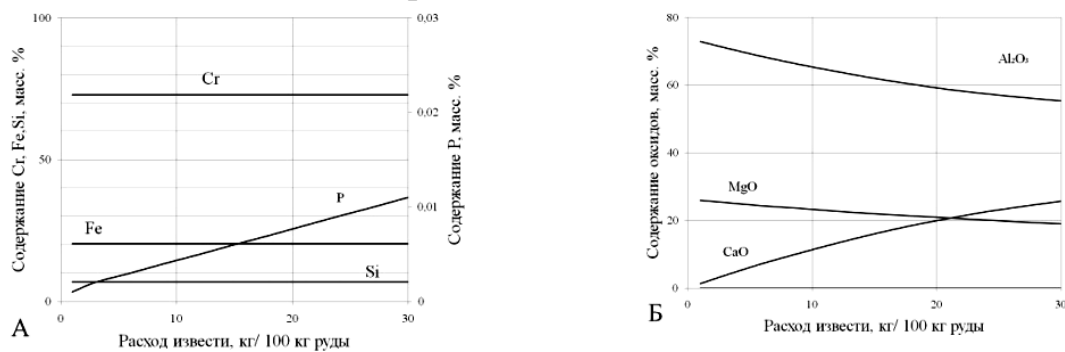


Рис. 11 – Состав металла (А) и шлака (Б) в первом алюминотермическом периоде при увеличении расхода извести

Так при расходе извести 6 кг/100 кг руды получается металл с содержанием фосфора 0,004% и образуется шлак с температурой плавления около 1900°C (рис. 11). Увеличение количества извести будет способствовать к снижению температуры плавления шлака, а также повышению количества фосфора в металле, расходу электрической энергии и кратности шлака.

Во втором силикотермическом периоде необходимо использовать известь в количестве 70 кг/100 кг руды, при этом получается металл с содержанием фосфора 0,011% и образуется шлак с основностью (CaO/SiO_2) равной 1,73 с температурой плавления 1800°C (рис. 12)

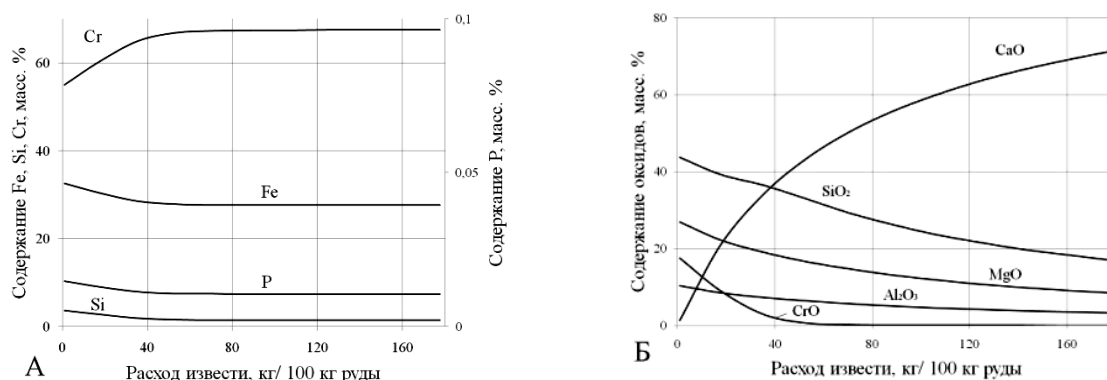


Рис. 12 – Состав металла (А) и шлака (Б) во втором силикотермическом периоде при увеличении расхода извести

Таким образом, для получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% расход алюминия и извести в первый период плавки составляет 26 и 6 кг/100 кг руды, расход ферросиликохрома и извести во второй период – 27 и 70 кг/100 кг руды соответственно.

Получение низкоуглеродистого феррохрома с использованием в качестве восстановителя ферросиликохрома и алюминия

Для подтверждения результатов термодинамического расчёта и получения низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% провели 56 промышленных плавок в рафинировочной электродуговой печи РКО-5.

В качестве шихтовых материалов использовали хромовую руду с содержанием 18,7% MgO, 7,1% Al₂O₃, 7,3% SiO₂, 0,7% CaO, 49,7% Cr₂O₃, 11,9% FeO, 0,002% P. Известь содержала 98% CaO и 0,003% P. Ферросиликохром содержал 23,6% Cr, 53,9% Si, 0,021% P, алюминий в слитках –

$<0,1\%$ Si, $99,5\%$ Al, $<0,001\%$ P. Количество шихтовых материалов соответствует термодинамическому расчету с учётом угара восстановителей.

Классические силикотермические плавки с промежуточным выпуском шлака после первого периода характеризовались ровным и спокойным плавлением шихты, стабильным электродуговым режимом, полным выпуском шлака и металла, умеренным расходом хромовой руды и извести на заправку ванны печи. Содержание фосфора в полученном металле после второго периода составило $0,027\%$, кремния – не более $1,5\%$, а содержание оксида хрома в шлаке в среднем составило около $5,4\%$ (табл. 2). Расход электрической энергии на 1 тонну полученного сплава в среднем составил 2940 кВт·ч, а степень извлечения хрома составила около 85% (табл. 3).

Методика выплавки по II варианту расчёта заключается в следующем. После выпуска из печи металла и шлака в печь загружали рудно-известковую смесь. После проплавления смеси загружали алюминий и прикрывали рудно-известковой смесью для предотвращения окисления алюминия. После проплавления шихты печь отключали для выпуска шлака и металла.

Во втором варианте плавки с использованием алюминия в слитках в сочетании с высококремнеземистой хромовой рудой показали возможность получения низкофосфористого металла, сопровождающиеся образованием высокоглиноземистого шлака с содержанием $14,1\%$ оксида хрома. Расход электрической энергии снизился до 1140 кВт·ч/1 т сплава, а степень извлечения хрома составила около 64% . Увеличение содержания Al_2O_3 и Cr_2O_3 в шлаке привело к повышению его температуры плавления и как следствие образование большого количества настывей на бортах печи привели к неполному выпуску расплава. Работа печи характеризовалась нестабильным ходом плавки, наблюдался пироэффект в результате окисления алюминия кислородом воздуха и отмечалась низкая температура металла вследствие того, что используемый алюминий – металл с низкой температурой плавления и плотностью расплавляется быстрее и находится в верхних слоях расплава, а хром, кремний и железо оседают на подину печи.

По III варианту расчёта проведены плавки по следующей методике. После выпуска из печи металла и шлака в печь загружали часть рудно-известковой смеси и алюминий. Для предотвращения окисления алюминий прикрывали рудно-известковой смесью, загружали ферросиликохром и

плавил. Затем загружали шихту второго периода. После проплавления шихты печь отключали для выпуска шлака и металла.

Таблица 2 – Состав металла и шлака

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

В третьем варианте плавки при совместном одновременном использовании восстановителей получен металл с содержанием фосфора около 0,015% и, помимо особенностей алюминотермического процесса, выявлены другие проблемы. Образовавшийся легкоплавкий шлак при рабочей температуре сопровождается увеличением жидкоподвижности и приводит к технологическим проблемам, такими как размывание футеровки печи и гарнисажа ковша. Увеличение количества хромовой руды и извести на заправку ванны печи снижает технико-экономические показатели плавки, так степень извлечения хрома составила 68% (табл. 3). Средний расход электрической энергии составил 2720 кВт·ч на 1 тонну полученного сплава. Так в процессе плавки часть хрома и железа не восстановилось. Среднее содержание оксида хрома в шлаке составило 11,3%, оксида железа – 1,5%. Отмечено увеличение содержания алюминия в сплаве с 0,022% до 0,033%. На ряде плавки содержание кремния в металле на выпуске составляло 2,1...3,3 %. Для получения годного по содержанию кремния металла использовали метод рафинирования расплава путем перелива через шлак.

Методика выплавки по IV и V варианту расчёта заключается в следующем. После выпуска из печи металла и шлака в печь загружали часть рудно-известковой смеси и алюминий. Для предотвращения окисления алюминий прикрывали рудно-известковой смесью и плавил. Затем осуществлялся выпуск шлака и загрузку шихты второго периода. После проплавления шихты печь отключали для выпуска шлака и металла.

Четвертый вариант плавки включает в себя алюминотермический и силикотермический процессы. Низкая температура плавления шлака в первом алюминотермическом периоде привела к большому расходу хромовой руды и извести на заправку ванны печи, и как следствие низкая степень извлечения хрома и высокий расход электрической энергии. На неко-

торых плавках наблюдали большое количество настывлей на бортах печи, которые при сливе шлака приводили неполному сливу шлака вследствие захлаживания расплава. Неполный слив шлака алюминотермического процесса во втором периоде приводил к повышению глинозема и как следствие снижению температуры плавления шлака. Загрузка шихты в центр ванны снижали образование настывлей, а также обработка бортов печи способствовала полному сливу шлака. Получен металл с содержанием фосфора менее 0,015%.

Пятый вариант плавков характеризуется лучшим вариантом для получения сплава с содержанием фосфора менее 0,015%, 70,4% хрома, 0,9% кремния и лучшими показателями плавки. Степень извлечения хрома составила около 77%, при этом расход электрической энергии составил 2518 кВт·ч/1 т сплава (табл. 3).

Таблица 3 – Техничко-экономические показатели

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

Таким образом, по результатам анализа плавков, выявлено, что основной проблемой получения сплава с использованием ферросиликохрома и алюминия является высокое содержание кремния в металле, поэтому для получения годного сплава необходимо рафинировать сплав от кремния. Повышенное содержание кремния в сплаве и высокое содержание оксида хрома в шлаке показывают, что реакция восстановления прошла не полностью, а это свидетельствует о малой активности кремния в расплаве в присутствии алюминия. Совместное использование восстановителей в целом показывает неплохие результаты, но образование легкоплавкого шлака и, как следствие, дополнительные затраты на восстановление гарнисажа и футеровки печи негативно сказываются на технико-экономических показателях плавки. По результатам плавков показано, что оптимальным вариантом производства низкоуглеродистого феррохрома с содержанием фосфора менее 0,015% при использовании ферросиликохрома и алюминия является раздельное использование восстановителей, причем алюминий целе-

сообразно использовать в первый период плавки, а ферросиликохром – во второй.

Себестоимость низкоуглеродистого феррохрома

По результатам оптимального варианта промышленных плавов и классических силикотермических плавов выполнили расчёт себестоимости феррохрома по шихтовым материалам и расходу электрической энергии (табл. 4).

Таблица 4 – Себестоимость низкоуглеродистого феррохрома

Компонент шихты	Стоимость, \$/т	Расход на 1 тонну сплава, т		Итого, \$	
		Силикотермия	Алюминотермия	Силикотермия	Алюминотермия
Хромовая руда	435	1,915	2,235	833	972
Ферросиликохром	1450	0,726	0,273	1053	395
Известь	100	1,539	0,916	153,9	91
Алюминий	2200	-	0,252	-	554
Расход электроэнергии, кВт·ч	0,06	2940	2518	176,4	151
Себестоимость сплава по шихтовым материалам и расходу электроэнергии				2216	2163

Расчет показал, что за счёт использования алюминия в слитках, а также снижения расхода ферросиликохрома, извести и расхода электрической энергии снижается себестоимость сплава.

Шлаки производства низкоуглеродистого феррохрома

Химический состав шлака влияет на его электропроводность, а увеличение содержания оксидов Al_2O_3 и Cr_2O_3 приводит к изменению дугового режима. От электрической проводимости шлака зависит количество тепла, выделяемого в шлаковой ванне и длина электрических дуг. Так при увеличении сопротивления шлака увеличивается падение напряжения в шлаке и снижается напряжение на дугах, как следствие дуги короткие, поэтому возможно науглероживание металла (рис. 13). Выбор для исследования электрической проводимости шлака второго силикотермического периода плавки обусловлен тем, что в этот период практически нет условий удаления углерода из металла, шлак имеет высокую основность и образование карбидов может привести к повышению содержания углерода в металле перед выпуском из печи.

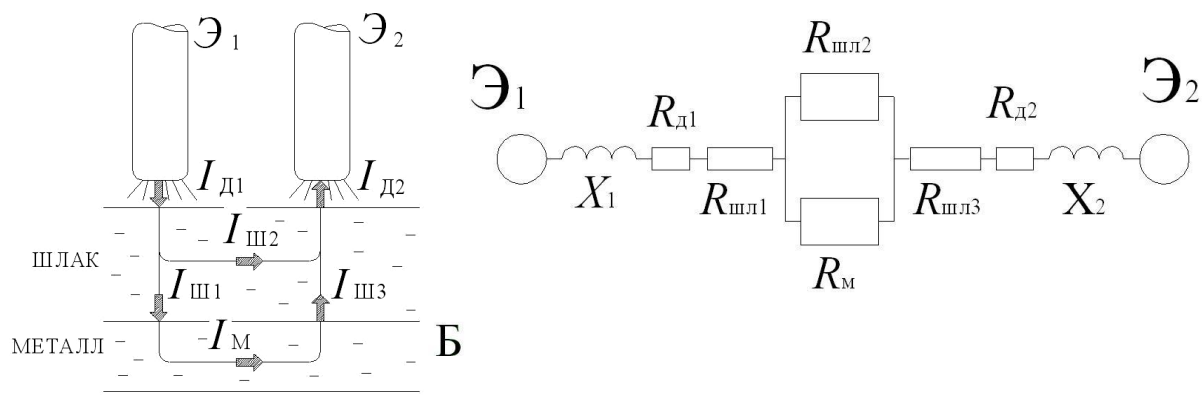


Рис. 13 – Схема распределения электрического тока (А) и элемент схемы замещения рафинировочной печи (Б), где Э₁ и Э₂ – электрод 1 и 2, $I_{Д1}$ и $I_{Д2}$ – ток на дуге, $I_{Ш1}$, $I_{Ш2}$, $I_{Ш3}$ – ток проходящий по шлаку, $I_{М}$ – ток проходящий по металлу, X_1 и X_2 – индуктивное сопротивление, $R_{Д1}$ и $R_{Д2}$ – сопротивление на дуге, $R_{ШЛ1}$, $R_{ШЛ2}$, $R_{ШЛ3}$ – сопротивление шлака, $R_{М}$ – сопротивление металла

Для определения электропроводности шлак применили метод, основанный на измерении электросопротивления жидкости между двумя электродами по схеме вольтметр–амперметр (рис. 14).

В качестве исходного брали шлак классической силикотермической плавки и химически чистые оксиды Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Эксперименты проводили в печи Таммана с графитовым нагревателем. Контроль температуры камеры печи осуществляли непрерывно термопарой ВР5/20, защищенной алундовым чехлом и расположенной под дном тигля. Температуру расплава измеряли термопарой ВР5/20, погружаемой в расплав.

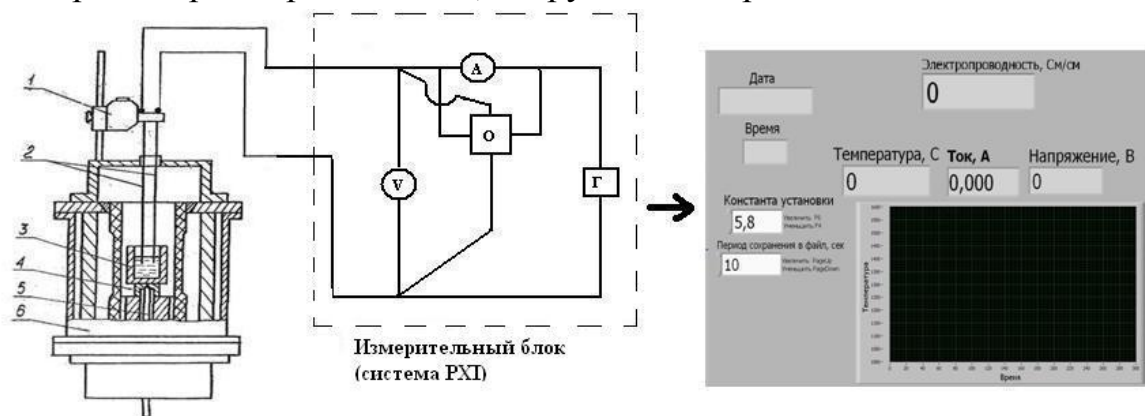


Рис. 14 – Схема установки измерения электропроводности, где 1 – микровинт, 2 – молибденовые электроды, 3 – молибденовый тигель, 4 – подставка, 5 – термопара, 6 – печь Таммана, А – амперметр, V – вольтметр, О – осциллограф, Г – генератор.

В молибденовом тигле расплавляли шлак, нагревали до $1900^{\circ}C$, отключали питание печи и проводили замеры при понижении температуры шлака. Экспериментальные данные (напряжение на ячейке, ток цепи, температуру) фиксировали с помощью установки автоматического измерения электропроводности и температуры расплава. Установка представляет собой компьютер CREATOR PXI-2742 компании NATIONAL INSTRU-

MENTS с графической средой программирования LABVIEW 8.6 и программой для измерения параметров и автоматического расчета электропроводности.

Удельную электропроводность вычисляли по формуле:

$$\chi = K \cdot I / U_{\text{я}}$$

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

I - ток в измерительной ячейке, А;

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

По результатам экспериментального измерения электропроводности шлаков (табл. 5) построена зависимость электропроводности от содержания оксидов шлака (рис. 15).

Таблица 5 – Электропроводность шлаков

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

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

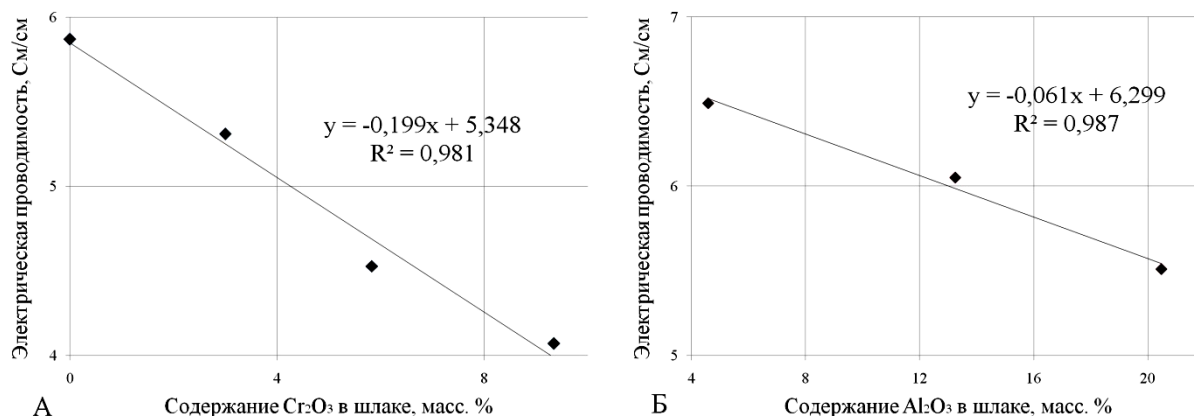


Рис. 15 – Зависимость электропроводности от содержания Cr_2O_3 (А) и Al_2O_3 (Б) в шлаке при 1800 °С

Таким образом, повышение содержания Al_2O_3 и Cr_2O_3 приводит к увеличению сопротивления шлака. Зависимость электропроводности шлака производства низкоуглеродистого феррохрома при 1800 °С от содержа-

ния Al_2O_3 описывается зависимостью $-0,061 \cdot [\% \text{Al}_2\text{O}_3] + 6,299$, от содержания Cr_2O_3 – $-0,199 \cdot [\% \text{Cr}_2\text{O}_3] + 5,348$

Выводы

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

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

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

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

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

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

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

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

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Воронов Ю. И., Карноухов В. Н., Акимов Е. Н. Особенности выплавки низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора // *Электromеталлургия*. – 2011. – №. 1. – С. 4-6. Voronov Y. I., Karnoukhov V. N., Akimov E. N. Specific features of melting of low-carbon ferrochromium with a low phosphorus content // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – Т. 2011. – №. 12. – С. 1131-1133.

2. Акимов, Е. Н. Расчет материального и теплового баланса плавки низкоуглеродистого феррохрома с использованием комплексного восстановителя // *Вестник ЮУрГУ. Серия Metallургия*. – 2012. – Вып. 19. № 39 (298). – С. 122-124.

3. Акимов Е.Н., Мальков Н.В., Роцин В.Е. Электропроводность высокоглиноземистых и высокохромистых шлаков // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия*. 2013. №1. С.186-188.

4. Акимов Е.Н., Сенин А.В., Роцин В.Е. / Расчёт активностей компонентов системы $Al_2O_3 - CaO$ // *Известия вузов. Чёрная металлургия*. 2013. №2. С. 3-5. Akimov E. N., Senin A. V., Roshchin V. E. / Activity of components in the Al_2O_3-CaO system // *Steel in Translation*. – 2013. – Т. 43. – №. 2. – С. 39-41.

5. Акимов Е.Н., Сенин А.В., Роцин В.Е. Термодинамический анализ получения низкоуглеродистого феррохрома с применением модели ассоциированных растворов // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия*. 2013. №1. С.182-185.

Другие публикации:

1. Акимов Е.Н., Мальков Н.В., Воронов Ю.И., Роцин В.Е. / Электрическая проводимость шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома // *Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. – Екатеринбург: УРО РАН, 2011. Т.3. – С. 132-135.

2. Акимов Е.Н., Сенин А.В., Роцин В.Е. / Термодинамический анализ силикотермического восстановления хрома // "Восьмая всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов с международным участием" (сборник научных трудов). – Старый Оскол: СТИ НИТУ «МИСиС», 2012. – Т.1. – С. 4-8.

3. Афанасьев П.С., Акимов Е.Н. Технология производства низкоуглеродистого феррохрома с низким содержанием фосфора. Сборник материалов уральского промышленного конгресса "Металлургия и машиностроение XXI века: наука, производство, потребление, кадры"// Челябинск: Изд-во «Челябинская государственная медицинская академия», 2012. – С. 23-24.

4. Акимов Е.Н., Роцин В.Е. / Технология производства низкоуглеродистого феррохрома с использованием комплексного восстановителя // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013) : труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2013. – 134 с.

5. Акимов Е.Н., Роцин В.Е. / Особенности совместного использования ферросиликохрома и алюминия при производстве низкоуглеродистого феррохрома // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XV Международной научной конференции – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2013. – Ч. 2. – С. 160-168.

6. Akimov E.N. Voronov Y.I, A.V. Senin, V.E. Roshchin / Production low-carbon ferrochrome with low content of phosphorus using the complex reducer// Efficient technologies in ferroalloy industry: Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII – Karaganda, Publisher: "P.Dipner", 2013. – V.1, pp. 49-56