

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Ю. ШМАВОНЯН, Э.Р. АРАКЕЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВНЕПЕЧНОГО АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТОВЫХ РУД С ПОЛУЧЕНИЕМ ФЕРРОХРОМА

На основе дериватографических и рентгеноструктурных методов анализа рассмотрены некоторые вопросы относительно кинетики и механизма процесса алюминотермического восстановления хромитового концентрата с получением феррохрома.

Ключевые слова: феррохром, хромит, алюминотермическое восстановление, хромитовые руды, шихта.

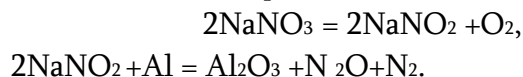
Энергоемкость и материалоемкость восстановительных процессов в производстве ферросплавов и лигатур требуют поиска эффективных технологий, позволяющих получить эти материалы из сравнительно дешевого сырья и дешевыми методами [1, 2]. К их числу следует отнести разработку технологии получения феррохрома внепечным алюминотермическим восстановлением местных хромитовых концентратов.

Опыты алюминотермического восстановления осуществлялись следующим образом. Шихта с навеской 10...15 г помещалась в огнеупорную керамическую чашу и зажигалась накаливаемой металлической проволокой. В качестве запала была взята смесь порошков Ti+C, которая служила инициатором реакции алюминотермического восстановления и началом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С целью увеличения теплового баланса системы в шихту добавлялся также NaNO_3 . В процессе восстановления за счет экзотермической реакции развиваются высокие температуры (2500...3000°C), позволяющие провести внепечное восстановление. При этих экстремальных условиях шихта “кипит”, в результате чего восстановленные из хромита железо и хром растворяются, образуя шарики металлического феррохрома, а оксиды SiO_2 , Na_2O , K_2O , находящиеся в концентрате с Al_2O_3 , образуют трудноплавящиеся силикаты и алюмосиликаты в виде шлака, который при охлаждении легко отщепляется от металлических шариков феррохрома. Дериватографические исследования (Q-1500Д) проводились в условиях программированного нагрева до 1500° С со скоростью 15 град/мин. Продукты восстановления исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактомере ДРОН -2.

Так как шихта, подвергающаяся изучению, представляет собой сложную систему, состоящую из хромитового концентрата, NaNO_3 , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 и порошков алюминия, для полной оценки данного процесса были рассмотрены следующие системы: KNO_3+Al , $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{Al}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Al}$, хромитовый концентрат+Al и шихта, т.е. смесь хромитового концентрата + $\text{NaNO}_3+\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$. CaO и SiO_2 добавлялись в шихту в качестве шлакообразующих компонентов.

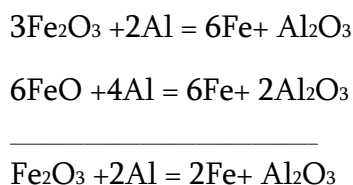
Для изучения этих систем были взяты химически чистые исходные вещества, а также хромитовый концентрат (53% Cr_2O_3 , 12,86% FeO), полученный гравитационным и флотационным обогащением хромитовых руд Севана (Cr_2O_3 -18...20%, FeO -10...15%).

На рис. 1а представлены кривые ДТА и TG, полученные при дериватографическом изучении системы $\text{NaNO}_3 + \text{Al}$. Как видно из кривой ДТА, процесс начинается с $\sim 450^\circ \text{C}$. При 500 (C на кривой наблюдается небольшой минимум, связанный с удалением влажности, которая на кривой TG почти не отражается. Температурный интервал 557...630 (C, как указывается в [3-5], связан с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Причиной этого являются процессы рекристаллизации металла и кристаллизации аморфного оксида алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящие по данным [4] именно в этом температурном интервале. Минимум на кривой ДТА при 610 (C совпадает с точкой плавления алюминия. Одновременно с этим скорость восстановления начинает резко возрастать, что сопровождается экзо- и эндозффектами, связанными с разложением и восстановлением NaNO_3 по реакциям:



Восстановительный процесс развивается бурно, достигая максимума при 1600 (C. Эта температура совпадает с точкой плавления Na_2O . Процесс разложения NaNO_3 на кривой TG сопровождается убылью веса ($\sim 20\%$).

На рис.1б показаны результаты дериватографического анализа системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Al}$. Как видно из кривой ДТА, развитие восстановительных процессов также связано с плавлением алюминия. Восстановительные процессы строго экзотермические и на ДТА имеют двухстадийный тепловой характер (820 и 1000°C), связанный с двухстадийным восстановлением Fe_2O_3 по реакциям



Это подтверждается и двухстадийным изломом на кривой TG, совпадающим с указанными температурами. Восстановительные процессы завершаются постадийным переходом $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}$. Относительная убыль веса в целом составляет $\sim 8\%$. На кривой ДТА различные экстремальные точки после 1000°C связаны с образованием межметаллических соединений Fe+Al в разных соотношениях.

Кривые ДТА и TG для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ приведены на рис.1 в. Как видно из рисунка, убыль веса на кривой в начале процесса незаметна, хотя на кривой ДТА наблюдается минимум, связанный с удалением влажности. Далее, как и в предыдущем случае, процесс восстановления взаимно связан с началом плавления алюминия (660 (C).

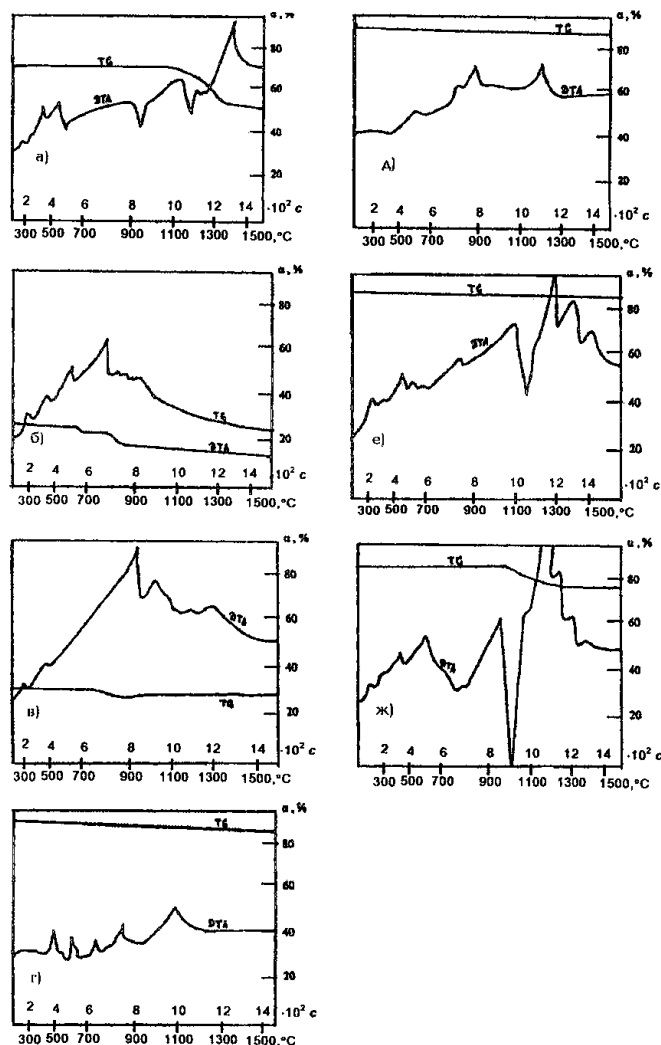


Рис.1. Дериватографические кривые DTA и TG для следующих систем:

- а - $\text{NaNO}_3 + \text{Al}$;
- б - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Al}$;
- в - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al}$;
- г - $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}$;
- д - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$;
- е - хромитовый концентрат + Al;
- ж - шихта

Во всех трех случаях после плавления алюминия инициируется самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который сопровождается резким возрастанием восстановительных процессов. Причем эти процессы резко развиваются до 1500 °C и падают с образованием различных эндо- и экзоэффектов, связанных с переходами $2\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_5\text{O}_{13} \rightarrow \text{Cr}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{CrO} \rightarrow \text{Cr}$, а также с получением межметал-

лических соединений Fe-Al. Убыль веса на кривой TG незаметна.

Были рассмотрены также процессы системы $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}$ (рис.1 г) и $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$ (рис.1 д). Как видно из рисунков, в изученном температурном интервале не наблюдается восстановительных процессов. Процессы начинаются аналогичным образом, но тепловые эффекты в основном связаны с образованием различных силикатов и алюмосиликатов CaO (SiO_2 , $2\text{CaO}(\text{SiO}_2$ и др. (рис.1 г), а Cr_2O_3 и Al_2O_3 образуют между собой ряд бесконечно растворимых твердых растворов, которые имеют высокие точки плавления (рис.1 д) [1, 2]. Здесь также не наблюдается заметного спада кривой TG.

На рис.1 е представлены результаты дериватографических исследований системы хромитовый концентрат + Al. Как видно из кривой DTA, процессы

начинаются аналогичным образом. При этом подчеркивается, что восстановительные процессы начинаются параллельно с плавлением алюминия. Жидкий алюминий ускоряет этот процесс. Экзоэффект при 820°C связан с восстановлением FeO из шпинельной решетки. Одновременно наблюдаются эндоэффекты, связанные с разрушением кристаллической решетки шпинеля и образованием различных алюмосиликатов. Но экзо- и эндоэффекты восстановительных процессов при этом сливаются и особо не подчеркиваются. Процесс восстановления бурно ускоряется после полного восстановления железа и достигает максимума при 1300°C.

Ускорение восстановительных процессов здесь, по-видимому, связано с тем, что восстановленное железо является восстановителем и для Cr₂O₃. Кроме того, как указывается в литературе, железо, непрерывно растворяя хром, сдвигает равновесие протекающей реакции в сторону восстановительных процессов. Восстановление хрома протекает интенсивнее при сравнительно низких температурах (до 1300°C), чем в случае отдельного Cr₂O₃ (рис.1в). После завершения восстановительных процессов на кривой ДТА наблюдается экстремальное значение, связанное, по-видимому, с образованием феррохрома. В результате восстановительные процессы заканчиваются, и кривая ДТА резко снижается. Не наблюдается также заметного изменения кривой TG.

На рис.1 ж представлены кривые ДТА и TG для системы шихты, т.е. для смеси хромитовый концентрат + NaNO₃+ CaO+ SiO₂+ Al. Как видно из кривой ДТА, эти процессы аналогичны предыдущим, но восстановительные процессы здесь протекают более бурно. Это, по всей вероятности, связано с тем, что вначале реакция KNO₃+Al инициирует восстановительную реакцию за счет выделившейся теплоты. После 820°C восстановительные процессы сильно ускоряются, образуя большой экзоэффект, который зашкаливает, затем скорость процесса резко уменьшается. На кривой ДТА наблюдаются различные экзо- и эндоэффекты, связанные с образованием силикатов и алюмосиликатов.

По данным литературных источников [6, 7], межмолекулярное соединение феррохрома образуется при температуре выше 900°C. Полученные продукты восстановления подвергались рентгенографическому исследованию. В таблице представлены результаты данного анализа.

Таблица

Результаты рентгенографического анализа продуктов алюминотермического восстановления хромитового концентрата

0°	d, Å	Y/Y ₀ , %	Фазы
21,50	2,102	27	α -Fe
22,21	2,030	100	феррохром, α -Fe, Cr
40,75	1,180	36	Cr

Как видно из таблицы, полученный сплав представляет собой феррохром в твердом растворе α -Fe+Cr. В данном расплаве следов алюминия не наблюдается. Это доказывают и результаты спектрального анализа, где содержание алюминия составляет ~ 0,0001%.

Таким образом, результаты дериватографического анализа показали, что путем алюминотермического внепечного восстановления хромитового концентрата можно получить чистый феррохром.

Итак, восстановительные процессы начинаются с разрушения защитной пленки Al_2O_3 и образования жидкого алюминия, который активируется реакцией $NaNO_3 + Al$. Эта реакция строго ускоряет восстановительные процессы, и восстановление шихты протекает намного интенсивнее, чем без $NaNO_3$. Процесс восстановления Cr_2O_3 ускоряется с образованием железа, которое расходуется в качестве восстановителя, растворяя восстановленный хром и образуя феррохром.

Таким образом, дериватографическое изучение различных систем позволяет полностью раскрыть механизм алюминотермического восстановления хромитового концентрата с образованием феррохрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е., Алексеев Е.М.** Производство ферросплавов // Электromеталлургия.-М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черн. и цветн. металлургии, 1957.- 278 с.
2. **Плинер Ю. Л. , Игнатенко Г.Ф.** Восстановление окислов металлов алюминием. –М.: Металлургия,1967.- 173 с.
3. **Плинер Ю.Л., Менделеевич А.Ю.** Закономерности растрескивания окисной пленки на алюминии при высокой температуре // Изв вузов. Цветн. металлургия.-1961.- № 3.-С 127-130.
4. **Ложенбах А.К., Строд В.В., Лепинь Л.К.** Влияние исходного состояния на кинетику окисления высокодисперсных порошков алюминия // Изв. АН. ЛатвССР. Сер хим.-1981.- №1.-С. 50-58.
5. **Савицкий А.П.** Современные представления о процессах спекания в присутствии жидкой фазы // Порошковая металлургия. - 1987.- №8.
6. **Мармоштейн Л.В.** Сплавы железо-хром-алюминий.- М.: Металлургиздат, 1950. - 119 с.
7. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем: Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черногловка, 1980.-140 с.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 7.02.2003 .

Վ.Հ.ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա.ՅԼ.ՇՄԱՎՈՆՅԱՆ, Է.Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ ԱՆՎԱՌԱՐԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՋԵՐՄԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔՐՈՄԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՆՑՈՒԹԵՐԻՑ ՖԵՐՈՔՐՈՄԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վերլուծության ջերմաձանրաչափական և ռենտգենական ուլտրալիցադրային մեթոդներով ուսումնասիրվում են քրոմիտային հանքանյութերից ալյումինաջերմային եղանակով ֆերոքրոմի վերականգնման գործընթացի կինետիկայի և մեխանիզմի հարցեր:

V.H. MARTIROSYAN, A.Y. SHMAVONYAN, E.R. ARAKELOVA STUDIES ON NON-FURNACE ALUMINOTHERMAL REDUCTION PROCESS OF CHROMICAL ORES GETTING FERROCHROME

Based on derivatographical and X-ray structural methods of analysis, some problems regarding kinetics and aluminothermal reduction of chromite concentrate and obtaining ferrochrome are investigated.