



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт новых материалов
и технологий

В. Ф. МЫСИК
А. В. ЖДАНОВ
В. А. ПАВЛОВ

МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. Ф. Мысик, А. В. Жданов, В. А. Павлов

**МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ**

Учебное пособие

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 669.168:669.04(075.8)

ББК 34.323-5я73

М95

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф., академик РАН *В. Я. Дашевский* (заведующий лабораторией физико-химии металлических расплавов имени академика А. М. Самарина Института металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН); кафедра «Металлургия и литейное производство» Южно-Уральского государственного университета (заведующий кафедрой – д-р техн. наук, проф. *Б. А. Кулаков*); канд. техн. наук *Я. И. Островский* (советник технического директора ОАО «Серовский завод ферросплавов»)

Мысик, В. Ф.

М95 **Металлургия ферросплавов: технологические расчеты : учебное пособие /**
В. Ф. Мысик, А. В. Жданов, В. А. Павлов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-
та, 2018. – 536 с.
ISBN 978-5-7996-2388-3

В данном учебном пособии изложены основы теории и технологии выплавки разных марок наиболее распространенных ферросплавов, а также методики составления материального и энергетического балансов. Приводятся основы металлургии ферросплавов, применяемое оборудование и примеры технологических расчетов выплавки стандартных ферросплавов, представлены методика металлургической оценки сырья и алгоритм компьютерной программы стоимостной оптимизации многокомпонентной шихты ферросплавного производства.

Пособие предназначено для студентов старших курсов (бакалавров и магистров) вузов при выполнении расчетных, курсовых и выпускных квалификационных работ, а также может быть полезно инженерно-техническим работникам заводов и институтов.

Кафедра «Металлургия железа и сплавов» выражает искреннюю признательность всему коллективу ОАО «Ключевский завод ферросплавов», руководству предприятия и лично генеральному директору Н. В. Кузьмину за финансовую поддержку издания данного учебного пособия

УДК 669.168:669.04(075.8)

ББК 34.323-5я73

ISBN 978-5-7996-2388-3

© Уральский федеральный
университет, оформление, 2018
© Мысик В. Ф., Жданов А. В.,
Павлов В. А., 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. МЕТОДИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ	11
1.1. Материальный и тепловой баланс углевосстановительного процесса	11
1.2. Материальный и тепловой баланс силикотермического процесса	27
1.3. Аллюминотермический способ	45
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ	53
2.1. Производство и применение марганцевых сплавов	53
2.2. Физико-химические основы процесса	61
2.4. Шихтовые материалы для производства высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца	66
2.5. Пример расчета углевосстановительного процесса получения силикомарганца марки МнС17	68
2.6. Расчет шахты для плавки углеродистого ферромарганца бесфлюсовым методом	81
2.7. Расчет шихты для выплавки среднеуглеродистого ферромарганца	87
2.8. Технология металлического марганца и расчет шихты для его выплавки силикотермическим методом	92
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСИЛИЦИЯ	115
3.1. Технологическая схема производства ферросилиция	115
3.2. Применение и влияние сплавов кремния на свойства стали	118

3.3. Физико-химические основы процесса восстановления кремния при производстве кремнистых сплавов.....	121
3.4. Пример расчета шихты для плавки 75%-го ферросилиция	123
3.5. Выплавка кристаллического кремния и карбида кремния	140
3.6. Технология производства карбида кремния.....	149
3.7. Пример расчета шихты для плавки кристаллического кремния КРЗ.....	153
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ	171
4.1. Технология выплавки хромовых сплавов.....	171
4.2. Применение сплавов хрома и их влияние на свойства стали	173
4.3. Физико-химические основы процесса получения хрома и его сплавов	177
4.4. Технология производства силикохрома.....	185
4.5. Пример расчета выплавки феррохрома марки ФХ850.....	194
4.6. Технологические расчеты силикотермического производства низкоуглеродистого феррохрома	230
5. ТЕХНОЛОГИЯ ФЕРРОТИТАНА	286
5.1. Подготовка шихтовых материалов к плавке ферротитана	286
5.2. Выплавка ферротитана	287
5.3. Технология выплавки ферротитана.....	291
5.4. Расчет шихты для плавки ферротитана	295
5.5. Расчет теплового баланса плавки	302
5.6. Выплавка ферротитана в индукционных печах	308
6. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОМОЛИБДЕНА	316
6.1. Общие сведения.....	316
6.2. Руды и концентраты молибдена и их обжиг	322
6.3. Технология ферромolibдена	325
6.4. Новые технологии в производстве ферромolibдена	329
6.5. Расчет шихты для плавки ферромolibдена	331

7. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОВАНАДИЯ.....	348
7.1. Сырье и извлечение ванадия	348
7.2. Технология феррованадия (алюмосиликотермический способ).....	354
7.3. Расчет шихты для плавки феррованадия марки ФВд35 алюмосиликотермическим методом	359
7.4. Расчет шихты для выплавки ферросиликованадия	366
8. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОВОЛЬФРАМА	382
8.1. Области применения и свойства вольфрама и его соединений.....	382
8.2. Руды и концентраты вольфрама	386
8.3. Получение ферровольфрама углесиликотермическим способом.....	388
8.4. Получение вольфрама и лигатур алюмотермическим способом.....	394
8.5. Расчет шихты для плавки ферровольфрама (с вычерпыванием сплава) марки ФВ70а	396
9. МЕТАЛЛУРГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА	408
10. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОНИОБИЯ.....	422
10.1. Физико-химические основы восстановления пентаоксида ниобия.....	422
10.2. Технология производства феррониобия	425
10.3. Расчет технологии производства феррониобия из пентаоксида.....	430
11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ РУДНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА.....	440
12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ РУДНОГО СЫРЬЯ ПО ЕГО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ (НА ПРИМЕРЕ МАРГАНЦЕВОРУДНОГО)	450
12.1. Теоретические основы металлургической оценки сырья	450

12.2. Пример задания для расчета	454
12.3. Пример расчета.....	455
13. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ	459
13.1. Алгоритм оптимизации состава многокомпонентной шихты..	460
13.2. Программа оптимизации и пример расчета	465
14. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФЕРРОСПЛАВНЫХ ПЕЧЕЙ.....	470
14.1. Рудовосстановительная печь.....	470
14.2. Рафинировочная печь	476
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	483
СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК	484
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Термодинамические и физико-химические характеристики материалов	491
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Схема решения системы балансовых уравнений методом матриц и пример расчета шихты для производства ферросиликохрома марки ФХС48 (бесшлаковый способ) балансовым методом	510
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Химический состав минерального сырья некоторых месторождений	522
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Плотность, наливная и насыпная масса сплавов и шлаков.....	526
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Плотность и насыпная масса 1 м ³ шихтовых материалов и огнеупоров	531

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство сталей, особенно качественных, предусматривает обязательное применение раскислителей, легирующих, модифицирующих и рафинирующих добавок, без которых нельзя обеспечить заданные свойства сталей. Добавки стараются вводить в конце процесса выплавки стали – при ее выпуске в разливочный ковш или при внепечной обработке. Большой круг задач, решаемых с использованием ферросплавов при выплавке черных и цветных металлов, обуславливает разнообразие производимых сплавов, объем и различные методы их производства, а также применение специальных технологических приемов.

Основным показателем качества ферросплава является его химический состав – содержание в нем ведущего элемента, а также вредных примесей (серы, фосфора, углерода и цветных металлов: меди, цинка и некоторых других). Другая важная характеристика качества ферросплава – его гранулометрический состав, при правильном выборе которого ускоряется процесс расплавления и обеспечивается усвоение легирующего элемента.

Выплавка ферросплавов сопровождается их загрязнением неметаллическими включениями, что связано с повышенным содержанием в ферросплавах элементов, обладающих повышенным химическим сродством к кислороду. Растворимость этих элементов в ферросплавах определяет количество и форму включений, содержащихся в готовой стали. Важным фактором, влияющим на качество стали и сплавов, является содержание в ферросплавах газов (особенно водорода и азота). Поэтому требования к качеству ферросплавов должны устанавливаться в зависимости от их технологического назначения.

По некоторым видам ферросплавов (например, марганцевым и хромовым) в России складывается напряженная обстановка из-за отсутствия качественного сырья в необходимом количестве. На каждую тонну выплавляемой стали расходуется около 10 кг марганца. Основные производители марганцевых сплавов, как и рудная база, находятся за рубежом

(Австралия, Грузия, Казахстан, Китай, Украина, ЮАР): в 2014 г. в Россию был импортирован почти миллион тонн марганцевой руды из Казахстана, ЮАР, Бразилии. Из импортного сырья в России производят главным образом высокоуглеродистый ферромарганец в доменных печах небольшого объема (Саткинский чугуноплавильный завод, Косогорский металлургический завод).

Общее производство марганцевых сплавов в 2014 г. в России составило: ферромарганец углеродистый ~ 180 тыс. т, силикомарганец ~ 179 тыс. т; в то же время видимое потребление в РФ составляет: ферромарганца – около 150 тыс. т, а силикомарганца – 460 тыс. т. Иными словами, импорт силикомарганца в страну необходим в объеме почти 250 тыс. т. При этом необходимо учесть тенденцию к сокращению потребления традиционного углеродистого ферромарганца и росту потребления низкоуглеродистого (так называемого рафинированного) и металлического марганца.

В настоящее время в России реализуются два проекта по разработке отечественных месторождений – в Кемеровской и Иркутской областях, что создает предпосылки для частичного сокращения импортозависимости по обеспечению силикомарганцем.

Основным сырьем для производства феррохрома являются хромитовые руды. Запасы богатых хромитов находятся за рубежом: в Казахстане, ЮАР, Индии, Турции и др. Российские производители хромовых сплавов импортируют дорогую богатую руду и подшихтовывают к ней относительно дешевую бедную отечественную хромитовую руду для снижения себестоимости продукции. Основными производителями хромовых ферросплавов являются Челябинский электрометаллургический комбинат (ЧЭМК), Серовский (СЗФ) и Ключевский (КЗФ) заводы ферросплавов. Объем производства феррохрома в России составил около 450 тыс. т в 2014 г., а видимое потребление – 120 тыс. т, остальной феррохром был поставлен на экспорт, что составляет порядка 330 тыс. т.

Сырьем для производства ферросилиция являются дешевые и распространенные в природе минералы – кварциты и кварцы. Ферросилиций

применяют в качестве раскисляющей и легирующей добавки в сталеплавильном производстве или в качестве восстановителя – в ферросплавном. Основными производителями ферросилиция и его сплавов являются Челябинский электрометаллургический комбинат, Серовский, Братский и Кузнецкий ферросплавные заводы. Производство ферросилиция в 2014 г. в России составило ~ 1,0 млн т, видимое потребление – 580 тыс. т, т. е. почти 460 тыс. т ферросилиция было экспортировано за рубеж. Наблюдается тенденция к увеличению доли производства высококремнистых сортов (65 % кремния и более) с пониженным содержанием вредных примесей (Al, Ti, Ca и др.).

Низкопроцентный ферротитан с содержанием 20–40 % Ti получают алюмотермическим способом из титановых концентратов (ильменитового и рутилового). Ферротитан с высоким содержанием титана (65–78 % Ti) выплавляют в электрических печах путем сплавления отходов титановых сплавов со стальной стружкой. Ферротитан используется главным образом для легирования нержавеющей и жаропрочных сталей. Основные российские производители ферротитана: Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение (ВСМПО – АВИСМА) и Ключевский завод ферросплавов. Общий объем экспорта ферротитана из России в 2014 г. составил порядка 15 тыс. т.

Крупнейшими производителями феррованадия в нашей стране являются ЕВРАЗ Ванадий Тула и Чусовской металлургический завод. Всего в 2014 г. произведено 11,5 тыс. т феррованадия, а видимое потребление – 10,4 тыс. т. Данный вид сплава Россия активно экспортирует на мировой рынок.

В 2014 г. общий объем экспорта ферроникеля из России составил 13 тыс. т, также экспортировался ферромolibден в количестве 5 тыс. т из общего объема выплавки ферромolibдена 6,4 тыс. т. Ферровольфрама в России выплавляется недостаточно, и объем импорта составил 13,3 тыс. т.

Наибольшее распространение, особенно для массовых ферросплавов, получили электротермический и металлотермический методы производства.

Электротермический метод основан на использовании дуговых электрических печей, в которых тепло выделяется при прохождении тока через

газовый промежуток и шихтовые материалы, обладающие высоким электрическим сопротивлением. Эти агрегаты отличаются возможностью получения высоких температур в области горения электрических дуг, химической нейтральностью источников тепла, возможностью осуществления процессов с любым составом газовой фазы. Металлотермический способ основан на использовании тепла химических реакций восстановления металлов из оксидов алюминием, кремнием, кальцием. Процессы с использованием алюминия могут осуществляться без подвода электрической энергии. Однако, с целью экономии дорогостоящих восстановителей и для интенсификации процессов, используют предварительное расплавление шихтовых материалов в дуговых электрических печах.

Ферросплавы и металлы, выплавляемые этими способами, характеризуются высоким извлечением ведущих элементов и низким содержанием железа. Металлотермическим методом получают большой ассортимент различных ферросплавов, используя различные варианты аппаратного оформления процесса [2]:

- внепечная плавка «на блок»;
- плавка с выпуском металла и шлака;
- электропечной процесс с предварительным расплавлением восстанавливаемых оксидов и флюсов;
- металлотермический переплав и некоторые другие.

Выбор технологии и способа выплавки ферросплавов требует от специалистов умения проводить различные расчеты по выбору шихтовых материалов и восстановителей с прогнозированием результатов плавки. С развитием многоуровневой системы подготовки инженерных кадров более остро встает вопрос практики.

В данном учебном пособии раскрываются физико-химические и технологические особенности производства различных ферросплавов и рассматриваются примеры определения технологических параметров и расчетов показателей процессов.

1. МЕТОДИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

В процессе расчетов происходит ознакомление с построением технологии выплавки заданного сплава, определение параметров технологии и показателей производства.

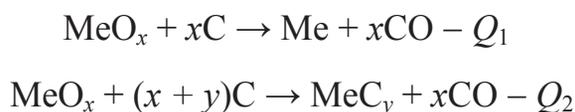
Расчеты включают в себя определение состава шихты, составление материального и теплового балансов плавки, определение материальных и энергетических затрат.

1.1. Материальный и тепловой баланс углевосстановительного процесса

Углевосстановительным процессом производят ферросплавы большой группы [1–3]. Метод выплавки – непрерывный электротермический. Метод характеризуется значительными энергозатратами на проведение восстановительных процессов (нужны мощные печи) и насыщением получаемого сплава углеродом из-за образования карбидов, поэтому его применяют для получения либо высокоуглеродистых сплавов (на основе марганца, хрома), либо сплавов, не растворяющих углерод (высококремнистых).

К положительным сторонам метода следует отнести универсальность и сравнительную дешевизну восстановителя: углеродом могут быть восстановлены оксиды всех элементов при высоких температурах процесса, так как химическое сродство углерода к кислороду возрастает с повышением температуры, в то время как у других элементов – уменьшается.

Суммарная реакция процесса предполагает развитие преимущественно прямого восстановления:



Образование газообразного оксида в продуктах и его удаление предполагает возможность высокой полноты восстановления всех элементов и проведения бесшлакового процесса.

Выплавку сплавов ведут в закрытых и открытых рудовосстановительных печах мощностью до 100 МВт с вращающейся или стационарной ванной, футерованной магнезитовым кирпичем или угольными блоками.

Состав шихты включает рудную (окисную) часть, содержащую ведущий элемент, углеродистый восстановитель и металлические или флюсовые добавки для корректировки состава получаемого сплава и шлака.

Данные о составе шихтовых материалов и восстановителей приведены в табл. П.1.1 и П.1.2. На первом этапе производят выбор восстановителя и состава шихтовых материалов. Сумма компонентов в шихтовых материалах должна быть равна 100 %. Составы продуктов плавки углевосстановительного процесса приведены в табл. П.1.3, П.1.4, П.1.5, П.1.6.

1.1.1. Условия расчетов

Полнота восстановления оксидов углеродом определяется температурой, давлением, концентрацией (активностью) реагентов. Газовая фаза принимает активное участие в восстановительных процессах. Состав газовой фазы определяется термодинамической прочностью восстанавливаемых оксидов (возможностью их диссоциации), температурным режимом и возможностью образования газообразных субпродуктов типа SiO.

Основным компонентом газовой фазы является CO (табл. П.1.7). Давление газовой фазы в расчетах принимают равным 1 атм. Обычно значительного изменения давления и состава газовой фазы не происходит, поэтому определяющими факторами полноты восстановления и распределения элементов между фазами остаются температурный и шлаковый режимы восстановления оксидов.

В многошлаковых процессах температуру в зоне химического взаимодействия «металл – шлак» можно приравнять к температуре шлакового

расплава – она на 40–50 °С выше температуры металла на выпуске из печи (табл. П.1.3).

Шлаковыми являются процессы выплавки ферромарганца флюсовым и бесфлюсовым способом, силикомарганца, силикохрома одностадийного, углеродистого и передельного феррохрома.

В бесшлаковых и малошлаковых процессах с кратностью шлака до 0,1 (ферросилиций, силикохром двухстадийный, силикокальций и др.) реакционная зона «металл – шлак» приближена к дуговому разряду, ее температура превышает температуру металла на выпуске из печи по предварительной оценке на 120–180° (табл. П.1.3).

Ориентируясь на приведенные сведения, можно оценить температуру реакционной зоны, при которой проходит процесс восстановления оксидов. Условно назовем ее температурой печи ($T_{\text{печи}}$).

С другой стороны, полнота восстановления оксидов определяется их термодинамической прочностью (величиной $\Delta G_{\text{f}298}^{\circ}$) и температурой начала их восстановления ($T_{\text{нв}}$) (табл. П.1.8, П.1.9).

За температуру начала восстановления оксидов углеродом принята температура, при которой ΔG_{T} реакции восстановления равна нулю, а $P_{\text{CO}} = 1$ атм.

Температуру начала химического взаимодействия оксидов с восстановителем можно оценить по эмпирическим выражениям М. С. Хрущева и В. П. Елютина [4–7]:

$$T_{\text{нв}} = 2,2 \cdot \Delta G_{\text{f}298}^{\circ} - 85, \text{ }^{\circ}\text{K},$$

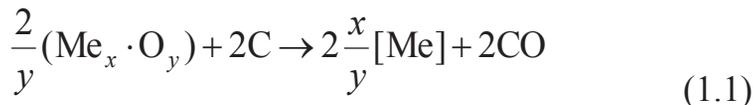
$$T_{\text{нв}} = 0,45 T_{\text{пл}} + 250, \text{ }^{\circ}\text{K},$$

где $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ – энергия Гиббса образования оксидов в стандартных условиях, кДж/моль O_2 (табл. П.1.8);

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления оксидов, °К (табл. П.1.8).

Для более точной оценки температуры начала восстановления оксидов до металла необходимо учитывать активность компонентов в металлической и шлаковой фазах и давление.

Для них в общем виде по реакции:



и с учетом того, что в реакции участвует чистый углерод, а газовая фаза представлена CO, более точно выражение

$$T_{\text{нв}} = \frac{M}{N + 38,31\left(\frac{1}{y} \lg \alpha_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} - \frac{x}{y} \lg \alpha_{[\text{Me}]} - \lg P_{\text{CO}}\right)},$$

где M и N – составляющие выражения энергии Гиббса реакции восстановления оксидов углеродом (реакция (1.1)), выраженные в Дж/моль O_2 (колонки 5 и 6 табл. 2.6);

$\lg \alpha_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}$ – десятичный логарифм активности оксида восстанавливаемого металла в шлаковой фазе;

$\lg \alpha_{[\text{Me}]}$ – десятичный логарифм активности восстанавливаемого металла в получаемом сплаве;

$\lg P_{\text{CO}}$ – десятичный логарифм парциального давления CO.

За характеристику возможной полноты восстановления оксида принята величина $\frac{T_{\text{печи}} - T_{\text{нв}}}{-\Delta G_{298}^{\circ}}$ – отношение разности температуры печи и температуры

начала восстановления оксидов и свободной энергии образования оксидов. С ростом величины перегрева и уменьшением прочности оксидов полнота их восстановления увеличивается. Полноту восстановления оксидов можно описать выражением:

– для бесшлакового процесса:

$$\eta_{\text{в}}, \% = 66 + 130 \frac{T_{\text{печи}} - T_{\text{нв}}}{-\Delta G_{298}^{\circ}};$$

– для шлакового процесса:

$$\eta'_B, \% = 30 + 200 \frac{T_{\text{печи}} - T_{\text{нв}}}{-\Delta G_{298}^0}.$$

Из восстановленных элементов часть (до 5 %) остается в шлаке в виде корольков. Переход восстановленных элементов в газовую фазу (в виде возгонов, испарений) определяется растворимостью элемента в сплаве и его упругостью пара. Практика показывает, что из восстановленных в газовую фазу в заметном количестве теряется марганец (до 15 %), щелочные и щелочно-земельные металлы (K, Na, Ca, Mg, Ba и др.), а также цветные металлы (As, Sn, Pb, Zn, Cu и др.) в количестве от 40 до 80 %.

Фосфор практически полностью восстанавливается и в количестве 20–35 % переходит в газовую фазу, 5–10 % – в шлак. Доля серы в газовой фазе составляет обычно 30–50 %, в металле – от 0,6 до 10 % от суммарного количества в шихте. Расчет состава шихты выполняют на определенное количество материалов (например, 100 кг руды) или получение заданного количества металла (1 т). В условия расчета включают дополнительные требования к составу материалов, продуктов, способу их подготовки или получения, расходы дополнительных материалов, электродов, инструмента, угар восстановителя и др.

1.1.2. Порядок расчетов состава шихты и составления материального баланса

Расчет состава шихты

1. Расчет количества восстановителя (углерода) производят по количеству отнимаемого кислорода от оксидов руды и золы кокса согласно выражению:

$$B_{\text{Ci}} = \frac{Me_xO_y(p) \cdot \eta_B \cdot 28 y}{2 \cdot 10^4 \cdot M_{Me_xO_y}}, \text{ кг},$$

где η_B – степень восстановления элемента, %;

$Me_xO_y(p)$ – содержание оксида целевого элемента в руде, %;

$M_{Me_xO_y}$ – молярная масса оксида.

Расчет производят на 100 кг руды и количество золы в 100 кг кокса.

2. Определяют содержание «активного» углерода в коксе, т. е. содержание твердого углерода в коксе за вычетом углерода, расходуемого на восстановление оксидов золы:

$$K_C^{\text{акт}} = K_C^{\text{кокс}} - \Delta K_C^{\text{золы}}, \text{ доли.}$$

3. Расчет количества кокса на 100 кг руды производят с учетом частичного перехода углерода в сплав (η_C , %) и сгорания его на колошнике (ψ_C^{Me} , %):

$$B_{\text{КС}} = \frac{\sum B_{\text{Ci}} \cdot 10^4}{\eta_C (100 - \psi_C^{\text{Me}}) K_C^{\text{акт}}}, \text{ кг.} \quad (1.2)$$

4. Состав первичного металла определяют по количеству восстановленных элементов с учетом их потерь в газовую фазу испарением и в шлаке в виде корольков. Масса восстановленных металлов равна

$$g_{\text{Me}_i} = \frac{\text{Me}_x \text{O}_y \cdot \eta_{\text{Bi}} \cdot x A_{\text{Me}_i}}{M_{\text{Me}_x \text{O}_y} \cdot 10^2}, \text{ кг,}$$

где η_{Bi} – степень перехода i -го металла в сплав, %;

A_{Me_i} – атомный вес i -го металла.

Масса первичного металла

$$G'_{\text{Me}} = \sum_{i=1}^n g_{\text{Me}_i} \cdot \psi_i^{\text{Me}},$$

где g_{Me_i} – масса i -го восстановленного металла, кг.

5. Корректировку состава сплава добавками производят из условия получения заданного состава. Количество металлического компонента, которое следует добавить для корректировки состава сплава, рассчитывают по уравнению

$$g_{\text{Me}}^{\text{доб}} = \frac{(G'_{\text{Me}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Me}} - g_{\text{Me}}^{\text{р}} - g_{\text{Me}}^{\text{золы}})}{(1 - \mathcal{E}_{\text{Me}})} \quad (1.3)$$

6. Состав и массу первичного шлака рассчитывают по массе и количеству не полностью восстановленных оксидов руды и золы кокса и с учетом потерь в виде:

$$g_{\text{Me}}^{\text{шл}} = \text{MeO}_p \cdot G_p (100 - \eta_v),$$

$$G'_{\text{шл}} = \sum_{i=1}^n g_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}} \cdot \Psi_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}},$$

где $g_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}}$ – масса шлакообразующего оксида i -го компонента, кг;

$\Psi_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}}$ – степень перехода оксида i -го компонента в шлак, %.

7. Корректировку состава шлака проводят в шлаковых процессах (при кратности шлака более 0,1).

Цели корректировки: изменение химических свойств шлака – активности восстанавливаемого из шлака ведущего элемента; изменение физических свойств шлака – в первую очередь плавкости – для регулирования температурного режима выплавки.

В последнем случае выбор состава шлака производят по тройной диаграмме $\text{MeO} - \text{Me}'_x\text{O}_y - \text{Me}'_m\text{O}_n$. Для этого родственные оксиды в составе шлака объединяют. Например, при получении феррохрома условно складывают оксиды магния и кальция и оксид хрома CrO . Задают точку плавления шлака и устанавливают необходимое содержание одного из оксидов в шлаке, например $(\text{MeO})_{\text{ш}}$, %.

Масса шлака составит, кг:

$$G_{\text{шл}} = \frac{g_{\text{Me}'_x\text{O}_y} + g_{\text{Me}'_m\text{O}_n}}{1 - 0,01(\text{MeO})_{\text{ш}}},$$

а масса добавляемых флюсов, кг:

$$G_{\text{флюс}} = G_{\text{шл}} + (g_{\text{MeO}} + g_{\text{Me}'_x\text{O}_y} + g_{\text{Me}'_m\text{O}_n}). \quad (1.4)$$

8. Результатом расчетов является определение состава шихты, т. е. количества оксидного сырья (руды или концентрата) в навеске шихты,

восстановителя (в пересчете на применяемый углеродистый материал (1.2)), металлических (1.3) и флюсовых (1.4) добавок.

Составление материального баланса

1. Конечный расчет состава металла и его массы:

$$G'_{\text{Me}} = \sum_{i=1}^n g_{\text{Me}_i} \cdot \Psi_i^{\text{Me}} + g_{\text{Me}}^{\text{доб}}, \text{ кг},$$

$$[\text{Me}]_i = \frac{g_{\text{Me}_i}}{G_{\text{Me}}} \cdot 10^2, \text{ \%}.$$

2. Расчет массы и состава конечного шлака:

$$G_{\text{шл}} = \sum_{i=1}^n g_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}} \cdot \Psi_{\text{MeO}_i}^{\text{шл}} + g_{\text{флюс}},$$

$$(\text{MeO})_i = \frac{g_{\text{MeO}_i}}{G_{\text{шл}}} \cdot 10^2, \text{ \%}.$$

Практически количество шлака может быть больше расчетного (на 3–5 %) за счет включений сплава, кокса, карборунда, частичного выхода оксидного расплава руды вместе со шлаком при выпуске из печи.

3. Определение количества и состава пыли, возгонов, газовой фазы, продуктов окисления углерода кокса (CO):

$$g_{\text{CO}} = G_{\text{кокс}} \cdot K_{\text{C}}^{\text{кокс}} (100 - \Psi_{\text{C}}^{\text{Me}}) \cdot \frac{2,8}{12 \cdot 10^2},$$

и электродов:

$$g'_{\text{CO}} = \Delta g_{\text{эл-д}} \cdot K_{\text{C}}^{\text{эл-д}} \cdot \frac{28}{12}.$$

4. Определение приходной и расходной частей баланса на расчетную массу шихты или продукта (сплава).

5. Результат расчетов – показатели выплавки: количество и качество сплава, кратность шлака, извлечение ведущего элемента в сплав, удельный расход шихтовых материалов на тонну выплавляемого сплава:

$$\Delta g_i = G_i / G_{\text{Me}}.$$

1.1.3. Порядок расчета теплового баланса получения ферросплавов углевосстановительным процессом в РВП

Тепловой баланс непрерывного углевосстановительного процесса получения ферросплавов определяется равенством, кДж:

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{пот}} + Q_{\text{энд}} = Q_{\text{физ}} + Q_{\text{экз}} + Q_{\text{эн}},$$

где $Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание продуктов;

$Q_{\text{пот}}$ – тепловые потери процесса;

$Q_{\text{энд}}$ – тепловые затраты на эндотермические процессы;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло нагретой шихты;

$Q_{\text{экз}}$ – экзотермическое тепло реакций окисления, металло- и шлакообразования;

$Q_{\text{эн}}$ – тепло, вводимое электроэнергией. Определяется как разность между расходной и приходной частями баланса.

Условия расчета

Расчет теплового баланса выполняется на определенную навеску шихты (см. материальный баланс) или полученного сплава (например, на 1 т).

Для расчета тепловых потерь необходима оценка производительности и параметров печи [8]. По ним определяют продолжительность переработки навески шихты, удельную величину тепловых потерь печью в окружающую среду, с водой и др.

Производительность печи определяют по формуле

$$P_p = \frac{S_{\text{тр}} \cdot 24 \cdot \cos \alpha \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{W_{\text{эн}}},$$

где P_p – производительность печи, т/сут;

$S_{\text{тр}}$ – мощность трансформатора, кВ·А;

$W_{\text{эн}}$ – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т сплава (табл. П.1.10);

K_1 – коэффициент загрузки трансформатора, для непрерывных процессов равен 0,95–0,98;

K_2 – коэффициент использования рабочего времени, равен 0,97–0,94;

K_3 – коэффициент, учитывающий осложняющие работу условия (например, падение напряжения в сети), равен 0,95–0,98.

Активная мощность установки, кВт:

$$P_{\text{акт}} = S_{\text{тр}} \cdot \cos \alpha.$$

Полезная мощность, кВт:

$$P_{\text{пол}} = P_{\text{акт}} \cdot \eta_3.$$

Значение $\cos \alpha$ и η_3 – в табл. П.1.10.

Полезное фазное напряжение, В:

$$U_{\text{пф}} = C' \cdot P_{\text{пол}}^n. \quad (1.5)$$

Значения постоянных C' и n – в табл. П.1.10.

Ток электрода, кА:

$$J = \frac{P_{\text{пол}}}{3U_{\text{пф}}}.$$

Активное сопротивление ванны, Ом:

$$R_{\text{в}} = \frac{P_{\text{пол}} \cdot 10^3}{3 \cdot J^2}.$$

Электрический коэффициент полезного действия:

$$\eta_3 = \frac{R_{\text{в}}}{R_{\text{в}} - R_{\text{кв}}}.$$

Коэффициент мощности:

$$\cos \alpha = \frac{R_{\text{кв}} + R_{\text{в}}}{\sqrt{(R_{\text{кв}} + R_{\text{в}})^2 + x_{\text{кв}}^2}}.$$

Линейное напряжение печного трансформатора, В:

$$U_{\text{л}} = \frac{\sqrt{3} \cdot U_{\text{пф}}}{\eta_3 \cdot \cos \alpha}.$$

Правильность и точность расчета зависят от ранее принятых значений η_3 и $\cos \alpha$.

Для определения геометрических параметров ванны необходимо знать диаметр электрода, м:

$$d_3^m = \frac{J_3}{C_1}, \quad (1.6)$$

где J_3 – ток электрода, кА,

C_1, m – постоянные, см. табл. П.1.10.

Проверку d_3 ведут по допустимой плотности тока j (табл. П.1.10).

Диаметр самоспекающихся электродов принят в качестве определяющего линейного размера.

Параметры ванны печи рассчитывают по соотношениям табл. П.1.11.

Наружный диаметр ванны (диаметр кожуха D_k) составляет:

$$D_k = D_v + 2\Delta\phi,$$

где $\Delta\phi$ – толщина футеровки стен, обеспечивающая температуру кожуха не выше 200–250 °С. Для ферросплавных печей с вращающейся ванной возможно уменьшение D_v на 10 %; для закрытых печей целесообразно увеличение D_v на $(0,2-1,0)d_3$. Для открытых ферросплавных печей характерно

$$h_v = D_p.$$

Толщина футеровки подины крупных и мощных восстановительных ферросплавных печей достигает 2,5 м.

Выполненные расчеты позволяют оценить величину электрических потерь, тепловых потерь с кожуха, пода, свода, электродами.

Приход тепла

Физическое тепло шихты – $Q_{\text{физ}}$. В расчетах, как правило, за нулевую отметку по температуре принимают температуру окружающей среды. Шихта внесет дополнительное тепло, если ее температура превышает температуру среды:

$$Q_{\text{физ}} = \sum_{i=1}^n G_{\text{шм}} \cdot C_1 \cdot \Delta t$$

Экзотермическое тепло реакций – $Q_{\text{экз}}$. Статья включает тепло реакций окисления ($Q_{\text{экз.ок}}$), металло- и шлако-образования ($Q_{\text{экз.обр}}$). Тепло от окисления углерода кокса на колошнике, углерода электродов, растворения Si, С, других элементов в сплаве, образования силикатов Al, Ca, Mg или шпинелидов в

шлаке рассчитывают по количеству окислившегося элемента или образовавшегося соединения (g_i) и соответствующему тепловому эффекту (ΔH , табл. П.1.8):

$$Q_{\text{физ}} = \sum_{i=1}^n g_i \cdot \Delta H_{\text{ф}}$$

Расход тепла

1. Теплосодержание сплава при температуре выпуска (табл. П.1.3, П.1.8, П.1.12, П.1.13), кДж :

$$Q_{\text{спл}} = G_{\text{Ме}} \cdot [C_{\text{тв}} \cdot t_{\text{пл}} + L_{\text{пл}} + C_{\text{ж}} (t_{\text{вып}} - t_{\text{пл}})]. \quad (1.7)$$

Теплосодержание сплавов до плавлений, теплота плавления, теплоемкость (жидкого) приведены в табл. П.1.6. Для нестандартных сплавов величину теплосодержания сплава следует считать аддитивно по основным (двум-трем) составляющим компонентам согласно справочным данным:

$$\Delta H_{T_1}^{T_2} \cdot Me_i = \int_{T_0}^{T_{\text{пл}}} C_{\text{р тв}_i} \cdot dT + L_{\text{пл}_i} + C_{\text{р ж}_i} (T_{\text{вып}} - T_{\text{пл}}),$$

$$Q_{\text{спл}} = \sum_{i=1}^n g_i \cdot \Delta H_{T_2}^{T_1} \cdot Me_i (K_i)$$

2. Теплосодержание шлака при температуре выпуска.

Составы шлака, температуры их плавления приведены в табл. П.1.5. При известных значениях удельной теплоемкости шлака в различных температурных интервалах применяют выражение, аналогичное формуле (1.7), кДж/кг:

$$Q_{\text{шл}} = G_{\text{шл}} \cdot [C_{\text{тв.шл}} \cdot t_{\text{пл}} + L_{\text{пл.шл}} + C_{\text{ж.шл}} (t_{\text{вып}} - t_{\text{пл.шл}})].$$

Температура шлака на выпуске превышает аналогичную температуру для сплавов на 50–80 °С.

В случае отсутствия экспериментальных данных теплосодержание шлака можно оценить по энтальпии компонентов с привлечением известных правил:

– По приближенному правилу Неймана – Коппа, теплоемкость соединений аддитивно складывается из атомных теплоемкостей элементов,

составляющих это соединение [4]. Величины грамм-атомных теплоемкостей элементов более стабильны, нежели удельные, отнесенные к 1 г.

– По правилу Дюлонга и Пти, атомная теплоемкость элементов, особенно металлов, при комнатной температуре близка к 26,00 Дж/(г-ат.·град) [5]. Теплоемкость увеличивается с ростом температуры и при первом фазовом переходе (плавлении) достигает достаточно постоянной величины, равной 30,3 Дж/(г-ат.·град.).

– По уравнению А. Н. Крестовникова можно оценить величины теплоемкости при любой температуре в интервале от первого фазового превращения до абсолютного нуля [6]:

$$C_p = \alpha + \beta \frac{T}{T_{пл}}$$

где α – постоянная, равная 23,0 Дж/(г-ат.·град.);

β – постоянная, равная 6,28 Дж/(г-ат.·град.);

$T_{пл}$ – температура плавления элемента.

После оценки грамм-атомной теплоемкости ($C_{пТВ}^Г$) элементов при заданной температуре определяют количество грамм-атомов в килограмме шлака:

$$\Sigma_n = \sum_{i=1}^n \left[(x+y) \frac{g_{Me_xO_y}}{M_{Me_xO_y}} \right] i$$

а произведение этих величин – величину удельной теплоемкости килограмма твердого шлака $C_{ТВ}$ (кДж/кг) при заданной температуре:

$$C_{ТВ.шл} = C_{пТВ}^Г \Sigma_n$$

Оценка теплоты плавления шлака ($L_{пл.шл}$) также может быть сделана аддитивно по теплотам плавления составляющих оксидов. Однако температуры плавления большинства оксидов, составляющих шлак, много выше температуры плавления шлака ($T_{пл.шл}$). Поэтому, строго говоря, оксиды не плавятся, образуя шлак, а растворяются. Теплота растворения меньше теплоты плавления компонента (оксида), но однотипность физических процессов,

лежащих в основе плавления и растворения, позволяет уравнивать изменение энтропии в этих процессах:

$$\Delta S_i = \frac{L_{\text{пл. MeO}}}{T_{\text{пл. MeO}}} \approx \frac{L_{\text{раств. MeO}}}{T_{\text{пл. шл}}}$$

Для шлака в этом случае теплота плавления равна (неупорядоченный раствор, двухкомпонентная система):

$$L_{\text{пл. шл}} = T_{\text{пл. шл}} (\Delta S_{\text{пл}_i} n_i + \Delta S_{\text{пл}_j} n_j),$$

либо (для упорядоченного раствора):

$$L_{\text{пл. шл}} = T_{\text{пл. шл}} (\Delta S_{\text{пл}_i} n_i + \Delta S_{\text{пл}_j} n_j - N_i \ln N_i - N_j \ln N_j),$$

где n_i – число грамм-молей компонентов;

N_i – мольные доли компонентов; $\Delta S_{\text{пл}_i}$ – изменение энтропии.

Оценку теплоемкости жидкого шлака $C_{\text{ж. шл}}$ проводят по грамм-атомной теплоемкости компонентов и количеству грамм-атома (грамм-молей):

$$C_{\text{ж. шл}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{pi}}^T \cdot n_i,$$

где C_{pi}^T – теплоемкость i -го компонента.

Грубую оценку теплосодержания шлака можно выполнить по приближенным формулам:

$$Q_{\text{шл}} = (2,10 t_{\text{шл}} - 1380) G_{\text{шл}}$$

либо

$$Q_{\text{шл}} = (1,17 t_{\text{шл}} + 210) G_{\text{шл}}.$$

3. Физическое тепло пыли определяют по выражению (1.13).

4. Теплосодержание газообразных продуктов определяют по методике, изложенной в работе [7]. Количество газообразных продуктов определено материальным балансом:

$$Q_{\text{газ}} = G_{\text{газ}} \cdot \Delta t \cdot q_{\text{игаз}}^T,$$

где $G_{\text{газ}}$ – количество газа, кг;

$q_{\text{игаз}}^T$ – энтальпия 1 кг газа при температуре T , кДж/кг.

5. Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дис}}$.

Тепло на диссоциацию шпинелидов руды, карбонатов и др. подсчитывают по энтальпии образования соединений и их массе:

$$Q_{\text{дис}} = \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{fi}} \cdot q_i$$

6. Тепло охлаждающей воды.

Расход охлаждающей воды на ферросплавной печи составляет 10,5–14,0 м³/1 МВт установленной мощности, температурный перепад 5–10 °С.

$$Q_{\text{воды}} = q_{\text{воды}} \cdot \Delta t \cdot \tau \cdot C_{\text{воды}}$$

7. Потери тепла в окружающее пространство.

Потери теплопроводностью через футеровку определяют с использованием выражения [7]

$$Q_T = q_T \cdot F \cdot \tau,$$

где

$$q_T = \frac{(t_{\text{вн.кожуха}} - t_{\text{в}})}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta}{\lambda}\right)} = q_{\Sigma}$$

q_{Σ} – суммарные тепловые потери с различных элементов конструкции ферросплавной печи;

F – удельная поверхность;

τ – время;

δ – толщина футеровки;

λ – теплопроводность материала футеровки.

8. Потери излучением колошника, электродов [7]:

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot q_{\text{изл}} \cdot F \cdot \tau.$$

9. Потери теплопроводностью через электроды [7]:

$$Q_{\text{эл}} = 10,8 \cdot K \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}} / \ell,$$

где K – коэффициент, равный 3,2;

λ – теплопроводность, равная 120 Вт/м·град; $S_{\text{эл}}$ – сечение электрода, м²;

l – длина открытой части электрода от колошника до контактных щек (открытая печь) или толщина свода;

ΔT – перепад температур на этой длине.

Определение теплового баланса

По результатам расчета теплового баланса составляется сводная таблица. Разность статей расхода и прихода тепла определяет дефицит тепла, вводимый электроэнергией. Расход электроэнергии составляет, кВт·ч:

$$W_{\Sigma} = \frac{Q_{\text{эн}}}{3600 \cdot \eta_s},$$

а удельный расход электроэнергии на тонну сплава, кВт·ч/т:

$$W_{\text{эн}} = \frac{W_{\Sigma}}{G_{\text{спл}}},$$

и длительность работы под током, ч: $\tau_{\text{пл}} = W_{\Sigma} / P_{\text{акт}}$.

Правильность расчетов определяется совпадением расчетных и принятых ранее величин $W_{\text{эн}}$, $\tau_{\text{пл}}$, P_p .

В результате расчетов материального и теплового балансов определяются:

- производительность печи (P_p , т/сут);
- длительность работы под током и проплавления навески шихты ($\tau_{\text{пл}}$, ч);
- состав шихты на плавку, кг;
- масса и состав металла, кг, %;
- масса и состав шлака, кг, %;
- кратность шлака;
- удельный расход материалов на тонну сплава (Δg_i , кг/т);
- удельный расход электроэнергии на тонну сплава ($W_{\text{эн}}$, кВт·ч/т).

1.2. Материальный и тепловой баланс силикотермического процесса

Расчеты процесса плавки ферросплавов и их математическое моделирование позволяют успешно решать самые разнообразные задачи, не прибегая к прямым производственным экспериментам, и обеспечивать оптимальные режимы плавки, проводимых в конкретных производственных условиях.

Типичные задачи производства ферросплавов, решаемые путем математического моделирования:

- установление возможности достижения заданного значения какого-либо отдельного параметра (качества металла по содержанию в нем ведущего элемента, примесей и др. компонентов при изменении, например, состава сырья);

- выбор оптимального для данных условий варианта проведения намечаемой плавки (получения заданного количества сплава с требуемым химическим составом при минимальных затратах материалов, времени, труда, энергии);

- получение полной информации обо всех параметрах плавки, в том числе о тех, экспериментальное определение которых затруднено, анализ хода плавки по периодам, синхронизация восстановительных процессов с температурным режимом и т. д.

Расчеты плавки в целом или даже отдельной ее части, ввиду многообразия и сложности происходящих параллельно и последовательно процессов, должны сводиться к решению систем уравнений материальных и тепловых балансов, что трудно сделать без программных средств.

Для глубокого уяснения физико-химической сущности процессов при плавке ферросплавов более ценным оказывается ручной расчет по упрощенным схемам с учетом специфических особенностей варианта плавки.

Расчет материального баланса сводится к определению:

- вида и количества восстановителя;
- вида и количества флюсов, добавок;

- состава колоши шихты;
- массы и состава металла;
- массы и состава шлака;
- массы и состава газообразных и других продуктов.

Расчет теплового баланса сводится к определению:

- уровня тепловых потерь;
- тепловой потребности процесса;
- расхода электроэнергии.

По результатам балансов оцениваются:

- производительность печи;
- длительность плавки;
- длительность работы под током;
- расход материалов на тонну сплава;
- расход электроэнергии на тонну сплава.

Также определяются пути улучшения показателей плавки.

Исходными данными для составления балансов являются:

- метод производства сплава, его отличительные особенности;
- требования к составу сплава (продукта);
- масштаб производства;
- химический состав шихтовых материалов;
- свойства исходных материалов и продуктов;
- температурный режим плавки.

Подбор шихтовых материалов, их составов и условий проведения плавки выполняется при расчетах самостоятельно.

1.2.1. Общие сведения

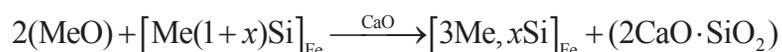
Металлургия ферросплавов представляет собой восстановительный процесс получения сплавов и чистых металлов из окисленных руд или оксидов. Важнейшими восстановителями являются углерод, кремний, алюминий, основные методы производства – электротермический и металлотермический.

Большое количество простых и сложных ферросплавов производят в дуговых электропечах с использованием в качестве восстановителя кремний.

Электросиликотермическая плавка

Силикотермический метод производства применяют для выплавки низкоуглеродистых сплавов хрома, марганца, вольфрама, молибдена, ванадия и других металлов. В основе метода лежит восстановление оксидов руды или концентрата кремнием ферросилиция (ФС65, ФС75, ФС90) или передельного комплексного сплава (ферросиликохрома, силикомарганца и др.) в присутствии извести при периодическом проплавлении шихтовых материалов в ванне дуговой электропечи.

Кремнийсодержащие восстановители получают на первом переделе путем восстановления кремнезема углеродом. Использование комплексных передельных сплавов позволяет вводить в силикотермическую плавку дополнительное количество ведущего элемента, восстановленного углеродом на первом переделе. В этом случае сущность силикотермического процесса можно описать следующим образом:



Кремний как восстановитель обладает высоким сродством к кислороду и способен достаточно полно восстанавливать из оксидов хром, марганец, вольфрам, молибден, ванадий и другие металлы.

Восстановление оксидов кремнием сопровождается выделением тепла, которого, как правило, недостаточно для проведения внепечного силикотермического процесса, поэтому применяют электропечи небольшой мощности (2,5–10,0 МВ·А).

Вместе с тем применение кремния как восстановителя осложнено получением большого количества кислого шлака, необходимостью применения флюсов, трудностями получения низкокремнистого конечного продукта, значительными затратами из-за его высокой стоимости.

Из перечисленных недостатков основным является сложность получения низких конечных концентраций кремния в металле из-за большого содержания SiO_2 в шлаке и малой активности кремния в сплаве, где он образует с металлами растворы со значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля. Это приводит к необходимости работать либо со значительным избытком руды, либо со шлаками высокой основности (обычно близкой к двум).

Возможны различные варианты технологии, отличающиеся порядком загрузки составляющих шихты в печь и особенностями рафинирования металла от кремния:

1. Руду, флюс и восстановитель расплавляют в печи, предварительно хорошо их смешивая.

2. Вначале загружают восстановитель (сплав Me-Fe-Si), а затем рудно-известковую смесь.

3. Рудно-известковую смесь расплавляют и затем в ванну на расплав дают сплав Me-Fe-Si .

4. Рудно-известковую смесь и восстановитель (сплав Me-Fe-Si) расплавляют отдельно, а затем их сливают в третью емкость (ковш), где и смешивают.

Смешивание расплавов в ковше позволяет быстро достичь равновесия.

Плавку низкоуглеродистых сплавов можно вести последовательным проплавлением нескольких колош шихты с промежуточным сливом шлака.

Выбор параметров силикотермической плавки

Конечная цель плавки ферросплавов в электроплавильных агрегатах в общем случае сводится к получению заданной массы сплава с требуемым химическим составом при лучших показателях производства, касающихся использования ведущего элемента, восстановителя, энергии, трудовых затрат [9, 10].

Все физико-химические процессы, связанные с получением заданного состава сплава и шлака и поддающиеся управлению, сводятся к процессам

рафинирования кремнистого сплава от кремния и восстановления оксидов из руды, проходящим одновременно. Эти процессы регулируются температурным режимом плавки, составом шлака и металла.

Температурный режим плавки должен обеспечить достаточную жидкоподвижность металла и шлака в процессе плавки, т. к. лимитирующим звеном в кинетике взаимного рафинирования фаз при малых остаточных концентрациях реагентов в металле и шлаке являются процессы массопереноса. В дуговой печи при многошлаковом процессе трудно прогреть тугоплавкий металл под легкоплавким шлаком, поэтому температурный режим в значительной степени определяется плавкостью шлака. Как правило, перегрев над температурой ликвидуса шлака невелик:

$$T_p - T_{L \text{ шлака}} + (150-250).$$

Состав выплавляемого металла должен обеспечить неравенство

$$T_{L \text{ шлака}} \geq T_{L \text{ металла}}$$

и минимальную активность ведущего элемента в его составе при температурах выплавки.

Наибольшую сложность представляет выбор состава шлака, который должен обеспечить:

- заданный температурный режим плавки;
- минимальную активность продукта – SiO_2 ;
- максимальную активность ведущего элемента в шлаке;
- минимальный расход дефицитных шлакообразующих материалов и минимальную кратность шлака;
- хорошую рафинирующую способность металла от кремния.

Всем этим условиям в достаточной степени отвечают шлаки системы CaO-SiO_2 с величиной основности CaO/SiO_2 от 1,7 до 2,2. Такие шлаки рассыпаются в процессе охлаждения.

При выплавке сплавов хрома, ванадия, марганца конечные шлаки отвечают составам: 45–55 % CaO, 25–30 % SiO₂, < 1 % FeO – при незначительном содержании MgO и Al₂O₃.

Активность основного продукта реакций восстановления – SiO₂ – в таких шлаках невелика (0,005–0,01). Активность оксидов восстанавливаемых элементов зависит от основности шлаков и валентности этих оксидов. Поскольку большинство восстанавливаемых элементов являются переходными металлами, они способны образовывать высшие и низшие оксиды с кислотными и основными свойствами. Поэтому суммарная активность восстанавливаемых оксидов экстремально зависит от основности, а максимум активности приходится обычно на шлаки с промежуточной основностью порядка CaO/SiO₂ = 1,4 – 1,6. Выплавку ферровольфрама проводят под полукислыми шлаками, ферромolibдена – под кислыми.

На первом этапе производят выбор восстановителя, метода плавки, состава шихтовых материалов. Сумма компонентов в шихтовых материалах должна быть равна 100 %.

Данные о составе шихтовых материалов для плавки различных ферросплавов приведены в табл. П.1.1, П.1.3, П.1.14. Состав продуктов силикотермической плавки приведен в табл. П.1.4, П.1.12, П.1.15.

Определение условий проведения расчетов

Распределение элементов между продуктами плавки (металлом и шлаком). При силикотермическом производстве взаимодействие шихтовых материалов происходит при высоких температурах в конденсированных фазах. В первом приближении газовая фаза участия в окислительно-восстановительных процессах не принимает, но часть элементов переходит в газовую фазу (это потери испарением восстановленных элементов, продукты диссоциации соединений, потери при прокаливании). С другой стороны, часть восстановителя (кремния) может окислиться кислородом атмосферы.

Основная трудность в оценке распределения элементов между продуктами плавки заключается в расчете полноты восстановления элементов

из шихтовых материалов кремнием. В табл. П.1.16 приведены тепловые эффекты, изменение энергии Гиббса и другие характеристики восстановления оксидов кремнием. Оценка полноты восстановления оксидов кремнием по величине ΔG реакции показывает, что такие металлы, как молибден, вольфрам, железо, хром, ванадий, марганец, ниобий, могут восстанавливаться кремнием с полнотой не менее 99 %.

Действительное извлечение этих элементов из руд и концентратов в металл и действительная полнота восстановления много ниже. Это указывает на необходимость учета кинетических факторов, поверхностных явлений, побочных процессов, таких как образование металла, шлака, растворение шпинелидов и др. Количественная оценка этих явлений затруднена, но, как показывает практика, существует определенная корреляция между термодинамическими и физическими характеристиками оксидов и температурой начала их восстановления, полнотой перехода в металл при распределении между фазами.

Полноту восстановления (перехода в металл) металлов из оксидов можно оценить по выражению (полученные величины выше 100 % принимают за 100 %):

$$\eta_{\text{в}} = 197 - 0,072 \cdot T_{\text{нв}},$$

где $\eta_{\text{в}}$ – извлечение элемента в металл, %;

либо по изменению энергии Гиббса реакции восстановления оксида кремния ($-\Delta G_{298}$, кДж/моль O_2):

$$\eta_{\text{в}} = 70 - 0,154(\Delta G_{298}).$$

Практика показывает, что из восстановленных элементов в газовую фазу в заметном количестве теряется марганец (до 15 %) и цветные металлы (As, Sn, Pb, Zn, Cu и др.) в количестве от 40 до 80 %.

Фосфор полностью восстанавливается и в количестве 20–25 % переходит в газовую фазу, 5–10 % – в шлак.

Доля серы в газовой фазе составляет обычно 30–50 %, в металле – на уровне 6–10 % от суммарного количества в шихте.

Расчет состава шихты может быть выполнен на плавку, на 100 кг руды или концентрата или на получение заданного количества металла.

В условия расчета включают требования к составу получаемого металла, составу шлака, наличие и задачи стадий плавки, расход дополнительных материалов, огнеупоров, электродов, расчетное количество шихты, угар восстановителя и др.

1.2.2. Порядок расчетов состава шихты и составление материального баланса

Расчет состава шихты

1. Расчет количества восстановителя производят по количеству отнимаемого от оксидов кислорода:



$$B_{\text{Si}} = \frac{\text{Me}_x\text{O}_y \cdot \eta_{\text{в}} \cdot 28 \text{ g}}{100 \cdot 100 \cdot 2 M_{\text{Me}_x\text{O}_y}}. \quad (1.9)$$

где $\eta_{\text{в}}$ – степень восстановления компонента;

Me_xO_y – содержание оксида целевого элемента в сырье;

$M_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ – молярная масса целевого оксида;

g – масса сырья, кг.

2. Корректировку необходимого количества восстановителя производят с учетом частичного перехода его в сплав ($\Psi_{[\text{Si}]}^{\text{Me}}$) и полезного его использования $\eta_{\text{восст}}^{\text{Si}}$:

$$B_{\text{MeSi}} = \frac{B_{\text{Si}} \cdot 10^6}{\eta_{\text{восст}}^{\text{Si}} (100 - \Psi_{[\text{Si}]}^{\text{Me}}) [\text{Si}]_{\text{MeSi}}}, \quad (1.10)$$

где $\eta_{\text{восст}}^{\text{Si}}$ – использование восстановителя (кремния) в плавке, %;

B_{Si} – расход восстановителя, кг;

$[\text{Si}]_{\text{MeSi}}$ – содержание элемента в используемом сплаве-восстановителе.

3. Состав первичного металла определяют по количеству восстановленных элементов с учетом их потерь в газовую фазу испарением и в

шлаке в виде корольков, а также переходящих из металла восстановителя.

Количество восстанавливаемого металла равно:

$$g_{Me_i} = \frac{Me_xO_y \cdot \eta_{B_i} \cdot x A_{Me_i}}{M_{Me_xO_y} \cdot 10^2},$$

где Me_xO_y – содержание целевого оксида в сырье;

η_{B_i} – степень восстановления i -го компонента из оксида;

A_{Me_i} – атомный вес восстанавливаемого металла;

$M_{Me_xO_y}$ – молярная масса оксида целевого элемента;

x – стехиометрический коэффициент из уравнения (1.8).

4. Корректировку состава сплава добавками производят из условия получения заданного состава. Количество металлического компонента, которое следует добавить к 100 кг руды, рассчитывают по уравнению

$$g_{Me}^{доб} = (G_{Me}' \cdot \mathcal{E}_{Me} - g_{Me}^p - g_{Me}^{MeSi}) / (1 - \mathcal{E}_{Me}), \quad (1.11)$$

где G_{Me}' – количество первичного металла, кг;

g_{Me}^i – поступление данного металла из руды, сплава-восстановителя;

\mathcal{E}_{Me} – заданный процент ведущего элемента или металла в сплаве, %.

Состав первичного шлака от процессов восстановления рассчитывают по количеству невосстановленных оксидов руды или концентрата и оксида восстановителя, образовавшегося от реакций восстановления металла и окисления кремния кислородом воздуха.

– От реакций восстановления до металла:

$$g_{Me'O}^{III} = MeO_p \cdot G_p \cdot (100 - \eta_B) \cdot 10^{-4},$$

где MeO_p – содержание оксидов в руде, %;

G_p – масса руды, кг;

η_B – полнота восстановления элемента из оксидов, %.

– От реакций восстановления до низших оксидов:

$$g_{Me'O}^{III} = MeO_p \cdot \frac{M_{Me'O}}{M_{MeO}} \cdot \frac{\eta_{Me'O}}{100},$$

где MeO_p – содержание оксидов в руде, %;

M_{MeO} – молярная масса исходного (в руде) оксида целевого элемента;

$M_{Me'O}$ – молярная масса промежуточного (низшего) оксида целевого элемента;

η'_{MeO} – полнота восстановления элемента до низшего оксида, %.

– Продукт окисления восстановителя (SiO_2):

$$g_{SiO_2}^{шл} = B_{Si} \cdot (100 - \psi_{[Si]}^{Me}) \cdot 2,143 \cdot 10^{-2},$$

где B_{Si} – расход восстановителя, кг;

$\psi_{[Si]}^{Me}$ – переход кремния в сплав.

6. Корректировку состава шлака флюсами производят из условия получения заданного состава и свойств. Определяющей величиной является основность (отношение $ON = CaO/SiO$ либо $\frac{CaO + MgO + MeO}{SiO_2 + MeO_2}$).

Задаются плавкостью шлака в зависимости от свойств выплавляемого сплава, выбор состава шлака производят обычно по тройной диаграмме $CaO-SiO_2-MgO$.

С учетом содержания SiO_2 в руде ($g_{SiO_2}^p$) и извести ($g_{SiO_2}^{изв}$) количество необходимого флюса (извести) составляет:

$$g_{изв} = \left[(g_{SiO_2}^{шл} + g_{SiO_2}^p + g_{SiO_2}^{изв}) \cdot ON - g_{CaO}^p \right] \frac{100}{CaO_{изв}}. \quad (1.12)$$

7. Результатом расчетов является определение состава шихты, т. е. количества оксидного сырья (руды или концентрата), восстановителя (в пересчете на применяемый сплав (1.10)), металлических (1.11) и флюсовых (1.12) добавок.

При составлении материального баланса плавки проводят следующие операции:

1. Конечный расчет состава металла.
2. Расчет состава конечного шлака.
3. Определение количества и состава пыли, возгонов, газовой фазы.

4. Определение приходной и расходной части баланса на 100 кг оксидного сырья (руды, концентрата).

5. Определение приходной и расходной части баланса на плавку путем пересчета.

6. Определение показателей плавки: основности и кратности шлака, извлечения ведущего элемента в сплав, удельного расхода шихтовых материалов на тонну сплава.

1.2.3. Схема расчета теплового баланса получения ферросплавов в электрической печи

Тепловой баланс плавки периодического силикотермического процесса получения ферросплавов определяется равенством, кДж:

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{пот}} + Q_{\text{энд}} = Q_{\text{экз}} + Q_{\text{физ}} + Q_{\text{доп}},$$

где $Q_{\text{спл}}$, $Q_{\text{шл}}$, $Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание продуктов плавки;

$Q_{\text{пот}}$ – тепловые потери процесса;

$Q_{\text{энд}}$ – тепловые затраты на эндотермические процессы;

$Q_{\text{экз}}$ – экзотермическое тепло реакций восстановления, шлакообразования, окисления;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло нагретой шихты;

$Q_{\text{доп}}$ – дополнительное тепло, вводимое электроэнергией. Определяется как разность между расходной и приходной частями баланса.

Расчет теплового баланса может быть выполнен на одну плавку или определенное количество шихты (например, на 100 кг руды). Для расчета тепловых потерь необходима оценка производительности и параметров печи [8]. По ним определяют продолжительность переработки навески шихты, удельную величину тепловых потерь печью в окружающую среду, с водой и другие.

Приход тепла

1. Физическое тепло шихты $Q_{\text{физ}}$.

В расчетах, как правило, за нулевую отметку по температуре принимают температуру окружающей среды. Шихта внесет дополнительное тепло, если ее температура превышает температуру среды:

$$Q_{\text{физ}} = \sum G_{\text{шми}} \cdot C_i \cdot \Delta t_i \quad (1.13)$$

2. Экзотермическое тепло реакций $Q_{\text{экз}}$.

Статья включает экзотермическое тепло реакций восстановления ($Q_{\text{экз.в}}$), окисления ($Q_{\text{экз.ок}}$), металло- и шлакообразования ($Q_{\text{шл.обр}}$).

Самопроизвольные процессы восстановления оксидов кремнием сопровождаются выделением тепла. Удельные тепловые эффекты реакций восстановления ($\delta'H$, кДж/кг Si) приведены в табл. П.1.16.

Расчет тепловыделения от восстановления оксидов ведут по количеству израсходованного восстановителя (B_{Si}^i) (кремния) на частые реакции (на данный оксид) и по тепловому эффекту, отнесенному к единице веса восстановителя (δH_{Si}).

Например, для реакции



изменение энтальпии ΔH реакции равно (для расчета см. табл. П.1.15):

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{f\text{SiO}_2} - \Delta H_{f\text{Me}'\text{O}_2}, \text{ кДж/моль}, \quad (1.15)$$

а удельная теплота на единицу веса восстановителя

$$\delta H_{\text{Si}}' = \frac{\Delta H_{\text{реакции}}}{A_{\text{Si}}}, \text{ кДж/г Si}, \quad (1.16)$$

где $\Delta H_{\text{реакции}}$ – изменение энтальпии ΔH реакции (1.14), оцениваемое по формуле (1.16).

Тепловыделение от частной реакции составляет

$$Q_{\text{Me}'} = B_{\text{Si}}' \cdot \delta H_{\text{Si}}', \text{ кДж},$$

где B_{Si}' – количество кремния, расходуемого на восстановление металла по результатам материального баланса (1.9).

Суммарное тепловыделение от реакций восстановления

$$Q_{\text{экз}} = \sum_{i=1}^n Q_{\text{Me}_i'}$$

Экзотермическое тепло от реакций окисления углерода электродов, кремния и алюминия силикохрома кислородом воздуха рассчитывают по

количеству окислившегося элемента (g_i) и соответствующему тепловому эффекту (δH_i) образования оксидов (см. табл. П.1.16):

$$Q_{\text{экз.ок}} = \sum_{i=1}^n q_i \cdot \delta H_i$$

Тепло металло- и шлакообразования определяют аналогично, по количеству образовавшихся соединений (например, силицидов в металле, силикатов $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ и других в шлаке) и тепловому эффекту их образования:

$$Q_{\text{экз.обр}} = \sum_{i=1}^n q_i \cdot \delta H_i$$

Расход тепла

1. Теплосодержание сплава при температуре выпуска

$$Q_{\text{спл}} = G_{\text{спл}} [C_{\text{ТВ}} \cdot t_{\text{пл}} + L_{\text{пл}} - C_{\text{ж}} (t_{\text{вып}} - t_{\text{пл}})]. \quad (1.17)$$

Теплосодержание сплава определяется теплоемкостью, температурой и массой сплава (последняя – из материального баланса плавки) при нагреве сплава до температуры плавления, теплотой плавления и перегрева жидкого сплава до температуры выпуска из печи. Температура плавления сплава, удельная теплота плавления для твердого сплава, изменение теплосодержания до плавления приведены в табл. П.1.13.

Для нестандартных сплавов или при отсутствии экспериментальных данных по теплоемкости сплава в различных температурных интервалах величину теплосодержания сплава следует считать аддитивно по основным (двум-трем) составляющим компонентам:

$$Q_{\text{спл}} = \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{Me}_i}^T \cdot (K_i)$$

где K_i – содержание (доля) компонента в сплаве;

$\Delta H_{\text{Me}_i}^T$ – изменение энтальпии реакции восстановления i -го металла при заданной температуре.

В этом случае для каждого компонента (элемента) сплава его теплосодержание подсчитывают по справочным данным [7] для температурных интервалов и фазовых переходов:

- нагрев до плавления;
- плавление (или растворение);
- перегрев над температурой плавления сплава.

$$\Delta H_{Me_i}^{T_2} = \int_{T_0}^{T_{пл}} C_{p_i} dT + L_{пл_i} + C_{рж_i} (T_{вып} - T_{пл}).$$

При силикотермической плавке температура сплава на выпуске составляет:

Сплав	ФХ	ФМн	ФВ	ФМ	ФВд	ФХ смешение расплавов
$t_B, ^\circ\text{C}$	1760	1550	1850	1900	1650	1870

Обычно удельное теплосодержание сплава $(1,3 + 1,7) \cdot 10^3$ кДж/кг.

2. Теплосодержание шлака при температуре выпуска.

При известных значениях удельной теплоемкости шлака в различных температурных интервалах применяют выражение, аналогичное (1.17), кДж/кг:

$$Q_{шл} = G_{шл} [C_{тв. шл} \cdot t_{пл} + L_{пл. шл} - C_{ж. шл} (t_{вып} - t_{пл. шл})].$$

Температура шлака на выпуске составляет:

Сплав	ФХ	ФМн	ФВ	ФМ	ФВд	ФХ смешение расплавов
$t_{шл}, ^\circ\text{C}$	1800	1640	1850	1900	1750	1870

Температура шлака на выпуске в электротермическом процессе обычно превышает аналогичную для сплавов на 40–50 град и равна температуре сплава во внепечном металлотермическом процессе.

Составы шлаков, их температуры плавления, теплоемкость жидкого шлака приведены в табл. П.1.15.

Теплоемкость увеличивается с ростом температуры и при первом фазовом переходе (плавлении) достигает достаточно постоянной величины, равной 30,3 Дж/г-ат-град.

Хорошо воспроизводит для технических расчетов значения теплоемкостей от первого фазового превращения до абсолютного нуля (в сторону убыли теплоемкости) уравнение А. Н. Крестовикова [6]:

$$C_p = \alpha + \beta \frac{T}{T_{пл}}$$

где α – постоянная, равная 23,0 Дж/г-ат·град (фиктивная атомная теплоемкость при 0 °К);

β – постоянная, равная 6,28 Дж/г-ат·град;

$T_{пл}$ – температура плавления элемента.

Оценка теплоты плавления шлака ($L_{пл. шл}$) также может быть сделана аддитивно по теплоте плавления составляющих оксидов. Однако температура плавления шлака ($T_{пл. шл}$) в большинстве случаев ниже температур плавления каждого из компонентов, образующих шлак. Поэтому, строго говоря, компоненты не плавятся, образуя шлак, а растворяются. Теплота растворения меньше теплоты плавления компонента (оксида).

Теплоту растворения целесообразно оценивать по энтропии плавления и температуре шлакообразования:

$$L_{раств. MeO} = \frac{L_{пл. MeO}}{T_{пл. MeO}} \cdot T_{пл. шл}$$

Для шлака в этом случае теплота плавления равна (неупорядоченный раствор)

$$L_{пл. шл} = T_{пл. шл} (\Delta S_{пл. i} n_i + \Delta S_{пл. j} n_j)$$

либо (для упорядоченного раствора)

$$L_{пл. шл} = T_{пл. шл} (\Delta S_{пл. i} n_i + \Delta S_{пл. j} n_j - N_i \ln N_i - N_j \ln N_j),$$

где $T_{пл. шл}$ – температура плавления шлака, К (табл. П.1.15);

$\Delta S_{пл. i}$ – изменение энтропии при плавлении компонентов (Дж/г-ат·град);

n_i – число грамм-молей компонентов;

N_i – мольные доли компонентов.

Оценку теплосодержания шлака можно выполнить по приближенной формуле

$$Q_{\text{шл}} = (2,10 t_{\text{шл}} - 1380)G_{\text{шл}},$$

где $t_{\text{шл}}$ – температура шлака на выпуске, °С;

$G_{\text{шл}}$ – масса шлака, кг.

3. Физическое тепло пыли (определяют по выражению (1.15)).

4. Теплосодержание газообразных продуктов.

Количество газообразных продуктов в силикотермическом процессе обычно невелико (это главным образом продукты диссоциации карбонатов), но обычно велико количество газов, проходящих через рабочее пространство печи (подсосов) – до 10 м³/с на печах без свода.

$$Q_{\text{газ}} = G_{\text{г}} \cdot \Delta t \cdot q_{i_{\text{газ}}}^{\text{T}},$$

где $G_{\text{г}}$ – масса газа, кг;

$q_{i_{\text{газ}}}^{\text{T}}$ – энтальпия 1 кг при температуре t , кДж/кг.

5. Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дис}}$.

Тепло на диссоциацию шпинелидов руды, силицидов сплава-восстановителя, карбонатов извести подсчитывают по энтальпии образования соединений и их массе

$$Q_{\text{дис}} = \sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{fi}} \cdot g_i$$

6. Тепло охлаждающей воды.

Расход охлаждающей воды на рафинировочных печах составляет 25–35 м³/ч, перепад температуры 5–10 град.

$$Q_{\text{воды}} = g_{\text{воды}} \cdot \Delta t \cdot \tau \cdot C_{\text{воды}}.$$

7. Потери тепла в окружающее пространство.

Потери теплопроводностью через футеровку определяют с использованием выражения

$$Q_{\text{T}} = q_{\text{T}} \cdot F \cdot \tau,$$

где F – площадь поверхности, с которой теряется тепло, м²;

τ – время, ч;

q_T – удельный тепловой поток, кДж/м²·ч:

$$q_T = \frac{(t_{\text{вн}} - t_{\text{в}})}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta}{\lambda}\right)_i},$$

где $(t_{\text{вн}} - t_{\text{в}})$ – разность температур внутренней и внешней поверхности;

δ – толщина слоя огнеупора;

λ – удельная теплопроводность огнеупора.

Потери излучением колошника, окна и др.

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot g_u \cdot \varphi \cdot F \cdot \tau,$$

где φ – коэффициент диафрагмирования;

g_u – количество отходящих газов, м³/с.

Потери теплопроводностью через электроды

$$Q_{\text{эл}} = \frac{10,3 \cdot K \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}}}{\ell},$$

где K – коэффициент, равный 3,2;

λ – теплопроводность, равная 120 Вт/м·град;

S – сечение электрода, м²;

ℓ – толщина свода.

Суммарная величина тепловых потерь в электропечном процессе определяется в первую очередь длительностью плавки.

Теплопотери кожухом (2–4 % суммарного прихода тепла) – с технологическими газами и пылью (2–3 %), аккумуляцией футеровкой ванны – сравнительно невелики. Основная доля тепловых потерь приходится на излучение с колошника, с газами (воздухом), подсасываемыми в печь, и с водой. Доля этих потерь может составлять 20–60 % энергетического баланса.

Величина тепловых потерь в электропечной силикотермической плавке может быть оценена по выражению

$$Q_{\text{пот}}^{\Sigma} = 0,1 \cdot \frac{Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}}}{\eta_{\text{T}}} \cdot \tau_{\text{пл}}^{\Sigma},$$

где $Q_{\text{пот}}^{\Sigma}$ – общие потери тепла за плавку, МДж;

$Q_{\text{спл}}$ – теплосодержание сплава, МДж;

$Q_{\text{шл}}$ – теплосодержание шлака, МДж;

η_{T} – тепловой КПД печи, определяемый наличием свода, режимом работы дуг, раскрытием расплава на колошнике печи и др.; изменяется от 0,35 до 0,70;

$\tau_{\text{пл}}^{\Sigma}$ – общая продолжительность плавки, ч.

Во внепечном силикотермическом процессе основными тепловыми потерями являются потери излучением поверхностью расплава и тепло, аккумулированное горном. При плавке в разогретом горне доля тепловых потерь составляет 4–7 % энергетического баланса, в холодном неподогретом горне (плавка на блок) – 15–18 %.

По результатам расчета теплового баланса составляется сводная таблица. По разности статей расхода и прихода тепла определяют суммарный расход электроэнергии, кВт·ч :

$$W_{\Sigma} = \frac{Q_{\text{доп}}}{3600 \cdot \eta_{\text{э}}},$$

а затем удельный расход на тонну сплава, кВт·ч /т:

$$W_{\text{эн}} = \frac{W_{\Sigma}}{G_{\text{спл}}}.$$

Результатом расчетов материального и теплового балансов является определение:

- производительности печи, т/сут;
- длительности работы печи под током, ч;
- длительности плавки, ч;
- состава шихты на плавку, кг;
- массы и состава металла, кг;

- массы и состава шлака, кг;
- кратности, основности, свойств шлака;
- расхода шихтовых материалов на тонну сплава, кг/т;
- расхода электроэнергии на тонну сплава, кВт·ч/т.

1.3. Аллюминотермический способ

Силикотермическим или аллюминотермическим способами получают ферросплавы с пониженным или очень низким содержанием углерода, часто высокотемпературные и с повышенными требованиями к содержанию вредных примесей [11]. Методы металлотермии широко используются в пиротехнике, оборонной промышленности, при производстве большого количества металлов (Mn, Ba, Ca, Ti, Cr, Ta), ферросплавов (FeTi¹, FeNb, FeCr, FeV, FeW, FeB, сплавов с цирконием, кальцием, РЗМ) и двух-, трех-, четырехкомпонентных лигатур на основе перечисленных элементов. Сплавы металлотермического производства применяют в металлургии качественных сталей и сплавов с особыми физическими свойствами.

Отличительной особенностью внепечного процесса, когда выделяющегося (экзотермического) тепла достаточно для плавки, является применение порошкообразных материалов, обеспечивающих высокие скорости протекания реакций восстановления.

Достоинствами металлотермического способа получения ферросплавов являются: легкость моделирования промышленной выплавки путем проведения плавки небольшого масштаба; возможность получения очень высоких температур процесса – до 2300–2800 К – без подвода тепла извне; относительно небольшие затраты на аппаратное оформление процесса; хорошая корреляция расчетных составов металлотермических шихт с практическими.

¹ Полный расчет производства ферротитана изложен в главе 5.

1.3.1. Расчет шихты для металлургической плавки, материальный и тепловой балансы плавки

Исходные данные для расчета [12] включают изменение энтальпии восстановления оксидов (табл. 1.1), состав исходных материалов (табл. 1.2), заданный состав конечного металла, коэффициенты распределения по фазам (между продуктами плавки) элементов и др.

Таблица 1.1

Некоторые данные для расчета алюминотермических шихт

Восстанавливаемый оксид	Атомн. вес металла	ΔH_f образования оксида, кДж/моль O_2	$\frac{Al}{MeO}$	ΔH реакции восстановления, кДж/моль O_2	Удельная теплота, кДж/кг		$t_{пл}$ металла, °C	$t_{пл}$ оксида, °C
					$\Delta H_{ок}$ на 1 кг оксида	δH на 1 кг шихты		
Al_2O_3	27	1117,6	–	–	–	–	660	2050
B_2O_3	11	848,0	0,771	270,8	5799	3274	2180	450
Cr_2O_3	52	760,8	0,355	356,8	3582	2598	1857	2280
FeO	56	530,0	0,250	587,6	4082	3266	1539	1378
Fe_3O_4	56	558,8	0,310	560,1	4828	3685	1539	1597
Fe_2O_3	56	547,8	0,337	570,0	5351	4001	1539	1594
SiO_2	78	910,8	0,600	208,0	3467	2167	1412	1722
TiO	48	1052,6	0,422	65,2	509	397	1670	–
TiO_2	48	945,2	0,450	173,7	2171	1497	1670	1860
ZrO_2	91	1101,3	0,293	16,3	143	110	1857	2680
MnO	55	770,2	0,253	347,1	2444	1950	1244	1875
MnO_2	55	521,8	0,414	596,0	6850	4845	1244	разл.
MoO_3	96	497,0	0,375	620,6	6479	4712	2620	800
WO_3	184	562,2	0,233	555,5	3598	2919	3410	1472
VO	51	864,2	0,263	253,6	1850	1466	1902	–
V_2O_5	51	620,3	0,495	498,5	6866	4590	1902	670
Nb_2O_5	93	760,2	0,338	358,5	3371	2519	2468	1510
CaO	40	1269,2	0,321	–150,4	–1343	–1016	839	2615
MgO	24	1204,0	0,450	–86,2	–1077	–743	651	2825
NiO	59	480,0	0,240	637,6	4250	3430	1453	1955
$NaNO_3$	23	466,9	0,530	908,4	13380	8735	98	307
$KClO_3$	39	286,6	0,197	1122,1	14040	9745	63	368
CrO_3	52	392,9	0,540	732,5	10933	7112	1857	185
BaO_2	137	634,6	0,106	957,3	2832	2560	1920	разл.
Концентрат титана			0,431	–	3277	2290	–	1350
Концентрат хрома			0,228	–	2390	1947	–	1760
Окись хрома техн.			0,344	–	3275	2437	–	1990
Концентрат ниобия			0,250	–	1894	1515	–	1450
Концентрат марганца			0,384	–	6173	4460	–	1250

Таблица 1.2

Состав исходных материалов

Материал	Ведущий	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	Прочие
Железная руда	Fe ₂ O ₃ 89,3	6,0	2,1	–	1,8	0,6	0,1	0,1	–
Окись хрома техническая	Cr ₂ O ₃ 98,5	0,5	–	0,15	–	–	–	0,02	0,83
Концентрат хрома	Cr ₂ O ₃ 61,0	2,0	6,5	14,0	0,5	16,0	–	–	–
Концентрат титана уральский	TiO ₂ 42,4	3,5	3,0	15,0	0,3	2,2	–	0,03	Fe ₂ O ₃ 33,6
Концентрат титана иршинский	TiO ₂ 56,0	2,6	3,4	9,4	0,3	1,6	0,1	0,04	Fe ₂ O ₃ 26,5
Концентрат ниобия пирохлорный	Nb ₂ O ₅ 40,4	13,0	10,9	15,0	14,0	0,5	0,1	0,1	ZrO ₂ 6,0
Концентрат марганцевый	MnO ₂ 90,6	2,0	2,1	2,1	2,0	0,8	0,32	0,08	–
Известь		3,0	1,0	2,0	92,0	2,0	–	–	–
Плавиновый шпат	CaF ₂ 90,0	3,0	0,7	–	6,0	0,2	–	0,1	–

Восстановители	C	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P	S	
Порошок алюминия первичный	–	0,2	99,6	0,15	0,03	–	0,01	0,01	Zn Cu
Порошок алюминия вторичный	–	3,0	88,0	2,0	0,34	0,4	0,03	0,03	2,0 4,2
Кремний кристаллический	–	98,7	0,5	0,47	0,30	0,01	0,01	0,01	–
Силикокальций	0,1	51,0	0,5	28,8	18,5	1,0	0,01	0,01	0,08
Ферросиликохром	0,0	46,2	0,86	22,3	–	–	0,03	0,01	Cr 30,57
Силикомарганец	1,08	19,4	0,1	4,0	–	–	0,30	0,03	Mn 75,1

Состав выплаваемого сплава может быть различным и может представлять ферротитан, хром либо феррохром, сплавы на основе марганца, двойные или тройные лигатуры на основе титана, хрома, марганца, кремния, алюминия или ферросилиций. Последний представляет интерес для металлотермического процесса с точки зрения методики расчета шихты и возможности быстрой оценки состава сплава по плотности, хотя в промышленности он производится электротермическим методом.

При выплавке ферротитана исходными материалами являются титановый концентрат, алюминий и известь. Для повышения термичности шихты до 3200 кДж/кг добавляется термитная смесь из оксида железа и алюминия. При выплавке феррохрома исходными материалами являются хромовый концентрат (либо окись хрома), алюминий и известь. Повышение термичности шихты до 3600 кДж/кг производится добавкой термитной смеси на основе селитры, бертолетовой соли, оксида железа или других окислителей с активным восстановителем (см. табл. 1.1).

Исходным материалом при получении марганецсодержащих сплавов является пиролюзитовый концентрат. В состав шихты вводят также восстановитель и флюсующие либо балластные добавки.

Алгоритм расчета:

1. Задаются составом исходных материалов:

- окись или концентрат ведущего элемента;
- восстановители;
- флюсы;
- добавки (термитные, флюсующие, балластные).

2. Определяют условия расчета:

- количество концентрата, оксида, для которого ведут расчет (обычно 100 г);
- коэффициенты восстановления и перехода элементов в продукты плавки;
- состав получаемого металла и шлака;

– дополнительные условия, определяемые технологией, применением двух и более восстановителей, исходными материалами и др.

3. Расчетом определяют количество необходимого восстановителя и флюсующих добавок.

4. Рассчитывают тепловые условия плавки и величину термитных или балластных добавок.

5. Определяют количество и состав получаемых металла, шлака, возгонов, составляют баланс.

Количество сплава-восстановителя, потребного для восстановления каждого оксида из шихты, определяют по выражению:

$$G_{\text{в}} = \frac{G_{\text{ок}} \cdot B_{\text{ок}} \cdot \mathcal{E}_{\text{в}}}{C_{\text{в}} \cdot \mathcal{E}_{\text{ок}}},$$

где $G_{\text{в}}$ – вес сплава-восстановителя, г;

$G_{\text{ок}}$ – вес оксида в шихте, г;

$B_{\text{ок}}$ – степень восстановления металла из оксида, %;

$\mathcal{E}_{\text{в}}$ – эквивалентный вес восстановителя, г;

$\mathcal{E}_{\text{ок}}$ – эквивалентный вес оксида, г;

$C_{\text{в}}$ – концентрация элемента-восстановителя в сплаве, %.

Величины находят из массового состава шихтовых материалов и уравнения реакций восстановления. Полнота извлечения элементов в сплав зависит от завершенности прохождения процессов восстановления и разделения металлической и шлаковой фаз и поэтому определяется как термодинамической прочностью восстанавливаемых оксидов, так и физическими свойствами получаемых продуктов (например, плотностью, тугоплавкостью металла).

При расчете количества восстановителя следует учитывать возможность перехода его в конечный сплав и частичного восстановления оксидов до низших форм (например, $\text{TiO}_2 - \text{TiO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$).

Расход флюсов (обычно извести или плавикового шпата) на плавку составляет 10–20 % от веса восстановителя.

Количество термитных добавок (или балласта) рассчитывают из сопоставления необходимого количества тепла при выбранной величине удельной теплоты процесса с фактическим количеством тепла, выделяющимся при восстановлении оксидов. Для оценки количества необходимого окислителя в составе термитной добавки применяют выражение

$$M_{\text{ок}} = \frac{\delta H_{\text{опт}} (M_{\text{к}} + M_{\text{Al}} + M_{\text{ф}}) - Q_{\text{факт}}}{\Delta H_{\text{ок}} - \delta H_{\text{опт}} (1 + g_{\text{Al}})}, \quad (1.18)$$

где $M_{\text{ок}}$ – вес окислителя в термитной добавке;

$M_{\text{к}}, M_{\text{Al}}, M_{\text{ф}}$ – соответственно навеска концентрата, алюминия и флюсов в основной части шихты,

g_{Al} – вес алюминия, необходимого для разложения 1 г окислителя (в табл. 1.1 Al/MeO);

$Q_{\text{факт}}$ – суммарное количество тепла, выделяющееся при восстановлении оксидов концентрата, кДж;

$\delta H_{\text{опт}}$ – оптимальная величина удельной теплоты, необходимая для нормального протекания процесса;

$\Delta H_{\text{ок}}$ – количество тепла, выделяющееся при разложении 1 г окислителя, кДж/г оксида (табл. 1.1).

Состав образующихся металла и шлака определяют по весовой доле компонентов в составе шихты и коэффициентам их распределения между фазами.

При сравнении фактического веса получаемого металла с данными материального баланса может оказаться, что выход сплава ниже расчетного вследствие неполноты осаждения металла, восстановленного из шлака. Для оценки величины полного веса восстановленного металла (с учетом корольков, остающихся в шлаке) используют приближенный метод, основанный на допущении 99 или 100 % восстановления легковосстановимых элементов (меди, железа) и сопоставлении их ожидаемого и фактического веса.

Тепловой баланс плавки составляют путем определения количества тепла, выделяющегося от экзотермических реакций восстановления, окисления,

шлако- и металлообразования (приход тепла) и теплосодержания металла и шлака, тепловых потерь при расчетной температуре процесса (расход тепла). Тепловые потери в балансе на промышленных внепечных плавках составляют обычно 10–18 %.

1.3.2. Графический метод расчета состава шихты (по Н. Н. Мурачу)

Данный метод [13] можно использовать для расчета шихты в качестве ориентировочного. Компоненты шихты располагаются в вершинах концентрационного треугольника (рис. 1.1).

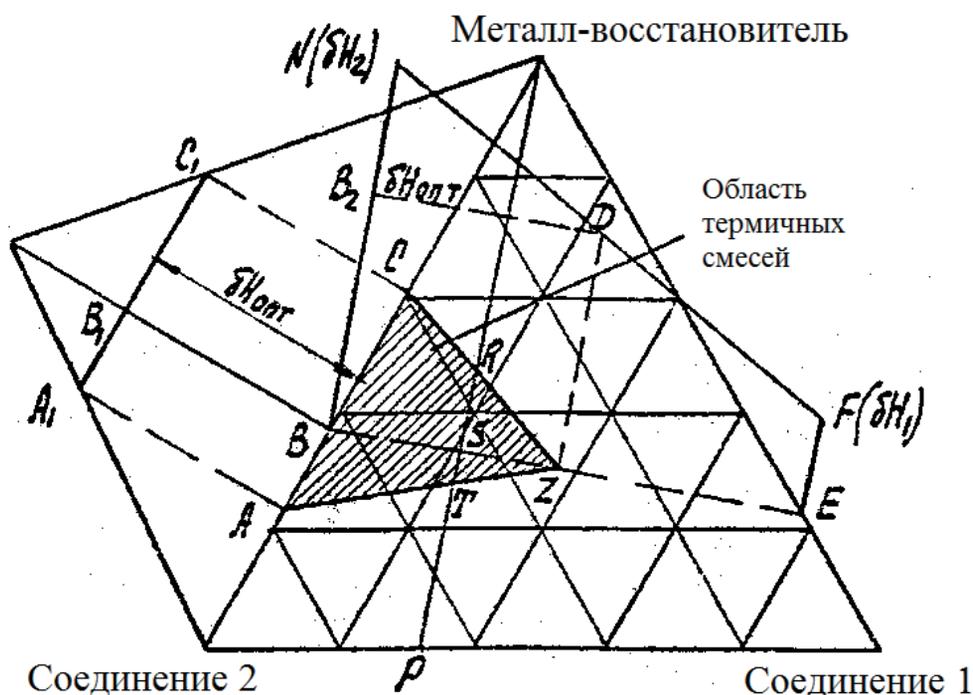


Рис. 1.1. Диаграмма для расчета металлометрических шихт

Шихта состоит из восстанавливаемого оксида (соединение 1), окислителя (соединение 2) и восстановителя, причем удельная теплота восстановления оксида (δH_1) меньше, чем оптимальная удельная теплота процесса ($\delta H_{опт}$).

Точки E и B соответствуют стехиометрическим соотношениям восстановителя с соединениями 1 и 2, перпендикулярны к прямой BE, восстановлены из точек E (EF) и B (BN), в масштабе соответствуют удельным теплотам восстановления соединения 1 (δH_1) и соединения 2 (δH_2). Отложив на BN точку B_2 , соответствующую $\delta H_{опт}$, и проведя параллельную BE прямую B_2D

до пересечения с NF , соединяющей δH_1 и δH_2 , найдем по проекции B_2D отрезок BZ , соответствующий составам шихты с удельной теплотой, равной или превышающей $\delta H_{\text{опт}}$.

Для нахождения области смесей всех компонентов шихты, имеющих удельную теплоту более $\delta H_{\text{опт}}$, необходимо найти еще положения точек A и C , соответствующих смесям восстановителя и соединения 2 с удельной теплотой, равной $\delta H_{\text{опт}}$. Для этого построения производится на стороне концентрационного треугольника; восстановитель – соединение 2. Из точки B восстанавливается перпендикуляр BK , равный δH_2 , точка K соединяется с вершинами треугольника, и по величине $\delta H_{\text{опт}}$ находятся последовательно точки B_1 , A_1 и C_1 , а по ним – точки A и C . Заштрихованный треугольник ACZ соответствует области шихтовых смесей с $\delta H \geq \delta H_{\text{опт}}$.

Диаграмма позволяет найти необходимый состав шихты и в том случае, когда соединение 2 представляет оксид восстанавливаемого металла (FeO , Fe_2O_3 , MnO_2 и др.). Точка P отвечает необходимому соотношению $\text{Me}_1 : \text{Me}_2$ в сплаве. Составы шихты на линии TP дают металл заданного состава и имеют $\delta H \geq \delta H_{\text{опт}}$.

Графический метод разработан для случая полного восстановления соединений и отсутствия в сплаве заметного количества восстановителя. При других условиях метод дает различную погрешность и может использоваться как ориентировочный.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ

2.1. Производство и применение марганцевых сплавов

Марганец широко применяется в сталеплавильном производстве в качестве раскислителя и легирующего элемента. Средний расход марганца в черной металлургии составляет 7–9 кг на 1 т стали. Из всего сортамента марганцевых сплавов в наибольшем количестве производят углеродотермическим способом высокоуглеродистый ферромарганец и силикомарганец. Доля высокоуглеродистого ферромарганца в общем объеме производства марганцевых ферросплавов за рубежом составляет около 70 %, а силикомарганца – около 25 % [14].

Высокоуглеродистый ферромарганец получают в электрических и доменных печах, а силикомарганец – только в электропечах. При производстве ферромарганца в доменных печах применяется дефицитный, дорогостоящий кокс. Перевод плавки ферромарганца из доменной печи в электрическую позволит снизить расход кокса и исключить применение природного газа. Но целесообразность производства высокоуглеродистого ферромарганца в доменных печах или электрических рудовосстановительных печах напрямую связана с соотношением цен на электроэнергию и кокс, а также жесткостью требований действующего экологического законодательства [14, 15].

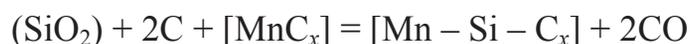
При переработке богатых карбонатных марганцевых руд целесообразно выплавлять высокоуглеродистый ферромарганец в электропечах с использованием агломерата из карбонатных концентратов (или обожженных концентратов). Так как в карбонатных рудах удельное содержание фосфора выше, чем в окисных, для получения стандартного по фосфору сплава в шихту следует добавлять малофосфористый марганцевый шлак или низкофосфористые концентраты. В настоящее время агломерат из карбонатных концентратов еще не производится. Поэтому используют окисные концентраты в смеси с производимым из них неофлюсованным или низкофлюсованным агломератом, коксик, известняк или доломит. Технология получения необходимого для процесса высокоосновного

агломерата пока не освоена. Силикомарганец выплавляют из смеси агломерата и окисного концентрата, кварцита, коксика и доломита. Оптимальная основность шлака при выплавке ферромарганца составляет 1,0–1,3, а при производстве силикомарганца 0,3–0,5. Высокоуглеродистый ферромарганец можно выплавлять и бесфлюсовым способом. Получаемый при этом шлак с 35 % Mn используют в качестве исходного сырья для выплавки силикомарганца взамен малофосфористого шлака [16].

Восстановление марганца при получении высокоуглеродистого ферромарганца в общем виде описывается реакцией:



При наличии оксидов железа в марганцевых концентратах температура начала восстановления монооксида марганца снижается и в реальном сплаве образуются карбиды типа $(\text{Mn}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Получение силикомарганца может быть описано следующей схемой:



В отличие от бесшлакового процесса выплавки ферросилиция производство высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца сопровождается образованием значительного количества отвального шлака. Кратность шлака при флюсовой плавке ферромарганца составляет 1,5–1,8, а при выплавке силикомарганца 1,1–1,3.

2.1.1. Получение марганцевых сплавов

Основная масса (около 95 %) марганца – этого важнейшего стратегического металла – производится в мире в виде ферросплавов (силикомарганца, углеродистого, среднеуглеродистого и низкоуглеродистого ферромарганца, металлического марганца, комплексных марганцевых сплавов), которые используются при выплавке различных типов сталей в качестве раскислителя и легирующей добавки.

Марганцевые ферросплавы большой группы, получаемые углевосстановительным способом, представлены достаточно широким сортаментом, который включает в себя высокоуглеродистый ферромарганец,

ферросиликомарганец (в том числе передельный). Также условно к сплавам марганца отнесем малофосфористый марганцевый шлак, который, подобно ферро- и силикомарганцу, выплавляется непрерывным процессом в рудовосстановительных электропечах (РВП), но представляет собой промежуточный продукт, используемый в качестве сырья для производства низкофосфористых сплавов. Высокоуглеродистый ферромарганец и силикомарганец составляют основную долю в объеме производства марганцевых ферросплавов.

2.1.2. Виды сплавов

Наиболее распространенные марганцевые ферросплавы:

- 1) ферромарганец, включая высокоуглеродистый и низкоуглеродистый;
- 2) силикомарганец (с содержанием кремния 10–26 %);
- 3) металлический марганец, включающий две марки электролитического (Мр00 и Мр0) и три марки электротермического способов производства (Мр1, Мр2, Мр1С);
- 4) азотированный металлический марганец (содержащий 2–8 % азота).

Доля различных марганцевых ферросплавов в объеме их производства в последние годы в мире составляет, % [17]:

высокоуглеродистый ферромарганец (ФМн)	~ 33;
силикомарганец (МнС)	~ 57;
рафинированный ферромарганец + прочие сплавы	~ 10.

Наиболее распространенным из сплавов марганца является углеродистый ферромарганец. Для выплавки низколегированной стали и для комплексного раскисления стали широкое применение получил сплав марганца с кремнием и железом – ферросиликомарганец.

2.1.3. Применение марганцевых сплавов и их влияние на свойства стали

Основной (90–95 %) «потребитель» марганца – черная металлургия. Эта отрасль расходует в среднем 8–9 кг марганца на 1 т выплавленной стали для раскисления и десульфурации, а также в качестве легирующего элемента

конструкционных, пружинных сталей, сталей для трубопроводов нефти и газа, сталей со специальными свойствами. Марганец повышает вязкость, твердость и износоустойчивость стали.

Марганец является элементом, применяемым при производстве стали большинства марок: кипящие и полукипящие (полуспокойные) стали раскисляются марганцем на нижний предел, спокойные стали, нелегированные марганцем, содержат марганец в пределах 0,3–0,8 %, легированные – 1–13 %.

При легировании марганец оказывает измельчающее действие на структуру стали, повышает ее прочность и износостойкость, увеличивает глубину прокаливания, улучшает ковкость и прокатываемость стали.

Марганец занимает особое место среди легирующих элементов, так как существенно влияет на температуру плавления и растворение оксидов и сульфидов железа. Самым легкоплавким оксидным включением является закись железа (FeO), точка плавления которой при взаимодействии с сульфидом железа FeS снижается примерно с 1370 до 940 °С. Оксисульфиды железа при высоких температурах в виде жидких или полужидких фаз распределяются главным образом по границам первичных зерен. Присутствие таких включений приводит к красноломкости – образованию горячих трещин при разливке, ковке и прокатке стали. При введении марганца точка плавления снова поднимается, так как вместо FeO и FeS образуются имеющие высокую температуру плавления соединения MnO и MnS . Сульфиды и оксиды марганца распределяются в стали не в виде сетки по границам зерен, а в виде точечных тугоплавких включений. В этом заключается специфическое влияние марганца, устраняющего красноломкость.

Марганец вводят в бронзы и латуни. Сплавы меди с марганцем применяют для изготовления турбинных лопаток; марганцовые бронзы – при производстве пропеллеров и других деталей, где необходимо сочетание прочности и коррозионной устойчивости.

Широкое применение получил манганин – сплав меди с 11,5–13,5 % Mn и 2,5–3,5 % Ni . Сплав характеризуется относительно малым температурным

коэффициентом электросопротивления и хорошей технологической пластичностью, позволяющей изготавливать из него ленту и проволоку.

Особыми физическими свойствами обладают сплавы системы Mn–Cu с большой демпфирующей способностью, антиферромагнетизмом, высокими электросопротивлением и твердостью. У сплавов марганца, в частности у сплавов этой системы, обнаружено еще одно интересное свойство – эффект механической памяти. При этом максимальное проявление эффекта механической памяти наблюдается у сплава Mn–Cu, имеющего в своем составе 10 % мас. меди.

В 1898 г. немецкий физик О. Гейслер обнаружил, что сплав немагнитного марганца с немагнитными медью и оловом обладает ферромагнитными свойствами [14]. Исследования показали, что наилучшие магнитные свойства имеет сплав состава Cu_2MnSn . Олово в сплаве можно заменить алюминием, мышьяком, сурьмой, бором или висмутом. Ферромагнетизм при этом сохраняется.

Карбонильные соединения марганца – антидетонаторы моторного топлива. MnO_2 используется в производстве чугуна, стали, сплавов марганца, в стекольной промышленности при изготовлении глазури, эмали, в резиновой промышленности, при изготовлении низкотемпературных катализаторов. MnO_2 входит в состав шихты для электродов и флюсов для электросварки.

Соединение марганца применяют в сельском хозяйстве в виде микроудобрений. Пиролюзит – «черную магнезию» – используют при варке стекла, поскольку он обладает свойством осветлять стекло. При высокой температуре двуоксид марганца отдает часть кислорода и превращается в оксид состава Mn_2O_3 . Освободившийся кислород окисляет сернистые соединения железа, придающие стеклу темную окраску.

MnCl_2 применяется для окрашивания тканей, а также в производстве других солей марганца.

Сульфат марганца (MnSO_4) применяется в текстильной промышленности, а также в качестве микроудобрений.

Калиевая соль марганцевой кислоты $KMnO_4$ применяется в медицине и ветеринарии, в органическом синтезе как окислитель и лабораторной практике как реактив. Свойства сильного окислителя «марганцовка», она же перманганат калия, особенно ярко проявляются в кислой среде. Для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ нередко пользуются щелочным раствором перманганата. $KMnO_4$ – соединение недостаточно стойкое.

Значительное количество диоксида марганца потребляется при производстве марганцево-цинковых гальванических элементов, MnO_2 используется в таких элементах в качестве окислителя-деполяризатора. Соединения марганца широко используются как в тонком органическом синтезе (MnO_2 и $KMnO_4$ в качестве окислителей), так и промышленном органическом синтезе (компоненты катализаторов окисления углеводородов, например в производстве терефталевой кислоты окислением *p*-ксилола, окисление парафинов в высшие жирные кислоты).

Химический состав сплавов (сортамент), действующий внутри страны и для производства сплавов на экспорт, приведен в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Состав ферро- и силикомарганца (ГОСТ 4755–91)

Группа	Марка	Массовая доля, %					
		марганца	углерода	кремния	фосфора для классов		серы
					А	Б	
		не более					
Высокоуглеродистый ферромарганец	ФМн78	75,0–82,0	7,0	6,0	0,05	0,70	0,02
	ФМн70	65,0–75,0	7,0	6,0	0,30	0,70	0,02
Силикомарганец	МнС25	более 60,0	0,5	> 25	0,05	0,25	0,02
	МнС22	более 65,0	1,0	20,0–25,0	0,10	0,35	0,02
	МнС17	более 65,0	2,5	15,0–20,0	0,10	0,60	0,02
	МнС12	более 65,0	3,5	10,0–15,0	0,10	0,60	0,02

Ферромарганец и силикомарганец (ISO 5446–80)

Марка	Массовая доля, %						
	марганца		кремния		углерода	фосфора	серы
	более	до и включ.	более	до и включ.			
FeMn75C80VHP	70,0	82,0	–	2,0	8,0	0,50	0,030
FeMn75C80HP	70,0	82,0	–	2,0	8,0	0,35	0,030
FeMn75C80MP	70,0	82,0	–	2,0	8,0	0,25	0,030
FeMn75C80LP	70,0	82,0	–	2,0	8,0	0,15	0,030
FeMn75C80VLP	70,0	82,0	–	2,0	8,0	0,10	0,030
FeMnSi12	60,0	75,0	10,0	15,0	3,5	0,35	0,030
FeMnSi18	60,0	75,0	15,0	20,0	2,5	0,35	0,030
FeMnSi18LP						0,15	
FeMnSi22HP	30,0	75,0	20,0	20,0	1,6	0,30	0,030
FeMnSi22MP						0,15	
FeMn,Si22LP						0,10	
FeMnSi23HP	65,0	75,0	20,0	25,0	1,0	0,30	0,030
FeMnSi23MP						0,15	
FeMnSi23LP						0,10	
FeMnSi28	65,0	75,0	25,0	30,0	0,50	0,20	0,030
FeMnSi28LP						0,10	
FeMnSi30HP	57,0	67,0	28,0	35,0	0,10	0,20	0,030
FeMnSi30LP						0,10	
FeMnSi30VLP						0,05	

Схема производства марганцевых ферросплавов приведена на рис. 2.1.

Марганцевые руды содержат много фосфора, поэтому и в сплаве содержание этого вредного элемента обычно высокое. Эффективным методом снижения его содержания является пирометаллургическая дефосфорация, при которой получают малофосфористый марганцевый шлак (МФШ) и попутный фосфористый сплав.

Шлак марганцевый передельный (ШМП) получают при производстве высокоуглеродистого ферромарганца бесфлюсовым способом. Как правило, технология его производства – это элемент трехстадийной технологической схемы, в которой стремятся получить углеродистый ферромарганец с низким содержанием фосфора, а также металлический марганец (рис. 2.1).

Типичный состав ШМП, получаемого в одну стадию, массовая доля, %:

C	Mn	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
0,2	37,8	35,3	0,2	4,7	7,3	3,2	0,015	0,3

I стадия
 Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца
 ФМн78Б и малофосфористого марганцевого
 передельного шлака непрерывным процессом

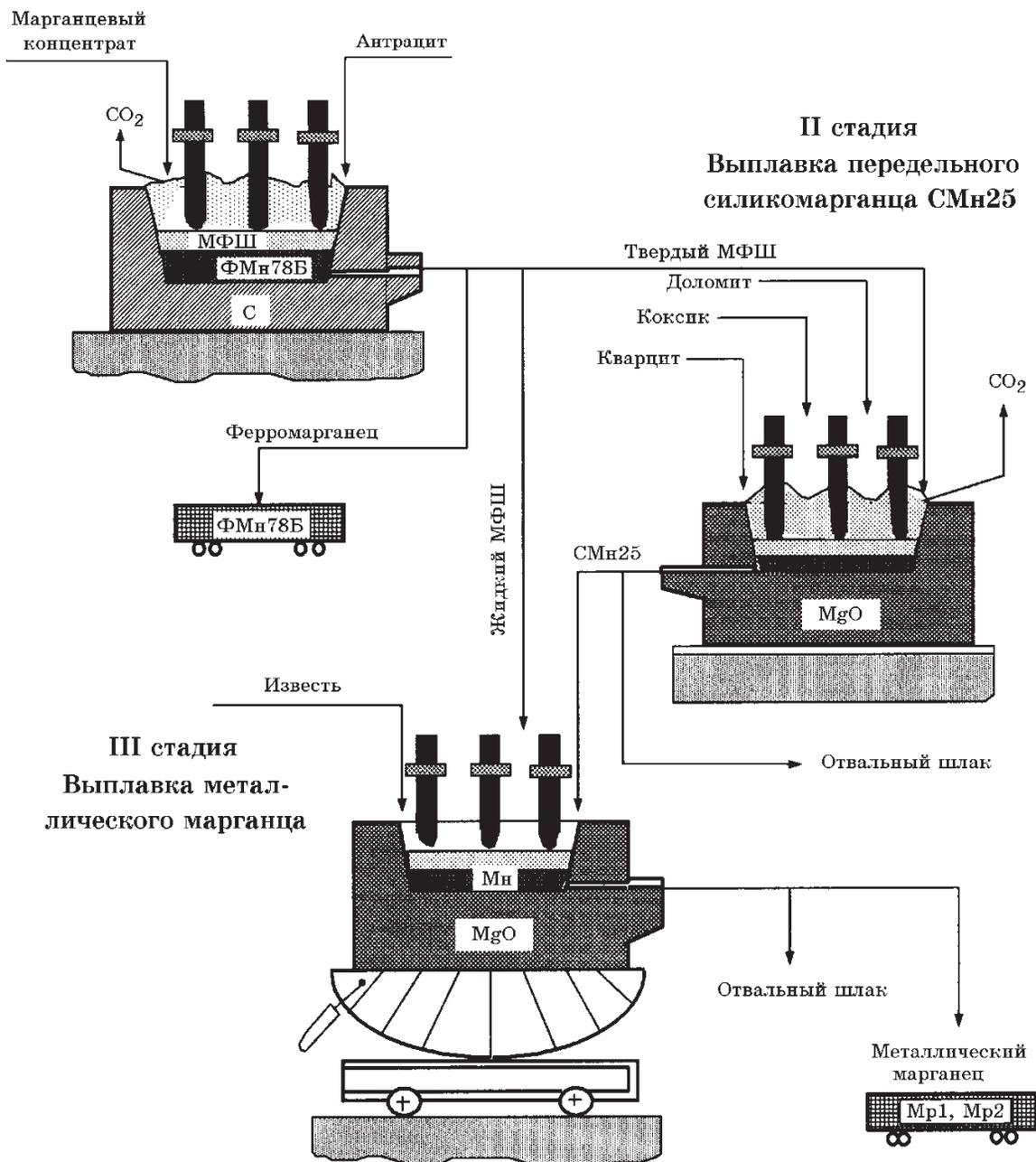
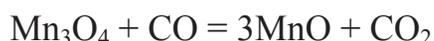
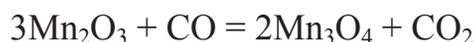
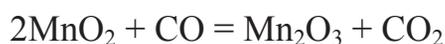


Рис. 2.1. Комбинированная трехстадийная технологическая схема производства металлического марганца с получением на первой стадии высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78Б и передельного марганцевого шлака ШМП-78

2.2. Физико-химические основы процесса

По мере нагрева и плавления шихты происходит целый ряд процессов: шлакообразование, восстановление и разделение продуктов плавки. Высшие оксиды марганца MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 могут диссоциировать и восстанавливаться косвенным путем (восстановление монооксидом углерода) в областях нагрева сырья уже на колошнике по реакциям:

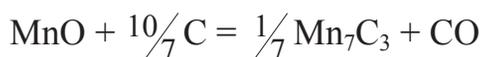
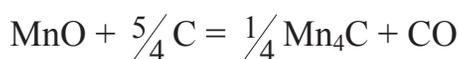
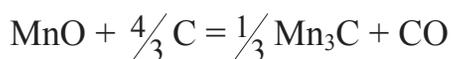


Низший оксид марганца MnO может восстанавливаться только прямым путем (твердым углеродом кокса). В этом случае восстановление марганца будет проходить по реакциям:



Марганец является активным карбидообразующим элементом, восстановление марганца до карбида начинается раньше и требует меньшего расхода энергии, чем восстановление до элементарного марганца.

Восстановление марганца из MnO идет с поглощением тепла по реакции (2.1), а также по реакциям:



Марганец образует силициды Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi$, $MnSi_{1,7}$, обладающие большей термодинамической прочностью по сравнению с карбидами (углерод вытесняется из соединения и замещается кремнием).

Фосфор не образует твердых растворов в марганце, но известен ряд фосфидов марганца – Mn_3P , Mn_2P , Mn_3P_2 , MnP . Данные фосфиды обладают достаточной прочностью, в связи с чем большая часть фосфора из рудного

сырья переходит в металл. Содержание фосфора в марганцеворудном сырье является отдельной проблемой.

Марганец с серой образует термодинамически прочные сульфиды марганца MnS и MnS_2 . Сульфид MnS плавится при $1610\text{ }^{\circ}C$. Образование прочных сульфидов, в значительной степени ассимилируемых шлаком, автоматически решает проблему содержания серы в марганцевых ферросплавах.

Содержащиеся в марганцеворудном сырье элементы влияют на условия восстановления марганца из оксидов.

Обращаясь к механизму восстановления марганца из оксидов, следует отметить, что скорость восстановления определяется многими факторами: видом восстановителя (водород, оксид углерода, твердый углерод), способом и скоростью его доставки к оксиду, адсорбцией восстановителя, отводом и десорбцией газообразных продуктов реакции, соотношением скоростей химической реакции и объемной диффузии, физическим состоянием исходного оксида и продукта восстановления, пористостью, степенью равновесности, величиной зерна. Из имеющихся в литературе сведений о механизме и кинетике восстановления марганца следует, что восстановление MnO как в условиях лабораторных экспериментов, так и в условиях промышленных рудовосстановительных печей должно начинаться с достаточной интенсивностью при температурах выше $1300\text{ }^{\circ}C$.

В зависимости от вида сплава и технологии производства оптимальные значения основности конечного шлака находятся в пределах $1,1\text{--}1,3$ для высокоуглеродистого ферромарганца, получаемого флюсовым способом, и $0,4\text{--}0,8$ для силикомарганца (при значительном различии по содержанию в шлаке Al_2O_3).

В производственных условиях основным фактором, понижающим степень извлечения марганца, является снижение его активности в жидком шлаке, которому способствуют процессы образования силикатов марганца, интенсивно протекающие при $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}C$ в период первичного шлакообразования, когда значительное количество MnO еще до восстановления соединяется с кремнеземом пустой породы руды и восстановление марганца затрудняется.

Важное значение для производства марганцевых сплавов в рудовосстановительных печах имеет система CaO-MnO-SiO_2 , поскольку одним из технологических параметров производства марганцевых ферросплавов является основность шлака (CaO/SiO_2) и его температура плавления (рис. 2.2) [15].

В системе MnO-SiO_2 образуется ряд легкоплавких соединений, наиболее устойчивыми из которых являются ортосиликат марганца Mn_2SiO_4 (тефроит) и метасиликат марганца MnSiO_3 (родонит), а также их композиции (рис. 2.3) [19]. Связывание свободного MnO в силикаты является одной из причин снижения степени извлечения и потерь марганца со шлаком. На получение сплава заданного состава влияет целый комплекс факторов, которые должны находиться в определенном относительном балансе.

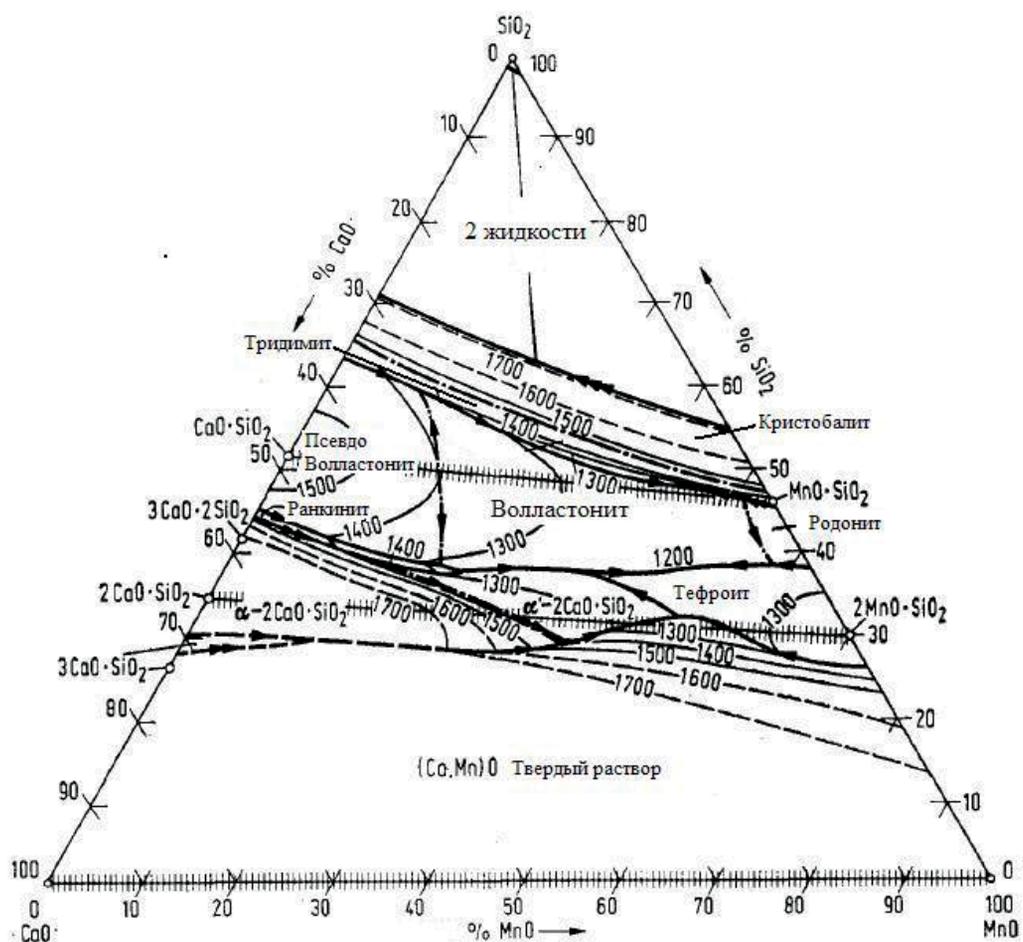


Рис. 2.2. Диаграмма фазовых соотношений системы CaO-MnO-SiO_2 (по Глассеру)

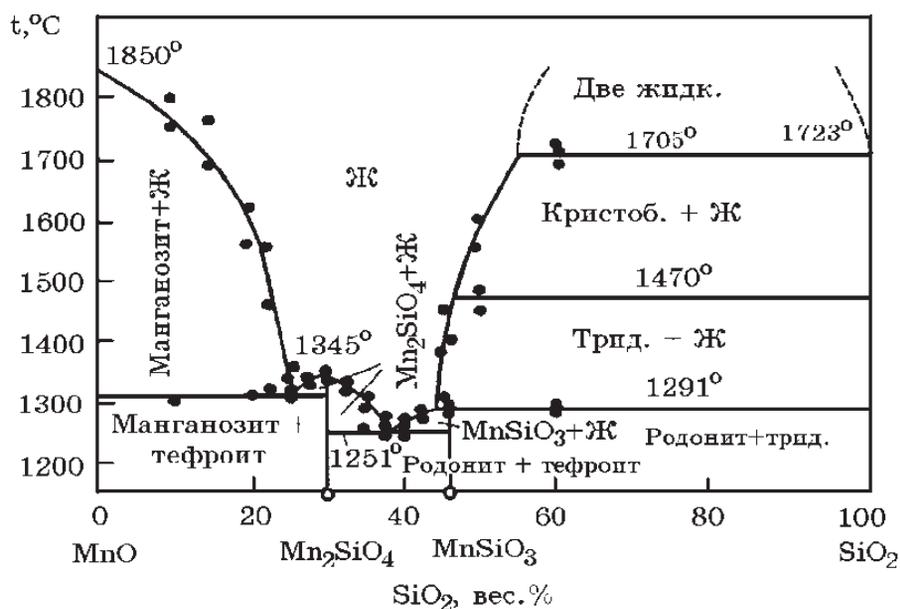


Рис. 2.3. Диаграмма системы MnO–SiO₂

Считается, что определяющее влияние на содержание кремния в углеродистом ферромарганце оказывают качество марганцевого сырья, расход восстановителя, основность шлака и мощность печи.

2.3. Технология производства высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца

Высокоуглеродистый ферромарганец и силикомарганец получают непрерывным углевосстановительным процессом в рудовосстановительных электропечах как флюсовым, так и бесфлюсовым способом.

Шихта поступает на колошник печи по труботечкам в загрузочные воронки вокруг электродов или непосредственно под свод печи вокруг электродов, т. е. для производства марганцевых ферросплавов используется полузакрытая либо герметичная печь, что связано с токсичностью и летучестью марганца в виде паров и пыли.

Шихтовые материалы нагреваются от тепла дуги, расплава металла и шлака, отходящих газов, а часть тепла выделяется в столбе шихтовых материалов, являющихся по отношению к электрическому сопротивлению дуги шунтирующим сопротивлением.

При производстве марганцевых ферросплавов рабочее пространство печи представлено областями с различным состоянием шихтовых материалов, что оказывает влияние на протекающие физико-химические процессы и распределение мощности в печи.

Схема рабочего пространства при производстве марганцевых ферросплавов в упрощенном виде приведена на рис. 2.4 [15].

В верхней части области *A* (интервал 200–400 °С) шихта холодная, происходит удаление гигроскопической влаги и термическая диссоциация марганцевых минералов и карбонатных составляющих. В интервале температур 450–1200 °С интенсивно идет образование силикатных фаз в виде стекла и тефроита. Начинает интенсивно восстанавливаться железо. Появляются первые корольки металла.

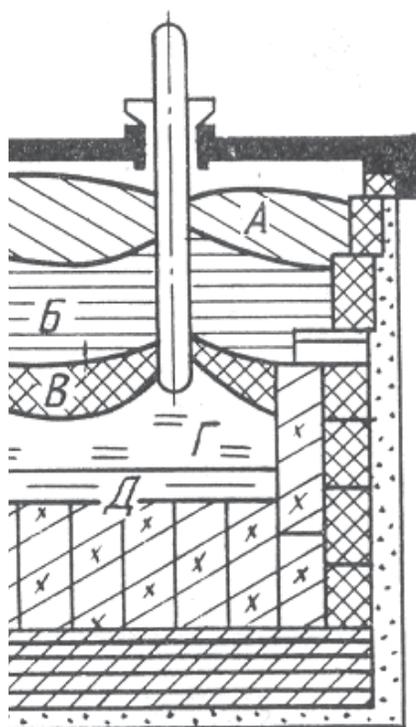


Рис. 2.4. Схема строения ванны печи: *A* – твердая шихта; *B* – размягченная шихта; *B* – коксошлаковый слой; *Г* – шлак; *Д* – металл

В области *B* – размягченной тестообразной шихты (1200–1550 °С), где идут процессы формирования новых фаз и первичного шлака, интенсивно восстанавливаются компоненты сырья: марганец, кремний. Идут процессы

карбидообразования. Выделяется CO, а поры кокса заполняются силикатной составляющей расплава, содержащей мелкие корольки металла. На поверхности контакта «кокс – шлаковая фаза» появляются новообразования карбида кремния.

В области *B* (1500–1700 °С) – коксошлаковом слое – материалы представлены смесью шлака, графита, кокса, металла и карбида кремния.

В области шлакового слоя *Г* шлак присутствует совместно с коксом и в виде отдельных порций, насыщен корольками металла фракции 0,5–8 мм.

Наличие прометалленного кокса способствует завершению восстановительных процессов и окончательному формированию шлаковой и металлической фаз. Шлак имеет в своем составе силикатную составляющую, в которой марганец представлен в виде тейфрита и некоторого количества свободного MnO. Температура в области торца электрода составляет 1800–2500 °С.

В области *Д* содержание металла составляет 60–70 %, а шлака 30–40 %. При этом металл является самостоятельной фазой, отвечающей по химическому составу готовому сплаву.

2.4. Шихтовые материалы для производства высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца

В качестве шихтовых материалов используются марганцеворудное сырье, углеродистый восстановитель и вспомогательные материалы (флюсы и отходы производства:

- 1) марганцевые руды, концентраты, агломераты (фракция 10–100 мм);
- 2) углеродистый восстановитель: коксик, полукокс, спецкокс, пековый и нефтяной коксы, уголь и др. (фракция 25–60 мм);
- 3) флюсы: известняк, известь, кварцит, бокситы и прочие (фракция 40–80 мм);
- 4) отходы: скрап, стальная стружка, пыль газоочистки, коржи и т. д.

Технологическая схема производства марганцевых ферросплавов представлена на рис. 2.5 [20].

Для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца используют неофлюсованный и офлюсованный марганцевый агломерат и концентраты

марганцевых руд, железорудные окатыши либо железные руды или железную стружку и иногда известняк. Выплавка силикомарганца требует применения кварцита, при этом добавка извести в шихту не производится. При производстве малофосфористого марганцевого шлака необходимо применение кварцита в шихте для перевода марганца в шлак.

В технологии пирометаллургической дефосфорации с получением малофосфористого марганцевого шлака восстановитель дается исходя из необходимости полного восстановления железа и 30–50 % марганца.

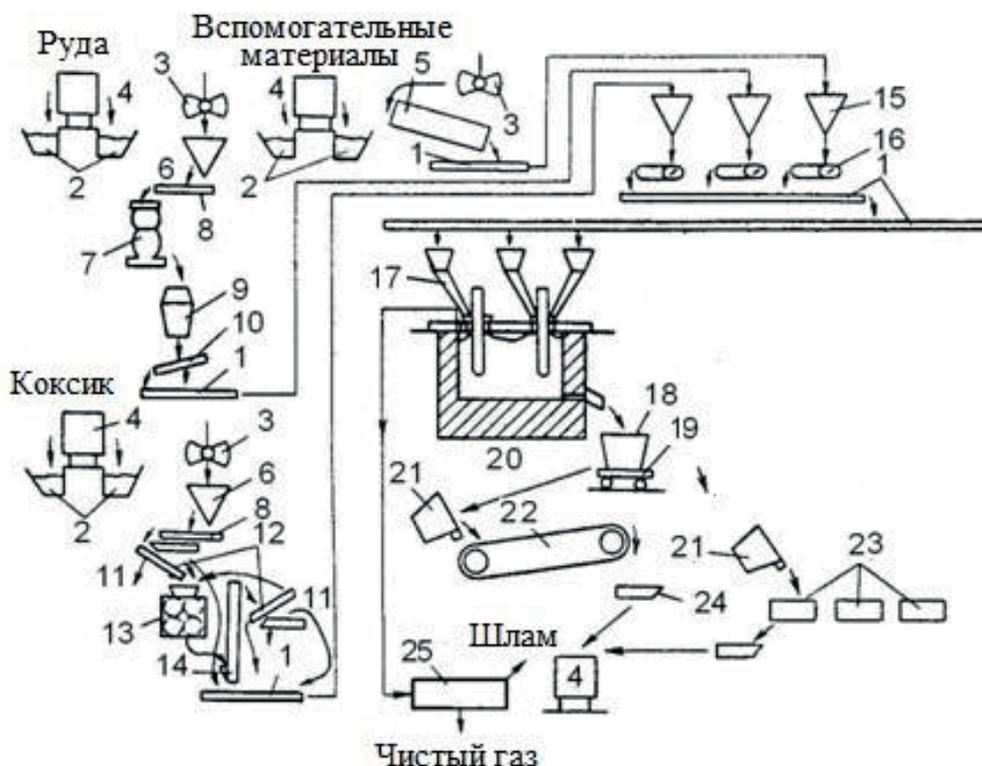


Рис. 2.5. Технологическая схема производства углеродистого ферромарганца и силикомарганца: 1 – ленточный транспортер; 2 – закроем; 3 – грейфер; 4 – железнодорожный вагон; 5 – барабан для отсева стружки; 6 – бункер; 7 – конусная дробилка; 8 – пластинчатый питатель; 9 – моечный барабан; 10 – обезвоживающий грохот; 11 – отсева; 12 – грохот двухситный; 13 – дробилка валковая; 14 – элеватор; 15 – дозирочные бункеры; 16 – ленточный автоматический дозатор; 17 – трубчатка + печные бункеры; 18 – ковш для сплава; 19 – тележка; 20 – руднотермическая печь, закрытая сводом для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца; 21 – ковш; 22 – машина для разливки сплава; 23 – изложницы для разливки сплава; 24 – короб; 25 – газоочистка

В результате получается либо попутный сплав, содержащий до 4 % фосфора, либо товарный высокоуглеродистый фосфористый ферромарганец (обычно ФМн70Б, 0,7 % P).

2.5. Пример расчета углевосстановительного процесса получения силикомарганца марки МнС17

Силикомарганец бывает товарным и передельным. Товарный силикомарганец применяется для раскисления и легирования стали. Передельный силикомарганец используется в качестве кремнийсодержащего материала для силикотермического производства средне- и малоуглеродистого ферромарганца и металлического марганца.

При плавке углевосстановительным способом в рудовосстановительных электропечах процесс образования силикомарганца начинается с диссоциации при нагреве и восстановления посредством СО высших оксидов марганца до MnO с последующим восстановлением углеродом до карбида марганца. В зоне высоких температур протекают реакции восстановления SiO₂ с углеродом восстановителя до Si, SiO_(г) и SiC.

Наличие металлической фазы облегчает восстановление кремния и образование силикомарганца по реакции:



MnO и SiO₂ взаимодействуют с образованием легкоплавких силикатов марганца, восстановление марганца и кремния из которых протекает при температуре выше 1295 °С по реакции:



$$\Delta G_T = 3821660 - 2435,67 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

При добавке в систему CaO происходит разрушение силикатов марганца и образование кальциевых силикатов. В результате облегчается восстановление марганца и затрудняется – кремния. Необходимость использования флюса часто возникает при переработке бедных марганцевых руд с высоким содержанием кремнезема в пустой породе.

Восстановление марганца и кремния облегчается в присутствии железа, которое восстанавливается из оксидов руды и дополнительно вводится в шихту в виде окатышей или металлических отходов (возврат, стружка и др.). Условия в печи способствуют практически полному восстановлению фосфора и переходу его в сплав.

Расчет шихты при разработке технологии выплавки ферросплавов позволяет:

- установить количество всех видов исходного сырья, используемого в процессе;
- определить количество и состав всех продуктов, получаемых в процессе производства (готовой продукции, используемых и неиспользуемых отходов);
- составить баланс производства при проектировании, при этом помогая в выборе различных видов оборудования, его мощности и количества.

В зависимости от заданной в работе марки ферросплава определяются расход рудной части шихты, углерода, флюсов, количество и состав металла, шлака и газовой фазы. Точность расчета шихты в значительной мере зависит от правильного принятия коэффициентов распределения элементов между продуктами плавки.

2.5.1. Исходные данные для расчета

Расчет шихты приведен для выплавки силикомарганца марки MnC17 [21]. Расчет производится на 100 кг рудной части шихты (агломерата).

Ниже даны состав силикомарганца и шихтовых материалов и распределение элементов между продуктами плавки.

Химический состав силикомарганца, %:

Mn	Si	C	P
66,5	17,5	1,6	0,60

Состав коксика, %: зола – 10,3; сера – 1,6; летучие вещества – 1,7; углерод – 85,2. В электродной массе содержится C = 77 %.

Таблица 2.3

Химический состав шихтовых материалов

Материалы	Содержание, %													
	Mn	Mn ₃ O ₄	MnO	Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P/P ₂ O ₅	SO ₃	ППП	Прочие
Марганцевый агломерат Северо-уральского месторождения	33,0	32,9	12,0	6,0	5,3	3,0	6,4	2,5	5,9	38	$\frac{0,2}{0,45}$	0,1	0,65	6,0
Кварцит	–	–	–	0,7	1,0	–	1,4	–	97,0	0,6	–	–	–	–
Зола коксика	0,62	–	0,85	16,1	23,0	–	5,5	–	41,5	26,4	$\frac{0,03}{0,07}$	25	–	–

Таблица 2.4

Распределение элементов между продуктами плавки

Элемент	Содержание, %		
	В металл	В шлак	В улет
Mn	80	12	8
P	70	4	26
Si	53	40	7
Fe	95	5	0
S	2	56	42

2.5.2. Примерный расчет шихты для выплавки силикомарганца в электропечах

Большинство марганцевых руд России, Украины и Грузии имеет повышенное содержание фосфора. В случае если его содержание в силикомарганце превышает стандарт, следует добавлять в шихту низкофосфористые марганцевые материалы (малофосфористый шлак, низкофосфористые руды).

Определение содержания элементов в сплаве по балансовым уравнениям

Уравнение в общем виде на 100 кг агломерата%

$$Q_p \cdot \langle \text{Э} \rangle \cdot \eta_{\text{Э}} = [\text{Э}] \cdot Q_{\text{Me}}$$

где Q_p – количество руды/агломерата (100 кг);

$\langle \text{Э} \rangle$ – доля элемента в сырье (руде, агломерате);

$\eta_{\text{Э}}$ – степень перехода элемента в сплав;

$[\text{Э}]$ – доля элемента в металле;

$Q_{\text{Ме}}$ – количество силикомарганца.

Балансовое уравнение по марганцу:

$$100 \cdot 0,33 \cdot 0,8 = 0,665 \cdot Q_{\text{Ме}},$$

где 100 – количество агломерата;

0,33 – доля марганца в агломерате;

0,8 – степень перехода марганца в металл;

0,665 – доля марганца в металле;

$Q_{\text{Ме}}$ – количество силикомарганца, $Q_{\text{Ме}} = 39,7$ кг.

Балансовое уравнение по фосфору при $Q_{\text{Ме}} = 39,7$ кг:

$$100 \cdot 0,002 \cdot 0,7 = 0,14 \cdot Q_{\text{Ме}},$$

$$100 \cdot 0,002 \cdot 0,7 = 0,14,$$

где 0,002 – доля фосфора в агломерате;

0,7 – степень перехода фосфора в металл.

В 39,7 кг металла находится 0,14 кг фосфора, содержание фосфора в силикомарганце 0,35 %, то есть ниже допустимой нормы ($\leq 0,6$ %).

В случае превышения допустимого содержания фосфора в металле рассчитывается необходимое количество добавляемых низкофосфористых материалов ($q_{\text{нф}}$) по уравнениям:

$$(100 \cdot 0,33 \cdot q_{\text{нф}} \cdot \% \text{ Mn}) \cdot 0,8 = 0,665 \cdot Q_{\text{Ме}},$$

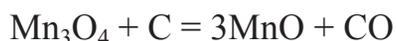
$$(100 \cdot 0,002 \cdot q_{\text{нф}} \cdot \% \text{ P}) \cdot 0,7 = 0,6 \cdot Q_{\text{Ме}},$$

где % Mn, % P – содержание марганца и фосфора в металле.

0,6 – предельное (или требуемое) содержание фосфора в металле.

Расчет количества восстановителя

Расчет количества необходимого углерода на восстановление марганца

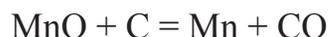


$$q'_c = 0,329 \cdot 100 \cdot \frac{12}{229} = 1,72 \text{ кг.}$$

Всего шихтовыми материалами вносится MnO

$$100 \cdot (0,12 + 0,329 \frac{213}{229}) = 43 \text{ кг.}$$

По реакции



требуется углерода:

$$q_c'' = 43 \cdot \frac{12}{71} \cdot (0,8 + 0,08) = 6,4 \text{ кг.}$$

Всего требуется углерода на восстановление марганца

$$q_c^{\text{Mn}} = q_c' + q_c'' ,$$

$$q_c^{\text{Mn}} = 1,72 + 6,4 = 8,12 \text{ кг.}$$

Количество марганца, переходящего в металл:

$$43 \cdot \frac{55}{71} \cdot 0,8 = 26,6 \text{ кг.}$$

Количество марганца, переходящего в шлак:

$$43 \cdot \frac{55}{71} \cdot 0,12 = 4,0 \text{ кг.}$$

Расчет количества углерода на восстановление кремния

Вносится кремнезема агломератом

$$100 \cdot 0,269 = 26,9 \text{ кг,}$$

где 0,269 – доля кремнезема в агломерате.

Количество кремния в силикомарганце (17,5 %)

$$39,7 \cdot 0,175 = 6,95 \text{ кг.}$$

Для получения сплава требуется кремнезема

$$q_{\text{SiO}_2} = \frac{6,95}{0,53} \cdot \frac{60}{28} = 28,0 \text{ кг,}$$

где 0,53 – доля перехода кремния в сплав;

60 и 28 – молярная масса SiO₂ и Si соответственно.

Необходимо дополнительно внести кремнезема

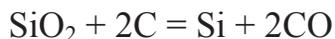
$$28,0 - 26,9 = 1,1 \text{ кг,}$$

или в пересчете на кварцит:

$$\frac{1,1}{0,97} = 1,13 \text{ кг,}$$

где 0,97 – доля кремнезема в кварците.

На восстановление кремнезема требуется углерода по реакции



$$q_c^{\text{Si}} = 28,0 \cdot \frac{24}{60} \cdot (0,53 + 0,07) = 6,7 \text{ кг,}$$

где 0,07 – доля кремния, теряемого с колошниковыми газами.

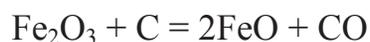
Переходит в шлак кремнезема

$$28,0 \cdot 0,4 = 11,2 \text{ кг,}$$

где 0,4 – доля кремнезема, переходящего в шлак.

Расчет количества углерода на восстановление железа

Количество углерода на восстановление Fe_2O_3 по реакции



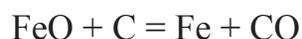
$$\frac{12}{160} \cdot 0,053 \cdot 100 = 0,397 \text{ кг,}$$

где 0,053 – доля Fe_2O_3 в агломерате;

12 и 160 – молярная масса углерода и Fe_2O_3 соответственно.

Всего вносится FeO агломератом $5,3 \cdot \frac{144}{160} + 3,0 = 7,8 \text{ кг.}$

Потребуется углерода на восстановление FeO по реакции



$$7,8 \cdot \frac{12}{72} \cdot 0,95 = 1,23 \text{ кг,}$$

где 0,95 – доля железа, переходящего в металл;

12 и 72 – молярная масса углерода и FeO соответственно.

Количество железа, переходящего в сплав:

$$7,8 \cdot \frac{56}{72} \cdot 0,95 = 5,75 \text{ кг.}$$

В шлак переходит FeO

$$7,8 \cdot 0,05 = 0,39 \text{ кг,}$$

где 0,05 – доля FeO, переходящего в шлак (см. табл. 2.4).

При выплавке силикомарганца на 1 т сплава расходуется около 1,2 кг железа из арматуры, следовательно, на 39,7 кг сплава расходуется 0,05 кг арматуры.

Всего переходит железа в силикомарганец

$$5,76 + 0,05 = 5,81 \text{ кг.}$$

Всего необходимо углерода на восстановление железа

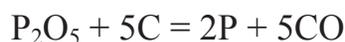
$$q_c^{\text{Fe}} = 0,397 + 1,23 = 1,63 \text{ кг.}$$

Расчет количества углерода на восстановление фосфора

Всего вносится P₂O₅ агломератом (см. табл. 2.5)

$$100 \cdot 0,0045 = 0,45 \text{ кг.}$$

Количество углерода на восстановление фосфора по реакции



$$q_c^{\text{P}} = 0,45 \cdot \frac{60}{142} (0,7 + 0,25) = 0,18 \text{ кг,}$$

где 0,7, 0,26 – доля фосфора, переходящего в металл и в улет соответственно.

Переходит фосфора в сплав

$$0,45 \cdot \frac{62}{142} = 0,14 \text{ кг.}$$

Переходит P₂O₅ в шлак

$$0,45 \cdot 0,04 = 0,018 \text{ кг.}$$

Всего расходуется углерода на восстановление оксидов из шихтовых материалов

$$\Sigma q_c' = q_c^{\text{Mn}} + q_c^{\text{Si}} + q_c^{\text{P}}$$

$$\Sigma q_c' = q_c^{\text{Mn}} + q_c^{\text{Si}} + q_c^{\text{P}} = 8,12 + 6,7 + 1,63 + 0,18 = 16,63 \text{ кг.}$$

Образуется монооксида углерода по реакции



$$16,63 \cdot \frac{28}{12} = 38,8 \text{ кг} \text{ или } 16,63 \cdot \frac{22,4}{12} = 31,04 \text{ нм}^3.$$

Колошниковый газ при выплавке силикомарганца содержит 85 % CO и 2 % H₂.

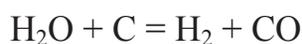
Количество колошникового газа:

$$\frac{31,04}{0,85} = 36,5 \text{ нм}^3.$$

Количество водорода в колошниковом газе:

$$36,5 \cdot 0,02 = 0,73 \text{ нм}^3.$$

Количество углерода для образования водорода по реакции



$$q_c'' = 0,73 \cdot \frac{12}{22,4} = 0,39 \text{ кг}.$$

Количество влаги, участвующей в реакции:

$$\frac{0,73 \cdot 18}{22,4} = 0,59 \text{ кг}.$$

Растворяется углерода в силикомарганце

$$q_c^{\text{Me}} = 39,7 \cdot 0,015 = 0,63 \text{ кг},$$

где 0,016 – доля углерода в силикомарганце.

Общий расход углерода:

$$\Sigma q_c = \Sigma q_c' + q_c'' + q_c^{\text{Me}},$$

$$\Sigma q_c = \Sigma q_c' + q_c'' + q_c^{\text{Me}} = 16,63 + 0,39 + 0,53 = 17,65 \text{ кг}.$$

Расчет прихода углерода

Количество углерода, вносимого электродами

Практика работы заводов показывает, что при выплавке силикомарганца расход электродной массы составляет 16–20 кг на 1 т сплава.

Если удельный расход 18 кг, на 39,7 кг сплава израсходуется $0,0397 \cdot 18 = 0,71$ кг электродной массы, тогда углерода:

$$0,71 \cdot 0,77 = 0,55 \text{ кг},$$

где 0,77 – доля углерода в электродной массе.

Необходимое количество углерода для выплавки сплава

$$17,65 - 0,55 = 17,1 \text{ кг.}$$

Расчет активного углерода в 100 кг кокса

Расход углерода на восстановление элементов из золы коксика:

$\text{SiO} + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	$10,3 \cdot 0,405 \cdot 0,6 \cdot \frac{24}{60} = 1,02 \text{ кг}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	$10,3 \cdot 0,23 \cdot 0,95 \cdot \frac{36}{160} = 0,506 \text{ кг}$
$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$	$10,3 \cdot 0,0007 \cdot 0,96 \cdot \frac{60}{142} = 0,003 \text{ кг}$
$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$	$10,3 \cdot 0,0085 \cdot 0,88 \cdot \frac{12}{71} = 0,013 \text{ кг}$
$\text{SO}_3 + 3\text{C} = \text{S} + 3\text{CO}$	$10,3 \cdot 0,025 \cdot \frac{35}{80} = 0,12 \text{ кг}$
Всего	1,668 кг

Остаток активного углерода в 100 кг кокса:

$$85,2 - 1,668 = 83,532 \text{ кг,}$$

где 85,2 – содержание углерода в коксе.

Расход сухого коксика с учетом в нем активного углерода

$$Q_{\text{кокс}} = \frac{17,1}{0,83532} = 20,5 \text{ кг.}$$

Количество золы, вносимой коксиком:

$$20,5 \cdot 0,103 = 2,1 \text{ кг.}$$

Результаты расчета состава и количества металла и шлака силикомарганца представлены в табл. 2.5 и 2.6.

При расчете количества и состава шлака не учитывались поступления компонентов из электродной массы в связи с малым их количеством (0,03–0,1 %).

Таблица 2.5

Количество и состав силикомарганца

Элемент	Поступило, кг		Всего	
	из шихты	из золы коксика	кг	%
Mn	26,6	$2,1 \cdot 0,0062 \cdot 0,8 = 0,01$	26,61	65,4
Si	6,95	$2,1 \cdot 0,415 \cdot 0,53 \cdot \frac{28}{60} = 0,21$	7,16	17,6
Fe	5,81	$2,1 \cdot 0,161 \cdot 0,95 = 0,32$	6,13	15,1
P	0,14	$2,1 \cdot 0,0003 \cdot 0,7 = 0,00044$	0,14044	0,34
C	0,63	–	0,63	1,557
S	$0,1 \cdot \frac{32}{80} \cdot 0,02 \cdot 0,0008$	$2,1 \cdot 0,01 \cdot 0,02 = 0,0004$	0,0012	0,003
Всего	40,1308	0,5408	40,6716	100

Таблица 2.6

Количество и состав шлака силикомарганца

Оксид	Поступило, кг		Всего	
	из шихты	из золы коксика	кг	%
Mn	5,15	$2,1 \cdot 0,0085 \cdot 0,12 = 0,002$	26,61	65,4
SiO ₂	11,2	$2,1 \cdot 0,415 \cdot 0,4 = 0,35$	7,16	17,6
FeO	0,39	$2,1 \cdot 0,21 \cdot 0,05 = 0,02$	6,13	15,1
P ₂ O ₅	0,018	$2,1 \cdot 0,0007 \cdot 0,04 = 0,000006$	0,14044	0,34
Al ₂ O ₃	3,8	$2,1 \cdot 0,264 = 0,55$		
CaO	6,4	$2,1 \cdot 0,055 = 0,1$	0,63	1,557
MgO	2,5	–		
S	0,04	$2,1 \cdot 0,01 \cdot 0,56 = 0,01$	0,0012	0,003
Прочие	6,0			
Всего	35,508	1,032	36,54	100

Вносится серы компонентами шихты

Вносится серы агломератом

$$100 \cdot 0,001 \cdot 0,4 = 0,04 \text{ кг.}$$

Вносится серы коксиком

$$20,5 \cdot 0,016 = 0,33 \text{ кг,}$$

где 0,016 – доля серы в коксике.

Вносится серы золой коксика

$$2,1 \cdot 0,0104 = 0,02 \text{ кг,}$$

где 0,0104 – доля серы в золе коксика.

Всего вносится серы

$$0,04 + 0,33 + 0,02 = 0,39 \text{ кг.}$$

Потери компонентов с колошниковой пылью и печными газами

Потери с колошниковой пылью

$$\text{марганца: } (43 + 2,1 \cdot 0,0085) \cdot 0,08 \cdot \frac{55}{71} = 2,503 \text{ кг;}$$

$$\text{кремния: } (28,0 + 2,1 \cdot 0,415) \cdot 0,07 \cdot \frac{28}{60} = 0,95 \text{ кг;}$$

$$\text{фосфора: } 0,45 \cdot 0,25 \cdot \frac{62}{142} = 0,05 \text{ кг.}$$

Всего: 3,5 кг.

Потери с электропечными газами:

$$\text{сера в виде SO}_3: \quad 0,39 \cdot 0,42 \cdot \frac{80}{32} = 0,41 \text{ кг;}$$

$$\text{летучие кокса: } 20,5 \cdot 0,017 = 0,35 \text{ кг.}$$

Потери в виде CO₂ – потери при прокаливании (п. п. п.) агломерата:

$$100 \cdot 0,0055 = 0,65 \text{ кг.}$$

Количество и состав газовой фазы

Количество окиси углерода, образующейся при восстановлении элементов шихты:

$$\Sigma q'_c + q''_c \cdot \frac{28}{12} = (16,63 + 0,39) \frac{28}{12} = 39,71 \text{ кг.}$$

Количество окиси углерода, образующейся при восстановлении элементов золы коксика:

$$0,01668 \cdot 20,5 \cdot \frac{28}{12} = 0,8 \text{ кг.}$$

Всего образуется окиси углерода

$$39,71 + 0,8 = 40,51 \text{ кг.}$$

Состав газовой фазы:

$$\text{CO: } 40,51 \cdot \frac{22,4}{28} = 32,4 \text{ нм}^3;$$

$$\text{CO}_2 : 0,65 \cdot \frac{22,4}{28} = 0,52 \text{ нм}^3;$$

$$\text{SO}_3 : 0,41 \cdot \frac{22,4}{80} = 0,11 \text{ нм}^3.$$

Состав и количество образующегося колошникового газа представлены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Состав и количество колошникового газа

Составляющие	Кг	Объем, нм ³	Объем, %	Масса, %
CO	40,51	32,4	93,94	96,5
CO ₂	0,65	0,52	1,50	1,55
SO ₃	0,41	0,11	0,32	0,97
H ₂	0,06	0,73	2,12	0,14
Летучие	0,35	0,73	2,12	0,84
Всего	41,98	34,49	100	100

Баланс марганца, кремния, железа, фосфора и углерода

Таблица 2.8

Баланс по марганцу

Приход			Расход		
Поступило	кг	%	Получено	кг	%
Марганцевый агломерат	33	99,96	Металл	26,61	80,61
Зола коксика	0,013	0,04	Шлак	3,9	11,81
			Улет	2,503	7,58
Всего	33,013	100	Всего	33,013	100

Таблица 2.9

Баланс по кремнию

Приход			Расход		
Поступило	кг	%	Получено	кг	%
Марганцевый агломерат	12,55	93,04	Металл	7,16	53,04
Кварцит	0,53	3,92	Шлак	5,39	39,92
Зола кокса	0,41	3,04	Улет	0,95	7,04
Всего	13,50	100	Всего	13,5	100

Таблица 2.10

Баланс по железу

Приход			Расход		
Поступило	кг	%	Получено	кг	%
Марганцевый агломерат	6,0	93,31	Металл	6,13	95,33
Кварцит	0,007	0,16	Шлак	0,30	4,67
Электродная арматура	0,05	0,78			
Зола кокса	0,37	5,75			
Всего	6,43	100	Всего	6,43	100

Таблица 2.11

Баланс по фосфору

Приход			Расход		
Поступило	кг	%	Получено	кг	%
Марганцевый агломерат	0,2	99,7	Металл	0,1404	70
Зола коксика	0,0006	0,3	Шлак	0,007	3,43
			Улет	0,0532	26,52
Всего	0,2006	100	Всего	0,2005	100

Таблица 2.12

Баланс по углероду

Приход			Расход		
Поступило	кг	%	Получено	кг	%
Коксик	17,1	96,68	На науглероживание	0,63	3,57
Электродная масса	0,55	3,12	Окисление до CO ($q_c' + q_c''$)	17,02	96,43
Всего	17,65	100	Всего	17,65	100

Сводный материальный баланс и расход шихтовых материалов на 1 т силикомарганца представлены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Сводный баланс

Задано	кг	%	Получено	кг	%
Марганцевый агломерат	100	81,51	Металл	40,67	33,15
Кварцит	1,13	0,92	Шлак	35,54	29,78
Коксик	20,5	16,71	Колошниковый газ	41,98	34,22
Электродная масса	0,71	0,58	Улет элементов	3,5	2,85
Электродная арматура	0,05	0,04			
Невязка	0,3	0,24			
Всего	122,69	100	Всего	122,69	100

На основании сводного материального баланса определяется расход шихтовых материалов на натуральную и базовую (сумма кремния и марганца – 62 %) тонну силикомарганца (табл. 2.14).

Таблица 2.14

Расход шихтовых материалов на 1 т силикомарганца

Материал	Расход на 1 т, кг	
	натуральную	базовую
Марганцевый агломерат	2458,8	2429,2
Кварцит	27,8	27,5
Коксик	504,5	498,4
Электродная масса	17,5	17,3

Расчет количества продуктов плавки на одну натуральную тонну силикомарганца

Металл: $40,67 \cdot 24,588 = 1000$ кг.

Шлак: $36,54 \cdot 24,588 = 898,4$ кг.

Колошниковый газ: $41,98 \cdot 24,588 = 1032,2$ кг.

Улет элементов: $3,5 \cdot 24,588 = 86,1$ кг,

где 24,588 – коэффициент пересчета на одну натуральную тонну силикомарганца.

2.6. Расчет шахты для плавки углеродистого ферромарганца бесфлюсовым методом

Целью плавки бесфлюсовым методом [3] является получение наряду с углеродистым ферромарганцем марганцовистого шлака с низким содержанием фосфора. Этот передельный шлак является основным материалом, из которого получают низкофосфористый силикомарганец – полупродукт для производства среднеуглеродистого ферромарганца.

Состав ферромарганца (по основным элементам): 80 % Mn; 1,5 % Si; 6,5 % C; 12 % Fe; 0,03 % P.

Состав передельного шлака: 35–40 % Mn; 30–40 % SiO₂.

Сведения о химическом составе сырых материалов даны в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Химический состав шихтовых материалов

Материалы	Содержание, %												
	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	H ₂ O	C	S	Зола	Летучие и влага
Руда марганцевая	59	14	2,0	13,0	1,8	2,0	0,4	0,35	7,45	–	–	–	–
Коксик	–	–	–	–	–	–	–	–	6,0	78,0	1,6	12,0	2,4
Зола коксика	–	2,0	29,0	39,0	2,8	26,0	1,0	0,20	–	–	–	–	–
Железная стружка	–	Mn 0,4	Fe 90,0	Si 0,2	–	–	–	P 0,03	–	0,34	0,03	–	9,0

Расчет ведется на 100 кг марганцевой руды.

Таблица 2.16

Распределение элементов между продуктами плавки

Элемент	Содержание, %		
	В металл	В шлак	В улет
Марганец	60	30	10
Железо	94	6	–
Кремний	4	96	–
Фосфор	77	3	20
Сера коксика	–	50	50

100 кг руды содержат марганца:

$$\text{в MnO}_2 \quad 59 \cdot \frac{55}{87} = 37,29 \text{ кг};$$

$$\text{в MnO} \quad 14 \cdot \frac{55}{71} = 10,84 \text{ кг};$$

$$\Sigma = 48,13 \text{ кг.}$$

Из этого количества переходит:

$$\text{в сплав} \quad 48,13 \cdot 0,6 = 28,88 \text{ кг};$$

$$\text{в шлак} \quad 48,13 \cdot 0,30 = 14,44 \text{ кг};$$

$$\text{в улет} \quad 48,13 \cdot 0,10 = 4,81 \text{ кг.}$$

Получается ферромарганца

$$28,88 : 0,8 = 36,11 \text{ кг.}$$

Требуется железа

$$36,11 \cdot 0,12 = 4,33 \text{ кг.}$$

Из 100 кг марганцевой руды восстановится железа

$$100 \cdot 0,02 \cdot \frac{112}{160} \cdot 0,94 = 1,32 \text{ кг.}$$

2.6.1. Расчет восстановителя

Принимается, что высшие оксиды марганца превращаются в закись-окись марганца путем диссоциации при нагреве. Восстановление закись-окиси и закиси марганца происходит твердым углеродом коксика.

Количество кислорода, выделяющегося при восстановлении оксидов руды, показано в табл. 2.17. Всего кислорода, связываемого твердым углеродом, 14,44 кг.

Для связывания 14,44 кг кислорода в окись углерода требуется углерода

$$14,44 \cdot \frac{12}{16} = 10,83 \text{ кг.}$$

Таблица 2.17

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении руды

Реакция	Из 100 кг руды восстанавливается, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
$3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	$59 \frac{229}{261} = 51,76 \text{ Mn}_3\text{O}_4$	$59 - 51,76 = 7,24$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{MnO} + \text{CO}$	$51,76 \frac{213}{229} = 48,14 \text{ MnO}$	$51,76 \frac{16}{229} = 3,62$
$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$	$(48,14 + 14,0) \cdot 0,7 \frac{55}{71} = 33,69 \text{ Mn}$	$62,14 \cdot 0,7 \frac{16}{71} = 9,80$
$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	$13 \cdot 0,04 \frac{28}{60} = 0,24 \text{ Si}$	$0,24 \cdot 32 : 28 = 0,27$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	1,32 Fe	$1,32 \cdot 48 : 112 = 0,56$
$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$	$0,35 \cdot 0,97 \frac{62}{142} = 0,15 \text{ P}$	$0,15 \cdot 80 : 62 = 0,19$

Часть углерода, вносимого коксиком, затрачивается на восстановление оксидов золы коксика.

Для восстановления оксидов железа и кремнезема, содержащихся в золе 100 кг коксика, требуется углерода, кг:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{C} \quad 12,0 \cdot 0,29 \cdot 0,94 \cdot \frac{36}{160} = 0,74$$

$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{C} \quad 12,0 \cdot 0,39 \cdot 0,04 \cdot \frac{24}{60} = 0,07$$

$$\Sigma = 0,81 \text{ кг.}$$

Активного углерода в коксике содержится

$$78,0 - 0,81 = 77,19 \text{ кг или } 77,19 \text{ \%}.$$

Для восстановления оксидов руды требуется коксика

$$10,83 : 0,7719 = 14,03 \text{ кг.}$$

Для науглероживания сплава требуется углерода

$$36,11 \cdot 0,065 = 2,35 \text{ кг}$$

или коксика

$$2,35 : 0,7719 = 3,05 \text{ кг.}$$

Расход электродной массы на 100 кг руды составляет 0,8 кг; при содержании в ней 85 % углерода она заменит

$$0,8 \cdot 0,85 : 0,7719 = 0,88 \text{ кг коксика.}$$

Если учесть, что 10 % углерода коксика сгорит на колошнике, то потребуется коксика

$$(14,03 + 3,05 - 0,88) \cdot 1,10 = 17,83 \text{ кг.}$$

Коксик внесет золы

$$17,83 \cdot 0,12 = 2,14 \text{ кг.}$$

Из золы коксика перейдет в сплав:

$$\text{железа: } 2,14 \cdot 0,29 \cdot 0,94 \cdot \frac{112}{160} = 0,41 \text{ кг;}$$

$$\text{кремния: } 2,14 \cdot 0,39 \cdot 0,04 \cdot \frac{24}{60} = 0,014 \text{ кг;}$$

$$\text{фосфора: } 2,14 \cdot 0,002 \cdot 0,77 \cdot \frac{62}{142} = 0,001 \text{ кг.}$$

При этих реакциях освободится кислорода

$$0,173 + 0,019 + 0,002 = 0,194 \text{ кг,}$$

на что требуется $0,194 \cdot \frac{12}{16} = 0,083$ кг углерода.

В сплав перейдет железа из руды и золы коксика

$$1,32 + 0,41 = 1,73 \text{ кг.}$$

Требуется внести железа стружкой

$$4,33 - 1,73 = 2,60 \text{ кг,}$$

для чего потребуется железной стружки: $2,60/0,90 = 2,89 \text{ кг.}$

Таблица 2.18

Состав и количество сплава

Элемент	Расчеты	кг	%
Mn	$28,88 + (2,89 \cdot 0,004) =$	28,89	80,34
Fe	$1,32 + 0,41 + 2,60 =$	4,33	12,04
Si	$0,24 + 0,014 + (2,89 \cdot 0,002) =$	0,260	0,72
C	$2,35 + (2,89 \cdot 0,0034) =$	2,360	6,55
P	$0,35 \cdot 0,77 \cdot \frac{62}{142} + 0,001 + (2,89 \cdot 0,0003) =$	0,118	0,33
S		0,001	0,02
Всего		35,959	100,00

Таблица 2.19

Состав и количество шлага

Оксид	Переходит в шлаг, кг			
	из марганцевой руды	из золы коксика	всего	
			кг	%
MnO	$14,44 \cdot \frac{71}{55} = 18,64$	$2,14 \cdot 0,020 = 0,043$	18,683	50,38
SiO ₂	$13 \cdot 0,96 = 12,48$	$2,14 \cdot 0,39 \cdot 0,96 = 0,800$	13,280	35,81
FeO	$2 \cdot 0,06 \cdot \frac{144}{160} = 0,10$	$2,14 \cdot 0,29 \cdot 0,06 \cdot \frac{144}{160} = 0,033$	0,133	0,36
CaO	1,80	$2,14 \cdot 0,028 = 0,060$	1,860	5,01
Al ₂ O ₃	2,00	$2,14 \cdot 0,26 = 0,556$	2,556	6,89
MgO	0,40	$2,14 \cdot 0,01 = 0,021$	0,421	1,14
P ₂ O ₅	$0,35 \cdot 0,03 = 0,011$	$2,14 \cdot 0,002 \cdot 0,05 = 0,0002$	0,011	0,03
Сера из коксика		$17,83 \cdot 0,016 \cdot 0,5 = 0,14$	0,140	0,38
Всего			37,084	100,0

Кратность шлага $37,084 : 35,959 \approx 1,0$.

Количество газов

При восстановлении оксидов руды и золы коксика выделяется кислорода

$$14,44 + 0,173 + 0,019 + 0,002 = 14,634 \text{ кг.}$$

При восстановлении образуются

$$14,634 \cdot \frac{28}{16} = 25,62 \text{ кг CO.}$$

До углекислоты сгорает углерода

$$17,83 \cdot 0,78 \cdot 0,10 = 1,39 \text{ кг,}$$
$$1,39 - 0,083 = 1,307 \text{ кг,}$$

где 0,083 – углерод, расходуемый на восстановление оксидов золы.

Образуется CO_2

$$1,307 \cdot \frac{44}{12} = 4,792 \text{ кг.}$$

Для окисления углерода требуется кислорода

$$1,307 \cdot \frac{32}{12} = 3,485 \text{ кг.}$$

При диссоциации MnO_2 выделяется кислорода 7,24 кг.

Свободный кислород ($7,24 - 3,485 = 3,755$ кг) окислит

$$3,755 \cdot \frac{28}{16} = 6,571 \text{ кг CO.}$$

Образуется углекислоты

$$3,755 \cdot \frac{44}{16} = 10,326 \text{ кг.}$$

Всего образуется газов, кг:

летучие коксика	$17,83 \cdot 0,024 =$	0,428
летучие электродной массы	$0,8 \cdot 0,15 =$	0,120
летучие стружки	$2,89 \cdot 0,09 =$	0,260
влага руды	$100 \cdot 0,0745 =$	7,450
влага коксика	$17,83 \cdot 0,06 =$	1,070
улет марганца	$48,13 \cdot 0,1 =$	4,810
улет фосфора	$0,35 \cdot 0,20 \cdot \frac{62}{142} =$	0,031
улет серы	$17,83 \cdot 0,016 \cdot 0,5 =$	0,140

Материальный баланс плавки

Задано		Получено	
Наименование материалов	кг	Наименование продукта	кг
Руда марганцевая	100,00	Сплав	35,959
Коксик	17,83	Шлак	37,084
Электродная масса	0,80	Газы: летучие коксика, стужки и электродной массы (0,428 + 0,260 + 0,120)	0,808
		влага руды и коксика (7,450 + 1,070)	8,520
		улет элементов	4,981
		окись углерода (25,62 – 6,571)	19,05
		углекислый газ (4,792 + 10,326)	15,118
		Итого газов	48,477
Всего	121,520	Всего	121,520

Расход материалов на 1 т сплава (80 % Mn), кг:

	расчетный	производственный
руды марганцевой (48 % Mn)	$100 : 35,959 \cdot 1000 = 2780$	2736
железной стружки	$2,89 : 35,959 \cdot 1000 = 80$	84
коксика	$17,83 : 35,959 \cdot 1000 = 496$	516
электродной массы	$0,80 : 35,959 \cdot 1000 = 22$	–

2.7. Расчет шихты для выплавки среднеуглеродистого ферромарганца

Расчет шихты для выплавки среднеуглеродистого ферромарганца [3] ведется на 100 кг силикомарганца. Состав шихтовых материалов в пересчете на основные составляющие приведен в табл. 2.21.

На основании опытных заводских данных задаются следующие условия [14–18]:

1. Использование кремния из силикомарганца 74,5 %; 1,5 % переходит в сплав, остальное количество (24 %) окисляется кислородом диссоциации MnO_2 .
2. Распределение марганца (руды), %: в металл 32, в шлак 52, в улет 16.
3. MnO_2 диссоциирует до Mn_3O_4 без затраты кремния; Mn_3O_4 до MnO восстанавливается кремнием.

4. 70 % P из руды переходит в сплав, 20 % – в шлак, 10 % – в улет.

5. Допускается, что углерод электродов в восстановлении оксидов не участвует.

Таблица 2.21

Состав шихтовых материалов

Шихтовые материалы	Химический состав, %									
	CO ₂	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO ₂	Mn	P ₂ O ₅	H ₂ O
Марганцевая руда	–	12,00	1,32	2,33	0,88	0,85	75,92	48,0	0,41	6,29
Известь	8,56	0,50	90,0	0,30	0,20	0,40	–	–	0,04	–
Силикомарганец	C 0,9	Si 20,0	–	Fe 12,0	Al 1,51	–	–	65,5	P 0,09	–

Определение навески марганцевой руды

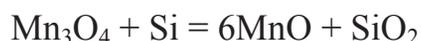
1. При высокой температуре MnO₂ диссоциирует до Mn₃O₄ по реакции



Получается из 100 кг руды

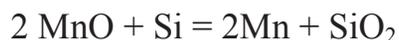
$$75,92 \frac{229}{261} = 66,61 \text{ кг Mn}_3\text{O}_4 \text{ и } 75,92 - 66,61 = 9,31 \text{ кг O}_2.$$

2. При восстановлении Mn₃O₄ по реакции



образуется $66,61 \frac{426}{458} = 61,95$ кг MnO и выделяется кислорода, идущего на окисление кремния, $66,61 - 61,95 = 4,66$ кг.

3. При восстановлении оксида марганца MnO до металла по реакции



выделяется кислорода $61,95(0,32 + 0,16) \frac{32}{142} = 6,701$ кг.

Здесь 0,32 соответствует 32 % Mn, переходящего в сплав, а 0,16 – 16 % улета Mn.

4. Силикомарганец вносит кремния $100 - 0,20 - 0,76 = 15,2$ кг, из них 1,5 кг переходит в сплав.

5. Для связывания кислорода руды имеется кремния: $15,2 - 1,5 = 13,7$ кг.

13,7 кг кремния в состоянии связать $13,7 - 32/28 = 15,65$ кг кислорода, что

соответствует $\frac{15,65 \cdot 100}{4,66 + 6,704} = \frac{16,65 \cdot 100}{11,364} = 138$ кг руды.

Определение навески извести

1. В шлак перейдет из руды $138,0 - 0,12 = 16,56$ кг SiO_2 .

2. Образуется при восстановлении руды кремнием силикомарганца

$$13,7 - 60/28 = 29,35 \text{ кг } \text{SiO}_2.$$

3. Образуется при окислении кремния кислородом диссоциации MnO_2

$$100 - 0,20 - 0,24 - 60/28 = 10,28 \text{ кг } \text{SiO}_2.$$

Всего образуется кремнезема: $16,56 + 29,35 + 10,28 = 56,19$ кг.

При основности шлака 1,4 потребуется оснований: $56,19 - 1,4 = 78,67$ кг.

В руде содержится оснований (1 кг MgO – эквивалент 1,4 кг CaO)

$$\frac{138(1,32 + 0,85 \cdot 1,4)}{100} = 3,46 \text{ кг.}$$

Необходимо внести оснований известью $78,67 - 3,46 = 75,21$ кг.

Потребуется извести

$$75,21 / (0,90 + 0,004 - 1,4) = 83,60 \text{ кг.}$$

Количество и состав шлака

Из руды марганцевой перейдет:

$$\text{MnO} \quad 138 - 0,6195 - 0,52 = 44,46;$$

$$\text{SiO}_2 \quad 138 - 0,12 = 16,56;$$

$$\text{FeO} \quad 138 - 0,23 = 3,17;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 138 - 0,0088 = 1,21;$$

$$\text{CaO} \quad 138 - 0,013 = 1,79;$$

$$\text{MgO} \quad 138 - 0,0085 = 1,17;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \quad 138 - 0,004 - 0,20 = 0,11.$$

Итого: 68,470.

От окисления силикомарганца:

$$\text{SiO}_2 \quad 29,35 + 10,28 = 39,63;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 1,51 - 102/54 = 2,852.$$

Итого: 42,482.

Из извести перейдет:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 & 83,60 - 0,005 = 0,418; \\ \text{FeO} & 83,60 - 0,003 = 0,251; \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & 83,60 - 0,002 = 0,167; \\ \text{CaO} & 83,60 - 0,9 = 75,24; \\ \text{MgO} & 83,60 - 0,004 = 0,334; \\ \text{P}_2\text{O}_5 & 83,60 - 0,0004 = 0,033. \end{aligned}$$

Итого: 76,443.

Таблица 2.22

Количество и состав шлака

Компонент	В шлак переходит, кг			Масса шлака, кг	Состав шлака, %
	из марганцевой руды	от окисления силикомарганца	из извести		
MnO	44,46	–	–	44,46	23,72
SiO ₂	16,56	39,63	0,418	56,608	30,21
FeO	3,17	–	0,251	3,421	1,83
Al ₂ O ₃	1,21	2,852	0,167	4,229	2,26
CaO	1,79	–	75,24	77,03	41,10
MgO	1,17	–	0,334	1,504	0,80
P ₂ O ₅	0,11	–	0,033	0,143	0,08
Σ	68,47	42,482	76,443	187,395	100,0

Количество и состав металла

Из руды марганцевой перейдет:

$$\begin{aligned} \text{Mn} & 138 - 0,48 - 0,32 = 21,197; \\ \text{P} & 138 - 0,0018 - 0,70 = 0,174. \end{aligned}$$

Итого: 21,371.

От окисления силикомарганца:

$$\begin{aligned} \text{Mn} & 100 - 0,655 = 65,5; \\ \text{Si} & 1,5; \\ \text{Fe} & 100 - 0,12 = 12,0; \\ \text{C} & 0,9; \\ \text{P} & 100 \cdot 0,0009 = 0,09. \end{aligned}$$

Итого: 79,99.

Количество и состав металла

Компонент	В сплав переходит, кг		Масса сплава, кг	Состав сплава, %
	из марганцевой руды	из силикомарганца		
Mn	21,197	65,5	86,70	85,54
Fe	0,174	12,0	12,0	11,83
Si	–	1,5	1,50	1,48
C	–	0,9	0,90	0,89
P	–	0,09	0,264	0,26
Σ	21,371	79,99	101,36	100,0

Кратность шлака $\frac{187,395}{101,36} = 1,84$.

Количество газов

При диссоциации MnO_2 руды выделяется кислорода

$$138 - 0,0931 = 12,848 \text{ кг.}$$

При нагреве руды выделяется влаги

$$138,0 - 0,0629 = 8,680 \text{ кг.}$$

При нагреве извести выделяется CO_2

$$83,60 - 0,0856 = 7,157 \text{ кг.}$$

Для окисления 24 % кремния из силикомарганца требуется кислорода

$$100 \cdot 0,24 \cdot 0,20 \frac{32}{28} = 5,48 \text{ кг.}$$

Для окисления алюминия из силикомарганца требуется кислорода

$$1,5 - 48/54 = 1,33 \text{ кг.}$$

После окисления кремния и алюминия останется свободного кислорода

$$12,848 - 5,48 - 1,33 = 6,038 \text{ кг.}$$

Всего получено газов:

$$6,038 + 8,680 + 7,157 = 21,875 \text{ кг.}$$

Улет марганца составит $138 - 0,48 - 0,16 = 10,598 \text{ кг.}$

Улет фосфора составит $138 - 0,0018 - 0,10 = 0,025 \text{ кг.}$

Материальный баланс

Задано	кг	Получено	кг
Марганцевая руда	138,0	Сплав	101,36
Силикомарганец	100,0	Шлак	187,395
Известь	83,60	Газы	21,875
		Улет	10,623
		Невязка	0,347
Всего	321,6	Всего	321,600

Извлечение марганца

Задано марганца $(138 \cdot 0,48) + (100 \cdot 0,655) = 131,74$ кг.

Перешло марганца в сплав 86,70 кг.

$$\text{Извлечение} = \frac{86,70 \cdot 100}{131,74} = 65,8 \%$$

Расход шихтовых материалов на 1 т сплава:

$$\text{руды марганцевой (48 \% Mn)} \quad \frac{138 \cdot 1000}{101,36} = 1371 \text{ кг;}$$

$$\text{силикомарганца (20 \% Si, 65,5 \% Mn)} \quad \frac{100 \cdot 1000}{101,36} = 987 \text{ кг;}$$

$$\text{извести} \quad \frac{83,60 \cdot 1000}{101,36} = 825 \text{ кг.}$$

2.8. Технология металлического марганца и расчет шихты для его выплавки силикотермическим методом

Металлический марганец получают алюминотермическим, силикотермическим или электролитическим методами. Сортамент и химический состав металлического марганца представлены в табл. 2.25.

Наиболее широкое распространение получил электротермический кремневосстановительный способ выплавки металлического марганца. Этот метод основан на реакции восстановления марганца из оксидов руды или шлака кремнием передельного силикомарганца [19].

Химический состав металлического марганца (ГОСТ 6008–90)

Марка	Способ производства	Содержание, % мас.				
		Mn, не менее	C	Si	P	S
Mn998	электролитический	99,8	0,04	–	0,003	0,003
Mn997		99,7	0,06	–	0,05	0,10
Mn965	электротермический	96,5	0,10	0,8	0,05	0,05
Mn95		95,0	0,20	1,8	0,07	0,05

Для обеспечения требуемого содержания ведущего элемента и примесей (фосфора, железа и др.) исходное марганцеворудное сырье должно быть богатым по марганцу и относительно чистым по фосфору. В случае применения фосфористого марганцеворудного сырья производится его пирометаллургическая дефосфорация с получением малофосфористого марганцевого шлака (МФШ) [17, 18].

Технология металлического марганца требует проведения трех технологических стадий (рис. 2.6):

- I – получение передельного малофосфористого марганцевого шлака;
- II – выплавка передельного силикомарганца;
- III – получение металлического марганца.

Особенностью трехстадийной технологии получения марганца является сравнительно небольшое сквозное извлечение ведущего элемента ($\eta_{Mn} = 50\text{--}55\%$), что является причиной высокого удельного расхода электроэнергии и влечет за собой значительные потери марганца с отвальными шлаками.

Совершенствование трехстадийной схемы производства металлического марганца силикотермическим способом заключается в уменьшении потерь марганца с отвальными шлаками именно на третьей стадии, а также в повышении стойкости периклазовой футеровки ванны печи и снижении удельного расхода электроэнергии.

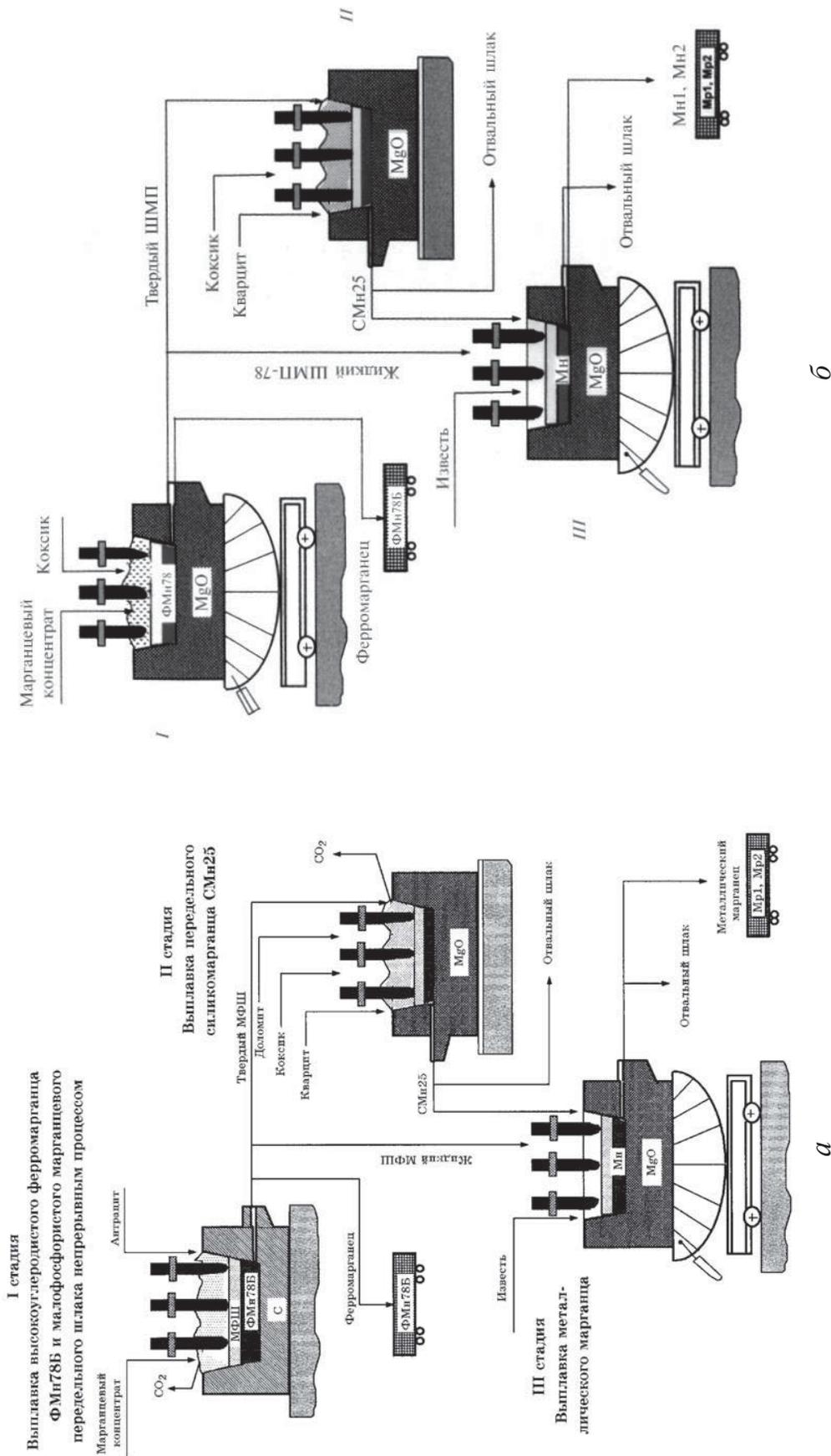
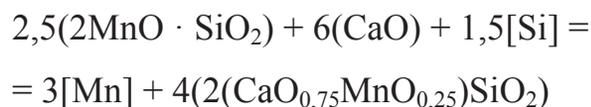


Рис. 2.6. Комбинированная трехстадийная технологическая схема производства металлического марганца силикотермическим способом с получением на первой стадии высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78Б и передельного марганцевого шлага ШМП-78 в рудовосстановительной (а) и рафинировочной (б) печах

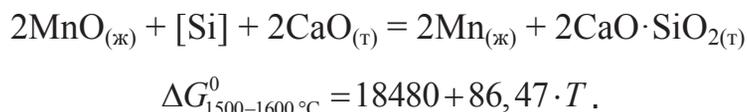
Физико-химическую сущность силикотермического процесса выплавки металлического марганца можно представить в общем виде суммарной реакцией [22]



Восстановление марганца из MnO кремнием можно описать уравнением



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



2.8.1. Выплавка низкофосфористого марганцевого шлага

На первой стадии (см. рис. 2.6) получают передельный высокомарганцевый низкофосфористый шлаг (ШМП 78) и товарный высокоуглеродистый ферромарганец с содержанием фосфора < 0,7 %. Малофосфористый марганцевый шлаг может быть получен в рудовосстановительной (рис. 2.6, а) или рафинировочной печи (рис. 2.6, б) [18].

В рафинировочной печи может быть получен более богатый марганцем шлаг. Малофосфористый марганцевый шлаг должен удовлетворять следующим техническим требованиям:

Марка	ШМП 45-В	ШМП 45-1	ШМП 43	ШМП 40
Массовое содержание, %:				
марганца (не менее)	45	45	43	40
фосфора (не более)	0,01	0,017	0,017	0,01

Получают шлаг периодическим процессом в рудовосстановительных электропечах с магнезитовой футеровкой мощностью 5–7 МВ·А (рис. 2.7).

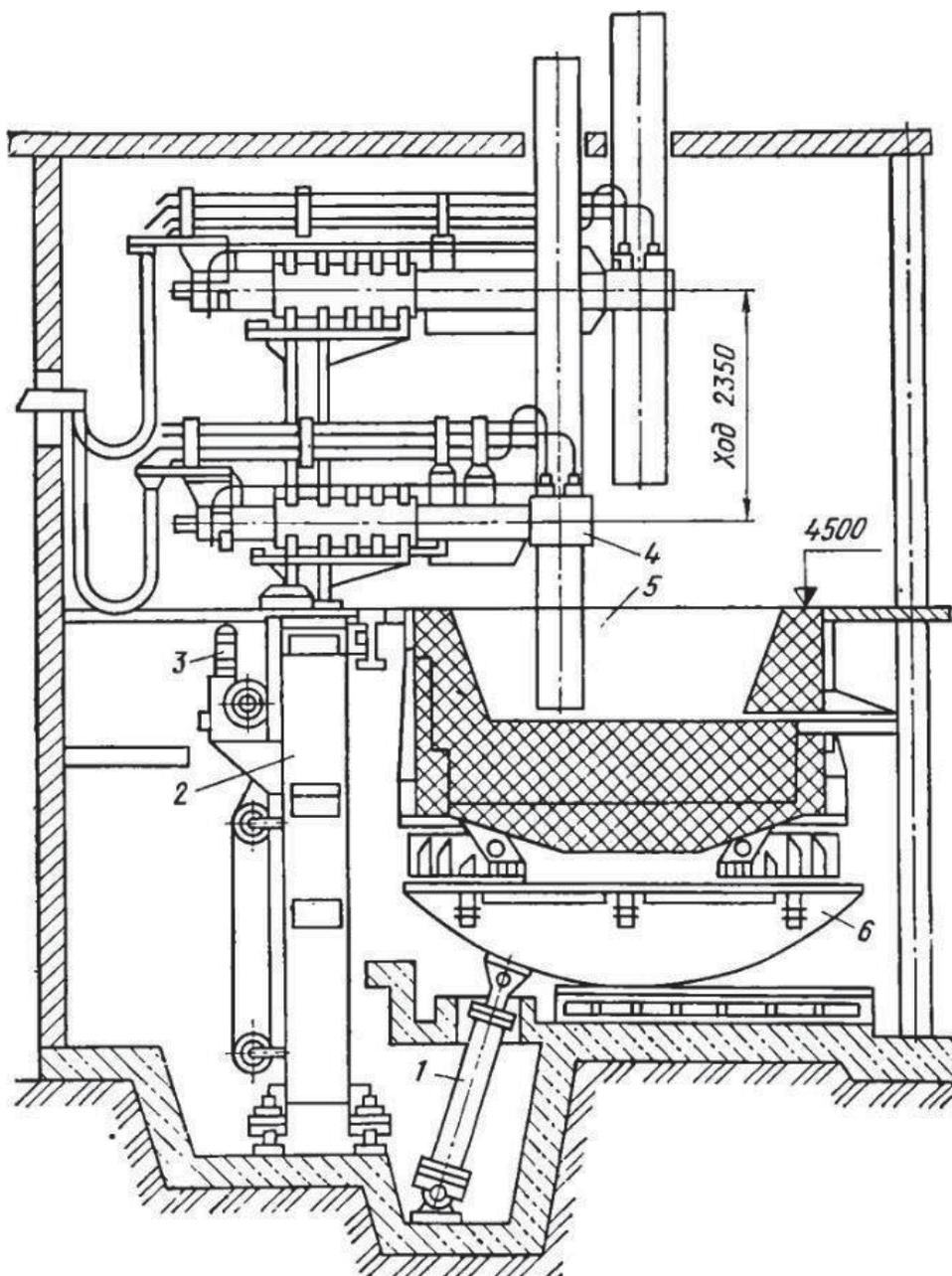


Рис. 2.7. Рудовосстановительная электропечь мощностью 5 МВ·А для получения малофосфористого марганцевого шлака и металлического марганца: 1 – механизм наклона печи; 2 – шахта стойки электрододержателя; 3 – механизм перемещения электродов; 4 – электрододержатель; 5 – ванна печи; 6 – опорные секторы

Марганцевый концентрат загружают на подину и включают печь: напряжение на электродах 160 В, через 40–60 мин трансформатор переключают на напряжение 142 В, к концу плавки ванну подогревают напряжением 127,5 В. Продолжительность плавки массой 12 т составляет 3 ч. На плавку расходуется 12,5–13 т концентрата, 0,8–1 т коксика, 1,7–2,7 т отходов коксохимических

заводов, 1 т отвального шлака товарного силикомарганца (15–17 % Mn и 46–48 % SiO₂). Для получения шлака с низкой вязкостью необходимо поддерживать содержание SiO₂ на уровне 27–29 %, а для снижения концентрации фосфора в шлаке в попутный металл добавляют железный лом.

Таблица 2.26

Химический состав малофосфористого шлака

МФШ	Содержание компонентов, % мас.									
	Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	S	TiO ₂	C
Богатый	45,8–	0,008–	26,5–	4,7–	2,0–	2,9–	0,17–	0,29–	0,15–	0,07–
	46,5	0,017	27,1	6,9	3,4	3,2	0,28	0,34	0,16	0,09
Бедный	39,9–	0,01	25,3–	5,9–	2,3–	9,7–	0,3–	0,5	–	0,25–
	40,3		26,5	6,3	2,5	9,8	0,4			0,4

Полученный МФШ в твердом виде идет на производство передельного силикомарганца, а в жидком – на получение металлического марганца.

2.8.2. Выплавка передельного силикомарганца

Передельный силикомарганец получают в рудовосстановительных электропечах путем совместного восстановления марганца и кремния из шихты, состоящей из передельного малофосфористого марганцевого шлака, кварцита и коксика.

Процесс организован непрерывно с равномерным выпуском металла и шлака из печи. В сплав переходит до 84 % марганца и до 60 % кремния. Выпуск производится шесть раз в смену по три выпуска в один и тот же ковш.

Перед разливкой силикомарганца осуществляют его выдержку в ковше (~ 20 мин), что снижает содержание углерода в результате всплывания его в виде карбида кремния [14, 15, 17].

Жидкий силикомарганец подвергают грануляции в воде или разливают в изложницы, а после остывания дробят до фракции < 40 мм.

Для получения силикомарганца с низким содержанием железа в печах 5–7 МВ·А используют не самоспекающиеся, а графитированные электроды диаметром 450 мм.

Химический состав передельного силикомарганца (СТП 144-5.12-82)

Марка	Содержание компонентов, % мас.			
	Si, не менее	С	Р	Fe
СМнП-В	28	0,05	0,050	2,0
СМнП-1	28	0,07	0,050	2,3
СМнП-2	27	0,15	0,070	2,8

2.8.3. Выплавка металлического марганца

Плавку металлического марганца [22] ведут с использованием жидкого малофосфористого марганцевого шлака в рафинировочных электропечах мощностью 5000–7000 кВ·А (рис. 2.8).

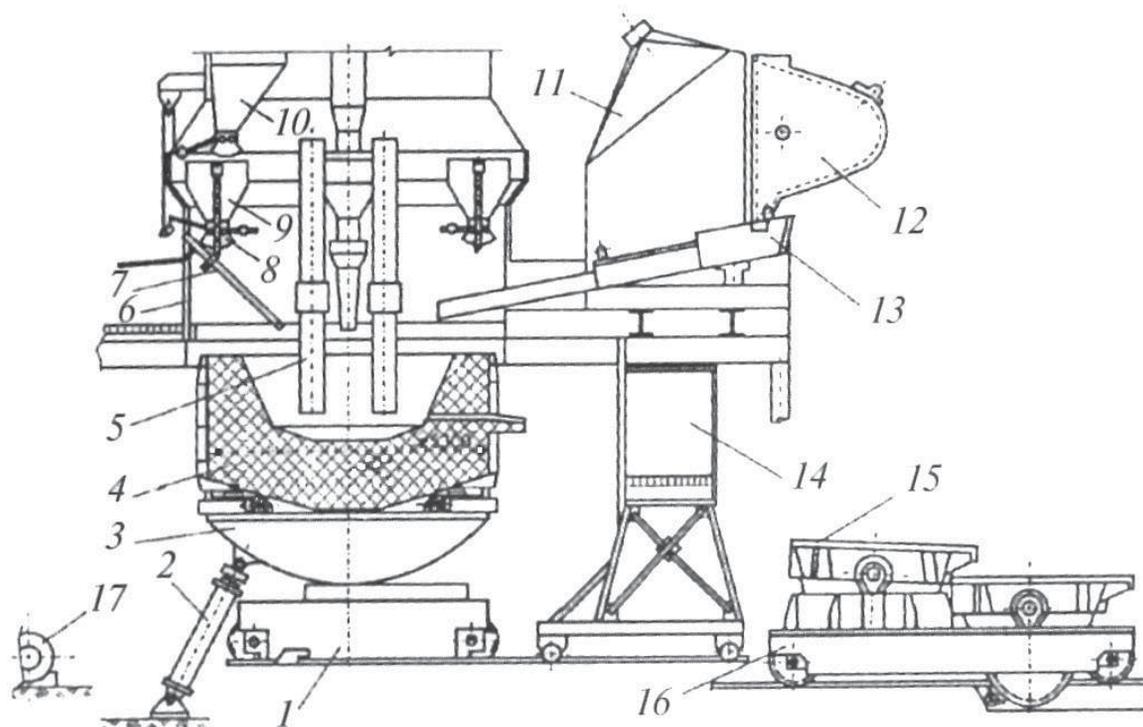


Рис. 2.8. Рафинировочная электропечь мощностью 7 МВ·А с выкатной ванной:

- 1 – тележка выката ванны; 2 – гидроцилиндр механизма наклона печи;
 3 – льюлька; 4 – периклазовая футеровка ванны; 5 – графитированные электроды;
 6 – шторы с вытяжным зонтом; 7 – загрузочный лоток; 8 – челюстной затвор;
 9 – промежуточный бункер; 10 – печной бункер; 11 – камера с вытяжным зонтом;
 12 – ковш с малофосфористым шлаком; 13 – заливной желоб;
 14 – тележка горновой площадки; 15 – металлоприемный ковш; 16 – ковшовая тележка

Ванну футеруют магнезитовым кирпичом. В качестве флюса применяют ферросплавную известь с малым количеством примесей (особенно фосфора), содержащую, % мас.: CaO 93,2; SiO₂ 0,3–0,5; FeO 0,04; Al₂O₃ 0,1; MgO 0,5; S 0,03; P 0,005 и п. п. п. 7,5–7,8.

Восстановителем является передельный дробленый (гранулированный) либо жидкий силикомарганец.

Плавка делится условно на три периода:

1) заправка, загрузка силикомарганца на подину (1/3 от общей загрузки), заливка жидкого шлака, загрузка извести, расплавление шихты;

2) загрузка оставшегося количества силикомарганца, полное расплавление;

3) продувка металла воздухом с целью доводки по кремнию.

Общая продолжительность плавки составляет около 3 ч.

Съем электроэнергии на плавку ведется из расчета 1000–1200 кВт·ч на 1 т залитого малофосфористого марганцевого шлака. Металл и шлак из печи выпускают одновременно в предварительно ошлакованный стальной ковш.

Сплав разливают на разливочной машине, а шлак, содержащий до 5 % корольков сплава, может быть разлит в изложницы либо на конвейерной машине. Для получения плотного слитка сплав можно вакуумировать. Получаемый металлический марганец по содержанию регламентируемых элементов соответствует требованиям ГОСТ (табл. 2.25).

Ориентировочный химический состав отвального шлака металлургического марганца, % мас.:

Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P	C	S
13,7–	27,9–	44,0–	3,0–	1,8–	0,14–	0,003–	0,12–	0,08–
15,4	29,0	45,4	3,6	3,5	0,20	0,005	0,23	0,34

Благодаря повышенному содержанию марганца в отвальном шлаке его можно использовать в сталеплавильных процессах вместо извести, что экономит марганцевые ферросплавы при выплавке стали. Пути совершенствования технологии и повышения технико-экономических

показателей производства металлического марганца связаны с получением шлака с пониженным содержанием марганца (37–39 %), что позволяет сократить его потери с попутным высокофосфористым железомарганцевым сплавом. Одним из современных усовершенствований является применение в составе шихты компонентов, содержащих MgO (дробленого периклазового кирпича или доломита).

Состав малофосфористого шлака, получаемого по данной технологии, % мас.:

Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	S	C
35,9–37,7	< 0,01	26,0–26,3	6,0–6,1	5,7–7,1	9,3–9,5	0,1–0,2	–	0,2

По сравнению со стандартной технологией увеличение содержания MgO в шлаке позволяет снизить концентрацию остаточного углерода и фосфора, одновременно увеличив извлечение марганца в шлак.

2.8.4. Расчет шихты для выплавки металлического марганца силикотермическим способом

Современная технология производства металлического марганца, как было сказано ранее, состоит из трех этапов:

- 1) производство малофосфористого передельного марганцевого шлака;
- 2) выплавка передельного силикомарганца (~ 28 % Si);
- 3) выплавка металлического марганца.

В соответствии с этим расчет шихты производится отдельно для каждого этапа производства [3].

1. Расчет шихты для плавки малофосфористого передельного марганцевого шлака

Расчет шихты ведется на 100 кг марганцевой руды с получением малофосфористого марганцевого шлака и попутного металла как побочного продукта плавки.

Состав шихтовых материалов в пересчете на основные составляющие приведен в табл. 2.28.

Состав шихтовых материалов

Наименование материала	Содержание компонента, % мас.											
	Mn	MnO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P	C	Зола	Летучие, влага
Марганцевая руда* (сухая)	50	79,1	1,42	1,40	1,22	1,8	–	10,0	0,19	–	–	4,87
Кварцитовая мелочь	–	–	0,72	0,62	0,36	–	0,42	96,87	0,010	–	–	1,0
Коксовая мелочь	–	–	–	–	–	–	–	–	–	81,1	15,2	3,7
Зола коксовой мелочи	–	–	30,00	5,06	1,74	–	28,06	34,93	P ₂ O ₅ 0,21	–	–	–

* Возможна выплавка передельного шлака с использованием руды 3 сорта с повышенным содержанием SiO₂ (около 20 %).

Таблица 2.29

Распределение элементов между продуктами плавки

Элемент	Степень перехода, % (от общего содержания в шихте)		
	в сплав	в шлак	в улет
Mn	8,0	86,0	6,0
Si (золы коксика)	10,0	90,0	–
P	72,0	5,5	22,5
Fe	90,0	10,0	–

* Кремнезем руды и кварцита полностью ошлаковывается.

При расчете количества и состава малофосфористого марганцевого шлака задается следующий состав попутного металла (углеродистый фосфористый ферромарганец), % мас.: 74,0 Mn; 17,0 Fe; 0,5 Si; 6,0 C; 2,5 P.

Выход попутного металла должен составить $\frac{50 \cdot 0,08}{0,74} = 5,4$ кг, где 0,08 – степень перехода марганца в попутный металл; 0,74 – доля марганца в попутном металле.

На науглероживание сплава необходимо углерода $5,4 \cdot 0,06 = 0,324$ кг, где 0,06 – доля углерода в попутном металле.

Расчет количества углерода, необходимого для восстановления основных составляющих попутного металла, приведен в табл. 2.30.

Расчет количества углерода, необходимого для восстановления компонентов

Оксид	Реакция восстановления	Степень восстановления, %	Количество углерода, необходимое для восстановления, кг
Mn ₂ O ₃ *	Mn ₂ O ₃ + C = 2MnO + CO	100	(64,5 · 12)/142 = 5,45**
MnO	MnO + C = Mn + CO	14***	64,5 · 0,14 · 12/71 = 1,53
FeO	FeO + C = Fe + CO	90	1,8 · 0,9 · 12/72 = 0,27
P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ + 5C = 2P + 5CO	94,5	0,19 · 0,945 · 60/142 = 0,076
Итого			7,33 кг

* Принимается, что переход MnO₂ руды в Mn₂O₃ осуществлен путем термической диссоциации оксида.

** При пересчете содержания марганца в руде на монооксид MnO = 64,5 %.

*** 8 % в сплав, 6 % в улет.

Всего потребуется углерода

$$7,33 + 0,324 = 7,654 \text{ кг,}$$

или коксовой мелочи с учетом улета и угара

$$\frac{7,704}{0,811 \cdot 0,785} = 12,0 \text{ кг,}$$

где 0,785 – полезное использование коксика с учетом улета и угара.

Коксик внесет золы

$$12,0 \cdot 0,152 = 1,82 \text{ кг,}$$

где 0,152 – содержание золы в коксике (15,2 %).

Из золы коксовой мелочи перейдет в попутный металл, кг:

$$\text{Si: } 1,82 \cdot 0,3493 \cdot 0,10 \frac{28}{60} = 0,030 ;$$

$$\text{Fe: } 1,82 \cdot 0,2806 \cdot 0,90 \frac{112}{160} = 0,32 ;$$

$$\text{P: } 1,82 \cdot 0,0021 \cdot 0,72 \frac{62}{142} = 0,0012 .$$

Из золы коксовой мелочи перейдет в шлак, кг:

$$\text{SiO}_2: 1,82 \cdot 0,3493 \cdot 0,90 = 0,58 ;$$

$$\text{FeO: } 1,82 \cdot 2806 \cdot 0,10 \frac{144}{160} = 0,46 ;$$

$$\text{CaO: } 1,82 \cdot 0,0506 = 0,09 ;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 1,82 \cdot 0,3 = 0,546 ;$$

$$\text{MgO: } 1,82 \cdot 0,0174 = 0,032;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5: 1,82 \cdot 0,0021 \cdot 0,055 = 0,00020.$$

Из руды перейдет в сплав, кг:

$$\text{Mn: } 64,5 \cdot 0,08 \cdot \frac{55}{71} = 4,0, \text{ или, что то же самое, } 50 \cdot 0,08 = 4,0;$$

$$\text{Fe: } 1,8 \cdot 0,9 \cdot \frac{56}{72} = 1,26;$$

$$\text{P: } 0,19 \cdot 0,72 = 0,137.$$

Из руды перейдет в шлак, кг:

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 100 \cdot 0,0142 = 1,42;$$

$$\text{MnO: } 64,5 \cdot 0,86 = 55,5;$$

$$\text{FeO: } 1,8 \cdot 0,1 = 0,18;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5: 0,19 \cdot 0,055 \cdot \frac{142}{62} = 0,024;$$

$$\text{SiO}_2: 100 \cdot 0,10 = 10;$$

$$\text{CaO: } 100 \cdot 0,014 = 1,4;$$

$$\text{MgO: } 100 \cdot 0,0122 = 1,22.$$

Предварительный состав шлака

	кг	%
MnO	55,5	77,67
FeO	$0,18 + 0,46 = 0,64$	0,90
SiO ₂	$10,0 + 0,58 = 10,58$	14,80
CaO	$1,4 + 0,09 = 1,49$	2,09
Al ₂ O ₃	$1,42 + 0,546 = 1,97$	2,76
P ₂ O ₅	$0,024 + 0,00020 = 0,024$	0,03
MgO	$1,22 + 0,032 = 1,25$	1,75
Итого	71,45	100,0

Введение кремнезема в шихту в виде мелочи кварцита способствует более полному разрушению фосфатов марганца и восстановлению фосфора в попутный металл и затрудняет восстановление марганца вследствие образования силикатов марганца (родонита $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и тефроита $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$), а также снижает температуру плавления шлака.

Добавляя в шихту кварцевую мелочь из расчета снижения содержания MnO в шлаке примерно до 64,5 %, получаем шлак, близкий по составу к легкоплавкой эвтектике в системе MnO–SiO₂.

В данном случае вес шлака составит: $55,5/0,645 = 86,3$ кг.

Необходимо внести кремнезема $86,3 - 71,45 = 14,85$ кг, или в пересчете на кварцит: $14,85/0,9687 = 15,32$ кг.

Из кварцита перейдет в шлак, кг:

$$\text{SiO}_2: 15,32 \cdot 0,9687 = 14,84;$$

$$\text{FeO}: 15,32 \cdot 0,1 \cdot 0,0042 \frac{144}{160} = 0,006;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 15,32 \cdot 0,0072 = 0,110;$$

$$\text{CaO}: 15,32 \cdot 0,0062 = 0,095;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5: 15,32 \cdot 0,00010 \cdot 0,055 \frac{142}{62} = 0,0002;$$

$$\text{MgO}: 15,32 \cdot 0,0036 = 0,055.$$

Из кварцита перейдет в металл, кг:

$$\text{Fe}: 15,32 \cdot 0,9 \cdot 0,0042 \frac{112}{160} = 0,040;$$

$$\text{P}: 15,32 \cdot 0,00010 \cdot 0,72 = 0,0010.$$

Результаты расчета окончательного состава и веса шлака приведены в табл. 2.31. Окончательный состав и количество попутного металла представлены в табл. 2.32.

Таблица 2.31

Расчетный вес и состав малофосфористого марганцевого шлака

Оксид	Переходит в шлак, кг			Состав шлака	
	из руды	из золы коксика	из кварцита	кг	%
MnO	55,5	—	—	55,50	64,12
SiO ₂	10,0	0,58	14,84	25,42	29,37
FeO	0,18	0,46	0,006	0,65	0,75
Al ₂ O ₃	1,42	0,546	0,110	2,07	2,40
CaO	1,40	0,09	0,095	1,58	1,82
MgO	1,22	0,032	0,055	1,31	1,51
P ₂ O ₅	0,024	0,00020	0,0002	0,024	0,03
			Итого	86,554	100,0

Состав и количество попутного металла

Элемент	Переходит в металл, кг			Состав и количество попутного металла	
	из руды	из золы коксика	из кварцита	кг	%
Mn	4,0	–	–	4,0	65,4
Fe	1,26	0,32	0,040	1,62	26,4
На науглероживание					
C	–	0,324	–	0,324	5,3
P	0,137	0,0012	0,0010	0,139	2,4
Si	–	0,030	–	0,030	0,5
Итого				6,113	100,0

Состав шихты:

руда сухая 100 кг;
 коксовая мелочь 12,0 кг;
 кварцитовая мелочь 15,32 кг.

Выход попутного сплава на 1 т шлака составит

$$\frac{6,113 \cdot 1000}{86,554} = 71,0 \text{ кг.}$$

Образуются монооксида углерода

$$7,33 \cdot \frac{28}{12} = 17,1 \text{ кг.}$$

Улет марганца составляет $50 \cdot 0,06 = 3,0$ кг.

Улет фосфора $0,19 \cdot 0,225 = 0,043$ кг.

Летучие и влага:

из руды 4,87 кг;
 из кварцитовой мелочи $15,32 \cdot 0,01 = 0,15$ кг;
 из коксовой мелочи $12,0 \cdot 0,037 = 0,44$ кг.

При диссоциации MnO_2 руды выделится кислорода

$$79,1 \cdot \frac{32}{348} = 7,27 \text{ кг.}$$

Угар коксика

$$12,0 - (1,82 + 7,654 + 0,44) = 2,086 \text{ кг.}$$

Таблица 2.33

Материальный баланс

Задано		Получено	
Материал	кг	Продукт плавки	кг
Руда марганцевая	100	Шлак	86,554
Коксовая мелочь	12,0	Металл	6,113
Кварцитовая мелочь	15,32	Колошниковый газ, угар, улет	34,956
Всего	127,32	Всего	127,623
		Невязка	-0,303 кг (0,24 %)

2. Расчет шихты для выплавки передельного силикомарганца

Расчет шихты ведется на 100 кг малофосфористого марганцевого шлака. Состав шихтовых материалов приведен в табл. 2.34. Расчет количества углерода, необходимого для восстановления оксидов передельного малофосфористого марганцевого шлака, – в табл. 2.36.

Таблица 2.34

Состав шихтовых материалов

Наименование материала	Содержание компонента, % мас.											
	Mn	MnO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P	CaO	C	Зола	Летучие, влага
Шлак малофосфористый	49,67	64,12	2,40	1,51	0,75	–	29,37	P ₂ O ₅ 0,030	1,82	–	–	–
Кварцит	–	–	0,72	0,36	0,42	–	96,87	0,010	0,62	–	–	1,0
Известь	–	–	1,16	1,44	0,30	0,30	0,60	0,010	91,19	–	–	5,0
Коксик	–	–	–	–	–	–	–	–	–	85	12	3
Зола коксика	–	–	30,0	1,74	–	28,06	35,09	P ₂ O ₅ 0,05	5,06	–	–	–

Таблица 2.35

Распределение элементов между продуктами плавки

Элемент	Степень перехода, % (от общего содержания в шихте)		
	в сплав	в шлак	в улет
Mn	85,0	8,0	7,0
Si	65,0	32,0	3,0
P	70,0	5,0	25,0
Fe	94,0	6,0	–

Расчет количества углерода для восстановления компонентов из оксидов

Оксид	Реакция	Степень восстановления, %	Количество углерода, необходимое для восстановления, кг
MnO	$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$	92	$64,12 \cdot 0,92 \cdot 12/71 = 9,98$
FeO	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	94	$0,75 \cdot 0,94 \cdot 12/72 = 0,010$
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	68	$29,37 \cdot 0,68 \cdot 24/60 = 7,98$
P ₂ O ₅	$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$	95	$0,030 \cdot 0,95 \cdot 60/142 = 0,012$
Всего			17,982

При содержании марганца в силикомарганце 65 % выход силикомарганца составит

$$\frac{49,67 \cdot 0,85}{0,65} = 64,94 \text{ кг.}$$

На науглероживание сплава (при 0,06 % C) потребуется углерода

$$64,94 \cdot 0,006 = 0,039 \text{ кг.}$$

Расчет количества кварцита

При содержании в сплаве ~30 % кремния необходимо иметь в шихте

$$\frac{64,94 \cdot 0,3}{0,65} = 30,0 \text{ кг кремния;}$$

для этого потребуется $30 \cdot \frac{60}{28} = 64,3 \text{ кг SiO}_2$.

Марганцевым малофосфористым шлаком вносится 29,37 кг SiO₂, следовательно, дополнительно требуется ввести $64,3 - 29,37 = 34,93 \text{ кг}$ кремнезема, или кварцита $34,93 : 0,9687 = 36,06 \text{ кг}$.

Необходимо углерода для восстановления кремния из кварцита

$$34,93 \cdot 0,68 \cdot \frac{24}{60} = 9,50 \text{ кг;}$$

железа из кварцита $36,06 \cdot 0,94 \cdot 0,0042 \cdot \frac{12}{72} = 0,024 \text{ кг}$.

Общее количество углерода составит

$$17,982 + 0,039 + 9,50 + 0,024 = 27,545 \text{ кг,}$$

или коксика $\frac{27,545}{0,85} = 32,4 \text{ кг}$.

Определяется предварительная основность шлака:

1. Переходит CaO из передельного малофосфористого шлака 1,82 кг.
 2. Переходит CaO из золы коксика $32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,0506 = 0,19$ кг.
 3. Переходит CaO из кварцита $36,06 \cdot 0,062 = 0,22$ кг.
- Итого CaO в шлаке 2,23 кг.

1. Переходит SiO₂ из передельного малофосфористого шлака $29,37 \cdot 0,32 = 9,39$ кг.
 2. Переходит SiO₂ из золы коксика $32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,3509 \cdot 0,32 = 0,44$ кг.
 3. Переходит SiO₂ из кварцита $36,06 \cdot 0,9687 \cdot 0,32 = 11,17$ кг.
- Итого SiO₂ в шлаке 21,00 кг.

Основность шлака

$$\frac{2,23}{21,00} = 0,106.$$

Исходя из производственных данных основность шлака 0,6. Для поддержания этой основности необходимо ввести в состав шихты известь в количестве

$$\frac{21,00 \cdot 0,6 - 2,23}{0,9119} = 11,37 \text{ кг.}$$

Из передельного малофосфористого марганцевого шлака перейдет в сплав, кг:

$$\text{Mn} \quad 64,12 \cdot 0,85 \cdot 55/71 = 42,22;$$

$$\text{Fe} \quad 0,75 \cdot 0,94 \cdot 56/72 = 0,55;$$

$$\text{Si} \quad 29,37 \cdot 0,65 \cdot 28/60 = 8,91;$$

$$\text{P} \quad 0,030 \cdot 0,70 \cdot 31/71 = 0,009.$$

Из золы коксика перейдет в сплав, кг:

$$\text{Fe} \quad 32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,94 \cdot 0,2806 \cdot 112/160 = 0,717;$$

$$\text{Si} \quad 32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,3509 \cdot 0,65 \cdot 28/60 = 0,414;$$

$$\text{P} \quad 32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,70 \cdot 0,0005 \cdot 31/71 = 0,0006 \text{ (следы).}$$

Из кварцита переходит в сплав, кг:

$$\text{Fe} \quad 36,06 \cdot 0,0012 \cdot 0,94 \cdot 56/72 = 0,11;$$

$$\text{Si} \quad 36,06 \cdot 0,9687 \cdot 0,65 \cdot 28/60 = 10,64;$$

$$\text{P} \quad 36,06 \cdot 0,0001 \cdot 0,70 = 0,0025.$$

Состав и количество силикомарганца

		кг	%
Mn		42,22	66,37
Si	$8,91 + 0,414 + 10,74 =$	19,964	31,48
Fe	$0,55 + 0,717 + 0,11 =$	1,3770	2,17
P	$0,009 + \text{сл.} + 0,0025 =$	0,011	0,02
C		0,039	0,06
	Итого	63,611	100,0

Расчет количества и состава шлака

$$\text{Кратность шлака} \quad \frac{44,717}{63,611} = 0,705.$$

Количество образующихся газов:

– Монооксид углерода:

$$(17,982 + 9,50 + 0,024) \cdot 28/12 = 64,183 \text{ кг.}$$

– Улет марганца: $49,67 \cdot 0,07 = 3,48 \text{ кг.}$

– Улет фосфора:

$$(0,030 \cdot 62/142 + 0,01 \cdot 0,3606 + 0,01 \cdot 0,1137 + \\ + 0,05 \cdot 0,324 \cdot 0,12 \cdot 62/142) 0,25 = 0,004 \text{ кг.}$$

– Улет кремния:

$$(29,37 \cdot 28/60 + 36,06 \cdot 0,9687 \cdot 28/60 + 11,37 \cdot 0,006 \cdot 28/60 + \\ + 0,3509 \cdot 32,4 \cdot 0,12 \cdot 28/60) 0,03 = 0,925 \text{ кг.}$$

– Летучие и влага: $36,06 \cdot 0,01 + 11,37 \cdot 0,05 + 32,4 \cdot 0,03 = 1,910 \text{ кг.}$

Таблица 2.37

Материальный баланс

Задано, кг		Получено, кг	
1. Малофосфористый марганцевый шлак	100,0	1. Силикомарганец	63,611
2. Коксик	32,4	2. Шлак	44,717
3. Кварцит	36,06	3. Газы и улет	70,502
4. Известь	11,37	4. Невязка	1,000 (0,56 %)
Итого	179,83	Итого	179,83

Результаты расчета количества и состава шлака приведены в табл. 2.38.

Таблица 2.38

Расчет количества и состава шлака

Оксиды	Переходит в шлак, кг					Итого	
	из малофосфористого шлака	из кварцита	из золы коксика	из извести	кг	%	
MnO	$64,12 \cdot 0,08 = 5,130$	—	—	—	5,130	11,47	
SiO ₂	$29,37 \cdot 0,32 = 9,398$	$36,06 \cdot 0,9687 \cdot 0,32 = 11,17$	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,3509 \cdot 0,32 = 0,437$	$11,37 \cdot 0,32 \cdot 0,006 = 0,022$	21,027	47,02	
Al ₂ O ₃	2,400	$36,06 \cdot 0,0072 = 0,260$	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,30 = 1,116$	$11,37 \cdot 0,0116 = 0,132$	3,958	8,85	
CaO	1,820	$36,06 \cdot 0,0062 = 0,224$	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,0506 = 0,196$	$11,37 \cdot 0,9119 = 10,368$	12,608	28,20	
MgO	1,510	$36,06 \cdot 0,0036 = 0,130$	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,0174 = 0,067$	$11,37 \cdot 0,144 = 0,164$	1,871	4,19	
P ₂ O ₅	$0,03 - 0,05 = 0,001$	$36,06 \cdot 0,0001 \cdot 0,05 \times 71/31 = 0,0004$ (сл.)	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,0005 \cdot 0,05 = 0,0001$ (сл.)	$11,37 \cdot 0,05 \cdot 0,0001 \times 31/71 = 0,0001$ (сл.)	0,002	0,004	
FeO	$0,75 \cdot 0,06 = 0,045$	$36,06 \cdot 0,0042 \cdot 0,06 = 0,009$	$32,4 \cdot 0,12 \cdot 0,2806 \cdot 0,06 = 0,065$	$11,37 \cdot 0,06 \cdot 0,003 = 0,002$	0,121	0,27	
					44,717	100,0	

3. Расчет шихты для выплавки металлического марганца

Расчет шихты ведем на 100 кг малофосфористого марганцевого шлака. Химический состав шихтовых материалов приведен в табл. 2.39. Задаемся распределением элементов между продуктами плавки (табл. 2.40).

Таблица 2.39

Химический состав шихтовых материалов

Наименование материала	Содержание компонента, % мас.								
	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Влага, летучие
Малофосфористый марганцевый шлак	64,12	2,40	1,51	0,75	29,37	0,030	1,82	–	–
Известь	–	1,16	1,44	0,30	0,60	P 0,010	91,19	0,30	5,0
Силикомарганец	Mn 66,37	–	–	Fe 2,17	Si 31,48	P 0,020	C 0,06	–	–

Таблица 2.40

Распределение элементов между продуктами плавки

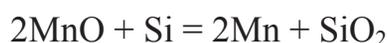
Элемент		Переходит, % (от общего содержания в шихте)		
		в металл	в шлак	в улет
Mn	из малофосфористого шлака	42,5	47,5	10,0
	из силикомарганца	100,0	–	–
Fe	из малофосфористого шлака	90,0	10,0	–
	из силикомарганца	100,0	–	–
P	из шихты (суммарно)	60,0	30,0	10,0

Примечания: 1. Полезное использование кремния силикомарганца принимается 70 %.

2. Углерод электродов в восстановлении компонентов из оксидов не участвует.

Расчет количества кремния, необходимого для восстановления марганца из закиси марганца в составе малофосфористого шлака

При восстановлении марганца из MnO до металла по реакции



выделится следующее количество кислорода:

$$64,12 \cdot (0,425 + 0,10) \cdot \frac{32}{142} = 7,61 \text{ кг.}$$

Чтобы связать этот кислород, требуется кремния:

$$7,61 \cdot \frac{28}{32} = 6,66 \text{ кг,}$$

что в пересчете на силикомарганец составит

$$\frac{6,66}{0,3148 \cdot 0,70} = 30,2 \text{ кг.}$$

Определение навески извести

В шлак перейдет SiO_2 от окисления кремния силикомарганца малофосфористым марганцевым шлаком

$$6,66 \cdot \frac{60}{28} = 14,25 \text{ кг.}$$

Перейдет в шлак SiO_2 из малофосфористого марганцевого шлака

$$100 \cdot 0,2937 = 29,37 \text{ кг.}$$

Перейдет SiO_2 от окисления кремния кислородом воздуха

$$30,2 \cdot 0,3132 \cdot 0,3 \cdot \frac{60}{28} = 6,10 \text{ кг.}$$

Всего образуется кремнезема:

$$14,25 + 29,37 + 6,10 = 49,72 \text{ кг.}$$

При основности шлака 1,45 потребуется CaO

$$49,72 \cdot 1,45 = 72,09 \text{ кг.}$$

В шлак перейдет CaO из бесфосфористого марганцевого шлака

$$100 \cdot 0,0182 = 1,82 \text{ кг;}$$

необходимо ввести дополнительно CaO

$$72,09 - 1,82 = 70,27 \text{ кг,}$$

что в пересчете на известь составит

$$\frac{70,27}{0,9119} = 77,1 \text{ кг.}$$

Состав шихты:

- | | |
|-------------------------------------|----------|
| 1. Малофосфористый марганцевый шлак | 100 кг. |
| 2. Известь | 77,1 кг. |
| 3. Силикомарганец | 30,2 кг. |

Таблица 2.41

Расчет состава и количества шлака

Оксиды	Переходит в шлак, кг			Всего	
	из малофосфористого марганцевого шлака	из силикомарганца	из извести	кг	%
SiO ₂	$100 \cdot 0,2937 = 29,37$	$14,25 + 6,10 = 20,35$	$77,1 \cdot 0,006 = 0,463$	50,183	31,55
CaO	$100 \cdot 0,0182 = 1,82$	–	$77,1 \cdot 0,9119 = 70,31$	72,130	45,36
MgO	$100 \cdot 0,0151 = 1,51$	–	$77,1 \cdot 0,0144 = 1,11$	2,620	1,65
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,024 = 2,4$	–	$77,1 \cdot 0,0116 = 0,894$	3,294	2,06
P ₂ O ₅	$100 \cdot 0,0003 \cdot 0,30 = 0,009$	$30,2 \cdot 0,00015 \cdot 0,3 \cdot \frac{71}{31} = 0,003$	$77,1 \cdot 0,0001 \cdot 0,3 \times \frac{71}{31} = 0,008$	0,020	0,01
FeO	$100 \cdot 0,0075 \cdot 0,10 = 0,075$	–	$77,1 \cdot 0,003 = 0,231$	0,306	0,19
MnO	$100 \cdot 0,6412 \cdot 0,475 = 30,457$	–	–	30,457	19,18
				Всего	159,01
					100,0

Таблица 2.42

Расчет состава и количества металлического марганца

Элемент	Переходит в сплав, кг		Всего	
	из малофосфористого марганцевого шлака	из силикомарганца	кг	%
Mn	$100 \cdot 0,4967 \cdot 0,425 = 21,110$	$30,2 \cdot 0,6637 = 20,044$	41,154	96,37
Fe	$100 \cdot 0,0075 \cdot 0,9 \cdot \frac{56}{72} = 0,525$	$30,2 \cdot 0,0217 = 0,694$	1,219	2,90
Si	–	$30,2 \cdot 0,3148 \cdot 0,03^* = 0,285$	0,285	0,67
C	–	$30,2 \cdot 0,0006 = 0,018$	0,018	0,04
P	$100 \cdot 0,00030 \cdot 0,6 \cdot \frac{31}{71} = 0,007$	$30,2 \cdot 0,00020 \cdot 0,6 = 0,003$	0,010	0,02
			Всего	42,686
				100,0

* 0,03 – переход кремния в металл из силикомарганца.

Кратность шлака $\frac{159,01}{42,686} \approx 3,7$.

Извлечение марганца из шихты:

$$\frac{41,154}{0,4967 \cdot 100 + 0,6637 \cdot 30,2} \cdot 100 \approx 59 \%$$

Количество газов и летучих

Расходуется кислорода для окисления кремния силикомарганца

$$6,10 \cdot \frac{32}{60} = 3,254 \text{ кг};$$

ему сопутствует азота $3,254 \cdot \frac{77}{23} = 10,9$ кг.

Улет марганца составляет

$$49,67 \cdot 0,1 = 4,97 \text{ кг.}$$

Влага и летучие из извести:

$$77,1 \cdot 0,05 = 3,851 \text{ кг.}$$

Улет фосфора составляет

$$100 \cdot 0,00030 \cdot 0,1 \cdot \frac{31}{71} + 77,1 \cdot 0,0001 \cdot 0,1 + \\ + 30,2 \cdot 0,00015 \cdot 0,1 = 0,003 \text{ кг.}$$

Таблица 2.43

Материальный баланс

Задано, кг		Получено, кг	
1. Малофосфористый марганцевый шлак	100,0	1. Металл	42,686
2. Силикомарганец	30,2	2. Шлак	159,01
3. Известь	77,1	3. Азот	10,90
4. Воздух	14,154	4. Улет и влага	8,824
		5. Невязка	0,034 (0,015 %)
Итого	221,454	Итого	221,454

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСИЛИЦИЯ

3.1. Технологическая схема производства ферросилиция

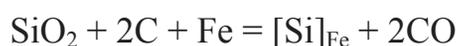
Сплав кремния с железом – ферросилиций – широко используется для раскисления и легирования стали, а также в качестве восстановителя при получении ферросплавов силикотермическим способом.

Выплавляется ферросилиций с содержанием кремния от 20 до 92 %. Около 40 % от общего объема производства ферросилиция приходится на марку ФС45 (45 % Si).

Шихта для получения ферросилиция состоит из кварцита, коксика и стальной стружки. В последние годы вместо коксика с успехом применяют полукокс. При выплавке ферросилиция с 90–92 % кремния в качестве восстановителя используют древесный уголь. Необходимым компонентом шихты при производстве высококремнистых сплавов является древесная щепа, выступающая в роли восстановителя-рыхлителя, обеспечивающего газопроницаемость колошника и стабильность газодинамического режима.

Для получения заданного гранулометрического состава шихтовые материалы при подготовке к плавке дробят и сортируют: кварцит до 25–60 мм (для ФС 20-45) или 50–100 мм (для ФС 65-90), коксик 5–20 мм, стружку до 50 мм (рис. 3.1).

Суммарная реакция восстановления кремнезема кварцита углеродом коксика в присутствии железа, поступающего из стружки, запишется так:



Реальный процесс восстановления кремния включает образование в качестве промежуточных продуктов монооксида и карбида кремния по схеме $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} \rightarrow \text{SiC} \rightarrow \text{Si}$.

На ход реакции восстановления благотворно влияет железо, которое, растворяя кремний, выводит его из зоны реакции и способствует разрушению карбида кремния.

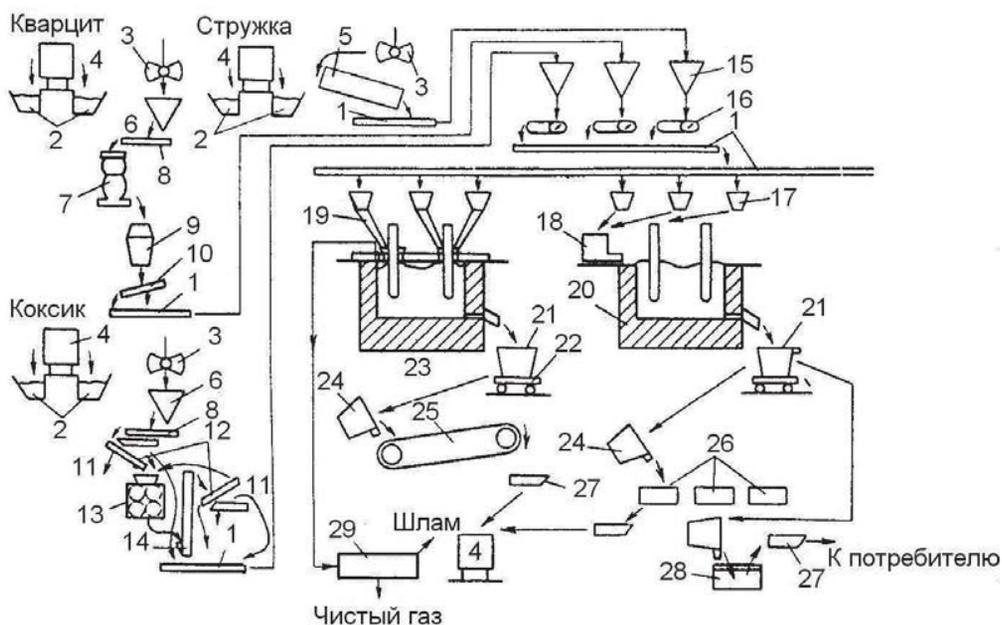


Рис. 3.1. Технологическая схема производства ферросилиция:

- 1 – ленточный транспортер; 2 – закроем; 3 – грейфер; 4 – железнодорожный вагон; 5 – барабан для рассева стружки; 6 – бункер; 7 – конусная дробилка; 8 – пластинчатый питатель; 9 – моечный барабан; 10 – обезвоживающий грохот; 11 – отсевы; 12 – грохот двухситный; 13 – дробилка валковая; 14 – элеватор; 15 – дозирочные бункеры; 16 – ленточный автоматический дозатор; 17 – печные бункеры; 18 – завалочная машина; 19 – труботочка; 20 – открытая руднотермическая печь для выплавки ФС75; 21 – ковш для сплава; 22 – тележка; 23 – руднотермическая печь, закрытая сводом, для выплавки ФС20, ФС25, ФС45, ФС65; 24 – ковш; 25 – машина для разливки сплава; 26 – изложницы для разливки сплава; 27 – короб; 28 – бак для грануляции сплава; 29 – газоочистка

Особенностью процесса получения ферросилиция является выделение значительного количества колошниковых газов, образование которых в мощных рудовосстановительных электропечах может достигать порядка $2500 \text{ м}^3/\text{ч}$; газы содержат 80–90 % CO. Для технологического процесса производства кремнистых сплавов характерно отсутствие шлака (2–4 % от массы металла).

Ферросилиций выплавляют непрерывным способом в рудовосстановительных печах мощностью 22,5–63 МВ·А. Ферросилиций марок

ФС20, ФС25, ФС45, ФС65 получают в закрытых печах, а марок ФС75, ФС90 и ФС92 – в открытых или печах с низким зонтом. Так как ферросилициевая шихта склонна к спеканию на колошнике, чтобы избежать этого, применяют печи с круглой вращающейся ванной. Ванна совершает один оборот за 24–48 ч (при выплавке низкокремнистого ферросилиция эта скорость имеет более высокое значение), вращение осуществляется реверсивно в секторе 60–120° [20].

Дозировка и подача шихты к печам при углеродотермическом процессе выплавки ферросилиция должны быть непрерывными. На современных заводах, где установлены печи закрытого и герметичного типов, применяется централизованная поточно-транспортная система шихтоподачи.

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).

При содержании кремния в сплаве в пределах 50–60 % и при загрязнении его фосфором и алюминием сплав рассыпается в порошок. 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 % С, до 0,2–0,6 % Мп, до 0,05 % Р, до 0,02 % S и до 1,5–2,5 % А1. 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 %.

Основными сплавами кремния являются кремний кристаллический (он же электротермический, или металлический) и ферросилиций с содержанием кремния от 20 до 92 %. Производят также низкопроцентный ферросилиций (5–11 % кремния) в доменных печах.

Кремний входит в большое количество комплексных сплавов [23], где играет роль второстепенного ведущего элемента (например, ферро-силико-алюминий), а также в состав передельных сплавов, применяемых для производства ферросплавов с пониженным содержанием углерода (передельные силикохром и силикомарганец).

3.2. Применение и влияние сплавов кремния на свойства стали

Кремний вводится для раскисления в полуспокойную (полукипящую) сталь на нижний предел. Для спокойных сталей, не легированных кремнием, его содержание предусмотрено в пределах 0,17–0,37 % для эффективного раскисления металла.

В электропечах выплавляют хромокремнистомарганцовистые, хромокремнистые и другие легированные кремнием стали ответственного назначения, применяемые для изготовления деталей в авиастроении, изготовлении труб переменного сечения и других ответственных изделий, таких как: конструкционные стали (09Г2С, 30ХГСА, 20ХСНД), клапаны двигателей внутреннего сгорания (40Х10С2М), рессоры и пружины (60С2, 60С2ХФА), в том числе легированные одним кремнием (1,5–2 %) либо кремнием и марганцем, валки станов холодной прокатки (60ХСМФ), пневматические зубила (6ХС) [20].

Кремний является единственным элементом, вводимым в электротехническую сталь с целью улучшения электротехнических свойств железа. Наличие кремния увеличивает магнитную проницаемость и электросопротивление стали, понижает коэрцитивную силу, уменьшая тем самым потери и на перемагничивание, и на вихревые токи. Все другие элементы, за исключением фосфора, отрицательно влияют на

электротехнические свойства железа, поэтому стремятся построить технологию выплавки электротехнической стали таким образом, чтобы в готовом листе при значительном количестве кремния содержалось как можно меньше других примесей.

Содержание кремния в электротехнических сталях составляет 0,8–4,5 %.

Более высокие концентрации кремния не применяются, так как, уменьшая потери и увеличивая магнитную проницаемость, кремний одновременно отрицательно влияет на величину магнитного насыщения и технологическую пластичность стали.

В связи с этим для изготовления изделий, которые должны обладать высоким магнитным насыщением, используют стали, содержащие пониженное количество кремния.

Поэтому в динамных сталях содержание кремния составляет 2–3 %, а в трансформаторных сталях, которые должны иметь минимальные потери на перемагничивание, содержание кремния 3–4,5 % [24].

Высокопроцентные сорта ферросилиция (65 % кремния и более) применяются в ферросплавной промышленности как восстановители в силикотермическом восстановлении целого ряда элементов (V, W, Mo, Cr, Mn, Nb и др.) при производстве сплавов с низким содержанием углерода. Также следует сказать и о применении ферросилиция в качестве компонента при обогащении руд в тяжелых суспензиях.

Кроме того, ферросилиций используется в военных целях: одним из вариантов применения является производство водорода при реакции ферросилиция в смеси с содой и добавкой воды. Компоненты по отдельности не выделяют водород и могут легко транспортироваться до места назначения.

К кремнистым сплавам, получаемым в рудовосстановительных электропечах, относятся ферросилиций и кремний кристаллический, составы которых приведены в табл. 3.1–3.3.

Таблица 3.1

Марки и химический состав ферросилиция, по ГОСТ 1415–93

Марка	Массовая доля, %						
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr
		не более					
ФС90	87–95 включ.	0,1	0,02	0,03	3,5	0,3	0,2
ФС75	74–80	0,1	0,02	0,04	3,0	0,4	0,3
ФС70	68–74	0,1	0,02	0,04	2,0	0,4	0,4
ФС70A1	68–74	0,1	0,02	0,04	1,0	0,3	0,3
ФС65	63–68	0,1	0,02	0,05	2,5	0,4	0,4
ФС50	47–52	0,1	0,02	0,05	1,8	0,6	0,5
ФС45	41–47	0,2	0,02	0,05	2,0	1,0	0,5
ФС25	23–29	0,8	0,02	0,06	1,0	1,0	0,8
ФС20	19–23	1,0	0,02	0,10	1,0	1,0	0,8

Таблица 3.2

Марки и химический состав ферросилиция, по стандарту ISO 5445:1980

Марка	Массовая доля элемента, %									
	Si		Al		P	S	C	Mn	Cr	Ti
	более	до и включ.	более	до и включ.	не более					
FeSi10	8,0	13,0	–	0,2	0,15	0,06	2,0	3,0	0,8	0,30
FeSi15	14,0	20,0	–	1,0	0,15	0,06	1,5	1,5	0,8	0,30
FeSi25	20,0	30,0	–	1,5	0,15	0,06	1,0	1,0	0,8	0,30
FeSi45	41,0	47,0	–	2,0	0,05	0,05	0,20	1,0	0,5	0,30
FeSi50	47,0	51,0	–	1,5	0,05	0,05	0,20	0,8	0,5	0,30
FeSi65	63,0	68,0	–	2,0	0,05	0,04	0,20	0,4	0,4	0,30
FeSi75Al1	72,0	80,0	–	1,0	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,20
FeSi75Al1,5	72,0	80,0	1,0	1,5	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,20
FeSi75Al2	72,0	80,0	1,5	2,0	0,05	0,04	0,20	0,5	0,3	0,30
FeSi75Al3	72,0	80,0	2,0	3,0	0,05	0,04	0,20	0,5	0,5	0,30
FeSi90Al1	87,0	95,0	–	1,5	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30
FeSi90Al2	87,0	95,0	1,5	3,0	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30

Таблица 3.3

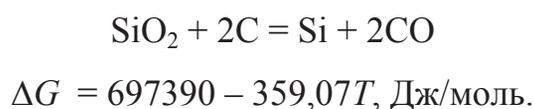
Марки кристаллического кремния (ГОСТ 2169–69)

Марка кремния	Содержание элементов, % (по массе)				
	Si, не менее	Примеси, не более			
		Fe	Al	Ca	Сумма Fe + Al + Ca, не более
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,6	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

3.3. Физико-химические основы процесса восстановления кремния при производстве кремнистых сплавов

Кремнистые сплавы получают восстановлением кремния, содержащегося в кварците, твердыми углеродистыми восстановителями в присутствии железной стружки (для ферросилиция).

Балансовая реакция, характеризующая процесс восстановления кремния из кремнезема углеродом, при получении кристаллического кремния может быть представлена в следующем виде [25]:



Теоретическая температура начала реакции ($\Delta G = 0$) 1942 К (1669 °С).

Приняты следующие основные реакции, описывающие равновесие конденсированных фаз с газовой:

- 1) $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_1 = \lg(p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}}) = -35444/T + 17,19;$
- 2) $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} = 3\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{CO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_2 = \lg(p_{\text{SiO}} p_{\text{CO}}) = -75294/T + 34,45;$
- 3) $\text{SiO}_{\text{газ}} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_3 = \lg(p_{\text{CO}}/p_{\text{SiO}}) = 4583/T - 0,141;$
- 4) $\text{SiO}_2 + \text{Si}_{\text{ж}} = 2\text{SiO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_4 = \lg(p_{\text{SiO}}^2) = -33020/T + 15,05;$
- 5) $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{SiC} = 2\text{Si}_{\text{ж}} + \text{CO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_5 = \lg(p_{\text{CO}}/p_{\text{SiO}}) = -9239/T + 4,36;$
- 6) $\text{SiO}_{\text{газ}} + \text{C} = \text{Si}_{\text{ж}} + \text{CO}_{\text{газ}}$
 $\lg K_6 = \lg(p_{\text{CO}}/p_{\text{SiO}}) = -2424/T + 2,14.$

В механизме реакции восстановления кремния одинаково важно участие ряда соединений: SiO_2 , SiC , $\text{SiO}_{\text{газ}}$, C и CO . Сам механизм реакции на протяжении многих лет остается предметом дискуссии.

Применение железа в виде оксидов исключают, поскольку это приведет к образованию легкоплавких соединений (рис. 3.2).

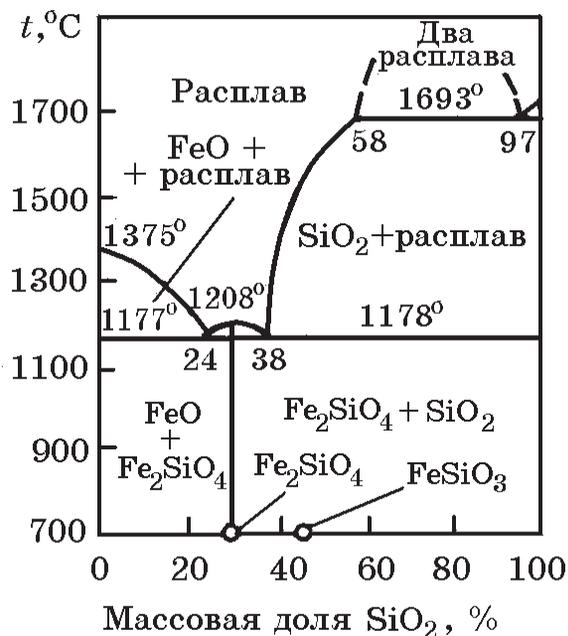


Рис. 3.2. Диаграмма состояния системы FeO–SiO₂

Поэтому в технологическом процессе ориентируются на трехкомпонентную систему CaO–SiO₂–Al₂O₃, которую формируют главным образом зола восстановителя и глинистые примазки в составе кварцита (рис. 3.3).

Как следует из рисунка, два из трех компонентов достаточно тугоплавки (CaO и Al₂O₃), а ряд соединений имеет температуру плавления значительно ниже 1669 °С.

В связи восстановлением кремния из кварцита и золы восстановителя шлак обедняется по содержанию SiO₂, а его состав перемещается из области кристобаллита вниз по диаграмме и, в зависимости от содержания в примазках и золе CaO и Al₂O₃, попадает в область анортита или геленита.

Снижение концентрации кремнезема в шлаковом расплаве приближает химический состав шлака к конечному, а рост концентрации оксидов кальция, алюминия, титана и некоторых других в сочетании с высокими температурами способствует восстановлению данных примесей.

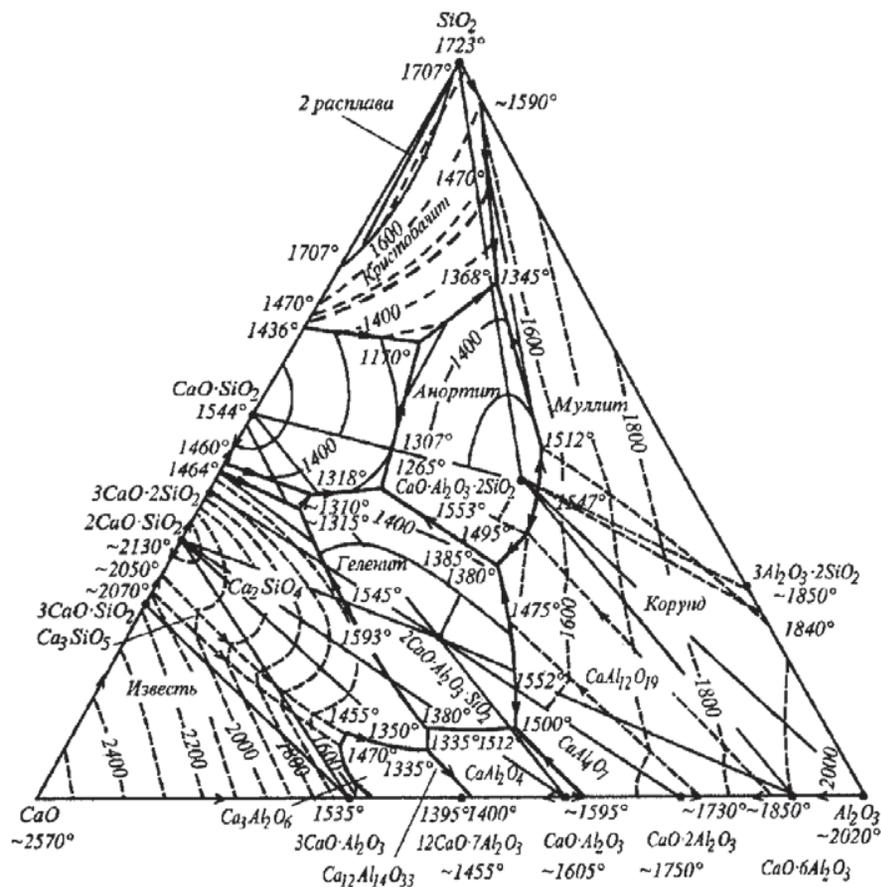


Рис. 3.3. Диаграмма состояния системы CaO–SiO₂–Al₂O₃

3.4. Пример расчета шихты для плавки 75%-го ферросилиция

Для удобства в примере [3] расчет шихты ведется на 100 кг ферросилиция. Состав исходных материалов представлен в таблице П.1.11.

Допускается, что сера и фосфор из стружки переходят в сплав, а сера коксика улетучивается. Принимается следующее распределение оксидов в процессе плавки.

Таблица 3.4

Распределение оксидов

Оксид	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SO ₃
Восстанавливается, %	98,0*	99,0	50,0	40,0	100,0	0	100,0
Переходит в шлак, %	2,0	1,0	50,0	60,0	0	100,0	0

* 7 % восстанавливается до SiO, 91 % – до Si.

Таблица 3.5

Распределение восстановленных элементов

Элемент	Si	Fe	Al	Ca	P	S	SiO
Переходит в металл	100	95	85	85	50	–	–
Улетучивается, %	–	5	15	15	50	100	100

Таблица 3.6

Химический состав исходных материалов, масс. %.

Наименование материалов	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	P	Fe	Mn	Si	C	Зола	Влага
Кварцит мытый	97,0	0,3	0,7	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
Коксик сушеный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85,0	10,0	1,0
Зола коксика	48,7	20,0	24,0	5,0	1,0	0,3	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Железная стружка	-	-	-	-	-	-	S 0,03	0,03	90,0	0,4	0,3	0,24	-	5,0
Электродная масса	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85,0	10,0	-
Зола электродной массы	50,0	14,0	23,0	8,0	3,0	-	SO ₃ 2,0	-	-	-	-	-	-	-

3.4.1. Расчет восстановителя

Чтобы определить потребность в углероде для восстановления оксидов кварцита, необходимо рассчитать массу восстановленных элементов (3.1) и количество восстановленного кислорода (3.2).

$$B_{Me_i} = \frac{Me_xO_y(p) \cdot \eta_v}{100}, \text{ кг}, \quad (3.1)$$

где Me_xO_y – содержание оксида целевого элемента в руде, %;

η_v – степень восстановления элемента, %.

$$B_{O_i} = \frac{B_{Me_i} \cdot y \cdot M_O}{M_{Me_xO_y}}, \text{ кг}, \quad (3.2)$$

где B_{Me_i} – масса восстановленного элемента, кг;

M_O – молярная масса кислорода;

$M_{Me_xO_y}$ – молярная масса оксида.

Таблица 3.7

Расчет потребности в углероде для восстановления оксидов кварцита

Оксид	Из 100 кг кварцита восстанавливается, кг	При восстановлении выделится кислорода, кг
SiO ₂ до Si	97,0 · 91/100 = 88,27	88,27 · 32/60 = 47,07
SiO ₂ до SiO	97,0 · 7/100 = 6,79	6,79 · 16/60 = 1,81
Fe ₂ O ₃ до Fe	0,3 · 99/100 = 0,30	0,30 · 48/160 = 0,089
Al ₂ O ₃ до Al	0,7 · 50/100 = 0,35	0,35 · 48/102 = 0,165
CaO до Ca	0,3 · 40/100 = 0,12	0,12 · 16/56 = 0,034
	Всего	49,168

Для связывания 49,168 кг кислорода в оксид углерода необходимо углерода:

$$G_{\text{Скварц}} = B_{O_{\Sigma}} \frac{M_C}{M_O},$$

где $B_{O_{\Sigma}}$ – суммарное количество выделившегося кислорода, кг;

M_C – молярная масса углерода.

$$\frac{49,168 \cdot 12}{16} = 36,876 \text{ кг.}$$

Часть углерода, вносимого коксиком, затрачивается на восстановление оксидов золы и коксика. Подсчет кислорода, выделяющегося при восстановлении золы коксика, приведен в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы кокса

Оксид	Из 100 кг кокса восстанавливается, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
SiO ₂ до Si	$100 \cdot (48,7 \cdot 91/100 \cdot 10/100)/100 = 4,431$	$4,431 \cdot 32 : 60 = 2,363$
SiO ₂ до SiO	$100 \cdot (48,7 \cdot 91/100 \cdot 10/100)/100 = 0,34$	$0,34 \cdot 16 : 60 = 0,09$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$100 \cdot (20 \cdot 99/100 \cdot 10/100)/100 = 1,98$	$1,998 \cdot 48 : 160 = 0,594$
Al ₂ O ₃ до Al	$100 \cdot (25 \cdot 50/100 \cdot 10/100)/100 = 1,2$	$1,2 \cdot 48 : 102 = 0,564$
CaO до Ca	$100 \cdot (5 \cdot 40/100 \cdot 10/100)/100 = 0,2$	$0,2 \cdot 16 : 56 = 0,057$
SO ₃ до S	$100 \cdot (1 \cdot 100/100 \cdot 10/100)/100 = 0,1$	$0,1 \cdot 48 : 80 = 0,06$
P ₂ O ₅ до P	$100 \cdot (0,3 \cdot 100/100 \cdot 10/100)/100 = 0,03$	$0,03 \cdot 80 : 142 = 0,016$
Всего	3,747	

Для подсчета количества кислорода необходимо найти массу восстановленного элемента по формуле:

$$B_{\text{Me}_x\text{O}_y \text{ золы}} = G_{\text{кокс}} \frac{\text{Me}_x\text{O}_y (\text{золы}) \eta_{\text{в}} / 100 \left(\frac{A}{100} \right)}{100},$$

где $G_{\text{кокс}}$ – количество кокса, кг;

$\text{Me}_x\text{O}_y (\text{золы})$ – содержание оксида целевого элемента в золе, %;

$\eta_{\text{в}}$ – степень восстановления элемента, %;

A – содержание золы.

Количество кислорода находится по формуле (3.2).

Для примера количество восстановленного кремния из SiO₂ рассчитано по формуле (3.2):

$$B_{\text{Si золы}} = 100 \frac{48,7 \frac{91}{100} \cdot \frac{10}{100}}{100} = 4,431 \text{ кг.}$$

При этом выделится кислорода:

$$B_{O_{Si \text{ зо́лы}}} = 4,431 \frac{2 \cdot 16}{60} = 2,363 \text{ кг.}$$

Дальнейший расчет выполняется аналогично.

Для восстановления этих оксидов требуется углерода:

$$G_{C \text{ зо́лы}} = B_{O_{\Sigma \text{ зо́лы}}} \frac{M_C}{M_O}, \quad (3.3)$$

$(3,748 \cdot 12)/16 = 2,810$ кг. Из имеющихся 100 кг кокса 85 кг углерода будет израсходовано:

– на восстановление оксидов зо́лы по формуле (3.3) 2,81 кг;

– на восстановление оксидов кварцита:

$$g_{C_{\text{вок}}} = \%C_{\text{кокс}} - G_{C \text{ зо́лы}},$$

где $\%C_{\text{кокс}}$ – содержание углерода в коксе, кг;

$G_{C \text{ зо́лы}}$ – количество углерода на восстановление оксидов зо́лы, кг.

$$85,0 - 2,81 = 82,19 \text{ кг, или } 82,19 \text{ \%}.$$

Определяется количество углерода для восстановления оксидов:

$$G_{C \text{ кварц}} (g_{C_{\text{вок}}}/100) = G_C,$$

где $g_{C_{\text{вок}}}$ – количество углерода на восстановление оксидов кварцита.

$$\frac{36,876}{0,8219} = 44,86 \text{ кг.}$$

Принимается, что 8 % коксика сгорает на колошнике и расходуется на науглероживание сплава.

При этом условии потребуется коксика:

$$G_C/(100 - 8) = G_{\text{кокс}},$$

$$44,86/(100 - 8) = 48,76 \text{ кг.}$$

Углерод электродов участвует в реакциях восстановления. Расход электродной массы на 1 т кварцита (при плавке 75%-го ферросилиция) равен 1,7 кг. Электродная масса содержит зо́лу, оксиды которой также частично восстанавливаются.

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы электродной массы, приведен в табл. 3.9. Расчет ведется по формулам (3.4) и (3.5).

Таблица 3.9

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы электродной массы

Оксид	Из 1,7 кг электродной массы восстанавливается кислорода, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
SiO ₂ до Si	$1,7 \cdot (50 \cdot 91/100 \cdot 10/100)/100 = 0,077$	$0,077 \cdot 32 : 60 = 0,041$
SiO ₂ до SiO	$1,7 \cdot (50 \cdot 7/100 \cdot 10/100)/100 = 0,006$	$0,006 \cdot 16 : 60 = 0,002$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$1,7 \cdot (50 \cdot 7/100 \cdot 10/100)/100 = 0,024$	$0,024 \cdot 48 : 160 = 0,007$
Al ₂ O ₃ до Al	$1,7 \cdot (23 \cdot 50/100 \cdot 10/100)/100 = 0,020$	$0,020 \cdot 48 : 102 = 0,009$
CaO до Ca	$1,7 \cdot (8 \cdot 40/100 \cdot 10/100)/100 = 0,005$	$0,005 \cdot 16 : 56 = 0,001$
SO ₃ до S	$1,7 \cdot (0,03 \cdot 100/100 \cdot 10/100)/100 = 0,003$	$0,003 \cdot 48 : 80 = 0,002$
	Всего	0,062

Для подсчета количества кислорода необходимо найти массу восстановленного элемента:

$$B_{\text{Me}_i \text{ золы эл. масс}} = G_{\text{эл. масс}} \frac{\text{Me}_x \text{O}_y (\text{золы}) \eta_{\text{в}} / 100 \left(\frac{A}{100} \right)}{100}, \quad (3.4)$$

где $G_{\text{золы эл. масс}}$ – количество электродной массы, кг;

$\text{Me}_x \text{O}_y (\text{золы})$ – содержание оксида целевого элемента в золе, %;

$\eta_{\text{в}}$ – степень восстановления элемента, %;

A – содержание золы, %.

Количество кислорода:

$$B_{\text{O}_i \text{ золы эл. масс } i} = \frac{B_{\text{Me}_i \text{ золы эл. масс}} \cdot y \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{Me}_x \text{O}_y}}, \quad (3.5)$$

где $B_{\text{Me}_i \text{ золы эл. масс}}$ – масса восстановленного элемента, кг;

M_{O} – молярная масса кислорода;

$M_{\text{Me}_x \text{O}_y}$ – молярная масса оксида.

Для восстановления кислорода, образованного из золы электродной, требуется углерода:

$$G_{\text{С золы эл.масс}} = B_{\text{O}_{\Sigma \text{ золы эл.масс}}} \frac{M_{\text{С}}}{M_{\text{O}}},$$

$$\frac{0,062 \cdot 12}{16} = 0,046$$

кг. Электродная масса вносит углерода:

$$G_{\text{С эл.масс}} = G_{\text{эл.масс}} \frac{\% \text{С}_{\text{эл.масс}}}{100},$$

$$1,7 \cdot 85/100 = 1,445 \text{ кг.}$$

Приблизительно половина этого углерода расходуется на восстановление оксидов, что уменьшает потребность в коксе на:

$$\left(\frac{1,445 - 0,046}{2} \right) : \left(\frac{82,19}{100} \right) = 0,853, \text{ кг,}$$

где 1,445 – количество углерода, внесенного электродной массой, кг;

0,046 – количество углерода, образованного из электродной массы, для восстановления кислорода, кг;

82,19 – количество углерода для восстановления оксидов кварцита, %.

Таким образом, потребность в коксе на колошу, содержащую 100 кг кварцита, равна $48,76 - 0,85 = 47,91$ кг.

3.4.2. Расчет состава сплава

Количество элементов, восстановленных из 100 кг кварцита, 47,91 кг кокса и 1,7 кг электродной массы, показано в табл. 3.10. Данные о распределении восстановленных элементов приведены в табл. 3.11.

Общий вес сплава, содержащего 76 % Si, равен

$$42,226 : 0,76 = 55,56 \text{ кг,}$$

где 42,226 – количество кремния в сплаве, кг.

Кожухи самоспекающихся электродов вносят 0,2 кг железа на 100 кг кварцита, прутья для прокалывания – 1,2 кг железа.

Таблица 3.10

Количество элементов, восстановленных из 100 кг кварцита

Элемент	Вносятся, кг			Всего, кг
	из кварцита (табл. 3.7)	из золы кокса (табл. 3.8)	из золы электродной массы (табл. 3.9)	
Si	$88,27 - 47,07 = 41,20$	$(4,431 - 2,364) \cdot 0,479 = 0,990$	$0,077 - 0,041 = 0,036$	42,226
Al	$0,35 - 0,165 = 0,185$	$(1,20 - 0,565) \cdot 0,479 = 0,304$	$0,020 - 0,009 = 0,011$	0,500
Fe	$0,30 - 0,089 = 0,211$	$(1,98 - 0,594) \cdot 0,479 = 0,664$	$0,024 - 0,007 = 0,017$	0,892
Ca	$0,12 - 0,034 = 0,086$	$(0,20 - 0,057) \cdot 0,479 = 0,068$	$0,005 - 0,001 = 0,004$	0,158
P	–	$(0,030 - 0,017) \cdot 0,479 = 0,006$	–	0,006
S	–	$0,10 - 0,06 = 0,04$	$0,003 - 0,002 = 0,001$	0,041

* 0,479 – потребность в коксе.

Таблица 3.11

Распределение восстановленных элементов

Элемент	Перейдет в сплав, кг	В улет, кг	
		SiO	$B_{O_{SiO_{2} \text{ зола}}}$
Si	42,226	$(B_{SiO_{2} \text{ кварцит}} - B_{O_{SiO_{2} \text{ кварцит}}}) + (B_{SiO_{2} \text{ зола}} - B_{O_{SiO_{2} \text{ зола}}}) G_{\text{кок}} + (B_{SiO_{2} \text{ зола эл.масс}} - B_{O_{SiO_{2} \text{ зола эл.масс}}}) = (6,79 - 1,81) + (0,341 - 0,091) \cdot 0,479 + (0,006 - 0,002) = 5,104$	–
Al	$0,500 \cdot 85/100 = 0,425$	$0,500 - 0,425 = 0,075$	
Fe	$0,892 \cdot 95/100 = 0,847$	$0,892 - 0,847 = 0,035$	
Ca	$0,158 \cdot 0,85 = 0,134$	$0,158 - 0,134 = 0,024$	
P	$0,006 \cdot 50/100 = 0,005$	$0,009 - 0,005 = 0,004$	
S	–	0,041	
Всего	43,637	5,283	

Необходимо добавить железа:

$$55,56 - 1,4 - 43,64 = 10,52 \text{ кг,}$$

где 1,4 – количество железа из прутьев для прокалывания и электродов, кг;

43,64 – количество веществ, перешедших в сплав, кг.

Или $10,52 : 0,90 = 11,7$ кг стружки.

Таблица 3.12

Данные о составе и весовом количестве металла

Элемент	Вносится, кг			Общий вес	
	из кварцита кокса и электродов (табл. 3.10)	из стружки	из кожухов и прутьев	кг	%
Si	42,226	$11,7 \cdot 0,03/100 = 0,035$	–	42,261	75,87
Al	0,425	–	–	0,425	0,76
Fe	0,847	$11,7 \cdot 90/100 = 10,530$	1,40	12,777	22,926
Ca	0,134	–	–	0,134	0,24
P	0,003	$11,7 \cdot 0,03/100 = 0,004$	–	0,007	0,013
C	0,028	$11,7 \cdot 0,0024 = 0,028$	–	0,056	0,10
Mn	–	$11,7 \cdot 0,4/100 = 0,047$	–	0,047	0,084
S	–	$11,7 \cdot 0,03/100 = 0,004$	–	0,004	0,007
Всего	–	–	–	55,711	100,0

Внос элементов из стружки:

$$g_{Me_i} = G_{струж} \frac{g_{Me_i \text{ струж}}}{100}.$$

75%-ный сплав содержит 0,1 % С, или $55,56 \cdot 0,001 = 0,056$ кг С. Если 0,028 кг углерода вносится стружкой, то из кокса перейдет в сплав

$$0,056 - 0,028 = 0,028 \text{ кг С.}$$

Расчет количества и состава шлака и газа

Кратность шлака $3,431 : 55,711 \approx 0,06$.

Сгорает углерода кокса и электродов на колошнике

$$G_{C_{угар}} = G_{эл.масс} \cdot \% \frac{C_{эл.масс}}{100} + G_{кокс} \cdot \% \frac{C_{кокс}}{100} - G_{C \text{ кварц}} - G_{C \text{ золыэл.масс}} - G_{C \text{ струж}} - G_{C \text{ золы}} \cdot G_{кокс}/100.$$

$$1,7 \cdot 0,85 + 47,91 \cdot 0,85 - 36,876 - 0,046 - 0,028 - 2,81 \cdot 0,479 = 42,177 - 38,277 = 3,900 \text{ кг.}$$

Для сжигания этого количества углерода потребуется кислорода

$$3,900 \cdot 16/12 = 5,20 \text{ г.}$$

Этому количеству кислорода сопутствует азот

$$\frac{5,20 \cdot 0,77}{0,23} = 17,40 \text{ г,}$$

где 0,77 – содержание азота, доли;

0,23 – содержание кислорода, доли.

Всего будет израсходовано воздуха $5,20 + 17,40 = 22,60$ кг.

При окислении углерода кислородом воздуха образуется

$$3,900 \cdot 28/12 = 9,10 \text{ кг CO.}$$

При окислении углерода оксидами кварцита образуется

$$36,876 \cdot 28/12 = 86,05 \text{ кг CO,}$$

где 36,876 – количество углерода для окисления оксидов кварцита.

При окислении углерода оксидами золы коксика образуется

$$0,4791 \cdot 2,81 \cdot 28/12 = 3,14 \text{ кг CO.}$$

При окислении углерода оксидами золы электродной массы образуется

$$0,046 \cdot 28/12 = 0,109 \text{ кг CO.}$$

Летучие и влага кварцита, коксика, электродной массы и стружки составят:

$$\begin{aligned} \sum L = G_{\text{кварцит}} \frac{L_{\text{кварцит}}}{100} + G_{\text{кокс}} \frac{L_{\text{кокс}}}{100} + G_{\text{эл.масс}} \frac{L_{\text{эл.масс}}}{100} + \\ + G_{\text{стружка}} \frac{L_{\text{стружка}}}{100}, \end{aligned}$$

$$100 \cdot 0,016 + 47,91 \cdot 0,05 + 1,7 \cdot 0,05 + 11,70 \cdot 0,09 = 5,134 \text{ кг.}$$

Всего образуется газов

$$17,40 + 9,10 + 86,05 + 3,10 + 0,107 + 5,134 = 120,891 \text{ кг,}$$

где 17,4 – количество азота, кг; 9,1 – количество углерода, окисленного кислородом воздуха, кг CO; 86,05 – количество углерода, окисленного оксидами кварцита, кг CO; 3,1 – количество углерода, окисленного оксидами золы коксика, кг CO; 0,109 – количество углерода, окисленного оксидами золы эл. массы, кг CO; 5,134 – летучие шихтовых материалов, кг.

Таблица 3.13

Расчет состава и количества шлака

Оксид	Идет на образование шлака, кг			Всего	
	из кварцита	из золы кокса	из золы электродной массы	кг	%
SiO ₂	$100 \cdot 97/100 \cdot 0,02 = 1,94$	$47,91 \cdot 10/100 \cdot 48,7/100 \cdot 0,02 = 0,047$	$1,7 \cdot 10/100 \cdot 50/100 \cdot 0,02 = 0,002$	1,989	58,15
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,7/100 \cdot 0,50 = 0,35$	$47,91 \cdot 10/100 \cdot 24/100 \cdot 0,5 = 0,575$	$1,7 \cdot 10/100 \cdot 23/100 \cdot 0,5 = 0,020$	0,945	27,35
FeO	$(100 \cdot 0,003 \cdot 0,01) \frac{144}{160} = 0,003$	$47,91 \cdot 10/100 \cdot 20/100 \times 0,01 \frac{144}{160} = 0,009$	$1,7 \cdot 10/100 \cdot 14/100 \times 0,01 \frac{144}{160} = 0,0002$	0,012	0,32
CaO	$100 \cdot 0,003 \cdot 0,6 = 0,18$	$47,91 \cdot 10/100 \cdot 5/100 \cdot 0,6 = 0,144$	$1,7 \cdot 10/100 \cdot 8/100 \cdot 0,6 = 0,008$	0,332	9,71
MgO	$100 \cdot 0,001 = 0,10$	$47,91 \cdot 10/100 \cdot 1/100 \cdot 1,0 = 0,048$	$1,7 \cdot 10/100 \cdot 3/100 \cdot 1,0 = 0,005$	0,153	4,47
		Итого		3,431	100,0

Материальный баланс процесса

Приход			Расход		
Наименование материалов	кг	%	Наименование продукта	кг	%
Кварцит	100,00	53,95	Сплав	55,70	30,04
Кокс	47,93	25,85	Шлак	3,43	1,85
Железная стружка	11,70	6,31	Газы	120,99	65,26
Электродная масса	1,70	0,92	Улет	5,29	2,85
Воздух на горение кокса и электродов	22,64	12,22	Невязка	0,05	0,03
Железо кожухов и прутьев	1,40	0,76			
Всего	185,37	100,00	Всего	185,42	100,00

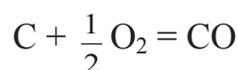
Невязка: $185,42 - 185,37 = 0,05$ кг.

Расход шихтовых материалов на 1 т сплава, кг:

	расчетный	плановый
кварцит	$\frac{100 \cdot 1000}{55,711} = 1795$	1840
железная стружка	$\frac{11,70 \cdot 1000}{55,711} = 210$	200
коксик	$\frac{47,91 \cdot 1000}{55,704} = 860$	850

3.4.3. Тепловой баланс

Приход тепла. Теплота окисления углерода до CO по реакции



$\Delta H = 9310,18$ кДж/кг углерода.

При окислении углерода коксика и электродов выделяется тепла

$$Q_1 = (G_{\text{кокс}} \cdot \%C_{\text{кокс}}/100 + G_{\text{эл.масс}} \cdot \%C_{\text{эл.масс}}/100) \Delta H,$$

$$Q_1 = (47,91 \cdot 85/100 + 1,7 \cdot 85/100)9310,18 = 392723,34 \text{ кДж.}$$

Тепло от экзотермических реакций. Образование силицида железа происходит по реакции



$\Delta H = -76,99$ кДж/моль.

При этом на 1 кг железа выделяется тепла:

$$\Delta H \cdot 1000/M_{Fe} = \Delta H', \text{ кДж/кг,}$$

$$-76,99 \cdot 1000/56 = -1374,8 \text{ кДж.}$$

В 75%-ном ферросилиции все железо связано в силицид железа. Теплота образования силицида железа (12,77 кг железа) составит:

$$m_{[\text{Fe}]} \cdot \Delta H^{\circ} = q_0,$$

где $m_{[\text{Fe}]}$ – содержание железа, в сплаве.

$$12,77 \cdot (-1374,8) = -17556,3 \text{ кДж.}$$

Образование силикатов Al_2O_3 и CaO (остальными пренебрегаем) происходит по следующим реакциям:



$$\Delta H = -2587,76 \text{ кДж/моль.}$$

На 1 кг Al_2O_3 выделяется $-25370,2$ кДж.

$$q_1 = 0,945 \cdot (-25370,2) = -23966,3 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -1152,33 \text{ кДж.}$$

На 1 кг CaO выделяется тепла $-20577,4$ кДж.

При 0,332 кг CaO выделится $q_2 = 0,322 \cdot (-20577,4) = 6830,41$ кДж.

Всего в результате экзотермических реакций выделяется тепла

$$Q_2 = q_0 + q_1 + q_2,$$

$$Q_2 = 17556,3 + 23966 + 6830 = 48352,95 \text{ кДж.}$$

Тепло, вносимое шихтовыми материалами при 25 °С, кДж:

$$\text{кварцит} \quad 100 \cdot 0,703 \cdot 25 = 1759,8 \text{ кДж;}$$

$$\text{коксик} \quad 47,925 \cdot 0,838 \cdot 25 = 1004,05 \text{ кДж;}$$

$$\text{железная руда} \quad 11,7 \cdot 0,46 \cdot 25 = 134,75 \text{ кДж.}$$

$$\text{Итого} \quad 2898 \text{ кДж.}$$

Всего приход тепла:

$$Q_{1-3} = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

$$392723,34 + 48352,95 + 2898 = 443974,90 \text{ кДж.}$$

Расход тепла. Расход тепла на эндотермические реакции. Оксиды диссоциируют следующим образом:



$$\Delta H = 910,9 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{SiO}_2} = \Delta H',$$

$$910,9 \cdot 1000 / 60 = 15181,66 \text{ кДж на 1 кг SiO}_2.$$

Диссоциировало кремнезема (для упрощения расчетов сюда включен и SiO₂, диссоциировавший до SiO):

$$B_{\text{Si}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{SiO}_{\text{кварцит}}} + (B_{\text{Si}_{\text{зола}}} + B_{\text{SiO}_{\text{зола}}}) \frac{G_{\text{кокс}}}{100} +$$

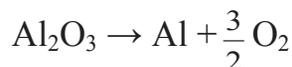
$$+ B_{\text{Si}_{\text{зола эл.масс}}} + B_{\text{SiO}_{\text{зола эл.масс}}} = \sum B_{\text{Si}},$$

$$88,27 + 6,79 + (4,431 + 0,342) \cdot 0,077 + 0,006 = 97,430 \text{ кг.}$$

На реакцию потребовалось тепла:

$$Q_{\text{SiO}_2} = \sum B_{\text{Si}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_{\text{SiO}_2} = 97,430 \cdot 15181,66 = 1479159,17 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 1647,57 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta H',$$

$$1647,57 \cdot 1000 / 102 = 16152,64 \text{ кДж на 1 кг Al}_2\text{O}_3.$$

Диссоциировало глинозема:

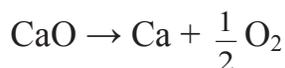
$$B_{\text{Al}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Al}_{\text{кокс}}} \frac{G_{\text{кокс}}}{100} + B_{\text{Al}_{\text{зола эл.масс}}} = \sum B_{\text{Al}},$$

$$0,35 + 1,200 \cdot 0,4791 + 0,020 = 0,944 \text{ кг.}$$

На реакцию требуется тепла (на диссоциацию):

$$Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \sum B_{\text{Al}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,944 \cdot 16152,64 = 15258,8 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 635,6 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{CaO}} = \Delta H',$$

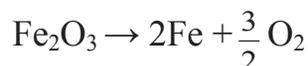
$$635,6 \cdot 1000 / 40 = 15890 \text{ кДж на 1 кг CaO.}$$

Диссоциировало оксида кальция:

$$B_{\text{Ca}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Ca}_{\text{кокс}}} \frac{G_{\text{кокс}}}{100} + B_{\text{Ca}_{\text{зола эл.масс}}} = \sum B_{\text{Ca}},$$
$$0,12 + 0,20 \cdot 0,4791 + 0,005 = 0,221 \text{ кг.}$$

Для протекания реакции необходимо тепла:

$$Q_{\text{CaO}} = \sum B_{\text{Ca}} \cdot \Delta H',$$
$$Q_{\text{CaO}} = 0,221 \cdot 15890 = 3516 \text{ кДж.}$$



$\Delta H = 827,7$ кДж на 1 кг Fe_2O_3 .

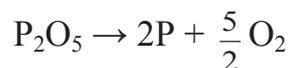
$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \Delta H',$$
$$827,7 \cdot 1000 / 160 = 5173 \text{ кДж.}$$

Диссоциировало оксида железа:

$$B_{\text{Fe}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Fe}_{\text{кокс}}} \frac{G_{\text{кокс}}}{100} + B_{\text{Fe}_{\text{зола эл.масс}}} = \sum B_{\text{Fe}},$$
$$0,30 + 1,98 \cdot 0,4791 + 0,024 = 1,27 \text{ кг.}$$

Необходимо тепла на диссоциацию:

$$Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \sum B_{\text{Fe}} \cdot \Delta H',$$
$$1,27 \cdot 5173 = 6567,27 \text{ кДж.}$$



$\Delta H = 1549$ кДж.

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{P}_2\text{O}_5} = \Delta H',$$
$$1549 \cdot 1000 / 162 = 9561 \text{ кДж на 1 кг } \text{P}_2\text{O}_5.$$

Диссоциировало оксида фосфора

$$B_{\text{P}} \frac{G_{\text{кокс}}}{100} = B_{\text{P}'},$$
$$B_{\text{P}'} = 0,030 \cdot 0,4791 = 0,014 \text{ кг.}$$

Потребовалось тепла на диссоциацию

$$Q_{\text{P}_2\text{O}_5} = B_{\text{P}} \cdot \Delta H',$$
$$Q_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,014 \cdot 9561 = 173,47 \text{ кДж.}$$

Суммарное количество тепла на диссоциацию оксида:

$$Q_1 = Q_{\text{SiO}_2} + Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} + Q_{\text{CaO}} + Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + Q_{\text{P}_2\text{O}_5},$$
$$Q_1 = 14791559,17 + 15258,8 + 6567,27 + 3516,33 + 173,47 = 1504639,05 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание ферросилиция при 1800 °С [3, 26]:

$$q_{\text{Me}} = H_1 + \Delta c_p T,$$

где H_1 – энтальпия нагрева, кДж/кг;

Δc_p – удельная теплоемкость, кДж/кг·град.

$$q_{\text{Si}} = 3471,714 + 0,972 \cdot 1800 = 5221,45 \text{ кДж /кг};$$

$$q_{\text{Fe}} = 1550,79 + 0,81 \cdot 1800 = 3015,405 \text{ кДж /кг};$$

$$q_{\text{FeSi}} = \frac{(5221,45 \cdot 75,87) + (3015,405 \cdot 22,93)}{100} = 4437,98 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_2 = G_{\text{сплав}} \cdot q_{\text{FeSi}},$$

$$Q_2 = 55,704 \cdot 4437,98 = 247197,8 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака при 1800 °С:

$$q = 1,198 \cdot t = 1,198 \cdot 1800 = 2157,012 \text{ кДж /кг.}$$

$$Q_3 = G_{\text{шлак}} \cdot q = 2157,012 \cdot 3,431 = 7397,575 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание газообразных продуктов. Принимается, что газы покидают печь при средней температуре 600 °С. Для упрощения расчета теплоемкости всех газообразных продуктов считаются равными теплоемкости оксида углерода – основной составляющей газообразной фазы: теплосодержание 1 м³ СО при 600 °С равно 814,955 кДж.

$$Q_4 = \frac{G_{\text{газ}} \cdot 22,4 \cdot 814,955}{28},$$

$$Q_4 = \frac{120,99 \cdot 22,4 \cdot 814,955}{28} = 78884,32 \text{ кДж.}$$

Потери тепла кладкой печи. Общая поверхность трехфазной печи мощностью около 8000 кВт составляет 100 м². Температуру кожуха можно принять равной в среднем 130 °С. Удельный тепловой поток при температуре окружающего воздуха 25 °С равен ~ 6704 кДж·ч/м². Потери тепла в час:

$$6704 \cdot 100 = 670400 \text{ кДж.}$$

Производительность печи в час равна приблизительно 0,8 т 75%-го ферросилиция или $0,8 \cdot 1795 = 1436$ кг кварцита.

В пересчете на 100 кг кварцита тепловые потери будут равны:

$$Q_5 = \frac{670400 \cdot 100}{1436} = 46685,24 \text{ кДж.}$$

Тепловые потери колошника. По экспериментальным данным, тепловые потери через колошник при плавке 45%-го ферросилиция составляют 3 % от общих потерь (без учета химической энергии отходящих газов). Для 75%-го ферросилиция эта величина (Q_6) принимается равной 10 %.

Общий расход тепла будет равен

$$Q_{1-5} = 1504639,05 + 247197,8 + 7397,57 + 7884,32 + \\ + 46685,24 = 1884804 \text{ кДж.}$$

С учетом потерь тепла через колошник печи суммарный расход тепла

$$Q_{1-5} = \frac{1884804}{0,90} = 2094226,66 \text{ кДж,}$$

$$Q_6 = 2094226,67 \cdot 0,1 = 209422,66 \text{ кДж.}$$

Определение расхода электроэнергии

Разность между статьями расхода и прихода тепла равна

$$2094226,67 - 443974,90 = 1650251,75 \text{ кДж, или}$$

$$1650251,75 : 3600 = 458,4 \text{ кВт}\cdot\text{ч.}$$

Недостающее количество тепла покрывается подводимой электроэнергией. Учитывая, что электрический к. п. д. современных трехфазных печей составляет приблизительно 87 %, можно определить расход электроэнергии на 100 кг кварцита:

$$458,4 : 0,87 = 526,9 \text{ кВт}\cdot\text{ч.}$$

Расход на 1 т сплава (76 % Si)

$$\frac{526,9 \cdot 1795}{100} = 9457,86 \text{ кВт}\cdot\text{ч,}$$

$$526,9 \cdot 3600 = 1896841,1 \text{ кДж.}$$

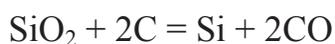
Таблица 3.15

Тепловой баланс плавки 75%-го ферросилиция

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Электроэнергия	1896841,1	81,03	Диссоциация окисидов	1504639,06	64,2784
Окисление углерода до СО	392723,3	18,77	Тепло металла	247197,805	10,56033
Образование силицидов железа и силикатов	48352,9	2,06	Тепло шлака	7397,57549	0,316025
Внесено шихтовыми материалами	2898,6	0,12	Тепло газов	78884,3256	3,36995
			Потери тепла кладкой	46685,2368	1,9944
			Потери тепла через колошник	209422,667	8,946567
			Потери и невязка	246589,343	10,53433
Всего	2340816,010	100	Всего	2340816,010	100

3.5. Выплавка кристаллического кремния и карбида кремния

Кремний технической чистоты (96–99 % Si) называют кристаллическим и получают восстановлением SiO_2 углеродом. Балансовая реакция, характеризующая процесс восстановления кремния из кремнезема углеродом, может быть выражена формулой [20]:



$$K_p = \frac{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2}$$

$$\Delta G_T^0 = 667390 - 359,07 \cdot T.$$

Поскольку a_{C} , a_{Si} и a_{SiO_2} равны 1, константа равновесия $K_p = P_{\text{CO}}^2$, то

$$\ln K_p = 2 \ln P_{\text{CO}}^2.$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -2,303 \cdot 2 RT \cdot \lg P_{\text{CO}}.$$

$$\lg P_{\text{CO}} = \frac{-697390}{38,308 \cdot T} + 9,37.$$

Ниже представлены значения P_{CO} в интервале температур 1400–2000 °К:

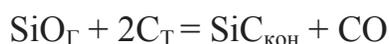
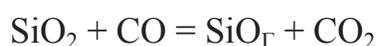
$T, \text{ }^\circ\text{K}$	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$\lg P_{CO}$	4,37	3,27	3,99	2,66	1,26	1,79	0,27
$P_{CO}, \text{ кПа}$	0,02344	0,1862	0,9886	4,571	18,2	61,66	186,2

В соответствии с правилом А. А. Байкова [27] в системе Si–O процесс восстановления протекает по схеме $\text{SiO}_2\text{--Si}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{O}_4\text{--SiO--Si}$. Установлено, что парциальные давления Si_2O_3 и Si_3O_4 невелики и в расчетах ими можно пренебречь.

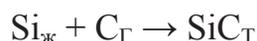
По И. С. Куликову [28], рекомендуется в системе Si–O–C термодинамический расчет производить на основе данных о реакциях диссоциации соединений на атомы.

По значениям констант термической диссоциации веществ на атомы рассчитывают константы (K_{SiO_2} , K_{SiO} , K_{SiC} , K_{CO} , K_{CO_2} , K_{O_2}) для различных температур по величине парциального давления составляющих газовой фазы. При парциальном давлении газа компонента, превышающем давление насыщенного пара, газ конденсируется с устойчивым существованием конденсированной фазы в данных условиях.

В интервале температур 1300–1962 °К SiO образуется в результате реакций:



При температуре 1756 °К исчезает конденсированный углерод и появляется конденсированный карбид кремния



3.5.1. Выплавка кристаллического кремния

Сортамент кремния представлен в таблице 3.16.

Кристаллический кремний применяется для выплавки кремниево-алюминиевых сплавов (силуминов), легированных кремнистых бронз, а также для раскисления и легирования черных металлов и сплавов. Высшие сорта

кремния используются в качестве исходного материала для производства кремния солнечной и полупроводниковой чистоты.

Таблица 3.16

Химический состав кристаллического кремния,
по ГОСТ 2169-69 с изменением ИУС-2-80

Марка кремния	Содержание элементов, мас. %				
	Si, не менее	Примеси, не более			
		Fe	Al	Ca	Σ (Fe, Al, Ca), не более
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,6	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

Для производства солнечных батарей и полупроводникового (т. н. монокристаллического и поликристаллического) кремния необходимо проведение особой степени его очистки, при которой количество примесей находится на уровне нескольких сотен или десятков ppm.

Качество продукта и технико-экономические показатели процесса плавки кристаллического кремния зависят от характеристик исходного сырья. Ниже представлен химический состав кварцита, предназначенного для выплавки кремния карботермическим способом в РВП:

Содержание элементов в кварците, % мас.				
SiO ₂ (не менее)	Fe ₂ O ₃ (не более)	Al ₂ O ₃ (не более)	CaO (не более)	Фракция, мм
98,0–99,0	0,25–0,15	0,60–0,25	0,25–0,15	10...40– 40...250

Перед плавкой кремния кварцит дробят для удаления части примеси с мелочью. Кварциты должны обладать высокой термостойкостью при нагревании и мало растрескиваться, иметь небольшую пористость (< 2,0 %) и низкое влагосодержание (0,1–0,5 %).

В качестве восстановителей используют нефтяной кокс, газовый и древесный уголь, коксик.

Качество углеродистых восстановителей при получении каждой группы ферросплавов и кремния оценивается по следующим показателям:

- 1) содержание твердого (нелетучего) углерода, летучих веществ, рабочей влаги и серы;
- 2) количество и химический состав золы;
- 3) удельное электрическое сопротивление;
- 4) пористость;
- 5) физико-механические свойства (гранулометрический состав, прочностные характеристики);
- 6) восстановительная способность по отношению к оксидам восстанавливаемого элемента.

Одной из наиболее важных характеристик углеродистых восстановителей является восстановительная способность углеродистого материала с учетом его электрического сопротивления и других параметров.

В табл. 3.17 приведены составы и свойства наиболее широко применяемых восстановителей [20].

Кристаллический кремний, как уже было сказано, получают восстановлением SiO_2 углеродом. Основные реакции, по которым происходит взаимодействие кремнезема с углеродом восстановителя, были изложены в главе 2 и рассмотрены выше.

Принципиальная технологическая схема производства кремния приведена на рис. 3.18.

Кремний выплавляется в трехфазных открытых печах на переменном токе мощностью 16,5 и 22,5 МВ·А непрерывным процессом с постоянным выпуском расплава.

Ванны печей футеруют углеродистыми блоками. Электроды графитированные. Для выплавки используют кварцит или кварц крупностью 20–50 мм, древесный уголь 10–80 мм, нефтяной кокс и газовый уголь 5–15 мм.

Таблица 3.17

Сравнительные характеристики и качество углеродистых восстановителей

Показатель	Металлургический кокс	Коксик	Полукокс	Нефтяной кокс	Древесный уголь
Содержание по техническому анализу, %:					
A^d	10,65	10,80	27,00	0,71	1,45
V^{daf}	1,44	1,20	5,60	8,08	14,54
W^p	0,44	1,30	1,90	0,80	2,10
S_t^d	0,89	1,34	0,91	4,23	0,04
C_T	87,02	86,66	71,49	86,98	83,97
Реакционная способность при 1323 °К, мл/(г·с)	0,69	0,92	8,00	0,42	11,1
$\rho_{y,d}$, Ом·м (фракция 3–6 мм)	1,21	1,48	7500	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
Структурная прочность, %	83,0	85,0	63,7	64,3	39,0
Плотность, г/см ³ :					
истинная	1,82	1,95	1,58	1,41	1,40
кажущаяся	0,91	0,93	0,93	1,12	0,40
Пористость, % (см ³ /г)	53,1 (0,49)	49,7 (0,51)	55,0 (0,67)	20,1 (0,18)	
Состав золы, % мас.					
SiO ₂	35,4	36,5	75,7	46,3	1,90
Al ₂ O ₃	23,3	22,2	11,2	24,3	3,40
CaO + MgO	3,8	3,9	3,0	10,5	41,1
Fe ₂ O ₃	33,8	33,7	7,6	14,2	0,85
P ₂ O ₅	0,24	0,24	0,03	0,75	5,12
K ₂ O + Na ₂ O	2,13	2,64	1,18	0,13	0,29

Хорошо перемешанную шихту из печных бункеров загружают в печь завалочной машиной. В процессе плавки производят осадку шихты опиковочной машиной, перемещающейся вокруг печи по рельсовому пути. Выпуск кремния ведут непрерывно во избежание развития процессов вторичного карбидообразования.

Нормальная работа печи характеризуется устойчивой и глубокой посадкой электродов, равномерным газовыделением по поверхности колошника, отсутствием потемневших спекающихся участков колошника и местных выделений газа – свищей; шихта сходит без обвалов, выпуск кремния

и шлака постоянен по количеству; токовая нагрузка на электродах устойчива и соответствует заданной. Схема строения ванны печи, выплавляющей кремний, приведена на рис. 3.19 [2].

В процессе восстановления кремния углеродом газообразным продуктом реакции является CO, сгорающий на колошнике печи.

При выплавке кремния на переменном токе в печи мощностью 16,5 МВ·А на 1 т кремния расходуется 2540 кг кварцита, 1310 кг древесного угля, 150 кг нефтяного кокса, 240 кг газового угля при расходе электроэнергии 11,2–12,2 МВт·ч.

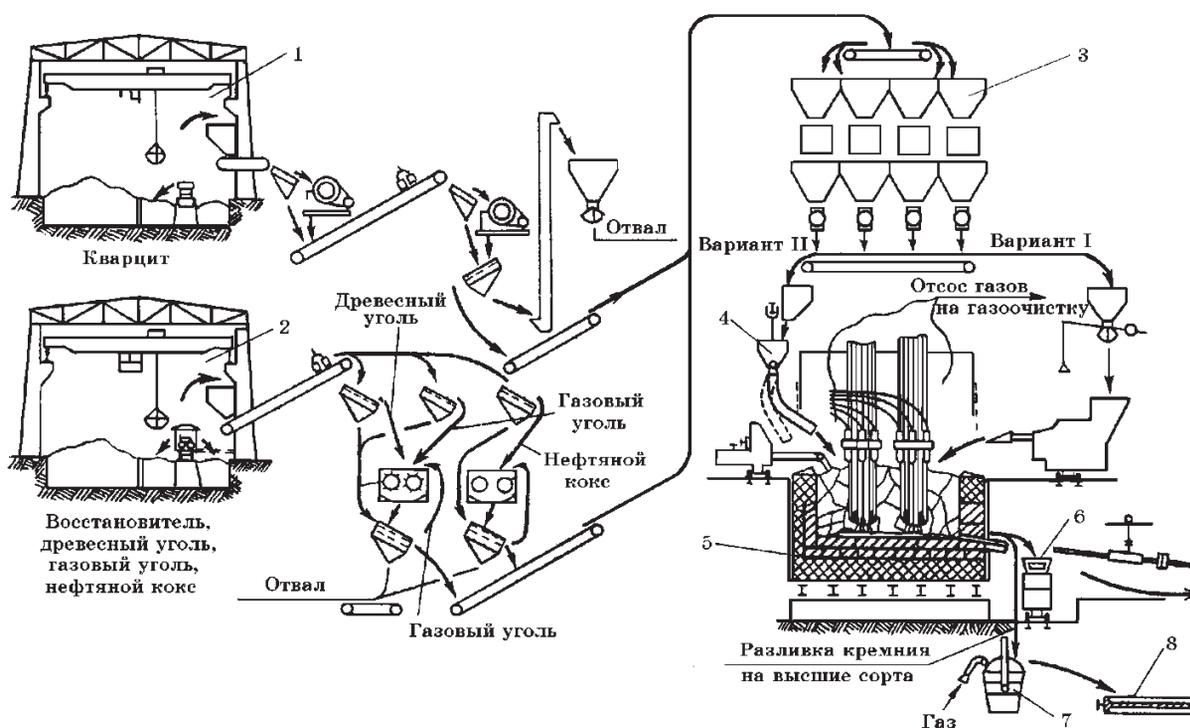


Рис. 3.18. Принципиальная технологическая схема производства кристаллического кремния в однофазной электропечи мощностью 6,5 МВ·А с двумя электродами: 1 – склад кварцита; 2 – склад углеродистых восстановителей; 3 – бункеры для технологических материалов; 4 – печные бункеры; 5 – дуговая однофазная электропечь с двумя графитированными электродами; 6 – изложница для жидкого кремния; 7 – ковш для рафинирования кремния; 8 – изложница для разливки кремния; вариант I – загрузка при помощи машины; II – по трубчаткам

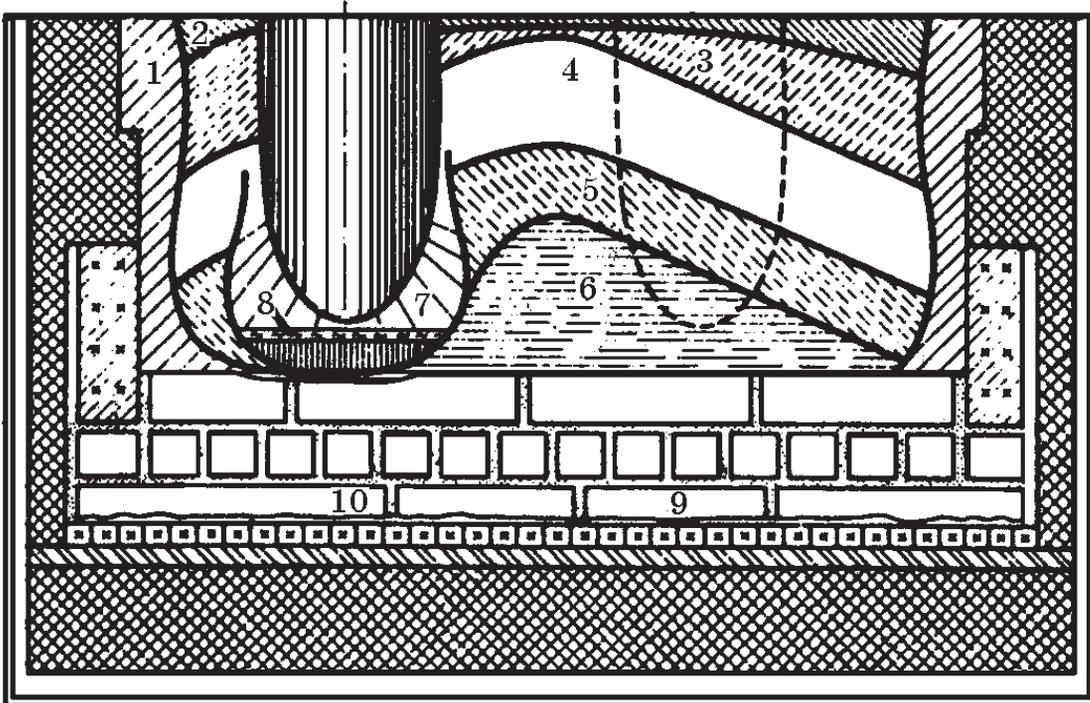


Рис. 3.19. Строение ванны электропечи РКО-16,5 Кр для выплавки кристаллического кремния: 1 – гарнисаж; 2 – слой исходной шихты; 3 – слой горячей шихты; 4 – слой размягченной шихты; 5 – зона восстановления; 6 – металлокарбидная настель; 7 – подэлектродная полость; 8 – расплав кремния; 9, 10 – углеродные блоки

Извлечение кремния составляет 78–85 %, и около 0,5 % восстановленного кремния теряется со шлаком. В кремний переходит из шихты 50–55 % Al, 35–45 % Ca, 30–35 % Mg и 95–98 % Fe.

При работе печи ~ 82 % тепла вносится электроэнергией, ~ 17 % поступает в результате сгорания углерода и 1 % составляет физическое тепло шихты и образование соединений в шлаке.

Расходная часть теплового баланса складывается из следующих статей: тепло на восстановление оксидов 69–72 %, потери с отходящими газами 4–9 %, тепло, уносимое металлом, 4–6 %, шлаком 0,2–0,3 %, потери тепла кладкой печи и через кожух 2–4 %, потери тепла через колошник 9–12 %, с охлаждающей водой 1–5 %, и электрические потери 10 %.

После наполнения изложницы кремнием, выпускаемым из печи непрерывно, расплав кристаллизуется, затем слиток дробят, отделяют шлак и готовую продукцию отправляют потребителю. Выпуск может производиться в отстойниках, с рафинированием расплава от примесей алюминия и кальция продувкой газами (хлором, кислородом, аргоном).

Рафинируют кремний и в обогреваемых ковшах флюсами из солей щелочных металлов (NaCl , Na_3AlF_6 и др.). В процессе рафинирования снижается содержание алюминия с 0,30–0,45 до 0,10–0,20 % и кальция с 0,6–1,0 до 0,2–0,4 %, а также уменьшается количество шлаковых и карбидкремниевых включений.

При использовании трехфазных систем больших переменных токов значительно проявляется влияние индуктивного сопротивления отдельных проводников и всего электропечного контура относительно активного сопротивления.

При переменном токе, при наличии индуктивного сопротивления, ток и напряжение не совпадают по фазе, поэтому активная мощность P_a , поступающая в печь, равна

$$P_a = U I \cos\varphi.$$

При этом коэффициент мощности

$$\cos\varphi = \frac{P_a}{UI} = \frac{r}{z} = \frac{r}{\sqrt{r^2+x^2}},$$

где r – активное электросопротивление проводника; x – индуктивное сопротивление.

В связи с этим естественный коэффициент электрической мощности средних по мощности дуговых ферросплавных печей равен 0,80–0,85, а для печей большой единичной мощности (20–30 МВ·А) снижается до 0,6–0,7. В печах, работающих на переменном токе, поверхностный эффект и эффект близости расположения проводников короткой сети обуславливают дополнительные потери электрической энергии, которые дополняются

электромагнитными потерями в металлических конструкциях, окружающих проводники переменного тока.

Выплавка кремния и других ферросплавов независимо от рода тока (переменного или постоянного) ведется с погруженными в шихту рабочими концами электродов. В случае переменного тока токи шихтовой проводимости, замыкающиеся между электродами различных фаз в верхних горизонтах ванны печи, вызывают нагрев материалов шихты на колошнике печи, ухудшают газодинамический и электрический режимы работы печи.

Этот недостаток может быть устранен при использовании печей и технологии для производства сплавов на постоянном токе. На рис. 3.20 представлены схемы электропитания постоянным током двухэлектродной рудовосстановительной печи для выплавки кремния на ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат» [20].

Схема формируется из двух выпрямительных агрегатов, каждый из которых состоит из трансформаторного агрегата и конструктивно совмещенного с ним реверсивного выпрямителя.

Как следует из рис. 3.20, электропитание печи возможно как по схеме с подачей напряжения между электродами, так и по схеме независимого питания каждого электрода от своего выпрямителя. В печи создана углеродистая токопроводящая подина, а электрические выводы соединены с помощью медного токоподвода с выводами выпрямителя.

Электропитание печи по схеме «электроды – подина» (поз. 3 и 4, рис. 3.20) постоянным током обеспечивает бóльшую эффективность распределения мощности в ванне печи по сравнению с переменным током.

Преимущества работы печи на постоянном токе: уменьшается расход дорогих графитированных электродов на 15–20 %, снижается доля неэффективно используемой электроэнергии за счет уменьшения реактивной мощности, создаются условия для сокращения расхода дефицитной древесной щепы (разрыхлителя слоя материалов) в составе шихты для выплавки кремния, улучшаются условия труда обслуживающего персонала [20].

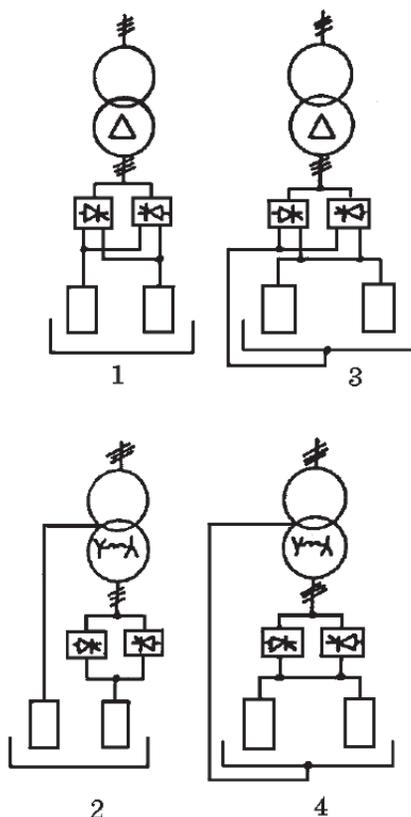


Рис. 3.20. Силовые схемы электропитания постоянным током однофазной двухэлектродной печи мощностью 6,5 МВ·А для выплавки кремния:

1 – катодом и анодом являются электроды, подключение по схеме «треугольник» на трансформаторе; 2 – катодом и анодом является электрод, подключение по схеме «звезда» на трансформаторе; 3 – токопроводящая подина является одним из электродов, подключение по схеме «треугольник» на трансформаторе; 4 – токопроводящая подина является одним из электродов, подключение по схеме «звезда» на трансформаторе

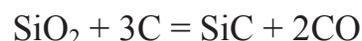
Стоимостная оценка эффективности экономии ресурсов при выплавке кремния в печи постоянного тока составляет 5–15%-ное снижение себестоимости кремния с учетом амортизации и дополнительных затрат на реконструкцию печи в целом.

3.6. Технология производства карбида кремния

Карбид кремния (карборунд) широко применяется в качестве искусственного абразивного материала с высокой микротвердостью.

Абразивный инструмент, изготовленный из карбида кремния (SiC), используют в металлообрабатывающей и металлургической промышленности для зачистки металлопродукции. Высокая термическая и химическая стойкость позволяет использовать его для изготовления огнеупоров. В сочетании с алюмосиликатными волокнами SiC, SiO₂ входит в состав композиционных материалов [20].

Процесс восстановления кремния из SiO₂ углеродом в общем виде описывается реакцией:



$$\Delta G_T^0 = -555615 - 322,11T.$$

Условия $\Delta G_T^0 = 0$, $P_{\text{CO}} = 100$ кПа соблюдаются при 1725 °К. Плотность SiC равна 3,22 г/см³, температура разложения 2880 °К, теплота образования $\Delta H_{298}^0 = 66,16 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. На качество карбида кремния отрицательно влияет глинозем, содержащийся в кварцевом песке. Поэтому кварцевые пески подвергаются тщательной промывке.

Промышленный карбид кремния выплавляют в электрических печах, в которых рабочим сопротивлением является слой кокса (кern), а также непосредственно шихта, состоящая из углеродистого восстановителя и кварцевого песка. Различают два вида карборунда по цвету: черный и зеленый. Для получения зеленого карбида кремния в шихту добавляют хлорид натрия. Черный цвет промышленного карбида кремния обусловлен присутствием алюминия.

Единичная мощность печи сопротивления составляет 4000–5000 кВ·А. Печь представляет собой самоходную платформу, на концах которой размещены токоподводящие угольные электроды. На дно платформы насыпают возврат, кварцевый песок, а затем выкладывают из кускового нефтяного кокса kern, который и является в начальный период процесса рабочим сопротивлением. Сверху на kern насыпают реакционную шихту (рис. 3.21).

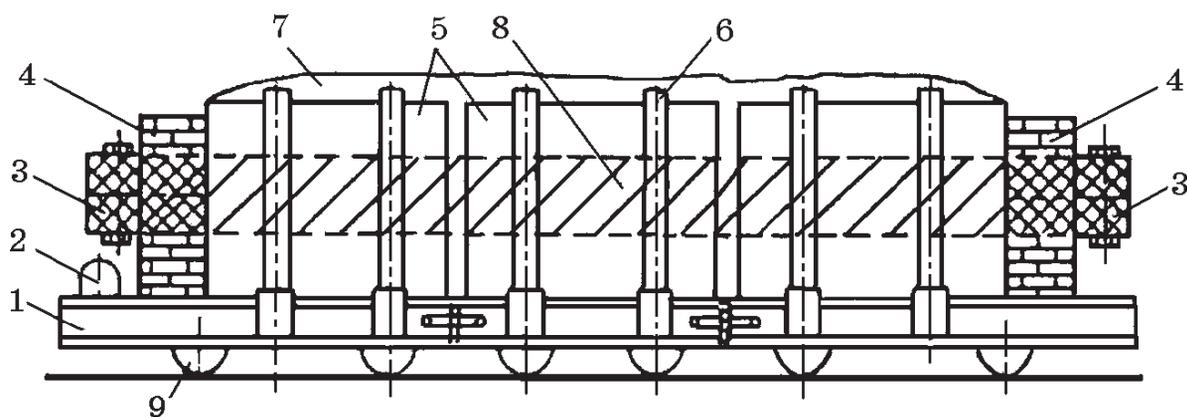


Рис. 3.21. Самоходная электропечь сопротивления для получения карбида кремния: 1 – тележка; 2 – механизм передвижения печи; 3 – узел токоподвода; 4 – торцевые стенки; 5 – съемные щиты; 6 – упорные стойки; 7 – шихта; 8 – керн; 9 – колесные пары

Ниже приведен удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии при получении черного (числитель) и зеленого (знаменатель) карбида кремния.

Расход материалов, кг/т:

песка кварцевого	1750/2000;
антрацита	900/700;
кокса нефтяного	300/600;
опилок древесных	170/370;
соли поваренной (NaCl)	-/230.

Расход электроэнергии, кВт·ч/т: 8200/10000.

Кварцевый песок должен применяться чистым по примесям (99,6 % SiO_2 ; 0,3 % FeO ; 0,07 % Al_2O_3 ; 0,04 % CaO ; 0,03 % MgO ; 0,02 % TiO_2). В качестве восстановителя могут использоваться только малозольные углеродистые материалы: антрацит (3 % золы, 93 % C_T); нефтяной кокс (0,8 % золы, 94 % C_T , 5 % летучих веществ, 3 % влаги).

В печь загружают 50–65 т шихты и 3200–4500 кг керна, затем ее подключают к печному трансформатору. Прогресс получения карборунда контролируют в основном по расходу электроэнергии. Для печи с установленной мощностью трансформатора 3500 кВт процесс считается

законченным при съеме электроэнергии 65–70 МВт·ч. Охлаждают печь в течение 24–32 ч, затем ее содержимое разбирают.

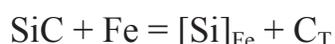
Таблица 3.18

Химический состав продуктов получения зеленого карборунда [20]

Продукт	Содержание компонента, % мас.				
	Si	SiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
SiC кусковой	0,17	0,12	97,82	0,92	0,48
SiC аморфный	0,16	9,21	71,54	0,78	0,82
Сростки	–	13,45	70,11	1,33	0,69
Шихта	–	45,40	11,14	0,30	0,55
Силоксикон	–	35,14	36,50	3,60	0,52
Спеки	–	42,14	5,32	0,58	0,41

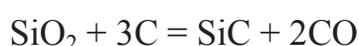
Продукт	CaO	MgO	C	NaCl	п. п. п.
SiC кусковой	0,30	0,26	–	–	–
SiC аморфный	0,74	0,47	15,15	0,55	0,50
Сростки	4,60	0,26	0,03	0,46	-
Шихта	1,00	0,47	31,50	8,78	0,80
Силоксикон	2,30	0,30	14,65	6,98	–
Спеки	0,35	0,19	19,50	20,0	–

Кусковой SiC направляют на дальнейшую переработку для получения абразивного зерна различных классов, а «сростки», содержащие до 70 % SiC, используют при выплавке ферросилиция, производстве огнеупорных масс, в составе углеродных масс для самоспекающихся электродов и для других целей. Карбид кремния, вводимый в шихту для выплавки ферросилиция, сравнительно легко разрушается металлическим железом по реакции:

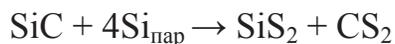


Эта реакция может протекать до тех пор, пока содержание кремния в сплаве не достигнет 23–24 % с образованием силикокарбида Fe₅Si₃C_x, находящегося в равновесии с карбидом кремния.

Промышленное производство карбида кремния сопровождается выделением большого объема газообразных продуктов химических реакций. В соответствии с конструкцией печи и способом ее загрузки CO, образующийся по реакции



должен догореть до CO_2 . Однако по некоторым причинам имеет место неполное окисление CO до CO_2 , и часть CO поступает в окружающую среду. Сера, содержащаяся в углеродистых восстановителях, переходит в газообразную фазу в виде различных соединений. При $t > 900$ °C SiC может взаимодействовать с парами серы по реакции



а также с галогенами с образованием вредных соединений.

Образующиеся печные отходящие газы должны проходить очистку от пыли и нейтрализацию вредных примесей.

В электрометаллургии кремния и кремнистых ферросплавов карбид представляет интерес как промежуточный продукт в сложном физико-химическом процессе выплавки кремния, силикокальция и др. продуктов, сопровождающих процесс выплавки ферросплавов.

3.7. Пример расчета шихты для плавки кристаллического кремния КРЗ

Для удобства в примере расчет шихты приведен на 100 кг кварцита. Состав исходных материалов представлен в табл. 3.21.

Допускается, что сера и фосфор из стружки переходят в сплав, а сера коксика улетучивается.

Таблица 3.19

Распределение оксидов элементов

Оксид	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	MgO	SO_3
Восстанавливается, %	98,0*	99,0	50,0	40,0	100,0	0	100
Переходит в шлак, %	2,0	1,0	50,0	60,0	0	100,0	0

* 15 % Si переходит в шлак.

Таблица 3.20

Распределение восстановленных элементов

Элемент	Si	Fe	Al	Ca	P	S	SiO
Переходит в металл	80	95	85	85	50	–	–
Улетучивается, %	5	5	15	15	50	100	100

Таблица 3.21

Химический состав исходных материалов, масс. %

Наименование материалов	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	P	Fe	Mn	Si	C	Зола	Влага	Летучие
Кварцит мытый	97,0	0,3	0,7	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-
Древесный уголь	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	1,5	9,5	19
Зола древесного угля	17,3	1,5	4,4	57	6,3	5,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Древесная щепа	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	1,7	36,9	54,1
Зола древесной щепы	17,3	1,5	4,4	57	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Электродная масса	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85,0	10,0	-	-
Зола электродной массы	87,6	0,8	5	4	2	-	SO ₃ 0,6	-	-	-	-	-	-	-	-

3.6.1. Расчет восстановителя

Чтобы определить потребность в углероде для восстановления оксидов в составе кварцита, необходимо рассчитать массу восстановленных элементов (3.6) и количество восстановленного кислорода (3.7).

$$B_{Me_i} = \frac{Me_xO_y(p) \cdot \eta_B}{100}, \quad (3.6)$$

где Me_xO_y – содержание оксида целевого элемента в руде, %;

η_B – степень восстановления элемента, %.

$$B_{O_i} = \frac{B_{Me_i} \cdot y \cdot M_O}{M_{Me_xO_y}}, \quad (3.7)$$

где B_{Me_i} – масса восстановленного элемента, кг;

M_O – молярная масса кислорода;

$M_{Me_xO_y}$ – молярная масса оксида.

Таблица 3.22

Расчет потребности в углероде для восстановления оксидов кварцита

Оксид	Из 100 кг кварцита восстанавливается, кг	При восстановлении выделится кислорода, кг
SiO ₂ до Si	97,0 · 91/100 = 88,27	88,27 · 32 : 60 = 47,07
SiO ₂ до SiO	97,0 · 7/100 = 6,79	6,79 · 16 : 60 = 1,81
Fe ₂ O ₃ до Fe	0,3 · 99/100 = 0,297	0,30 · 48 : 160 = 0,089
Al ₂ O ₃ до Al	0,7 · 50/100 = 0,35	0,35 · 48 : 102 = 0,164
CaO до Ca	0,3 · 40/100 = 0,12	0,12 · 16 : 56 = 0,034
	Всего	49,176

Для связывания 49,168 кг кислорода в оксид углерода необходимо углерода:

$$G_{C \text{ кварц}} = B_{O_{\Sigma}} \frac{M_C}{M_O},$$

где $B_{O_{\Sigma}}$ – суммарное количество выделившегося кислорода, кг;

M_C – молярная масса углерода.

$$\frac{49,176 \cdot 12}{16} = 36,882 \text{ кг.}$$

Часть углерода, вносимого древесным углем, затрачивается на восстановление окислов золы древесного угля. Подсчет кислорода, выделяющегося при этом восстановлении, приводится в таблице 3.23.

Для подсчета количества кислорода необходимо найти массу восстановленного элемента:

$$B_{\text{Me}_x\text{зола}} = G_{\text{угля}} \frac{\text{Me}_x\text{O}_y(\text{зола})\eta_{\text{в}} / 100 \left(\frac{A}{100} \right)}{100}, \text{ кг}, \quad (3.8)$$

где $G_{\text{угля}}$ – количество древесного угля, кг;

$\text{Me}_x\text{O}_y(\text{зола})$ – содержание оксида целевого элемента в золе, %;

$\eta_{\text{в}}$ – степень восстановления элемента, %;

A – содержание золы.

Количество кислорода:

$$B_{\text{O}_{i\text{зола}}} = \frac{B_{\text{Me}_i\text{зола}} \cdot y \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \text{ кг} \quad (3.9)$$

где $B_{\text{Me}_i\text{зола}}$ – масса восстановленного элемента, кг;

M_{O} – молярная масса кислорода;

$M_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ – молярная масса оксида.

Навеска восстановителя состоит из двух шихтовых материалов; принимается, что содержание древесного угля 64 %, а древесной щепы 34 %.

Для примера рассчитано количество восстановленного кремния из SiO_2 золы древесного угля по формуле (3.8):

$$B_{\text{Si зола}} = 64 \frac{17,3 \cdot \frac{91}{100} \cdot \frac{1,5}{100}}{100} = 0,151 \text{ кг}.$$

При этом выделится кислорода по формуле (3.9):

$$B_{\text{O}_{\text{Si зола}}} = 0,151 \frac{2 \cdot 16}{60} = 0,08 \text{ кг}.$$

Дальнейший расчет выполняется аналогично.

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы
древесного угля

Оксид	Из 64 кг древесного угля восстанавливается, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
SiO ₂ до Si	$64 \cdot (17,3 \cdot 91/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,15$	$0,15 \cdot 32 : 60 = 0,08$
SiO ₂ до SiO	$64 \cdot (17,3 \cdot 91/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,011$	$0,011 \cdot 16 : 60 = 0,003$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$64 \cdot (1,5 \cdot 99/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,014$	$0,014 \cdot 48 : 160 = 0,004$
Al ₂ O ₃ до Al	$64 \cdot (4,4 \cdot 50/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,02$	$0,02 \cdot 48 : 102 = 0,01$
CaO до Ca	$64 \cdot (57 \cdot 40/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,21$	$0,21 \cdot 16 : 56 = 0,06$
P ₂ O ₅ до P	$64 \cdot (5,12 \cdot 100/100 \cdot 1,5/100)/100 = 0,049$	$0,049 \cdot 80 : 142 = 0,027$
	Всего	0,188

Для восстановления этих оксидов требуется углерода:

$$G_{C \text{ золы}} = B_{O_{\Sigma \text{ золы}}} \frac{M_C}{M_O},$$

$$\frac{0,188 \cdot 12}{16} = 0,14 \text{ кг.}$$

Аналогично производится расчет для древесной щепы.

Из имеющихся 100 кг восстановителя углерода будет израсходовано:

– на восстановление оксидов золы кг – 2,81 кг;

– на восстановление оксидов кварцита:

$$g_{C_{\text{вок}}} = \%C_{\text{вост}} - G_{C_{\text{золы}}},$$

где $\%C_{\text{вост}}$ – содержание углерода в восстановителе, кг;

$G_{C_{\text{золы}}}$ – количество углерода на восстановление оксидов золы, кг.

$(70 \cdot 64/100 + 10 \cdot 36/100) - (0,141 + 0,076) = 48,18 \text{ кг, или } 48,18 \%$.

Количество углерода для восстановления оксидов

$$G_{C_{\text{кварц}}} (g_{C_{\text{вок}}}/100) = G_C,$$

где $g_{C_{\text{вок}}}$ – количество углерода на восстановление оксидов кварцита.

$$36,876/0,4818 = 76,54 \text{ кг.}$$

Принимается, что 8 % восстановителя сгорает на колошнике и расходуется на науглероживание сплава. При этом условии потребуется

$$G_C/(100 - 8) = G_{\text{восстановитель}},$$

$$76,54/(100 - 8) = 83,2 \text{ кг.}$$

Углерод электродов участвует в реакциях восстановления. Расход электродной массы на 1 т кварцита равен 2,5 кг. Электродная масса содержит золу, оксиды которой также частично восстанавливаются.

Таблица 3.24

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы
древесной щепы

Оксид	Из 36 кг древесной щепы восстанавливается, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
SiO ₂ до Si	$36 \cdot (17,3 \cdot 91/100 \cdot 1,7/100)/100 = 0,096$	$0,096 \cdot 32 : 60 = 0,051$
SiO ₂ до SiO	$36 \cdot (17,3 \cdot 91/100 \cdot 1,7/100)/100 = 0,007$	$0,007 \cdot 16 : 60 = 0,0019$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$36 \cdot (1,5 \cdot 99/100 \cdot 1,7/100)/100 = 0,009$	$0,009 \cdot 48 : 160 = 0,0027$
Al ₂ O ₃ до Al	$36 \cdot (4,4 \cdot 50/100 \cdot 1,7/100)/100 = 0,013$	$0,013 \cdot 48 : 102 = 0,006$
CaO до Ca	$36 \cdot (57 \cdot 40/100 \cdot 1,7/100)/100 = 0,13$	$0,13 \cdot 16 : 56 = 0,03$
	Всего	0,102

Для подсчета количества кислорода необходимо найти массу восстановленного элемента:

$$B_{\text{Me}_i, \text{зола эл.масс}} = G_{\text{эл.масс}} \frac{\text{Me}_x\text{O}_y(\text{зола})\eta_{\text{в}} / 100 \left(\frac{A}{100} \right)}{100}, \quad (3.10)$$

где $G_{\text{зола эл.масс}}$ – количество электродной массы кг;

$\text{Me}_x\text{O}_y(\text{зола})$ – содержание оксида целевого элемента в золе, %;

$\eta_{\text{в}}$ – степень восстановления элемента, %;

A – содержание золы, %.

Количество кислорода:

$$B_{\text{O}_i, \text{зола эл.масс}} = \frac{B_{\text{Me}_i, \text{зола эл.масс}} \cdot y \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \quad (3.11)$$

где $B_{\text{Me}_i, \text{зола эл.масс}}$ – масса восстановленного элемента, кг;

M_{O} – молярная масса кислорода;

$M_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ – молярная масса оксида.

Расчет ведется по формулам (3.10) и (3.11).

Расчет количества кислорода, выделяющегося при восстановлении золы
электродной массы

Оксид	Из 2,5 кг электродной массы восстанавливается кислорода, кг	При восстановлении выделяется кислорода, кг
SiO ₂ до Si	$2,5 \cdot (87,6 \cdot 91/100 \cdot 2/100)/100 = 0,039$	$0,039 \cdot 32 : 60 = 0,021$
SiO ₂ до SiO	$2,5 \cdot (87,6 \cdot 7/100 \cdot 2/100)/100 = 0,003$	$0,003 \cdot 16 : 60 = 0,0008$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$2,5 \cdot (0,8 \cdot 7/100 \cdot 2/100)/100 = 0,0004$	$0,0004 \cdot 48 : 160 = 0,0001$
Al ₂ O ₃ до Al	$2,5 \cdot (5 \cdot 50/100 \cdot 2/100)/100 = 0,0012$	$0,0012 \cdot 48 : 102 = 0,00058$
CaO до Ca	$2,5 \cdot (4 \cdot 40/100 \cdot 2/100)/100 = 0,0008$	$0,0008 \cdot 16 : 56 = 0,00029$
SO ₃ до S	$2,5 \cdot (0,06 \cdot 100/100 \cdot 2/100)/100 = 0,0003$	$0,0003 \cdot 48 : 80 = 0,00018$
	Всего	0,0231

Для восстановления кислорода, образованного из золы электродной, требуется углерода:

$$G_{C \text{ золы эл.масс}} = B_{O_{\Sigma \text{ золы эл.масс}}} \frac{M_C}{M_O},$$

$$\frac{0,023 \cdot 12}{16} = 0,017 \text{ кг.}$$

Электродная масса вносит углерода:

$$G_{C \text{ эл.масс}} = G_{\text{эл.масс}} \frac{\%C_{\text{эл.масс}}}{100},$$

$$2,5 \cdot 97/100 = 2,425 \text{ кг.}$$

Приблизительно половина этого углерода расходуется на восстановление оксидов, что уменьшает потребность в восстановителе на

$$\left(\frac{2,425 - 0,017}{2} \right) \div \left(\frac{48,18}{100} \right) = 2,498 \text{ кг,}$$

где 2,425 – количество углерода, внесенного электродной массой, кг;

0,017 – количество углерода для восстановления кислорода, образованного из электродной массы, кг;

48,18 – количество углерода для восстановления оксидов кварцита, %.

Таким образом, потребность в восстановителе на колошу, содержащую 100 кг кварцита, равна $83,20 - 20,498 = 80,704$ кг.

Из которых $80,704 \cdot 64/100 = 51,65$ кг – количество древесного угля,

$80,704 \cdot 36/100 = 29,05$ кг – количество древесной щепы.

3.6.2. Расчет состава сплава

Количество элементов, восстановленных из 100 кг кварцита, 51,65 кг угля, 29,05 кг щепы и 2,5 кг электродной массы, приведено в табл. 3.26. Данные о распределении восстановленных элементов – в табл. 3.27.

Общий вес сплава, содержащего 96 % Si, равен $33/0,96 = 34,38$ кг, где 33 – количество кремния в сплаве, кг. На 100 кг кварцита стальные прутья вносят 0,3 кг железа.

Кратность шлака $3,431 : 55,711 \approx 0,06$.

Количество газов. Сгорает углерода кокса и электродов на колошнике

$$G_{\text{С угаp}} = G_{\text{эл.масс}} \cdot \% \frac{C_{\text{эл.масс}}}{100} + G_{\text{уголь}} \cdot \% \frac{C_{\text{уголь}}}{100} + G_{\text{щепа}} \cdot \% \frac{C_{\text{щепа}}}{100} - G_{\text{С кварц}} -$$

$$- G_{\text{С золы эл.масс}} - G_{\text{С золы угля}} \cdot \frac{G_{\text{угля}}}{100} - G_{\text{С золы щепы}} \cdot G_{\text{щепы}}/100,$$

$$2,25 \cdot 0,97 + 51,65 \cdot 0,7 + 29,05 \cdot 0,1 - 36,876 - 0,017 -$$

$$- 0,028 - 0,141 \cdot 0,516 - 0,076 \cdot 0,29 = 4,49 \text{ кг.}$$

Таблица 3.26

Количество элементов, восстановленных из 100 кг кварцита

Элемент	Вносится, кг				Всего, кг
	из кварцита (табл. 3.22)	из золы древесного угля (табл. 3.23)	из золы древесной щепы (табл. 3.24)	из золы электродной массы (табл. 3.25)	
Si	$88,27 - 47,07 =$ $= 41,20$	$(0,15 - 0,08) \cdot 0,516 =$ $= 0,036$	$(0,096 - 0,051) \cdot 0,29 =$ $= 0,0131$	$0,039 - 0,021 =$ $= 0,01860$	41,26076
Al	$0,35 - 0,165 =$ $= 0,185$	$(0,02 - 0,01) \cdot 0,516 =$ $= 0,0057$	$(0,013 - 0,006) \cdot 0,29 =$ $= 0,0016$	$0,039 - 0,0021 =$ $= 0,00066$	0,19331
Fe	$0,30 - 0,089 =$ $= 0,211$	$(0,014 - 0,004) \cdot 0,516 =$ $= 0,0051$	$(0,009 - 0,0027) \cdot 0,29 =$ $= 0,0018$	$0,0012 - 0,00058 =$ $= 0,00028$	0,21518
Ca	$0,12 - 0,034 =$ $= 0,086$	$(0,21 - 0,06) \cdot 0,516 =$ $= 0,08$	$(0,13 - 0,03) \cdot 0,29 =$ $= 0,0021$	$0,0008 - 0,00029 =$ $= 0,00057$	0,16911
P	–	$(0,049 - 0,027) \cdot 0,516 =$ $= 0,011$	–		0,04004
S	–	–	–	$0,0003 - 0,00018 =$ $= 0,00012$	0,00012

* 0,516 – потребность в угле; 0,29 – потребность в щепе.

Таблица 3.27

Данные о распределении восстановленных элементов

Элемент	Перейдет в сплав, кг	В улет, кг
Si	$41,26 \cdot 80/100 = 33$	$\text{SiO} = (B_{\text{SiO}_{\text{кварцит}}} - B_{\text{O}_{\text{SiO}_{\text{кварцит}}}}) + (B_{\text{SiO}_{\text{золе}}} - B_{\text{O}_{\text{SiO}_{\text{золе}}}}) G_{\text{кокс}} + (B_{\text{SiO}_{\text{золе эл.масс}}} - B_{\text{O}_{\text{SiO}_{\text{золе эл.масс}}}}) + \% \text{Si}_{\text{улет}} =$ $= (6,79 - 1,81) + (0,341 - 0,091) \cdot 0,479 + (0,006 - 0,002) + 41,26 \cdot 15/100 = 9,113$
Al	$0,19331 \cdot 85/100 = 0,163$	$0,19331 - 0,163 = 0,028$
Fe	$0,21518 \cdot 95/100 = 0,204$	$0,21518 - 0,204 = 0,010$
Ca	$0,16911 \cdot 0,85 = 0,143$	$0,16911 - 0,143 = 0,025$
P	$0,04004 \cdot 50/100 = 0,02$	$0,04004 - 0,02 = 0,02$
S	–	0,00012
Всего	33,54111	9,19890

Таблица 3.28

Данные о составе и весовом количестве металла

Элемент	Общий вес			
	из кварцита восстановителя и электродов (табл. П.3.21)	из кожухов и прутьев	кг	%
Si	33	–	33,009	97,540
Al	0,163	–	0,164	0,486
Fe	0,20	0,3	0,504	1,491
Ca	0,143	–	0,144	0,425
P	0,02	–	0,020	0,059
Всего	–	–	33,841	100

Для сжигания этого количества углерода потребуется кислорода

$$4,49 \cdot \frac{16}{12} = 5,98 \text{ кг.}$$

Этому количеству кислорода сопутствует азот

$$\frac{5,98 \cdot 0,77}{0,23} = 20,04 \text{ кг,}$$

где 0,77 – содержание азота, доли;

0,23 – содержание кислорода, доли.

Всего будет израсходовано воздуха

$$5,98 + 20,04 = 26,03 \text{ кг.}$$

При окислении углерода кислородом воздуха образуется

$$4,49 \cdot \frac{28}{12} = 10,48 \text{ кг CO.}$$

При окислении углерода оксидами кварцита образуется

$$36,876 \cdot \frac{28}{12} = 86,05 \text{ кг CO,}$$

где 36,876 – количество углерода для окисления оксидов кварцита.

При окислении углерода оксидов золы угля образуется

$$0,516 \cdot 0,14 \cdot \frac{28}{12} = 0,17 \text{ кг CO.}$$

При окислении углерода оксидами золы щепы образуется

$$0,29 \cdot 0,076 \cdot \frac{28}{12} = 0,052 \text{ кг CO.}$$

При окислении углерода оксидами золы электродной массы образуется

$$0,017 \cdot \frac{28}{12} = 0,04 \text{ кг CO.}$$

Летучие и влага кварцита, коксика, электродной массы и стружки составят:

$$\Sigma L = G_{\text{кварцит}} \frac{L_{\text{кварцит}}}{100} + G_{\text{уголь}} \frac{L_{\text{уголь}}}{100} + G_{\text{щепы}} \frac{L_{\text{щепы}}}{100} + G_{\text{эл.масс}} \frac{L_{\text{эл.масс}}}{100},$$

$$100 \cdot 0,016 + 51,65 \cdot (9,5 + 19)/100 + 29,05 \cdot (36,9 + 51,4)/100 + 2,5 \cdot 0,05 = 41,98 \text{ кг.}$$

Таблица 3.29

Расчет состава и количества шлака

Оксид	Идет на образование шлака, кг			Всего		
	из кварцита	из золы угля	Из золы щепы	из золы электродной массы	кг	%
SiO ₂	$100 \cdot 97/100 \cdot 0,02 = 1,94$	$51,65 \cdot 1,5/100 \cdot 17,3/100 \times$ $\times 0,02 = 0,0026$	$29,05 \cdot 1,7/100 \cdot 17,3/100$ $\times 0,02 = 0,0017$	$2,5 \cdot 2/100 \cdot 87,6/100 \times$ $\times 0,02 = 0,0008$	1,945	24,543
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,7/100 \cdot 0,50 = 0,35$	$51,65 \cdot 1,5/100 \cdot 4,4/100 \times$ $\times 0,5 = 0,017$	$29,05 \cdot 1,7/100 \cdot 4,4/100 \times$ $\times 0,5 = 0,108$	$2,5 \cdot 2/100 \cdot 5/100 \times$ $\times 0,5 = 0,00125$	0,379	4,784
FeO	$(100 \cdot 0,003 \cdot 0,01) \frac{144}{160} =$ $= 0,003$	$51,65 \cdot 1,5/100 \cdot 1,5/100 \times$ $\times 0,01 \cdot \frac{144}{160} = 0,0001$	$29,05 \cdot 1,7/100 \cdot 1,5/100 \times$ $\times 0,01 \cdot \frac{144}{160} = 0,00006$	$2,5 \cdot 2/100 \cdot 0,8/100 \times$ $\times 0,01 \cdot \frac{144}{160} = 0,0000036$	0,003	0,036
CaO	$100 \cdot 0,003 \cdot 0,6 = 0,18$	$51,65 \cdot 1,5/100 \cdot 57/100 \times$ $\times 0,6 = 0,264$	$29,05 \cdot 1,7/100 \cdot 57/100 \times$ $\times 0,6 = 0,16$	$2,5 \cdot 2/100 \cdot 4/100 \cdot 0,6 = 0,0012$	0,615	7,760
MgO	$100 \cdot 0,001 = 0,10$	$51,65 \cdot 1,5/100 \cdot 6,3/100 \times$ $\times 1,0 = 0,048$	$29,05 \cdot 1,7/100 \cdot 6,3/100 \times$ $\times 1,0 = 0,03$	$2,5 \cdot 2/100 \cdot 2/100 \cdot 1,0 = 0,001$	0,181	2,283
Si	$33 \cdot 15/100 \cdot 97/100 = 4,8$				4,803	60,594
				Итого	7,926	100,0

Всего образуется газов

$$20,04 + 10,48 + 86,05 + 0,17 + 0,052 + 0,04 + 41,98 = 120,891 \text{ кг,}$$

где 20,04 – количество азота, кг;

10,48 – количество углерода, окисленного кислородом воздуха, кг CO;

86,05 – количество углерода, окисленного оксидами кварцита, кг CO;

0,17 – количество углерода, окисленного оксидами золы древесного угля, кг CO;

0,052 – количество углерода, окисленного оксидами золы древесной щепы, кг CO;

0,04 – количество углерода, окисленного оксидами золы эл. массы, кг CO;

41,98 – летучие шихтовых материалов, кг.

Реальный состав шлака принимается по [2, 20], в нем 15 % кремния, перешедшего в шлак, расходуется на: SiO₂ 30–50 %, Si 10–30 %, SiO 8–15 %, SiC 10–40 %.

3.6.3. Материальный баланс

Таблица 3.30

Материальный баланс процесса

Приход			Расход		
Наименование материалов	кг	%	Наименование продукта	кг	%
Кварцит	100,00	47,72	Сплав	33,84	16,13
Древесный уголь	51,65	24,65	Шлак	7,93	3,78
Древесная щепа	29,05	13,87	Газы	158,84	75,71
Эл. масса	2,50	1,19	Улет	9,20	4,38
Воздух на горение	26,04	12,43	Невязка	0,26	0,12
Железо кожухов и прутьев	0,30	0,14			
	209,54	100,00		209,80	100,00

Невязка: $209,54 - 209,8 = -0,26$ кг.

Расход шихтовых материалов на 1 т сплава, кг:

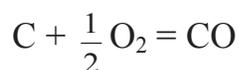
$$\text{кварцит} \quad \frac{100 \cdot 1000}{33,84} = 2954,98 ;$$

$$\text{уголь} \quad \frac{51,65 \cdot 1000}{33,84} = 1526,28 ;$$

$$\text{щепа} \quad \frac{29,05 \cdot 1000}{33,84} = 858,53 .$$

3.6.4. Тепловой баланс

Приход тепла. Теплота окисления углерода до CO по реакции



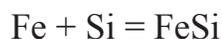
$\Delta H = 9310,18$ кДж/кг углерода.

При окислении углерода коксика и электродов выделяется тепла

$$Q_1 = (G_{\text{уголь}} \cdot \%C_{\text{уголь}}/100 + G_{\text{щепа}} \cdot \%C_{\text{щепа}}/100 + G_{\text{эл.масс}} \cdot \%C_{\text{эл.масс}}/100) \cdot \Delta H,$$

$$Q_1 = (51,65 \cdot 70/100 + 29,05 \cdot 10/100 + 2,5 \cdot 97/100) \cdot 9310,18 = 386244 \text{ кДж.}$$

Тепло от экзотермических реакций. Образование силицида железа происходит по реакции



$\Delta H = -76,99$ кДж/моль.

При этом на 1 кг железа выделяется тепла

$$\Delta H \cdot 1000/M_{\text{Fe}} = \Delta H' \text{ кДж/кг,}$$

$$-76,99 \cdot 1000 : 56 = -1374,8 \text{ кДж.}$$

В 75%-ном ферросилиции все железо связано в силицид железа. Теплота образования силицида железа (0,504 кг железа) составит:

$$m_{[\text{Fe}]} \cdot \Delta H' = q_0,$$

где $m_{[\text{Fe}]}$ – содержание железа в сплаве.

$$0,504 \cdot (-1374,8) = -693,47 \text{ кДж.}$$

Образование силикатов Al_2O_3 и CaO (остальными компонентами пренебрегаем) происходит по следующим реакциям:



$\Delta H = -2587,76$ кДж/моль.

На 1 кг Al_2O_3 выделяется $-25370,2$ кДж.

$$q_1 = 0,379 \cdot (-25370,2) = -9619,38 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -1152,33 \text{ кДж.}$$

На 1 кг CaO выделяется тепла $-20577,4$ кДж.

При 0,332 кг CaO выделится:

$$q_2 = 0,615 \cdot (-20577,4) = -12656,91 \text{ кДж.}$$

Всего в результате экзотермических реакций выделяется тепла

$$Q_2 = q_0 + q_1 + q_2,$$

$$Q_2 = 693,47 + 9619,38 + 12656,91 = 22969,77 \text{ кДж.}$$

Тепло, вносимое шихтовыми материалами при 25 °С, кДж:

$$\text{кварцит} \quad 100 \cdot 0,703 \cdot 25 = 1759,8 \text{ кДж;}$$

$$\text{уголь} \quad 51,65 \cdot 0,838 \cdot 25 = 1082,09 \text{ кДж;}$$

$$\text{щепа} \quad 29,05 \cdot 0,876 \cdot 25 = 1217,35 \text{ кДж.}$$

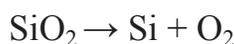
$$\text{Итого} \quad 4059 \text{ кДж.}$$

Всего приход тепла:

$$Q_{1-3} = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

$$386244 + 22969,77 + 4059 = 413273,02 \text{ кДж.}$$

Расход тепла. Расход тепла на эндотермические реакции. Оксиды диссоциируют следующим образом:



$$\Delta H = 910,9, \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{SiO}_2} = \Delta H'.$$

$$910,9 \cdot 1000 / 60 = 15181,66 \text{ кДж на 1 кг SiO}_2.$$

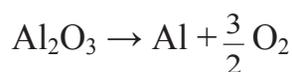
Диссоциировало кремнезема (для упрощения расчетов сюда включен и SiO₂, диссоциировавший SiO):

$$\begin{aligned} & B_{\text{Si}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{SiO}_{\text{кварцит}}} + (B_{\text{Si}_{\text{щепа}}} + B_{\text{SiO}_{\text{зола щепа}}}) \frac{G_{\text{щепа}}}{100} + (B_{\text{Si}_{\text{зола угля}}} + \\ & B_{\text{SiO}_{\text{зола угля}}}) \frac{G_{\text{уголь}}}{100} + B_{\text{Si}_{\text{зола эл.масс}}} + B_{\text{SiO}_{\text{зола эл.масс}}} = \sum B_{\text{Si}}, \\ & 88,27 + 6,79 + (0,151 + 0,011) \cdot 0,51 + (0,096 + 0,007) \cdot 0,29 + 0,039 + \\ & + 0,003 = 95,217, \text{ кг.} \end{aligned}$$

На реакцию потребовалось тепла:

$$Q_{\text{SiO}_2} = \sum B_{\text{Si}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_{\text{SiO}_2} = 95,217 \cdot 15181,66 = 1445554,82 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 1647,57 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta H',$$

$$1647,57 \cdot 1000 / 102 = 16152,64, \text{ кДж на 1 кг Al}_2\text{O}_3.$$

Диссоциировало глинозема

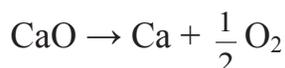
$$B_{\text{Al}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Al}_{\text{зола}} \text{ уголь}} \frac{G_{\text{уголь}}}{100} + B_{\text{Al}_{\text{зола}} \text{ щепа}} \frac{G_{\text{щепа}}}{100} + B_{\text{Al}_{\text{зола}} \text{ эл.масс}} = \sum B_{\text{Al}},$$

$$0,35 + 0,02 \cdot 0,516 + 0,13 \cdot 0,29 + 0,0125 = 0,366 \text{ кг.}$$

По реакции требуется тепла на диссоциацию

$$Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \sum B_{\text{Al}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,366 \cdot 16152,64 = 5913 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 635,6, \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{CaO}} = \Delta H',$$

$$635,6 \cdot 1000 / 40 = 15890 \text{ кДж на 1 кг CaO.}$$

Диссоциировало оксидом кальция:

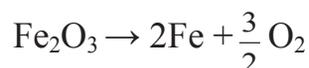
$$B_{\text{Ca}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Ca}_{\text{зола}} \text{ уголь}} \frac{G_{\text{уголь}}}{100} + B_{\text{Ca}_{\text{зола}} \text{ щепа}} \frac{G_{\text{щепа}}}{100} + B_{\text{Ca}_{\text{зола}} \text{ эл.масс}} = \sum B_{\text{Ca}},$$

$$0,12 + 0,218 \cdot 0,516 + 0,13 \cdot 0,29 + 0,0008 = 0,274 \text{ кг.}$$

Для протекания реакции необходимо тепла

$$Q_{\text{CaO}} = \sum B_{\text{Ca}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_{\text{CaO}} = 0,274 \cdot 15890 = 4360 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 827,7 \text{ кДж на 1 кг Fe}_2\text{O}_3.$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \Delta H',$$

$$827,7 \cdot 1000 / 160 = 5173 \text{ кДж.}$$

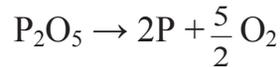
Диссоциировало оксидов железа

$$B_{\text{Fe}_{\text{кварцит}}} + B_{\text{Fe}_{\text{зола}} \text{ уголь}} \frac{G_{\text{уголь}}}{100} + B_{\text{Fe}_{\text{зола}} \text{ щепа}} \frac{G_{\text{щепа}}}{100} + B_{\text{Fe}_{\text{зола}} \text{ эл.масс}} = \sum B_{\text{Fe}},$$

$$0,30 + 0,014 \cdot 0,516 + 0,009 \cdot 0,29 + 0,00039 = 0,307 \text{ кг.}$$

Необходимо тепла на диссоциацию

$$Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \sum B_{\text{Fe}} \cdot \Delta H',$$
$$0,307 \cdot 5173 = 1590,21 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = 1549 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{P}_2\text{O}_5} = \Delta H',$$
$$1549 \cdot 1000 / 162 = 9561 \text{ кДж на 1 кг P}_2\text{O}_5.$$

Диссоциировало оксида фосфора

$$B_{\text{P}} \frac{G_{\text{зола уголь}}}{100} = B_{\text{P}}',$$
$$B_{\text{P}}' = 0,049 \cdot 0,516 = 0,025 \text{ кг.}$$

Потребовалось тепла на диссоциацию

$$Q_{\text{P}_2\text{O}_5} = B_{\text{P}} \cdot \Delta H',$$
$$Q_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0,025 \cdot 9561 = 242,74 \text{ кДж.}$$

Суммарное количество тепла на диссоциацию оксидов:

$$Q_1 = Q_{\text{SiO}_2} + Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} + Q_{\text{CaO}} + Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + Q_{\text{P}_2\text{O}_5},$$
$$Q_1 = 1445554,82 + 5913 + 1590,21 + 4360,12 + 242,74 = 1457660,931 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание ферросилиция при 1800 °С:

$$q_{\text{Ме}} = H_1 + \Delta c_p T,$$

где H_1 – энтальпия нагрева, кДж/кг;

Δc_p – удельная теплоемкость, кДж/кг·град.

$$q_{\text{Si}} = 3471,714 + 0,972 \cdot 1800 = 5221,45 \text{ кДж /кг;}$$
$$q_{\text{Fe}} = 1550,74 + 0,81 \cdot 1800 = 3015,405 \text{ кДж /кг;}$$
$$q_{\text{FeSi}} = \frac{(5221,45 \cdot 97,54) + (3015,405 \cdot 1,49)}{100} = 5137,956 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_2 = G_{\text{сплав}} \cdot q_{\text{FeSi}},$$

$$Q_2 = 33,84 \cdot 5137,956 = 173874,1 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака при 1800 °С:

$$q = 1,198 \cdot t = 1,198 \cdot 1800 = 2157,012 \text{ кДж /кг.}$$

$$Q_3 = G_{\text{шлак}} \cdot q = 2157,012 \cdot 7,93 = 17096,62 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание газообразных продуктов. Принимается, что газы покидают печь при средней температуре 600 °С. Для упрощения расчета теплоемкости всех газообразных продуктов считаются равными теплоемкости оксида углерода – основной составляющей газообразной фазы: теплосодержание 1 м³ СО при 600 °С равно 814,955 кДж.

$$Q_4 = \frac{G_{газ} \cdot 22,4 \cdot 814,955}{28},$$

$$Q_4 = \frac{158,84 \cdot 22,4 \cdot 814,955}{28} = 103556,66 \text{ кДж.}$$

Потери тепла кладкой печи. Общая поверхность трехфазной печи мощностью около 8000 кВт составляет 100 м². Температуру кожуха можно принять равной в среднем 130 °С. Удельный тепловой поток при температуре окружающего воздуха 25 °С равен ~ 6704 кДж · ч/м². Потери тепла в час

$$6704 \cdot 100 = 670400 \text{ кДж.}$$

Производительность печи в час равна приблизительно 0,8 т или

$$0,8 \cdot 2954 = 2363 \text{ кг кварцита.}$$

В пересчете на 100 кг кварцита тепловые потери будут равны:

$$Q_5 = \frac{670400 \cdot 100}{2363} = 28358,84 \text{ кДж.}$$

Тепловые потери колошника. Величина (Q_6) принимается равной 10 %.

Общий расход тепла будет равен

$$Q_{1-5} = 1457660,931 + 173874,1 + 17096,62 + 1053556 +$$

$$+ 283358,84 = 1780547,17 \text{ кДж.}$$

С учетом потерь тепла через колошник печи суммарный расход тепла

$$Q_{1-6} = \frac{1682435}{0,90} = 1978385,74 \text{ кДж,}$$

$$Q_6 = 1978385,74 - 1780547,17 = 197838,574 \text{ кДж.}$$

Определение расхода электроэнергии. Разность между статьями расхода и прихода тепла равна

$$1978385,74 - 413273,02 = 1565112,72 \text{ кДж}$$

или $1565112,72 : 3600 = 434,75 \text{ кВт} \cdot \text{ч.}$

Недостающее количество тепла покрывается подводимой электроэнергией. Учитывая, что электрический к. п. д. современных трехфазных печей составляет приблизительно 87 %, можно определить расход электроэнергии на 100 кг кварцита:

$$434,75 : 0,87 = 499,71 \text{ кВт} \cdot \text{ч.}$$

Расход на 1 т сплава

$$\frac{499,71 \cdot 2954,98}{100} = 14766,55 \text{ кВт} \cdot \text{ч.},$$

$$499,71 \cdot 3600 = 1798980,14 \text{ кДж.}$$

Таблица 3.31

Тепловой баланс плавки кристаллического кремния

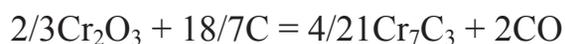
Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Электроэнергия	1798980,14	81,32	Диссоциация оксидов	1457660,93	65,89
Окисление углерода до СО	386244,00	17,46	Тепло металла	173874,10	7,86
Образование силицидов железа и силикатов	22969,78	1,04	Тепло шлака	17096,63	0,77
Внесено шихтовыми материалами	4059,25	0,18	Тепло газов	103556,67	4,68
			Потери тепла кладкой	28358,85	1,28
			Потери тепла через колошник	19783,86	0,89
			Потери и невязка	411922,14	18,62
	2212253,17	100,00		2212253,17	100,00

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

4.1. Технология выплавки хромовых сплавов

Хром является важным легирующим элементом, он входит в состав коррозионностойких, подшипниковых и других легированных сталей. Среди хромистых сплавов углеродотермическим способом получают углеродистый и передельный феррохром, а также ферросиликохром [20].

Получение углеродистого феррохрома основано на восстановлении оксидов хрома и железа хромовой руды углеродом кокса. Восстановление оксида хрома происходит по реакции



При производстве углеродистого феррохрома необходимо обеспечить рафинирование сплава от кремния и углерода, что достигается в результате создания над сплавом слоя из частично расплавившихся кусков руды со шлаком (рудного слоя) [29]. В передельном феррохроме, наоборот, содержание кремния должно быть высоким. Этого добиваются, используя легковосстановимые руды, создавая избыток восстановителя и включая в состав шихты кварцит [30].

Передельный феррохром выплавляется для производства ферросиликохрома и частично используется при производстве стали. Углеродистый и передельный феррохром получают непрерывным процессом в закрытых рудовосстановительных печах мощностью 16,5–33 МВ·А. Обычно в состав шихты входят хромовая руда, кокс (полукокс, газовый уголь), собственные оборотные отходы сплава, в качестве флюса применяют отсеvy кварцита или шлак ферросиликохрома (рис. 4.1) [20].

Иногда в шихту добавляют агломерат, окатыши, брикеты, полученные из мелких хромовых руд. Металл и шлак выпускают три-четыре раза в смену в ковш, футерованный шамотным кирпичом, или в стальной ковш с шлаковым гарниссажем предыдущей плавки.

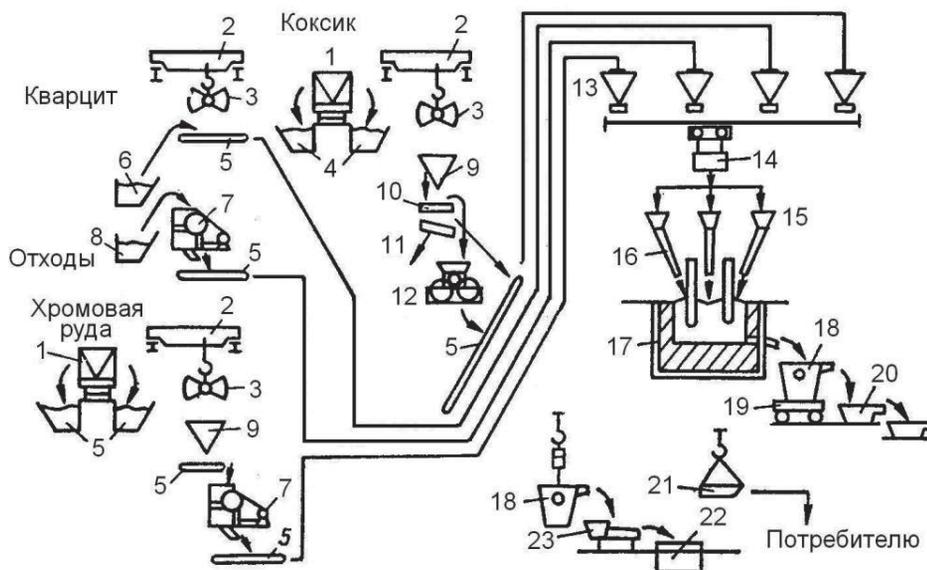
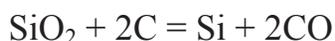


Рис. 4.1. Технологическая схема производства углеродистого феррохрома
 1 – железнодорожный вагон; 2 – кран мостовой; 3 – грейфер; 4 – закрома;
 5 – питатель пластинчатый; 6 – отсева кварцита; 7 – дробилка щековая;
 8 – возвраты собственные; 9 – бункер; 10 – грохот двухситный; 11 – отсева;
 12 – дробилка двухвалковая; 13 – бункер дозировочный с питателем;
 14 – тележка дозировочная; 15 – печной бункер; 16 – труботочка; 17 – печь
 рудовосстановительная; 18 – ковш для выпуска сплава; 19 – тележка;
 20 – шлаковня; 21 – короб; 22 – бак для грануляции сплава; 23 – желоб

Углеродистый феррохром разливают в чугунные изложницы или в изложницы, футерованные шлаком, иногда в мульты разливочной машины; передельный феррохром также гранулируют.

Существуют два метода получения ферросиликохрома: бесшлаковый и шлаковый. Бесшлаковый метод основан на восстановлении кремнезема кварцита углеродом кокса в присутствии передельного углеродистого феррохрома.

В основе бесшлакового метода лежит сумма следующих реакций:



Технологическая схема производства высокоуглеродистого феррохрома представлена на рис. 4.1. Ферросиликохром выплавляют в стационарных и вращающихся рудовосстановительных печах мощностью 16,5–33 МВ·А. Сплав

выпускают из печи пять-семь раз в смену и после 15–20 мин выдержки в ковше и удаления шлака гранулируют или разливают на разливочной машине.

К сплавам, получаемым непрерывным карботермическим процессом, относятся высокоуглеродистый (в том числе передельный и шихтовый, т. н. charge chrome) феррохром и силикохром. Следует отметить, что вопрос производства чардж-хрома представляет особый интерес в условиях России, где практически отсутствуют свои богатые хромовые руды, позволяющие получать сплавы с содержанием хрома $> 65 \%$.

Целью работы ферросплавных предприятий является получение феррохрома некоторого состава, востребованного как на внутреннем, так и на внешнем рынке. В настоящее время предприятия производят высокоуглеродистый феррохром с содержанием хрома $> 60 \%$, обычно не превышая данное значение более чем на 1 %.

Основными хромовыми ферросплавами являются высокоуглеродистый феррохром и силикохром, а также рафинированные сорта феррохрома (средне-, низко- и особонизкоуглеродистые).

Ферросплавные заводы производят товарный и передельный ферросиликохром широкого сортамента. Товарный ферросиликохром применяют в основном для раскисления и легирования стали. Передельный ферросиликохром используют в качестве восстановителя при производстве низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим методом.

4.2. Применение сплавов хрома и их влияние на свойства стали

Хром используется для нанесения на стальные изделия антикоррозионных и декоративных покрытий, а также для восстановления поверхности изношенных деталей машин. В качестве легирующего элемента хром применяется при получении жаропрочных хромистых бронз, высокопрочных чугунов, специальных сплавов на основе никеля и кобальта и сталей [31].

Добавление до 3 % хрома в сталь существенно улучшает комплекс механических свойств стали; при 5–6 % хрома сталь отличается повышенным сопротивлением коррозии, а при концентрации более 10 % хрома сталь становится коррозионно-стойкой.

Концентрация хрома в стали зависит от назначения и предъявляемых к ней требований и изменяется от десятых долей процента до 30–40 %.

Хром применяется в низколегированных жаропрочных сталях, высоколегированных хромистых, сталях аустенитного класса с карбидным упрочнением, аустенитных сталях и сплавах с карбидно-интерметаллидным упрочнением, жаропрочных сплавах на основе никеля, а также никеля и железа.

Наиболее широко в практике применяется сортамент коррозионно-стойких сталей: хромистых, хромоникелевых и хромомарганцевых. В хромистых среднелегированных сталях содержание хрома составляет 5–10 %, хромосилицистых (типа X9C2, X10C2M и др.) 6–10 %, в хромистых сталях мартенситного класса 10–17 %, в высокохромистых сталях с азотом (X28АН) 17–30 % хрома.

Хромоникелевые стали аустенитного (25 % Cr, 18 % Ni, 6,1 % Mo, 0,7 % Cu и 0,2 % N) и аустенитно-ферритного классов предназначены для изготовления оборудования, работающего в морской воде при добыче нефти и газа.

Хром входит в состав инструментальных сталей, быстрорежущих (P18, P9), штамповых для холодного (X12M, X6BФ) и горячего (5XHM, 5XHCВ) деформирования, шарикоподшипниковых (ШХ15, 95X18ш). В конструкционных сталях содержится 1–2 % хрома.

Коррозионная стойкость нержавеющей стали в сочетании с высокой прочностью материала, относительной простотой изготовления, а также жаростойкостью и теплостойкостью выделила группу нержавеющей сталей в особо важную продукцию для решения большинства производственных задач в целом ряде отраслей: химической и нефтехимической промышленности,

тяжелом и энергетическом машиностроении, лесной промышленности, строительном комплексе, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности.

Таким образом, прогрессивное развитие промышленности предусматривает широкое применение хромосодержащих сталей и соответствующее увеличение выпуска феррохрома.

Расширение применения в последние годы метода вакуум-кислород-аргонного обезуглероживания стали открывает широкие перспективы для применения высокоуглеродистых марок феррохрома, являющегося наиболее массовым из хромовых ферросплавов.

Сортамент хромистых ферросплавов включает в себя высокоуглеродистый феррохром и ферросиликохром (табл. 4.1–4.5).

Таблица 4.1

Феррохром высокоуглеродистый (ГОСТ 4757–91)

Марка	Массовая доля, %				
	Cr	C	Si	P	S
	Не менее	Не более			
ФХ650А ФХ650Б	65	6,5	2	0,03 0,05	0,06 0,08
ФХ800А ФХ800Б	65	8	2	0,03 0,05	0,06 0,08
ФХ850А ФХ850Б	65	8,5	2	0,03 0,05	0,06 0,08
ФХ900А ФХ900Б	65	9	2	0,03 0,05	0,06 0,08

Таблица 4.2

Феррохром высокоуглеродистый (ISO 5448–81)

Марка		Массовая доля, %					
		Cr		C	Si	P	S
		для	%			Не более	
FeCr50..	..C50	FeCr50..	45–55	4–6	до 1,5	0,03	0,10
	..C50LS					0,05	0,05
FeCr60..	..C50Si2	FeCr60..	55–65	4–6	1,5–3	0,03	0,10
	..C50Si2LS					0,05	0,05
FeCr70..	..C50Si4	FeCr70	65–75	4–6	3–5	0,03	0,10
	..C50Si4LS					0,05	0,05
	..C50Si7					0,03	0,05

Окончание табл. 4.2

Марка		Массовая доля, %					
		Cr		C	Si	P	S
		для	%				
FeCr50..	..C70	FeCr50..	45–55	6–8	до 1,5	0,03	0,10
	..C70LS					0,05	0,05
FeCr60..	C70Si2	FeCr60..	55–65	6–8	1,5–3	0,03	0,10
	C70Si2LS					0,05	0,05
FeCr70..	C70Si4	FeCr70..	65–75	6–8	3–5	0,03	0,10
	C70Si4LS					0,05	0,05
	C70Si6					0,03	0,05
FeCr50..	..C90	FeCr50..	45–55	8–10	до 1,5	0,03	0,10
	..C90LS					0,05	0,05
FeCr60..	..C90Si2	FeCr60..	55–65	8–10	1,5–3	0,03	0,10
	..C90Si2LS					0,05	0,05
FeCr70..	..C90Si4	FeCr70..	65–75	8–10	3–5	0,03	0,10
	..C90Si4LS					0,05	0,05

Как видно из табл. 4.2, зарубежный стандарт допускает производство высокоуглеродистого феррохрома с содержанием хрома менее 60 %, углерода 4–8 % и кремния 1–3 %. Это так называемый charge chrome, или шихтовый хром с пониженным содержанием хрома.

Таблица 4.3

Ферросиликохром (ГОСТ 11861–91)

Марка	Массовая доля, %				
	Si	Cr	C	P	S
		Не менее		Не более	
ФХС20 ФХС20P	16–23	48	4,5	0,04 0,05	0,02
ФХС33 ФХС33P	30–37	40	0,9	0,03 0,04	0,02
ФХС40 ФХС40P	37–45	35	0,2	0,03 0,04	0,02
ФХС48 ФХС48P	Более 45	28	0,1	0,03 0,04	0,02

Таблица 4.4

Химический состав передельного ферросиликохрома

Марка	Массовая доля, %				
	Si	Cr	C	P	S
		Не менее		Не более	
ФХСП	Более 45	24	0,02	0,04	0,02

Ферросиликохром (ISO 5449–80)

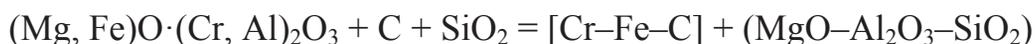
Марка	Массовая доля, %				
	Cr	Si	C	P	S
	Не менее		Не более		
FeCrSi15	55	10–18	6	0,05	0,03
FeCrSi22	55	20–25	0,05	0,03	0,03
FeCrSi23	45	18–28	3,5	0,05	0,03
FeCrSi26	45	24–28	1,5	0,03	0,03
FeCrSi33	43	28–38	1	0,05	0,03
FeCrSi40	35	35–40	0,2	0,03	0,03
FeCrSi45	28	40–45	0,1	0,03	0,03
FeCrSi50	20	45–60	0,1	0,03	0,03
FeCrSi50LC	20	45–60	0,05	0,03	0,03
FeCrSi55	28	50–55	0,03	0,03	0,03
FeCrSi48	35	42–55	0,05	0,03	0,01
FeCrSi48LP	35	42–55	0,05	0,02	0,01

Технологическая (комбинированная) схема производства хромовых ферросплавов приведена на рис. 4.2.

4.3. Физико-химические основы процесса получения хрома и его сплавов

Сырьем для получения хрома и его сплавов служат руды, содержащие хромшпинелиды сложного состава $(RO)_n \cdot R'_2O_3$, где R в основном двухвалентное железо и магний, имеющие изоморфные оксиды, а R' преимущественно хром, трехвалентное железо и алюминий. Выплавка углеродистого феррохрома и ферросиликохрома связана с восстановлением хрома из состава хромшпинелида [32].

Процесс восстановления хрома и железа из хромшпинелидов в общем виде можно представить следующей химической схемой:



Формирование металлической фазы (высокоуглеродистого феррохрома) происходит в результате восстановления оксидов железа и хрома.

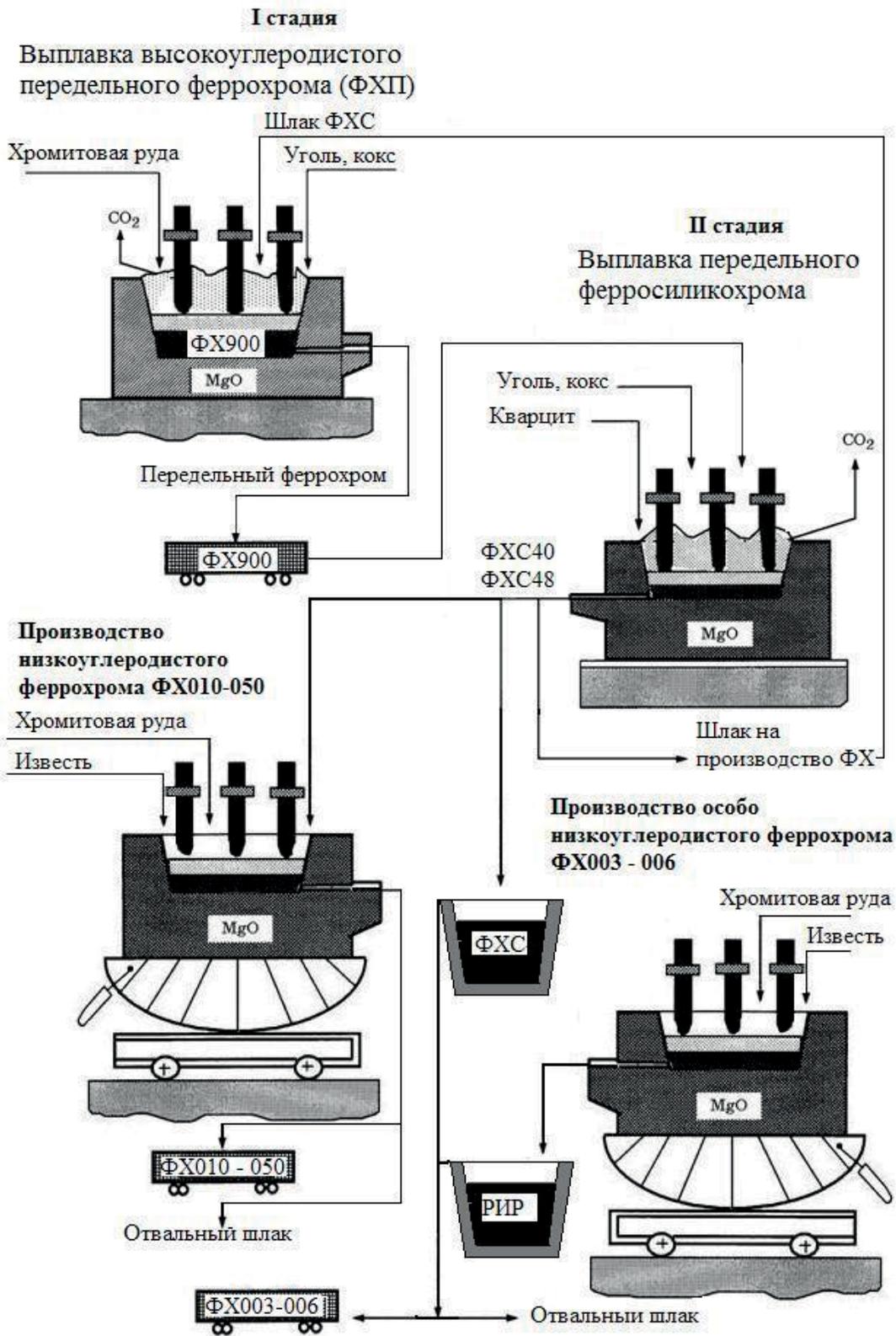
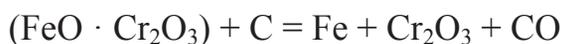


Рис. 4.2. Комбинированная схема производства феррохрома

На первом этапе процесса при более низких температурах восстанавливается железо согласно реакции



$$\Delta G_T^0 = 163830 - 138,4T, \text{ Дж/моль.}$$

Условие равновесия этой реакции выполняется при 912 °С. Согласно данной реакции на начальную скорость восстановления хромитовых руд в первую очередь влияет содержание в них оксидов железа.

Хром с углеродом образует карбиды Cr_{23}C_6 ; Cr_7C_3 и Cr_3C_2 с 5,58, 13,3 и 9,0 % С соответственно, по новым данным, и CrC с 18,75 % С [33]. В интервале 1500–2000 °К для приведенных ниже реакций применимы следующие зависимости $\Delta G_T^0 (T)$:



$$\Delta G_T^0 = -411480 - 38,55T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -188790 - 18,54T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = 89999 - 17,2T, \text{ Дж/моль.}$$

В системе Cr–Fe–C существуют также: α -твердый раствор углерода в хrome, карбиды $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$; $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$; $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}_2$ и интерметаллид FeCr (σ -фаза).

Для сплава 30 % Fe + 70 % Cr температура солидус составляет 1580 °С, а ликвидус 1640 °С. С повышением концентрации углерода в системе 70 % Cr–Fe–C температура ликвидус снижается с 1640 °С при 0 % С до 1400 °С при 3–3,2 % С, а затем повышается и при 8 % С достигает 1700 °С.

В системе Cr–Si образуются термодинамически прочные силициды Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi и CrSi_2 . Силициды Cr_3Si и Cr_5Si_3 плавятся конгруэнтно при 1770 и 1720 °С соответственно, а CrSi инконгруэнтно при 1475 °С. При такой же температуре конгруэнтно плавится силицид CrSi_2 . В тройной системе Cr–Fe–Si образуются железохромистые силициды $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{Si}$; $(\text{Cr}, \text{Fe})_5\text{Si}_3$; $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Si}_2$.

В структуре феррохрома присутствуют также твердый раствор кремния и углерода в хrome, карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 ; силициды Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_2 ; α - и β -модификации SiC и тернарное силикокарбидное соединение $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (фаза Новотного) [2]. В системе Cr-Fe-Si-C образуются сложные силикокарбиды. Различные по составу силициды железа и хрома плавятся в интервале температур 1261–1993 °К.

В системе Cr-P образуются фосфиды Cr_3P , Cr_2P , CrP , CrP_2 и др. В твердом хrome фосфор растворяется в небольших количествах и при кристаллизации сплавов выделяется в виде фосфидов. Хром с фосфором образует более прочные, чем железо, фосфиды. Поэтому дефосфорация сплавов хрома окислительным способом (подобно удалению фосфора из стальной ванны) малоэффективна.

В системе Ca-O-Cr образуются хромитохромат кальция $9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с $t_{\text{пл}} = 1774$ °С и хромат CaCrO_4 , распадающийся по перитектической реакции. Особенно прочным соединением в системе является хромат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. В окислительных условиях в системе $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ образуется ряд легкоплавких составов.

Строение ванны печи, особенность ее работы, скорость схода шихты в различных точках колошника, температура и электропроводность шихты на различных горизонтах должны учитываться при управлении ходом печи (рис. 4.3) [32].

Значительный износ футеровки за счет взаимодействия со шлаковым расплавом наблюдается по всему периметру ванны, особенно в районе электродов.

Особенностью технологии производства высокоуглеродистого феррохрома является наличие (но далеко не всегда) над границей шлакового и металлического расплавов рудного слоя, состоящего из кусков хромитовой руды или жидкого рудного расплава. Данный слой образуется в результате скопления не до конца растворившихся и недовосстановившихся кусковых хромитовых руд. Явление образования рудного слоя было детально

исследовано Х. Н. Кадарметовым, причем были сделаны выводы, что далеко не все типы кусковых руд могут создавать в печи такой слой [29, 30].

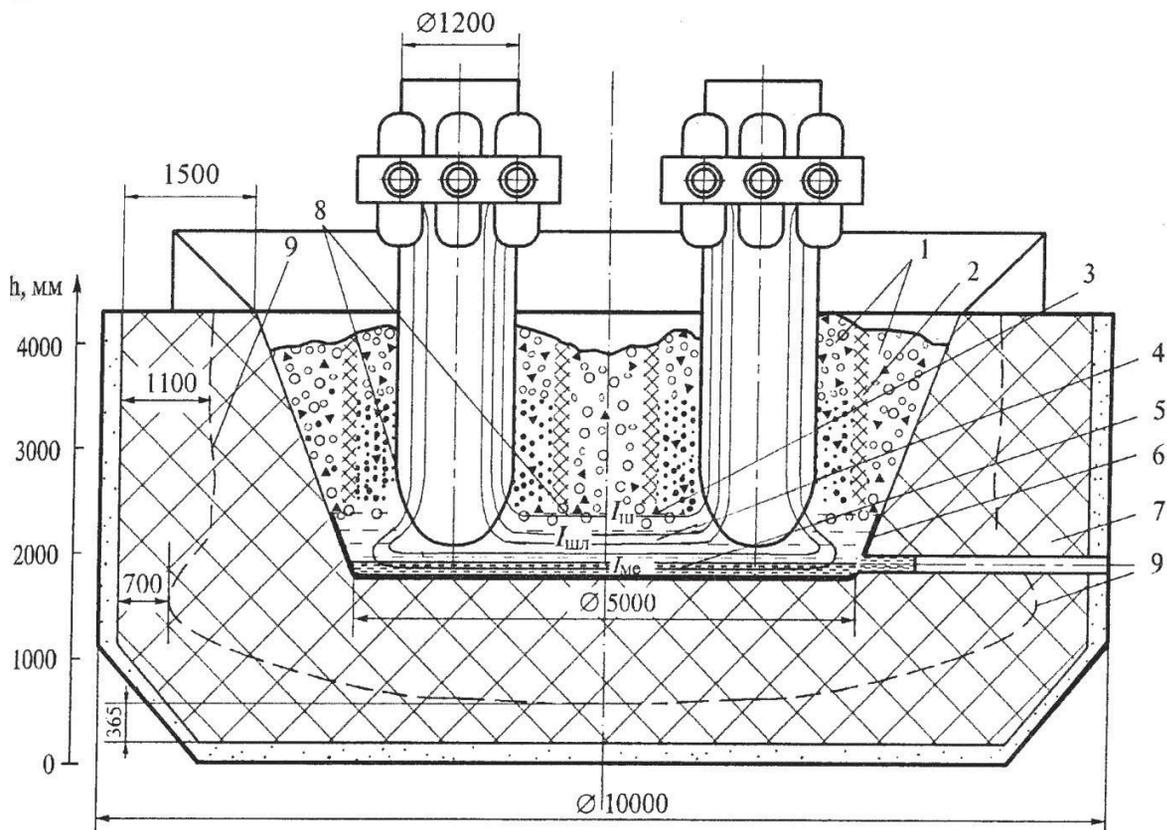


Рис. 4.3. Ванна печи РКО-16,5 перед выпуском в начале кампании: 1 – шихта; 2 – околоэлектродный «тигель»; 3 – прошлакованная шихта; 4 – шлак; 5 – металл; 6 – гарнисаж; 7 – футеровка; 8 – распределение тока в ванне; 9 – контур футеровки по окончании кампании; $I_{ш}$, $I_{шл}$, $I_{м}$ – прохождение электрического тока через шихту, шлак и металл соответственно

Устойчивость рудного слоя зависит в значительной степени от строения хромита, а также минерального состава цементирующих пород. Данный показатель может быть основой для классификации сырья с точки зрения металлургических характеристик, а актюбинские руды, исследованные Х. Н. Кадарметовым, делятся на три группы [30]:

1. Руды, образующие устойчивый «твердый рудный слой». К ним относятся богатые Cr_2O_3 кусковые и рыхлые руды с минимальным содержанием цементирующих пород (серпентина, талька и др.) с массивной или

густовкрапленной текстурой и крупнокристаллической структурой, т. е. «кристаллические» хромитовые руды.

2. Руды, образующие «жидкий рудный слой». Как правило, кусковые и рыхлые средневкрапленные руды с различными размерами зерен хромшпинелидов. К этой же группе относятся кусковые и рыхлые густо- и средневкрапленные руды с мелкокристаллической структурой.
3. Руды, не образующие рудный слой. К ним относятся все кусковые и рыхлые редковкрапленные и порошковые руды.

Сложность минералогического состава цементирующих пород приводит к большим колебаниям в ППП. Наряду с химическим составом, определяющим химический состав шлака, важно учитывать текстуру, структуру и фракционный состав хромитов.

Кусковые руды с массивной структурой обычно имеют $\text{SiO}_2 = 0,5\text{--}2,0\%$ и ППП = $0,5\text{--}1,0\%$. Данные руды создают устойчивый твердый рудный слой, что обеспечивает пониженное содержание углерода в феррохроме и позволяет получить марку ФХ800. Но в случае если структура таких руд становится мелкокристаллической, образуется неустойчивый рудный слой и стабильность получения марки ФХ800 снижается. Твердый рудный слой образуется также кусковатыми густовкрапленными крупнокристаллическими рудами с содержанием кремнезема не более 5% и ППП не более $1,5\%$.

Важное значение при производстве высокоуглеродистого феррохрома имеет шлаковый режим, при расстройстве которого возможно значительное колебание температуры в печи, приводящее как к снижению степени извлечения хрома в сплав, так и к повышенной тепловой нагрузке на футеровку печи, сопровождающейся ускоренным ее износом.

При вовлечении хромитов в производство ферросплавов обращают внимание на содержание хрома (Cr_2O_3), отношение хрома к железу, а также количество и соотношение в руде MgO и Al_2O_3 , предопределяющих количество и физико-химические характеристики шлака. Из литературы известно о влиянии отдельных физико-химических характеристик хроморудного сырья

(его прочности и теплового растрескивания) на его металлургическую ценность. Так, чем выше в рудах соотношение MgO/FeO и Cr/Fe , тем при более высокой температуре они расплавляются. Аналогично влияние MgO/Al_2O_3 , со снижением которого падает температура размягчения сырья.

Высокая температура размягчения (более 1700 °С) предопределяет необходимость добавления флюсов при переработке хромитовой руды в рудовосстановительных электропечах переменного тока.

Следует принимать во внимание, что кремнезем не входит в состав хромшпинелида и его количество в рудах определяется количеством и составом цементирующих пород, где, в свою очередь, он находится главным образом в виде силикатов магния и алюминия. При этом чем больше руда содержит цементирующей породы, тем меньше в ней содержание оксида хрома и больше количество кремнезема. Снижение соотношения MgO/Al_2O_3 перемещает состав шлакообразующих оксидов в хроморудном сырье слева направо (рис. 4.4, показано стрелкой) – из тугоплавкой области периклаза в область шпинели.

Соответственно, химический состав шлака, в зависимости от соотношения MgO/Al_2O_3 , «перемещается» из области периклаза и форстерита в более легкоплавкую область магнезиальной шпинели, сапфирина и др. В связи с данными особенностями хроморудного сырья в ферросплавной практике широко распространено применение кремний- и кремнезем-содержащих флюсов: кварцита, шлака ферросилиция и силикохрома и некоторых других, как на стадии окускования шихты, так и в процессе плавки в РВП. Добавка флюсов обусловлена необходимостью получить конечный шлак заданного состава. В настоящее время при производстве высокоуглеродистого феррохрома считается оптимальным состав шлака:

- для магнезиальных руд, %: 30–32 SiO_2 ; 16–19 Al_2O_3 ; 40–45 MgO ;
- для руд глиноземистых, %: 40 SiO_2 ; 40 Al_2O_3 , 20 MgO .

Выбор рационального состава шлаков при выплавке высокоуглеродистого феррохрома зависит от природы хромитовых руд, и в

частности, от количества и состава пустой породы, формирующей состав конечного шлака (рис. 4.4).

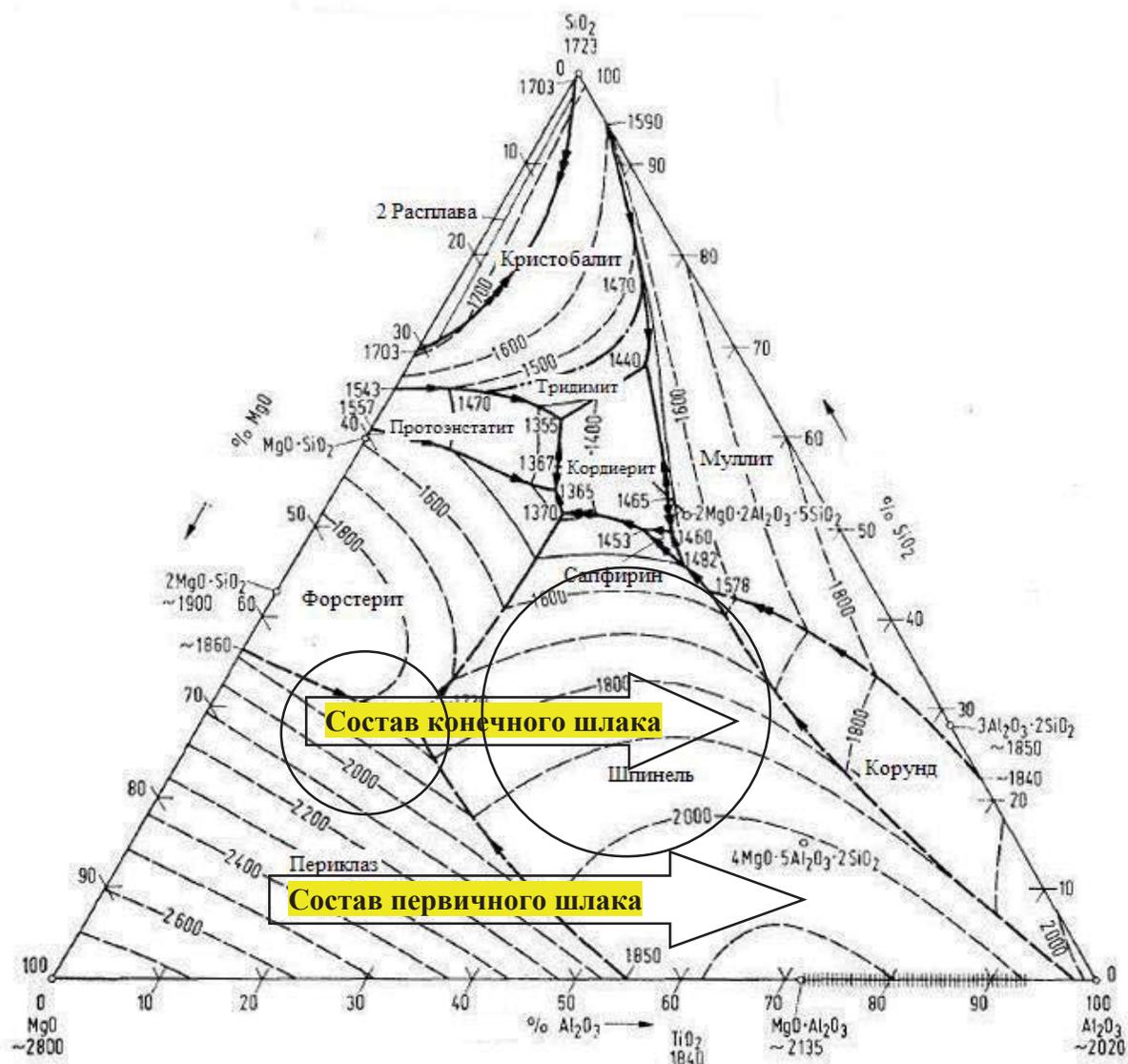


Рис. 4.4. Изменение состава шлака на диаграмме MgO–SiO₂–Al₂O₃ в зависимости от соотношения MgO/Al₂O₃ в составе хромитовых руд

Комплекс физико-химических характеристик шлака, зависящих от его химического состава, в значительной степени определяет температуру процесса через воздействие на глубину посадки электродов в ванне печи, сход шихты и температуру в рабочем пространстве, т. е. обеспечивает нагрев и перегрев металлического и шлакового расплавов, их разделение в ванне печи, осаждение королек металла через слой шлака в ковше на выпуске. Это, в свою очередь, влияет как на условия выпуска расплава из печи, так и на один из важнейших

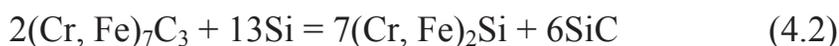
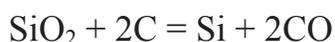
технико-экономических показателей производства феррохрома – степень извлечения.

Для снижения температуры плавления и вязкости шлаков высокоуглеродистого феррохрома и чардж-хрома применяются кремнезем-содержащие флюсы (отсевы кварцита, высокозольные восстановители и др.).

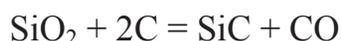
Восстановление элементов при производстве ферросиликохрома, являющегося многокомпонентным сплавом, отличается в зависимости от технологии производства – одно- либо двухстадийной. При этом общей для обеих технологий закономерностью является образование силицидов железа и хрома, формирующих структуру ферросплава. Также общей закономерностью является понижение концентрации углерода в сплаве с ростом содержания кремния (см. табл. 4.3 и 4.5), что связано с уменьшением его растворимости из-за большей термодинамической прочности силицидов железа и хрома по сравнению с карбидами.

4.4. Технология производства силикохрома

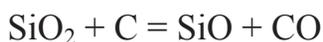
Процесс получения силикохрома *двухстадийным (бесшлаковым) способом* основан на восстановлении кремния из SiO_2 в составе кварцита углеродом коксика в присутствии передельного феррохрома. В основе процесса лежит реакция разрушения карбидов хрома и железа высокоуглеродистого феррохрома либо чардж-хрома восстановленным кремнием; процесс может быть описан следующими реакциями:



Восстановление кремния из кремнезема кварцита углеродом идет с участием промежуточного соединения SiC , образующегося по реакции:

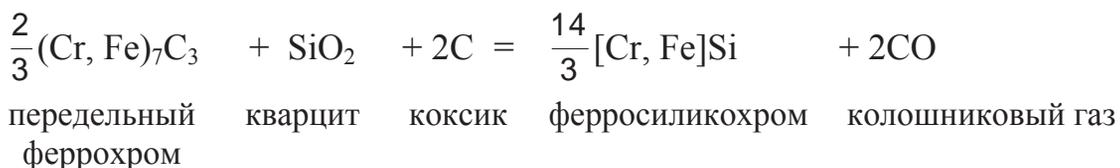


где углерод пористого кокса активно участвует в реакциях с еще одним неотъемлемым компонентом системы, в которой происходит восстановление кремния – газообразным монооксидом SiO, образующимся по реакциям:

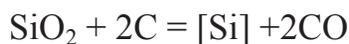
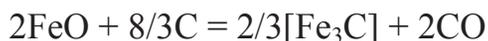
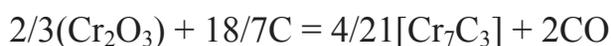


Таким образом, в зоне высоких температур, в результате взаимодействия жидкого SiO₂ с жидким кремнием, в присутствии твердого углерода образуется газообразный монооксид кремния, который затем взаимодействует с карбидом кремния. В верхних слоях печи непрореагировавший SiO взаимодействует с углеродом коксика с образованием SiC. На равновесие данных реакций влияет присутствие передельного феррохрома в составе шихты. По мере опускания шихты вниз происходит обезуглероживание феррохрома по реакциям (4.1) и (4.2).

Получение ферросиликохрома бесшлаковым способом может быть описано суммарной реакцией:



В процессе выплавки силикохрома *одностадийным (шлаковым) способом* совместно восстанавливаются железо и хром из оксидов в составе хромитовой руды и кремний из кварцита углеродистым восстановителем по приведенным реакциям:



Особенностью процесса является необходимость протекания реакции восстановления кремния из SiO₂ в составе кварцита углеродом коксика. Механизм восстановления кремния углеродом достаточно сложен и связан с образованием CO, SiO и тугоплавкого карбида кремния SiC.

По сравнению с бесшлаковым методом получения силикохрома, при шлаковом способе механизм восстановления компонентов и формирования сплава более сложен. Значительная часть задаваемого в шихту кварцита расходуется на формирование шлакового расплава, способного обеспечить достаточную для технологии степень извлечения кремния в сплав. Восстановление кремния и хрома протекает через образование расплава, содержащего карбиды хрома, железа и тугоплавкий карбид кремния. Именно состав формирующегося в процессе шлака обеспечивает эффективное рафинирование расплава от углерода с образованием силикохрома.

Технологической особенностью производства силикохрома одностадийным способом является необходимость значительного перегрева нижних горизонтов печи для понижения содержания хрома в конечном шлаке с целью понижения его вязкости и обеспечения нормального выпуска расплава. Перегрев может приводить как к повышенному расходу углеродистого восстановителя, так и к увеличению улета восстановленного кремния, и как следствие, к понижению извлечения хрома и ухудшению стойкости футеровки печи из-за роста содержания хрома в шлаке, что повышает его температуру плавления и вязкость.

Для успешной организации технологии одностадийного силикохрома необходимо поддержание оптимального соотношения оксидов алюминия и магния в шлаке, а также достаточный его нагрев, что связано с электрическими и геометрическими параметрами печи, т. е. удельной мощностью. Протекание процесса целесообразно организовать таким образом, чтобы температура плавления шлака была выше температуры начала восстановления кремния из SiO_2 , а также чтобы как можно более полное восстановление хрома из оксида проходило до достижения им высокотемпературных зон печи, иначе реакция Cr_2O_3 с восстановленным кремнием или его монооксидом будет приводить к образованию SiO_2 , а следовательно, к формированию более вязкого и кислого шлака.

Вязкость шлака зависит от содержания SiO_2 и соотношения $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое в свою очередь зависит от природы руды, поэтому говорить о рациональном его значении необходимо в тесной взаимосвязи с типом хроморудного сырья. Упрощенно можно говорить о вариантах составов шлака с $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0\text{--}1,2$ и $\text{SiO}_2 = 45\text{--}50$ %. Содержание SiO_2 с увеличением соотношения $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ растет. Добавка оксидов кальция либо плавикового шпата снижает вязкость шлаков (но обычно не применяется). Увеличение содержания оксидов хрома в шлаках вязкость повышает.

Химический состав высокоуглеродистого феррохрома должен соответствовать табл. 4.1. Содержание хрома в сплаве не менее 65 % обеспечивается соотношением в хромитовой руде $\frac{\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle}{\langle \text{FeO} \rangle} \geq 3$. В связи со снижающимся качеством добываемых хромитовых руд, а также высокой стоимостью кусковых хромитов с пониженным содержанием железа, в настоящее время обычно производят высокоуглеродистый феррохром с содержанием хрома 61–62 % (т. е. не менее 60 %, что соответствует марке FeCr60 стандарта ISO 5448–81, табл. 4.2). При этом, наряду с содержанием хрома ≥ 60 %, возможно отличие в содержании углерода от 4 до 10 %, в связи с чем выделяют три группы марок, %: 4,0–6,0; 6,0–8,0 и 8,0–10,0 (табл. 4.2). Также феррохром с содержанием > 60 % хрома имеет градацию по содержанию фосфора и серы. При одинаковом содержании хрома цену товарного феррохрома определяет количество углерода, кремния, фосфора и серы. В ряде случаев, по согласованию производителя с заказчиком партии феррохрома, могут устанавливаться более узкие диапазоны содержания как основных элементов ферросплава, оговоренные ГОСТ или ISO, так и некоторых других элементов (например, бора, алюминия, титана и др.).

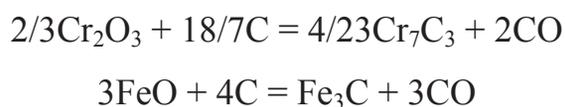
Наряду с химическим составом ферросплава важное значение имеют некоторые его физико-химические характеристики. Так, существует ряд требований сталеплавильной промышленности к однородности химического

состава ферросплава, его плотности, хорошему усвоению стальной ванны, низкой окисляемости при введении в стальную ванну через слой шлака.

Плотность промышленного углеродистого феррохрома снижается с повышением содержания углерода (с 6800–7400 до 5500–6000 кг/м³); выше 7,5 % С в составе сплава приводят к образованию в структуре пузырей при кристаллизации слитка феррохрома, а рост концентрации углерода выше 8 % – к рыхлой и рассыпчатой структуре феррохрома, что снижает его пригодность для транспортировки и увеличивает угар при легировании стали (с 12 % для ФХ650 до 20–23 % для ФХ850). Поэтому феррохром с плотной структурой более востребован на рынке.

Марка высокоуглеродистого феррохрома, степень извлечения хрома из руды, содержание серы и фосфора, плотность сплава и температура его плавления зависят от выбранной для производства хромитовой руды, восстановителей, шлакового режима плавки, режима разлива и целого ряда факторов, определяемых термином «технология производства».

Процесс получения высокоуглеродистого феррохрома при восстановлении хромитовой руды углеродом может быть описан следующим образом:



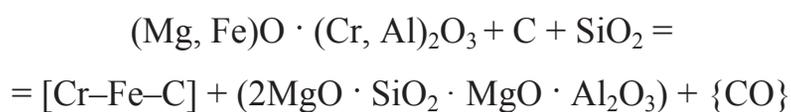
Карбиды хрома и железа растворяются в порциях железа, постановленного в шахте печи косвенным путем. В процессе восстановления на определенных горизонтах ванны печи образуется расплав карбидов железа и хрома сложного состава: $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}_2$, а также шлаковой составляющей, представленной магнезиальной шпинелью $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и периклазом MgO . За счет карбидообразования в составе образующегося металла может содержаться до 9,5 % углерода.

Восстановление оксидов железа и хрома порошковых руд начинается при 1150–1200 °С и заканчивается при 1300–1400 °С; в кусковых рудах начинается при тех же температурах, но заканчивается при более высоких. Твердофазное

восстановление в кусковых рудах идет фронтально от поверхности к центру куска, доходит до определенной глубины и останавливается при 1200–1400 °С. Это явление происходит из-за образования плотной и тугоплавкой металлошлаковой оболочки вокруг куска руды или зерен хромшпинелида; оболочка представляет собой диффузионный барьер, препятствующий дальнейшему развитию восстановления в глубине куска или зерна.

Кремнезем в состав хромшпинелидов не входит, но он косвенно участвует в удалении высокомагнезиальной шлаковой оболочки с реакционной поверхности путем образования жидкоподвижных соединений, например форстерита ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), которые стекают с реакционной поверхности. Таким образом разрушается шлаковый барьер и очищается поверхность зерен хромшпинелидов для протекания реакций с оксидами и карбидами железа и хрома. При этом углерод и хромшпинелид находятся в твердом состоянии, а продукты плавки – углеродистый феррохром и шлак – в жидком. Кремнезем при выплавке высокоуглеродистого феррохрома из кусковых руд является интенсификатором восстановления оксидов железа и хрома в составе хромшпинелида. При температурах выше 1600 °С развитию восстановления хрома из оксидов препятствует рекристаллизация зерен хромшпинелида в кусковых рудах, что приводит к уплотнению руды и затрудняет протекание восстановительных реакций.

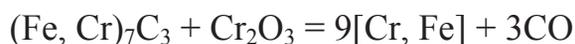
Суммарная реакция процесса выплавки углеродистого феррохрома с учетом влияния кремнезема может быть записана следующим образом:



Образование шлаковой оболочки и рекристаллизация зерен хромшпинелидов создают благоприятные условия для образования рудного слоя в ваннах промышленных печей при выплавке углеродистого феррохрома.

Так называемый рудный слой, образующийся в нижних горизонтах ванны печи на границе «металл – шлак» из недовосстановленной и недорастворенной в шлаке кусковой хромовой руды, играет важную роль в

процессах рафинирования углеродистого феррохрома от углерода, поскольку участвует в процессах рафинирования карбидов железа и хрома от углерода:



Для успешного протекания данной реакции с участием оксида хрома из рудного слоя необходима повышенная температура, достижению которой способствует подбор шлака оптимального состава и, соответственно, состава шихты. Образующийся при применении кусковых хромитовых руд с массивной или густовкрапленной текстурой и крупнокристаллической структурой рудный слой постоянно обновляется: хромшпинелид участвует в реакциях рафинирования карбидов и одновременно некоторое его количество поступает с шихтовыми материалами,двигающимися в ванне печи по мере нагрева, восстановления и плавления в нижние горизонты. Для поддержания работы рудного слоя, толщина которого в ванне печи может достигать 100 мм и более, важно определить баланс между скоростью поступления кусковой хромитовой руды и скоростью ее расходования.

На стабильность рудного слоя влияет доля кусковой руды в навеске шихты (обычно не менее 40 %) и ее фракционный состав, зависящий от размеров и мощности печи, а также шлаковый режим.

Известно, что искусственно окускованные мелкие фракции массивных и густовкрапленных крупнокристаллических руд (окатыши, агломераты, брикеты) при выплавке высокоуглеродистого феррохрома не создают рудного слоя. Размер кусков хромитовой руды для образования рудного слоя подбирается опытным путем в зависимости от мощности и размеров печи и составляет порядка 10–15 мм для печей мощностью до 10 МВ·А, 10–80 мм для печей мощностью 16,5–33 МВ·А и 10–160 мм при мощности 63–81 МВ·А.

Работа РВП на 100 % кусковой хромовой руды сопряжена с образованием мощного рудного слоя, что может приводить к образованию тугоплавких горизонтов в ванне печи и сопряжено с расстройством шлакового и электрического режимов работы печи. Для получения высокоуглеродистого

феррохрома с содержанием углерода $< 8 \%$ доля кусковой руды может составлять до 70% в составе рудной части шихты.

В связи с более высоким спросом на высокоуглеродистый феррохром марки ФХ650 по сравнению с ФХ900 кусковые массивные и густовкрапленные крупнокристаллические руды востребованы на рынке. При этом в России ферросплавные предприятия не имеют близлежащих крупных месторождений богатого хроморудного сырья. В данном случае возможны два варианта стратегии ферросплавного предприятия:

1. Приобретение богатой хромитовой руды по завышенной цене и подшихтовка к ней бедной хромитовой руды при условии обеспечения нижнего предела содержания хрома в сплаве 60% .

2. Доведение в составе рудной части шихты доли бедной хромитовой руды до 100% , в результате чего готовой продукцией будет ферросплав с содержанием хрома $45\text{--}55 \%$ (табл. 4.2).

Выбор стратегии определяется в данном случае как экономическими предпосылками (стоимостью богатой и бедной руды, затратами на ее транспортировку), так и технологическими особенностями агрегатов и технологии предприятия, позволяющими достичь определенных технико-экономических показателей. Задача поиска оптимума включает комплекс экономических и технологических предпосылок для выбора одной из технологических схем вовлечения бедных хромитовых руд.

При решении данной задачи необходимо принимать во внимание, наряду с прямыми экономическими затратами, такие физико-химические характеристики хромитовых руд, как температуры размягчения и удельное электросопротивление, влияющие на работу печи и ее ТЭП. Такой подход особенно актуален при выборе предприятием постоянного поставщика бедного хроморудного сырья при имеющихся альтернативах.

Технология чардж-хрома возникла главным образом из-за сокращения запасов богатых хромитовых руд и вовлечения бедных хромитовых руд в технологию производства углеродистого феррохрома, что приносит за собой

ряд неизбежных изменений в работе печи. Одно из наиболее важных – невозможность получить богатый хромом ($> 60\% \text{ Cr}$) ферросплав из-за низкого отношения хрома к железу в руде.

В связи с этим на рынке в настоящее время достаточно широко представлен, наряду с высокоуглеродистым феррохромом, чардж-хром (charge-chrome), или шихтовый хром, с содержанием хрома 45–55 % (табл. 4.2). Еще одной особенностью данного материала является необходимость иметь в составе сплава повышенное содержание кремния – на уровне 5–6 % вместо 1–2 %, – характерном для стандартного углеродистого феррохрома, поскольку дробимость сплава пониженная, а прочность повышенная.

Поскольку цена на хромовые сплавы определяется главным образом исходя из стоимости единицы хрома в сплаве, а затраты на транспортировку феррохрома с 40 и 60 % хрома для единицы хрома также отличаются, условия работы ферросплавных предприятий, работающих с собственными бедными хромитовыми рудами, меняются в сторону контрактов, включающих доставку продукции потребителю. Компенсировать более высокие расходы на передел и доставку производитель может только за счет более низкой стоимости хромородного сырья, поскольку очевидно, что удельный расход электроэнергии будет возрастать, а производительность печей – снижаться.

Плавку чардж-хрома ведут аналогично технологии высокоуглеродистого феррохрома. Особенностью технологии выплавки чардж-хрома является больший по сравнению со стандартным углеродистым феррохромом удельный расход шихтовых материалов, электроэнергии, а также необходимость иметь повышенное содержание кремния в сплаве, что регулируется навеской кварцита либо шлака ФХС.

Говоря о потребительских свойствах чардж-хрома, следует упомянуть, что понижение содержания хрома, по сравнению со стандартным феррохромом, несколько снижает его температуру плавления. Снижению температуры плавления ферросплава еще более способствует повышение содержания кремния в чардж-хроме (до 10 %) в 2–3 раза по сравнению с феррохромом при

незначительном уменьшении плотности сплава относительно стальной ванны, что увеличивает степень усвоения хрома из ферросплава при легировании стали.

Для выплавки углеродистого феррохрома применяют хромовые руды в основном Донского месторождения (Казахстан), которые содержат 30–58 % Cr_2O_3 , остальное – FeO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . 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 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 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 среднеуглеродистого феррохрома, содержащий 27–32 % Cr_2O_3 и иногда обратные отходы сплава.

В состав шихты для производства силикохрома двухстадийным способом входит высокоуглеродистый (передельный) феррохром либо чардж-хром, кварцит, углеродистый восстановитель (коквик, полукокс, уголь). При производстве силикохрома одностадийным (шлаковым) способом в состав шихты входит кварцит, хромитовая руда, углеродистый восстановитель, а также могут добавляться флюсы, содержащие MgO либо Al_2O_3 , и плавиковый шпат.

4.5. Пример расчета выплавки феррохрома марки ФХ850

Для удобства в примере расчет шихты ведется на 100 кг хромовой руды.

Химический состав исходных материалов и восстановителя представлен в табл. 4.6, 4.7.

Значения распределения элементов (табл. 4.8) между металлом, шлаком и газовой фазой (улет) принимаются по промышленным данным.

Таблица 4.6

Состав шихтовых материалов, масс. %

Исходные материалы	FeO	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Кварцит (Бакальское)	–	–	1,45	97,2	0,6	0,22
Хромовые руды (Донская рыхлообломочная)	12,25	–	–	7,2	6,8	0,33

MgO	S	P	п. п. п.	Cr ₂ O ₃
0,24	0,2	0,02	0,17	–
18,95	0,019	0,002	3,149	51,3

Таблица 4.7

Технический анализ состава восстановителя

Восстано- витель	Влага рабочая	Состав сухой массы,%				ρ, Ом.см	Реакционная способность, Мл/(г.с.)	Порис- тость, %
		Зола	S	P	Лету- чие			
Магнито- горский	13	12	0,4	0,05	1,74	2,1	0,65	41
Древесный уголь	6	1	0,1	0,012	19	–	11	77
Эл. масса	–	10	–	–	5	–	–	–

Химический состав золы восстановителя, %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
48	33	12	5,8	2
2,3	7	43,8	40	6,9
50	23	14	8	3

Таблица 4.8

Распределение элементов

Элемент	Восстанавливается	В шлак	В улет
Fe	95	5	0
Si	3	90	7
Al	0	100	0
Ca	0	100	0
Mg	0	100	0
Cr	92	8	0
S	10	60	30
P	80	10	10

Рассчитывается количество восстановителя:

$$B_{\text{Ci}} = \frac{Me_x O_y (p) \cdot \eta_B \cdot 28 y}{2 \cdot 10^4 \cdot M_{Me_x O_y}} \quad (4.3)$$

Для упрощения расчета формула (4.3) изменяется:

$$B_{\text{Ci}} = \frac{Me_x O_y (p) \cdot \left(\frac{\eta_B}{100}\right) \cdot 12 y}{M_{Me_x O_y}} \quad (4.4)$$

Количество восстановителя для руды и золы складывается:

$$13,306 + 0,48 = 13,76.$$

Количество активного углерода определяется по формуле (4.4):

$$K_{\text{Скокс}}^{\text{акт}} = 100 - (12 + 0,4 + 0,04 + 1,74) - 0,448 = 85,37 \text{ кг};$$

$$K_{\text{Суголь}}^{\text{акт}} = 100 - (1 + 0,1 + 0,012 + 19) - 0,113 = 79,77 \text{ кг};$$

$$K_{\text{Сэл.масс}}^{\text{акт}} = 100 - (10 + 5) - 0,359 = 84,64 \text{ кг}.$$

Со 100 кг руды будет образовываться:

$$\text{Fe: } 12,25/72 \cdot (72 - 16 \cdot 1) \cdot 95/100 = 9,05 \text{ кг};$$

$$\text{Si: } 7,2/60 \cdot (60 - 16 \cdot 2) \cdot 3/100 = 0,1 \text{ кг};$$

$$\text{Cr: } 51,3/152 \cdot (152 - 16 \cdot 3) \cdot 92/100 = 32,29, \text{ кг};$$

$$\text{S: } 0,019 \cdot 10/100 = 0,002 \text{ кг};$$

$$\text{P: } 0,002 \cdot 80/100 = 0,002 \text{ кг}.$$

Всего: 41,45 кг.

Количество углерода для науглероживания:

$$C_{\text{науг}} = \% C_{\text{мет}} \cdot G'_{\text{мет}},$$

$$C_{\text{науг}} = 0,085 \cdot 41,45 = 3,52 \text{ кг}.$$

Количество восстановителя на 100 кг руды, с учетом избытка и влаги восстановителя:

$$(B_{\text{Ci}} + C_{\text{науг}} - G_{\text{эл.массы}}) \cdot C_{\text{избыт}} \cdot \left(\frac{A+100}{100}\right) \cdot \frac{100}{K_{\text{C}}^{\text{акт}}} = G_{\text{восст}} ,$$

$$G_{\text{кокс}} = (13,30 + 3,52 - 0,9) \cdot 1,08 \cdot \left(\frac{70}{100}\right) \cdot \left(\frac{100+13}{100}\right) \cdot \frac{100}{85,37} = 15,93 \text{ кг},$$

$$G_{\text{уголь}} = (13,30 + 3,52 - 0,9) \cdot 1,08 \cdot \left(\frac{30}{100}\right) \cdot \left(\frac{100+6}{100}\right) \cdot \frac{100}{79,77} = 6,85 \text{ кг}.$$

Таблица 4.9

Количество восстановителя

Оксид	Руда	Зола коксика	Зола угля	Зола угля
FeO	$12,25 \cdot (95/100) \times 12 \cdot 1/72 = 1,94$	–	–	–
Fe ₂ O ₃	0	$12 \cdot (12/100) \times (95/100) \cdot 12 \times 3/160 = 0,31$	$43,8 \cdot (1/100) \times (95/100) \cdot 12 \times 3/160 = 0,09$	$14 \cdot (10/100) \times (95/100) \cdot 12 \times 3/160 = 0,29$
SiO ₂	$7,2 \cdot (3/100) \times 12 \cdot 2/60 = 0,19$	$48 \cdot (12/100) \times (3/100) \cdot 12 \cdot 2/60 = 0,07$	$2,3 \cdot (1/100) \cdot (3/100) \times 12 \cdot 2/60 = 0,0002$	$50 \cdot (10/100) \times (3/100) \cdot 12 \times 2/60 = 0,06$
Al ₂ O ₃	0	0	0	
CaO	0	0	0	
MgO	0	0	0	
Cr ₂ O ₃	$51,3 \cdot (92/100) \times 12 \cdot 3/152 = 11,18$	0	0	
S	0	$0,4 \cdot 10/100 = 0,04$	$0,4 \cdot 10/100 = 0,1$	
P	0	$0,04 \cdot 80/100 = 0,032$	$0,05 \cdot 80/100 = 0,0096$	
Итого	13,306	0,448	0,1134	0,359

Таблица 4.10

Масса металла

Элемент	Внос элементов из шихты, кг				Масса металла	
	Руда	Зола коксика	Зола угля	Зола электродной массы	кг	%
Fe	$12,25/72 \times (72 - 16 \cdot 1) \times 95/100 = 9,05$	$12/100 \cdot (12/100) \times (160 - 16 \cdot 3)/60 \times 95/100 \cdot 15,93 = 0,15$	$43,8/100 \cdot (1/100) \times (160 - 6 \cdot 3)/160 \times 95/100 \cdot 6,85 = 0,019$	$14 \cdot (6/100) \times (160 - 6 \cdot 3) / 160 \cdot 95/100 \times 0,9/100 = 0,008$	9,23	22,16
Si	$7,2/60 \cdot (60 - 16 \cdot 2) \cdot 3/100 = 0,1$	$(48/100)/60 \times (12/100) \cdot (60 - 16 \cdot 2) \cdot 3/100 \times 15,93 = 0,01$	$(2,3/100)/60 \times (1/100) \cdot (60 - 16 \cdot 2) \cdot 3/100 \times 6,85 = 0,00002$	$50/60 \cdot 3/100 \times (10/100) \times (60 - 16 \cdot 2) \times 0,9/100 = 0,0006$	0,11	0,27
Cr	$51,3/152 \cdot (152 - 16 \cdot 3) \cdot 92/100 = 32,29$	0	0		32,29	77,52
S	$0,019 \cdot 10/100 = 0,002$	$0,4/100 \cdot 10/100 \times 15,93 = 0,0064$	$0,1/100 \cdot 10/100 \times (50/100) = 0,00069$		0,01	0,022
P	$0,002 \cdot 80/100 = 0,002$	$0,04/100 \cdot 80/100 \times 15,93 = 0,0051$	$0,012/100 \cdot 80/100 \times 6,85 = 0,00065$		0,01	0,018
Итого	41,45	0,177	0,02	0,01	41,66	100,0

Таким образом, масса и химический состав конечного сплава с учетом углерода будут следующими.

Таблица 4.11

Масса и химический состав конечного металла.

Элемент	Fe	Si	Cr	S	P	C	Итого
кг	9,23	0,11	32,29	0,0090	0,0074	3,52	45,178
%	20,44	0,25	71,48	0,0198	0,0163	7,80	100

Рассчитывается состав первичного шлага.

Таблица 4.12

Масса и химический состав первичного шлага.

Оксид	Переход оксидов				Состав шлага	
	Руда	Зола кокса	Зола угля	Зола электродной массы	кг	%
FeO	$12,25 \times \frac{5}{100} = 0,61$	$15,93 \cdot \frac{12}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{5}{100} = 0,011$	$6,85 \times \frac{43,8}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{5}{100} = 0,0015$	$0,9 \cdot \frac{14}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100} = 0,0006$	0,6261	1,60
SiO ₂	$7,2 \cdot \frac{90}{100} = 6,48$	$15,93 \times \frac{48}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{90}{100} = 0,83$	$6,85 \times \frac{2,3}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{5}{100} = 0,0014$	$0,9 \cdot \frac{50}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{5}{100} = 0,04$	7,3482	18,81
Al ₂ O ₃	$6,8 \times \frac{100}{100} = 6,8$	$15,93 \cdot \frac{33}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{100}{100} = 0,63$	$6,85 \cdot \frac{7}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{100}{100} = 0,0048$	$0,9 \cdot \frac{33}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{100}{100} = 0,02$	7,4567	19,09
CaO	$0,33 \times \frac{100}{100} = 0,33$	$15,93 \cdot \frac{5,8}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{100}{100} = 0,11$	$6,85 \cdot \frac{40}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{100}{100} = 0,027$	$0,9 \cdot \frac{8}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{100}{100} = 0,0072$	0,4756	1,22
MgO	$18,95 \times \frac{100}{100} = 18,95$	$15,93 \cdot \frac{2}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{100}{100} = 0,04$	$6,85 \cdot \frac{6,9}{100} \times \frac{1}{100} \times \frac{100}{100} = 0,0047$	$0,9 \cdot \frac{3}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{100}{100} = 0,0027$	18,9957	48,63
Cr ₂ O ₃	$51,3 \cdot \frac{8}{100} = 4,1$	0			4,1040	10,51
S	$0,019 \times \frac{60}{100} = 0,0114$	$15,93 \cdot \frac{0,4}{100} \times \frac{60}{100} = 0,0383$	$6,85 \cdot \frac{0,1}{100} \times \frac{60}{100} = 0,0041$		0,0538	0,1377
P	$0,002 \times \frac{10}{100} = 0,0002$	$15,93 \times \frac{0,04}{100} \times \frac{10}{100} = 0,0006$	$6,85 \times \frac{0,012}{100} \times \frac{60}{100} = 0,00008$		0,0009	0,0024
Итого	37,2881	1,65	0,0441	0,071	39,0610	100

Для магнезиальных руд в составе шлака доля SiO_2 должна находиться на уровне 35 % [29, 30]. Как видно из таблицы, шлак не соответствует химическому составу, поэтому содержание SiO_2 увеличивается до 28 %.

Для этого необходимо ввести кремний содержащее вещество, в данном варианте расчета это кварцит:

$$\frac{\left(\frac{G_{\text{шл}} - G_{\text{SiO}_2\text{шл}}}{\left(\frac{100 - \% \text{SiO}_2 \text{ конеч.шл}}{100}\right)}\right) - (G_{\text{шл}} - G_{\text{SiO}_2\text{шл}}) - G_{\text{SiO}_2\text{шл}}}{\left(\frac{\% \text{SiO}_2 \text{ кварцит}}{100}\right)} = G_{\text{фл}},$$

$$G_{\text{фл}} = \frac{\left(\frac{39,06 - 7,34}{\left(\frac{100 - 31,8}{100}\right)}\right) - (39,06 - 7,34) - 7,34}{\left(\frac{97,2}{100}\right)} = 7,66 \text{ кг.}$$

Таблица 4.13

Состав конечного шлака с учетом добавки флюса

Оксид	Переход оксидов					Состав шлака	
	Руда	Зола коксика	Зола угля	Зола электродной массы	Кварцит	кг	%
FeO	0,613	0,011	0,0015	0,00063	$7,66 \cdot (1,45/100) \times (5/100) = 0,006$	0,632	1,377
SiO ₂	6,480	0,826	0,0014	0,0405	$7,66 \cdot (97,2/100) \times (90/100) = 6,706$	14,054	30,644
Al ₂ O ₃	6,800	0,631	0,0048	0,0207	$7,66 \cdot (0,6/100) \times (100/100) = 0,046$	7,503	16,359
CaO	0,330	0,111	0,0274	0,0072	$7,66 \cdot (0,22/100) \times (100/100) = 0,017$	0,492	1,074
MgO	18,950	0,038	0,0047	0,0027	$7,66 \cdot (0,24/100) \times (100/100) = 0,18$	19,014	41,458
Cr ₂ O ₃	4,104	0,000	0,0000	0	0	4,104	8,948
S	0,011	0,038	0,0041	0	$7,66 \cdot (0,2/100) \times (60/100) = 0,009$	0,063	0,137
P	0,000	0,001	0,0001	0	$7,66 \cdot (0,02/100) \times (10/100) = 0,00015$	0,001	0,002
					Итого	45,863	100

Количество продуктов окисления:

$$g_{\text{CO}} = G_{\text{кок}} \cdot \frac{K_{\text{C}}^{\text{кок}}}{100} \cdot \frac{(100 - \Psi_{\text{C}}^{\text{Me}})}{100} \cdot \frac{28}{12};$$

$$g_{\text{CO}}^{\text{кок}} = 15,94 \cdot \frac{85,37}{100} \cdot \frac{(100 - 8)}{100} \cdot \frac{28}{12} = 27,29 \text{ кг};$$

$$g_{\text{CO}}^{\text{уголь}} = 6,85 \cdot \frac{79,77}{100} \cdot \frac{(100 - 8)}{100} \cdot \frac{28}{12} = 11,74 \text{ кг};$$

$$g_{\text{CO}}^{\text{электрод}} = 0,9 \cdot \frac{85,37}{100} \cdot \frac{(100 - 8)}{100} \cdot \frac{28}{12} = 1,63 \text{ кг.}$$

Материальный баланс

Задано		Расход	
Хромовая руда	100,00	Сплав	45,18
Коксик	15,94	Шлак	45,86
Уголь	6,85	Улет и невязка	40,68
Кварцит	7,67		
Электродная масса	0,9		
Всего	131,36	Всего	131,72

Невязка составляет 0,35 кг.

Тепловой баланс непрерывного углевосстановительного процесса получения ферросплавов определяется равенством

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{энд}} + Q_{\text{пот}} = Q_{\text{физ}} + Q_{\text{экз}} + Q_{\text{эл.эн}},$$

где $Q_{\text{спл}}$ – теплосодержание сплава;

$Q_{\text{шл}}$ – теплосодержание шлака;

$Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание газа;

$Q_{\text{энд}}$ – тепло эндотермических реакций;

$Q_{\text{пот}}$ – сумма потерь тепла водой, излучением, теплопроводностью;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло шихты;

$Q_{\text{экз}}$ – тепло, получаемое от экзотермических реакций;

$Q_{\text{эл.эн}}$ – тепло, получаемое электроэнергией.

Расчет теплового баланса выполняет на определенную навеску шихты (см. материальный баланс) или полученного сплава (например, на 1 т).

Производительность печи для 22 МВ·А:

$$P_p = \frac{S_{\text{тр}} \cdot 24 \cdot \cos \alpha \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{W_{\text{эн}}}$$

где P_p – производительность печи, т/сут;

$S_{\text{тр}}$ – мощность трансформатора, кВА;

$W_{\text{эн}}$ – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т сплава (табл. 1.10);

K_1 – коэффициент загрузки трансформатора, для непрерывных процессов равен 0,95–0,98;

K_2 – коэффициент использования рабочего времени, равен 0,97–0,94;

K_3 – коэффициент, учитывающий осложняющие работу условия (например, падение напряжения в сети), равен 0,95–0,98.

$$P_p = \frac{22000 \cdot 24 \cdot 0,9 \cdot 0,97 \cdot 0,96 \cdot 0,95}{3,5 \cdot 10^3} = 120,1 \text{ т.}$$

Активная мощность установки:

$$P_{\text{акт}} = S_{\text{тр}} \cdot \cos\alpha,$$

$$P_{\text{акт}} = 22000 \cdot 0,9 = 19800 \text{ кВт.}$$

Полезная мощность:

$$P_{\text{пол}} = P_{\text{акт}} \cdot \eta_{\text{э}},$$

$$P_{\text{пол}} = 19800 \cdot 0,91 = 18018 \text{ кВт.}$$

Полезное фазное напряжение:

$$U_{\text{пф}} = C' \cdot P_{\text{пол}}^n,$$

$$U_{\text{пф}} = 7,7 \cdot 18018^{0,25} = 89,21 \text{ В.}$$

Ток электрода:

$$J = \frac{P_{\text{пол}}}{3U_{\text{пф}}},$$

$$J = \frac{18018}{3 \cdot 89,21} = 67,32 \text{ кА.}$$

Активное сопротивление ванны:

$$R_{\text{в}} = \frac{P_{\text{пол}} \cdot 10^3}{3 \cdot J_{\text{э}}^2},$$

$$R_{\text{в}} = \frac{18018 \cdot 10^3}{3 \cdot 67,32^2} = 1325,1 \text{ Ом.}$$

Линейное напряжение печного трансформатора:

$$U_{\text{л}} = \frac{\sqrt{3} \cdot U_{\text{пф}}}{\eta_{\text{с}} \cdot \cos\alpha},$$

$$U_{\text{л}} = \frac{\sqrt{3} \cdot 89,21}{0,91 \cdot 0,9} = 188,662 \text{ В.}$$

Диаметр электрода:

$$d_3^m = \frac{J_3}{C_1},$$

$$d_3^m = \frac{67,32}{46} = 1,463 \text{ м},$$

согласно практическим данным диаметр электрода 1,2 м.

Диаметр кожуха складывается из диаметра ванны и толщины стенок:

$$D_k = D_v + 2\Delta,$$

$$D_k = 6 + 2 \cdot (0,6 \cdot 1,2) = 7,44 \text{ м}.$$

Физическое тепло шихты $Q_{\text{физ}}$

При загрузке шихты с температурой окружающей среды физическое тепло шихты принимается равным 0 кДж.

Экзотермическое тепло реакций $Q_{\text{экс}}$

От окисления углерода

Расчет ведется на 1 т сплава, поэтому расход электродной массы будет равен

$$0,9 \cdot \frac{1000}{45,18} = 19,97 \text{ кг},$$

где 0,9 – коэффициент вноса углерода электродной массой;

45,18 – масса получаемого сплава.

$$19,92 + (15,94 \cdot 1000/45,18) \cdot 85,37/100 + \\ + (6,85 \cdot 1000/45,18) \cdot 79,77/100 = 442,22 \text{ кг}.$$

Из этого количество необходимо на науглероживание:

$$3,35 \cdot 1000/45,18 = 77,98 \text{ кг}.$$

На восстановление

$$(13,306 + 0,4489 \cdot 15,94/100 + 0,113 \cdot 6,85/100) \cdot 1000/45,18 = 296,28 \text{ кг}.$$

$$442,22 - 77,98 - 296,28 = 67,95 \text{ кг}.$$

При окислении углерода до СО по реакции



$$\Delta H = -110,56 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_{\text{экз.ок}} = 110,56 \cdot 67,95 / (12/1000) = 625890,22 \text{ кДж.}$$

Теплота металлообразования

Принимается, что весь углерод в феррохроме связан только с хромом и присутствует в виде Cr_7C_3 . Образование карбида хрома происходит по реакции



$$\Delta H = -65,28 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{мет.обр.Сr}} = 77,98 \cdot (-65,28 / (3 \cdot 12/1000)) = 142592,49 \text{ кДж.}$$

Принимается, что весь кремний в феррохроме связан только с железом и присутствует в виде FeSi . Образование силицида железа происходит по реакции



$$\Delta H = -73,7 \text{ кДж/моль.}$$

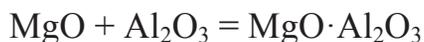
$$Q_{\text{мет.обр.Сr}} = (0,11 \cdot 1000/45,18) \cdot (-73,7 / (28/1000)) = 6659,17 \text{ кДж.}$$

Теплота шлакообразования

Энтальпия химических соединений, кДж/моль:

MgO	-601,89
Al_2O_3	-1676
SiO_2	-911,55
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-2302,3
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-2173,37

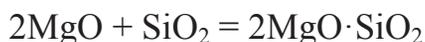
Образование шпинели из оксидов происходит по реакции



$$\Delta H = -2302,3 + 601,89 + 1676,81 = -24,41 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{мет.обр.МgOAl}_2\text{O}_3} = -24,41 \cdot (7,503 \cdot 1000/45,18) / (102/1000) = -39742,79 \text{ кДж.}$$

Образование форстерита происходит по реакции



$$\Delta H = -2173,37 + 2 \cdot 601,89 + 911,55 = -58,04 \text{ кДж/моль.}$$

На образование шпинели расходуется

$$(7,503 \cdot 1000/45,18) \cdot 40/102 = 65,12 \text{ кг оксида магния.}$$

Остальная часть оксида магния связывается в форстерит:

$$(19,01 \cdot 1000/45,18) - 65,12 = 355,74 \text{ кг.}$$

При этом выделится тепла

$$Q_{\text{мет.обр.}2\text{MgOSiO}_2} = -58,04 \cdot 387,28 / (2 \cdot 40/1000) = -258092,58 \text{ кДж.}$$

Итого образуется тепла 1072977,735 кДж.

Затраты тепла на выплавку феррохрома марки ФХ850

Теплосодержание сплава при выпуске для стандартных сплавов следует считать по экспериментально определенным постоянным теплофизическим величинам (табл. П.1.8, П.1.9, П.1.12–П.1.14) [7].

Теплофизические свойства углеродистого феррохрома ФХ850:

Температура плавления, $t_{\text{пл}}$, °С	Энтальпия при $T_{\text{пл}}, H_{t_{\text{пл}}} - H_{298}$, кДж/кг	Теплота плавления, $L_{\text{пл}}$, кДж/кг	Теплоемкость жидкого $C_{\text{ж}}$, кДж/кг	Температура сплава на выпуске, °С
1660	1140	332,5	0,769	1740

$$Q_{\text{спл}} = 1000 \cdot [1140 + 332,5 + 0,769 \cdot (1740 - 1660)] = 1533920 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака

$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot t_{\text{шл}} - 1380) G_{\text{шл}},$$

$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot 1660 - 1380) \cdot (45,86 \cdot 1000/45,18) = 2139620,28 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание газообразных компонентов

Для упрощения расчета теплоемкости всех газообразных продуктов принимаются равными теплоемкости монооксида углерода – основной составляющей газообразной фазы: теплосодержание 1 м³ СО при 600 °С равно 814,955 кДж.

$$Q_{\text{газ}} = (40,68 \cdot 1000/45,18) \cdot 22,4 \cdot 814,955/28 = 586996,25 \text{ кДж.}$$

Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дис}}$:



$$\Delta H = -110,52 \cdot 3 + 1141,32 = 809,76 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_I = (32,29 \cdot 1000/45,18) \cdot 809,76/0,104 = 5565322,215 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -110,52 + 265,44 = 154,92 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = (9,23 \cdot 1000/45,18) \cdot 154,92/0,056 = 565334,72 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -331,56 + 822,2 = 490,64 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_3 = ((0,15 + 0,04 + 0,008) \cdot 1000/45,18) \cdot 490,64/0,112 = 17550,18 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -221,04 + 911,55 = 690,51 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_4 = (0,11 \cdot 1000/45,18) \cdot 690,51/0,028 = 62395,018 \text{ кДж.}$$

Потери тепла

С охлаждением водой:

$$Q_{\text{воды}} = q_{\text{воды}} \cdot \Delta t \cdot \tau \cdot C_{\text{воды}},$$

$$Q_{\text{воды}} = 12 \cdot 22 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 4,18 = 22070,4 \text{ кДж.}$$

В окружающее пространство:

$$Q_{\text{T}} = q_{\text{T}} \cdot F \cdot \tau,$$

$$q_{\text{T}} = \frac{(7,44 - 6)}{\left(\frac{0,72}{66}\right)} = 132.$$

$$F = (2\pi r h + \pi r^2),$$

$$F = (2,5 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 2 + 3,14 \cdot 3^2) = 75,36,$$

где 3 – радиус ванны; 2,5 – высота ванны.

$$Q_{\text{T}} = 132 \cdot (2,5 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3,14 \cdot 9) \cdot 2 = 19895,04 \text{ кДж.}$$

Потери с излучением колошника:

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot q_{\text{изл}} \cdot F \cdot \tau,$$

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot 0,03 \cdot 75,6 \cdot 2 = 16277,76 \text{ кДж.}$$

Потери теплопроводностью через электроды:

$$Q_{\text{эл}} = 10,8 \cdot K \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}}/\ell,$$

где K – коэффициент, равный 3,2;

λ – теплопроводность, равная 120 Вт/м·град;

S – сечение электрода, м²;

ℓ – длина открытой части электрода от колошника до контактных щек (открытая печь) или толщина свода;

ΔT – перепад температур на этой длине.

$$Q_{эл} = 10,8 \cdot 3,2 \cdot 120 \cdot 350 \cdot 1,304/1 = 1640798,208 \text{ кДж.}$$

Количество тепла, приходящееся на разность статей расхода и прихода тепла, является теплом, вводимым электроэнергией:

$$Q_{эн} = 12170180,6 - 1072977,73 = 11097202,87 \text{ кДж.}$$

Расход электроэнергии:

$$W_x = \frac{Q_{эн}}{3600 \cdot \eta_э},$$

$$W_{\Sigma} = 11097202,87 / (0,91 \cdot 3600) = 3387,42 \text{ кВт}\cdot\text{ч.}$$

Таблица 4.15

Тепловой баланс

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Физ. тепло шихты	0,00	0,00	Теплосодержание сплава	1533920,00	12,60
Экзотермические реакции	1072977,73	8,82	Теплосодержание шлака	2139620,29	17,58
Электроэнергия	11097202,9	91,18	Теплосодержание газообразных реакций	586996,26	4,82
			Эндотермические реакции	6210602,65	51,03
			Потери тепла	1699041,41	13,96
Итого	12170180,6	100,00	Итого	12170180,6	100,00

4.5.1. Пример расчета ферросиликохрома марки ФХС48 (бесшлаковый способ)

Расход электродной массы принимается равным 35 кг на 1 т сплава. Коэффициент избытка восстановителя 10 %. Феррохром следующего состава, %: Si 3,5; Cr 60; Fe 28,96; C 7,5; S 0,02; P 0,02.

Состав шихтовых материалов в кварците бакальском, масс. %:

FeO	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	п. п. п.	Cr ₂ O ₃
–	–	1,45	97,2	0,6	0,22	0,24	0,2	0,02	0,17	–

Таблица 4.16

Технический анализ состава восстановителя

Восстановитель	Влага рабочая	Состав сухой массы, %				ρ , Ом/см	Реакционная способность Мл/(г.с.)	Пористость, %
		Зола	S	P	Летучие			
Магнитогорский	13	12	0,4	0,05	1,74	2,1	0,65	41
Эл. масса	–	10	–	–	5	–	–	–

Химический состав золы восстановителя, %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
48	33	12	5,8	2
50	23	14	8	3

Из промышленных данных принимаются значения распределения элементов.

Таблица 4.17

Распределение элементов

Элемент	Восстанавливается	В шлак	Улет
Fe	95	5	0
Si	95	3	2
Al	0	100	0
Ca	0	100	0
Mg	0	100	0
Cr	92	8	0
S	5	15	80
P	80	10	10

Состав ферросиликохрома марки ФХС48, масс. %:

Si	Cr	C	P	S
48	30	0,1	0,03	0,02

Исходя из ориентировочного состава сплава определяется предполагаемое количество передельного феррохрома, кварцита и коксика для 1 т ФХС48:

$$G_{\text{ФХ}} = \frac{[\%Cr] \cdot 10}{\left(\frac{\eta_{\text{В}}}{100}\right) \cdot \left(\frac{\%Cr_{\text{ФХ}}}{100}\right)},$$

где [%Cr] – содержание хрома в получаемом сплаве, %;

 $\eta_{\text{В}}$ – степень восстановимости элемента;%Cr_{ФХ} – содержание хрома в феррохроме, %.

$$G_{\text{ФХ}} = \frac{30 \cdot 10}{\left(\frac{92}{100} \cdot \frac{60}{100}\right)} = 543,47 \text{ кг.}$$

$$G_{\text{кварцит}} = \frac{[\%Si] \cdot 10 - \left(G_{\text{ФХ}} \cdot \frac{\%Si_{\text{ФХ}}}{100}\right) M_{\text{SiO}_2}}{\left(\frac{\eta_{\text{В}}}{100}\right) \cdot \left(\frac{\%Si_{\text{кварцит}}}{100}\right) M_{\text{Si}}},$$

где $[\%Si]$ – содержание кремния в получаемом сплаве, %;

$\%Si_{\text{ФХ}}$ – содержание кремния в феррохроме, %;

$\%Si_{\text{кварцит}}$ – содержание кремния в кварците, %.

$$G_{\text{кварцит}} = \frac{48 \cdot 10 - \left(543,47 \cdot \frac{3,5}{100}\right) \cdot 60}{\left(\frac{95 \cdot 97,2}{100 \cdot 100}\right) \cdot 28} = 1069,75 \text{ кг.}$$

Количество твердого углерода с учетом вноса углерода феррохромом:

$$G_{\text{углерода}} = \frac{[\%Si] \cdot 10 - \left(G_{\text{ФХ}} \cdot \frac{\%Si_{\text{ФХ}}}{100}\right) \cdot K_{\text{изб}} \cdot M_{\text{C}}}{\left(\frac{\eta_{\text{В}}}{100}\right) \cdot \left(\frac{\%Si_{\text{кварцит}}}{100}\right) M_{\text{Si}}} + G_{\text{сплав}} \cdot \frac{[\%C]}{100} - G_{\text{ФХ}} \cdot \frac{\%C_{\text{ФХ}}}{100} - G_{\text{эл.масс}} \cdot \frac{\%C}{100},$$

где $K_{\text{изб}}$ – коэффициент избытка.

$$G_{\text{углерода}} = \frac{\left(48 \cdot 10 - \left(543,47 \cdot \frac{3,5}{100}\right)\right) \cdot 1,1 \cdot 24}{28} + 1000 \cdot \frac{0,1}{100} - 543,47 \cdot \frac{7,5}{100} - 35 \cdot (100 - (10 + 5))/100 = 365,12 \text{ кг.}$$

Количество коксика:

$$G_{\text{коксика}} = G_{\text{углерода}} / (100 - ((A + S + P + V)/100)),$$

где A – содержание золы, %; S – содержание серы, %; P – содержание фосфора, %; V – летучие, %.

$$G_{\text{коксика}} = 365,12 / \left(\frac{100 - (12 + 0,4 + 0,04 + 1,74)}{100}\right) = 425,45.$$

Количество восстановителя по формуле (4.5):

$$B_{\text{Ci}} = \frac{Me_x O_y (p) \cdot \eta_{\text{В}} \cdot 28 y}{2 \cdot 10^4 \cdot M_{Me_x O_y}} \quad (4.5)$$

Для упрощения расчета можно изменить формулу (4.5):

$$B_{\text{Ci}} = \frac{Me_x O_y (p) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{В}}}{100}\right) \cdot 12 y}{M_{Me_x O_y}}.$$

Рассчитывается количество углерода для восстановления из оксидов со 100 кг материалов (табл. 4.18).

Таблица 4.18

Количество восстановителя на 100 кг материалов, кг

Оксид	Кварцит	Зола коксика	Зола электродной массы
Fe ₂ O ₃	$1,45 \cdot 95/100 \times 36/160 = 0,309$	$12 \cdot (12/100) \times (95/100) \cdot 12 \cdot 3/160 = 0,307$	$14 \cdot (10/100) \times (95/100) \cdot 12 \times 3/160 = 0,29$
SiO ₂	$97,2 \cdot (95/100) \cdot 12 \times 2/60 = 36,93$	$48 \cdot (12/100) \cdot (95/100) \cdot 12 \times 2/60 = 2,18$	$50 \cdot (10/100) \times (95/100) \cdot 12 \times 2/60 = 1,9$
Al ₂ O ₃	0	0	
CaO	0	0	
MgO	0	0	
Cr ₂ O ₃	0	0	
S	$5/100 \cdot 0,2 = 0,01$	$0,4 \cdot 5/100 = 0,02$	
P	$80/100 \cdot 0,02 = 0,016$	$0,04 \cdot 80/100 = 0,032$	
Итого	37,27	2,54	2,19

Количество активного углерода:

$$K_{C_{\text{кокс}}}^{\text{акт}} = 100 - (12 + 0,4 + 0,04 + 1,74) - 2,54 = 83,27 .$$

$$K_{C_{\text{эл.масс}}}^{\text{акт}} = 100 - (10 + 5) - 2,19 = 82,8.$$

Таблица 4.19

Масса металла

Элемент	Внос элементов из шихты, кг				Масса металла	
	Кварцит	Зола коксика	Феррохром	Зола электродной массы	кг	%
Fe	$(1,45/100)/160 \times (160 - 16 \cdot 3) \times 95/100 \times 1069,75 = 10,31$	$12/100 \cdot (12/100) \times (160 - 16 \cdot 3)/60 \times 95/100 \cdot 425,45 = 4,07$	$28,96/100 \times (95/100) \times 543,47 = 149,52$	$14 \cdot (6/100) \times (160 - 6 \times 3)/160 \times 95/100 \times 35 = 0,32$	164,24	17,17
Si	$(97,2/100)/60 \times (60 - 16 \times 2) \cdot 95/100 \times 1069,75 = 460,97$	$(48/100)/60 \times (12/100) \times (60 - 16 \cdot 2) \times 95/100 \times 425,45 = 10,86$	$(3,5/100) \times 95/100 \times 543,47 = 18,07$	$50/60 \cdot 95/100 \times (10/100) \times (60 - 16 \cdot 2) \times 35 = 0,77$	490,69	51,30

Элемент	Внос элементов из шихты, кг				Масса металла	
	Кварцит	Зола коксика	Феррохром	Зола электродной массы	кг	%
Cr	0	0	$60/100 \cdot 92/100 \times 543,47 = 300$		300,00	31,36
S	$0,2/100 \times 1069,75 \times 10/100 = 0,106$	$0,4/100 \cdot 10/100 \times 425,45 = 0,08$	$0,02/100 \cdot 5/100 \times 543,47 = 0,005$		0,20	0,02
P	$0,002 \cdot 1069,75 \times 80/100 = 0,171$	$0,04/100 \cdot 80/100 \times 425,45 = 0,13$	$0,02/100 \times 80/100 \times 543,47 = 0,08$		0,39	0,04
C	0	0	$0,1/100 \times 1000 = 1$		1,00	0,1045
Итого	471,57	15,15	468,68	1,101	956,52	100,00

Расчет в табл. 4.19 произведен из ориентировочного состава сплава. Расход коэффициентов шихтовых материалов на 1 т сплава исходя из состава сплава:

$$G'_{\text{фх}} = 1000 \frac{543,47}{956,52} = 568,18 \text{ кг};$$

$$G'_{\text{кварцит}} = 1000 \frac{1069,75}{956,52} = 1118,38 \text{ кг};$$

$$G'_{\text{кокс}} = 1000 \frac{501,41}{956,52} = 444,79 \text{ кг}.$$

Дальнейший расчет ведется на основе уточненных данных расходных коэффициентов. В табл. 4.20 приведен расчетный массовый и химический состав шлака.

Таблица 4.20

Масса и химический состав шлака

Оксид	Переход оксидов, кг			Масса шлака	
	Кварцит	Зола кокса	Зола электродной массы	кг	%
FeO	$1118,18 \cdot (1,45/100) \times 5/100 \cdot 144/160 = 0,72$	$444,79 \cdot (12/100) \times (12/100) (5/100) \times 144/160 = 0,288$	$35 \cdot (14/100) \times (10/100) \times (5/100) = 0,022$	1,04	1,49
SiO ₂	$1118,18 \times 97,2/100 \cdot (3/100) = 32,61$	$444,79 \cdot (48/100) \times (12/100) \cdot (3/100) = 0,768$	$35 \cdot (50/100) \times (10/100) \times (3/100) = 0,05$	33,43	47,80

Оксид	Переход оксидов, кг			Масса шлака	
	Кварцит	Зола кокса	Зола электродной массы	кг	%
Al ₂ O ₃	1118,18 × ×0,6·(100/100) = 6,71	444,79·(33/100)× ×(12/100)·(100/100) = = 17,61	35·(33/100)× ×(10/100)× ×(100/100) = = 0,0805	25,13	35,93
CaO	1118,18 · 0,22/100× ×(100/100) = 2,46	444,79·(5,8/100)× ×(12/100)·(100/100) = = 3,095	35·(8/100)× ×(10/100)× ×(100/100) = = 0,28	5,84	8,34
MgO	1118,18 · 0,24/100× ×(100/100) = 2,68	444,79·(2/100)× ×(12/100)·(100/100) = = 1,067	35·(3/100)× ×(10/100)× ×(100/100) = = 0,105	3,86	5,51
Cr ₂ O ₃	0	0		0,00	0,00
S	1118,18 · 0,2/100× ×(15/100) = 0,33	444,79 ·(0,4/100)× ×(15/100) = 0,266		0,60	0,86
P	1118,18 · 0,02/100× ×(10/100) = 0,022	444,79·(0,04/100)× ×(10/100) = 0,017		0,04	0,06
Итого	45,55	23,11	1,26	69,94	100,00

Количество образующегося газа:

$$g_{CO} = G_{\text{кокс}} \cdot \frac{K_c^{\text{кокс}}}{100} \cdot \frac{(100 - \Psi_c^{\text{Me}})}{100} \cdot \frac{28}{12},$$

$$g_{CO} = 35 \cdot \left(\frac{82,8}{100} \cdot \frac{(100-0,1)}{100} \cdot \frac{28}{12} \right) + 444,79 \cdot \left(\frac{83,27}{100} \cdot \frac{28}{12} \right) = 931,79 \text{ кг.}$$

$$g_{\text{влаги и летучие}} = G_i \frac{V}{100} + G_i \frac{W}{100},$$

где G_i – количество i -го шихтового материала, кг;

V – летучие шихтового материала, %;

W – влага, %.

$$g_{\text{влаги и летучие}} = 35 \cdot \frac{5}{100} + 444,79 \cdot \frac{1,74}{100} + 444,79 \cdot \frac{13}{100} + 1118,38 \cdot \frac{0,17}{100} =$$

$$= 69,21 \text{ кг.}$$

$$g_{\text{улет}} = G_i \frac{\%i}{100} \frac{\psi_i^{\text{газ}}}{100},$$

где $\%i$ – содержание элемента в шихтовом материале, %;

$\psi_i^{\text{газ}}$ – переход элемента в газ, %.

$$g_{\text{улет}_S} = 568,18 \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{0,02}{100} + 1118,38 \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{0,2}{100} + 444,79 \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{0,4}{100} = 3,3 \text{ кг.}$$

$$g_{\text{улет}_P} = 568,18 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{0,02}{100} + 1118,38 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{0,02}{100} + 444,79 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{0,04}{100} = 0,05 \text{ кг.}$$

$$g_{\text{улет}_{Si}} = 1118,38 \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{97,2}{100} \cdot \frac{44}{60} + 444,79 \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{12}{100} \cdot \frac{48}{100} \cdot \frac{44}{60} + \\ + 35 \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{50}{100} \cdot \frac{44}{60} + 568,18 \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{3,5}{100} = 16,74 \text{ кг.}$$

Таблица 4.21

Материальный баланс плавки ФСХ48

Задано, кг		Расход, кг	
Феррохром	568,18	Сплав	956,52
Кварцит	1118,38	Шлак	69,94
Кокс	444,80	Газы и невязка	1021,05
Электродная масса	35,00		
Всего	2166,36		2047,51

Невязка составляет $2166,36 - 2047,51 = 118,86$ кг, или 5,49 %.

Тепловой баланс плавки ферросиликохрома

Тепловой баланс непрерывного углевосстановительного процесса получения ферросплавов:

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{энд}} + Q_{\text{пот}} = Q_{\text{физ}} + Q_{\text{экз}} + Q_{\text{эл.эн}}$$

где $Q_{\text{спл}}$ – теплосодержание сплава;

$Q_{\text{шл}}$ – теплосодержание шлака;

$Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание газа;

$Q_{\text{энд}}$ – тепло эндотермических реакций;

$Q_{\text{пот}}$ – сумма потерь тепла водой, излучением, теплопроводностью;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло шихты;

$Q_{\text{экз}}$ – тепло, получаемое от экзотермических реакций;

$Q_{\text{эл.эн}}$ – тепло, получаемое электроэнергией.

Расчет теплового баланса выполняется на определенную навеску шихты (см. материальный баланс) или полученного сплава (например, на 1 т).

Физическое тепло шихты $Q_{\text{физ}}$

При загрузке шихты с температурой окружающей среды принимается, что физическое тепло шихты равно 0 кДж.

Экзотермическое тепло реакций $Q_{\text{экз}}$

От окисления углерода. Количество углерода:

$$444,8 \cdot 83,27/100 + 35 \cdot 82,8/100 + 568,18 \cdot 7,5/100 = 441,98 \text{ кг.}$$

Из этого количество необходимо на науглероживание:

$$0,1 \cdot 1000/100 = 1 \text{ кг.}$$

На восстановление:

$$(37,27 \cdot 1118,38/100 + 2,54 \cdot 444,8/100 + 2,19 \cdot 35/100) = 428,94 \text{ кг.}$$

$$441,98 - 428,94 - 1 = 12,03 \text{ кг.}$$

При окислении углерода до CO по реакции



$$\Delta H = -110,56 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{экз.ок}} = 110,56 \cdot 12,03/(12/1000) = 110823,8 \text{ кДж.}$$

Теплота металлообразования

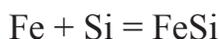
Принимается, что весь углерод связан только с хромом и присутствует в виде Cr_7C_3 . Образование карбида хрома происходит по реакции



$$\Delta H = -65,28 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{мет.обр.Сr}} = -65,82 \cdot 1/(3 \cdot 12/1000) = 1828,54.$$

Также принимается, что весь кремний связан только с железом и присутствует в виде FeSi . Образование силицида железа:



$$\Delta H = -73,7 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{мет.обр.ФeSi}} = 490,69 \cdot (-73,7)/(28/1000) = 1291564 \text{ кДж.}$$

Теплота шлакообразования

Энтальпия химических соединений, кДж/моль:

$$\text{CaO} \quad -635,5;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad -1676;$$

$$\text{SiO}_2 \quad -911,55;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \quad -1664;$$

$$\text{CaOSiO}_2 \quad -1579.$$

Из-за малого содержания MgO в шихтовых материалах количеством тепла при образовании соединений с MgO можно пренебречь.

Образование силикатов Al₂O₃ и CaO (остальными можно пренебречь) происходит по следующим реакциям:



$$\Delta H = -2587,76 + 1676 + 911,55 = 923,55.$$

$$Q_{\text{мет.обр. Al}_2\text{SiO}_5} = 923,55 \cdot 33,43 / (60/1000) = 1852,63 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -1152,33 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H = -1579 + 635,5 + 911,55 = -31,95 \text{ кДж/моль.}$$

На образование силиката кальция расходуется $5,84 \cdot 56/116 = 2,81$ кг оксида кремния. Остальная часть расходуется на образование силиката алюминия: $33,43 - 2,81 = 30,61$ кг. При этом выделится тепла

$$Q_{\text{мет.обр. CaSiO}_3} = -31,95 \cdot 30,61 / (2 \cdot 56/1000) = 8733,63 \text{ кДж.}$$

Итого образуется тепла: 1414802,6 кДж .

Затраты тепла. Теплосодержание сплава при выпуске для стандартных сплавов следует считать по экспериментально определенным постоянным теплофизическим величинам (табл. П.1.8, П.1.9, П.1.12–П.1.14) [7, 9, 10].

Теплофизические свойства ферросиликохрома ФХС48:

Температура плавления, $t_{\text{пл}}$, °С	Энтальпия при $T_{\text{пл}}, H_{t_{\text{пл}}} - H_{298}$, кДж/кг	Теплота плавления, $L_{\text{пл}}$, кДж/кг	Теплоемкость жидкого $C_{\text{ж}}$, кДж/кг	Температура сплава на выпуске, °С
1660	1140	332,5	0,769	1740

$$Q_{\text{спл}} = 956,52 \cdot [1010 + 872,3 + 0,848 \cdot (1870 - 1380)] = 2197905,7 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака:

$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot t_{\text{шл}} - 380) G_{\text{шл}},$$

$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot 1650 - 380) \cdot 69,94 = 145935,76 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание газообразных. Для упрощения расчета теплоемкости всех газообразных продуктов принимаются равными теплоемкости оксида

углерода – основной составляющей газообразной фазы: теплосодержание 1 м³ СО при 600 °С равно 814,955 кДж.

$$Q_{\text{газ}} = 1021,05 \cdot 22,4 \cdot 814,955/28 = 665689,2 \text{ кДж.}$$

Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дис}}$:



$$\Delta H = -110,52 \cdot 3 + 1141,32 = 809,76 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_1 = 300 \cdot 809,76/0,104 = 2335846 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -110,52 + 265,44 = 154,92 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = 164,024 \cdot 154,92/0,056 = 454349,5 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -331,56 + 822,2 = 490,64 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_3 = (10,31 + 4,07 + 0,32) \cdot 490,64/0,112 = 64462,69 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -221,04 + 911,55 = 690,51 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_4 = 490,69 \cdot 690,51/0,028 = 12100921 \text{ кДж.}$$

Потери тепла с охлаждающей водой:

$$Q_{\text{воды}} = q_{\text{воды}} \cdot \Delta t \cdot \tau \cdot C_{\text{воды}},$$

$$Q_{\text{воды}} = 12 \cdot 22 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 4,18 = 22070,4 \text{ кДж.}$$

Радиус ванны принимается равным 2,7 м, а диаметр электрода 1,2 м.

Потери тепла в окружающее пространство:

$$Q_T = q_T \cdot F \cdot \tau,$$

$$q_T = \frac{(7,44 - 6)}{\left(\frac{0,72}{66}\right)} = 132.$$

$$F = (2\pi r h + \pi r^2),$$

$$F = (2,5 \cdot 3,14 \cdot 2,7 \cdot 2 + 3,14 \cdot 2,7^2) = 65,28,$$

где 2,7 – радиус ванны;

2,5 – высота ванны.

$$Q_T = 132 \cdot (2,5 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 2 + 2 \cdot 3,14 \cdot 9) \cdot 2 = 17234,07 \text{ кДж.}$$

Потери с излучением колошника:

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot q_{\text{изл}} \cdot F \cdot \tau,$$

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot 0,03 \cdot 65,28 \cdot 2 = 14100,6 \text{ кДж.}$$

Потери теплопроводностью через электроды:

$$Q_{\text{эл}} = 10,8 \cdot K \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}}/\ell,$$

где K – коэффициент, равный 3,2;

λ – теплопроводность, равная 120 Вт/м·град;

S – сечение электрода, м²;

ℓ – длина открытой части электрода от колошника до контактных щек (открытая печь) или толщина свода;

ΔT – перепад температур на этой длине.

$$Q_{\text{эл}} = 10,8 \cdot 3,2 \cdot 120 \cdot 350 \cdot 1,2/1 = 1741824 \text{ кДж.}$$

Количество тепла, приходящееся на разность статей расхода и прихода тепла, является теплом, вводимым электроэнергией:

$$Q_{\text{эн}} = 19738268,52 - 1414802,6 = 18323465,92 \text{ кДж.}$$

Расход электроэнергии:

$$W_x = \frac{Q_{\text{эн}}}{3600 \cdot \eta_s},$$

$$W_{\Sigma} = 18323465,92 / (0,88 \cdot 3600) = 5783,92 \text{ кВт·ч.}$$

Таблица 4.22

Тепловой баланс выплавки ферросиликохрома ФХС48 шлаковым способом

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Физ. тепло шихты	0,00	0,0000	Теплосодержание сплава	2197905,70	11,12
Экзотермические реакции	1414802,60	7,1678	Теплосодержание шлака	145935,76	0,74
Электроэнергия	18323465,9	92,8322	Теплосодержание газообразных реакций	665689,24	3,37
			Эндотермические реакции	14955579,13	75,68
			Потери тепла	1795229,09	9,09
Итого	19738268,5	100,00	Итого	19760338,9	100,00

Невязка теплового баланса компенсируется за счет строк «Электроэнергия» и «Потери тепла»: $19738268,5 - 19760338,9 = -22070,4$ – и в данном случае должна компенсироваться за счет дополнительного расхода электроэнергии.

4.5.2. Пример расчета ферросиликохрома марки ФХС33 (шлаковый способ)

Для удобства в примере расчет шихты ведется на 100 кг хромовой руды. Состав исходных материалов представлен в табл. 4.23, 4.24, а распределение элементов между металлом, шлаком и газовой фазой – в табл. 4.25.

Таблица 4.23

Состав шихтовых материалов, масс %

Исходные материалы	FeO	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Кварцит (Бакальское)	–	–	1,45	97,2	0,6	0,22
Хромовая руда	12,25	–	–	7,2	6,8	0,33

MgO	S	P	п. п. п.	Cr ₂ O ₃
0,24	0,2	0,02	0,17	–
18,95	0,019	0,002	3,149	51,3

Таблица 4.24

Технический анализ состава восстановителя

Восстановитель	Влага рабочая	Состав сухой массы, %				ρ, Ом см	Реакцион-ная способ-ность, мл/(г. с.)	Порис-тость, %
		Зо-ла	S	P	Лету-чие			
Магнитогорский кокс	13	12	0,4	0,05	1,74	2,1	0,65	41
Электродная масса	–	10	–	–	5	–	–	–

Химический состав золы восстановителя, %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
48	33	12	5,8	2
50	23	14	8	3

Состав ФХС33, масс. %:

Si	Cr	C	P	S
33	45	1	0,05	0,03

Распределение элементов

Элемент	Восстанавливается	В шлак	Улет
Fe	95	5	0
Si	60	38	2
Al	0	100	0
Ca	0	100	0
Mg	0	100	0
Cr	92	8	0
S	5	15	80
P	60	20	20

Количество восстановителя:

$$B_{\text{Ci}} = \frac{\text{Me}_x\text{O}_y(\text{p}) \cdot \eta_{\text{в}} \cdot 28y}{2 \cdot 10^4 \cdot M_{\text{Me}_x\text{O}_y}}.$$

Для упрощения расчета:

$$B_{\text{Ci}} = \frac{\text{Me}_x\text{O}_y(\text{p}) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{в}}}{100}\right) \cdot 12y}{M_{\text{Me}_x\text{O}_y}}.$$

Количество активного углерода:

$$K_{\text{С}_{\text{кокс}}}^{\text{акт}} = 100 - (12 + 0,4 + 0,04 + 1,74) - 1,73 = 84,08.$$

$$K_{\text{С}_{\text{эл.масс}}}^{\text{акт}} = 100 - (10 + 5) - 1,49 = 83,5.$$

Со 100 кг хром. руды будет образовываться:

$$\text{Fe: } 12,25/72 \cdot (72 - 16 \cdot 1) \cdot 95/100 = 9,05 \text{ кг};$$

$$\text{Si: } 7,2/60 \cdot (60 - 16 \cdot 2) \cdot 60/100 = 2,02 \text{ кг};$$

$$\text{Cr: } 51,3/152 \cdot (152 - 16 \cdot 3) \cdot 92/100 = 32,29, \text{ кг};$$

$$\text{S: } 0,019 \cdot 5/100 = 0,00095 \text{ кг};$$

$$\text{P: } 0,002 \cdot 60/100 = 0,001 \text{ кг}.$$

Всего: 43,36 кг.

Количество углерода для науглероживания:

$$C_{\text{науг}} = \%C_{\text{мет}} \cdot G'_{\text{мет}},$$

$$C_{\text{науг}} = 1/100 \cdot 43,36 = 0,43 \text{ кг}.$$

Количество восстановителя на 100 кг хром. руды с учетом избытка и влаги восстановителя:

$$(B_{\text{Сi}} + C_{\text{науг}} - G_{\text{эл.массы}}) \cdot C_{\text{избыт}} \cdot \left(\frac{A+100}{100} \right) \cdot \frac{100}{K_{\text{С}}^{\text{акт}}} = G_{\text{восст}}$$

Количество углерода на восстановление и на науглероживание:

$$14,847 + 23,65 + 0,3 - 0,9 = 38,04 \text{ кг,}$$

$$G_{\text{кокс}} = 38,04 \cdot 1,08 \cdot \left(\frac{100+13}{100} \right) \cdot \frac{100}{84,35} = 55,21 \text{ кг.}$$

Результаты расчета количества восстановителя и массы металла приведены в табл. 4.26 и 4.27 соответственно.

Таблица 4.26

Количество восстановителя на 100 кг материала

Оксид	Руда	Зола коксика	Кварцит	Зола эл. массы
FeO	$12,25 \cdot (95/100) \times$ $\times 12 \cdot 1/72 =$ $= 1,94$			
Fe ₂ O ₃	0	$12 \cdot (12/100) \times$ $\times (95/100) \times$ $\times 12 \cdot 3/160 = 0,31$	$1,45 \cdot (95/100) \cdot 12 \times$ $\times 3/160 = 0,309$	$14 \cdot (10/100) \times$ $\times (95/100) \cdot 12 \times$ $\times 3/160 = 0,29$
SiO ₂	$7,2 \cdot (60/100) \times$ $\times 12 \cdot 2/60 = 1,73$	$48 \cdot (12/100) \times$ $\times (60/100) \times$ $\times 12 \cdot 2/60 = 1,38$	$97,2 \cdot (60/100) \times$ $\times 12 \cdot 2/60 = 23,32$	$50 \cdot (10/100) \times$ $\times (60/100) \cdot 12 \times$ $\times 2/60 = 1,2$
Al ₂ O ₃	0	0	0	
CaO	0	0	0	
MgO	0	0	0	
Cr ₂ O ₃	$51,3 \cdot (92/100) \times$ $\times 12 \cdot 3/152 =$ $= 11,18$	0	0	
S	$0,0019 \cdot 5/100 =$ $= 0,001$	$0,4 \cdot 5/100 = 0,02$	$0,2 \cdot 5/100 = 0,01$	
P	$0,002 \cdot 60/100 =$ $= 0,0012$	$0,04 \cdot 60/100 = 0,024$	$0,02 \cdot 60/100 =$ $= 0,012$	
Итого	14,847	1,734	23,65	1,25

Таблица 4.27

Масса металла

Элемент	Внос элементов из шихты, кг			Масса металла	
	Руда	Зола коксика	Зола электродной массы	кг	%
Fe	$12,25/72 \cdot (72 - 16 \times 1) \cdot 95/100 = 9,05$	$12/100 \cdot (12/100) \times (160 - 16 \cdot 3)/60 \times 95/100 \cdot 55,21 = 0,53$	$14 \cdot (6/100) \cdot (160 - 6 \cdot 3)/160 \cdot 95/100 \times 0,9/100 = 0,008$	9,59	21,39
Si	$7,2/60 \cdot (60 - 16 \cdot 2) \times 60/100 = 2,02$	$(48/100)/60 \cdot (12/100) \times (60 - 6 \cdot 2) \times 60/100 \cdot 55,21 = 0,89$	$50/60 \cdot 60/100 \times (10/100) \cdot (60 - 16 \times 2) \cdot 0,9/100 = 0,01$	2,92	6,51
Cr	$51,3/152 \cdot (152 - 16 \times 3) \cdot 92/100 = 32,29$	0		32,29	72,04
S	$0,019 \cdot 5/100 = 0,00095$	$0,4/100 \cdot 15/100 \times 55,21 = 0,011$		0,01	0,027
P	$0,002 \cdot 60/100 = 0,001$	$0,04/100 \cdot 60/100 \times 55,21 = 0,0133$		0,01	0,032
Итого	43,36	1,443	0,02	44,83	100,0

С учетом углерода химический состав сплава будет:

Элемент	Масса сплава	
	кг	%
Fe	9,59	21,19
Si	2,92	6,45
Cr	32,29	71,35
S	0,0120	0,0265
P	0,0145	0,0319
C	0,43	0,96
Итого	45,260	100

Нужно определить количество кварцита, необходимое для достижения содержания кремния в сплаве на уровне 33 %. Для этого необходимо ввести кремнийсодержащее вещество, в данном расчете это кварцит:

$$(G_{\text{сплав}} \cdot \psi_{\text{Si}}^{\text{Me}} / (100 - [\text{Si}]_{\text{зд}})) / \left(\frac{\% \text{SiO}_2_{\text{кварцит}}}{100} \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} \right) = G_{\text{кварцит}},$$

где $G_{\text{сплав}}$ – масса сплава, кг;

$[\text{Si}]_{\text{зд}}$ – заданное содержание кремния в получаемом сплаве, %;

$\%SiO_{2\text{кварцит}}$ – содержание оксида кремния в кварците, %;

ψ_{Si}^{Me} – переход кремния в сплав.

$$G_{\text{кварцит}} = \frac{(45,26 \cdot 60 / (100 - 33))}{\frac{97,2 \cdot 28}{100 \cdot 60}} = 89,35 \text{ кг.}$$

Таблица 4.28

Масса и химический состав конечного металла

Элемент	Внос элементов из шихты, кг				Масса металла	
	Руда	Зола коксика	Зола электродной массы	Кварцит	кг	%
Fe	9,05	0,53	0,008379	$1,45 \cdot 112/160 \cdot 95/100 \cdot 89,35/100 = 0,86$	10,45	14,83
Si	2,02	0,89	0,01008	$97,2 \cdot 28/60 \cdot 60/100 \cdot 89,35/100 = 24,31$	27,24	38,66
Cr	32,29		0	0	32,29	45,83
S	0,00095	0,0110	0	$0,2 \cdot 5/100 \cdot 89,35/100 = 0,008$	0,02	0,03
P	0,001	0,0133	0	$0,02 \cdot 60/100 \cdot 89,35/100 = 0,01$	0,03	0,04
C		0,43*			0,43	0,62
Итого	43,36	1,88	0,02	25,2	70,46	100,00

* – количество углерода, внесенного коксом.

Таблица 4.29

Масса и химический состав шлака

Оксид	Переход оксидов				Состав шлака	
	Руда	Зола кокса	Кварцит	Зола электродной массы	кг	%
FeO	$12,25 \times (5/100) = 0,61$	$55,21 \cdot (12/100) \times (12/100) \times (5/100) \times 144/160 = 0,00036$	$89,35 \times (1,45/100) \times (5/100) \times 144/160 = 0,058$	$0,9 \cdot (14/100) \times (10/100) \times (5/100) \times 144/160 = 0,00056$	0,672	0,939
SiO ₂	$7,2 \times (38/100) = 2,74$	$55,21 \cdot (48/100) \times (12/100) \times (38/100) = 1,21$	$89,35 \times (97,2/100) \times (38/100) = 33$	$0,9 \cdot (50/100) \times (10/100) \times (38/100) = 0,0171$	36,965	51,647
Al ₂ O ₃	$6,8 \times (100/100) = 6,8$	$55,21 \cdot (33/100) \times (12/100) \times (100/100) = 2,19$	$89,35 \times (0,6/100) = 0,53$	$0,9 \cdot (33/100) \times (10/100) \times (100/100) = 0,02$	9,543	13,334
CaO	$0,33 \times (100/100) = 0,33$	$55,21 \cdot (5,8/100) \times (12/100) \times (100/100) = 0,38$	$89,35 \times (0,22/100) \times (100/100) = 0,19$	$0,9 \cdot (8/100) \times (10/100) \times (100/100) = 0,0072$	0,918	1,283

Оксид	Переход оксидов				Состав шлака	
	Руда	Зола кокса	Кварцит	Зола электродной массы	кг	%
MgO	$18,95 \times \frac{100}{100} = 18,95$	$55,21 \cdot \frac{2}{100} \times \frac{12}{100} \times \frac{100}{100} = 0,13$	$89,35 \times \frac{0,24}{100} \times \frac{100}{100} = 0,21$	$0,9 \cdot \frac{3}{100} \times \frac{10}{100} \times \frac{100}{100} = 0,0027$	19,300	26,965
Cr ₂ O ₃	$51,3 \times \frac{8}{100} = 4,1$	0			4,104	5,734
S	$0,019 \times \frac{15}{100} = 0,0029$	$55,21 \cdot \frac{0,4}{100} \times \frac{15}{100} = 0,03$	$89,35 \times \frac{0,2}{100} \times \frac{60}{100} = 0,02$		0,063	0,088
P	$0,002 \times \frac{20}{100} = 0,0002$	$55,21 \cdot \frac{0,04}{100} \times \frac{20}{100} = 0,004$	$89,35 \times \frac{0,002}{100} \times \frac{20}{100} = 0,0035$		0,008	0,012
Итого	34,6876	3,94	34,03	0,0483	71,573	100,0

Количество продуктов окисления:

$$g_{CO} = G_{\text{кокс}} \cdot \frac{K_c^{\text{кокс}}}{100} \cdot \frac{(100 - \Psi_c^{\text{Me}})}{100} \cdot \frac{28}{12},$$

$$g_{CO}^{\text{кокс}} = 55,21 \cdot \frac{84,35}{100} \cdot \frac{(100-1)}{100} \cdot \frac{28}{12} = 101,74 \text{ кг.}$$

$$g_{CO}^{\text{электрод}} = 0,9 \cdot \frac{83,7}{100} \cdot \frac{(100-1)}{100} \cdot \frac{28}{12} = 1,73 \text{ кг.}$$

Количество влаги, летучих и улета:

$$g_{\text{влаги и летучие}} = 55,21 \cdot \left(\frac{5}{100} + \frac{1,74}{100} + \frac{13}{100} \cdot \frac{48}{100} \cdot \frac{2}{100} \right) + 0,9 \cdot \left(\frac{5}{100} + \frac{10}{100} \cdot \frac{50}{100} \cdot \frac{2}{100} \right) + 89,35 \cdot \left(\frac{0,17}{100} + 97,2/100 \cdot 2/100 \right) = 8,24 \text{ кг.}$$

Таблица 4.30

Материальный баланс

Задано, кг		Расход, кг	
Хромовая руда	100,00	Сплав	70,46
Коксик	55,21	Шлак	71,57
Кварцит	89,35	Улет по разности	111,73
Электродная масса	0,9		
Всего	245,47	Всего	253,76

Невязка составляет: $253,76 - 245,47 = 8,3$ кг, или 3,38 %.

Тепловой баланс плавки ферросиликохрома ФХС33

Тепловой баланс непрерывного углевосстановительного процесса получения ферросплавов:

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{энд}} + Q_{\text{пот}} = Q_{\text{физ}} + Q_{\text{экз}} + Q_{\text{эл.эн}},$$

где $Q_{\text{спл}}$ – теплосодержание сплава;

$Q_{\text{шл}}$ – теплосодержание шлака;

$Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание газа;

$Q_{\text{энд}}$ – тепло эндотермических реакций;

$Q_{\text{пот}}$ – сумма потерь тепла водой, излучением, теплопроводностью;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло шихты;

$Q_{\text{экз}}$ – тепло, получаемое от экзотермических реакций;

$Q_{\text{эл.эн}}$ – тепло, получаемое электроэнергией.

Расчет теплового баланса выполняется на определенную навеску шихты (см. материальный баланс) или полученного сплава (например, на 1 т).

Производительность печи для 20 МВ·А:

$$P_p = \frac{S_{\text{тр}} \cdot 24 \cdot \cos \alpha \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{W_{\text{эн}}},$$

где P_p – производительность печи, т/сут;

$S_{\text{тр}}$ – мощность трансформатора, кВА;

$W_{\text{эн}}$ – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т сплава (табл. П.1.10);

K_1 – коэффициент загрузки трансформатора, для непрерывных процессов равен 0,95–0,98;

K_2 – коэффициент использования рабочего времени, равен 0,97–0,94;

K_3 – коэффициент, учитывающий осложняющие работу условия (например, падение напряжения в сети), равен 0,95–0,98.

$$P_p = \frac{20000 \cdot 24 \cdot 0,9 \cdot 0,97 \cdot 0,96 \cdot 0,95}{4,5 \cdot 10^3} = 80,2 \text{ т.}$$

Активная мощность установки:

$$P_{\text{акт}} = S_{\text{тр}} \cdot \cos \alpha = 20000 \cdot 0,85 = 17000 \text{ кВт.}$$

Полезная мощность:

$$P_{\text{пол}} = P_{\text{акт}} \cdot \eta_{\text{э}},$$

$$P_{\text{пол}} = 17000 \cdot 0,88 = 14960 \text{ кВт.}$$

Полезное фазное напряжение:

$$U_{\text{пф}} = C' \cdot P_{\text{пол}}^n,$$

$$U_{\text{пф}} = 5,2 \cdot 18018^{0,25} = 57,5 \text{ В.}$$

Ток электрода:

$$J = \frac{P_{\text{пол}}}{3U_{\text{пф}}},$$

$$J = \frac{14960}{3 \cdot 57,5} = 86,71 \text{ кА.}$$

Активное сопротивление ванны:

$$R_{\text{в}} = \frac{P_{\text{пол}} \cdot 10^3}{3 \cdot J_{\text{э}}^2},$$

$$R_{\text{в}} = \frac{14960 \cdot 10^3}{3 \cdot 86,71^2} = 663,22 \text{ Ом.}$$

Линейное напряжение печного трансформатора:

$$U_{\text{л}} = \frac{\sqrt{3} \cdot U_{\text{пф}}}{\eta_{\text{э}} \cdot \cos \alpha},$$

$$U_{\text{л}} = \frac{\sqrt{3} \cdot 89,21}{0,85 \cdot 0,88} = 133,16.$$

Диаметр электрода:

$$d_{\text{э}}^{\text{м}} = \frac{J_{\text{э}}}{C_1},$$

$$d_{\text{э}}^{\text{м}} = \frac{86,71}{41} = 2,11 \text{ м.}$$

По практическим данным, диаметр электрода принимается равным 1,2 м.

Диаметр кожуха складывается из диаметра ванны и толщины стенок:

$$D_{\text{к}} = D_{\text{в}} + 2\Delta = 5,4 + 2 \cdot (0,6 \cdot 1,2) = 6,84 \text{ м.}$$

Физическое тепло шихты $Q_{\text{физ}}$

При загрузке шихты с температурой окружающей среды физическое тепло шихты принимается равным 0 кДж.

Экзотермическое тепло реакций $Q_{\text{экз}}$

От окисления углерода. Расчет ведется на 1 т сплава. Расход электродной массы будет равен

$$0,9 \cdot \frac{1000}{70,46} = 12,77 \text{ кг},$$

где 0,9 – коэффициент вноса углерода электродной массой;

70,46 – масса получаемого сплава.

$$12,77 + (55,21 \cdot 1000/70,46) \cdot 84,08/100 = 671,67 \text{ кг}.$$

Из этого количество необходимо на науглероживание:

$$0,43 \cdot 1000/70,446 = 6,15 \text{ кг}.$$

На восстановление

$$(12,77 + 55,21 \cdot 1,73/100) \cdot 1000/70,46 = 224,31 \text{ кг}.$$

$$671,67 - 6,75 - 224,31 = 441,2 \text{ кг}.$$

При окислении углерода до CO по реакции



$$\Delta H = -110,56 \text{ кДж/моль}.$$

$$Q_{\text{экз.ок}} = 110,56 \cdot 441,2/(12/1000) = 4063457,3 \text{ кДж}.$$

Теплота металлообразования

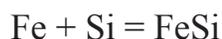
Принимается, что весь углерод связан только с хромом и присутствует в виде Cr_{23}C_6 . Образование карбида хрома происходит по реакции



$$\Delta H = -65,28 \text{ кДж/моль}.$$

$$Q_{\text{мет.обр.Сг}} = -65,28 \cdot 6,15/(3 \cdot 12/1000) = 11253,06 \text{ кДж}.$$

Принимается, что весь кремний связан только с железом и присутствует в виде FeSi . Образование силицида железа происходит по реакции



$$\Delta H = -73,7 \text{ кДж/моль}.$$

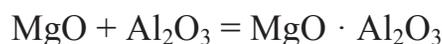
$$Q_{\text{мет.обр.ФеSi}} = (27,24 \cdot 1000/70,46) \cdot (-73,7)/(28/1000) = 1017513 \text{ кДж}.$$

Теплота шлакообразования

Энтальпия химических соединений, кДж/моль:

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO · Al ₂ O ₃	MgO · SiO ₂
-601,89	-1676	-911,55	-2302,3	-2173,37

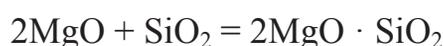
Образование шпинели из оксидов происходит по реакции



$$\Delta H = -2302,3 + 601,89 + 1676,81 = -24,41 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_{\text{мет.обр. MgOAl}_2\text{O}_3} = -24,41 \cdot (9,543 \cdot 1000/70,46)/(102/1000) = -32413,32 \text{ кДж.}$$

Образование форстерита происходит по реакции



$$\Delta H = -2173,37 + 2 \cdot 601,89 + 911,55 = -58,04 \text{ кДж/моль.}$$

На образование шпинели расходуется

$$(8,155 \cdot 1000/70,46) \cdot 40/102 = 53,11 \text{ кг}$$

оксида магния. Остальная часть оксида магния связывается в форстерит:

$$(19,3 \cdot 1000/63,57) - 53,11 = 220,79 \text{ кг,}$$

при этом выделится тепла

$$Q_{\text{мет.обр. 2MgOSiO}_2} = -58,04 \cdot 220,79/(2 \cdot 40/1000) = -160188,1 \text{ кДж.}$$

Затраты тепла

Теплосодержание сплава при выпуске. Для стандартных сплавов следует принимать теплофизические характеристики по экспериментальным данным (табл. П.1.12–П.1.14) [7, 9, 10].

Теплофизические свойства ферросиликохрома ФХС33:

Температура плавления, $t_{\text{пл}}$, °С	Энтальпия при $T_{\text{пл}}, H_{t_{\text{пл}}} - H_{298}$, кДж/кг	Теплота плавления, $L_{\text{пл}}$, кДж/кг	Теплоемкость жидкого $C_{\text{ж}}$, кДж/кг	Температура сплава на выпуске, °С
1405	979	795	0,82	1740

$$Q_{\text{спл}} = 1000 \cdot [979 + 795 + 0,82 \cdot (1840 - 1405)] = 2130700 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака:

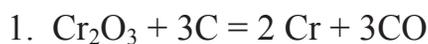
$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot t_{\text{шл}} - 1380)G_{\text{шл}},$$

$$Q_{\text{шл}} = (2,1 \cdot 1600 - 1380) \cdot (71,57 \cdot 1000/70,46) = 2140977 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание газообразных. Для упрощения расчета теплоемкости всех газообразных продуктов принимаются равными теплоемкости оксида углерода – основной составляющей газообразной фазы: теплосодержание 1 м³ СО при 600 °С равно 814,955 кДж.

$$Q_{\text{газ}} = (111,73 \cdot 1000/70,46) \cdot 22,4 \cdot 814,955/28 = 1033851 \text{ кДж.}$$

Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дис}}$:



$$\Delta H = -110,52 \cdot 3 + 1141,32 = 809,76 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_1 = (32,29 \cdot 1000/70,46) \cdot 809,76/0,104 = 3568443 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -110,52 + 265,44 = 154,92 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = (10,45 \cdot 1000/70,46) \cdot 154,92/0,056 = 410298,3 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -331,56 + 822,2 = 490,64 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_3 = (0,53 + 0,008 + 1,45) \cdot (1000/70,46) \cdot 490,64/0,112 = 123544,5 \text{ кДж.}$$



$$\Delta H = -221,04 + 911,55 = 690,51 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_4 = (27,24 \cdot 1000/70,46) \cdot 690,51/0,028 = 9533281 \text{ кДж.}$$

Потери тепла

С охлаждением водой:

$$Q_{\text{воды}} = q_{\text{воды}} \cdot \Delta t \cdot \tau \cdot C_{\text{воды}},$$

$$Q_{\text{воды}} = 12 \cdot 20 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 4,18 = 20064 \text{ кДж.}$$

Потери тепла в окружающее пространство:

$$Q_{\text{T}} = q_{\text{T}} \cdot F \cdot \tau,$$

$$q_{\text{T}} = \frac{(6,84 - 5,4)}{\left(\frac{0,72}{66}\right)} = 132,$$

$$F = (2\pi rh + \pi r^2),$$

$$F = (2,5 \cdot 3,14 \cdot 2,7 \cdot 2 + 3,14 \cdot 2,7^2) = 65,28,$$

где 3 – радиус ванны; 2,5 – высота ванны.

$$Q_{\text{T}} = 132 \cdot (2,5 \cdot 3,14 \cdot 2,7 \cdot 2 + 2 \cdot 3,14 \cdot 2,7^2) \cdot 2 = 17234,07 \text{ кДж.}$$

Потери с излучением колошника:

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot q_{\text{изл}} \cdot F \cdot \tau,$$

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot 0,03 \cdot 65,28 \cdot 2 = 14100,61 \text{ кДж.}$$

Потери теплопроводностью через электроды:

$$Q_{\text{эл}} = 10,8 \cdot K \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}}/\ell,$$

где K – коэффициент, равный 3,2;

λ – теплопроводность, равная 120 Вт/м·град;

S – сечение электрода, м²;

ℓ – длина открытой части электрода от колошника до контактных щек (открытая печь) или толщина свода;

ΔT – перепад температур на этой длине.

$$Q_{\text{электр}} = 10,8 \cdot 3,2 \cdot 120 \cdot 350 \cdot 1,304/1 = 1640798,208 \text{ кДж.}$$

Количество тепла, приходящееся на разность статей расхода и прихода тепла, является теплом, вводимым электроэнергией:

$$Q_{\text{эн}} = 20633291 - 5284825 = 15348466,5 \text{ кДж.}$$

Расход электроэнергии:

$$W_x = \frac{Q_{\text{эн}}}{3600 \cdot \eta_{\text{э}}},$$

$$W_{\Sigma} = 15348466,5 / (0,88 \cdot 3600) = 4884,84 \text{ кВт·ч.}$$

Таблица 4.31

Тепловой баланс выплавки ферросиликохрома ФХС33 шлаковым способом

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Физическое тепло шихты	0,00	0,00	Теплосодержание сплава	2130700,00	10,33
Экзотермические реакции	5284824,62	25,61	Теплосодержание шлака	2140976,72	10,38
Электроэнергия	15348466,5	74,39	Теплосодержание газообразных реакций	1033851,09	5,01
			Эндотермические реакции	13635566,43	66,09
			Потери тепла	1692196,90	8,20
Итого	20633291,1	100,0	Итого	20633291,1	100,00

4.5.3. Краткий расчет шихты для плавки 50%-го силикохрома (без материального баланса)

1. Расчет шихты выполнен на 1000 кг силикохрома по данным [3]:

- а) химический состав силикохрома, %: 31,0 Cr; 50 Si; 0,03 C;
- б) химический состав передельного феррохрома, %: 60 Cr; 3,5 Si; 7,5 C.

2. Для расчета шихты принимается:

- а) содержание SiO₂ в кварците 97 %;
- б) содержание твердого углерода в сухом коксике 83 %;
- в) извлечение хрома 96 %;
- г) извлечение кремния 95 %;
- д) избыток твердого углерода 10 %;
- е) кремний передельного феррохрома полностью переходит в силикохром.

3. Необходимое количество передельного феррохрома:

$$\frac{310}{0,96 \cdot 0,60} = \frac{310}{0,576} = 538,2 \text{ кг.}$$

4. Необходимое количество кварцита:

$$\frac{[500 - (538,2 \cdot 0,035)]}{0,97 \cdot 0,95 \cdot 28} \cdot 60 = \frac{28870}{25,8} = 1120 \text{ кг.}$$

5. Необходимое количество твердого углерода:

$$\frac{[500 - (538,2 \cdot 0,035)] \cdot 1,1 \cdot 24}{28} + 1000 \cdot 0,0003 - 538,2 \cdot 0,075 = 479 + 0,3 - 40,36 = 439 \text{ кг}$$

или сухого коксика

$$\frac{439}{0,83} = 529 \text{ кг.}$$

6. В пересчете на рабочую колошу (300 кг кварцита) необходимо ввести:
– передельного феррохрома:

$$\frac{300 \cdot 538,2}{1120} \approx 144 \text{ кг;}$$

– коксика (сухого):

$$\frac{300 \cdot 529}{1120} \approx 141 \text{ кг.}$$

7. Состав рабочей колоши шихты, кг:

кварцита300;
передельного феррохрома ..144,0;
коксика (сухого).....141,0.

8. Корректировка навески коксика на влагу производится из расчета 1,5 кг коксика на 1 % влаги.

Расход материалов на 1 т сплава:

передельного феррохрома 538,2 кг;
кварцита 1120,0 кг;
коксика 529,0 кг.

4.6. Технологические расчеты силикотермического производства низкоуглеродистого феррохрома

Производство низкоуглеродистого феррохрома может быть организовано как печным, так и внепечным способами (методом смешения расплавов, методом продувки воздухом в ковше-реакторе). Электropечная технология производства феррохрома силикотермическим способом предполагает получение феррохрома марок ФХ010, 015, 025 и 050.

Для особо низкоуглеродистых марок ФХ001-006 применяется внепечной способ [33, 34]. Сущность процесса заключается в силикотермическом восстановлении хрома из рудоизвесткового расплава кремнием жидкого или твердого силикохрома. Технология производства силикохрома была описана ранее.

Одним из наиболее широко применяемых агрегатов для этих целей является печь СКБ-6009 (рис. 4.7), которая может использоваться как для выплавки хромистых ферросплавов периодическим процессом, так и для получения рудноизвестковых расплавов для метода смешения расплавов [1, 20].

Технические характеристики печи СКБ-6009 представлены ниже.

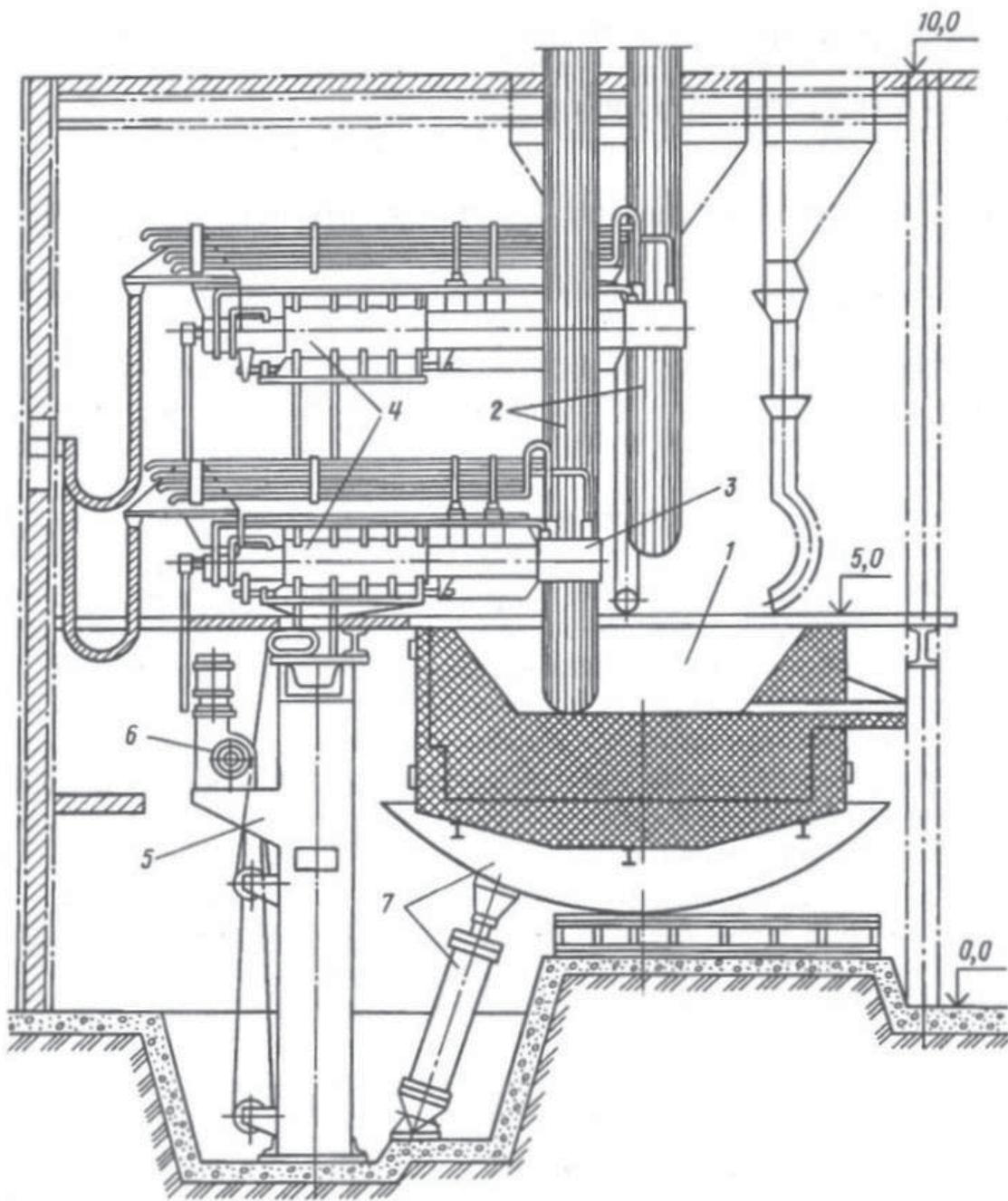


Рис. 4.7. Общий вид ферросплавной рафинировочной печи: 1 – ванна; 2 – электроды; 3 – контактный узел; 4 – рукав электрододержателя; 5 – стойка электрододержателя; 6 – механизм подъема электродов; 7 – люлька и механизм наклона печи

Конструктивные особенности электропечи:

- круглая форма ванны печи;
- наличие гидромеханизма наклона ванны;

- наличие трех графитированных электродов, расположенных по вершинам равностороннего треугольника;
- способ перемещения электродов – электромеханический;
- устройство для перепуска электродов – пружинно-пневматическое с дистанционным управлением;
- питание электропечи осуществляется от 3-фазного трансформатора, установленного в отдельном помещении;
- схема соединения короткой сети – «треугольник» на низкой стороне трансформатора; регулировка мощности печи – автоматическая.

Технические характеристики электропечей СКБ-6009:

Мощность печного трансформатора, кВ·А	7000–7500
Количество фаз	3
Частота тока, герц	50
Напряжение низкой стороны, В	155–381
Максимальное значение рабочего тока, А	15560–28858
Число ступеней напряжения	5
Диаметр электродов, мм	450–500
Диаметр кожуха ванны, мм	6200
Диаметр рабочего пространства ванны по подине, мм	2700–3700
Глубина ванны, мм	1200–1700
Скорость перемещения электродов, м/мин	1,8
Ход электродов, мм	3000
Максимальный угол наклона ванны в сторону выпуска, град	30
Максимальный угол наклона в сторону рабочей площадки, град	7
Расход охлаждающей воды, м ³	25
Максимальная высота печи от уровня пола, мм	9250
Вес металлоконструкций печи, т	115
Общий вес печи, т	318

Ванна печи футеруется магнезитовым кирпичом. В зависимости от технологии, по которой работает рафинировочная печь: выплавка низкоуглеродистого феррохрома печным способом или выплавка рудоизвесткового расплава (РИР) для внепечной технологии, разливочные ковши используются для приема из печи низкоуглеродистого феррохрома (ФХ010-050) либо рудноизвесткового расплава, производства в них смешения рудноизвесткового расплава с жидким ферросиликохромом, перемешивания расплавов и разливки сплава.

Ковш имеет одну пару цапф для его подъема и перемещения. Объем ковша составляет $5,4 \text{ м}^3$, толщина футеровки подины 318 мм, толщина футеровки нижней части стенки 295 мм, толщина футеровки средней части стенки 245 мм, толщина футеровки верхней части стенки 180 мм. Высота 3500 мм, диаметр подины 2200 мм, диаметр верхней части 2450 мм.

Для технологии смешения в цехе устанавливается специальный узел смешения, предназначенный для взвешивания пустых разливочных ковшей, определения веса рудно-известкового расплава, смешения расплавов, подачи твердых шихтовых материалов.

Узел смешения расплавов (рис. 4.8) состоит из весовой платформы, защитных экранов, футерованных магнезитовым кирпичом, бункеров для твердой шихтовой добавки, весового механизма, звуковой и световой сигнализации, шлакового приемка и газоочистки.

Максимальная устанавливаемая масса 50 т. Пустые разливочные ковши устанавливаются на весовую платформу весов для определения массы ковша. Далее в провешенный ковш производят выпуск рудно-известкового расплава. Ковши с рудно-известковым расплавом устанавливаются на весы для определения массы рудно-известкового расплава. Далее над ковшом устанавливают труботечку для подачи шихтовой добавки.

Шихтовая добавка подается с шихтовых бункеров с помощью вибропитателя через труботечку в ковш. Загрузка шихтовой добавки производится с помощью загрузочных бадей мостовыми кранами.

Во время заливки жидкого ферросиликохрома над узлом смешения расплавов устанавливается зонт дымососа и включается двигатель дымососа.

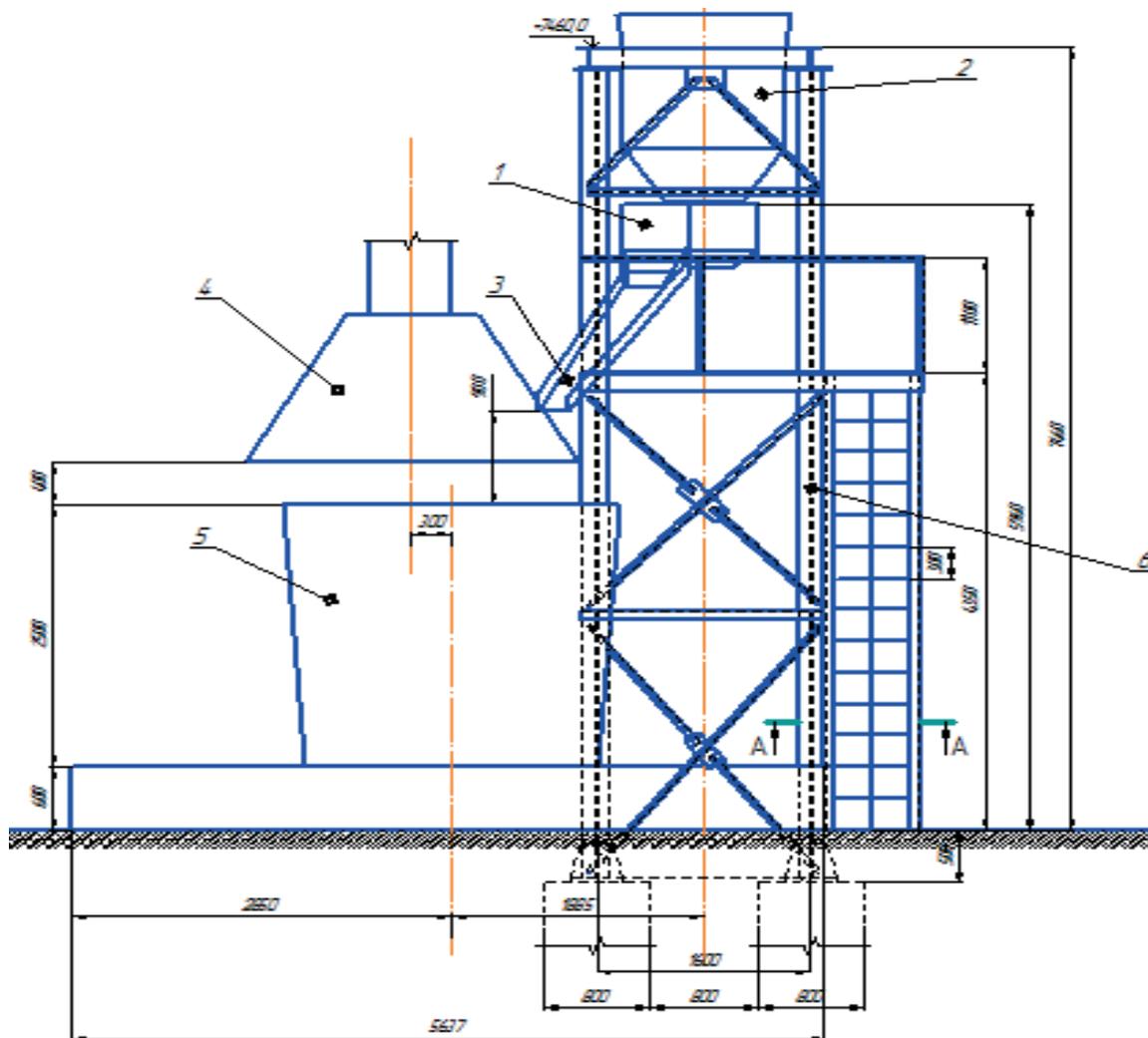


Рис. 4.8. Узел смешения расплавов

Установка газоочистки состоит из зонта дымососа, трубы дымососа, батареи циклонных фильтров, бункера для сбора пыли, механизма сброса пыли.

Еще одним агрегатом, применение которого возможно для производства особо низкоуглеродистого феррохрома, является высокотемпературный ковш-реактор (ВТР), отличающийся от рабочего ковша наличием кессона со змеевиком под слоем пористой газопроницаемой футеровки для продувки расплава газом (рис. 4.9).

Данный агрегат является перспективным для технологии производства особо низкоуглеродистого феррохрома.

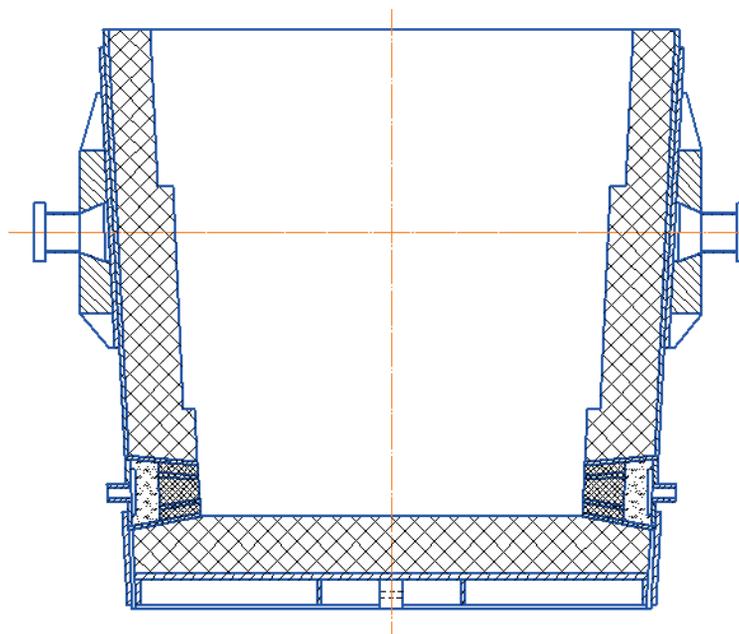


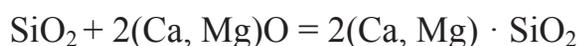
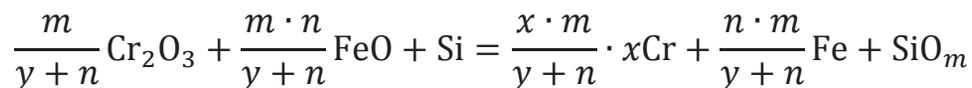
Рис. 4.9. Высокотемпературный реактор для продувки расплавов

Печной способ. Организуется непосредственно в рафинировочной ферросплавной электропечи. Применяются различные варианты. Наиболее простым является завалка всех компонентов в один прием. Практикуется разделение шихты на части и присадка их в печь в определенной последовательности. Варианты: загрузка силикохрома в печь вместе с хромитовой рудой и известью; с хромитовой рудой и известью вводят часть силикохрома, а остальное его количество загружают в расплавленную ванну; ферросиликохром загружают в печь после расплавления всей шихты первой, второй и третьей навесок; перед началом загрузки шихтовых порций часть силикохрома (200–300 кг) задается в печь для набора электрической нагрузки.

Внепечной способ (метод смешения расплавов). Применение данного метода обусловлено науглероживанием сплава в печи материалом графитированных электродов. На долю углерода в феррохроме, вносимого графитированными электродами, по данным различных исследователей, приходится от 30 до 40 %. Формирование жидкого феррохрома без участия графитированных электродов организуется в ковше-реакторе, т. е. вне печи, куда после выпуска из рафинировочной печи рудоизвесткового расплава (РИР)

производится заливка жидкого силикохрома с последующими переливами из ковша в ковш и добавкой твердого силикохрома.

Процесс смешения силикохрома с рудоизвестковым расплавом (РИР) может быть описан следующими реакциями:



В приведенной реакции коэффициенты x и y характеризуют наличие в рудофлюсовом расплаве, в зависимости от его состава, катионов Cr^{3+} и Cr^{6+} , а в ходе восстановления оксидов хрома кремнием – и катионов Cr^{2+} . В окислительной среде такой шлак плавится при пониженной температуре из-за образования хромитохромата кальция $9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Схема получения низкоуглеродистого феррохрома методом смешения расплавов приведена на рис. 4.10.

Рудоизвестковый расплав (РИР) сливают из печи в ковш с магнезитовой футеровкой, который перед приемом расплава взвешивается, после чего определяется масса слитого в него РИР и рассчитывается масса твердых добавок (силикохрома, отсевов и др.). По содержанию Cr_2O_3 в расплаве и массе твердых добавок определяется потребность в жидком силикохроме. Заливку силикохрома осуществляют в ковш с РИР, стоящий на весах. Звуковая сигнализация, совмещенная с весами, оповещает о достижении расчетного количества залитого в ковш силикохрома по изменению массы расплавов в ковше.

Заливку силикохрома ведут со скоростью, соответствующей протеканию восстановительных процессов в ковше. По окончании заливки силикохрома содержимое ковша-реактора переливают в другой ковш и обратно в ковш-реактор. Число переливов определяется скоростью рафинирования феррохрома от кремния и может достигать шести.

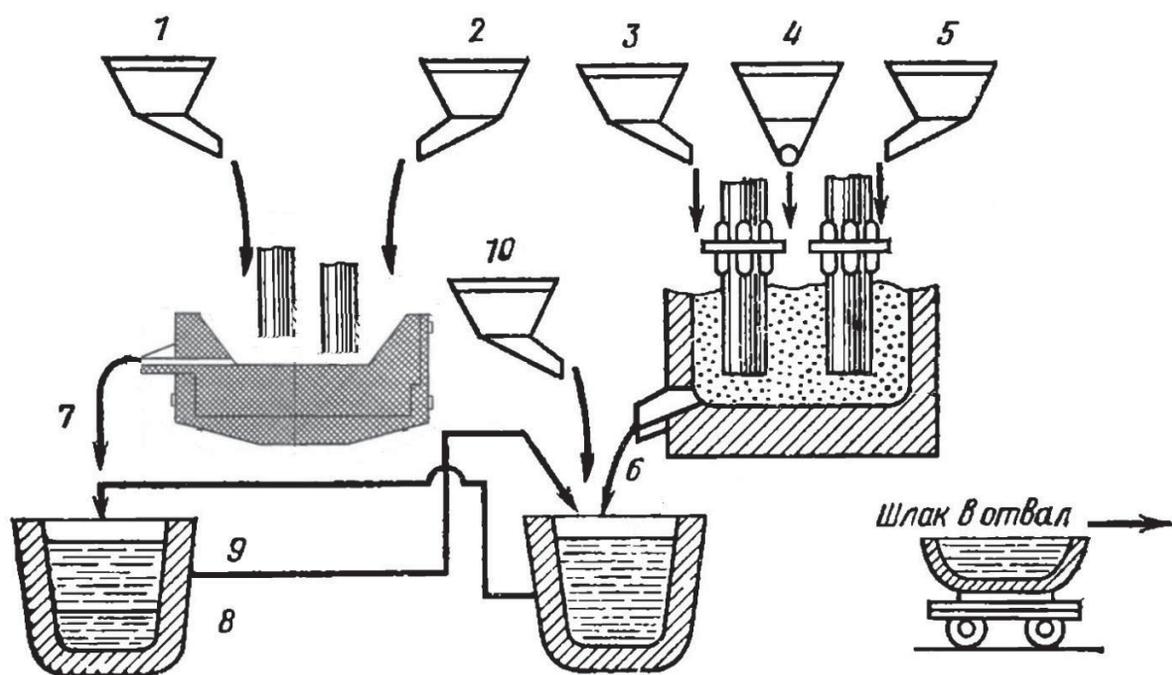


Рис. 4.10. Схема получения низкоуглеродистого феррохрома смешением жидких расплавов: 1 – концентрат хромитовой руды; 2 – известь; 3 – передельный высокоуглеродистый феррохром; 4 – кварцит; 5 – углеродистый восстановитель; 6 – силикохром; 7 – РИР ($> 30\% \text{Cr}_2\text{O}_3$); 8 – низкоуглеродистый феррохром; 9 – шлак (5–10% Cr_2O_3); 10 – силикохром (твердый)

С целью снижения Cr_2O_3 в отвальном шлаке смешение можно вести постадийно. Первоначально в РИР заливают избыточное количество силикохрома и получают феррохром с высоким содержанием кремния. На второй стадии этот сплав рафинируют от кремния с получением феррохрома с низким содержанием кремния и шлака с повышенной концентрацией Cr_2O_3 . Последний довосстанавливают силикохромом в новом цикле смешения.

Также на практике реализуется вариант «сдваивания» плавок. Первоначально в РИР при подаче твердых добавок заливают силикохром с избытком 100–150 кг сверх расчетного. После двух и четырех переливов расплав в ковше покрывают высокоосновным рассыпавшимся шлаком. Затем в РИР следующего выпуска при подаче обычной твердой завалки заливают силикохром с недостатком (~ 100 кг). Шлак первой плавки сливают, феррохром заливают во второй ковш, где происходит смешение металла первой плавки и

металла и шлака второй плавки. Смешанные плавки переливают из ковша в ковш, доводят до требуемого содержания кремния в феррохроме и разливают.

Внепечной способ (метод продувки расплавов). Организуется в ковше-реакторе, оборудованном пористыми вставками в нижней части для продувки расплава воздухом. Аналогичен технологии смешения расплавов. Отличие заключается в применении газа для перемешивания, что позволяет уменьшить число переливов, снизить загруженность крана, повысить процент извлечения хрома на 3–5 % и, как следствие, улучшить производительность цеха. Применение газа для продувки расплавов изменяет тепловой баланс плавки в сторону увеличения тепловых потерь, что в случае силикотермического способа производства благоприятно сказывается на стойкости футеровки ковша-реактора, и потребность в твердых охлаждающих добавках для корректировки температуры процесса сокращается.

Конструкция высокотемпературного реактора для продувки рудноизвесткового расплава газом при производстве низкоуглеродистого феррохрома силикотермическим методом смешения расплавов представляет собой футерованный ковш, в боковой стенке которого расположена пористая пробка, обеспечивающая хорошую газопроницаемость.

Модернизация стандартного узла смешения расплавов представляет собой использование на плите весов узла смешения кантователя, который можно снимать и ставить в зависимости от условий работы. Конструкция предусматривает мобильность использования узла смешения. В качестве кантователя используется лафет и механизм кантовки ковша. Привод механизма кантовки можно использовать двух вариантов:

- на раме лафета;
- выносной за футерованную стенку ограждения.

В первом варианте механизм привода подвергается воздействию высокой температуры во время заливки жидкого расплава, во время выбросов расплава из ковша или при прожиге ковша.

Кантователь узла смешения позволит более рационально использовать ковш с донной пористой пробкой для продувки расплава газом (уменьшить время пребывания жидкого расплава в ковше и снизить расход газа, требуемого для продувки).

При продувке расплава воздухом на границе металл – шлак наблюдаются два вида взаимодействия:

- физическое (обратимое смачивание), при котором после отделения шлака от металла поверхность их раздела должна оставаться неизменной;
- химическое (необратимое смачивание), обусловленное переходом компонентов через границу раздела и ионными силами, зависящее от концентрации компонентов, переходящих границу раздела фаз, и температуры.

При получении сплавов методом смешения оксидного расплава с жидким или твердым восстановителем, содержащим кремний, наблюдается взаимодействие двух типов. В результате химических реакций происходят обновление поверхности раздела на границе шлак – металл и изменение межфазного натяжения и адгезии. Межфазное натяжение невелико, что способствует хорошему перемешиванию фаз.

В процессе восстановления металлов и окисления кремния межфазное натяжение возрастает, а работа адгезии уменьшается в связи с уменьшением вязкости шлака. Состояние границ раздела шлак – металл – газ определяет коагуляцию металлических капель, отделение металла от шлака, распределение примесей между металлом и шлаком и конечное содержание примесей в металле.

Металлические капли в шлаке находятся в виде грубодисперсной фазы, устойчивость которой зависит от межфазного натяжения на границе шлак – металл, которую можно увеличить за счет увеличения поверхностного натяжения металла и уменьшения поверхностного натяжения шлака, определяемых температурой.

Тепло экзотермических реакций от окисления ферросиликохрома выделяется в течение 10–15 мин. Скорость выделения тепла значительно

больше скорости отвода тепла в окружающее пространство. Повышение температуры способствует сдвигу равновесия в сторону снижения содержания углерода в металле. На аналогичную тенденцию указывал Хилти, изучавший устойчивость карбидов хрома под действием температуры и кислорода [33, 34]. Температура в зоне реакции при смешении расплавов зависит от скорости ввода в оксидный расплав восстановителя. При повышении скорости ввода увеличивается интенсивность перемешивания расплава и расширяется зона реакции.

Из вышеизложенного следует, что если осуществлять продувку расплавов газом во время протекания реакции восстановления, то можно ослабить межфазное натяжение и увеличить площадь раздела фаз шлак – металл. Основная задача продувки – «разбивание» эффекта «рудного слоя» поднимающимися пузырьками (снижение межфазного натяжения), которое препятствует диффузии оксидов кремния из металла в шлак и восстановленного хрома из шлака в металл на границе раздела фаз, а также увеличение контактного слоя между шлаком и металлом.

Плотность и поверхностное натяжение сплавов определяют методом максимального давления в пузыре и по форме лежащей капли. Плотность сплавов Fe–Cr с 70 % Cr при температуре 1650–1750 °С изменяется в пределах 6,8–7,1 г/см³. Поверхностное натяжение сплава Fe–Cr изменяется в пределах 800–1200 мДж/м². Температурный коэффициент поверхностного натяжения зависит от содержания примесей, т. е. чем меньше примесей, тем ниже поверхностное натяжение феррохрома.

Влияние азота на поверхностное натяжение феррохрома находится в широком интервале концентраций 0,03–0,75 % при содержании кислорода 0,05–0,33 % и температурах 1700–1750 °С. Повышенные концентрации кислорода и азота снижают поверхностное натяжение сплава.

Режим продувки должен обеспечивать эффект перемешивания поднимающимися пузырьками воздуха, которые способствуют более быстрому и полному окислению кремния, растворенного в металле, что позволит исключить

лишние переливы и увеличить количество восстановителя, подаваемого для восстановления хрома из рудноизвесткового расплава и шлака (за счет добавочных порций восстановителя – силикохрома – повысится содержание хрома в металле). При слишком высоком давлении дутья будет создаваться эффект «режущей» струи, и кислород воздуха не будет обеспечивать должного окисления кремния. Сокращение количества переливов позволит исключить потери металла в виде запутавшихся в шлаке корольков и корочек на стенках ковшей.

За счет увеличения количества восстановителя и интенсификации процесса окисления кремния повысится температура, в результате чего можно будет увеличить количество переплавляемой твердой добавки (отсевов дробления), что приведет к увеличению выхода годного металла.

Продувку необходимо начинать в момент заливки силикохрома, когда начинается процесс восстановления хрома. Это позволит уменьшить воздействие кремния на футеровку ковша, так как в металле до переливов содержание кремния составляет примерно 2,5–3,0 %, что создает очень большие нагрузки на огнеупорные материалы футеровки ковша и гарнисаж. После заливки силикохрома подачу дутья необходимо производить в течение 10–15 мин.

Объем подаваемого газа не должен превышать десятикратного объема расплава, т. е. расход газа на плавку составит 35–60 м³. Объем расплава в ковше составляет примерно 3,5–4,8 м³, что следует из расчета. Объем футерованного ковша без гарнисажа составляет:

$$V_k = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi \cdot [2090]^2}{4} \right) + \sqrt{\left(\frac{(\pi \cdot 2090^2)(\pi \cdot 1600^2)}{16} + \frac{(\pi \cdot 1600^2)}{4} \right)} \cdot 1500.$$

$$V_k = \frac{1}{3} (S_1 + \sqrt{S \cdot S_2 + S_2}) \cdot h = 4,03 \cdot 10^9 \text{ мм}^3.$$

Или $V_k = 4,03 \text{ м}^3$ для вновь футерованного ковша.

В процессе производства футеровка ковша изнашивается, а для ее защиты от воздействия с агрессивной средой шлак – металл наводится шлаковый гарнисаж, который в ходе технологического процесса может иметь различную толщину, влияющую на рабочий объем ковша.

Подача сжатого газа через пористую пробку, которая должна обеспечить газопроницаемость, начинается до заливки жидкого расплава в ковш, давление газа должно превышать гидростатическое давление столба жидкого расплава примерно в 10 раз, а прекращение подачи дутья производится после опорожнения ковша.

Необходимое давление воздуха для продувки:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{шл}} + P_{\text{ме}} = g \cdot (\rho_{\text{шл}} \cdot h_{\text{шл}} + \rho_{\text{ме}} \cdot h_{\text{ме}}).$$

При условии, что высота столба расплава в ковше составляет около 2 м, высота шлака $\sim 1,4$ м, а высота металла не превышает 0,6 м:

$$P_{\text{общ}} = 9,81 \cdot (3150 \cdot 1,4 + 7100 \cdot 0,6) = 0,085 \text{ МПа}.$$

При использовании в качестве газа для продувки расплава промышленного сжатого воздуха, по условиям техники безопасности, требуется удаление влаги из воздуха путем его осушения (например, в одноразовых кассетных блоках). Для улавливания пыли и очистки отходящих газов используют систему электрофильтров.

4.7.1. Пример расчета материального и теплового балансов производства феррохрома марки ФХ010 (печной способ)

Исходные данные для расчета

Сущность технологии выплавки низкоуглеродистого феррохрома заключается в восстановлении оксидов хрома и железа руды кремнием ферросиликохрома в присутствии оксида кальция (извести).

Способ периодический, с полным проплавлением и выпуском расплава, кремний восстановительный, флюсовый. В примере рассмотрен вариант технологии с использованием в плавке нагретых до 800 °С руды и извести после обжиговой печи и жидкого ферросиликохрома с $t = 1500$ °С.

Печь трехфазная, круглая, наклоняющаяся, с периклазовой футеровкой, укрытая сводом. Порядок проведения плавки предусматривает набор нагрузки на «подушке» из рудно-известковой смеси (400–500 кг) и завалку твердого силикохрома (~ 450 кг), последующую завалку навески рудно-известковой смеси (с недостатком извести), их прогрев и частичное расплавление, заливку

жидкого силикохрома, продувку расплава воздухом, выпуск шлака, наведение нового шлака из рудно-известковой смеси и извести, его довосстановление, выпуск металла и шлака. Длительность плавки и параметры печи следует определить расчетом. Расчет шихт ведут на 100 кг хромовой руды.

Состав ферросиликохрома, % мас.:

Si	Cr	Fe	Al	C	P	Прочих	Всего
50,0	30,0	18,0	1,1	0,04	0,02	0,84	100,0

Таблица 4.32

Состав оксидных шихтовых материалов, % мас.

Материал	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	C	Прочих*	Всего
Хромовая руда	51,0	0,8	6,0	12,0	19,0	10,0	0,2	1,0	100,0
Известь	–	92,0	0,8	–	1,0	0,4	п.п.п. 5,0	0,8	100,0

* В составе «прочих» содержится 0,008 % P.

Принимается степень восстановления элементов в процессе плавки и их распределение между продуктами: металлом, шлаком и газовой фазой (табл. 4.33).

Таблица 4.33

Степень восстановления элементов

Элемент	Степень восстановления из руды	Распределение восстановленных элементов, %		
		в сплав	в шлак	улет
Cr	88	94	6	–
Fe	95	95	5	–
P	90	80	–	20
S	100	50	25	25

Принимается, что оксиды алюминия, кальция, магния из руды и извести не восстанавливаются и переходят в шлак. Условия для расчета:

Пылевой унос руды и извести во время плавки, %	1,0
Расход электродов на 100 кг хром. руды, кг	0,65
Использование кремния ферросиликохрома для восстановления, %	85,0

Переход кремния в металл от заданного, %	3,0
Переход хрома, железа, углерода, фосфора из силикохрома в металл, %	100,0
Переход углерода электродов в металл, %	3,0
В составе графитированных электродов золы 1 %	Остальное – углерод
Отношение CaO/SiO ₂ в шлаке (основность)	1,8

Печь работает на гарнисаже, футеровка в формировании шлака участия не принимает.

Расчет количества восстановителя

Расчет количества кремния, необходимого для восстановления оксидов, и количества восстановленных из руды элементов представлен в табл. 4.34.

Таблица 4.34

Результаты расчетов количества восстановителя

Оксид	Реакция	Степень восстановления, %	Требуется кремния, кг	Получено элементов, кг
Cr ₂ O ₃	$2/3Cr_2O_3 + Si = 4/3Cr + SiO_2$	88	$51 \cdot 0,99 \cdot 0,88(28/101) = 12,32$	30,50
FeO	$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$	95	$12 \cdot 0,99 \cdot 0,95(28/144) = 2,19$	8,78
P ₂ O ₅	$2/5 P_2O_5 + Si = 4/5P + SiO_2$	90	$0,008 \cdot 0,9(28/25) = 0,008$	0,007
Всего			14,52	39,29

Необходимо силикохрома с учетом использования кремния и его перехода в металл:

$$G_{\text{ФХС-50}} = G_{\text{Si}} / (\%[\text{Si}]_{\text{ФХС}} \cdot \eta_{\text{восст}}^{\text{Si}} \cdot \Psi_{\text{Si}}^{\text{Me}}),$$

$$G_{\text{ФХС-50}} = 14,52 / (0,5 \cdot 0,85 \cdot 0,97) = 35,22 \text{ кг.}$$

Необходимое количество силикохрома на 100 кг руды принимается равным 35,5 кг.

Расчет количества извести

Расчет количества флюсов ведут из условия получения основности шлаков, равной 1,8.

В шлак перейдет кремнезема:

от окисления кремния силикохрома: $14,52 \cdot 60 / (0,85 \cdot 28) = 36,60$ кг;

из руды: $100 \cdot 0,99 \cdot 0,05 = 5,94$ кг.

Процент «свободного» оксида кальция в извести

$$92 - 0,8 \cdot 1,80 = 90,56 \%$$

Необходимо извести: $76,3 / (0,9056 \cdot 0,99) = 85,0$ кг.

Состав шихты:

руда сухая, 51 % Cr_2O_3 100 кг;

известь, 92 % CaO 85,0 кг;

силикохром жидкий, 50 % Si 35,5 кг.

Материальный баланс

1. Количество и состав металла.

Таблица 4.35

Состав металла

Элемент	Переходит в сплав, кг				Итого	
	из руды	из извести	из электродов	из силикохрома	кг	%
Cr	30,50	–	–	$35,5 \cdot 0,3 = 10,65$	41,15	71,94
Fe	8,78	–	–	$35,5 \cdot 0,16 = 6,39$	15,17	26,52
Si	–	–	–	$35,5 \cdot 0,5 \cdot 0,03 = 0,53$		
C	$0,002 \cdot 0,5 = 0,001$	–	$0,65 \cdot 0,99 \times 0,03 = 0,019$	$35,5 \cdot 0,0004 = 0,014$		
P	$0,007 \cdot 0,8 = 0,006$	$85 \cdot 0,99 \cdot 8 \times 10^{-5} \cdot 0,8 = 0,005$	–	$35,5 \cdot 0,0002 = 0,007$		
Всего	39,25	0,005	0,019	17,89	57,20	100

2. Количество и состав шлака.

Таблица 4.36

Состав шлака

Оксид	Переходит в сплав, кг			Итого	
	из руды	из извести	от окисления силикохрома	кг	%
Cr_2O_3	$99 \cdot 0,51 \cdot 0,12 = 6,06$	–	–	6,06	3,78

Оксид	Переходит в сплав, кг			Итого	
	из руды	из извести	от окисления силикохрома	кг	%
CaO	$99 \cdot 0,008 = 0,79$	$85 \cdot 0,99 \cdot 0,92 = 77,42$	–	78,21	48,77
SiO ₂	$99 \cdot 0,06 = 5,94$	$85 \cdot 0,99 \cdot 0,008 = 0,67$	36,60	43,21	26,94
MgO	$99 \cdot 0,19 = 18,81$	$85 \cdot 0,99 \cdot 0,01 = 0,84$	–	19,5	12,25
Al ₂ O ₃	$99 \cdot 0,10 = 9,90$	$85 \cdot 0,99 \cdot 0,004 = 0,34$	$35,5 \cdot 0,011 \cdot 102/54 = 0,74$	10,98	6,85
FeO	$99 \cdot 0,12 \cdot 0,05 = 0,59$	–	–	0,59	0,37
P ₂ O ₅	$99 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \times 2,25 = 0,0018$	$85 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \times 2,25 = 0,0015$	–	0,003	0,002
Прочие	$99 \cdot 0,01 = 0,99$	$85 \cdot 0,008 = 0,67$	–	1,66	1,03
Всего	43,082	79,941	37,34	160,36	100

Кратность шлака: $160,36/57,20 = 2,80$.

Основность шлака: $48,77/26,94 = 1,81$.

3. Расход кислорода воздуха на окисление алюминия, избытка кремния силикохрома и углерода электродов, расходуемых на 100 кг руды.

На окисление алюминия силикохрома:

$$35,5 \cdot 0,011 \cdot 48/54 = 0,35 \text{ кг.}$$

На окисление кремния силикохрома:

$$35,5 \cdot 0,5 \cdot 0,15 \cdot 32/28 = 3,04 \text{ кг.}$$

На окисление углерода электродов:

$$0,65 \cdot 0,99 \cdot 0,97 \cdot 32/12 = 1,68 \text{ кг.}$$

Всего необходимо кислорода:

$$0,35 + 3,04 + 1,68 = 5,07 \text{ кг.}$$

Расчет количества пыли и газообразных продуктов

Количество пыли руды и извести:

$$185 \cdot 0,01 = 1,85 \text{ кг.}$$

Количество CO₂ от окисления электродов:

$$0,65 \cdot 0,99 \cdot 0,97 \cdot 44/12 = 2,29 \text{ кг.}$$

Количество CO_2 извести:

$$85 \cdot 0,05 = 4,25 \text{ кг.}$$

Количество углерода и фосфора в газовой фазе:

$$100 \cdot 0,002 \cdot 0,25 + 185 \cdot 0,99 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 = 0,053 \text{ кг.}$$

Таблица 4.37

Материальный баланс плавки

Задано, кг:		Получено, кг:	
Хромовая руда	100,00	Металл*	57,20
Силикохром	35,50	Шлак	160,36
Известь	85,00	Пыль	1,85
Электроды	0,65	Газы, улет	6,59
Кислород	5,07	Невязка	0,22 (0,1 %)
Всего	226,22	Всего	226,22

* С учетом корольков.

Примерный состав колоши:

хромовая руда сухая: 51 % 1800,0 кг;

силикохром: 50 % 640,0 кг;

известь: 92 % 1530,0 кг.

Тепловой баланс

Тепловой баланс плавки периодического силикотермического процесса получения ферросплавов определяется равенством:

$$Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}} + Q_{\text{пот}} = Q_{\text{экз}} + Q_{\text{физ}} + Q_{\text{доп}},$$

где $Q_{\text{спл}} + Q_{\text{шл}} + Q_{\text{газ}}$ – теплосодержание продуктов плавки;

$Q_{\text{пот}}$ – тепловые потери процесса;

$Q_{\text{экз}}$ – экзотермическое тепло реакций восстановления, шлакообразования, окисления;

$Q_{\text{физ}}$ – физическое тепло нагретой шихты;

$Q_{\text{доп}}$ – дополнительное тепло, вводимое электроэнергией.

Определяется как разность между расходной и приходной частями баланса.

Расчет теплового баланса выполняется на одну плавку при следующих условиях. По данным материального баланса, расход материалов на плавку (4,67 т сплава) составляет, кг:

хромовой руды ($t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$)	8400;
силикохрома (80 % жидкого $t = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$)	2980;
извести (80 % подогретой $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$)	7140;
электродов	55.

Получено продуктов плавки, кг:

металла (феррохром)	4805;
(из них 240 кг в корольках в шлаке)	
шлака	13470;
пыли	155;
газов	554 (443 м ³).

Для расчета тепловых потерь необходима оценка производительности и параметров печи.

Определение основных параметров рафинировочной печи²

1. Электрические параметры.

Мощность трансформатора печной установки определяется производительностью (G), удельным расходом электроэнергии на тонну сплава (W), коэффициентами загрузки трансформатора (0,83), использования рабочего времени (0,95), осложняющих условий работы (0,96), коэффициентом мощности печи (0,95):

$$S_{\text{тр}} = \frac{G \cdot W}{24 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \cos\varphi}, \text{ кВ} \cdot \text{А}.$$

Удельный расход электроэнергии на тонну рафинированного феррохрома при работе на холодной шихте составляет 2300 + 2500 кВт·ч/т.

В данном примере с учетом подогрева шихты и работы с жидким силикохромом удельный расход может быть оценен в 1300 + 1500 кВт·ч/т.

² Согласно источникам [8, 35].

При производительности печи ~ 60 т/сут (примерно 12 выпусков металла в сутки) необходимая мощность трансформатора:

$$S_{\text{тр}} = \frac{60 \cdot 1400}{24 \cdot 0,83 \cdot 0,95 \cdot 0,95 \cdot 0,95} = 4867 \text{ кВА.}$$

Принимается $W_{\text{тр}} = 5000$ кВА.

При съеме электроэнергии на плавку ~ 6800 кВт \cdot ч длительность плавки под током более 1 ч, суммарная длительность – 2 ч.

Активная мощность трансформатора:

$$S_a = 5000 \cdot 0,95 = 4750 \text{ кВт.}$$

Полезная мощность ($\eta = 0,95$):

$$S_{\text{пол}} = 4750 \cdot 0,95 = 4513 \text{ кВт.}$$

Полезное фазное напряжение:

$$U_{\text{пф}} = 22^4 \sqrt{S_{\text{пол}}} ,$$

$$U_{\text{пф}} = 22^4 \sqrt{4513} = 180 \text{ В.}$$

Линейное напряжение на выводах трансформатора:

$$U_{\text{л}} = \frac{U_{\text{ф}} \sqrt{3}}{\cos\varphi \cdot \eta_s} ,$$

$$U_{\text{л}} = \frac{180 \cdot \sqrt{3}}{0,95 \cdot 0,95} = 346 \text{ В.}$$

Линейный ток в электроде (максимальный):

$$J_{\text{л}} = \frac{W_{\text{пол}} \cdot 10^3}{3 \cdot U_{\text{ф}} \cdot 0,85} ,$$

$$J_{\text{л}} = \frac{4513 \cdot 10^3}{3 \cdot 180 \cdot 0,85} = 9830 \text{ А.}$$

Рабочий ток $9830 \cdot 0,85 = 8350$ А.

Диаметр графитированного электрода при допустимой плотности тока $j = 12$ А/см²:

$$d_{\text{эл}} = 2 \sqrt{\frac{J_{\text{л}}}{\pi \cdot j}} ,$$

$$d_{\text{эл}} = 2 \sqrt{\frac{J_n}{\pi \cdot j}} = 2 \sqrt{\frac{9830}{3,14 \cdot 12}} = 32,3 \text{ дм.}$$

Электроды принимаются диаметром 350 мм.

2. Геометрические параметры печи.

При выборе диаметра ванны и распада электродов расчет ведут по допустимым мощностям на соответствующую площадь поверхности ванны. По практическим данным, удельные мощности составляют, кВт/м² [8]:

$$S_{\text{в.уд}} \text{ для площади ванны} \quad 580 \quad -620;$$

$$S_{\text{р.э}} \text{ для площади распада электродов} \quad 4400 - 8100.$$

Диаметр ванны печи:

$$D_{\text{в}} = 2 \sqrt{\frac{S_{\text{пол}}}{\pi \cdot S_{\text{в.уд}}}}, \text{ м.}$$

$$D_{\text{в}} = 2 \sqrt{\frac{4513}{3,14 \cdot 580}} = 3,15 \text{ м.}$$

Диаметр распада электродов:

$$D_{\text{р.эл}} = 2 \sqrt{\frac{S_{\text{пол}}}{\pi \cdot S_{\text{р.эл}}}}, \text{ м.}$$

$$D_{\text{р.э}} = 2 \sqrt{\frac{4513}{3,14 \cdot 4450}} = 1,10 \text{ м.}$$

Ванну печи выполняют из двух частей: цилиндрической, вмещающей объем расплава (металла и шлака), и конической, способной вместить в насыпи шихтовые материалы.

Объем цилиндрической части ванны должен составить (при плотности металла 6,9 и шлака 2,9 т/м³):

$$V_{\text{ц}} = \left(\frac{G_{\text{Ме}}}{\rho_{\text{Ме}}} + \frac{G_{\text{шл}}}{\rho_{\text{шл}}} \right).$$

$$V_{\text{ц}} = \left(\frac{4805}{6,9} + \frac{13470}{2,9} \right) = 5,35 \text{ м}^3.$$

Высота цилиндрической части ванны:

$$h_{\text{ц}} = \frac{4 \cdot V_{\text{ц}}}{\pi \cdot D_{\text{в}}}.$$

$$h_{\text{ц}} = \frac{4 \cdot 5,35}{3,14 \cdot 3,15^2} = 0,687 \cong 0,65 \text{ м.}$$

При насыпной плотности руды, извести и силикохрома, равных соответственно, т/м³: 2,45; 1,2; 2,8, суммарный объем ванны должен составить, м³:

$$V_{\text{в}} = \left(\frac{G_{\text{р}}}{\rho_{\text{р}}} + \frac{G_{\text{изв}}}{\rho_{\text{изв}}} + \frac{G_{\text{ФХС}}}{\rho_{\text{ФХС}}} \right).$$

$$V_{\text{в}} = \left(\frac{8400}{2,45} + \frac{7140}{1,2} + \frac{2980}{2,8} \right) = 10,44.$$

Объем конической части ванны:

$$10,44 - 5,35 = 5,10 \text{ м}^3.$$

При диаметре ванны на уровне свода, равном 5,2 м, высота конической части ванны должна составить:

$$h_{\text{ц}} = \frac{12 \cdot V_{\text{к}}}{\pi \cdot (D_1^2 + D_1 \cdot D_2 + D_2^2)}.$$

$$h_{\text{ц}} = \frac{12 \cdot 5,1}{3,14 \cdot (3,25^2 + 3,25 \cdot 5,2 + 5,2^2)} = 0,357 \text{ м.}$$

Высота конической части ванны принимается равной 0,50 м. Общая глубина ванны составит $h = 0,5 + 0,65 = 1,15$ м. Для установки свода высота стен составит 0,6 м. При толщине пода 1,5 м высота печи по кожуху составит

$$H_{\text{печи}} = 1,5 + 1,15 + 0,6 = 3,25 \text{ м.}$$

Диаметр кожуха $D_{\text{к}} = 5,2 + 2 \cdot 0,5 = 6,2 \text{ м.}$

Параметры печи:

мощность трансформатора, кВА	5000;
рабочее напряжение, В	346;
рабочий ток, А	8350;
диаметр ванны на уровне пода, м	3,15;
диаметр ванны на уровне свода, м	5,20;
глубина ванны, м	1,15;
диаметр кожуха ванны, м	6,20;
высота печи по кожуху	3,25;
длительность плавки, ч	2,0;
производительность печи в сутки, т	57,6.

Приход тепла

1. Физическое тепло шихты $Q_{\text{физ}}$.

Таблица 4.38

Составляющие шихты, температуры и теплофизические характеристики

Составляющие	Масса, кг	t , °С	Теплоемкость, кДж/кг·К [3]	Теплосодержание, кДж
Хром. руда	8400	800	0,76	$5,107 \cdot 10^6$
Известь	5712	800	0,69	$3,153 \cdot 10^6$
Силикохром	2304	1500	1,44*	$5,150 \cdot 10^6$
Всего				$13,410 \cdot 10^6$

* Приведена усредненная величина с учетом плавления и перегрева.

2. Экзотермическое тепло реакций $Q_{\text{экз}}$.

Тепло восстановления хрома при тепловом эффекте [6, 9, 10] 5354 кДж/кг кремния с учетом масштаба плавки:

$$Q_{\text{Cr}} = 5354 \cdot 12,32 \cdot 84 = 5,541 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Тепло восстановления железа при тепловом эффекте 13500 кДж/кг кремния:

$$Q_{\text{Fe}} = 13500 \cdot 2,19 \cdot 84 = 2,502 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Тепло восстановления фосфора при тепловом эффекте 10550 кДж/кг кремния:

$$Q_{\text{P}} = 10550 \cdot 0,008 \cdot 84 = 0,007 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Окисление углерода электродов до CO_2 при тепловом эффекте 33167 кДж/кг углерода:

$$Q_{\text{C}} = 33167 \cdot 55 \cdot 0,99 \cdot 0,97 = 1,752 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Окисление кремния силикохрома кислородом воздуха при тепловом эффекте 28462,5 кДж/кг кислорода:

$$Q_{\text{Si}} = 28462,5 \cdot 3,04 \cdot 84 = 7,268 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Окисление алюминия из силикохрома при тепловом эффекте 34925 кДж/кг кислорода:

$$Q_{\text{Al}} = 34925 \cdot 0,35 \cdot 84 = 1,027 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Тепло образования $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, в шлаке при тепловом эффекте 2319,6 кДж/кг SiO_2 (основность шлака немного ниже этого отношения в двухкальциевом силикате, поэтому часть SiO_2 , останется несвязанной):

$$Q_{\text{обр}} = 2319,5 \cdot 41,9 \cdot 84 = 8,164 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Расход тепла

1. Физическое тепло выпускаемого феррохрома при температуре 1760 °С. При известных удельных теплоемкостях сплава применяют выражение

$$Q_{\text{спл}} = Q_{\text{Ме}} \cdot [C_{\text{ТВ}} \cdot t_{\text{пл}} + L + C_{\text{ж}}(t_{\text{ж}} - t_{\text{пл}})].$$

В другом случае теплосодержание сплава подсчитывают аддитивно по основным составляющим, принимая, что сплав состоит из двух-трех основных компонентов (K_i):

$$Q_{\text{спл}} = \sum_{i=1}^n \Delta H_i(K_i).$$

Для каждого компонента (металла-элемента) его теплосодержание подсчитывают по справочным данным для температурных интервалов и фазовых переходов [9, 10]:

- нагрев до плавления;
- плавление (растворение);
- перегрев над температурой плавления:

$$\Delta H_{\text{Ме}_i}^{T_i} = \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{\text{P}_i} dT + L_{\text{пл}_i} + C_{\text{рж}_i}(T_{\text{р}} - T_{\text{пл}}).$$

В данном случае в пересчете на двухкомпонентную систему феррохром имеет состав: 73 % Cr, 27 % Fe. Энтальпию сплава до плавления ($t_{\text{пл}} = 1630$ °С) можно определить по известным экспериментальным данным П. В. Гельда, Н. Н. Серебренникова [36]:

$$\Delta H_{298}^{1900} = -189,346 + 0,382 \cdot T + 1,888 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 24790 \cdot T^{-1}.$$

При $T_L = 1900$ К теплосодержание равно 1231 кДж/кг.

Теплота плавления железа $L_{\text{Fe}} = 246,2$ кДж/кг, хрома – 370,2 кДж/кг, но температура плавления последнего (2130 К) выше температуры плавления

сплава (1900 К), поэтому хром не плавится, а растворяется. Тепловой эффект растворения составляет:

$$L_{\text{раств}} = L_{\text{пл.и}} \frac{T_{L_{\text{спл}}}}{T_{L_i}} .$$

Для хрома $L_{\text{раств}} \text{ Cr} = 370,2 \frac{1900}{2130} = 330,2 \text{ кДж/кг}$.

Удельная теплота плавления сплава:

$$L_{\text{спл}} = 330,2 \cdot 0,73 + 246,2 \cdot 0,27 = 307,6 \text{ кДж/кг}.$$

Для жидкого сплава величина теплоемкости определяется теплоемкостью компонентов (кДж/кг · К): железа – 0,746 и хрома – 0,758, откуда для феррохрома

$$C_{\text{ж}}^{\text{спл}} = 0,758 \cdot 0,73 + 0,746 \cdot 0,27 = 0,755 .$$

Удельные затраты тепла на перегрев сплава:

$$\Delta H_{1900}^{2033} = 0,755 \cdot (2033 - 1900) = 100,4 \text{ кДж/кг}.$$

Суммарное удельное теплосодержание сплава при температуре выпуска (1760 °С):

$$q_{\text{спл}}^{2033} = 1231 + 307,5 + 100,4 = 1639,0 \text{ кДж/кг}.$$

Теплосодержание 4805 кг сплава:

$$Q_{\text{спл}} = 4805 \cdot 1639 = 7,875 \cdot 10^6 \text{ кДж}.$$

2. Физическое тепло шлака при 1800 °С

$$Q_{\text{шл}} = G_{\text{шл}} [C_{\text{шл т}} \cdot t_{\text{пл}} + L_{\text{шл пл}} + C_{\text{шл ж}} (t_{\text{ж}} - t_{\text{шл пл}}).$$

Величина удельной теплоемкости шлака до плавления (1600 °С) определяется аддитивно. Она равна 1,147 кДж/кг (табл. П.1.13, П.1.14), для жидкого – 1,165.

Большинство оксидов тугоплавки и в шлаке растворяются. С учетом этого теплота шлакообразования ($L_{\text{пл.шл}}$) оценена в 768 кДж/кг. Суммарное теплосодержание шлака:

$$Q_{\text{шл}} = 13470 \cdot (1,147 \cdot 1600 + 768 + 1,165 \cdot 200) = 38,204 \cdot 10^6 \text{ кДж}.$$

Результаты оценки теплоемкости шлака с привлечением данных табл. П.1.12–П.1.14 представлены в табл. 4.39.

Таблица 4.39

Оценка теплоемкости шлака [9, 10]

Оксид	$T_{пл}, K$	% в шлаке	$C_{ж}^{2073},$ кДж/кг	$C_{ТВ}^{1873},$ кДж/кг	$L_{пл},$ моль
Cr_2O_3	2573	3,78	0,945	0,9237	104,67
CaO	2860	48,77	1,029	1,012	75,36
SiO_2	1933	26,94	1,287	1,260	8,54
MgO	3073	12,25	1,391	1,387	77,46
Al_2O_3	2320	6,85	1,360	1,340	108,86
Прочие	1900	1,40	1,250	1,230	50,00
Шлак	1873	100	1,165	1,147	–

3. Физическое тепло пыли при температуре 1200 °С, средней теплоемкости 0,972 кДж/кг·град:

$$Q_{\text{пыли}} = 155 \cdot 0,972 \cdot 1200 = 0,18 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

4. Физическое тепло отходящих газов (технологические газы и подсосы). За плавку количество газовой смеси 16500 м³ при температуре 160 °С и теплоемкости 1,329 кДж/м³·град составит:

$$Q_{\text{газ}} = 16500 \cdot 160 \cdot 1,329 = 3,509 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

5. Тепло эндотермических реакций $Q_{\text{дисс}}$.

Расход тепла на диссоциацию шпинелидов руды $FeCr_2O_4$ ($\Delta H_{f 298} = 52,09$ кДж/моль) и $MgCr_2O_4$ ($\Delta H_{f 298} = 41,84$ кДж/моль).

Учитывая магниальный состав связки, получено, что в первый хромит связано 2127 кг Cr_2O_3 , в магнохромит – 2157 кг.

$$Q_{\text{дисс}} = (2127 \cdot 52,09 + 2157 \cdot 41,84) \frac{1000}{152} = 1,323 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Расход тепла на диссоциацию силицидов в силикохроме: $FeSi$ ($\Delta H_{f 298} = 76,90$ кДж/моль) и $CrSi$ ($\Delta H_{f 298} = 53,14$ кДж/моль).

По количеству железа и хрома в силикохроме установлено, что из 1490 кг кремния в силицид железа связано 268,2 кг, в силицид хрома – 481,40 кг.

$$Q_{\text{дисс}}^2 = (268,2 \cdot 76,90 + 481,40 \cdot 53,14) \frac{1000}{28} = 1,650 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Тепло диссоциации карбонатов. Выделяется CO_2 из извести

$$7140 \cdot 0,05 = 357 \text{ кг.}$$

При удельной теплоте диссоциации 9540 кДж/кг затраты тепла:

$$Q_{\text{дисс}}^3 = 357 \cdot 9540 = 3,442 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Итого $Q_{\text{дисс}} = 6,415 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$

6. Тепло охлаждающей воды.

Расход воды на один электрод составляет 11,8 м³/ч с температурным перепадом 5 град. Расход воды на охлаждение кольца свода равен 23 м³/ч с температурным перепадом 10 град.

$$Q_{\text{воды}} = 1000(11,6 \cdot 5 \cdot 3 + 23 \cdot 10)2 \cdot 4,184 = 3,405 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

7. Потери тепла в окружающее пространство.

Печь теряет тепло теплопроводностью через футеровку в виде конвективной теплоотдачи с теплоотдающей поверхности корпуса и свода, излучением через носок и заливное отверстие, теплопроводностью через графитированные электроды.

Потери теплопроводностью через футеровку можно определить:

$$Q_{\text{T}} = q_{\text{T}} \cdot F \cdot \tau,$$

где q_{T} – удельный тепловой поток, кДж/м²·ч; F – общая поверхность кожуха печи и свода; τ – продолжительность плавки, ч.

$$q_{\text{T}} = (t_{\text{в}} - t_{\text{то}}) / \sum_{i=1}^n (\delta / \lambda)_i = q_{\Sigma}.$$

Расчет теплотерь с кожуха и свода печи выполнен по [8], результаты сведены в табл. 4.40.

Теплотери излучением через носок и заливное отверстие

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot q_0 \cdot \psi \cdot F \cdot \tau,$$

где q_0 – удельные тепловые потери (при $t_{\text{вн}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ $q_0 = 165 \text{ кВт/м}^2$);

ψ – коэффициент диафрагмирования, равен 0,8;

F – площадь отверстий, $0,75 \text{ м}^2$;

τ – длительность плавки, 2 ч.

$$Q_{\text{изл}} = 3600 \cdot 165 \cdot 0,8 \cdot 0,75 \cdot 2 = 0,713 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Таблица 4.40

Расчет тепловых потерь

Параметры	Формула расчета	Свод	Стены	Ванна	Подина
Температуры: внутренняя, $t_{\text{в}}$ внешняя, $t_{\text{то}}$	По экспериментальным замерам	1200 500	1000 200	1500 200	1500 300
Толщина, δ , м^2 Коэффициент теплопроводности, λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	Усредненная Периклазохромит $\lambda = 4,77 - 3,03 \times$ $\times 10^{-3} t +$ $+ 0,975 \cdot 10^{-6} t^2$ Магнезит $\lambda = 4,20 - 1,95 \times$ $\times 10^{-3} t +$ $+ 0,56 \cdot 10^{-6} t^2$	0,46 2,84	0,5 3,25	1,55 2,95	1,50 2,90
Площадь, F , м^2 Удельная теплоотдача, q_{Σ} , $\text{Вт}/\text{м}^2$	$q = \frac{\Delta t}{\delta/\lambda}$	30,2 4322	11,7 5200	51,6 2474	30,2 2320
Теплопотери в час, кДж	$Q' = 3,6 \cdot q_{\Sigma} \cdot F$	46988 6	21902 4	45956 9	252230
Теплопотери за плавку, МДж	$Q_{\text{T}} = Q' \cdot \tau$	939,7	438,05	919,14	504,46
Итого, кДж		$2,801 \cdot 10^6$			

Теплопотери теплопроводностью через электроды

$$Q_{\text{эл}} = 3 \cdot K \cdot \lambda_{\text{ср}} \cdot \tau \cdot \Delta T \cdot S_{\text{эл}}/\ell,$$

где ℓ – расстояние между нижним (в рабочем пространстве) и верхним (над сводом) сечениями электрода, м (равно 0,46);

S – сечение электрода, м^2 ;

ΔT – температурный напор на длине ℓ (500 град);

λ – теплопроводность (120 $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$);

K – коэффициент, зависящий от соотношения $D_{\text{эл}}/\ell$, равен 3,2.

$$Q_{\text{эл}} = 3 \cdot 3,2 \cdot 2 \cdot 120 \cdot 3,6 \cdot 500 \cdot 0,096/0,46 = 0,864 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Итого тепловые потери в окружающее пространство:

$$Q_{т.п} = (2,801 + 0,713 + 0,864)10^6 = 4,378 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

По разности статей расхода и прихода тепла расход электроэнергии на плавку составляет $24,296 \cdot 10^6$ кДж, или 6749 кВт·ч.

Длительность работы печи под током $6749/4750 = 1,42$ ч.

С учетом вспомогательных операций общая длительность плавки составит ~ 2,0 ч. Расход электроэнергии на тонну сплава:

$$W_{эл} = 6749/4,8 = 1405 \text{ кВт·ч/т,}$$

что совпадает с принятыми условиями расчета.

Результаты расчета теплового баланса представлены в табл. 4.41.

По результатам расчетов определяются параметры печи.

Таблица 4.41

Результаты расчета теплового баланса

Статьи прихода тепла	кДж·10 ⁻⁶	%	Статьи расхода тепла	кДж·10 ⁶	%
1. Физическое тепло шихты	13,410	20,96	1. Теплосодержание сплава	7,875	12,31
2. Тепло экзотермических реакций:			шлака	38,204	59,72
– восстановления хрома	5,541	8,66	газов	3,509	5,49
железа	2,502	3,91	пыли	0,180	0,28
фосфора	0,007	0,01	2. Тепло эндотермических реакций	6,415	10,03
– окисления углерода	1,752	2,74	3. Тепловые потери с водой	3,406	5,32
кремния	7,268	11,36	через футеровку	2,801	4,38
алюминия	1,027	1,60			
– шлакообразования	8,164	12,76	излучением	0,713	1,11
3. Электроэнергия	24,296	37,98	электродами	0,864	1,35
Итого	63,967	100	Итого	63,967	100

Параметры печи:

Мощность трансформатора, кВ·А	5000
Рабочее напряжение, В	346
Рабочий ток, А	8350
Диаметр ванны на уровне пода, м	3,25

Глубина ванны, м	1,15
Диаметр кожуха ванны, м	6,20
Высота кожуха ванны, м	3,25
Производительность печи в сутки, т	57,6
Длительность плавки, ч	2,0
Длительность работы печи под током, ч	1,42
Состав шихты на плавку, кг:	
хромовая руда	8400
силикохром	2980
известь	7140
Вес металла плавки, кг	4805
Вес шлака, кг	13470
Кратность шлака	2,80
Основность шлака	1,81
Расход материалов на тонну сплава, кг:	
хромовой руды	1748
силикохрома	620
извести	1485
Расход электроэнергии на тонну сплава, кВт·ч	1405

4.7.2. Расчет шихты для производства низкоуглеродистого феррохрома методом смешения расплавов

Расчет производится на 100 кг руды. Исходные материалы – в табл. 4.42.

Таблица 4.42

Состав исходных материалов

Материал	Химический состав, %											
	Cr ₂ O ₃	Cr	FeO	MgO	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	C	P	H ₂ O
Хромовая руда	51,42	–	12,9	19	6,3	–	8,8	0,2	–	0,08	0,001	1,3
Известь	–	–	0,2	1,0	1,0	–	0,5	94,28	–	–	0,015	–
ФХС 48	–	37,27	–	–	–	43	0,7	–	18,8	0,2	0,03	–

Переход хромовой руды и извести в РИР ~ 95 % (табл. 4.42), т. к. испарение влаги из руды составит 1,3 % и улет пыли 3 %, потери извести на улет пыли 4 %. Соотношение CaO/Cr₂O₃ в РИРе 1,55 (из экспериментальных данных). Исходя из данного соотношения, получится, что на 100 кг руды приходится 81,81 кг извести.

Таблица 4.43

Состав и количество рудно-известкового расплава (РИР)

Оксиды	Внесет руда, кг	Внесет известь, кг	Состав РИРа	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,5142 = 48,849$	–	48,849	28,879
CaO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,002 = 0,190$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,9428 = 73,274$	73,464	43,431
MgO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,19 = 18,050$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,01 = 0,777$	18,827	11,131
SiO ₂	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,063 = 5,985$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,01 = 0,777$	6,762	3,998
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,088 = 8,360$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,005 = 0,389$	8,749	5,172
FeO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,129 = 12,255$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,002 = 0,155$	12,410	7,337
P	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,0000 = 0,001$	$81,8 \cdot 0,95 \cdot 0,00015 = 0,012$	0,013	0,007
C	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,0008 = 0,076$	–	0,076	0,045
Всего	93,766	75,384	169,150	100

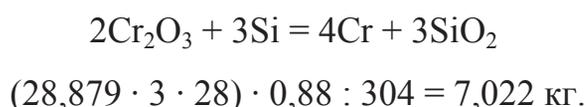
Для восстановления Cr₂O₃ из РИРа необходимо рассчитать количество восстановителя – SiCr.

Расчет ведется на 100 кг расплава.

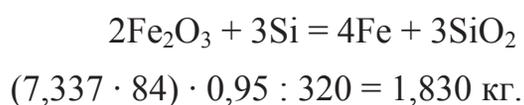
Восстановимость Cr₂O₃ расплава 88 %; восстановимость FeO расплава 95 %; использование кремния SiCr 90 %.

В металле растворяется 2 % от заданного кремния.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции:



Необходимо кремния для восстановления железа по реакции:



Всего необходимо кремния с учетом его использования:

$$(7,022 + 1,830) : 0,90 = 9,871 \text{ кг.}$$

Необходимо силикохрома с учетом перехода 1,5 % кремния в металл:

$$9,871 : (0,98 \cdot 0,43) = 23,424 \text{ кг.}$$

Расчеты количества и состава металла и шлака приведены в табл. 4.44 и 4.45.

Таблица 4.44

Состав и количество металла

Элемент	Из 100 кг РИР	Из 23,424 кг FeSiCr 48	Состав металла	
			кг	%
Cr	$28,879 \cdot 104 : 152 = 19,759$	$23,424 \cdot 0,372 = 8,730$	28,490	73,984
Fe	$7,337 \cdot 112 : 160 = 5,136$	$23,424 \cdot 0,188 = 4,404$	9,540	24,773
Si		$23,424 \cdot 0,43 \cdot 0,02 = 0,201$	0,201	0,523
C		$23,424 \cdot 0,002 = 0,047$	0,047	0,122
P*	$100 \cdot 0,00001 \cdot 0,75 = 0,001$	$23,424 \cdot 0,0003 = 0,007$	0,008	0,020
Сумма			38,508	100

* Переход фосфора в металл составляет 75 %.

Таблица 4.45

Состав и количество шлака

Элемент	Из 100 кг РИР	Из 23,424 кг FeSiCr 48	Состав шла-	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$28,879 \cdot 0,12 = 3,466$	—	3,466	3,909
CaO	43,431	—	43,431	48,988
SiO ₂	3,998	$23,424 \cdot 0,43 \cdot 0,98 \cdot 60 : 28 = 21,152$	25,150	28,368
MgO	11,131	—	11,131	12,555
Al ₂ O ₃	5,150	—	5,150	5,809
FeO	$7,337 \cdot 0,05 \cdot 144 : 160 = 0,330$	—	0,330	0,372
Сумма			88,657	100

Технико-экономические показатели. Расход руды на 1 т хрома с учетом выхода годного (потери с корольками, при разливке и дроблении составляют 5 %):

$$(169,15 \cdot 28,87/50 + 10 \cdot 28,87/50) \cdot 1000 / (28,49 \cdot 0,95) = 2720,7 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход извести на 1 т хрома:

$$(169,15 \cdot 40,55/90 + 10 \cdot 94/90) \cdot 1000 / (28,49 \cdot 0,95) = 1860,8 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход FeSiCr 48 на 1 т хрома:

$$23,42 \cdot 1000 / (28,49 \cdot 0,95) = 980,0 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Кратность шлака:

$$88,657 : (0,97 \cdot 35,766) = 2,55.$$

Основность шлака:

$$48,988/28,368 = 1,727$$

или $(48,988 + 11,131)/28,368 = 2,17.$

Расчет шихтовки по стандартной технологии смешения

Расчет шихты ведется для получения низкоуглеродистого феррохрома методом смешения расплавов из казахстанской хромовой руды, извести самовского месторождения и ферросиликохрома. Для удобства расчет производится на сдвоенную плавку, на 14000 кг РИР.

Таблица 4.46

Состав исходных материалов

Материал	Химический состав, %											
	Cr ₂ O ₃	Cr	FeO	MgO	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	C	P	H ₂ O
Хром. руда	45	–	13,5	21	8,6	–	9,2	0,7	–	0,0	0,003	2
Известь	–	–	0,2	1,0	1,0	–	1	94	–	–	0,03	–
FeSiCr 48	–	30,5	–	–	–	48	–	–	21,3	0,08	0,025	–

Таблица 4.47

Состав и количество РИРа

Оксиды	Внесет руда, кг	Внесет известь, кг	Состав РИРа	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,45 = 3439,80$	–	3439,80	26,96
CaO	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,007 = 53,51$	$5559 \cdot 0,98 \cdot 0,94 = 5120,56$	5174,06	40,55
MgO	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,21 = 1605,24$	$5559 \cdot 0,98 \cdot 0,01 = 54,47$	1659,71	13,01
SiO ₂	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,086 = 657,38$	$5559 \cdot 0,98 \cdot 0,01 = 54,47$	711,86	5,58
Al ₂ O ₃	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,092 = 703,25$	$5559 \cdot 0,98 \cdot 0,005 = 27,24$	730,48	5,72
FeO	$7800 \cdot 0,98 \cdot 0,135 = 1031,94$	$5559 \cdot 0,98 \cdot 0,002 = 12,11$	1044,05	8,18
Всего	7491,12	5268,85	12759,97	100

Переход хромовой руды и извести в РИР ~ 98 %, т. к. испарение влаги из руды составит 2 %. Соотношение CaO/Cr₂O₃ в РИРе 1,55 (из экспериментальных данных). Исходя из данного соотношения, на 7800 кг руды приходится 5559 кг извести.

Для восстановления Cr₂O₃ из РИРа необходимо рассчитать количество восстановителя (силикохрома).

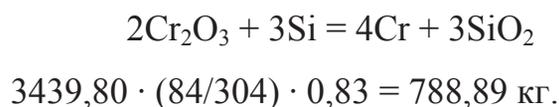
Восстановимость Cr₂O₃ расплава 83 %.

Восстановимость FeO расплава 95 %.

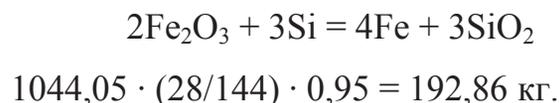
Использование кремния SiCr 95 %.

В металле растворяется 2 % кремния от заданного.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции



Необходимо кремния для восстановления железа по реакции



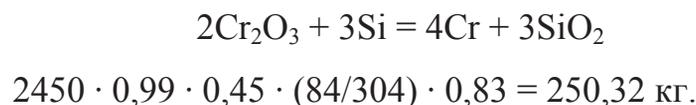
Всего необходимо силикохрома с учетом его использования:

$$(0,98 \cdot 0,48 \cdot 0,95) / (788,89 + 192,86) = 2441 \text{ кг.}$$

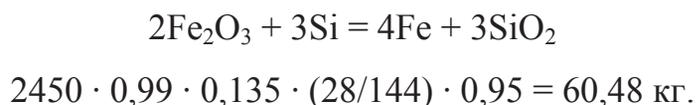
В процессе заливки силикохрома в ковш-реактор производится добавка твердых шихтовых материалов.

На первой стадии заливки твердая добавка состоит из 2000 кг руды. На второй стадии добавляют 500 кг руды и 500 кг извести. Масса сухой руды на сдвоенную плавку составляет 2450 кг.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции



Необходимо кремния для восстановления железа по реакции



Необходимо силикохрома с учетом перехода 2 % кремния в металл:

$$(((250,32 + 60,48)/0,95)0,98) = 709,7 \text{ кг.}$$

Всего необходимо силикохрома с учетом завалки 200 кг в печь:

$$2441,00 + 709,7 + 200 = 3350,70 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из РИР в металл:

$$3439,8 \cdot 0,83 \cdot 104 : 152 = 1953,44 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из РИР в металл:

$$1044,05 \cdot 0,95 \cdot 112 : 160 = 771 \text{ кг.}$$

Количество P, внесенное РИР в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$12759 \cdot 0,00003 \cdot 0,75 = 0,29 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из твердой добавки в металл:

$$2450 \cdot 0,99 \cdot 0,45 \cdot 0,83 \cdot (104/152) = 619,84 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из твердой добавки в металл:

$$2450 \cdot 0,99 \cdot 0,135 \cdot 0,95 \cdot (56/72) = 241,94 \text{ кг.}$$

Количество P, внесенное из твердой добавки в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$2450 \cdot 0,99 \cdot 0,00003 \cdot 0,75 = 0,05 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из FeSiCr 48 в металл:

$$3150,70 \cdot 0,305 = 960,96 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из FeSiCr 48 в металл:

$$3150,70 \cdot 0,231 = 674,09 \text{ кг.}$$

Количество Si, внесенное из FeSiCr 48 в металл:

$$3150,70 \cdot 0,02 \cdot 0,48 = 30,25 \text{ кг.}$$

Количество C, внесенное из FeSiCr 48 в металл:

$$3150,70 \cdot 0,0008 = 2,52 \text{ кг.}$$

Количество P, внесенное из FeSiCr 48 в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$3150,70 \cdot 0,00025 \cdot 0,75 = 0,59 \text{ кг.}$$

Таблица 4.48

Состав и количество металла

Элемент	Cr	Fe	Si	C	P	Сумма
кг	3534,25	1687,47	30,25	2,52	0,93	5255,42
%	67,25	32,11	0,58	0,05	0,02	100

Таблица 4.49

Состав и количество шлака

Оксид	Из РИР и твердой добавки	Из FeSiCr 48	Состав шлака	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$3439,8 \cdot (1 - 0,83) = 584,77$ $2450 \cdot 0,99 \cdot 0,45 \cdot (1 - 0,83) = 185$	—	770,3	5,6
CaO	5639,36	—	5639,3	41,16
SiO ₂	924,71	$3150 \cdot 0,48 \cdot 0,98 \times$ $\times 60 : 28 = 3175,9$	4100,6	29,93
MgO	2169,07	—	2169	15,83
Al ₂ O ₃	953,63	—	953,6	6,96
FeO	68,57	—	68,57	0,5
Сумма			13701	100

Расход руды на 1 т хрома с учетом выхода годного (потери с корольками при разливке и дроблении составляют 5 %):

$$(12759,97 \cdot 26,96/50 + 2450) \cdot 1000 / (3534,25 \cdot 0,95) =$$

$$= 2778,704 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход извести на 1 т хрома:

$$(12759,97 \cdot 40,55/90 + 500 \cdot 94/90) \cdot 1000 / (3534,25 \cdot 0,95) =$$

$$= 1867,8 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход FeSiCr 48 на 1 т хрома:

$$3350,70 \cdot 1000 / (3534,25 \cdot 0,95) = 997,96 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Кратность шлака:

$$13701,56 : 5255,42 = 2,61.$$

Основность шлака:

$$5639,36/4100,61 = 1,38$$

или

$$(5639,36 + 2169,07)/4100,61 = 1,9.$$

Извлечение Cr составляет 81,30 %.

Удельный расход электроэнергии:

$$(12759,97 + 200) \cdot 1300 / (3534,25 \cdot 0,95) = 5017,951 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т Cr.}$$

Производительность одной печи:

$$3534,25 \cdot 0,95 \cdot 6 / 1000 = 20,1 \text{ т Cr/сут.}$$

Расход графитированных электродов 26 кг/т Cr.

Таблица 4.50

Технические показатели

Показатели	Ед. изм.	Кол-во
Расход хром. руды (50 % Cr ₂ O ₃)	кг/т Cr	2778,7
Расход восстановителя (48 % Si)	кг/т Cr	997,96
Расход извести (90 % CaO)	кг/т Cr	1867,79
Расход электродов графитированных	кг/т Cr	26
Расход электроэнергии	кВт·ч/т Cr	5017,95
Производство в сутки	т _{Cr} /(сут·пл)	20,1

Расчет шихтовки усовершенствованной технологии

Расчет шихты для получения низкоуглеродистого феррохрома методом смешения расплавов по усовершенствованной технологии из хромовой руды, извести и ферросиликохрома для удобства производится на сдвоенную плавку, на 20000 кг РИР.

Таблица 4.51

Состав исходных материалов

Материал	Химический состав, %											
	Cr ₂ O ₃	Cr	FeO	MgO	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	C	P	H ₂ O
Хром. руда	53,4	–	13,2	17	7	–	7,1	0,3	–	0,0	0,001	2
Известь	–	–	0,2	1,0	1,0	–	1	94	–	–	0,03	–
Силикохром ФХС 48	–	30,5	–	–	–	48	–	–	21,3	0,08	0,025	–

Состав и количество РИРа

Оксиды	Внесет руда, кг	Внесет известь, кг	Состав РИРа	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,534 = 5756,52$	–	5756,52	29,70
CaO	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,003 = 32,34$	$9302 \cdot 0,98 \cdot 0,94 = 8569,27$	8601,61	44,38
MgO	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,17 = 1832,60$	$9302 \cdot 0,98 \cdot 0,01 = 91,16$	1923,76	9,93
SiO ₂	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,07 = 754,60$	$9302 \cdot 0,98 \cdot 0,01 = 91,16$	845,76	4,36
Al ₂ O ₃	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,071 = 765,38$	$9302 \cdot 0,98 \cdot 0,005 = 45,58$	810,96	4,18
FeO	$11000 \cdot 0,98 \cdot 0,132 = 1422,96$	$9302 \cdot 0,98 \cdot 0,002 = 20,26$	1443,22	7,45
Всего	10564,40	8817,44	19381,84	100

Переход хромовой руды и извести в РИР ~ 98 %, т. к. испарение влаги из руды составит 2 %. Соотношение CaO/Cr₂O₃ в РИРе 1,55 (из экспериментальных данных). Исходя из данного соотношения, на 11000 кг руды приходится 9302 кг извести.

Для восстановления Cr₂O₃ из РИРа необходимо рассчитать количество восстановителя – SiCr.

Восстановимость Cr₂O₃ расплава 83 %.

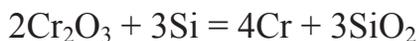
Восстановимость FeO расплава 95 %.

Использование кремния SiCr 95 %.

В металле растворяется 2 % от заданного кремния.

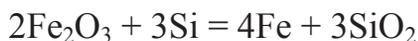
1. Расчет количества восстановителя.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции



$$5756,52 \cdot (84/304) \cdot 0,83 = 1320,21 \text{ кг.}$$

Необходимо кремния для восстановления железа по реакции



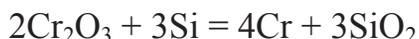
$$1422,96 \cdot (28/144) \cdot 0,95 = 266,59 \text{ кг.}$$

Всего необходимо силикохрома с учетом его использования:

$$(0,98 \cdot 0,48 \cdot 0,95) / (1320,21 + 266,59) = 3945,40 \text{ кг.}$$

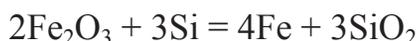
В процессе заливки силикохрома в ковш-реактор производится добавка твердых шихтовых материалов. На первой стадии заливки твердая добавка состоит из 3200 кг руды. На второй стадии добавляют 1300 кг руды и 1300 кг извести. Масса сухой руды на сдвоенную плавку составляет 4410 кг.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции



$$4410 \cdot 0,99 \cdot 0,534 \cdot (84/304) \cdot 0,83 = 534,68 \text{ кг.}$$

Необходимо кремния для восстановления железа по реакции



$$4410 \cdot 0,99 \cdot 0,132 \cdot (28/144) \cdot 0,95 = 106,45 \text{ кг.}$$

Необходимо силикохрома с учетом перехода 2 % кремния в металл:

$$(((534,68 + 106,45)/0,95)0,98) = 1463,98 \text{ кг.}$$

Всего необходимо силикохрома с учетом завалки 300 кг в печь:

$$3945,40 + 1463,98 + 300 = 5709,38 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из РИР в металл:

$$5756,52 \cdot 0,83 \cdot 104 : 152 = 3269,10 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из РИР в металл:

$$1443,22 \cdot 0,95 \cdot 112 : 160 = 2643,54 \text{ кг.}$$

Количество P, внесенное РИР в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$19381,84 \cdot 0,00001 \cdot 0,75 = 0,15 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из твердой добавки в металл:

$$4410 \cdot 0,99 \cdot 0,534 \cdot 0,83 \cdot (104/152) = 1323,98 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из твердой добавки в металл:

$$4410 \cdot 0,99 \cdot 0,132 \cdot 0,95 \cdot (56/72) = 425,82 \text{ кг.}$$

Количество P, внесенное твердой добавки в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$4410 \cdot 0,99 \cdot 0,00001 \cdot 0,75 = 0,03 \text{ кг.}$$

Количество Cr, внесенное из ФХС 48 в металл:

$$5409,38 \cdot 0,305 = 1649,86 \text{ кг.}$$

Количество Fe, внесенное из ФХС 48 в металл:

$$5409,38 \cdot 0,231 = 1157,34 \text{ кг.}$$

Количество Si, внесенное из ФХС 48 в металл:

$$5409,38 \cdot 0,02 \cdot 0,48 = 51,93 \text{ кг.}$$

Количество С, внесенное из ФХС 48 в металл:

$$5409,38 \cdot 0,0008 = 4,33 \text{ кг.}$$

Количество Р, внесенное из ФХС 48 в металл. Переход фосфора в металл составляет 75 %:

$$5409,38 \cdot 0,00025 \cdot 0,75 = 1,01 \text{ кг.}$$

Таблица 4.53

Состав и количество металла

Элемент	Cr	Fe	Si	C	P	Сумма
кг	6242,94	2649,54	51,93	4,33	1,19	8949,93
%	69,75	29,60	0,58	0,05	0,01	100

Таблица 4.54

Состав и количество шлака

Оксид	Из РИР и твердой добавки	Из ФХС 48	Состав шлака	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$5756,32(1 - 0,83) = 978,61$ $4410 \cdot 0,99 \cdot 0,45 \cdot (1 - 0,83) = 396,34$	—	1374,94	6,34
CaO	9811,39	—	9811,39	45,25
SiO ₂	1157,61	$5409,4 \cdot 0,48 \cdot 0,98 \times 60 : 28 = 5452,7$	6610,27	30,48
MgO	2665,97	—	2665,97	12,29
Al ₂ O ₃	1120,94	—	1120,94	5,17
FeO	100,98	—	100,98	0,47
Сумма			21684,49	100

Расход руды на 1 т хрома с учетом выхода годного (потери с корольками, при разливке и дроблении составляют 5 %):

$$(19381,84 \cdot 29,7/50 + 4410) \cdot 1000 / (6242,94 \cdot 0,95) = 2684,806 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход извести на 1 т хрома:

$$(19381,84 \cdot 44,38/90 + 1300 \cdot 94/90) \cdot 1000 / (6242,94 \cdot 0,95) = \\ = 1840,4 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Расход FeSiCr 48 на 1 т хрома:

$$5709,38 \cdot 1000 / (6242,94 \cdot 0,95) = 962,7 \text{ баз. кг/т Cr.}$$

Кратность шлака:

$$21684,49 : 8949,93 = 2,42.$$

Основность шлака:

$$9811,39/6610,27 = 1,48$$

или

$$(9811,39 + 2665,97) / 6610,27 = 1,88.$$

Извлечение Cr составляет 81,34 %.

Удельный расход электроэнергии:

$$(19381,84 + 300) \cdot 1300 / (6242,94 \cdot 0,95) = 4292 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т Cr.}$$

Производительность одной печи:

$$6242,94 \cdot 0,95 \cdot 6 / 1000 = 35,6 \text{ т Cr/сут.}$$

Расход графитированных электродов 22,2 кг/т Cr. Расход графитированных электродов прямо пропорционально зависит от удельного расхода электроэнергии.

Таблица 4.55

Технические показатели технологии

Показатели	Ед. изм.	Кол-во
Расход хромитовой руды (50 % Cr ₂ O ₃)	кг/т Cr	2684,8
Расход восстановителя (48 % Si)	кг/т Cr	962,67
Расход извести (90 % CaO)	кг/т Cr	1840,41
Расход электродов графитированных	кг/т Cr	22,2
Расход электроэнергии	кВт·ч/т Cr	4292
Производство в сутки	т _{Cr} /(сут·пл)	35,6

Тепловой баланс

Тепловой баланс процесса смешивания расплавов рассчитывается на 100 кг рудно-известкового расплава.

Статьи прихода. Основной статьей прихода является теплота, вносимая жидким рудно-известковым расплавом (РИР). Теплоту РИР при заданной температуре можно определить с помощью формулы:

$$Q_i = m \cdot C \cdot t, \quad (4.6)$$

где m – масса, кг; C – удельная теплоемкость при заданной температуре; t – заданная температура, °С.

Значение удельной теплоемкости принимается равным 1,1.

Температура принимается равной 1950 °С. Масса расплава – исходя из расчетов шихтовки технологии – принимается равной 100 кг.

$$Q_{\text{РИР}} = (100 \cdot 1,1 \cdot 1900) / 1000 = 208,4 \text{ МДж.}$$

Определяется тепло, вносимое жидким ферросиликохромом. Определить тепло жидкого ферросиликохрома можно по формуле (4.6).

Удельная теплоемкость принимается равной 0,9.

Температура 1650 °С.

Масса 20 кг.

$$Q_{\text{FeSiCr}} = (20 \cdot 0,9 \cdot 1650) / 1000 = 35,1 \text{ МДж.}$$

Определяется теплота экзотермических реакций.

В соответствии с данными фазового анализа восстановительная стадия процесса может быть описана следующими уравнениями реакций:



$$\Delta H = -216,3 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H = -420 \text{ кДж/моль.}$$

Количество теплоты, выделяемое в результате экзотермических реакций:

$$Q_{\text{экз}} = (50252 + 21350) / 1000 = 71,5 \text{ МДж.}$$

Статьи расхода. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев металла. Данное количество теплоты можно определить по формуле (4.6).

Массу металла принимают из расчетной массы, $m = 27$ кг.

Значение удельной теплоемкости равно 0,5.

Температура 1900 °С.

$$Q_{\text{мет}} = (27 \cdot 0,5 \cdot 1900) / 1000 = 32 \text{ МДж.}$$

Основной статьей тепловых затрат является статья на нагрев шлака. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев шлака. Данное количество теплоты можно определить по формуле (4.6).

Масса шлака принимается из расчетной массы, $m = 73 \text{ кг}$.

Значение удельной теплоемкости равно 0,9.

Температура 1950 °С.

$$Q_{\text{шл}} = (73 \cdot 0,9 \cdot 1950) / 1000 = 69,11 \text{ МДж.}$$

Определяется количество теплоты, затраченное на нагрев и расплавление твердой добавки. Общая масса твердой добавки составляет 20 кг.

Значение удельной теплоты равно 1,1.

Температуру принимают также равной температуре рудно-известкового расплава, которая составляет 1900 °С.

$$Q_{\text{т.д}} = (20 \cdot 1,1 \cdot 1900) / 1000 = 44,1 \text{ МДж.}$$

Таблица 4.56

Тепловой баланс

Приход	МДж	%	Расход	МДж	%
Теплота РИР	208,4	66,16	Нагрев феррохрома	32,0	12,99
Теплота ферросиликохрома	35,1	11,14	Нагрев шлака	170,2	69,11
Экзотермические реакции	71,5	22,7	Плавление твердой добавки	44,1	17,90
Избыток тепла	68,7	21,8			
Итого	315	121,8	Итого	246,3	100

Расчет теплового баланса процесса смешивания компонентов внепечной плавки по стандартной технологии на сдвоенную плавку (14 т рудно-известкового расплава).

Приходные статьи. Основной статьей прихода является теплота, вносимая жидким рудно-известковым расплавом. Теплоту РИР при заданной температуре можно определить с помощью формулы (4.6).

Удельная теплоемкость рудно-известкового расплава в зависимости от содержания в нем оксидов хрома, магния, железа находится в пределах 0,945–1,115. Расчеты ведутся на сдвоенную плавку, но в первом периоде плавки основность шлака снижена, следствием чего является повышенное содержание кислых оксидов. Удельная теплоемкость кислых оксидов выше теплоемкости основных оксидов, поэтому значение удельной теплоемкости 1,1.

Температура равна температуре выпуска расплава из печи. Температура на выпуске находится в пределах 1850–1950 °С. Она зависит от многих факторов, таких как: количество влаги в руде, качество обжига извести и ее свежесть, равномерность съема электрической нагрузки, химический состав руды (чем выше содержание в руде оксидов железа, тем ниже температура плавления; повышенное содержания оксида магния, наоборот, повышает температуру плавления руды) и т. д. Температуру принимают, исходя из среднего значения, равной 1950 °С.

Масса расплава принимается, исходя из расчетов шихтовки технологии, равной 12760 кг.

$$Q_{\text{РИР}} = (12760 \cdot 1,1 \cdot 1900)/1000 = 26668,4 \text{ МДж.}$$

Определяется тепло, вносимое жидким ферросиликохромом.

Удельная теплоемкость равна 0,9 кДж/кг.

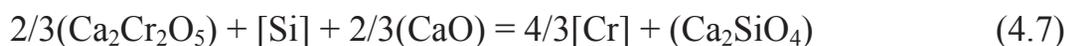
Температура принимается равной 1650 °С.

Масса принимается из расчетов шихтовки технологии равной 3150 кг.

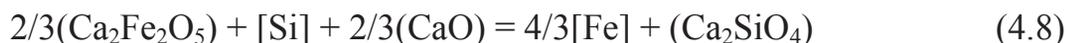
$$Q_{\text{FeSiCr}} = (3150 \cdot 0,9 \cdot 1650)/1000 = 4677,75 \text{ МДж.}$$

Определяется теплота экзотермических реакций.

В соответствии с данными фазового анализа восстановительная стадия процесса может быть описана следующими уравнениями реакций:



$$\Delta H = -216,3 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H = -420 \text{ кДж/моль.}$$

Масса одного моля реакции восстановления хрома:

$$(4/3 \cdot 52 + 2 \cdot 40 + 28 + 4 \cdot 16) / 1000 = 0,2413 \text{ кг/моль.}$$

Масса одного моля реакции восстановления железа:

$$(4/3 \cdot 56 + 2 \cdot 40 + 28 + 4 \cdot 16) / 1000 = 0,2466 \text{ кг/моль.}$$

Суммарная масса, участвующая в реакции (4.7), складывается из количества оксида хрома рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки, оксида кальция рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки и составляет 8382,72 кг.

Суммарная масса, участвующая в реакции (4.8), складывается из количества оксида железа рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки, оксида кальция рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки и составляет 2647,54 кг.

Соотношение количества оксидов хрома и железа в рудно-известковом расплаве составляет 3:1, соответственно этому отношению распределен по реакциям оксид кальция.

Определяется количество молей, участвующих в реакциях восстановления хрома и железа.

Для реакции (4.7):

$$8382,72 / 0,2413 = 34735,03.$$

Для реакции (4.8):

$$2647,54 / 0,2466 = 10733,27.$$

Количество теплоты, выделяемое в процессе восстановления хрома из оксидов кремнием:

$$Q_{Cr} = 34735,03 \cdot 216,3 = 7513186 \text{ кДж.}$$

Количество теплоты, выделяемое в процессе восстановления железа из оксидов кремнием:

$$Q_{Fe} = 10733,27 \cdot 420 = 4507974 \text{ кДж.}$$

Суммарное количество теплоты, выделяемое в результате экзотермических реакций:

$$Q_{экз} = (7513186 + 4507974) / 1000 = 12021,16 \text{ МДж.}$$

Расходные статьи. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев металла. Данное количество теплоты можно определить по формуле (4.6).

Масса металла принимается из расчетной массы согласно стандартной технологии, $m = 5255,42$ кг.

Значение удельной теплоемкости равно 0,5.

Практически температура металла после заливки колеблется от ~ 1800 до ~ 2000 °С. Данная температура зависит от нескольких факторов: процентное содержание кремния в ферросиликохроме (чем выше содержание кремния, тем выше реакционная способность), количество заливаемого ферросиликохрома и т. д. Средняя температура принимается равной 1900 °С.

$$Q_{\text{мет}} = (5255,42 \cdot 0,5 \cdot 1900) / 1000 = 4992,65 \text{ МДж.}$$

Основной статьей тепловых затрат является статья на нагрев шлака. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев шлака. Данное количество теплоты можно определить по формуле (4.6).

Масса шлака принимается из расчетной массы согласно стандартной технологии, $m = 13701,56$ кг.

Так как основность шлака высокая, то значение удельной теплоемкости принимается равным 0,9.

Температура шлака обычно градусов на 50 выше температуры металла, поэтому температура принимается равной 1950 °С.

$$Q_{\text{шл}} = (13701,56 \cdot 0,9 \cdot 1950) / 1000 = 24046,24 \text{ МДж.}$$

Определяется количество теплоты, затраченное на нагрев и расплавление твердой добавки. Общая масса твердой добавки составляет 4100 кг. Химический состав твердой добавки соответствует химическому составу рудно-известкового расплава, и значение удельной теплоты принимается 1,1.

Температура принимается также равной температуре рудно-известкового расплава, которая составляет 1900 °С.

$$Q_{\text{т.д}} = (4100 \cdot 1,1 \cdot 1900) / 1000 = 8569 \text{ МДж.}$$

Определяется количество теплоты, излучаемое с зеркала поверхности расплава.

Излучаемое количество теплоты:

$$E = 4,9 \cdot 10^{-3} \cdot T^4 \cdot F \cdot \tau \cdot \varepsilon,$$

где F – поверхность расплава; τ – время; ε – степень черноты, равная 0,68.

$$E = 2092,496 \text{ МДж.}$$

Таблица 4.57

Тепловой баланс по стандартной технологии

Приход	МДж	%	Расход	МДж	%
Теплота РИР	26668,4	61,49	Нагрев феррохрома	4992,6	12,58
Теплота ферросиликохрома	4677,75	10,79	Нагрев шлака	24046,2	60,57
Экзотермические реакции	12021,1	27,72	Потери излучением	2092,5	5,27
Избыток тепла	3666,9	8,40	Плавление твердой добавки	8569,0	21,58
Итого	38023	108,4	Итого	38023	100

Расчет теплового баланса процесса смешивания компонентов внепечной плавки по усовершенствованной технологии на сдвоенную плавку (20 т рудно-известкового расплава).

Приходные статьи. Основной статьей прихода является теплота, вносимая жидким рудно-известковым расплавом. Теплоту рудно-известкового расплава при заданной температуре можно определить с помощью формулы:

$$Q_i = m \cdot C \cdot t, \quad (4.9)$$

где m – масса, кг; C – удельная теплоемкость при заданной температуре; t – заданная температура, °С.

Удельная теплоемкость рудно-известкового расплава, в зависимости от содержания в нем оксидов хрома, магния, железа, находится в пределах 0,945–1,115. Расчеты ведутся на сдвоенную плавку, а в первом периоде плавки основность шлака снижена, следствием чего является повышенное содержание кислых оксидов.

Удельная теплоемкость кислых оксидов выше теплоемкости основных оксидов, поэтому значение удельной теплоемкости 1,1.

Температура равна температуре выпуска расплава из печи. Температура на выпуске находится в пределах 1850–1950 °С и зависит от многих факторов, таких как: количество влаги в руде, качество обжига извести и ее свежесть, равномерность съема электрической нагрузки, химический состав руды (чем выше содержание в руде оксидов железа, тем ниже температура плавления; повышенное содержания оксида магния, наоборот, повышает температуру плавления руды) и т. д. Температура, исходя из среднего значения, принимается равной 1950 °С.

Масса расплава, исходя из расчетов шихтовки технологии, равна 12760 кг.

$$Q_{\text{РПР}} = (19381,84 \cdot 1,1 \cdot 1900)/1000 = 40508,05 \text{ МДж.}$$

Определяется тепло, вносимое жидким ферросиликохромом. Определить тепло жидкого ферросиликохрома можно по формуле (4.9).

Удельную теплоемкость принимают равной 0,9. Температуру – 1650 °С.

Масса принимается из расчетов шихтовки технологии 5409,38 кг.

$$Q_{\text{FeSiCr}} = (5909,38 \cdot 0,9 \cdot 1650)/1000 = 8032,93 \text{ МДж.}$$

Определяется теплота экзотермических реакций.

В соответствии с данными фазового анализа восстановительная стадия процесса может быть описана следующими уравнениями реакций:



$$\Delta H = -216,3 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H = -420 \text{ кДж/моль.}$$

Масса одного моля реакции восстановления хрома:

$$(4/3 \cdot 52 + 2 \cdot 40 + 28 + 4 \cdot 16) / 1000 = 0,2413 \text{ кг/моль.}$$

Масса одного моля реакции восстановления железа:

$$(4/3 \cdot 56 + 2 \cdot 40 + 28 + 4 \cdot 16) / 1000 = 0,2466 \text{ кг/моль.}$$

Суммарная масса, участвующая в реакции (4.11), складывается из количества оксида хрома рудно-известкового расплава и твердой шихтовой

добавки, оксида кальция рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки и составляет 15479,17 кг.

Суммарная масса, участвующая в реакции (4.12), складывается из количества оксида железа рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки, оксида кальция рудно-известкового расплава и твердой шихтовой добавки и составляет 4481,24 кг.

Соотношение количества оксидов хрома и железа в рудно-известковом расплаве составляет 3:1, соответственно этому отношению распределен по реакциям оксид кальция.

Определяется количество молей, участвующих в реакциях восстановления хрома и железа.

Для реакции (4.10):

$$15479,17 / 0,2413 = 64140,2.$$

Для реакции (4.11):

$$4481,24 / 0,2466 = 18167,2.$$

Количество теплоты, выделяемое в процессе восстановления хрома из оксидов кремнием:

$$Q_{Cr} = 64140,2 \cdot 216,3 = 13873525 \text{ кДж.}$$

Количество теплоты, выделяемое в процессе восстановления железа из оксидов кремнием:

$$Q_{Fe} = 18167,2 \cdot 420 = 7630224 \text{ кДж.}$$

Суммарное количество теплоты, выделяемое в результате экзотермических реакций:

$$Q_{\text{экз}} = (13873525 + 7630224) / 1000 = 21503,75 \text{ МДж.}$$

Расходные статьи. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев металла. Данное количество теплоты можно определить по формуле (4.9).

Масса металла принимается из расчетной массы согласно стандартной технологии, $m = 8949,93$ кг.

Значение удельной теплоемкости равно 0,5.

Практически температура металла после заливки колеблется от ~ 1800 до ~ 2000 °С. Данная температура зависит от нескольких факторов: процентное содержание кремния в ферросиликохроме (чем выше содержание кремния, тем выше реакционная способность), количество заливаемого ферросиликохрома и т. д. Средняя температура равна 1900 °С.

$$Q_{\text{мет}} = (8949,93 \cdot 0,5 \cdot 1900) / 1000 = 8502,43 \text{ МДж.}$$

Основной статьей тепловых затрат является статья на нагрев шлака. Определяется количество тепла, затраченное на нагрев шлака, которое можно определить по формуле (4.9).

Масса шлака принимается из расчетной массы согласно стандартной технологии, $m = 21684,49$ кг.

Так как основность шлака высокая, значение удельной теплоемкости 0,9.

Температура шлака обычно градусов на 50 выше температуры металла, поэтому температура принимается равной 1950 °С.

$$Q_{\text{шл}} = (21684,49 \cdot 0,9 \cdot 1950) / 1000 = 38056,28 \text{ МДж.}$$

Определяется количество теплоты, затраченное на нагрев и расплавление твердой добавки.

Общая масса твердой добавки составляет 7000 кг.

Так как химический состав твердой добавки соответствует химическому составу рудно-известкового расплава, то значение удельной теплоты равно 1,1.

Температура принимается также равной температуре рудно-известкового расплава, которая составляет 1900 °С.

$$Q_{\text{т.д}} = (7000 \cdot 1,1 \cdot 1900) / 1000 = 14630 \text{ МДж.}$$

Определяется количество теплоты, излучаемое с зеркала поверхности расплава. Излучаемое количество теплоты можно рассчитать по формуле:

$$E = 4,9 \cdot 10^{-3} \cdot T^4 \cdot F \cdot \tau \cdot \varepsilon, \quad (4.12)$$

где F – поверхность расплава; τ – время; ε – степень черноты, равная 0,68.

Если увеличивать объем ковша с 5,4 до 7,2 м³, увеличивая ковш в высоту, не меняя ширины ковша, потери с излучением останутся неизменными.

$$E = 2092,496 \text{ МДж.}$$

Тепловой баланс по усовершенствованной технологии

Приход	МДж	%	Расход	МДж	%
Теплота РИР	40508,0	57,83	Нагрев феррохрома	8502,4	13,44
Теплота ферросиликохрома	8032,9	11,47	Нагрев шлака	38056,3	60,14
Экзотермические реакции	21503,7	30,70	Потери излучением	2092,5	3,31
Избыток тепла	6763,5	9,66	Плавнение твердой добавки	14630,0	23,12
Итого	38023	109,6	Итого	38023	100

Сравним тепловые балансы стандартной и усовершенствованной технологии.

В усовершенствованной технологии увеличено количество тепла, вносимое физическим теплом ферросиликохрома. Это связано с увеличением количества заливаемого ферросиликохрома, так как используется большая рудная добавка. Вследствие этого произошло увеличение тепла, выделяемое при экзотермических реакциях, примерно на 3 %.

Потери тепла с излучением остались неизменными, но стали меньше относительно общего количества потерь тепла примерно на 2 %.

Произошло увеличение потерь на теплосодержание металла из-за увеличения удельной производительности.

Избыток тепла увеличился на 1,5 % из-за роста количества используемого ферросиликохрома. Теоретически избыток тепла позволяет использовать еще больше рудных твердых добавок. Но фактически это приведет к сильному снижению основности шлака, вследствие чего снизится процент восстановления хрома и железа из рудно-известкового расплава. Однако это тепло можно использовать на переплав металлических отходов (скрап, отсевы при дроблении).

Данный тепловой баланс не отражает полную картину реально происходящих процессов, а лишь позволяет произвести статический расчет для понимания основных процессов.

Учет теплоты, потребляемой при разложении соединений оксидов хрома и железа с оксидами кальция, а также теплоты, выделяющейся при образовании силикатов кальция в шлаке, не дает существенных изменений в суммарном тепловом балансе. В связи с этим при расчете теплоты экзотермических реакций сделано предположение, что химические связи между оксидами в исходном расплаве разрушены и теплота разложения соединений, обнаруживаемых в твердом состоянии (хромитов кальция, ферритоалюминатов кальция и др.), не расходуется. При этом не учитывалась теплота разложения силицидов хрома в ферросиликохроме, а также теплота образования соединений с оксидом кальция, обнаруживаемых в твердом отвальном шлаке.

Расчет количества тепла, расходуемого на нагрев футеровки ковша, не производился, так как данные затраты зависят от количества расплава и поэтому принципиально не изменяются. Также они несоизмеримо малы в сравнении с другими пунктами потерь (составляют примерно 20 % от потерь излучением).

Невозможно оценить точную конечную температуру металла после заливки ферросиликохрома из-за различных факторов: тепловое состояние футеровки ковша к началу выпуска в него рудно-известкового расплава (имеется в виду горячая или холодная предыстория ковша); простой ковша до заливки ферросиликохрома; простой после заливки ферросиликохрома (до 2 ч); время выпуска расплава из печи; скорость заливки ферросиликохрома (оптимальной является скорость 200–250 кг/мин); количество подаваемых в ковш твердых добавок или металлических отходов; режим подачи твердой добавки в ковш.

Оптимальным режимом ввода добавок является режим, при котором твердые добавки вводятся в ковш начиная с момента заливки 25–50 % ферросиликохрома и до ее окончания.

4.7.3. Пример расчета материального и теплового балансов силикотермического производства феррохрома марки ФХ005 (методом продувки расплавов в ковше)

Ведется расчет шихты для получения низкоуглеродистого феррохрома методом смешения расплавов из хром. руды, извести самовского месторождения и ферросиликохрома. Для удобства расчет производится на 100 кг руды, технологией предусмотрена продувка осушенным воздухом.

Состав исходных материалов приведен в табл. 4.59.

Переход хромовой руды и извести в РИР 95 % (табл. 4.59), т. к. испарение влаги из руды составит 1,3 %, улет пыли 3 % , потери извести на улет пыли 4 % и улет CO₂ 3 % .

Соотношение CaO/Cr₂O₃ в РИРе 1,3 (из экспериментальных данных). Исходя из данного соотношения получается, что на 100 кг руды приходится 70,902 кг извести.

Таблица 4.59

Состав исходных материалов

Материал	Химический состав, %													
	Cr ₂ O ₃	Cr	FeO	MgO	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	C	CO ₂	P	S	H ₂ O
Хромитовая руда	51,42	–	12,9	19	6,3	–	8,8	0,2	–	0,08	–	0,001	–	1,3
Известь	–	–	0,2	1,0	1,0	–	0,5	94,28	–	–	3,0	0,015	–	–
ФХС	–	37,27	–	–	–	43	0,7	–	18,8	0,2	–	0,03	–	–

Для восстановления хрома из Cr₂O₃ в составе РИРа необходимо рассчитать количество восстановителя – ФХС. Расчет ведется на 100 кг расплава (состав приведен в табл. 4.60).

Восстановимость Cr₂O₃ расплава 92 %. Восстановимость FeO расплава 95 %. Использование кремния SiCr 90 %. В металле растворяется 2 % от заданного кремния.

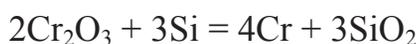
Таблица 4.60

Состав и количество РИРа

Компонент	Внесет руда, кг	Внесет известь, кг	Состав РИРа	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,5142 = 45,849$	–	48,849	30,704
CaO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,002 = 0,190$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,9428 = 63,504$	63,694	40,034
MgO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,19 = 18,050$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,01 = 0,674$	18,724	11,769
SiO ₂	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,063 = 5,985$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,01 = 0,674$	6,659	4,185
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,088 = 8,360$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,005 = 0,337$	8,697	5,466
FeO	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,129 = 12,255$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,002 = 0,135$	12,390	7,787
P	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,00001 = 0,001$	$70,902 \cdot 0,95 \cdot 0,00015 = 0,010$	0,011	0,007
S	–	–	–	–
C	$100 \cdot 0,95 \cdot 0,0008 = 0,076$	–	0,076	0,048
Всего	93,766	65,332	159,098	100

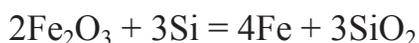
1. Расчет количества восстановителя.

Необходимо кремния для восстановления хрома по реакции:



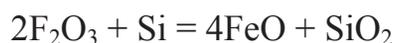
$$(30,704 \cdot 3 \cdot 28) \cdot 0,92 : 304 = 7,805 \text{ кг.}$$

Необходимо кремния для восстановления железа по реакции:



$$(7,787 \cdot 84) \cdot 0,95 : 320 = 1,942 \text{ кг.}$$

Необходимо кремния для довосстановления Fe₂O₃ до FeO по реакции:



$$7,787 \cdot 28 \cdot 0,05 : 320 = 0,034 \text{ кг.}$$

Всего необходимо кремния с учетом его использования:

$$(7,805 + 1,942 + 0,034) : 0,90 = 10,868 \text{ кг.}$$

Необходимо силикохрома с учетом перехода 2 % кремния в металл:

$$10,868 : (0,98 \cdot 0,43) = 25,790 \text{ кг.}$$

Таблица 4.61

Состав и количество металла

Элемент	Из 100 кг РИР	Из 25,790 кг SiCr	Состав металла	
			кг	%
Cr	$30,704 \cdot 104 : 152 = 21,008$	$25,790 \cdot 0,3727 = 9,612$	30,620	73,878
Fe	$7,787 \cdot 112 : 160 = 5,451$	$25,790 \cdot 0,188 = 4,849$	10,300	24,851
Si		$25,790 \cdot 0,43 \cdot 0,02 = 0,222$	0,222	0,535
C		$25,790 \cdot 0,002 = 0,052$	0,052	0,124
P*	$100 \cdot 0,00001 \cdot 0,75 = 0,001$	$25,790 \cdot 0,0003 = 0,008$	0,008	0,020
Прочее		$25,790 \cdot 0,0095 = 0,245$	0,245	0,591
Сумма			41,447	100

Таблица 4.62

Состав и количество шлака

Компо- нент	Из 100 кг РИР	Из 25,790 кг SiCr	Состав шлака	
			кг	%
Cr ₂ O ₃	$30,704 \cdot 0,08 = 2,456$	—	2,456	2,816
CaO	40,034	—	40,034	45,893
SiO ₂	4,185	$25,790 \cdot 0,43 \cdot 0,98 \cdot 60 : 28 =$ $= 23,289$	27,474	31,495
MgO	11,769	—	1,769	13,491
Al ₂ O ₃	5,150	—	5,150	5,904
FeO	$7,787 \cdot 0,05 \cdot 144 : 160 =$ $= 0,350$	—	0,350	0,402
Сумма			87,233	100

Расход силикохрома с 43 % кремния на 1 т РИР, содержащего 30,704 % Cr₂O₃:

$$25,790 \cdot 1000 : 100 = 257,904 \text{ кг.}$$

В шлаке содержится 3 % королек металла расчетного состава:

$$87,233 \cdot 0,03 : 0,97 = 2,698 \text{ кг,}$$

т. е. выход металла со 100 кг расплава составит:

$$41,447 - 2,698 = 38,749 \text{ кг.}$$

Или в пересчете на базовый вес:

$$38,749 \cdot 73,878 : 60 = 47,711 \text{ баз. кг.}$$

Расход руды на 1 базовую тонну металла

Расход сухой руды на 100 кг РИР:

$$100 : 159,098 \cdot 100 = 62,854 \text{ кг,}$$

или при 50 % Cr_2O_3 : $62,854 \cdot 51,52 : 50 = 64,639$ баз. кг.

Из 64,639 баз. кг руды получено 47,711 баз. кг металла, из X баз. кг руды – 1000 баз. кг металла:

$$X = 64,639 \cdot 1000 : 47,711 = 1354,806 \text{ баз. кг.}$$

Расход извести на 1 базовую тонну металла

Расход извести на 100 кг РИР:

$$70,902 \cdot 100 : 159,098 = 44,565 \text{ кг,}$$

или при 90 % CaO : $44,656 \cdot 94,28 : 90 = 46,684$ баз. кг.

Расход извести на 1 баз. т металла:

$$46,684 \cdot 1000 : 47,711 = 978,471 \text{ баз. кг.}$$

Расход силикохрома на 1 базовую тонну металла

Расход силикохрома на 100 кг РИР при 48 % кремнии:

$$25,790 \cdot 43 : 48 = 23,104 \text{ кг.}$$

Расход силикохрома составит:

$$23,104 \cdot 1000 : 47,711 = 484,245 \text{ кг.}$$

Кратность шлака:

$$87,233 : (0,97 \cdot 41,447) = 2,3.$$

Основность шлака:

$$45,893/31,495 = 1,457$$

или

$$(45,893 + 13,491)/31,495 = 1,896.$$

5. ТЕХНОЛОГИЯ ФЕРРОТИТАНА

Ферротитан при производстве стали используют для легирования и раскисления стали. Титан является стабилизатором, связующим углерод и прочные карбиды, и препятствует образованию карбидов хрома, уменьшает интеркристаллическую коррозию и улучшает свариваемость коррозионностойких хромоникелевых сталей.

Таблица 5.1

Химический состав титановых ферросплавов, по ГОСТ 4761–80

Марка	Ti	Содержание, %									
		C	P	S	Cu	Mo	Zr	V	Sn	Al/Ti	Si/Ti
		Не более									
Ти0	28,0– 35,2	0,10	0,04	0,03	0,05	0,05	0,1	0,2	0,01	0,25	0,12
Ти1	28,0– 35,2	0,15	0,04	0,04	2,0	0,4	0,2	0,4	0,04	0,25	0,16
Ти2	25,0– 35,2	0,20	0,07	0,07	3,5	1,0	0,7	1,0	0,08	0,40	0,28
Тив	не менее 60,0	0,20	0,05	0,05	0,3	0,6	0,6	0,6	0,10	0,070	0,012
Тив1	не менее 60,0	0,40	0,05	0,05	0,5	2,5	2,0	3,0	0,15	0,10	0,02

5.1. Подготовка шихтовых материалов к плавке ферротитана

Шихтовыми материалами для производства ферротитана являются руды и концентраты минералов титана: рутилы (TiO_2), ильмениты ($FeO \cdot TiO_2$), перовскиты ($CaO \cdot TiO_2$) и др. Минералы титана в природе содержат оксиды железа. Содержание TiO_2 колеблется от 90–98 % в рутиле до 39 % в перовските. Все эти соединения имеют различный химический состав, особенно сильно различается в них содержание оксидов железа.

Особое значение для металлургии ферротитана имеют ильменитовые, титаномагнетитовые и титаноциркониевые руды. Их подвергают обогащению гравитационным, магнитным и флотационным методами. Химический

и минералогический состав некоторых концентратов, используемых для выплавки сплава титана, приведен в табл. 5.2 [1].

Таблица 5.2

Химический состав титановых концентратов

Сорт концентрата	Массовое содержание, %			
	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	SiO ₂	Влаги
I	42,0	53,6	2,5	7,0
II	40,0	53,6	2,5	7,0
III	38,0	53,6	4,0	10,0

После обогащения получают титановые концентраты, примерный состав которых приведен в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Состав титановых концентратов

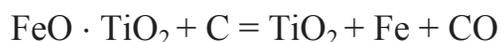
Концентрат	Содержание, %									
	TiO ₂	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	H ₂ O
Ильменитовый	41–	2–	27–	12–	1,5–	0,15–	2,0–	0,5–	0,1–	3–
	45	3,5	36	20	2,5	0,5	3,0	1,0	0,3	10
Перовскитовый	44–	2–3	–	4–6	1,0	31–	1,5–	0,2	0,05	–
	47					37	2,5			

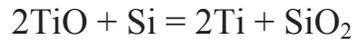
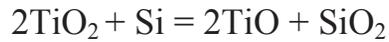
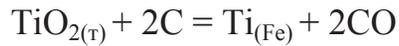
Так как содержание кремния в ферротитане ограничено, то в концентрате содержание кремнезема не должно превышать 2,5 %. Титановые концентраты подвергают окислительному обжигу при 800–1100 °С, в процессе которого удаляют серу, для чего применяются вращающиеся барабанные печи. Непосредственное использование нагретого концентрата после обжига для выплавки дает возможность улучшить тепловой баланс плавки и снизить энергоемкость процесса.

5.2. Выплавка ферротитана

5.2.1. Физико-химические основы производства ферротитана

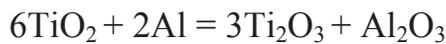
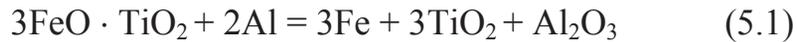
Восстановление титана из оксидов можно осуществить либо карботермическим, либо силикотермическим способом, извлекая титан углеродом с образованием сплава, содержащим железо и высокое содержание углерода по реакции:



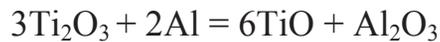


Однако при этом получают феррокорбонат кальция, который может применяться только для раскисления высокоуглеродистых сталей, или при восстановлении кремния получают сплав с низким содержанием Ti – 20–25 %, который имеет ограниченное применение в сталеплавильном производстве. Поэтому широкое применение в производстве сплавов титана получил способ восстановления оксидов титана алюминием [37].

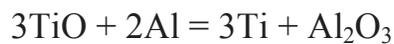
В основу алюмотермического производства ферротитана положено восстановление ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) алюминием в присутствии извести:



$$\Delta G^0 = -87270 + 2,1 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$



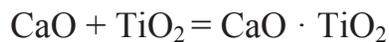
$$\Delta G^0 = -41860 + 14,1 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta G^0 = -114950 + 48,64 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

Основной оксид TiO_2 с Al_2O_3 образует соединение $\text{TiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что существенно затрудняет восстановление титана. В присутствии извести разрушается $\text{TiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и образуется $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Однако при избытке извести возможно ее взаимодействие с TiO_2 по реакции:



Это ведет к снижению активности TiO_2 в шлаке, и соответственно, к уменьшению восстановления шлака. Оптимальное количество извести в шихте не должно превышать 20 % от массы алюминия. Шлак алюмотермического процесса формируется из Al_2O_3 , TiO_2 и CaO (сумма их в шлаке составляет 95–98 %). Кратность шлака 1,3.

Для нормального протекания процесса необходима удельная теплота 2,5–2,6 МДж/кг. Если требуемой термичности шихты не хватает, то ее нужно подогреть.

Поскольку титан с кремнием образует более прочные соединения, чем титан с алюминием, для увеличения степени восстановления титана и уменьшения содержания в стали алюминия в шихту добавляют ферросилиций для получения в сплаве порядка 5 % Si.

Повышение в составе шихты Fe₂O₃ при выплавке ферротитана приводит к повышению термичности процесса и способствует восстановлению титана.

В качестве восстановителя для получения ферротитана в основном используется вторичный алюминий, из которого расплавлением или пульверизацией сжатым воздухом получают порошок (химический состав вторичного алюминия представлен в табл. 5.4).

На рис. 5.1 показана схема производства порошка распылением [38]. Печь для получения алюминиевого расплава отапливается природным газом. Расплавленный алюминий заливают в емкость (2), из которой он под давлением 150–250 кПа поступает в форсунку с параллельной подачей сжатого воздуха. Струя воздуха и порошка алюминия направляется в камеру (3), где порошок охлаждается и по транспортеру (4) поступает в бункер (5), а затем в бадью (6).

Таблица 5.4

Химический состав вторичного алюминия

Марка	Массовая доля, %							
	суммы Al и Mg, не менее	в том числе Mg, не более	примесей, не более					
			Cu	Zn	Si	Sn	As	Всего
AB97	97,0	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	3,0
AB91	91,0	3,0	3,0	0,8	3,0	0,3	0,2	9,0
AB87	87,0	3,0	3,8	3,3	5,0	0,3	0,2	13,0

Примечания: 1. По требованию потребителя массовая доля олова в алюминии может быть не более 0,03 %, в этом случае в обозначение марки алюминия добавляют букву «ф».

2. По требованию потребителя массовая доля кремния в сплаве марки AB91 может быть не более 1,0 %.

3. Нормы в графе «Всего» распространяются на массовые доли указанных в таблице примесей, а также примесей железа, марганца и никеля.

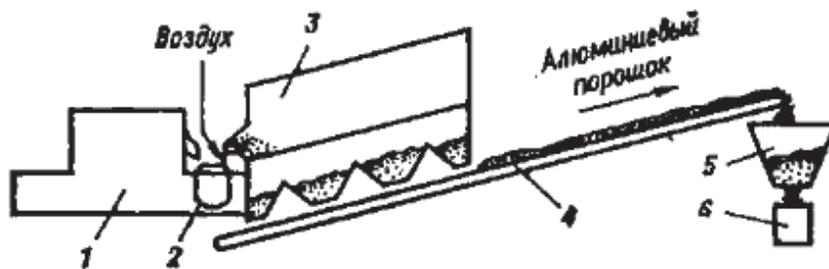


Рис. 5.1. Технологическая схема производства порошка Al:
 1 – плавильная печь; 2 – приемник расплава; 3 – камера распыления;
 4 – транспортер; 5 – бункер; 6 – контейнер

Согласно техническим условиям алюминиевый порошок должен удовлетворять требованиям по фракции частиц (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Фракции частиц

Фракция	Содержание, %	
	I сорт	II сорт
0,1	≥ 20	≥ 25
0,1–1,0	> 70	> 65
1,0–3,0	≥ 15	≥ 20

Оптимальные условия для получения порошка: температура алюминия в емкости (котел) 983–1023 К, давление над металлом 170 кПа, давление воздуха 450–500 кПа и удельный расход воздуха 0,28–0,30 кг/т порошка. Производительность форсунки составляет 1000–1500 кг/ч. Возможно применение жидкого алюминия, что более безопасно по сравнению с использованием порошка алюминия. А расплавление алюминия можно осуществлять в электрических печах сопротивления.

5.2.2. Подготовка материалов к плавке

Успешное применение тонкоизмельченных материалов может быть достигнуто только при их окусковании путем брикетирования. Большое значение для плавки имеет точность дозировки и тщательное перемешивание шихты, чем обеспечивается равномерное восстановление в каждом элементарном объеме шихты, что и требуется при внепечном процессе.

Схема установки по подготовке смеси указана на рис. 5.2 [2].

Продолжительность смешивания не менее 15 мин. Смешанную шихту пересыпают в бадью и перемещают в приемный бункер запасной камеры.

При получении ферротитана используют флюс, которым служит свежееобожженная молотая известь ≤ 3 мм 90 % CaO и молотый ферросилиций (ФС45 или ФС78) фракции ≤ 20 мм.

В процессе плавки применяют богатую железную руду (Fe_2O_3 95–97 %), предварительно подвергнутую сушке, измельчению и просеиванию через сито 5 мм. Максимальная эффективность процесса достигается при одинаковой крупности шихтовых материалов.

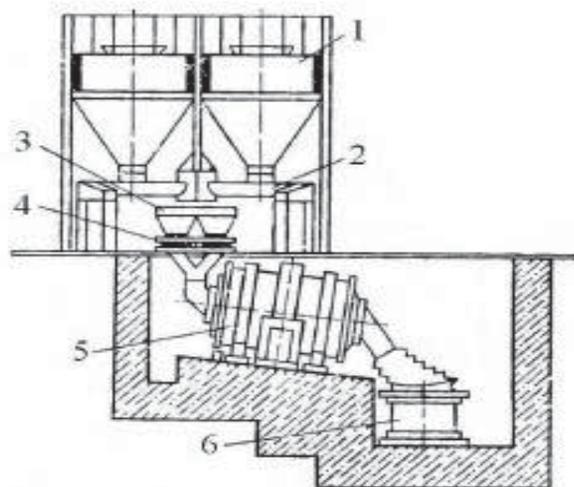


Рис. 5.2. Схема подготовки смеси для плавки ферротитана:

1 – бункер; 2 – весодозирующая тележка; 3 – смеситель; 4 – бадья

5.3. Технология выплавки ферротитана

Технологическая схема производства ферротитана приведена на рис. 5.3 [24].

В качестве плавильного агрегата используют разборный горн на тележке, футерованный путем торкретирования молотым магнезитом. Плавку ведут с нижним запалом. Запальная смесь состоит из селитры и магниевой стружки. После начала процесса в горн загружают шихту. Скорость процесса составляет $300 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мин}$. В результате плавки получают слиток от 3 до 45 т. Длительность

плавки порядка 18–20 мин. Для осаждения капель сплава титана в конце плавки в горн дают осадительную смесь богатой железной руды и алюминия с целью уменьшения потерь сплава со шлаком.

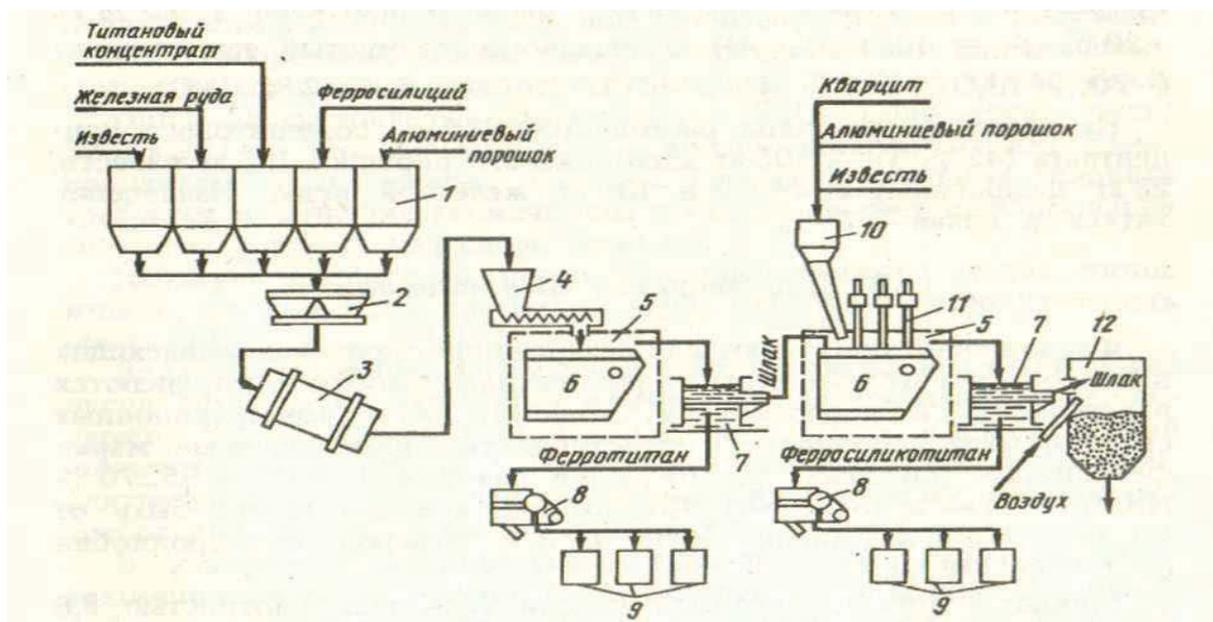


Рис. 5.3. Технологическая схема производства ферротитана:

1 – дозировочный бункер; 2 – весы; 3 – барабан-смеситель; 4 – шнековый питатель; 5 – плавильная камера; 6 – плавильный горн; 7 – металлоприемник; 8 – щековая дробилка; 9 – упаковочная тара; 10 – печной карман; 11 – электроды; 12 – установка сухой грануляции шлака

Плавку ведут «на блок» без довосстановления титанистых шлаков и с довосстановлением. В первом случае плавку ведут в специальной шахте (рис. 5.4).

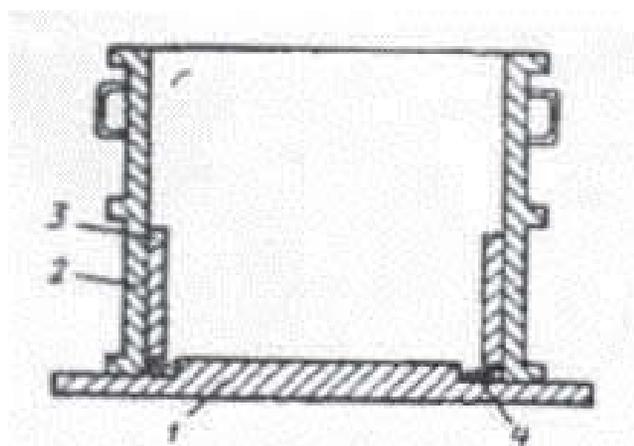


Рис. 5.4. Шахта для плавки ферротитана:

1 – чугунный поддон; 2 – разборная чугунная шахта; 3 – шаблон цилиндра

Высота шахты выбирается из расчета, чтобы блок металла и шлака занимал $\frac{3}{4}$ высоты шахты. Диаметр блока металла примерно в пять раз больше его высоты. Стремление уменьшить толщину слитка связано с ликвацией алюминия и титана.

На тележку устанавливают чугунный поддон (1) и разъемную чугунную шахту (2). На дно шахты засыпают и утрамбовывают слой магнезитового порошка или молотого высокоглиноземистого шлака толщиной 200–250 мм. На подину устанавливают шаблон цилиндра из кровельного железа высотой 460 мм таким образом, чтобы его низ вошел на 40–50 мм в засыпку подины; пространство между шаблоном и стеной шахты засыпают молотым шлаком или магнезитовым порошком (3).

Тележку с собранной шахтой закатывают в запальную камеру, снабженную вытяжной вентиляцией. На дно шахты из бункера насыпают около 500–600 кг шихты и зажигают ее запальной смесью. Состав запальной смеси может быть различным. Одна из смесей, например, состоит из 500 г магниевой стружки и 500 г селитры.

Смесь помещают в лунку в центре засыпного слоя шихты и поджигают с помощью электрической искры, факела и т. п. Теплом горячей смеси сначала зажигается близлежащая шихта, а от нее вся масса шихты; через 40–50 с после воспламенения запальной смеси в шихту равномерно, с помощью шнека подается из бункера шихта.

Для уменьшения теплоизлучения плавку стараются вести таким образом, чтобы зеркало ванны было закрыто слоем шихты равномерно по всей площади шахты.

Для отвердевания и охлаждения блок выдерживают в шахте в течение 10 ч, после этого разбирают шахту, снимают ее верхнюю половину и блок металла с расположенным над ним шлаком, дополнительно в течение 10 ч выдерживают на вагонетке.

После полного затвердевания снимают блок шлака и вывозят его в отвал, а блок металла на площадке переносят в бак, где охлаждают водой. Благодаря резкому охлаждению блок металла трескается, что облегчает его разделку.

Блок ферротитана дробят на куски массой не более 10 кг, контролируют на чистоту от включения шлака, если нужно, чистят от шлака и после получения анализа упаковывают в железные бочонки или бигбеги.

Технико-экономические показатели. Удельный расход шихты на 1 т ферротитана (с 20 % Ti), кг:

ильменитовый концентрат (38 % TiO ₂)	1030;
алюминиевая крупка	400;
железная руда	100;
известь	100;
ферросилиций 75%-й	10;
отходы производства	85.

Извлечение титана составляет 70–75 %.

Во втором случае, с целью уменьшения потерь титана со шлаком и получения высокоглиноземистого полупродукта, плавку ведут с выпуском жидких продуктов в металлоприемник, из которого шлак переливают в плавильный горн, в который добавляют известь, кварцит, ферросилиций и алюминиевый порошок. Горн помещают под электроды (рис. 5.5).

В результате плавки получают ферросиликотитан (~ 25 % Ti; 30 % Si и 10–25 % Al). По схеме, указанной на рис. 5.5, б, получают дополнительный высокоглиноземистый полупродукт (~ 70 % Al₂O₃; 2–4 % TiO₂; 16–17 и CaO 0,1–0,3 % FeO). На 1 т ферротитана расходуется 880 кг ильменитового концентрата с содержанием ~ 42 % TiO₂, 450 кг алюминиевого порошка, 105 кг извести, 23 кг ферросилиция ФС75 и 100 кг железной руды, извлечение титана в сплав приблизительно 78 %.

На заводах используется также технология выплавки ферротитана с введением в шихту жидкого алюминия. Жидкий алюминий под давлением вводят во вращающуюся смесительную машину, в которую заранее загружают

обожженный ильменитовый концентрат. Расплав алюминия попадает через рассекатель внутрь вращающихся слоев концентрата. Алюминий измельчается, истираясь между слоями концентрата, которые движутся с различной скоростью, в результате тормозящего воздействия стенок смесителя. Применение жидкого алюминия или его порошка определяется технико-экономической и организационной целесообразностью.

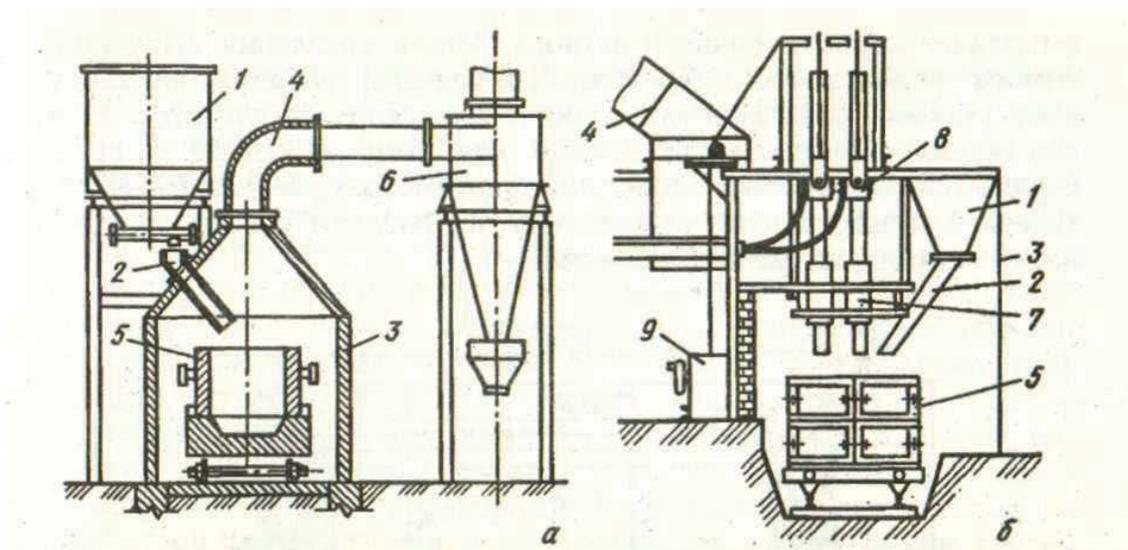


Рис. 5.5. Схема получения ферросиликотитана:

а – горн без электроподогрева, *б* – электропечной агрегат для металлотермической плавки с подогревом:

1 – бункер с шихтой; 2 – питатель; 3 – плавильная камера; 4 – газоотвод;
5 – плавильный горн; 6 – циклон; 7 – электрод; 8 – электрододержатель;
9 – механизм перемещения электродов

5.4. Расчет шихты для плавки ферротитана

Состав исходных материалов для выплавки ферротитана представлен в табл. 5.6. Расчет ведется на 100 кг титанового концентрата [3].

На основании практических данных принимается:

1. 70 % TiO_2 восстанавливаются до титана, 15 % TiO_2 до TiO и 15 % до Ti_2O_3 .

2. 97 % Fe_2O_3 железной руды и концентрата восстанавливается до железа и 3 % до FeO ; 100 % FeO концентрата восстанавливается до железа.

3. 90 % кремнезема восстанавливается до кремния.

4. Отношение Al к Ti в сплаве составляет 0,25.

5. На 100 кг концентрата расходуется 2 кг железной руды (для повышения термичности процесса) в шихту и 6 кг для осаждения корольков; 1 кг ферросилиция в шихту и 0,5 кг для осаждения; 1,5 кг алюминия для осаждения [37].

6. 50 % кремния из ферросилиция переходит в сплав, 50 % участвует в восстановлении.

7. 86 % алюминия участвует в восстановлении, 11 % переходит в сплав, 3 % окисляется кислородом воздуха.

Таблица 5.6

Состав исходных материалов

Материалы	Содержание, %												
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	S	п.п.п.	Al ₂ O ₃	Si	Cu	Fe	Al
Титановый концентрат обожженный	44,5	15,0	33,45	3,0	1,6	0,8	0,05	–	1,6	–	–	–	–
Железная руда	–	–	96,0	2,0	–	1,0	–	–	1,0	–	–	–	–
Известь	–	–	–	5,0	–	90	–	3,0	2,0	–	–	–	–
Крупка алюминиевая	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	2,0	2,0	95,0
Ферросилиций	–	–	–	–	–	–	–	–	–	75,0	–	23,0	2,0

5.4.1. Расход количества восстановителя

Восстановление титана из оксидов производится кремнием и алюминием: 1 кг 75%-го ферросилиция, заданного в шихту, вносит кремния $1,0 \cdot 0,75 = 0,75$ кг.

Из этого количества 50 % переходит в сплав, а 50 % связывает

$$0,375 \cdot \frac{32}{28} = 0,43 \text{ кг кислорода.}$$

Необходимо связать алюминием $29,67 - 0,43 = 29,24$ кг кислорода.

Расчет количества связываемого кислорода

Исходный оксид	Продукт	Из 100 кг концентрата и 2 кг железной руды восстанавливается	При восстановлении выделяется кислорода, кг
TiO ₂	Ti	$44,5 \cdot 0,7 \cdot \frac{48}{80} = 18,69 \text{ кг Ti}$	$44,5 \cdot 0,7 \cdot \frac{32}{80} = 12,46$
TiO ₂	TiO	$44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{64}{80} = 5,34 \text{ кг TiO}$	$44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{16}{80} = 1,34$
TiO ₂	Ti ₂ O ₃	$44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{144}{160} = 6 \text{ кг Ti}_2\text{O}_3$	$44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{16}{160} = 0,67$
FeO	Fe	$15 \cdot 1,0 \cdot \frac{56}{72} = 11,67 \text{ кг Fe}$	$15 \cdot \frac{16}{72} = 3,33$
Fe ₂ O ₃	Fe	$33,45 \cdot 0,97 \cdot \frac{112}{160} = 22,71 \text{ кг Fe}$	$33,45 \cdot 0,97 \cdot \frac{48}{160} = 9,73$
Fe ₂ O ₃	Fe	$2 \cdot 0,96 \cdot 0,97 \cdot \frac{112}{160} = 1,30 \text{ кг Fe}$	$1,92 \cdot 0,97 \cdot \frac{48}{160} = 0,56$
Fe ₂ O ₃	FeO	$33,45 \cdot 0,03 \cdot \frac{144}{160} = 0,90 \text{ кг FeO}$	$1,06 \cdot \frac{16}{160} = 0,11$
Fe ₂ O ₃	FeO	$2 \cdot 0,96 \cdot 0,03 \cdot \frac{144}{160} = 0,05 \text{ кг FeO}$	
SiO ₂	Si	$(3,0 + 2 \cdot 0,02) \cdot 0,9 \cdot \frac{28}{60} = 1,28 \text{ кг Si}$	$3,04 \cdot 0,9 \cdot \frac{32}{60} = 1,46$
Всего			29,67

Требуется алюминия

$$29,67 \cdot \frac{54}{48} = 32,89 \text{ кг.}$$

Перейдет алюминия в сплав

$$\frac{32,89 \cdot 0,11}{0,86} = 4,21 \text{ кг.}$$

Здесь 0,86 – коэффициент использования алюминия на восстановление, 0,11 – коэффициент перехода алюминия в сплав.

С учетом угара и перехода алюминия в сплав требуется алюминиевой крупки:

$$\frac{32,89 + 4,21}{0,95 \cdot 0,97} = \frac{37,1}{0,92} = 40,32 \text{ кг.}$$

5.4.2. Расчет количества и состава сплава

В качестве осадителей корольков сплава на шлак присаживается термитная смесь следующего состава, кг:

железная руда 6;

алюминиевая крупка 1,5;

ферросилиций 75%-й 0,5.

Алюминий связывает кислорода

$$1,5 \cdot 0,95 \cdot 0,97 \cdot \frac{48}{54} = 1,23 \text{ кг.}$$

Кремний связывает кислорода

$$0,5 \cdot 0,75 \cdot 0,5 \cdot \frac{32}{28} = 0,21 \text{ кг.}$$

При этом восстанавливает из руды

$$\frac{(1,23+0,21) \cdot 112}{48} = 3,36 \text{ кг железа и переходит в сплав.}$$

Состав сплава приведен в табл. 5.6.

5.4.3. Расчет количества и состава шлака

Для снижения температуры плавления шлака в шихту добавляют 9 кг извести на 100 кг концентрата и в состав осадителя 1 кг на 100 кг концентрата.

Вес и состав шлака приведены в табл. 5.8.

$$\text{Кратность шлака } \frac{96,29}{66,13} = 1,45.$$

Для окисления избыточного алюминия требуется кислорода воздуха:

$$40,32 \cdot 0,95 \cdot 0,03 \cdot \frac{48}{54} = 1,02 \text{ кг.}$$

$$\text{Кислороду сопутствует азот: } 1,02 \cdot \frac{77}{23} = 3,38 \text{ кг.}$$

$$\text{Известь выделяет летучих: } 10,0 \cdot 0,03 = 0,3 \text{ кг.}$$

Таблица 5.8

Расчет состава сплава

Элемент	Переход в сплав, кг					Состав сплава, %
	Из концентрата	Из алюминия	Из ферросилиция	Из железной руды	Итого	
Титан	18,69	–	–	–	18,69	28,26
Железо	11,67 + 22,71	$(40,32 + 1,5) \times 0,02 = 0,84$	$(1,0 + 0,5) \cdot 0,23 = 0,35$	$1,30 + 3,36 = 4,66$	40,23	60,83
Алюминий	–	4,21	$1,5 \cdot 0,02 = 0,03$	–	4,24	6,41
Кремний	$3,0 \cdot 0,9 \cdot \frac{28}{60} = 1,26$	$41,88 \cdot 0,01 = 0,42$	$1,0 \cdot 0,75 \cdot 0,5 = 0,37$	$2 \cdot 0,02 \cdot 0,9 \cdot \frac{28}{60} = 0,02$	2,07	3,13
Медь	–	$41,88 \cdot 0,02 = 0,85$	–	–	0,85	1,29
Сера	$100 \cdot 0,0005 = 0,05$	–	–	–	0,05	0,08

Примечание: отношение Al : Ti = 6,41 : 28,26 = 0,23 (меньше 0,25, по ГОСТ, для марки Тi0);

Si : Ti = 3,13 : 28,26 = 0,11 (меньше 0,18, по ГОСТ, для марки Ti).

Таблица 5.9

Расчет количества и состава шлака

Окси д	Поступает в шлак, кг					Состав шлака, %	
	Из концентрата	От окисления алюминиевой крупки	От окисления ферросилиция	Из железной руды	Из извести	Итого	
Al ₂ O ₃	1,6	$\frac{(41,82 \cdot 0,95 - 4,21) \cdot 102}{54} = 67,09$	—	$8 \cdot 0,01 = 0,08$	$10 \cdot 0,02 = 0,2$	68,97	71,64
TiO	5,34	—	—	—	—	5,34	5,54
Ti ₂ O ₃	6,00	—	—	—	—	6	6,23
SiO ₂	$3,0 \cdot 0,1 = 0,3$	—	$\frac{(1 \cdot 0,75 \cdot 0,5 + 0,5 \cdot 0,75) \cdot 60}{28} = 1,77$	$2 \cdot 0,02 \cdot 0,1 + 6 \times 0,02 = 0,124$	$10 \cdot 0,05 = 0,5$	2,69	2,78
FeO	$33,45 \cdot 0,03 \times \frac{144}{160} = 0,90$	—	—	$2 \cdot 0,96 \cdot 0,03 \cdot \frac{144}{160} + 0,86^* = 0,912$	—	1,81	1,88
MgO	1,6	—	—	—	—	1,6	1,66
CaO	0,8	—	—	$8 \cdot 0,01 = 0,08$	$10 \cdot 0,9 = 9$	9,88	10,27
Всего	16,54	67,09	1,77	1,19	9,7	96,29	100,0

* В кг руды содержится $6 \cdot 0,96 \cdot \frac{112}{160} = 4,23$ кг железа; 3,36 кг из них восстановлено, остаток в шлаке в виде FeO составляет

$0,67 \cdot 72 : 56 = 0,86$ кг.

5.4.4. Материальный баланс

Таблица 5.10

Материальный баланс

Задано	кг	Получено	кг
Концентрат	100,0	Сплав	66,13
Алюминиевая крупка	41,82	Шлак	96,29
Железная руда	8	Газы (3,38 + 0,3)	3,68
Известь	10		
Ферросилиций 75%-й	1,5		
Воздух (1,02 + 3,38)	4,4		
Невязка	0,38 (0,23)		
Всего	166,1	Всего	166,1

Извлечение титана составит при условии содержания титана в концентрате 44,5 %:

$$44,5 \cdot 48 / 80 = 26,72 \text{ кг.}$$

Титана в сплаве 18,69 кг, извлечение титана

$$\frac{18,69 \cdot 100}{26,7} = 70 \text{ \%}.$$

Таблица 5.11

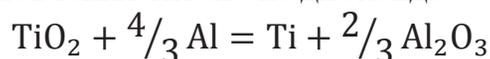
Расход материалов, кг

Материалы	На 1 т сплава (28 % Ti)	В пересчете на 25 % Ti
Концентрат	$(44,5 \% \text{ TiO}_2) \cdot \frac{100 \cdot 1000}{66,13} = 1512$	$1512 \cdot \frac{25}{28} = 1350$
Алюминиевая крупка	$(95 \% \text{ Al}) \cdot 41,82 \cdot \frac{100}{66,13} = 632$	565
Железная руда	$8 \cdot \frac{100}{66,13} = 120$	108
Ферросилиций 75%-й	$1,5 \cdot \frac{100}{66,13} = 22$	20
Известь	$10 \cdot \frac{100}{66,13} = 151$	135

5.5. Расчет теплового баланса плавки

5.5.1. Приход тепла

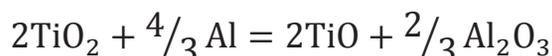
1. Теплота восстановления титана из диоксида:



$$\Delta H = -196930 \text{ Дж.}$$

$$g_1 = 44,5 \cdot 0,7 \cdot \frac{196930}{80} = 76719 \text{ кДж.}$$

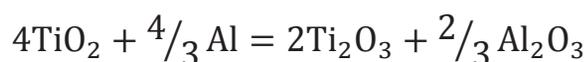
2. Теплота восстановления TiO_2 до TiO :



$$\Delta H = -410620 \text{ Дж.}$$

$$g_2 = 44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{410620}{160} = 17137 \text{ кДж.}$$

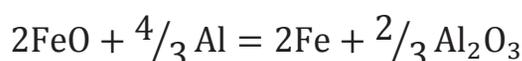
3. Теплота восстановления TiO_2 до Ti_2O_3 :



$$\Delta H = -586600 \text{ Дж.}$$

$$g_3 = 44,5 \cdot 0,15 \cdot \frac{586600}{320} = 12235 \text{ кДж.}$$

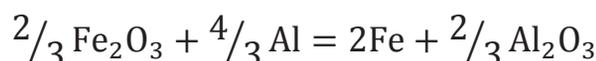
4. Теплота восстановления FeO до Fe :



$$\Delta H = -565650 \text{ Дж.}$$

$$g_4 = 15 \cdot \frac{565650}{144} = 58922 \text{ кДж.}$$

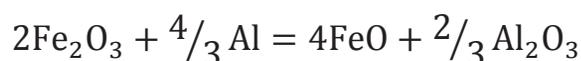
5. Теплота восстановления Fe_2O_3 до Fe :



$$\Delta H = -565650 \text{ Дж.}$$

$$g_4 = 24,41 \cdot \frac{565650}{108} = 127847 \text{ кДж.}$$

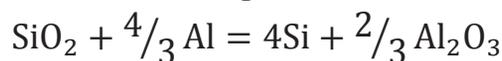
6. Теплота восстановления Fe_2O_3 до FeO :



$$\Delta H = -543862 \text{ Дж.}$$

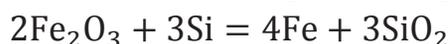
$$g_6 = 1,81 \cdot \frac{543862}{4 \cdot 72} = 3418 \text{ кДж.}$$

7. Теплота восстановления кремнезема:



$$g_1 = 2,74 \cdot \frac{247763}{60} = 11405 \text{ кДж.}$$

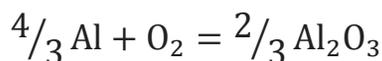
8. Теплота восстановления Fe_2O_3 кремнием ферросилиция:



$$\Delta H = -962569 \text{ Дж.}$$

$$g_1 = (0,375 + 0,375) \cdot \frac{962569}{3 \cdot 28} = 8594 \text{ кДж.}$$

9. Окисление алюминия кислородом воздуха:



$$\Delta H = -1098620 \text{ Дж.}$$

$$g_1 = 1,15 \cdot \frac{1098620}{36} = 35095 \text{ кДж.}$$

Итого экзотермические реакции дают тепла:

$$g_{\Sigma} = g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 + g_7 + g_8 + g_9 \text{ кДж.}$$

$$g_{\Sigma} = 76719 + 17137 + 12235 + 58922 + 127847 + 3418 + 11405 + \\ + 8594 + 35095 = 351372 \text{ кДж.}$$

10. Физическое тепло материалов.

Концентрат, руду, известь и алюминий подогревают до 200°C .

В расчетах теплоемкость концентрата принимается равной теплоемкости железной руды ($1,006 \text{ кДж/кг}\cdot^\circ\text{C}$).

$$100 \text{ кг концентрата вносят } 1,006 \cdot 100 \cdot 200 = 20118 \text{ кДж;}$$

$$8 \text{ кг железной руды вносят } 1,006 \cdot 8 \cdot 200 = 1610 \text{ кДж;}$$

$$10 \text{ кг извести вносят при теплоемкости } 0,729 \text{ кДж/кг}\cdot^\circ\text{C}$$

$$0,729 \cdot 10 \cdot 200 = 1458 \text{ кДж;}$$

$$41,82 \text{ кг алюминиевой крупки при теплоемкости } 0,8977 \text{ кДж/кг}\cdot^\circ\text{C}$$

$$0,897 \cdot 41,82 \cdot 200 = 7500 \text{ кДж.}$$

Итого все материалы вносят $20118 + 1610 + 1458 + 7500 = 30686$ кДж.

Суммарный приход тепла:

$$351372 + 30686 = 382058 \text{ кДж.}$$

На 1 кг участвующих в процессе материалов будет получено:

$$\frac{382058}{161,7} = 2363 \text{ кДж.}$$

161,7 – приход материалов по материальному балансу за минусом массы воздуха ($166,1 - 4,40 = 161,7$), кг.

5.5.2. Расход тепла

Теплосодержание металла и шлака рассчитывается следующим образом.

Определяется количество тепла, необходимого для:

– нагрева металла и шлака от 25°C до температуры плавления;

– расплавления;

– перегрева жидкого металла и шлака до 1850°C (2123 K).

Атомарная теплоемкость железа в интервале температур:

$$\text{от } 273 \text{ до } 1050^\circ\text{C} \quad C_p = 4,13 + 6,38 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\text{от } 1050 \text{ до } 1181^\circ\text{C} \quad C_p = 11,5 + 12 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\text{от } 1181 \text{ до } 1674^\circ\text{C} \quad C_p = 7 + 4 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\text{от } 1674 \text{ до } 1803^\circ\text{C} \quad C_p = 45,15 \text{ кДж/моль.}$$

Для жидкого железа $C_p = 34,15$ кДж/моль.

Теплосодержание при нагреве от T_1 до T_2 получают путем интегрирования уравнения теплоемкости в пределах между T_1 и T_2 по определенному интегралу

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (5.2)$$

Таким образом, теплосодержание железа считается из:

$$Q_1 = 4,13 \int_{238}^{1050} dT + 6,38 \cdot 10^{-3} \int_{238}^{1050} T dT.$$

$$Q_1 = 26560 \text{ Дж.}$$

$$Q_2 = 11,5 \int_{1050}^{1181} dT + 12 \cdot 10^{-3} \int_{1050}^{1181} T dT.$$

$$Q_2 = 13563 \text{ Дж.}$$

$$Q_3 = 7 \int_{1181}^{1674} dT + 4 \cdot 10^{-3} \int_{1181}^{1674} T dT.$$

$$Q_3 = 26255 \text{ Дж.}$$

$$Q_4 = C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

$$Q_4 = 11 \cdot (1803 - 1674) = 5946 \text{ Дж.}$$

Аналогично рассчитывается теплосодержание для жидкого железа:

$$Q_5 = 8,5 \cdot (2123 - 1803) = 10928.$$

Теплота превращений, Дж:

$$\text{Fe}_\alpha \text{ в } \text{Fe}_\beta \quad \Delta H_1 = 691;$$

$$\text{Fe}_\beta \text{ в } \text{Fe}_\gamma \quad \Delta H_2 = 1446;$$

$$\text{Fe}_\gamma \text{ в } \text{Fe}_S \quad \Delta H_3 = 1027;$$

$$\text{Fe}_S \text{ в } \text{Fe}_ж \quad \Delta H_4 = 14946.$$

Полное теплосодержание складывается:

$$Q_{Fe} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4.$$

$$Q_{Fe} = 26560 + 13563 + 26255 + 5946 + 10928 + 691 + 1446 + \\ + 1027 + 14916 = 101332 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Теплосодержание 1 кг железа составит

$$\frac{101332}{56} = 1809 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание титана определим по формуле (5.2) для соответствующих интервалов температуры.

$$Q_1 = 5,25 \int_{298}^{1150} dT + 2,52 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{1150} T dT = 25182 \text{ Дж.}$$

C_p – для жидкого титана 31,4 Дж/моль, тогда

$$Q_2 = C_p \cdot (2123 - 1423) = 30587.$$

Теплота превращения составляет:

$$\text{Ti}_\alpha \text{ в } \text{Ti}_\beta \quad \Delta H_1 = 3980 \text{ Дж};$$

$$\text{Ti}_\beta \text{ в } \text{Ti}_ж \quad \Delta H_2 = 18239 \text{ Дж.}$$

Общее теплосодержание титана составит

$$Q_{Ti} = Q_1 + Q_2 + \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

$$Q_{Ti} = 25182 + 30587 + 3980 + 18239 = 77988 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Теплосодержание 1 кг титана будет равно:

$$\frac{77988}{48} = 1625 \text{ кДж.}$$

Атомная теплоемкость твердого алюминия для интервала температур (273–932 °С):

$$C_p = 4,88 + 3,22 \cdot 10^{-3} \cdot T.$$

Для жидкого алюминия $C_p = 29,33 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Теплота плавления алюминия $\Delta H = 10685 \text{ Дж}$.

Атомное теплосодержание твердого алюминия при 932 К для интервала температур от 273 до 932 К: $Q_1^{\text{Al}} = 18009 \text{ Дж}$.

Нагрев жидкого алюминия до 1850 °С (2123 К) составит в интервале температур от 932 до 2123 К.

$$Q_2^{\text{Al}} = 29,33 \cdot (2123 - 932) = 34639 \text{ Дж.}$$

Полное теплосодержание составит:

$$Q_{\text{Al}} = Q_1^{\text{Al}} + Q_2^{\text{Al}} + \Delta H,$$

$$Q_{\text{Al}} = 18009 + 34639 + 10685 = 63333 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Теплосодержание 1 кг алюминия равно $\frac{63333}{27} = 2346 \text{ кДж}$.

Атомная теплоемкость твердого кремния в интервале температур от 298 до 1173 К рассчитывается по формуле:

$$Q_1 = 5,74 \int_{298}^{1173} dT + 0,617 \cdot 10^{-3} \int_{298}^{1173} T dT - 101 \cdot 10^{-5} \int_{298}^{1173} T dT,$$

$$Q_1 = 21650 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Атомную теплоемкость кремния в жидком состоянии рассчитывают по формуле:

$$Q_2 = 5,33 \int_{1173}^{1687} dT + 1,058 \cdot 10^{-3} \int_{1173}^{1687} T dT.$$

Для расчета принимается известная величина: $Q_2 = 14736 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

При нагреве от 1687 до 2123 К Q_3 будет равно:

$$Q_3 = C_p(2123 - 1687),$$

$$Q_3 = 27,74(2123 - 1687) = 12094 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Теплота плавления кремния $\Delta H = 39637$ Дж.

Полное теплосодержание кремния при температуре 1850 °С рассчитывается путем сложения всех величин:

$$Q_{\text{Si}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \Delta H,$$

$$Q_{\text{Si}} = 21650 + 14736 + 12094 + 39637 = 88117 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Теплосодержание 1 кг кремния будет равно $\frac{88117}{28} = 3147$ кДж.

Теплосодержание 1 кг ферротитана с 2,3 % Ti; 61 % Fe; 6,4 % Al; 3,1 % Si при 1850 °С составит

$$1625 \cdot \frac{28,3}{100} + 1809 \cdot \frac{61}{100} + 2346 \cdot \frac{0,4}{100} + 3147 \cdot \frac{3,1}{100} = 1811 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака можно посчитать приблизительно по формуле:

$$q_{\text{ш}} = 0,28 \cdot t + 50.$$

Для $t = 1850$ °С $q_{\text{ш}} = 2380$ кДж. Тогда 96,3 кг шлака будут иметь теплосодержание, равное

$$2380 \cdot 96,3 = 229200 \text{ кДж.}$$

Таблица 5.12

Тепловой баланс плавки:

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Экзотермические реакции	351372	91,67	Теплосодержание сплава	119761	31,35
Физическое тепло материалов	30686	8,33	Теплосодержание шлака	229200	59,95
			Тепловые потери на разности прихода и расхода	33197	8,7
Итого	382058	100	Итого	382058	100

5.6. Выплавка ферротитана в индукционных печах

Преимущества индукционного способа производства ферротитана:

- хорошо регулируемый тепловой режим;
- более низкая температура плавления по сравнению с алюминотермическим ферротитаном;
- минимальный угар элементов;
- наименьший расход электроэнергии по сравнению с ВДП и ЭСП;
- высокое содержание ведущего элемента, порядка 70 %;
- минимальное количество вредных примесей: углерода (С) и азота (N);
- время плавления и растворения ФТи 70 в обрабатываемом металле минимальное, так как температура плавления значительно ниже точки кристаллизации стали [1];
- присущие ферротитану механическая прочность, обеспечивающая удовлетворительную дробимость при образовании минимума мелких фракций (пыли); низкие значения пористости, рассыпаемости и ликвации элементов в слитке; удовлетворительный гранулометрический состав и хороший товарный внешний вид; благоприятная микроструктура;
- возможность использования практически всех видов титановых отходов и стального лома.

Благоприятные условия применения индукционного метода выплавки ферротитана создаются при получении эвтектического состава (68–71 % титана), имеющего низкую температуру плавления (1085 °С) (диаграмма железо – титан (рис. 5.6)) [37]. Технологический процесс производства высокопроцентного ферротитана индукционным способом состоит из следующих основных операций:

- подготовка шихтовых материалов;
- расчет и подача навески к печи;
- загрузка и плавление шихтовых материалов;
- разливка металла;
- охлаждение слитков;
- измельчение, упаковка и транспортировка.

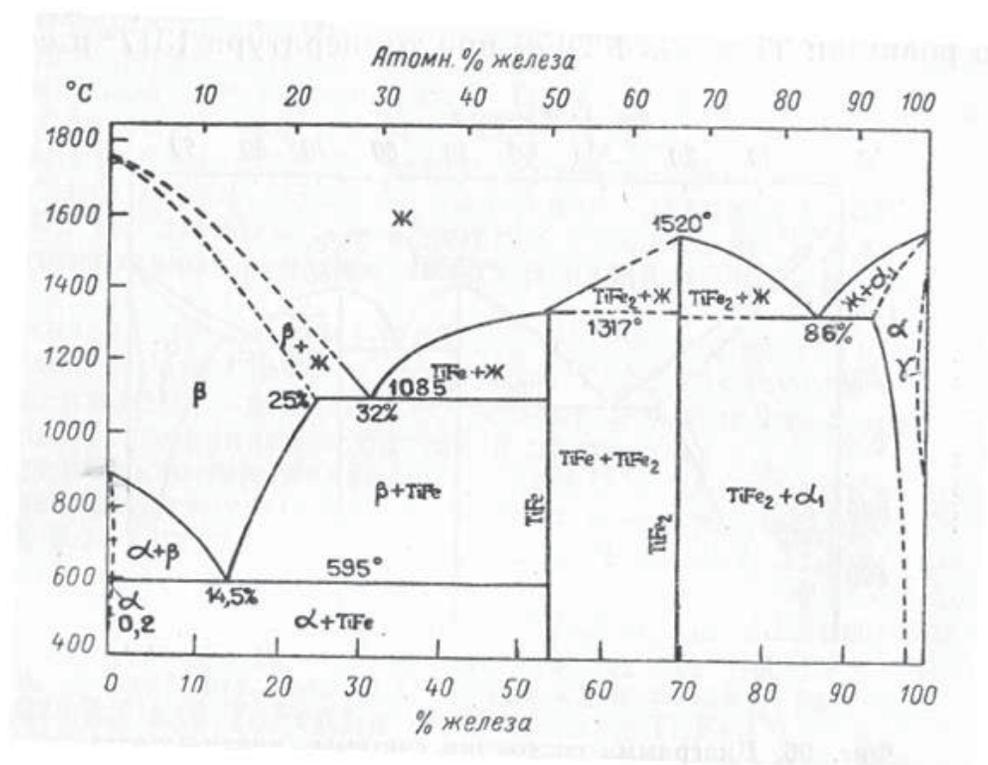


Рис. 5.6. Диаграмма состояния системы Fe–Ti [1]

5.6.1. Подготовка шихты и выплавка ферротитана

В качестве шихтовых материалов для выплавки ферротитана используют:

- стальной лом и отходы сорта 1А и 4А по ГОСТ 2787–75;
- некондиционные отходы титановых сплавов по СТП 05.139–00;
- отсеvy мелочи, образующейся при дроблении сплава, в количестве не более 50 кг на плавку.

Выплавку ферротитана осуществляют в индукционных электропечах промышленной частоты. Печи открытого типа с магнетитовой футеровкой и садкой 600–650 кг (рис. 5.7).

Разливку металла производят непосредственно из печи в чугунную изложницу, освобожденную от предыдущих слитков. Для избежания привара и разъедания изложницы ее смазывают смесью состава: асбестит, асбозурит или асбестовая крошка – 70 % и графит – 30 %, разведенного водой до консистенции сметаны, или известью, разведенной водой до порции 1:10. Изложница

прямоугольная, внутренние размеры 600×1500 мм (низ) и 800×1700 мм (верх); толщина слитка 200–250 мм.

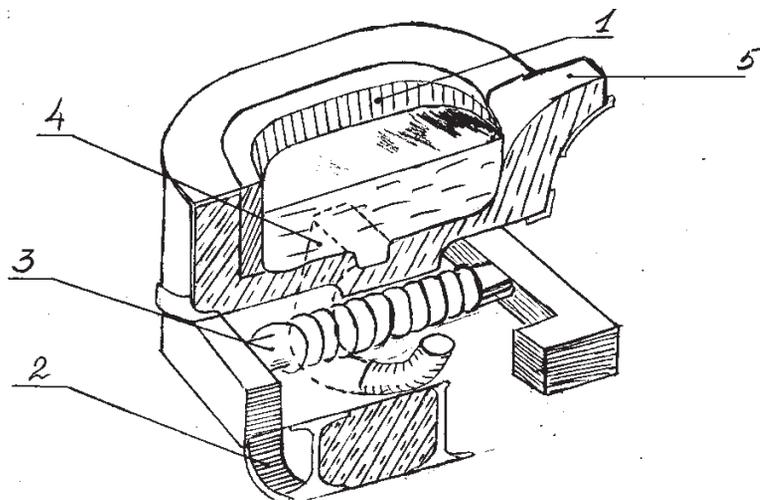


Рис. 5.7. Схема индукционной канальной печи типа «Аякс»:

1 – шахта; 2 – подовый камень с плавильным каналом; 3 – магнитопровод с индуктором; 4 – кольцевой канал с расплавленным металлом; 5 – сливной носок

Высокопроцентный ферротитан обладает повышенной хрупкостью, что дает возможность дробить его до куска массой не более 15 кг непосредственно на раздаточном столе дробильной установки при температуре слитка менее 100 °С [1].

Технологические характеристики индукционной канальной печи:

максимальная потребляемая мощность, кВт300;

подводимое в индуктор напряжение, В500;

частота тока, Гц50;

размеры канала:

наружный диаметр, мм610;

внутренний диаметр, мм540;

толщина футеровки, мм240.

Шихтовые материалы для выплавки высокопроцентного ферротитана:

- титановая стружка высокопроцентных сплавов титана;
- отходы гарнисажной плавки в виде сплесов и кусков;
- отходы и заготовка высокопроцентного ферротитана;
- дефектная титановая губка;
- стальной лом.

Титановая стружка, применяемая в качестве шихты, должна быть предварительно раздроблена, обезжирена, просушена и просепарирована, а стальная стружка – раздроблена, обезжирена и просушена. Перед загрузкой в печь стружку брикетируют методом прессования на брикет-прессе типа Б-6238 усилием в 600 тс. Предварительно стальную и титановую стружку перемешивают в барабанном смесителе в соотношении 70 % Ti и 30 % Fe.

Первую плавку ферротитана на печи после ремонта проводят на жидком ферротитане, выплавленном в другой печи, для создания гарнисажа по специальному технологическому режиму в течение пяти часов.

Загрузку шихтовых материалов осуществляют через лоток методом сталкивания в следующем порядке:

- мелкие титановые отходы до полного покрытия болота в печи;
- половина навески стального лома;
- титановые отходы.

После расплавления шихты вводят оставшуюся часть стального лома, титановую стружку и титановые отходы. В процессе плавления производят осаживание шихты титановым прутом. В случае загустения расплава добавляют алюминий (по 3 кг).

Перед выпуском расплав тщательно перемешивают. Слив расплава осуществляется через сливной носок непосредственно в чугунную изложницу, установленную на специальной тележке. Предварительно внутреннюю поверхность изложницы обрабатывают известковым раствором для предотвращения привара расплава.

По мере заполнения изложницы поверхностный слой расплава перемешивается титановым прутом с целью выведения газов. Для удаления усадочной раковины производится доливка. Зеркало расплава защищается слоем флюса (флюорита марки ФФ 95, 97). Перелив расплава через края изложницы запрещается.

Слитки ферротитана, с целью их полной кристаллизации, выдерживаются на разливочной тележке в изложницах не менее 20 мин. Затем изложница

транспортируется на площадку охлаждения и измельчения, отгороженную в плавильном отделении.

Охлаждение осуществляется орошаемой водой, подаваемой через специальные форсунки в течение 40–50 мин, в агрегате водяного охлаждения.

Измельчение ферротитана производят в две стадии:

- на дробильной установке с пневмомолотом;
- на щековой дробилке с пакетом сит для разделения на фракции.

5.6.2. Расчет навески для плавки ферротитана

Титановые отходы, поступающие в цех, строго разделены по маркам.

Расчет шихты производится на допустимое содержание элементов. Среднее содержание титана 70 %, остальное – железо.

Максимальное содержание элементов в ферротитане марки ФТи65А5, %:

Al	Mo	V	Zr	Sn	Si	Cu	C	Ti
5,00	2,50	3,0	2,0	0,15	1,00	0,40	0,2	65–75

Вес шихты считается равным 550 кг и принимается за 100 %. В качестве исходных используются материалы, приведенные в табл. 5.13:

- отходы среднеуглеродистых сталей со средним содержанием углерода 0,5 %;
- отходы титановых сплавов;
- брикеты из стружки титана и железа.

Таблица 5.13

Химический состав титановых сплавов

Марка сплава (группа)	Химический состав, %					
	Ti	Al	Mo	V	Zr	Sn
ОТ 4 (1 гр.)	96,0	4,0	–	–	–	–
ВТ 6 (2 гр.)	90,0	6,0	–	4,0	–	–
ВТ 8 (2 гр.)	90,0	6,5	3,5	–	–	–
ВТ 16 (2 гр.)	87,5	3,0	5,0	4,5	–	–
ВТ 23 (2 гр.)	89,0	5,0	2,0	4,0	–	–
ВТ 20 (2 гр.)	89,0	6,0	1,5	1,5	2,5	–
ВТ 5-1 (3 гр.)	92,0	5,0	–	0,5	–	2,5

Определяется среднее содержание титана в шихтовых материалах (отходах славов), считая, что все сплавы поступают разными долями по массе:

$$Ti_{cp} = \frac{(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7)}{7},$$

где N_1-N_7 – процентное содержание Ti в шихтовых сплавах.

$$Ti_{cp} = \frac{(96,0 + 90,0 + 90,0 + 87,5 + 89,0 + 89,0 + 92,0)}{7} = 90,5 \text{ \%}.$$

Угар титана при плавке принимается 5 %, тогда количество титановых отходов составит:

$$T_{отх} = \frac{G \cdot 0,7}{Ti_{cp} \cdot 0,95},$$

где G – навеска шихты, равная 550 кг;

0,7 – процент содержания титана в сплаве ферротитана;

Ti_{cp} – среднее содержание титана в шихтовой заготовке;

0,95 – выход годного с учетом 5 % угара титана при плавке.

$$T_{отх} = \frac{550 \cdot 0,7}{0,905 \cdot 0,95} = 447,6, \text{ кг}.$$

Расчет количества титановых отходов по маркам сплавов с учетом допустимого содержания элементов (запас по элементу ≈ 10 %):

– На допустимое содержание Sn:

$$\text{BT 5-1: } \frac{0,1 \cdot 550}{2,5} = 22 \text{ кг},$$

с учетом запаса по элементу принимаем 20 кг.

Отходы BT 5-1 внесут:

$$Al = \frac{20 \cdot 5,0}{550} = 0,18 \text{ \%};$$

$$V = \frac{20 \cdot 0,5}{550} = 0,018 \text{ \%}.$$

– На допустимое содержание Zr:

$$\text{BT 20: } \frac{0,3 \cdot 550}{2,5} = 66 \text{ кг},$$

с учетом запаса по элементу принимается $66 \cdot 0,9 = 60$ кг.

Отходы BT 20 внесут:

$$Al = \frac{60 \cdot 6}{550} = 0,65 \text{ \%},$$

$$V = \frac{60 \cdot 1,5}{550} = 0,16 \%,$$

$$Mo = \frac{60 \cdot 1,5}{550} = 0,16 \%.$$

– На допустимое содержание V: берутся в равном количестве сплавы ВТ6, ВТ16, ВТ23 со средним содержанием $V = 4,2 \%$,

$$\frac{(1,5 - 0,018 - 0,016) \cdot 550}{4,2} = 168 \text{ кг},$$

с запасом $168 \cdot 0,9 = 150$ кг, т. е. каждого сплава по 50 кг.

Отходы ВТ 6 внесут:

$$Al = \frac{50 \cdot 6,0}{550} = 0,55 \%.$$

Отходы ВТ 16 внесут:

$$Al = \frac{50 \cdot 3,0}{550} = 0,27 \%,$$

$$Mo = \frac{50 \cdot 5,0}{550} = 0,45 \%.$$

Отходы ВТ 23 внесут:

$$Al = \frac{50 \cdot 5,0}{550} = 0,45 \%,$$

$$Mo = \frac{50 \cdot 2,0}{500} = 0,28 \%,$$

на допустимое содержание Mo:

$$BT\ 8 = \frac{(1,5 - 0,18 - 0,16 - 0,45) \cdot 550}{3,5} = 99,8 \text{ кг},$$

с учетом запаса $99,8 \cdot 0,9 = 90$ кг.

Отходы ВТ 8 внесут:

$$Al = \frac{90 \cdot 6,5}{550} = 1,16 \%.$$

Остальное от необходимого количества титановых отходов – отходы ОТ 4:

$$447 - 20 - 60 - 150 - 90 = 127 \text{ кг}.$$

Отходы ОТ 4 внесут:

$$Al = \frac{127 \cdot 4,0}{550} = 0,2 \%.$$

Отходы стального лома:

$$550 - 447 = 103 \text{ кг}.$$

Результаты расчета сведены в табл. 5.14.

Состав шихтовых материалов

Вид отходов	Кол-во, кг	Дополнительно к весу шихты, %							
		Fe	C	Ti	Al	Mo	V	Zr	Sn
Стальной лом	103	19,7	0,12	–	–	–	–	–	–
ОТ4	127	–	–	20,4	0,87	–	–	–	–
ВТ6	50	–	–	8,18	0,54	–	0,36	–	–
ВТ8	90	–	–	16,13	1,16	0,51	–	–	–
ОТ4	127	–	–	20,4	0,87	–	–	–	–
ВТ6	50	–	–	8,18	0,54	–	0,36	–	–
ВТ8	90	–	–	16,13	1,16	0,51	–	–	–
ВТ5-1	20	–	–	2,61	0,18	–	0,01	–	0,09
Итого, кг %	550	108,4	0,66	402,1	22,66	7,15	7,15	1,48	0,5
	100	19,7	0,12	73,1	4,12	1,3	1,3	0,27	0,09

Состав металла конца плавления с учетом угара Ti:

$$Ti = 73,1 - \frac{73,1 \cdot 5}{100} = 69,89 \text{ \%}.$$

Вес металла с учетом угара, кг:

$$550 - 401,1 \cdot 0,05 = 530,$$

$$Fe = \frac{108,4 \cdot 100}{530} = 20,45 \text{ \%},$$

$$C = \frac{0,66 \cdot 100}{530} = 0,13 \text{ \%},$$

$$Al = \frac{22,66 \cdot 100}{530} = 4,28 \text{ \%},$$

$$Mo = \frac{7,15 \cdot 100}{530} = 1,35 \text{ \%},$$

$$V = \frac{7,15 \cdot 100}{530} = 1,35 \text{ \%},$$

$$Zr = \frac{1,48 \cdot 100}{530} = 0,28 \text{ \%},$$

$$Sn = \frac{0,5 \cdot 100}{530} = 0,094 \text{ \%}.$$

Рассчитанное содержание титана 69,8 %, а содержание примесей в сплаве ферротитана в допустимых пределах согласно требованиям ГОСТ 4761–91.

Последовательность укладки кусковых отходов в шихтовый короб определяется технологической инструкцией.

6. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОМОЛИБДЕНА

6.1. Общие сведения

Молибден и его сплавы широко применяются в различных отраслях техники и промышленности, но основным потребителем является черная металлургия. Структура потребления молибдена следующая: легирование стали 45 %, сверхпрочные и специальные сплавы, на которые приходится примерно 80–90 % всего потребления, остальное – металлические и другие химические соединения [39].

Молибден относится к группе редких металлов [40].

В черной металлургии молибден используется в основном в виде ферромolibдена для легирования сталей и чугунов. Сортамент и химический состав ферромolibдена представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Химический состав ферромolibдена, по ГОСТ 4759–79

Марка	Mo, % (не менее)	Массовое содержание, %								
		W	Si	C	P	S	Cu	As	Sn	Sb
ФМо60*	60	0,3	0,8	0,05	0,05	0,1	0,5	0,02	0,01	0,01
ФМо58*	58	6,5	1,0	0,08	0,05	0,12	0,8	0,03	0,02	0,02
ФМо55А	55	0,5	1,0	0,08	0,08	0,12	0,8	–	0,02	0,02
ФМо55Б	55	0,8	1,5	0,1	0,1	0,15	1,0	–	0,05	0,05
ФМо52	52	1,0	5,0	0,5	0,1	0,2	1,0	–	–	–

* Содержание Pb, Zn и Bi во всех марках ферромolibдена не более 0,01 % каждого.

Ферромolibден получают выпечным способом, силикотермическим процессом. Рассмотрим диаграммы состояния, наиболее важные для металлургии ферромolibдена.

Железо и молибден (диаграмма состояния Mo–Fe – рис. 6.1) образуют интерметаллиды FeMo, Fe₇Mo₆ и твердые растворы [1].

Температура ликвидус сплавов по мере насыщения процентного содержания молибдена до 37,5 % сначала несколько снижается, и затем увеличение его содержания приводит к значительному росту температуры

плавления и температуры ликвидуса бинарного сплава систем Мо–Fe: < 55–58 % Мо превышает 1650 °С.

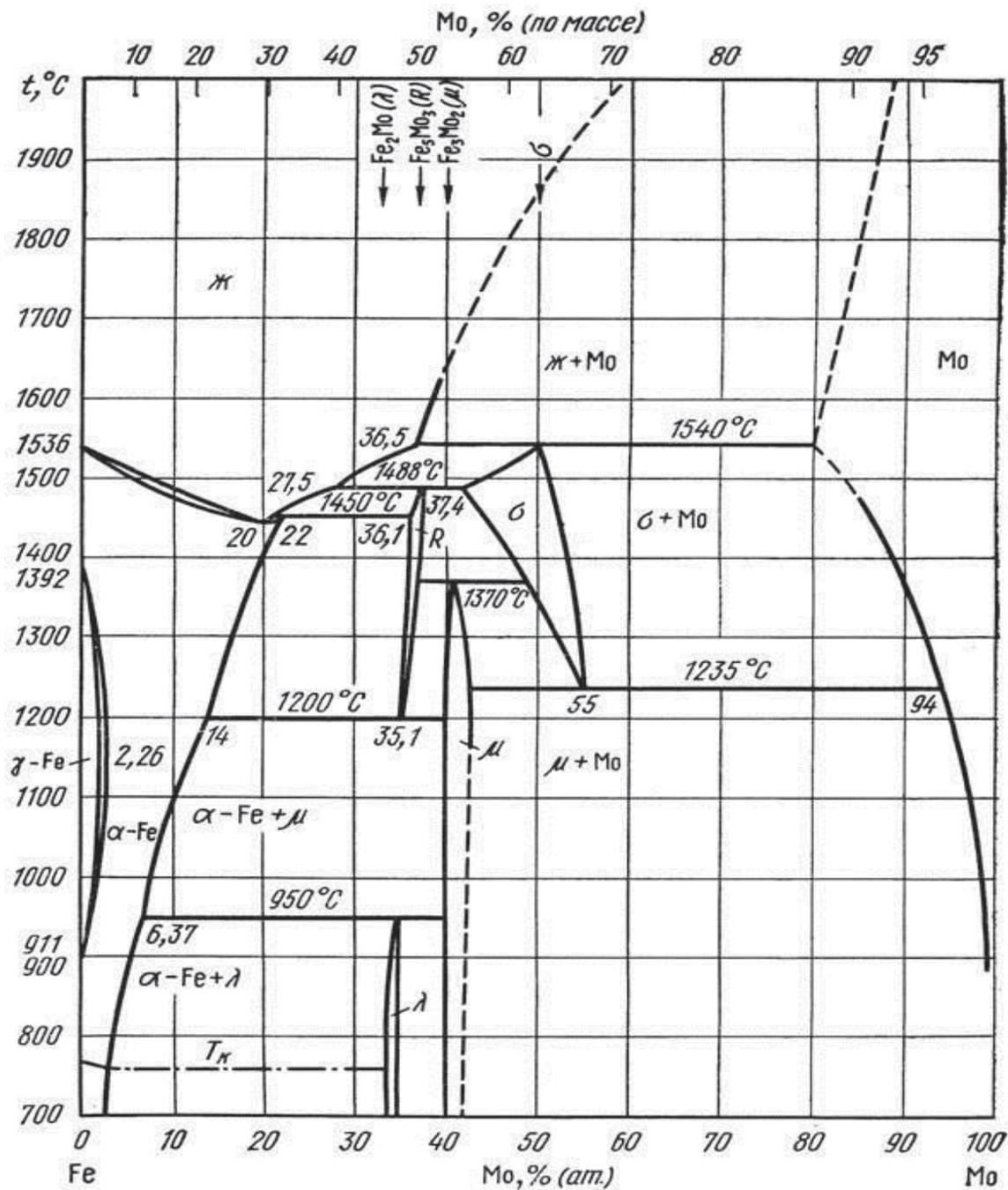


Рис. 6.1. Диаграмма состояния системы Мо–Fe

Максимальная растворимость железа и молибдена в твердом состоянии при 1610 °С составляет 25 % Мо. При 1610 °С γ -фаза содержит 55 % Мо.

В системе Мо–О, с кислородом, молибден образует ряд оксидов: МоО₃, МоО₂, Мо₃О, Мо₁₇О₄₇ и некоторые другие. Наиболее достоверные

термодинамические константы оксидов молибдена описываются следующим образом [1, 2]:

$$1) \Delta H_{298}(\text{MoO}_3) = -754,9 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}(\text{MoO}_3) = 78,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

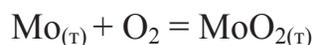
$$2) \Delta H_{298}(\text{MoO}_2) = -586 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}(\text{MoO}_2) = 60,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$3) \Delta H_{298}(\text{Mo}_4\text{O}_{11}) = -2809 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}(\text{Mo}_4\text{O}_{11}) = 290 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изменение энергии Гиббса для реакции образования оксидов молибдена от температуры можно рассчитать по уравнениям:



$$\Delta G_{(1070-1820 \text{ К})} = -571800 + 165,2 \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$



$$\Delta G_{(810-1090 \text{ К})} = -2473000 + 853 \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

Промежуточные оксиды устойчивы до 765–818 °С (диаграмма состояния – рис. 6.2). Существуют и низшие оксиды, однако получить их в чистом виде не удалось [20].

Температура плавления чистого оксида MoO_3 составляет 795 °С, а кипения – 1155 °С. Газообразный MoO_3 , образующийся при температуре 520–720 °С, состоит из смеси молекул различного стехиометрического состава $\text{Mo}_4\text{O}_3 n$ ($n = 3,45$).

Давление пара над MoO_3 (P_{MoO_3}) при различных температурах:

Температура, °С	650	700	785	850	955	1150
P_{MoO_3} , кПа	$2,66 \cdot 10^{-2}$	0,29	2,66	26,6	133,0	980,7

Испарение MoO_3 увеличивается в присутствии водяного пара, при этом образуются сложные молекулы типа $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С этими свойствами MoO_3 связаны повышенное испарение и возможные потери оксидов молибдена при обжиге молибденового концентрата. Особенности оксида MoO_3 являются низкая температура плавления (1068 К) и высокое давление пара над ним.

Данные об испарении MoO_3 в интервале температур 800–1000 К приведены в источнике [20]. Испарение MoO_3 можно отразить следующей схемой:

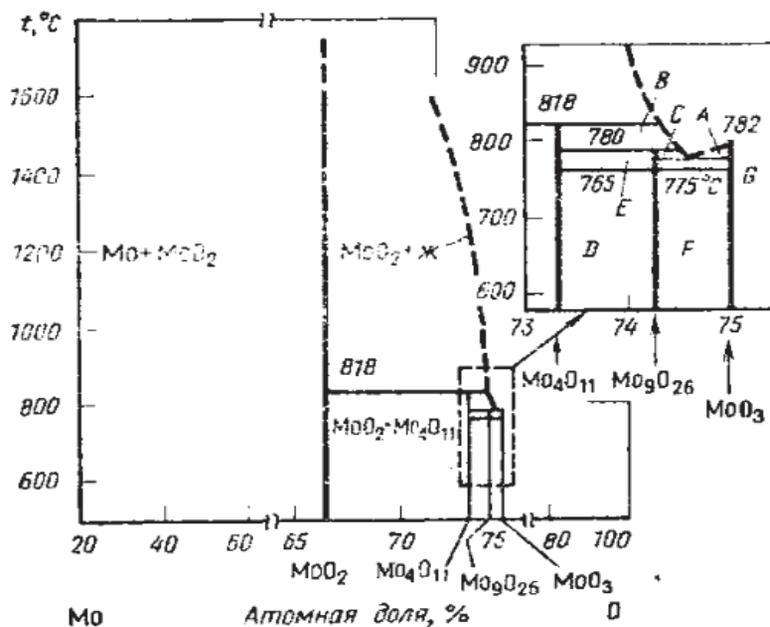


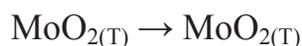
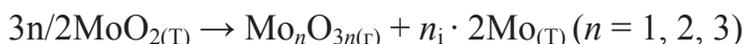
Рис. 6.2. Диаграмма состояния системы Мо–О:

$A - \text{MoO}_3 + \text{ж}$; $B - \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{ж}$; $C - \text{Mo}_9\text{O}_{26} + \text{ж}$; $D - \text{Mo}_4\text{O}_{11} + \text{Mo}_9\text{O}_{23}(\gamma)$;
 $E - \text{Mo}_4\text{O}_{11}(\beta) + \text{Mo}_9\text{O}_{26}$; $F - \text{Mo}_9\text{O}_{26}(\gamma) + \text{MoO}_3$; $G - \text{Mo}_9\text{O}_{26}(\beta) + \text{MoO}_3$

Температурная зависимость общего давления пара (МПа) над $\text{MoO}_{3(\text{T})}$ имеет вид:

$$\lg P_{\text{общ}} = (-1542/T) + 0,526.$$

Испарение $\text{MoO}_{2(\text{T})}$ в интервале температур 1540–1770 К осуществляется по схеме:



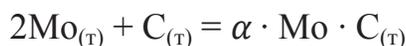
Температура плавления MoO_2 составляет порядка 2200 °К, и вследствие высокого давления при нагреве в результате испарения могут быть большие потери молибдена. Из диаграммы состояния системы Мо–С (рис. 6.3) следует, что молибден с углеродом образует карбиды Mo_2C и MoC_{1-x} , которые могут существовать в двух модификациях: $\alpha \cdot \text{Mo}_2\text{C}$ при $> 33,8$ % (ат.) переходит в β –

Mo₂C при 1475 °С, а β-MoC_{1-x} в α · MoC_{1-x} при температуре 1960 °С. Термодинамические характеристики Mo₂C следующие:

$$\Delta H_{298} = -10660 \text{ Дж/моль};$$

$$S_{298} = 65,9 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Изменение энергии Гиббса от температуры реакции образования α · MoC описывается выражением:



$$\Delta G_{(т)} = -47530 - 9,46 \cdot T, \text{ Дж/моль}.$$

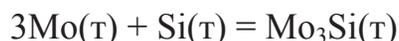
Зависимость lg парциального давления (кПа) паров молибдена lg(P_{Mo}) и lg(P_C) от температуры имеет вид:

$$\lg P_{\text{Mo}} = -3420/T + 0,712;$$

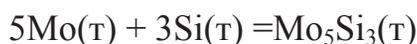
$$\lg P_{\text{C}} = -3420/T + 0,63.$$

Углерод в небольших количествах растворяется в молибден с образованием твердого раствора углерода на основе молибдена. В системе Mo-Fe-C возможно образование карбидов (Fe,Mo)₃C; (Fe,Mo)₂₃C₆; (Fe, Mo)₆C и (Mo,Fe)₂C.

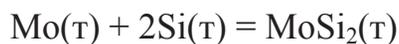
В системе Mo-Si известны следующие силициды: Mo₃Si (8,8 % Si), Mo₅Si₃ (14,89 % Si) и MoSi₂ (36,84 % Si) (рис. 6.4). Энтальпия реакции образования силицидов из элементов характеризуется следующими данными:



$$\Delta H_{298} = -196090 \text{ Дж/моль};$$

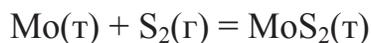


$$\Delta H_{298} = -132820 \text{ Дж/моль};$$



$$\Delta H_{298} = -131150 \text{ Дж/моль}.$$

В системе Mo-S известны сульфиды Mo₂S₃, MoS₂, и MoS₃. Наибольший интерес представляет сульфид MoS₂ (молибденит), поскольку он чаще всего содержится в концентратах молибденовой руды. При 1000 °С стабильна ромбовидная модификация, переходящая в гексагональную форму Mo₂S.



$$\Delta G_{т} = -88100 + 37,3 \cdot T.$$

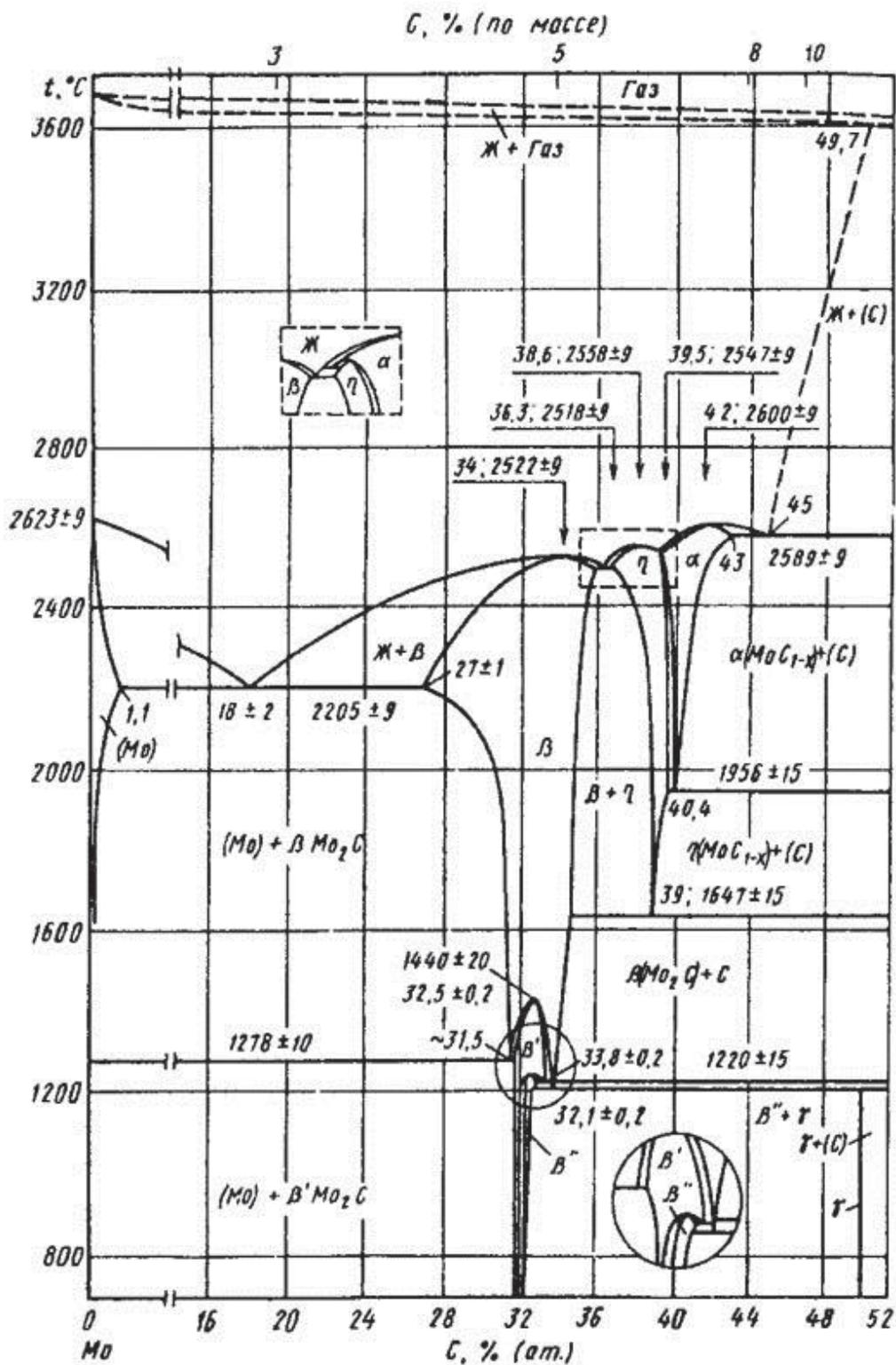


Рис. 6.3. Диаграмма состояния Mo-C

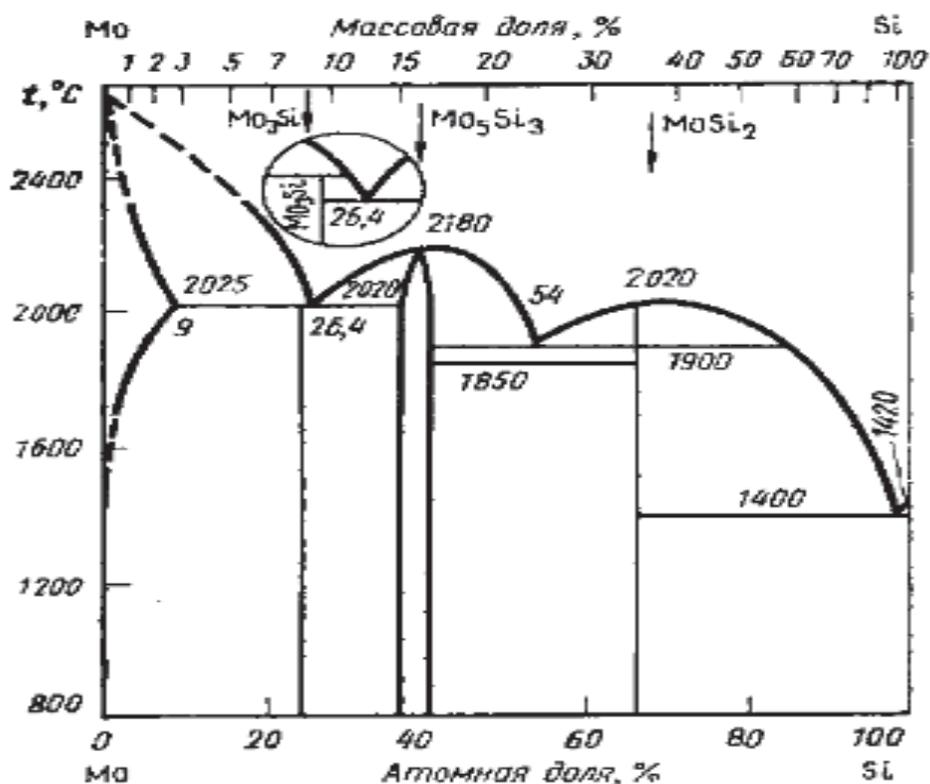


Рис. 6.4. Диаграмма состояния Mo-Si

6.2. Руды и концентраты молибдена и их обжиг

Наиболее распространенными минералами молибдена являются молибденит (MoS_2), повеллит (CaMoO_4), вольфенит (PbMoO_4) и молибдит ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), которые используют для промышленного извлечения молибдена.

Наиболее распространенным минералом молибденитных залежей является MoS_2 в кварцевых жилах, совместно с другими химическими соединениями (шеелит, вольфрамит, халькопирит и другие минералы). Простые кварцево-молибденитовые руды содержат от нескольких десятых до 1 % Mo.

Медно-молибденовые руды связаны со вторичными кварцитами. Они являются важным источником для получения молибденовых концентратов, хотя содержание Mo в них значительно меньше 1 %. Также молибден извлекают из молибден-вольфрамовых руд, тоже с низким содержанием молибдена. Все молибденовые руды подвергаются обогащению флотацией. Молибденит обладает хорошей смачиваемостью углеводородами, и поэтому

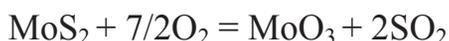
эффективными собирателями при флотации являются керосин и другие масла. Чаще всего для производства ферромolibдена и лигатур применяют молибденовые концентраты, в которых молибден связан в молибденит MoS_2 . Химический состав молибденовых концентратов представлен в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Химический состав молибденовых концентратов, по ГОСТ 212–76, %

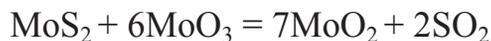
Марка	Mo (не менее)	Массовое содержание (не более)							
		SiO ₂	As	Sn	P	Cu	Na ₂ O	WO ₂	Sb
КМГ–В	58	0,3	0,04	0,01	0,01	0,01	0,8	2	0,01
КМГ–1	56	0,4	0,04	0,01	0,01	0,01	0,8	4,5	0,01
КМГ–2	54	0,7	0,07	0,01	0,02	0,02	1	5	0,01
КМФ–1	51	5	0,04	0,03	0,03	0,4	–	–	–
КМФ–2	48	7	0,06	0,05	0,04	0,8	–	–	–
КМФ–3	47	9	0,07	0,07	0,05	1,5	–	–	–
КМФ–4	45	12	0,07	0,07	0,05	2,5	–	–	–

В связи с тем, что в большинстве молибденсодержащих концентратов содержится до 35 % S, представленной в виде MoS_2 , сульфидов меди, железа и других элементов, их подвергают окислительному обжигу для перевода молибдена в кислородные соединения MoO_2 и MoO_3 . Окисление серы сульфидных материалов происходит кислородом воздуха с образованием MoO_3 по реакциям [20]:



$$\Delta G_T = -1123670 - 340 \cdot T \cdot \lg T + 351,3 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

С последующим взаимодействием MoO_3 с сульфидом молибдена:



$$\Delta G_T = 185580 + 204,3 \cdot T \cdot \lg T - 915,5 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

Так как реакция окисления MoS_2 до MoO_3 экзотермична и сопровождается большим выделением тепла, внешний обогрев необходим только в конце процесса обжига, когда количество сульфидов молибдена в продукте обжига становится незначительным. Одновременно с этим протекают процессы окисления сульфидов других металлов (FeS_2 , CuS_2 , ZnS и др.), присутствующих в качестве примесей в товарных молибденовых концентратах.

Обжиг концентрата проводят в вертикальных многоподовых печах (рис. 6.5) диаметром 6,8 м при максимальной температуре на четвертом и пятом подах 680–750 °С. Более высокие температуры приводят к большим потерям молибдена в результате испарения MoO_3 . Суммарное давление парогазовых компонентов Mo_nO_{3n} достигает 100 кПа при 1000 °С. Остаточное содержание серы в концентрате не должно превышать 0,05–0,15 %.

Обожженный концентрат имеет сложный минералогический состав в результате образования промежуточных продуктов молибдена CaMoO_4 и FeMoO_4 , что может вызвать частичное их взаимодействие с SO_3 , которое приводит к образованию легкоплавких серноокислых солей железа и меди. В результате появляются легкоплавкие соединения, концентрат может оплавляться и комковаться.

Производительность одной обжиговой печи составляет 950 кг/ч обожженного концентрата. По ТУ14–5–88–77, концентрат должен иметь химический состав, приведенный в табл. 6.3.

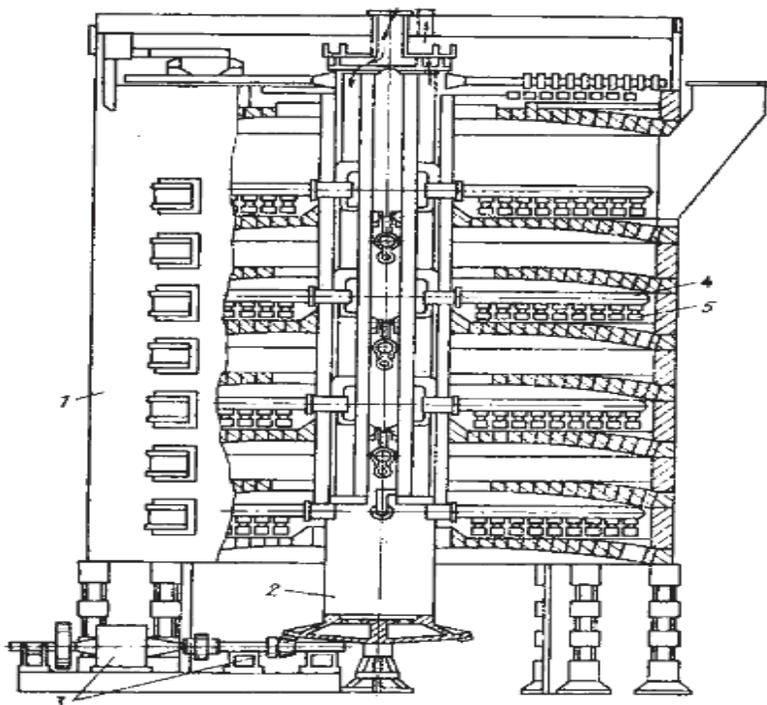
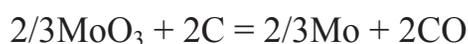


Рис. 6.5. Вертикальная многоподовая печь для обжига молибденита:
1 – кожух печи; 2 – вертикальный вращающийся вал; 3 – коническая пара;
4 – гребни; 5 – лопатки

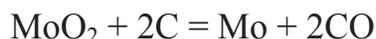
Химический состав молибденового концентрата, %

Марка	Мо (не менее)	Массовое содержание (не более)						
		P	S	As	Cu	SiO ₂	Sn	C
КМО-1	55	0,03	0,15	0,05	0,6	5	0,03	0,2
КМО-2	53	0,05	0,18	0,06	1	7	0,05	0,5
КМО-3	50	0,08	0,2	0,07	1,5	9	0,07	1

Молибден имеет сравнительно небольшое химическое сродство к кислороду, поэтому его оксиды легко могут восстанавливаться углеродом при небольших энергетических затратах по реакциям:



$$\Delta G_T = 209210 - 309,97 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T = 335236 - 355,17 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

В процессе восстановительного обжига могут образовываться карбиды MoC. Следовательно, углетермическое восстановление молибдена приводит к получению углеродистого ферромolibдена с повышенным содержанием в нем углерода – 0,05–0,5 %, поэтому его получают силикотермическим методом.

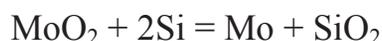
6.3. Технология ферромolibдена

В основу технологии производства ферромolibдена положено силикотермическое восстановление оксидов молибдена (MoO₃ и MoO₂) вне печи [39].

Молибден из MoO₃ и MoO₂ восстанавливается кремнием по реакциям:

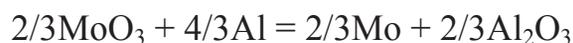


$$\Delta G_T = 469870 + 66,6 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

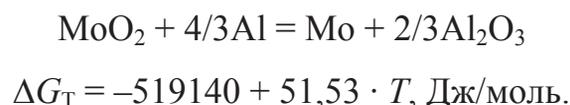


$$\Delta G_T = -343040 + 19,52 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

И алюминием:



$$\Delta G_T = -633400 + 51,2 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



В качестве основного восстановителя используют 75%-й ферросилиций и частично добавляют алюминий.

Для самопроизвольного протекания процесса (без подвода тепла извне) термичность должна составлять 2,0–2,1 МДж/кг шихты. Тепла, выделяющегося при силикотермической реакции (если использовать чистый кремний), достаточно для самопроизвольного протекания процесса ($\partial H_{\text{Si}} = -2,8$ МДж/кг). При использовании ферросилиция $\partial H_{\text{FeSi}} = 1,5-1,6$ МДж/кг, и этого тепла уже не достаточно для самопроизвольного протекания процесса. Термичность процесса повышают введением в шихту железной руды и алюминия. Оптимальной считается температура 1850–1900 °С, причем порядка 42 % оксидов железной руды восстанавливается до железа, а остальные 58 % – до FeO. FeO и Al₂O₃, образовавшийся при окислении алюминия, переходят в шлак, понижающий его температуру плавления и вязкость.

Образующийся в результате восстановительных процессов шлак содержит SiO₂, FeO и Al₂O₃, для снижения его вязкости и температуры плавления в шихту дополнительно вводят известь и плавиковый шпат. Реальные шлаки производства ферромолибдена имеют вязкость 6,5–12 Па·с при 1800 °С. Технологическая схема производства ферромолибдена приведена на рис. 6.6 [39].

Шихта для производства состоит из Мо-концентрата, 75%-го ферросилиция, Al-порошка, извести, плавикового шпата, железной руды и стальной стружки. Концентрат содержит 45–48 % Мо, 33–38 % S и 4–8 % SiO₂. Перед использованием шихту для производства ферромолибдена подвергают окислительному обжигу при ~ 650 °С. В концентрате после обжига содержится 80–90 % MoO₃; 0,05–0,15 S; 3–10 SiO₂ и др. Обожженный концентрат измельчают до фракции < 10 мм. Компоненты шихты тщательно перемешивают и загружают в плавильный агрегат. В качестве плавильного агрегата используют высокошахтный плавильный горн, футерованный

шамотным кирпичом. Сверху горн накрыт футерованным огнеупорным кирпичным сводом, в котором имеется отверстие, связанное газопроводом с системой газоочистки.

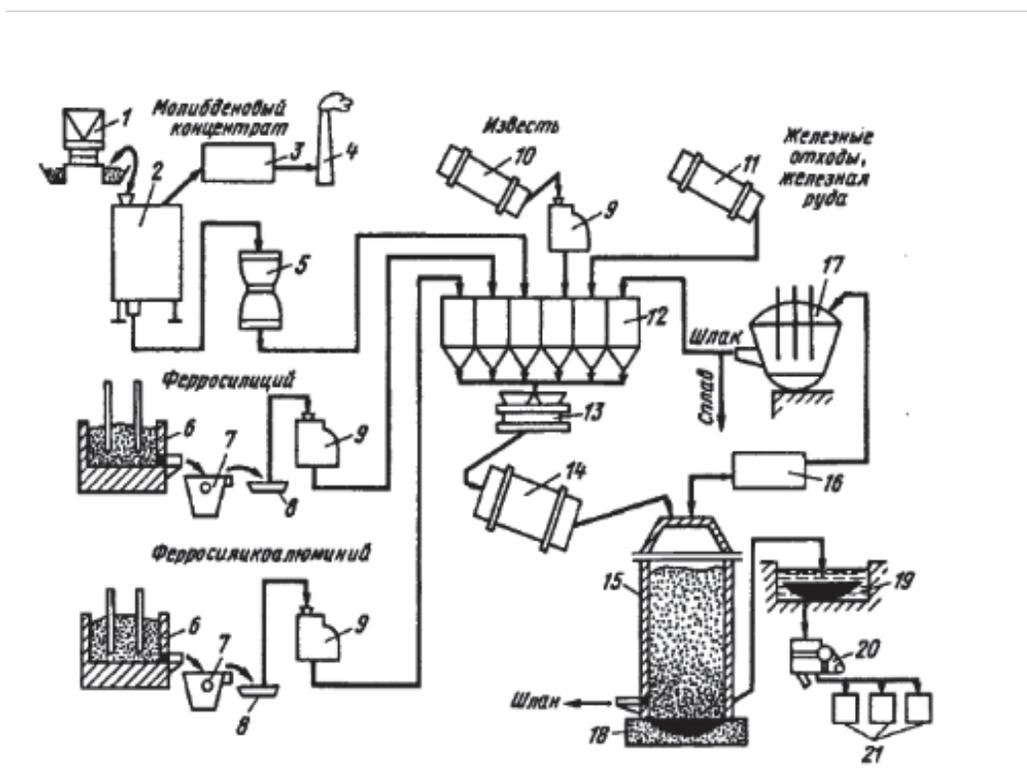


Рис. 6.6. Технологическая схема производства ферромolibдена:
 1 – железнодорожный вагон; 2 – печь для обжига; 3 – газоочистка;
 4 – дымовая труба; 5 – конусная дробилка; 6 – рудотермическая печь;
 7 – ковш; 8 – изложница; 9 – молотковая дробилка; 10 – печь для обжига
 известняка; 11 – барабан для отсева металлических отходов;
 12 – дозировочные бункеры; 13 – дозатор; 14 – смешивающий барабан;
 15 – плавильный горн; 16 – газоочистка; 17 – рафинировочная печь;
 18 – слиток; 19 – охлаждающий бак; 20 – щековая дробилка;
 21 – упаковочная тара

Плавильный горн устанавливают на песочное основание, в котором выполняется «гнездо» для приема сплава. Для выпуска шлака горн оборудован леткой. Плавка – процесс периодический.

Перед плавкой горн заполняют шихтой на ~ 300 мм ниже верхнего края для предотвращения выплесков. Плавку ведут с верхним запалом, оптимальна скорость плавления шихты 10–12 г/(см³·мин). Продолжительность процесса

25–40 мин. В течение 50 мин выдержки по окончании плавки осаждаются корольки сплава, запутавшиеся в шлаке. Шлак после выдержки выпускают в шлаковню, а затем гранулируют. Сплав охлаждают в «гнезде» 7–8 ч, а затем для окончательного охлаждения помещают на 4 ч (примерно) в бак с водой. Остывший блок сплава очищают от шлака, дробят и упаковывают в тару.

На базовую тонну ферромolibдена (60 % Мо) расходуется 1190 кг концентрата (51 % Мо), 360 кг ферросилиция ФС75, 57 кг алюминия, 270 кг железной руды, 230 кг стальной стружки, 65 кг извести и 30 кг плавикового шпата. Извлечение молибдена составляет 98,7–99 %.

В структуре себестоимости ферромolibдена до 98 % составляет стоимость молибденового концентрата, поэтому на практике улавливают из отходящих газов молибденсодержащую пыль и тщательно утилизируют все отходы.

Тепловой баланс плавки ферромolibдена показывает, что тепло от экзотермических реакций (основной является реакция (6.1)) и реакции шлакообразования составляет 82 %, а с учетом реакции с алюминием – 99 %. Расходные статьи баланса: тепло сплава 29,7 %, тепло шлака 52,7 % и потери тепла 18,6 %.

Снизить уровень содержания в сплавах вредных примесей цветных металлов можно как путем предварительной химической обработки концентрата, так и в процессе выплавки ферромolibдена, повышая удельную теплоту процесса и применяя более чистые по примесям алюминий и известь. Можно повысить чистоту сплава с помощью рафинирования ферромolibдена путем переплава его в дуговой печи и вакуумной обработки жидкого расплава.

В сталеплавильном производстве также применяют различные молибденовые лигатуры на основе сплавов Мо с хромом, титаном, алюминием и др. элементами. Иногда для легирования стали используют металлизированные брикеты молибдена, которые получают по специальной технологии.

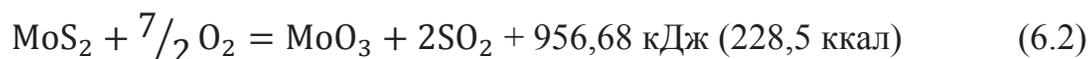
На всех стадиях добычи, обогащения и металлургического передела молибденсодержащего сырья необходимо строго соблюдать требования

промышленной санитарии, поскольку все соединения молибдена, независимо от их агрегатного состояния и путей поступления, являются токсичными.

6.4. Новые технологии в производстве ферромolibдена

По стандартной технологии, концентрат, имеющий в своем составе до 35 % серы (главным образом в виде MoS_2), подвергают окислительному обжигу с целью получения оксидного концентрата (MoO_2 и MoO_3).

Окисление серы кислородом воздуха происходит с образованием MoO_3 по реакции



$$\Delta G_T^0 = -1123670 - 340,2 T \lg T - 351,3 T, \text{ Дж/моль,}$$

с последующим взаимодействием MoO_3 с сульфидом молибдена

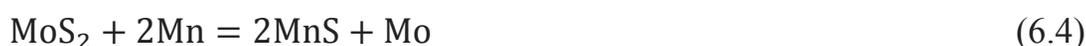


$$\Delta G_T^0 = 185580 + 204,3 T \lg T - 915,5 T.$$

Поскольку реакция окисления MoS_2 до MoO_3 экзотермична и сопровождается выделением большого количества тепла, внешний обогрев необходим только в конце процесса обжига, когда количество сульфида молибдена в продукте обжига становится невелико.

Технология в СССР была организована в многоподовых (восьмиподовых) вращающихся печах с максимальной температурой на четвертом и пятом подах 680–750 °С, поскольку более высокие температуры могут привести к большим потерям молибдена в результате испарения MoO_3 .

Обжиг молибденовых сульфидных концентратов связан с рядом трудностей: образующиеся в значительных количествах оксиды серы, отходящие из реакционной зоны печи, требуют улавливания и утилизации, поскольку экологические требования в настоящее время существенно ужесточились. Одним из вариантов решения данной проблемы является технология, позволяющая перевести серу в конденсированную фазу, связав с сильным сульфидообразующим элементом (например, марганцем) по реакции



Для протекания данной реакции необходимо создать ряд условий: достаточный контакт реагирующих фаз, начальная температура реакции, достаточное количество тепла для разделения продуктов реакции, а также образование продуктов реакции заданного состава, обеспечивающего относительно легкое их разделение.

Начальная температура реакции 600 °С, агрегат для реализации процесса – дуговая электропечь; в продуктах реакции – MnS₂ и FeS₂.

В реальных промышленных условиях необходимо также соблюдение такого требования, как относительно невысокая цена марганецсодержащего материала и его доступность на рынке. Предлагаемый вариант – перedefельный силикомарганец марки МнС-26 с содержанием кремния > 26 % и марганца не менее 60 % или МнС-17 с содержанием кремния > 17 %. В составе данного сплава марганец представлен силицидами Mn₅Si₃, Mn₃Si и MnSi [41].

При взаимодействии с оксидом молибдена будут протекать как реакции сульфидообразования, так и реакции образования силицидов молибдена (Mo₅Si₃, Mo₃Si), имеющих температуры плавления 2020–2180 °С. Для снижения температуры плавления необходим ввод в состав шихты железосодержащей добавки в количестве 100 кг/т сплава.

Процесс может быть описан реакцией:



Для реакции (6.2) ΔH = 228,5 ккал/моль S₂ (956,68 кДж), температура воспламенения частиц < 0,063 мм составляет 365 °С и до 465 °С для других частиц. Температура взаимодействия для реакции (6.3), по опытным данным, составляет 550–600 °С [40].

Исходные материалы

Молибденит:

Mo	S	SiO ₂	FeO	CuO	WO ₃
47–50	35	6	5	2	2

Силикомарганец МнС-17:

Mn	Si	C	P	Fe
65	17	1,7	0,3	16

Состав шихты, кг:

молибденит	1000;
силикомарганец МнС-17	900;
стальная стружка	100.

Продукты плавки, кг:

сплав (ферромолибден ФМо52)	900;
шлак	1100.

Печь для плавки – РКО-5.

Термохимия процесса

Основным уравнением для описания процесса может быть (6.5).

Таблица 6.4

Основные исходные данные для расчета экзотермической реакции процесса

	ΔH , ккал	Атомный вес	$T_{пл}$, °K	ΔH
Mn_5Si_3	65,4	359	1573	
$5MoS_2$	$61,2 \times 5$	800	2375	
				361,4
Mo_5Si_3	67,8	564	2373	
$5MnS$	49×5	435	1803	
$5SO_2$	$70,96 \times 5$	320	Газ	
				667,8

Для экзотермической реакции (6.5) $\Delta H = 306,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} (1282,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$.

Количество г/ат = 33; $\delta H' \cong 40 \frac{\text{кДж}}{\text{г}\cdot\text{ат}}$; $T \cong 1900^\circ \text{ K}$.

Для реакции (6.4)

$$\Delta H = 98 - 61,2 = 36,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} (154,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}); \delta H' \cong 30,8 \frac{\text{кДж}}{\text{г}\cdot\text{ат}}$$

Температура процесса $T \cong 1800^\circ \text{ K}$

6.5. Расчет шихты для плавки ферромолибдена

Состав исходных материалов для выплавки ферромолибдена [3] приведен в табл. 6.5 и 6.6.

Таблица 6.5

Химический состав шихтовых материалов, масс. %

Шихтовый материал	Химический состав, %												
	MoO ₃	FeO	SiO ₂	CuO	S	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	MgO	CO ₂	H ₂ O
Концентрат молибденовый обожженный	76,5	10	8	1	0,1	0,09	4,31	-	-	-	-	-	-
Железная руда	-	-	2	-	-	0,02	-	97	0,98	-	-	-	-
Известь	-	-	2,5	-	0,1	0,1	1	0,6	92	-	3,3	0,2	0,2
Плавиновый шпат	-	-	5	-	-	-	2	-	-	93	-	-	-

Таблица 6.6

Химический состав металлодобавок, масс. %

Материал	Химический состав, %							
	Fe	C	Si	Al	Cu	S	P	FeO
Железная стружка	96	0,2	0,14	–	–	0,02	0,04	3,6
Ферросилиций 75%-й	22,86	0,09	75	2		–	0,05	–
Алюминиевая крупка	2	–	1	95	2	–	–	–

Таблица 6.7

Распределение элементов

Переход	Mo	Si	Cu	Fe	S	P	Al
в сплав	99	2	80	40	50	40	1
в шлак	0,2	–	–	58	–	–	99
в улет	0,8*	–	20	2	50	60	–

*MoO₃ – в улет.

На основании практических данных принимается:

1. Использование кремния на восстановление 98 %.
2. Алюминия расходуется на восстановление 94 %, окисляется кислородом 5 %.
3. 10 % SiO₂ концентрата и железной руды восстанавливается алюминием, кремний переходит в сплав.

6.5.1. Расчет количества восстановителя

Определяется количество кислорода, которое необходимо связать при восстановлении оксидов молибденового концентрата. Для этого определяется масса восстановленных элементов:

$$G_{\text{конц}} \% \text{Me}_x \text{O}_y \text{ конц} \frac{\psi_{\text{Me}_x \text{O}_y}^{\text{Me}} + \psi_{\text{Me}_x \text{O}_y}^{\text{шл}}}{100} = g_{\text{Me}_i},$$

где $G_{\text{конц}}$ – масса концентрата, кг;

$\% \text{Me}_x \text{O}_y \text{ конц}$ – содержание оксида в концентрате, %;

$\psi_{\text{Me}_x \text{O}_y}^{\text{Me}}, \psi_{\text{Me}_x \text{O}_y}^{\text{шл}}$ – переход элемента в металл и шлак, %.

Количество кислорода:

$$g_{\text{Me}_i} \cdot \frac{y \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{Me}_x \text{O}_y}} = g_{\text{O}_2},$$

где $M_{Me_xO_y}$ – молярная масса оксида;

M_O – молярная масса кислорода.

Количество элемента, перешедшего в металл:

$$g_{Me_i} - g_{O_2} = [Me].$$

До молибдена восстанавливается:

$$76,50 \cdot (99 + 2) / 100 = 75,89 \text{ кг MoO}_3;$$

при этом освобождается кислорода $75,89 \cdot (16 \cdot 3) / 144 = 25,30 \text{ кг}$,

восстанавливается $75,89 - 25,30 = 50,59 \text{ кг Mo}$.

До железа восстанавливается:

$$100 \cdot (10 / 100) \cdot (40 / 100) = 4,0 \text{ кг FeO};$$

при этом освобождается кислорода $4 \cdot 16 / 72 = 0,89 \text{ кг Fe}$,

переходит в сплав $4,0 - 0,89 = 3,11 \text{ кг Fe}$.

До меди восстанавливается:

$$100 \cdot (10 / 100) \cdot (80 / 100) = 0,8, \text{ кг CuO};$$

при этом освобождается кислорода $0,8 \cdot 16 / 80 = 0,16 \text{ кг}$,

переходит в сплав $0,8 - 0,16 = 0,64 \text{ кг Cu}$.

До фосфора восстанавливается:

$$100 \cdot (0,09 / 100) \cdot (40 / 100) = 0,036 \text{ кг P}_2\text{O}_5;$$

при этом освобождается кислорода $0,036 \cdot (5 \cdot 16) / 142 = 0,02 \text{ кг}$,

переходит в сплав $0,036 - 0,02 = 0,016 \text{ кг P}$.

Всего требуется связать кислорода:

$$25,30 + 0,89 + 0,16 + 0,02 = 26,36 \text{ кг}.$$

Принимается, что 90 % кислорода связывается кремнием, а 10 % алюминием.

Потребуется кремния:

$$K_1 \sum g_{O_2} \frac{y \cdot M_O}{M_{Me_xO_y}} = Si,$$

где K_1 – коэффициент связывания кремния;

$\sum g_{O_2}$ – суммарное количество кислорода;

$$\frac{90}{100} \cdot 26,36 \cdot \frac{28}{32} = 20,76 \text{ кг.}$$

Количество 75%-го ферросилиция, с учетом перехода кремния в сплав, определяется по формуле:

$$\frac{\text{Si}}{\left(\frac{\text{Si}_{\text{FC75}}}{100}\right) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{Si}}}{100}\right)} = G'_{\text{FC75}},$$

где Si_{FC75} – содержание кремния в ферросилиции, %;

η_{Si} – использование кремния на восстановление, %;

$$\frac{20,78}{\left(\frac{75}{100}\right) \cdot \left(\frac{98}{100}\right)} = 28,24 \text{ кг.}$$

Количество алюминиевой крупки, кг:

$$\frac{K_2 \cdot \sum g_{\text{O}_2} \cdot x \cdot M_{\text{Al}}}{\left(\frac{AK_{\text{крупк}}}{100}\right) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{Al}}}{100}\right) \cdot y \cdot M_{\text{O}_2}} = G'_{\text{Ал.круп}},$$

где K_2 – коэффициент связывания алюминия; M_{Al} – молярная масса алюминия;

$AK_{\text{крупк}}$ – содержание алюминия в алюминиевой крупке, %; η_{Al} – использование алюминия на восстановление, %;

$$\frac{26,36 \cdot \left(\frac{10}{100}\right) \cdot 2 \cdot 27}{\left(\frac{95}{100}\right) \cdot \left(\frac{94}{100}\right) \cdot 3 \cdot 16} = 3,32 \text{ кг.}$$

Количество элементов, перешедших в сплав, кг:

$$[\text{Mo}] = \frac{M_{\text{O}_{\text{конц}}} \cdot \frac{\psi_{\text{Mo}}^{\text{Me}}}{100} \cdot M_{\text{Mo}}}{M_{\text{MoO}_3}},$$

где $M_{\text{O}_{\text{конц}}}$ – содержание элемента в концентрате, %;

$\psi_{\text{Mo}}^{\text{Me}}$ – переход элемента в металл, %:

$$[\text{Mo}] = \frac{76,5 \cdot \frac{99}{100} \cdot 96}{144} = 50,49.$$

Количество железа, переходящее в сплав, кг:

$$[\text{Fe}] = (g_{\text{FeO}} - g_{\text{O}_2}) + G'_{\text{FC75}} \cdot \frac{\text{Fe}_{\text{FC75}}}{100} + G'_{\text{ал.круп}} \cdot \frac{\text{Fe}_{\text{ал.крупка}}}{100},$$

$$[\text{Fe}] = (4 - 0,88) + 28,24 \cdot \frac{22,86}{100} + 3,32 \cdot \frac{2}{100} = 9,63.$$

Медь, переходящая в сплав, кг:

$$[\text{Cu}] = \left(g_{\text{CuO}} - G'_{\text{ал.круп}} \cdot \frac{\text{Cu}_{\text{ал.круп}}}{100}\right) \cdot \frac{\psi_{\text{Cu}}^{\text{Me}}}{100},$$

$$[\text{Cu}] = \left(0,8 - 3,32 \cdot \frac{2}{100}\right) \cdot \frac{80}{100} = 0,69.$$

Количество фосфора:

$$[\text{P}] = g_{\text{P}_2\text{O}_5} - g_{\text{O}},$$

$$[\text{P}] = 0,036 - 0,02 = 0,0157 \text{ кг.}$$

Всего переходит в сплав 60,83 кг.

При содержании молибдена 60 % вес сплава из 100 кг концентрата составит

$$\frac{[\text{Mo}]}{\left(\frac{[\% \text{Mo}]}{100}\right)} = G_{\text{сплав}},$$

где $[\text{Mo}]$ – масса перешедшего молибдена в сплав, кг; $[\% \text{Mo}]$ – содержание молибдена в сплаве, %.

$$\frac{50,49}{\left(\frac{60}{100}\right)} = 84,15 \text{ кг.}$$

Необходимо добавить железа:

$$G_{\text{сплав}} - \sum \text{Me} = \text{Fe},$$

где $\sum \text{Me}$ – масса элементов, переходящих в сплав, кг.

$$84,15 - 60,83 = 23,32 \text{ кг.}$$

Недостающее количество железа вносится железной стружкой и рудой.

Принимается, что стружкой вносится 70 %.

$$\text{Fe} \frac{K_3}{100} = G_{\text{Fe струж}},$$

где K_3 – коэффициент вноса железа стружкой, %.

$$23,32 \cdot \frac{70}{100} = 16,32 \text{ кг.}$$

Для этого потребуется стружки

$$\frac{G_{\text{Fe струж}}}{\left(\frac{\text{Fe струж}}{100}\right)} = G_{\text{Fe струж}},$$

$$\frac{16,32}{\left(\frac{95}{100}\right)} = 17 \text{ кг.}$$

Из оксида железа руды должно быть восстановлено:

$$\text{Fe} - G_{\text{Fe струж}} = G_{\text{Fe руды}},$$

$$23,32 - 16,32 = 7 \text{ кг.}$$

Требуется оксида железа:

$$7 \cdot \frac{160}{112} = 10 \text{ кг.}$$

При восстановлении оксидов концентрата кремния получается высококремнеземистый тугоплавкий шлак. Для уменьшения вязкости шлака (снижения температуры плавления) 60 % вводимой железной руды восстанавливается до оксида железа:

$$10 \cdot 40 / 100 = 25 \text{ кг,}$$

или железной руды:

$$25 / (97 / 100) = 25,77 \text{ кг.}$$

Отнимается кислорода при восстановлении Fe_2O_3 до Fe по формуле:

$$G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} K_3 \frac{y \cdot M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = G'_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3},$$

где $G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – железная руда, восстанавливаемая до железа, кг; K_3 – коэффициент восстановления Fe_2O_3 до Fe, %.

$$25 \cdot \frac{40}{100} \frac{3 \cdot 16}{160} = 3 \text{ кг.}$$

Отнимается кислорода при восстановлении Fe_2O_3 до Fe по формуле:

$$G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} K_4 \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = G''_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3},$$

где K_4 – коэффициент восстановления Fe_2O_3 до FeO, %.

$$25 \cdot \frac{60}{100} \frac{16}{160} = 1,5 \text{ кг.}$$

$$G'_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + G''_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \sum G_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Всего образуется кислорода:

$$3 + 1,5 = 4,5 \text{ кг.}$$

Для связывания кислорода необходимо ферросилиция:

$$\sum G_{\text{O}_2}{}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \left(\frac{K_5}{100} \right) \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} / \left(\frac{\text{Si}_{\text{Фс75}}}{100} \right) = G'_{\text{Si}}{}^{\text{Фс75}},$$

где K_5 – коэффициент перехода.

$$4,5 \cdot \frac{90}{100} \cdot \frac{\left(\frac{28}{32} \right)}{\frac{75}{100}} = 4,73 \text{ кг.}$$

С учетом перехода кремния в сплав:

$$G'_{\text{Si}}^{\text{ФС75}} / \left(\frac{\eta_{\text{Si}}}{100} \right) = G''_{\text{Si}}^{\text{ФС75}},$$

$$\frac{4,73}{\left(\frac{98}{100} \right)} = 4,83 \text{ кг.}$$

Для связывания кислорода необходимо ферроалюминия:

$$\sum G_{\text{O}_2}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \left(\frac{K_2}{100} \right) \cdot \frac{2M_{\text{Al}}}{3M_{\text{O}_2}} / \left(\frac{\text{Al}_{\text{Ал.крупк}}}{100} \right) = G'_{\text{Al}}^{\text{Ал.крупк}},$$

$$4,5 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{\left(\frac{54}{48} \right)}{\frac{95}{100}} = 0,53 \text{ кг.}$$

С учетом использования алюминия:

$$G'_{\text{Al}}^{\text{Ал.крупк}} / \left(\frac{\eta_{\text{Al}}}{100} \right) = G''_{\text{Al}}^{\text{Ал.крупк}},$$

$$\frac{0,53}{\left(\frac{94}{100} \right)} = 0,56 \text{ кг.}$$

Восстанавливается алюминием SiO_2 концентрата:

$$G_{\text{конц}} \frac{\text{SiO}_{2\text{конц}}}{100} \cdot \frac{K_5}{100} = G'_{\text{SiO}_2}^{\text{конц}},$$

где K_5 – коэффициент кремнезема концентрата и руды, восстанавливаемого алюминием.

$$100 \frac{8}{100} \cdot \frac{10}{100} = 0,8 \text{ кг.}$$

$$G_{\text{руды}} \frac{\text{SiO}_{2\text{руды}}}{100} \cdot \frac{K_5}{100} = G'_{\text{SiO}_2}^{\text{руды}},$$

$$25,77 \frac{2}{100} \cdot \frac{10}{100} = 0,05 \text{ кг.}$$

Всего восстановится SiO_2 алюминием:

$$G'_{\text{SiO}_2}^{\text{конц}} + G'_{\text{SiO}_2}^{\text{руды}} = \sum G_{\text{SiO}_2},$$

$$0,05 + 0,8 = 0,85 \text{ кг.}$$

$$\sum G_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} = G_{\text{Si}},$$

$$0,85 \cdot \frac{28}{60} = 0,4 \text{ кг.}$$

Требуется алюминия:

$$0,85 \cdot \frac{108}{180} = 0,51 \text{ кг.}$$

Или алюминиевой крупки:

$$\frac{G_{Al}}{\left(\frac{Al_{круп}}{100}\right) \cdot \left(\frac{K_6}{100}\right)} = G''_{Al.круп},$$

где G_{Al} – требуется алюминия для восстановления кремнезема, кг;

$Al_{круп}$ – содержание алюминия в алюминиевой крупке, %;

K_6 – коэффициент расхода алюминия на восстановление.

$$\frac{0,51}{\left(\frac{95}{100}\right) \cdot \left(\frac{94}{100}\right)} = 0,57 \text{ кг.}$$

Общая потребность в ферросилиции и алюминиевой крупке определяется по формулам:

$$G'_{\text{ФС75}} + G''_{\text{Si}}^{\text{ФС75}} = G_{\text{ФС75}},$$

$$28,23 + 4,83 = 33,06 \text{ кг.}$$

$$G'_{\text{Ал.круп}} + G''_{\text{Ал}}^{\text{Ал.круп}} + G''_{\text{Ал.круп}} = G_{\text{Ал.круп}},$$

$$3,32 + 0,56 + 0,57 = 4,45 \text{ кг.}$$

6.5.2. Расчет количества и состава сплава

Расчет веса и состава ферромолибдена приведен в табл. 6.7, 50 % алюминия из ферросилиция переходит в сплав, 50 % окисляется кислородом воздуха. В качестве примера приводится расчет перехода Si из ферросилиция в сплав. Кремний переходит из ферросилиция по формуле:

$$G_{\text{ФС75}} \frac{\%Si_{\text{ФС75}}}{100} \frac{\Psi_{\text{Мо}}^{\text{Ме}}}{100} = [\text{Si}]^{\text{ФС75}},$$

$$33,06 \cdot \frac{75}{100} \frac{2}{100} = 0,496 \text{ кг.}$$

Дальнейший расчет аналогичен.

6.5.3. Расчет количества и состава шлака

Практически установлено, что для снижения температуры плавления шлака и уменьшения его вязкости необходимо в состав шихты вводить около 13 кг извести и около 1 кг плавикового шпата на 100 кг концентрата.

Расчет веса и состава шлака приведен в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Расчет количества и состава сплава

Элемент	Переходит в сплав						Состав сплава, %
	из концентрата	из ферросилиция	из алюминия	из железной стружки	из железной руды	Всего	
Mo	50,49	–	–	–	–	–	50,490
Fe	3,111	$33,06 \cdot 22,56/100 =$ $= 7,559$	$4,45 \cdot 2/100 =$ $= 0,089$	16,321	7	–	34,075
Si	$0,8 \cdot 28 / 60 =$ $= 0,37$	$33,06 \cdot 75/100 \times$ $\times 2/100 = 0,496$	$4,45 \cdot 1/100 =$ $= 0,045$	$17 \cdot 0,014/100 =$ $= 0,024$	$0,05 \cdot 28/60 =$ $= 0,024$	–	0,962
Al	–	$33,06 \cdot 2/100 \times$ $\times 50/100 = 0,331$	$4,45 \cdot 95/100 \times$ $\times 1/100 = 0,042$	–	–	–	0,373
Cu	$0,8 \cdot 80 / 100 =$ $= 0,64$	–	$4,45 \cdot 2/100 \times$ $\times 80/100 = 0,071$	–	–	–	0,711
C	–	$33,06 \cdot 0,09/100 =$ $= 0,030$	–	$17 \cdot 0,2/100 =$ $= 0,034$	–	–	0,064
P	0,016	$33,06 \cdot 0,05/100 =$ $= 0,017$	–	$17 \cdot 0,004/100 =$ $= 0,007$	–	–	0,039
S	$0,1 \cdot 50 / 100 =$ $= 0,05$	–	–	$17 \cdot 0,002/100 =$ $= 0,003$	–	–	0,053
					Всего	Всего	86,768
							100,000

Таблица 6.9

Расчет количества и состава шлака

Оксид	Переходит в шлак, кг							Состав сплава, %
	из концентрата	из железной руды	при окислении ферросилиция	при окислении алюминия	из извести	из шпата	всего	
SiO ₂	$100 \cdot 8/100 \times 90/100 = 7,2$	$25,77 \cdot 2/100 \times 90/100 = 0,464$	$33,06 \cdot 75/100 \times 98/100 \cdot 60/28 = 52,079$	–	$13 \cdot 0,25/100 = 0,325$	$1 \cdot 0,05 = 0,05$	60,118	56,516
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 4,31/100 = 4,31$	–	$33,06 \cdot 2/100 \times 50/100 \cdot 102/54 = 0,625$	$4,45 \cdot 95/100 \times 99/100 \cdot 102/54 = 7,923$	$13 \cdot 1/100 = 0,13$	$1 \cdot 0,02 = 0,02$	13,008	12,229
FeO	$10 \cdot 58/100 = 5,8$	$25 \cdot 60/100 \times 144/160 = 13,49$	–	$17 \cdot 3,6/100 = 0,612^*$	$13 \cdot 0,06/100 \times 144/160 = 0,07$	–	19,972	18,776
CaO	–	$25,77 \cdot 0,98/100 = 0,252$	–	–	$13 \cdot 92/100 = 11,96$	–	12,212	11,481
CaF ₂	–	–	–	–	–	$1 \cdot 0,93 = 0,93$	0,930	0,874
P ₂ O ₅	–	$25,77 \cdot 0,002/100 = 0,005$	–	–	$13 \cdot 0,1/100 = 0,013$	–	0,018	0,017
S	–	–	–	–	$13 \cdot 0,1/100 = 0,013$	–	0,013	0,012
Mo	$76,5 \cdot 0,2/100 \times 96/144 = 0,102$	–	–	–	–	–	0,102	0,096
MgO	–	–	–	–	$13 \cdot 0,33/100 = 0,429$	–	0,429	0,403
	17,412	14,211	52,704	8,535	12,940	1,000	106,374	100

* Из железной стружки.

6.5.4. Расчет газовой фазы

Количество оксидов, переходящих в газовую фазу из концентрата и извести:

$$\%Me_xO_y \cdot \frac{\Psi_i^{\text{газ}}}{100} = Me_xO_y^{\text{газ}},$$

$$\frac{\%Me_xO_y}{100} \cdot G_{\text{изв}} = Me_xO_y^{\text{газ}}.$$

Состав и количество газовой фазы:

Оксид	Масса, кг
MoO ₃	76,5 · 0,8 / 100 = 0,612
FeO	10 · 2 / 100 = 0,2
P ₂ O ₅	0,09 · 60 / 100 = 0,054
S	0,1 · 50 / 100 = 0,05
CuO	1 · 20 / 100 = 0,2
CO ₂ извести	13 · 0,2 / 100 = 0,026
H ₂ O	13 · 0,2 / 100 = 0,026
Всего	1,168

6.5.5. Материальный баланс

Таблица 6.10

Материальный баланс процесса

Приход			Расход		
Наименование материалов	кг	%	Наименование продуктов плавки	кг	%
Концентрат	100,000	51,472	Сплав	86,768	44,648
Ферросилиций 75	33,066	17,020	Шлак	106,374	54,737
Железная стружка	17,001	8,751	Улет	1,168	0,601
Алюминиевая крупка	4,460	2,296	Невязка	-0,028	-0,014
Железная руда	25,754	13,256			
Известь	13,000	6,691			
Плавиновый шпат	1,000	0,515			
Всего	194,282	100,000	Всего	194,282	100,000

Невязка: 194,282 – 194,309 = -0,028 кг.

Расход шихтовых материалов на 1 т сплава, кг:

$$\text{концентрата} \dots \frac{100}{86,76} \cdot 1000 = 1153;$$

$$\text{ферросилиция 75} \dots \frac{33,06}{86,76} \cdot 1000 = 381;$$

$$\text{алюминиевой крупки} \dots \frac{4,45}{86,76} \cdot 1000 = 51;$$

$$\text{железной стружки} \dots \frac{17}{86,76} \cdot 1000 = 196;$$

$$\text{железной руды} \dots \frac{25,77}{86,76} \cdot 1000 = 297;$$

$$\text{извести} \dots \frac{13}{86,76} \cdot 1000 = 150;$$

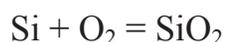
$$\text{плавикового шпата} \dots \frac{1}{86,76} \cdot 1000 = 12.$$

6.5.6. Приближенный тепловой баланс плавки ферромolibдена

Приход тепла

Согласно [42] тепловой эффект реакции будет:

1. Теплота окисления кремния:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (-206\,000), \text{ Дж},$$

или $\Delta H \cdot 1000/M_{\text{Si}} = \Delta H'$, кДж на 1 кг Si;

$$4,19 \cdot 206000 \cdot 1000 / 28 = 30826,4 \text{ кДж на 1 кг Si}.$$

Окисление 75%-го кремния ферросилиция дает:

$$Q_1 = \Delta H' \cdot G_{\text{ФС75}} \cdot (\% \text{ Si}_{\text{ФС75}} / 100),$$

$$Q_1 = 30826,4 \cdot 33,06 \cdot (75/100) = 764485,7 \text{ кДж}.$$

2. Теплота окисления алюминия:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (-393300) \text{ Дж},$$

или $\Delta H \cdot 1000/(2 \cdot M_{\text{Al}}) = \Delta H'$, кДж на 1 кг Al;

$$4,19 \cdot (-393300) \cdot 1000/(2 \cdot 27) = 30517,17 \text{ кДж на 1 кг Al}.$$

$$\text{Всего окислилось алюминия: } 33,06 \cdot \frac{2}{100} \cdot \frac{50}{100} + 4,46 \cdot \frac{5}{100} \cdot \frac{95}{100} = 0,54 \text{ кг},$$

где 33,06 – количество ферросилиция 75, кг;

4,46 – количество алюминиевой крупки, кг;

2 – содержание алюминия в ферросилиции, %;

50 – процент алюминия ферросилиция, окисленного кислородом воздуха, %;

5 – процент алюминия алюминиевой крупки окисленного воздухом, %.

$$Q_2 = G_{\text{окис. Al}} \cdot \Delta H',$$

$$Q_2 = 0,54 \cdot 30517,17 = 16556,07 \text{ кДж.}$$

3. Теплота образования силиката железа:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (-5900), \text{ Дж,}$$

или $\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{FeO}}) = \Delta H'$, кДж на 1 кг FeO;

$$4,19 \cdot 5900 \cdot 1000 / (16 + 56) = 343,34, \text{ кДж на 1 кг FeO.}$$

$$Q_3 = \Delta H' \cdot G_{(\text{FeO})},$$

где $G_{(\text{FeO})}$ – масса FeO в шлаке, кг.

$$Q_3 = 6857,4 \cdot 19,972 = 6857,4.$$

4. Теплота образования силиката алюминия:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (-45950), \text{ Дж,}$$

$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = \Delta H'$ на 1 кг Al_2O_3 ,

$$4,19 \cdot 45950 \cdot 1000 / (27 \cdot 1 + 16 \cdot 3) = 1887,55 \text{ кДж на 1 кг Al}_2\text{O}_3.$$

$$Q_4 = \Delta H' \cdot G_{\text{Al}_2\text{O}_3},$$

$$Q_4 = 1887,55 \cdot 13,0 = 24553,18 \text{ кДж.}$$

5. Теплота образования силиката кальция:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (-21750),$$

$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{CaO}}) = \Delta H'$ на 1 кг CaO,

$$4,19 \cdot (-21750) \cdot 1000 / (40 + 16) = -1627,37 \text{ кДж на 1 кг CaO.}$$

$$Q_5 = \Delta H' \cdot G_{\text{CaO}},$$

$$Q_5 = 1627,37 \cdot 12,21 = 19874,03 \text{ кДж.}$$

Суммарный приход тепла:

$$Q_{\Sigma} = 764485,7 + 16556,07 + 6857,4 + 24553,18 + 19874,03 = 832326,4 \text{ кДж.}$$

Расход тепла

1. Диссоциация MoO_3 :



$$\Delta H = 4,19 \cdot (180400),$$

$$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{MoO}_3}) = \Delta H' \text{ на 1 кг MoO}_3,$$

$$4,19 \cdot (180400) \cdot 1000 / (96 + 16 \cdot 3) = 5249,139 \text{ кДж на 1 кг MoO}_3.$$

Требуется тепла:

$$Q_1 = (\% \text{MeO}_3 \text{ конц} - \text{MeO}_3^{\text{газ}} - G_{(\text{Mo})}) \Delta H',$$

$$Q_1 = 5249,139 \cdot (76,5 - 0,612 - 0,102) = 397811,2 \text{ кДж}.$$

2. Диссоциация оксида железа до закиси:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (66200),$$

$$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = \Delta H' \text{ на 1 кг Fe}_2\text{O}_3,$$

$$4,19 \cdot (66200) \cdot 1000 / (56 \cdot 2 + 16 \cdot 3) = 1733,613 \text{ кДж на 1 кг Fe}_2\text{O}_3.$$

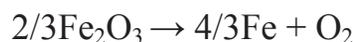
Требуется тепла:

$$Q_2 = 1733,613 \cdot (25 - 10) = 25984,88 \text{ кДж},$$

где 10 – количество оксида железа, кг;

25 – количество железной руды, восстанавливаемой до оксида железа.

3. Диссоциация оксида железа до железа:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (130133),$$

$$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = \Delta H' \text{ на 1 кг Fe}_2\text{O}_3,$$

$$4,19 \cdot (130133) \cdot 1000 / (2/3(56 \cdot 2 + 16 \cdot 3)) = 5111,78 \text{ кДж на 1 кг Fe}_2\text{O}_3.$$

$$Q_3 = 5111,78 \cdot 10 = 51117,86 \text{ кДж}.$$

4. Диссоциация оксида железа до железа:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (64500),$$

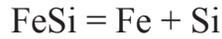
$$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{FeO}}) = \Delta H' \text{ на 1 кг FeO},$$

$$4,19 \cdot (64500) \cdot 1000 / (56 + 16) = 3753,54 \text{ кДж на 1 кг FeO}.$$

$$Q_4 = 3753,54 \cdot 4 = 15014,17 \text{ кДж},$$

где 4 – количество восстановленного железа, перешедшего в сплав, кг.

5. Диссоциация силицида железа до железа:



$$\Delta H = 4,19 \cdot (19200),$$

$$\Delta H \cdot 1000 / (M_{\text{FeSi}}) = \Delta H' \text{ на 1 кг FeSi},$$

$$4,19 \cdot (19200) \cdot 1000 / (56 + 28) = 957,714 \text{ кДж на 1 кг FeSi}.$$

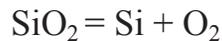
$$Q_5 = \Delta H' \cdot (G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{\% \text{FeO}_{\text{ФС75}}}{100}),$$

$$Q_5 = 957,714 \cdot (33,06 \cdot 22,86/100) = 7239,309 \text{ кДж},$$

где 22,86 – содержание железа в ферросилиции, %;

33,06 – потребность в ферросилиции, кг.

6. Диссоциация кремнезема до кремния:



$$\Delta H = 4,19 \cdot 206000.$$

$$\Delta H \cdot 1000 / M_{\text{SiO}_2} = \Delta H',$$

$$4,19 \cdot 206000 \cdot 1000 / (28 + 16 \cdot 2) = 14385,67 \text{ кДж на 1 кг SiO}_2.$$

На диссоциацию кремнезема требуется тепла:

$$Q_6 = 14385,67 \cdot (0,80 + 0,05) = 12249,51 \text{ кДж},$$

где 0,8 – количество SiO₂, восстановленного алюминием из концентрата, кг;

0,05 – количество SiO₂, восстановленного алюминием из железной руды, кг.

7. Теплосодержание ферромолибдена при 1850 °С.

На плавление 1 моля молибдена требуется 27654 Дж; нагрев от 20 до 1850 °С требует тепла 59875,1.

$$Q_{\text{Мо}} = (27654 + 59875,1) / 96 = 914,38 \text{ кДж}.$$

Теплосодержание железа: $q_{\text{Fe}} = 93,26 + 0,81 \cdot 1850 = 1598,61 \text{ кДж/кг}$.

Теплосодержание ферромолибдена при 1850 °С:

$$914,38 \cdot 58,21/100 + 1598,61 \cdot 39,28/100 = 1159,881 \text{ кДж/кг},$$

где 58,21 – содержание молибдена в сплаве, %;

39,28 – содержание железа в сплаве, %.

$$Q_6 = 1159,61 \cdot 86,768 = 138707,7 \text{ кДж},$$

где 86,768 – масса сплава, кг.

8. Теплосодержание шлака при 1850 °С:

$$q_{\text{шл}} = 1,19 \cdot 1850 = 2216,9 \text{ кДж/кг}.$$

$$Q_7 = 106,37 \cdot 2216,9 = 235822,7 \text{ кДж},$$

где 106,37 – масса шлака, кг.

9. Суммарный расход тепла составит

$$Q_{\Sigma} = 397811,2 + 25984,88 + 51117,86 + 15014,17 + 7239,309 + \\ + 12249,51 + 138707,7 + 235822,7 = 883947 \text{ кДж}.$$

Недостаток тепла составит $832326,4 - 883947 = -51621 \text{ кДж}$.

Для проверки удельного расхода из приходной части баланса вычитается сумма первых пяти статей расходной части и делится на вес колоши:

$$\frac{832326,4 - (397811,2 + 25984,88 + 51117,86 + 15014,17 + 7239,309 + 12249,51)}{194,28} = 1662,06 \text{ кДж/кг}.$$

Таблица 6.11

Тепловой баланс плавки ферромолибдена

Приход			Расход		
Статья	кДж	%	Статья	кДж	%
Окисление кремния	764485,72	91,85	Диссоциация оксидов	509416,98	61,20
Окисление алюминия	16556,07	1,99	Теплосодержание сплава	138707,69	16,67
Образование силикатов	51284,62	6,16	Теплосодержание шлака	235822,75	28,33
			Нагрев материалов и тепловые потери	-51621,00	-6,20
Всего	832326,41	100,00	Всего	832326,41	100,00

7. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОВАНАДИЯ

7.1. Сырье и извлечение ванадия

Область использования ванадия как легирующего элемента очень широка; поступаая в сталь даже в небольших количествах, ванадий образует карбиды и способствует измельчению зерна стали, повышает ее прочность, ударную вязкость в области низких температур, а также пластичность и износостойкость [43].

Нашли широкое промышленное применение стали с ванадием для производства строительных конструкций, в машиностроении, железнодорожном транспорте (рельсы, колеса, бандажи). Как легирующий элемент ванадий входит в состав жаропрочных, инструментальных, рессорных, пружинных, быстрорежущих и других качественных сталей, а также используется для легирования чугуна. Совместно с другими легирующими элементами, такими как титан, ниобий, алюминий, ванадий обеспечивает повышенную коррозионную стойкость стали в агрессивных средах (кислоты, морская вода, газы при высокой температуре, углеводороды и др.).

Ферросплавная промышленность производит феррованадий с содержанием ведущего элемента 35, 50 и 75 % (ФВд35, ФВд50 и ФВд75).

Химический состав стандартных сплавов феррованадия в зависимости от содержания примесей представлен в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Химический состав феррованадия (ГОСТ 4760–78)

Марка	Массовое содержание, %								
	(не менее)	(не более)							
	V	C	Mn	Si	Cu	As	Al	P	S
ФВд75А	75	0,10	0,4	0,8	0,1	0,05	2,0	0,05	0,05
ФВд75Б	75	0,15	0,6	1,0	0,1	0,05	2,5	0,10	0,10
ФВд50А	50	0,30	0,2	2,0	0,2	0,05	2,5	0,10	0,10
ФВд50Б	50	0,75	0,2	2,0	0,2	0,05	2,5	0,10	0,10
ФВд35А	35	0,75	2,0	2,5	0,5	0,05	1,5	0,10	0,10
ФВд35Б	35	0,75	–	3,0	0,5	0,05	1,5	0,20	0,10
ФВд35С	35	1,00	–	3,5	0,5	0,05	2,0	0,20	0,10

Сырьем для производства ванадия являются комплексные руды – ванадиевые титаномагнетиты [44].

Среднее содержание ванадия в земной коре составляет 0,015 %.

В настоящее время наиболее экономично извлекать ванадий из комплексных руд.

Промышленные руды, содержащие ванадий, классифицируют следующим образом [43]:

1. Собственно ванадиевые руды с содержанием $V_2O_5 > 3,0$ %.
2. Комплексные руды цветных и редких металлов, содержащие ванадий в виде $V_2O_3 \geq 1,0$ %.
3. Комплексные руды черных металлов (магнетиты, титано-магнетиты, бурые железняки), в которых содержание $V_2O_3 \leq 1,0$ %.
4. Горючее и другие ископаемые, в которых $V_2O_3 \leq 1,0$ % (сланцы, угли, битумы и др.).

Общие принципы переработки руд с ванадием предполагают два способа его извлечения: химический и металлургический [43]. В связи с низким содержанием ванадия в концентрате применение химического способа оказывается малоэффективным, из-за чего приходится разрабатывать сложные схемы извлечения ванадия из руды, в которых дополнительно проводят пирометаллургическое обогащение с целью существенного повышения содержания в сырье для химического передела, т. е. применяется сочетание химического и пирометаллургического способов обогащения.

Рассмотрим технологию извлечения ванадия на примере титаномагнетитовых руд Свердловской области, как наиболее распространенного сырья в металлургической отрасли РФ.

Первоначально из сырой титаномагнетитовой руды Качканарского месторождения получают железованадиевый концентрат. Схема обогащения качканарских руд представлена на рис. 7.1 [2].

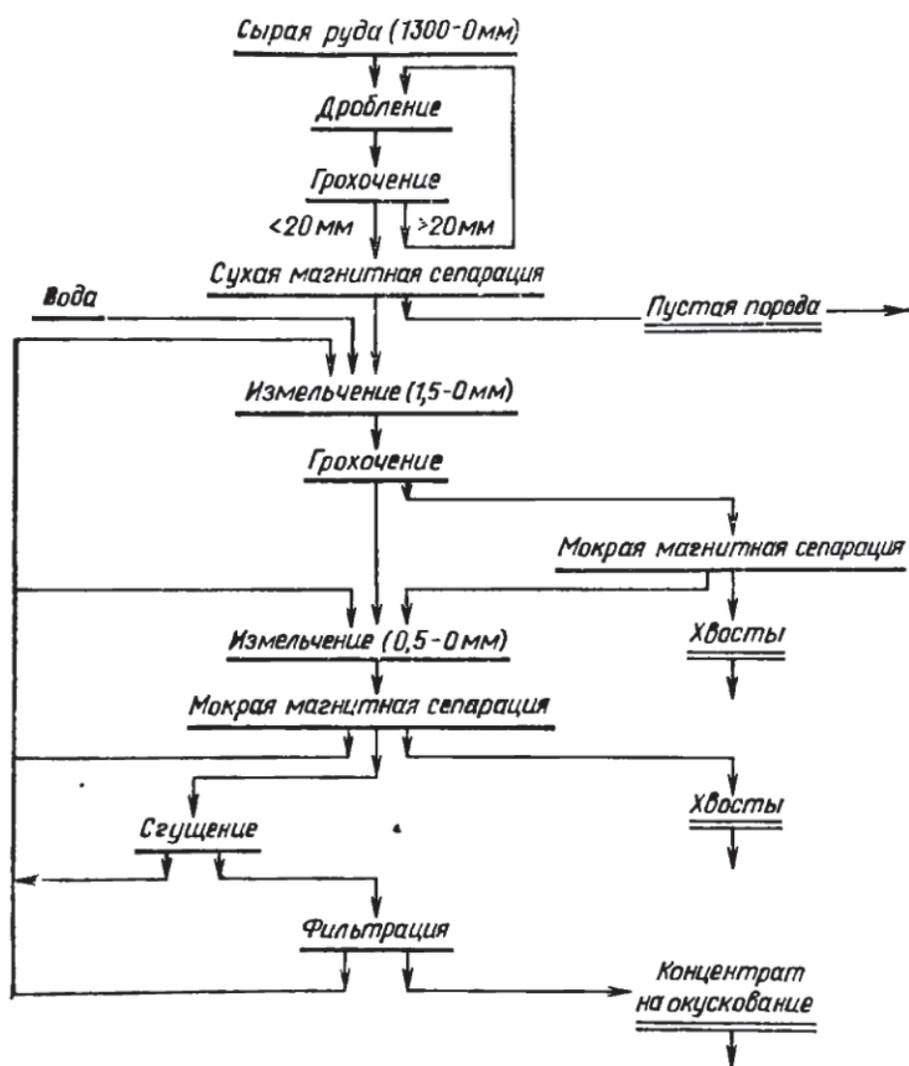


Рис. 7.1. Принципиальная схема обогащения качканарских руд

После обогащения и окучкования (агломерация, окатывание) титаномагнетитовое сырье поступает на плавку в доменную печь, в результате чего получают ванадийсодержащий чугун с некоторым содержанием титана.

Далее чугун поступает в сталеплавильный передел на продувку в кислородном конвертере дуплекс-процессом: при заливке и продувке кислородом в первом конвертере получается полупродукт, содержащий 0,07 % ванадия и 0,06 % титана, а также целевой, с точки зрения ванадиевого цикла, ванадиевый шлак, который, в зависимости от применяемой технологии на ОАО «Евраз-НТМК», может содержать от 17 до 35 % V_2O_5 [45].

Полупродукт далее заливается во второй конвертер для передела на сталь, а ванадиевый шлак разливается и после остывания подвергается дроблению,

извлечению корольков металла и отгрузке потребителю. Дальнейшая переработка ванадиевого шлака производится химическими способами (с выщелачиванием водой либо кислотами) с получением пентаоксида ванадия технической чистоты [43], который в дальнейшем подвергается переплаву. Плавленный пентаоксид ванадия технической чистоты (~ 82–95 % V_2O_5) является сырьем для производства феррованадия, а также химически чистого пентаоксида ванадия (> 99,3 % V_2O_5 методами гидрометаллургии: хлорный, аммонийный, сорбционный), из которого могут затем получать ванадий металлический.

Химический состав качканарских концентратов [2], % мас.:

Fe_2O_3	FeO	V_2O_5	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	MnO	MgO	P	S
53,3	26,7	0,55	2,7	6,6	0,1	2,66	0,37	3,1	0,01	0,04

Схема металлургической переработки железованадиевых концентратов, получившая распространение в РФ, представлена на рис. 7.2.

После обогащения, агломерации или окатывания с последующим обжигом концентрат, предварительно офлюсованный до основности $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$, равной 1–1,5, поступает в доменную печь. Доменный процесс плавки титаномагнетитов имеет ряд особенностей [44, 46, 47].

Для более полного перехода ванадия в чугун процесс ведут при температуре 1300–1350 °С и основности шлака 0,8–0,9. В результате получают чугун, содержащий, %: 0,5–0,6 V; 0,31 Si; 0,40 Mn; 0,07 P; 0,23 Ti; 0,04 S ; 0,62 Cr и 4,2 C. При плавке 80–83 % ванадия переходит в чугун. Этот чугун направляют на деванадацию в кислородные конвертеры с верхней продувкой.

Продувку чугуна в конвертерном переделе осуществляют дуплекс-процессом. В первом конвертере окисляют ванадий до V_2O_5 , содержание которого в шлаке достигает 11–18 %. Во избежание потерь ванадиевого шлака стальной полупродукт переливают в другой конвертер для передела на сталь, а ванадиевый шлак оставляют для последующей плавки, что увеличивает концентрацию ванадия и его степень извлечения в шлак. Полученный шлак подвергается химической переработке с выщелачиванием ванадия [2, 43].

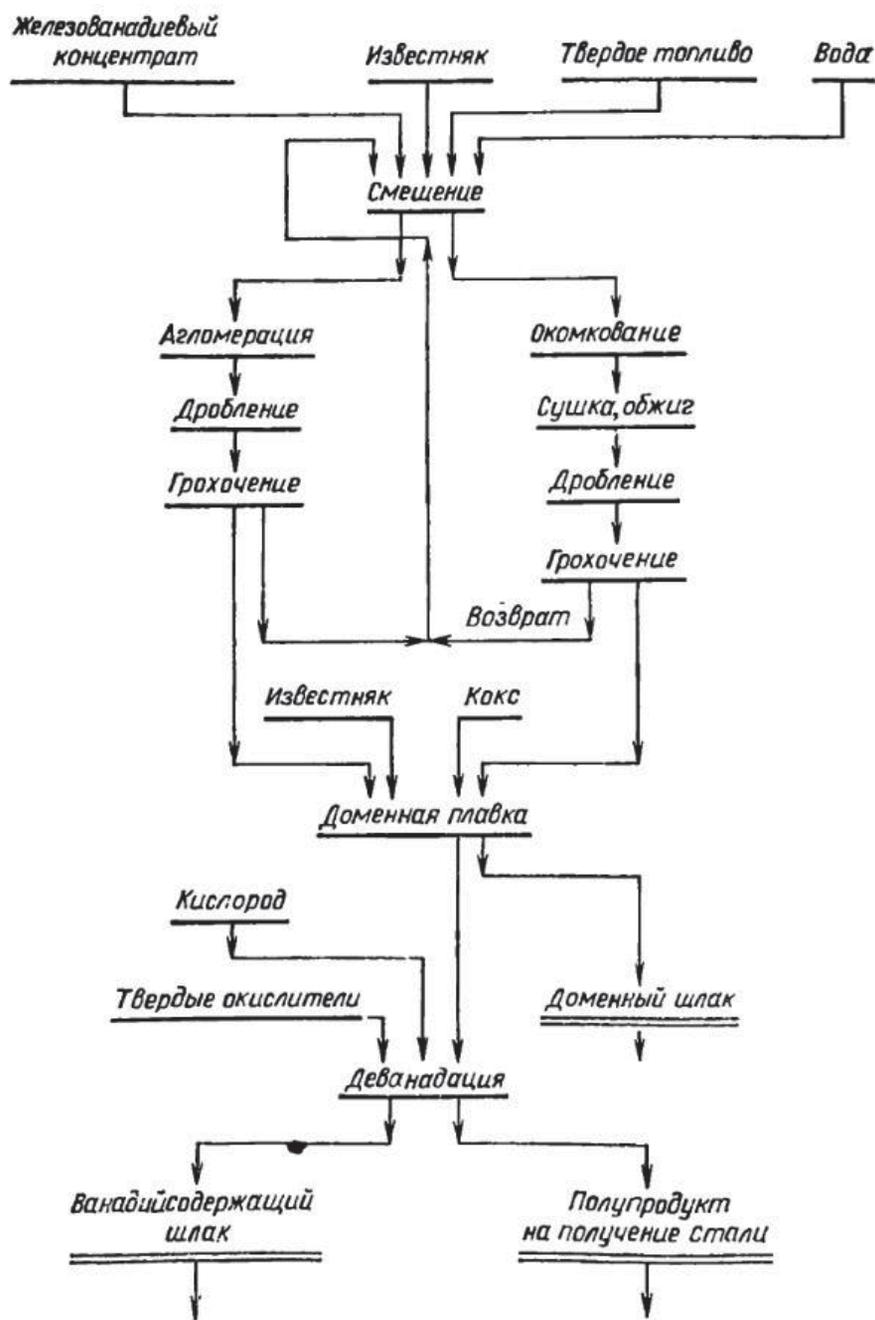


Рис. 7.2. Схема металлургической переработки железованадиевых концентратов

Шлак, поступающий на химический передел, подвергается дроблению, совместному размолу с добавкой соды и последующим обжигом. Схема выщелачивания ванадия из конвертерных шлаков показана на рис. 7.3.

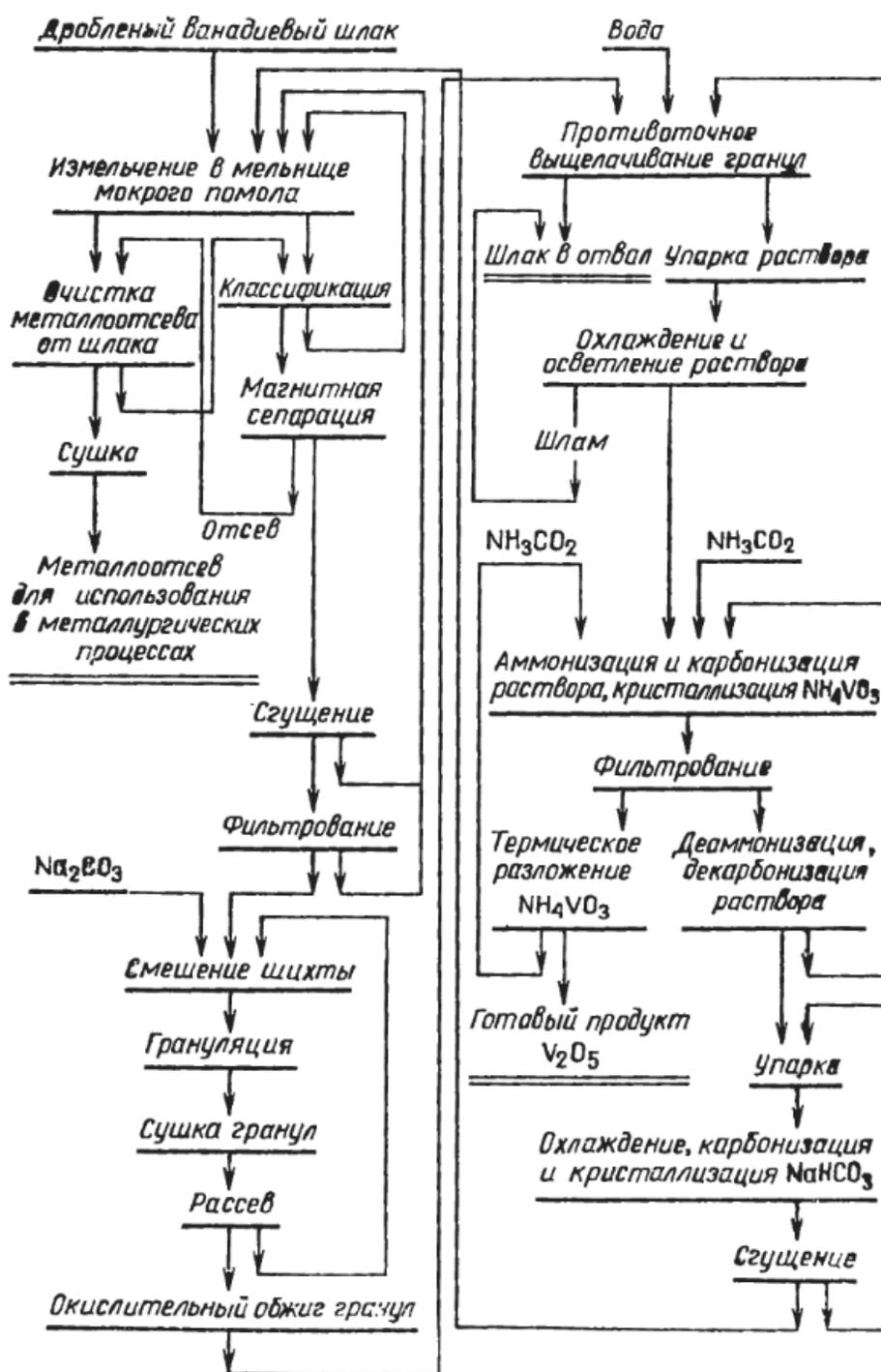
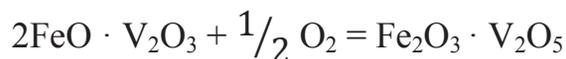


Рис. 7.3. Схема выщелачивания ванадия из конвертерного шлака

Обжиг ведут при температуре 1123–1173 °К в течение 3 ч, повышая температуру по всей длине вращающейся печи. При этом подача шлака осуществляется непосредственно в зону высоких температур с последующим быстрым охлаждением. Целью окислительного обжига шлака является перевод

оксидов железа, ванадия и марганца в высшие и образование растворимых соединений ванадия.

Процесс окисления шлаков можно описать реакциями:



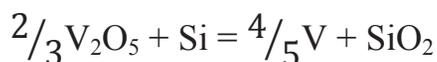
Выщелачивание соединений пятивалентного ванадия из обожженной шихты проводят в две стадии с осаждением V_2O_5 , используя слабокислотное выщелачивание в слое под давлением непрерывным способом. Этот метод позволяет производить пентаоксид ванадия с содержанием 90 % V_2O_5 и более при концентрации в нем фосфора 0,015 %.

Концентрацию вредной примеси марганца в пентаоксиде ванадия снижают путем обработки свежесажженного осадка специальными реагентными растворами.

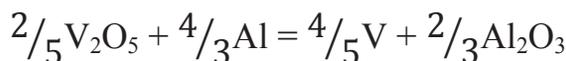
Гидратированный пентаоксид ванадия получают с размерами частиц 200–500 мкм и затем плавят его в подовых печах при 1273–1373 °К.

7.2. Технология феррованадия (алюмосиликотермический способ)

В основу технологии производства феррованадия положено восстановление ванадия из V_2O_5 кремнием и алюминием в присутствии извести:



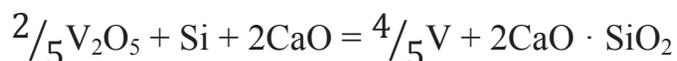
$$\Delta G_T = -32500 + 75,0 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta G_T = -44000 + 24,8 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

В процессе восстановления могут образовываться низшие оксиды ванадия V_2O_3 и VO , которые могут взаимодействовать с SiO_2 с образованием прочных силикатов.

Чтобы предотвратить образование силикатов ванадия, в шихту вводят известь для связывания кремнезема в прочный силикат кальция [43].



$$\Delta G_T = -472564 + 75,27 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

Алюминий восстанавливает ванадий из V_2O_5 более полно, чем кремний. Реакция восстановления ванадия алюминием характеризуется более значительным уменьшением изменения энергии Гиббса, чем реакция восстановления кремнием. Поэтому при алюмотермической плавке необходимо введение балластных добавок, снижающих удельную теплоту процесса.

Использование в качестве восстановителя углерода (присутствующего в том числе в составе графитированных электродов в печи) приводит к росту в получаемом металле содержания углерода из-за образования карбида ванадия VC.

Шихта для производства феррованадия состоит из плавленного пентаоксида ванадия (87–90 % V_2O_5), в качестве восстановителя используют дробленый ферросилиций марки ФС75 и гранулированный алюминий; флюсом является известь, а железосодержащая часть шихты – стальная обрезь. Плавку ведут в рафинировочной электропечи, оборудованной трансформатором мощностью 3500 кВ·А. Футеровка печи магнезитовая. Плавка состоит из трех периодов (рис. 7.4) [43].

В первом периоде плавки восстанавливают ванадий кремнием ферросилиция из шлака предыдущей плавки и получают металл с высоким содержанием кремния; металл нагревают для успешного протекания восстановительных реакций второго периода. Шлак с низким содержанием ванадия выпускают из печи.

Состав шихты в первом периоде [2]: оборотный шлак 1400 кг; известь 600 кг; ферросилиций ФС75 630 кг; алюминий 60 кг (на довосстановление шлака); пентаоксид ванадия 100 кг; металлоотсев, корольки и обрезь стальная 800 кг. В результате восстановительных процессов содержание V_2O_5 в шлаке снижается до 0,25–0,35 %, а металл к концу периода содержит, %: 25–30 V, 20–24 Si, 0,3–0,5 C. Продолжительность первого периода составляет 1,4–1,5 ч.

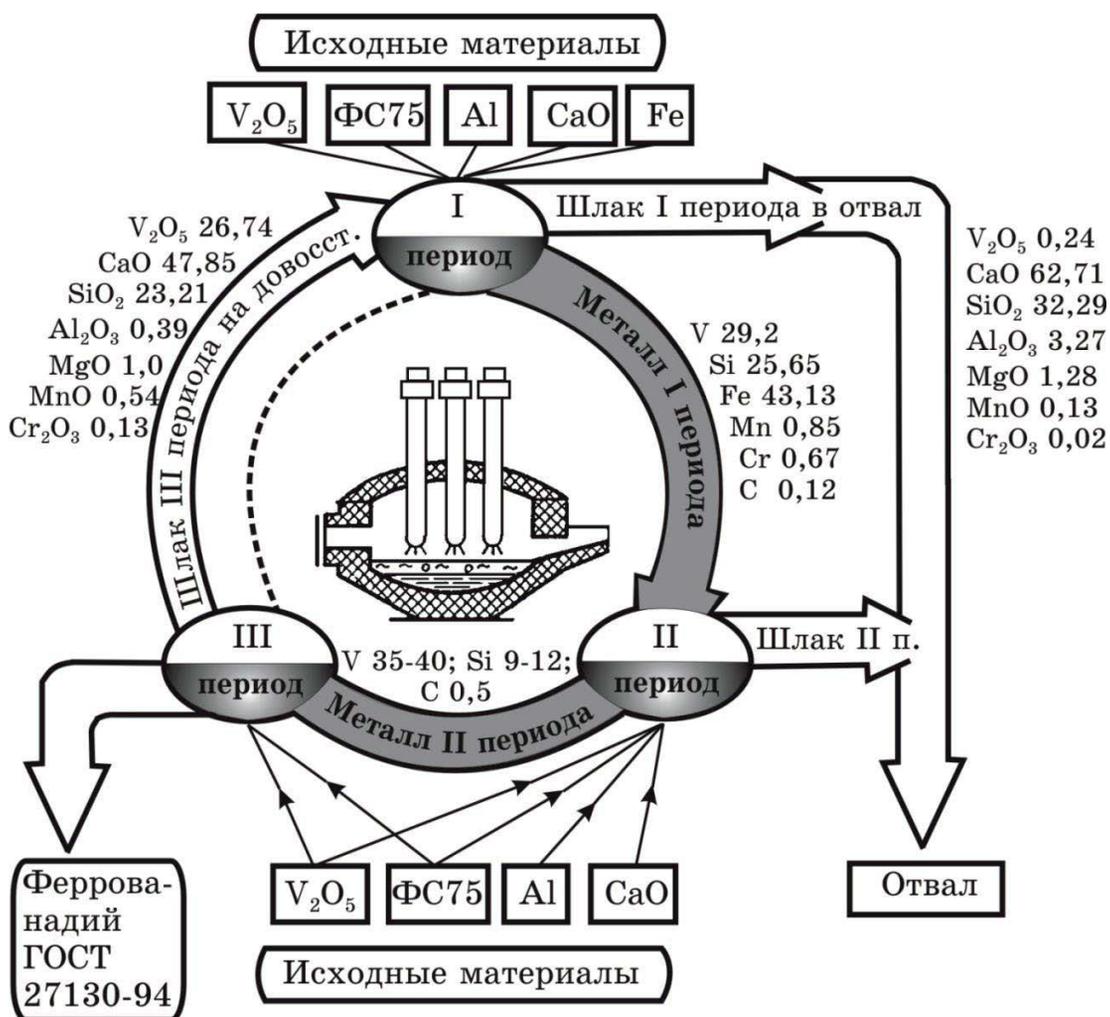


Рис. 7.4. Технологическая схема производства феррованадия алюмосиликотермическим способом

Во второй период в печь загружают пентаоксид ванадия (800 кг), известь (1400 кг), ферросилиций марки $\Phi C75$ (150 кг) и алюминий (80 кг). После расплавления шихты перемешивают металл и шлак для ускорения восстановления ванадия. В это время металл содержит 6–8 % Si , а шлак 8–10 % V_2O_5 . Затем загружают ферросилиций и алюминий, восстанавливая ванадий из шлака. За 15–20 мин до конца периода отбирают пробу металла. Металл должен иметь ориентировочный состав, %: 35–40 V , 9–12 Si , 0,4–0,6 C . Отвальный шлак второго периода должен содержать не более 0,35 % V_2O_5 . При получении такого анализа шлак выпускают из печи. Продолжительность второго периода составляет около 1 ч.

В начале третьего (рафинировочного) периода в печь заваливают 700 кг пентаоксида ванадия и 700 кг извести. В конце периода металл и шлак перемешивают, берут пробу металла и при содержании $\geq 2\%$ Si его выпускают в ковш, футерованный шамотом с магнезитовой обмазкой, выполняемой на известковом молоке. Металл имеет состав, %:

V	Si	C	P	Cr	Mn
46,1–47,3	1,3–1,5	0,58–0,61	0,08–0,10	1,2–2,4	1,8–3,0

Продолжительность периода 40–60 мин. Шлак третьего периода содержит 12–16 % V_2O_5 , его выпускают в шлаковню и используют в следующей плавке. Разливку феррованадия производят в вертикальные чугунные изложницы, которые после охлаждения разбирают, слитки очищают, дробят и упаковывают.

Расход шихтовых материалов на 1 т 40%-го феррованадия следующий, кг: пентаоксида ванадия (75 % V_2O_5) 860; металлоотсевов 340; ферросилиция марки ФС75 400; алюминия 80; извести 1350; обрезки стальной 20; электродов графитированных 30; расход электроэнергии 1500 кВт·ч. При выплавке феррованадия извлечение ванадия составляет 90,0–92,0 %. Сквозное извлечение ванадия колеблется от 54 до 60 %.

Использование алюмотермического способа плавки позволяет получать феррованадий с низким содержанием углерода (0,02–0,06 %). Для снижения количества тепла, необходимого для нормального хода плавки, в шихту вводят известь. Шихта состоит из пентаоксида ванадия крупностью 1–3 мм, алюминиевого порошка, стальной стружки и извести. Максимальный выход металла достигается при 30–40 % извести от массы пентаоксида ванадия. Результаты улучшаются при небольших добавках оксида магния. Металл содержит, %: 82–84 V; 1–2 Si; $\leq 0,05$ P; 0,1 Ti; 1,5 Mn; $\leq 0,1$ S и 0,06 C; в шлаке $\leq 4,5\%$ (V_2O_5 + корольки). Извлечение ванадия в сплав составляет 90–96 %. Процесс ведут в рафинировочной (либо дуговой сталеплавильной) электропечи с избытком алюминия в шихте при поднятых электродах. После окончания процесса включают печь. Подогревая шлак, улучшают условия восстановления

ванадия и осаждения королек металла. Шлак с содержанием $< 1\% V_2O_5$ сливают, а металл рафинируют от алюминия при помощи плавного пентаоксида ванадия или FeO. Шлак с высоким содержанием V_2O_5 используют в завалке следующей плавки. Извлечение ванадия при таком способе увеличивается до 95–97 % при расходе электроэнергии 4,1–4,5 кВт·ч / кг ванадия; расход алюминия 1,0–1,2 кг / кг ванадия. Металл содержит $> 80\% V$ и 0,25 % С.

Возможно получение ванадиевых сплавов и лигатур непосредственно из ванадиевого конвертерного шлака в рафинировочной (или дуговой сталеплавильной) печи путем восстановления ванадия из плавного пентаоксида кремнием ферросилиция с использованием в качестве флюса извести и плавикового шпата. Таким образом получают ванадий-алюминиевую лигатуру [43], применяемую в том числе для легирования титановых сплавов. Процесс ведут, аналогично плавке феррованадия, в электропечах или горнах, а содержание в лигатуре ванадия достигает 95 %.

Широко используется в промышленности технология азотирования сплавов ванадия, которая предполагает применение специальных методов, таких как СВС-синтез [48]. Данные сплавы востребованы при производстве качественных и особо высококачественных высоколегированных конструкционных и инструментальных сталей.

Ванадиевый шлак конвертерной плавки, образующийся при деванадации ванадиевого чугуна, является основным продуктом получения пентаоксида ванадия, являющегося сырьем для производства феррованадия. Эффективность извлечения ванадия в шлак зависит от ряда технологических и конструктивных параметров как доменной печи, так и конвертерной плавки.

В последние годы на ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (ЕВРАЗ НТМК) существенно изменились технологии выплавки ванадиевых чугунов в доменных печах, а также претерпел изменения конвертерный передел. В доменных печах внедрена технология выплавки низкокремнистых чугунов и проведена реконструкция доменных печей:

увеличилось отношение высоты горна к его диаметру, повысилось давление на колошнике; запатентован способ выплавки низкокремнистого чугуна в доменной печи с содержанием кремния в пределах менее 0,1 % и низким содержанием титана (менее 0,2 %) [46].

Для таких чугунов требуются особые условия для проведения деванадации, связанные с напряженным тепловым балансом процесса и необходимостью получения регламентированных содержания углерода и температуры углеродистого полупродукта. В научной литературе имеются рекомендации по внедрению различных охладителей, в т. ч. окисно-кремнистой добавки, что позволило увеличить конечное содержание V_2O_5 в шлаке до 30 % и более [45]. Это, в свою очередь, открывает новые возможности применения такого шлака для выплавки ванадийсодержащих лигатур, прямого легирования ванадием стали и чугуна, а также повышения эффективности переработки ванадиевых шлаков для производства феррованадия. Последнее возможно для условий РФ в случае проведения существенной модернизации технологии и оборудования для производства пентаоксида ванадия.

7.3. Расчет шихты для плавки феррованадия марки ФВд35 алюмосиликотермическим методом

Химический состав феррованадия для получения ФВд35, % мас.:
40 V; $\leq 0,75C$; 2,0 Si; 0,10 P; 0,10 S и 1,0 Al.

Расчет [3] ведется на 100 кг V_2O_5 исходя из следующей схемы технологии плавки: I период – восстановительный, II период – рафинировочный.

В качестве восстановителя используются 75%-й ферросилиций и алюминий. Принимается, что за восстановительный период плавки из шихты в сплав переходит 98,0 % V, 75 % P и 100 % Fe.

Шихта в I период включает содержащие ванадий материалы: плавленный пентаоксид ванадия и рафинировочный шлак с 10 % V_2O_5 . Кратность шлака в рафинировочный период принимается 0,5 (подлежит последующему использованию), а общая кратность шлака за всю плавку составляет 2,0.

Таблица 7.2

Химический состав шихтовых материалов

Материал*	Содержание компонентов, % мас.										
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Si	C	P	Fe	п. м. п. п	Остальные компоненты
Плавленный пентаоксид ванадия	90,0	3,4	1,2	1,2	0,18	–	–	–	–	–	4,02
Рафинировочный шлак	10,0	–	25,0	45,0	–	MgO 10,0	Al ₂ O ₃ 5,0	–	–	–	5,0
Известь	–	0,6	0,5	90,0	0,03	–	–	–	–	8,87	–
Ферросилиций ФС75	–	–	–	–	–	75,0	0,15	0,05	24,8	–	–
Металлическая обрезь	–	–	–	–	–	0,1	0,08	0,02	99,0	–	–
Алюминий первичный	–	–	–	–	–	Al 98,0	–	–	2,0	–	–

* Состав некоторых материалов принят упрощенным для облегчения расчетов.

Рассчитывается количество V₂O₅, которое дается в виде плавленого пентаоксида и рафинировочного шлака. Учитывается, что плавленный пентаоксид вводится и в шихту рафинировочного периода, выход 40%-го феррованадия из 100 кг V₂O₅ будет порядка 150 кг, а рафинировочного шлака потребуется ~ 70 кг. Данный шлак содержит V₂O₅: $\frac{70 \cdot 10}{100} = 7$ кг.

Остальное количество (до 100 кг) дается в виде плавленого пентаоксида (93 кг), что при 90%-м содержании V₂O₅ в плавленом пентаоксиде составит $93 \cdot \frac{100}{90} = 103,3$ кг плавленого пентаоксида.

Считают, что при восстановительной плавке из рафинировочного шлака в металл переходит только восстановленный ванадий, а остальные составляющие переходят в шлак.

При восстановлении ванадия из 7 кг V₂O₅ рафинировочного шлака необходимо отнять кислорода $7 \cdot 0,98 \cdot \frac{80}{182} = 3,02$ кг.

При восстановлении ванадия из 103,3 кг плавленого пентаоксида необходимо отнять кислорода:

$$V_2O_5 \rightarrow V; V_2O_5 \text{ составляет } 93 \text{ кг}; 93 \cdot 0,98 \cdot \frac{80}{182} = 40,10 \text{ кг.}$$

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe; \frac{3,4 \cdot 103,3}{100} \cdot \frac{48}{160} = 1,05 \text{ кг};$$

$$P_2O_5 \rightarrow P; \frac{0,18 \cdot 103,3}{100} \cdot 0,75 \cdot \frac{80}{142} = 0,08 \text{ кг.}$$

$$\Sigma = 41,23 \text{ кг } O_2.$$

Всего необходимо отнять кислорода $3,02 + 41,23 = 44,25$ кг.

Считают, что алюминий связывает 20 % кислорода, т. е.

$$44,25 \cdot 0,2 = 8,85 \text{ кг } O_2.$$

Для связывания 8,85 кг кислорода потребуется алюминия

$$8,85 \cdot \frac{54}{48} = 9,95 \text{ кг.}$$

Учитывая, что часть алюминия переходит в сплав и выгорает, необходимо взять избыток в количестве 15 % (10 % переходит в сплав и 5 % составляет угар); в рафинировочный период переходит из металла в шлак 50 % Al. Следовательно, необходимо технического алюминия:

$$\frac{9,95}{0,85 \cdot 0,98} = 12,95 \text{ кг.}$$

Остальной кислород связывается с кремнием, т. е.

$$44,25 - 8,85 = 36,4 \text{ кг.}$$

Для связывания 36,4 кг кислорода потребуется кремния

$$36,4 \cdot \frac{28}{32} = 31,85 \text{ кг.}$$

С учетом 20 % избытка и 10 % угара (5 % в первом и 5 % во втором периоде) необходимо кремния: $\frac{31,85}{0,7} = 45,5$ кг;

в пересчете на ферросилиций это составит: $\frac{45,5}{0,75} = 60,67$ кг.

Переходит в сплав:

ванадия из рафинировочного
шлака

$$7,0 \cdot 0,98 \cdot \frac{102}{182} = 3,84;$$

ванадия из пентаоксида

$$93,0 \cdot 0,98 \cdot \frac{102}{182} = 51,08$$

$$\Sigma = 54,92 \text{ кг, или } 66,3 \%;$$

кремния из ферросилиция	$45,5 \cdot 0,2 = 9,10$ кг, или 11,00 %;
железа из пентаоксида	$103,3 \cdot 0,034 \cdot \frac{112}{160} = 2,46$ кг, или 3,0 %;
железа из ферросилиция	$66,67 \cdot 0,248 = 15,05$ кг, или 18,2 %;
железа из алюминия	$12,95 \cdot 0,02 = 0,26$ кг, или 0,3 %
алюминия	$9,95 \cdot 0,10 = 0,99$ кг, или 1,2 %
<hr/>	
$\Sigma = 82,78$ кг, или 100 %.	

Вес сплава с содержанием 40 % V: $54,92 / 0,4 = 137,3$ кг.

Необходимо добавить железа $137,3 - 82,78 = 54,52$ кг, или
металлодобавок $54,52 / 0,99 = 55,1$ кг.

В конце восстановительного периода сплав будет содержать, %:

ванадия	40;
кремния $\left(\frac{9,1}{137,3} \cdot 100\right)$	6,6;
железа $\left(\frac{54,25 + 2,46 + 15,31}{137,3}\right) \cdot 100$	52,7;
алюминия $\left(\frac{0,99}{137,3} \cdot 100\right)$	0,70.
<hr/>	
Всего	100.

Считая, что в сплаве после рафинирования остается 3 % от общего количества кремния, требующегося для восстановления, необходимо окислить кремния $9,10 - 45,50 \cdot 0,03 = 7,74$ кг.

Для окисления этого количества кремния понадобится кислорода $7,74 \cdot \frac{32}{28} = 8,84$ кг, что в пересчете на плавленный пентаоксид составляет $8,84 \cdot \frac{182}{80} \cdot \frac{100}{90} = 22,33$ кг.

При этом восстановится и перейдет в сплав, кг:

ванадия	$0,2233 \cdot 90 \cdot \frac{102}{182} = 11,25,$
железа	$0,2233 \cdot 3,4 \cdot \frac{102}{182} = 0,53.$

Вес сплава с содержанием 40 % ванадия: $\frac{54,92 + 11,25}{0,4} = 165,40$ кг.

Необходимо добавить железа

$$165,40 - (137,3 - 7,74 + 11,25 + 0,53) = 24,06 \text{ кг,}$$

или металлодобавок $24,06 / 0,99 = 24,3 \text{ кг.}$

В период рафинирования количество плавленного пентаоксида ванадия принимается с избытком 30 % от теоретически необходимого. В нашем случае это количество составит $22,33 \cdot 1,3 = 29,03 \text{ кг}$ плавленного пентаоксида.

Определяется необходимое количество извести.

В 100 кг извести содержится свободного CaO

$$90 - 0,5 \cdot \frac{112}{60} = 89,07 \text{ кг.}$$

В восстановительный период в шлак переходит SiO₂, кг:

из пентаоксида	1,24;
от окисления кремния ферросилиция $\left(31,85 \cdot \frac{60}{28}\right)$	68,16;
от угара кремния $\left(45,4 \cdot 0,05 \cdot \frac{60}{28}\right)$	4,87.
<hr/>	
Всего	74,27.

Для связывания этого количества кремнезема в силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ потребуется CaO $74,27 \cdot \frac{112}{60} = 138,66 \text{ кг}$, что в пересчете на известь составит 154,1 кг.

Состав шлака, образующегося в первый период плавки феррованадия марки ФВд35 алюмосиликотермическим способом, приведен в табл. 7.3 (шлак является отвальным и скачивается).

Таблица 7.3

Состав шлака I периода плавки феррованадия

Источник поступления	Переходит в шлак, кг						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	Прочие	Σ
Пентаоксид ванадия	1,24	1,24	–	Пентаоксид + рафинир. шлак 1,0*	–	4,15	–
Ферросилиций	–	68,16 + 4,87 = 73,03	–	–	–	–	–
Алюминий	–	–	20,8	–	–	–	–

Источник поступления	Переходит в шлак, кг						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	Прочие	Σ
Известь	138,66	0,77	–	–	–	–	–
Рафинировочный шлак	31,50	17,50	3,5	–	7,00	3,5	–
MgO из футеровки	–	–	–	–	20,00	–	–
Всего:							
кг	171,4	92,54	24,3	1,0	27,0	7,65	323,89
%	52,8	28,6	7,5	0,4	8,3	2,4	100

* Принято 50 % в улет и 50 % в шлак.

В период рафинирования в шлак переходит SiO₂, кг:

из пятиоксида $(29,03 \cdot 0,012)$ 0,35;

от окисления кремния ферросилиция $(7,74 \cdot \frac{60}{28})$ 16,60;

от угара кремния 4,87.

Всего 21,82.

Потребуется CaO $21,82 \cdot \frac{112}{60} - 29,03 \cdot 0,012 = 40,38$ кг, или извести

$40,38 : 0,90 = 44,86$, кг.

Количество фосфора, переходящего в сплав из шихтовых материалов, кг:

из плавленного пентаоксида $132,06 \cdot 0,0018 \cdot 0,75 \cdot \frac{62}{142} = 0,076$ кг;

из извести $(154,1 + 44,86) \cdot 0,0003 \cdot 0,75 \cdot \frac{62}{142} = 0,020$ кг;

из ферросилиция $60,67 \cdot 0,75 \cdot 0,0005 = 0,023$ кг;

из металлической шихты $(55,1 + 24,3) \cdot 0,75 \cdot 0,0002 = 0,012$ кг.

Всего 0,131.

Количество и химический состав конечного сплава:

V $54,92 + 11,25 = 66,17$ кг = 40,0 %;

Si $45,50 \cdot 0,03 = 1,36$ кг = 0,82 %;

P 0,130 кг = 0,08 %;

Al $0,99 \cdot 0,5 = 0,500$ кг = 0,30 %;

Fe $2,46 + 15,05 + 0,26 + 54,52 + 0,53 + 24,06 = 96,88$ кг = 58,80 %.

Σ = 165,04 кг = 100 %.

Вес сплава 165,04 кг.

Состав шлака II периода (рафинировочного)

Источники поступления	Поступило в шлак, кг						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MgO	Прочие	Σ
Пентаоксид ванадия	0,35	0,35	–	29,03 – – 22,33 = = 6,70	–	1,17	–
Известь	40,38	0,22	–	–	–	–	–
От окисления ферросилиция	–	16,60 + 4,87 = = 21,47	–	–	–	–	–
От окисления алюминия сплава	–	–	0,94	–	–	–	–
MgO из футеровки	–	–	–	–	3,5	–	–
Всего							
кг	40,73	22,04	0,94	6,70	3,5	1,17	75,08
%	54,4	30,2	1,2	8,9	4,7	1,6	100

Состав шихты, кг:

– Первый период:

плавленный пентаоксид 103,3;
рафинировочный шлак 70,0;
ферросилиций ФС75 60,67;
алюминий 12,95;
известь 154,1;
металлическая шихта 79,4.

– Второй период:

плавленный пентаоксид 29,03;
известь 44,86;
получено сплава марки ФВд35 (40 % ванадия) 165,04.

На основании приведенного выше расчета шихты определяется удельный расход материалов. На 1 т феррованадия марки ФВд35 расходуется, кг:

плавленного пентаоксида 802;
рафинировочного шлака 424;

ферросилиция марки ФС75 368;
 алюминия 78;
 извести 1200;
 металлической шихты 480.

Кратность шлака:

первый период 1,95;
 второй период 0,45.

7.4. Расчет шихты для выплавки ферросиликованадия

Сплавы ферросиликованадия получают из низкофосфористых ванадийсодержащих шлаков конвертерного производства карбосилико-термического восстановления ванадия в присутствии извести и плавикового шпата, минуя сложный гидрометаллургический передел [43]. Ферросиликованадий выплавляют в дуговой электропечи, имеющей магнезитовую футеровку и графитированные электроды, мощностью 2,5–3,0 МВ·А.

Содержание ванадия в сплаве определяется химическим составом конвертерного шлака и количеством ферросилиция и углерода в шихте. Химический состав ферросиликованадия по ТУ14–5–4–71 [2] представлен в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Химический состав ферросиликованадия, %

Марка	V (не менее)	Si	Ti	Mn	Cr	C	P	S
			не более					
ФВдК1	10	14	3	10	2,5	1,5	0,1	0,03
ФВдК1А	10	10–20	3	10	4	1,5	0,15	0,03
ФВдК2	8	20	5	15	4	3	0,2	0,08

7.4.1. Расчет материального баланса выплавки ферросиликованадия

Расчетное содержание ванадия в сплаве 20 %, кремния 14 %. Шихтовые материалы: ванадиевый шлак, ферросилиций ФС75, пековый кокс, известь и плавиковый шпат. Хим. состав шихтовых материалов представлен в табл. 7.6.

Ферросилиций ФС75 является восстановителем совместно с пековым коксом. Принимается, что кремний ФС75, за вычетом кремния в готовом ферросиликованадии, полностью расходуется на восстановление компонентов ванадиевого шлака и около 71,3 % FeO ванадиевого шлака восстанавливается кремнием ФС75, а 28,7 % FeO восстанавливается углеродом пекового кокса и электродов. Распределение элементов между продуктами плавки приведено в табл. 7.7.

7.4.2. Расчет количества восстановителя

Результаты расчетов количества кремния, необходимого для восстановления компонентов ванадиевого шлака, приведены в табл. 7.8.

Кремний, содержащийся в ферросилиции ФС75, расходуется как на восстановление ванадиевого шлака, так и на получение в металле необходимого количества кремния.

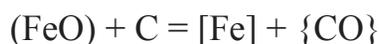
Необходимо кремния:

$$G_{\text{Si}} = \frac{G_{\text{Si(восст)}} \cdot 100}{\beta}.$$

Для этого требуется ферросилиция марки ФС75

$$G_{\text{ФС}} = \frac{G_{\text{Si}} \cdot 100}{[\text{Si}]_{\text{ФС}}}.$$

28,7 % закиси железа ванадиевого шлака восстанавливается углеродом по реакции



Потребуется углерода:

$$G_{\text{C(восст)}} = G_{\text{шл}} \cdot \frac{(\text{FeO})_{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{K^{*2}}{100} \cdot \frac{\eta_{\text{Fe}}}{100} \cdot \frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{FeO}}}, \text{ где } K^{*2} = 28,7 \text{ \%}.$$

В восстановлении участвует углерод пекового кокса и электродов:

$$G_{\text{C(восст)}}^{\text{эл}} = G^{\text{эл}} \cdot \frac{[\text{C}]^{\text{эл}}}{100} \cdot \frac{J^1}{100}.$$

Таблица 7.6

Химический состав шихтовых материалов

Шихтовые материалы	Содержание компонентов, %														
	V ₂ O ₅	CaF ₂	Ti ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	C	P	S	Зола	Легучие
Ванадиевый шлак	20,00	-	8,00	10,00	12,00	1,90	7,00	19,00	3,00	19,00	0,03	0,03	0,04	-	-
Пековый кокс	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98,65	0,05	0,25	0,40	0,07
Зола кокса	-	-	-	-	16,00	6,00	2,00	2,00	16,00	-	53,00	-	-	-	-
Электродная масса	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96,00	-	-	2,00	2,00
Зола электродной массы	-	-	-	-	13,00	6,00	1,40	26,00	-	48,00	-	0,05	0,50	-	-
Известь	-	-	-	-	-	90,00	3,00	-	-	3,00	-	-	-	-	-
Плавленый шпиг	-	90,00	-	-	-	-	-	-	-	5,00	-	0,08	0,10	-	-
Ферросилиций ФС75	-	-	0,20	0,40	3,00	-	-	20,00	0,30	76,00	0,10	0,04	0,02	-	-

Таблица 7.7

Распределение компонентов ванадиевого шлака и восстановителей между продуктами плавки

Коэффициенты распределения, %	Обозначение коэффициентов	Компоненты												
		V	Fe	Mn	Cr	Ti	P	S	Si	C	Mg	Al		
Коэффициент извлечения в металл	η	96,0	98,0	92,0	100,0	42,0	88,0	12,0	35,0	26,5	-	-	-	
Коэффициент извлечения в шлак	β	4,50	2,0	4,0	-	56,5	10,0	77,0	65,0	-	100,0	100,0	-	
Коэффициент улета	J	0,20	-	4,0	-	0,20	0,60	11,0	-	73,5	-	-	-	

* $J_c = J_{1c} + J_{2c}$, где $J_{1c} = 29\%$ углерода, идет на восстановление закиси железа; $J_{2c} = 44,5\%$ углерода, окисляется кислородом воздуха

Расход электродов принимаем равным 1,4 кг на 100 кг ванадиевого шлака ($G_{\text{шп}}$), расчет ведется на 100 кг ванадиевого шлака.

Расчет количества кремния

Уравнение реакции	Необходимо	
$2/5V_2O_5 + Si = 4/5V + SiO_2$	$G_{шл} \cdot \frac{(V_2O_5)^{шл}}{100} \cdot \frac{\eta_v + J_v}{100} \cdot \frac{5M_{Si}}{2M_{V_2O_5}}$	7,4
$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$	$G_{шл} \cdot \frac{(FeO)^{шл}}{100} \cdot \frac{K^*}{100} \cdot \frac{\eta_{Fe}}{100} \cdot \frac{M_{Si}}{M_{FeO}}$	5,16291222
$2MnO + Si = 2Mn + SiO_2$	$G_{шл} \cdot \frac{(MnO)^{шл}}{100} \cdot \frac{\eta_{Mn} + J_{Mn}}{100} \cdot \frac{M_{Si}}{M_{MnO}}$	3,78591549
$2/3Cr_2O_3 + Si = 4/3Cr + SiO_2$	$G_{шл} \cdot \frac{(Cr_2O_3)^{шл}}{100} \cdot \frac{\eta_{Cr}}{100} \cdot \frac{3M_{Si}}{2M_{Cr_2O_3}}$	0,82894737
$2/3Ti_2O_3 + Si = 4/3Ti + SiO_2$	$G_{шл} \cdot \frac{(Ti_2O_3)^{шл}}{100} \cdot \frac{\eta_{Ti} + J_{Ti}}{100} \cdot \frac{3M_{Si}}{2M_{Ti_2O_3}}$	0,98466667
Итого		$G_{Si(восст)} = 18,1624418$

* Количество FeO, восстанавливаемое кремнием ферросилиция марки ФС75.

Тогда

$$G_{C(ввосст)}^k = G_{C(восст)} - G_{C(восст)}^{эл}$$

В соответствии с распределением углерода между продуктами плавки получаем:

$$G_C^K = \frac{G_{C(восст)}^K \cdot 100}{J^1}$$

Столько углерода может быть внесено коксом в количестве

$$G_K = \frac{G_C^K \cdot 100}{[C]^K}$$

Результаты расчета количества и состава металла приведены в табл. 7.10.

7.4.3. Расчет количества плавикового шпата

По практическим данным, для получения более жидкоподвижного шлака в шихтовые материалы при плавке сплавов ферросиликованадия вводят плавиковый шпат в количестве 4 % от массы ванадиясодержащего шлака:

$$G_{пл.шп} = G_{шп} \cdot \frac{\%_{пл.шп}}{100}$$

Таблица 7.10

Расчет количества и состава металла

Элемент	Поступает из ванадиевого шлака, ферросилиция, электродной массы, кокса	Вес, кг	Состав, %
V	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(V_2O_5)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_V}{100} \cdot \frac{2M_V}{M_{V_2O_5}}$	10,76	18,34
Fe	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(FeO)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Fe}}{100} \cdot \frac{M_{Fe}}{M_{FeO}} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Fe]^{\text{ФС75}}}{100}$	21,84	37,22
Mn	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(MnO)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Mn}}{100} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_{MnO}} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Mn]^{\text{ФС75}}}{100}$	7,27	12,39
Ti	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(Ti_2O_3)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Ti}}{100} \cdot \frac{2M_{Ti}}{M_{Ti_2O_3}} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Ti]^{\text{ФС75}}}{100} \cdot 0,5$	2,28	3,88
Cr	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(Cr_2O_3)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Cr}}{100} \cdot \frac{2M_{Cr}}{M_{Cr_2O_3}} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Cr]^{\text{ФС75}}}{100}$	2,16	3,69
Si	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Si}}{100} \cdot \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Si]^{\text{ФС75}}}{100} \cdot \frac{\eta_{Si}}{100}$	12,88	21,95
Al	$G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Al]^{\text{ФС75}}}{100} \cdot 0,5$	0,55	0,94
C	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(C)^{\text{шл}}}{100} \cdot 0,6 + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[C]^{\text{ФС75}}}{100} + G_K \cdot \frac{(C)^K}{100} \cdot \frac{\eta_C}{100} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{(C)^{\text{эл}}}{100} \cdot \frac{\eta_C}{100}$	0,87	1,48
P	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(P)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_P}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[P]^{\text{ФС75}}}{100} + G_K \cdot \frac{(P)^K}{100} \cdot \frac{\eta_P}{100}$	0,042	0,071
S	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(S)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\eta_S}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[S]^{\text{ФС75}}}{100} + G_K \cdot \frac{(S)^K}{100} \cdot \frac{\eta_S}{100}$	0,013	0,021
Итого ($G_{\text{мет}}$)		58,67	100

7.4.4. Расчет необходимого количества извести

Процесс получения ферросиликованадия ведется флюсовым способом. В качестве флюса используется известь. Кремнезем в шлаке связывается оксидом кальция с образованием целого ряда силикатов кальция. Для упрощения расчета принимается образование соединения $Ca \cdot SiO_3$:



Необходимо рассчитать количество образующегося кремнезема в шлаке при выплавке ферросиликованадия:

$$G_{SiO_2} = G_{\text{шл}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{шл}}}{100} + G_{Si(\text{восст})} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} + G_{\text{пл.шпат}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{пл.шпат}}}{100}.$$

Для связывания такого количества кремнезема необходимо оксида кальция:

$$G_{CaO} = G_{SiO_2} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{SiO_2}}.$$

Оксид кальция в извести расходуется на взаимодействие с кремнеземом извести. По этой причине концентрация свободного оксида кальция на 100 кг извести рассчитывается следующим образом:

$$(\text{CaO})_{\text{изв}}^{\text{своб}} = (\text{CaO})_{\text{изв}} - (\text{SiO}_2)_{\text{изв}} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{SiO}_2}}.$$

Необходимое количество извести в процессе плавки ферросиликованадия равно:

$$G_{\text{изв}} = \frac{[G_{\text{CaO}} - G_{\text{шл}} \cdot \frac{(\text{CaO})_{\text{шл}}}{100}] \cdot 100}{(\text{CaO})_{\text{изв}}^{\text{своб}}}.$$

7.4.5. Расчет количества и состава шлака

Результаты расчета количества и химического состава шлака приведены в табл. 7.9.

$$\text{Кратность шлака} = \frac{G_{\text{шл}}^0}{G_{\text{мет}}}.$$

7.4.6. Состав и количество газов

В процессе восстановления части закиси железа углеродом образуется окиси углерода по реакции:

$$G_{\text{CO(восст)}} = G_{\text{C(восст)}} \cdot M_{\text{CO}} / M_{\text{C}}.$$

Часть углерода окисляется кислородом воздуха по реакции



Из практических данных можно принять, что около 70 % углерода (α_{CO}) окисляется до CO, а 30 % (α_{CO_2}) – до CO₂. В результате образуется окиси углерода:

$$G_{\text{CO}} = [G_{\text{C}}^{\text{K}} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{c_{\text{эл}}}{100}] \cdot \frac{J^2}{100} \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}}}{100} \cdot \frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{C}}}.$$

Потребуется кислорода:

$$G_{\text{O}_2}^1 = [G_{\text{C}}^{\text{K}} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{c_{\text{эл}}}{100}] \cdot \frac{J^2}{100} \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}}}{100} \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{C}}},$$

двуокиси углерода:

$$G_{\text{CO}_2} = [G_{\text{C}}^{\text{K}} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{c_{\text{эл}}}{100}] \cdot \frac{J^2}{100} \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}_2}}{100} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{C}}}.$$

Таблица 7.9

Расчет количества и состава шлага

Элемент	Поступает из ванадиевого шлага, ферросилиция, электродной массы, пековый кокс	Вес, кг	Состав, %
V ₂ O ₅	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(V_2O_5)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\beta_V}{100}$	0,9	0,75
MnO	$(G_{\text{шл}} \cdot \frac{(MnO)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[MnO]^{\text{ФС75}}}{100}) \cdot \frac{\beta_{Mn}}{100}$	10,0	8,29
Ti ₂ O ₃	$(G_{\text{шл}} \cdot \frac{(Ti_2O_3)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[Ti_2O_3]^{\text{ФС75}}}{100}) \cdot \frac{\beta_{Ti}}{100}$	8,04	6,6
SiO ₂	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\beta_{Mn}}{100} + G_{\text{Si(восст)}} \cdot \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}} \cdot \frac{\beta_{Mn}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{изв}}}{100} +$ $+ G_{\text{эл}} \cdot \frac{A^{\text{эл}} \cdot (SiO_2)^{\text{эл}}}{100} + G_{\text{пл.шл}} \cdot \frac{(SiO_2)^{\text{пл.шл}}}{100}$	39,04	32,36
CaO	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(CaO)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(CaO)^{\text{изв}}}{100} + G_K \cdot \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(CaO)^K}{100} + G_{\text{эл}} \times$ $\times \frac{A^{\text{эл}} \cdot (CaO)^{\text{эл}}}{100}$	37,18	30,82
MgO	$[G_{\text{шл}} \cdot \frac{(MgO)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(MgO)^{\text{изв}}}{100} + G_K \cdot \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(MgO)^K}{100} + G_{\text{эл}} \times$ $\times \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(MgO)^{\text{эл}}}{100}] \cdot \frac{\beta_{Mg}}{100}$	8,18	6,78
Al ₂ O ₃	$[G_{\text{шл}} \cdot \frac{(Al_2O_3)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(Al_2O_3)^{\text{изв}}}{100} + G_K \cdot \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(Al_2O_3)^K}{100} +$ $+ G_{\text{эл}} \cdot \frac{A^{\text{эл}} \cdot (Al_2O_3)^{\text{эл}}}{100} + G_{\text{пл.шл}} \cdot \frac{(Al_2O_3)^{\text{пл.шл}}}{100}] \cdot \frac{\beta_{Al_2O_3}}{100}$	13,1	10,87
P	$[G_{\text{шл}} \cdot \frac{(P)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(P)^{\text{изв}}}{100} + G_K \cdot \frac{(P)^K}{100} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{A^{\text{эл}}(\text{зола})}{100} \times$ $\times \frac{(P)^{\text{эл}}}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[P]^{\text{ФС75}}}{100}] \cdot \frac{\beta_P}{100}$	0,004	0,004
CaF ₂ *	$G_{\text{пл.шл}} \cdot \frac{(CaF_2)^{\text{пл.шл}}}{100}$	3,6	2,98
S	$[G_{\text{шл}} \cdot \frac{(S)^{\text{шл}}}{100} + G_{\text{изв}} \cdot \frac{(P)^{\text{изв}}}{100} + G_K \cdot \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(S)^K}{100} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{A^{\text{эл}}}{100} \times$ $\times \frac{(S)^{\text{эл}}}{100} + G_{\text{ФС75}} \cdot \frac{[S]^{\text{ФС75}}}{100}] \cdot \frac{\beta_S}{100}$	0,036	0,03
FeO	$G_{\text{шл}} \cdot \frac{(FeO)^{\text{шл}}}{100} \cdot \frac{\beta_{Fe}}{100} + G_K \cdot \frac{A^K}{100} \cdot \frac{(FeO)^K}{100} + G_{\text{эл}} \cdot \frac{A^{\text{эл}}}{100} \cdot \frac{(FeO)^{\text{эл}}}{100}$	0,53	0,44
Итого ($G^0_{\text{шл}}$)		120,6	100

*Условно принимается, что CaF₂ полностью переходит в шлак.

Этому количеству CO₂ соответствует расход кислорода:

$$G_{O_2}^2 = [G_C^K + G_{эл} \cdot \frac{C_{эл}}{100}] \cdot \frac{J^2}{100} \cdot \frac{a_{CO_2}}{100} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_C}$$

Результаты расчета количества и химического состава газа приведены в табл. 7.10.

Таблица 7.10

Расчет количества и состава газа

Компонент	Поступает из кокса, электродов, извести	Вес, кг	Состав, %
CO	$G_{CO(восст)} + G_{CO}$	4,31	22,04
N ₂	$\frac{(G_{O_2}^1 + G_{O_2}^2) \cdot (N_2)^{возд}}{(O_2)^{возд}}$	13,7	70,09
Летучие	$G_K \cdot \frac{(V)^K}{100} + G_{эл} \cdot \frac{(V)^{эл}}{100}$	0,029	0,15
S	$[G_{шл} \cdot \frac{(S)^{шл}}{100} \cdot \frac{0}{0} + G_K \cdot \frac{(S)^K}{100} + G_{эл} \cdot \frac{A^{эл}}{100} \cdot \frac{(S)^{эл}}{100} + G_{изв} \cdot \frac{(S)^{изв}}{100}] \cdot \frac{J_S}{100}$	0,006	0,03
CO ₂	G_{CO_2}	1,5	7,68
Итого (G _{газ})		19,56	100

7.4.7. Состав и количество пыли

Результаты расчета количества и состава пыли приведены в табл. 7.11.

Таблица 7.11

Расчет количества и состава пыли

Компонент	Поступает из кокса, электродов, извести	Вес, кг	Состав, %
V	$G_{шл} \cdot \frac{(V_2O_5)^{шл}}{100} \cdot \frac{J_V}{100} \cdot \frac{2M_V}{M_{V_2O_5}}$	0,022	6,533
Mn	$G_{шл} \cdot \frac{(MnO)^{шл}}{100} \cdot \frac{J_{Mn}}{100} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_{MnO}}$	0,309	90,3
Ti	$G_{шл} \cdot \frac{(Ti_2O_3)^{шл}}{100} \cdot \frac{J_{Ti}}{100} \cdot \frac{2M_{Ti}}{M_{Ti_2O_3}}$	0,01	3,108
P	$[G_{шл} \cdot \frac{(P_2O_5)^{шл}}{100} + G_K \cdot \frac{(P)^K}{100} + G_{эл} \cdot \frac{A^{эл}}{100} \cdot \frac{(P)^{эл}}{100} +] \cdot \frac{J_P}{100}$	0,0002	0,054
Итого (G _{пыли})		0,343	100

7.4.8. Удельный расход шихтовых материалов

Удельный расход шихтовых материалов на одну базовую тонну ферросиликованадия (20 % V):

1. Ванадийсодержащий шлак: $\frac{G_{\text{шл}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.
2. Ферросилиций марки ФС75: $\frac{G_{\text{ФС}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.
3. Пековый кокс: $\frac{G_{\text{п.к}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.
4. Известь: $\frac{G_{\text{изв}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.
5. Электродная масса: $\frac{G_{\text{эл}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.
6. Кислород из атмосферы: $\frac{(G_{\text{O}_2^1} + G_{\text{O}_2^2}) \cdot 1000 \cdot V_{\text{б.с}}}{G_{\text{мет}} \cdot V_{\text{Г.М}}}$.

$V_{\text{б.с}}$, $V_{\text{Г.М}}$ – содержание ванадия в базовом сплаве (20), в готовом металле (18) соответственно.

Таблица 7.12

Материальный баланс

Приход	Вес, кг	Расход	Вес, кг
Ванадиевый шлак	1858,66	Металл	1000
Ферросилиций ФС75	683,36	Шлак	2056,12
Пековый кокс	32,54	Газы	333,39
Известь	728,59	Пыль	5,85
Электродная масса	26,02		
Плавиновый шпат	4		
Воздух	67,74		
Невязка	-5,549		
Итого	3395,37	Итого	3395,37

7.4.9. Расчет теплового баланса выплавки ферросиликованадия

Целью расчета является определение расходов электроэнергии на 1 т ферросиликованадия. Для этого необходимо определить приход и расход тепла, разница между которыми покрывается подводимой электроэнергией. Приход тепла складывается из тепла экзотермических реакций, тепла шихтовых материалов, тепла, подводимого электрической энергией.

В расход тепла входят следующие статьи:

1. Эндотермические реакции – диссоциация восстанавливаемых оксидов.
2. Тепло, необходимое для нагрева металла, шлака, газа и пыли.
3. Потери тепла через кладку печи и охлаждающей водой.

Статьи прихода тепла:

– *Экзотермические реакции:*

1. Реакция $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$

$$q_1' = G_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{\Delta H_{298}^0}{M_{\text{SiO}_2}} = G_{\text{Si(восст)}} \cdot \frac{60}{28} \cdot \frac{\Delta H_{298}^0(\text{SiO}_2)}{M_{\text{SiO}_2}}.$$

2. Реакция $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$

$$q_1'' = G_{\text{CO}} \cdot \frac{60}{28} \cdot \frac{\Delta H_{298}^0(\text{CO})}{M_{\text{CO}}}.$$

3. Реакция $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

$$q_1''' = (G_{\text{SiO}_2} + G_{\text{CaO}}) \cdot \frac{\Delta H_{298}^0(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}{M_{(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)}}.$$

Суммарный тепловой эффект экзотермических реакций равен

$$q_1 = q_1' + q_1'' + q_1'''.$$

– *Электроэнергия:* количество тепла, вносимое электроэнергией (q_2), определяется из теплового баланса.

– За начало отсчета температуры принимается величина 298 К. Тепло шихтовых материалов должно учитываться, если материалы подаются в печь в подогретом состоянии. При выплавке ферросиликованадия шихтовые материалы обычно не подогреваются.

Статьи расхода тепла:

– *Теплота эндотермических реакций:* результаты расчета теплового эффекта реакций диссоциации окислов, содержащихся в ванадиевом шлаке, приведены в табл. 7.13.

Энтальпия металла при температуре T может быть подсчитана по уравнению

$$q_5 = \frac{G_{\text{мет}}}{M_{\text{мет}}} \cdot [\Delta H^M + \sum_{i=1}^n \Delta H_i \cdot X_i],$$

где $G_{\text{мет}}$ – масса металла;

$\overline{M}_{\text{мет}} = \sum_{i=1}^K M_i X_i$ – средняя молекулярная масса металла;

$\Delta H = \sum_{i=1}^n \Delta H_i X_i$ – относительная молекулярная энтальпия раствора (теплота смешения компонентов при образовании 1 кмоль раствора).

Таблица 7.13

Тепловой эффект эндотермических реакций

Уравнение реакции	Расчет теплового эффекта	Тепловой эффект
$V_2O_5 = 2V + 5/2O_2$	$\Delta H_{298(V_2O_5)}^0 \cdot \frac{G_V}{2M_V}$	-13,82
$FeO = Fe + 1/2O_2$	$\Delta H_{298(FeO)}^0 \cdot \frac{G_{Fe}}{M_{Fe}}$	-2,54
$MnO = Mn + 1/2O_2$	$\Delta H_{298(MnO)}^0 \cdot \frac{G_{Mn}}{M_{Mn}}$	-70,08
$Cr_2O_3 = 2Cr + 3/2O_2$	$\Delta H_{298(Cr_2O_3)}^0 \cdot \frac{G_{Cr}}{2M_{Cr}}$	0
$Ti_2O_3 = 2Ti + 3/2O_2$	$\Delta H_{298(Ti_2O_3)}^0 \cdot \frac{G_{Ti}}{2M_{Ti}}$	-127,32
	Итого	-233,77

Таблица 7.14

Относительные интегральные молярные энтальпии сплавов
системы Fe–V–Si при T = 1900 К [49]

X_{Si}	ΔH^M , кДж/кмоль, при $X_M : X_{Fe}$, равном			
	0,054	0,110	0,362	0,549
0	0	0	0	0
0,10	12,72	12,60	12,40	12,14
0,20	24,42	23,95	23,15	22,55
0,30	32,13	31,40	30,84	30,00
0,40	36,22	34,94	34,00	33,06
0,50	37,62	36,76	35,92	35,70
0,60	34,12	33,70	33,10	30,40
0,70	27,86	27,55	26,80	26,15
0,80	19,64	19,62	18,64	17,85
0,90	10,20	10,00	9,60	9,50
1,0	0	0	0	0

Значения величины ΔH_i приведены в табл. 7.16. X_i – атомная доля i -го компонента сплава. Состав ферросиликованадия близок к составу сплавов системы Fe–V–Si, поэтому в расчете энтальпии жидкого металла в рассматриваемом примере можно в качестве величин ΔH^M использовать данные табл. 7.14.

Состав металла в атомных долях рассчитывается по формуле

$$X_i = \frac{\frac{G_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^i \frac{G_j}{M_j}},$$

где G_i – масса i -го компонента; M_i – атомный вес i -го компонента.

Таким образом, получается:

$$q_5 = [\Delta H^M + \Delta H_V \cdot X_V + \Delta H_{Fe} \cdot X_{Fe} + \Delta H_{Mn} \cdot X_{Mn} + H_{Ti} \cdot X_{Ti} + \Delta H_{Cr} \times \\ \times X_{Cr} + \Delta H_P \cdot X_P + \Delta H_S \cdot X_S + \Delta H_{Al} \cdot X_{Al} + \Delta H_C \cdot X_C + \Delta H_{Si} \cdot X_{Si}] \cdot \frac{G_{мет}}{M_{мет}}$$

Энтальпия жидкого шлака может быть рассчитана по уравнению

$$q_6 = \frac{G_{шл}^0}{\bar{M}_{шл}} \cdot [\Delta H^M + \sum_{i=1}^n \Delta H_i \cdot X_i],$$

где $G_{шл}^0$ – вес шлака;

$\bar{M}_{шл} = \sum_{i=1}^k M_i \cdot X_i$ – средний молекулярный вес шлака;

M_i – атомный вес i -го компонента;

ΔH_i – теплосодержание i -го компонента, причем, если $t_{шл} < t_{пл}$ i -го компонента, нужно учитывать теплоту плавления компонента, т. е. в формуле должно быть $(\Delta H_i + \Delta H_{пл.i})X_i$;

X_i – молярная доля i -го компонента.

Шлак перегрет примерно на 150 °С. Ввиду отсутствия в литературе сведений о концентрационной зависимости относительных или избыточных интегральных относительных молярных энтальпий в шлаковых расплавах значение $\Delta H^M = 0$. Значения величины ΔH_i приведены в табл. 7.15.

Тепло шлака выражается следующим образом:

$$q_6 = [\Delta H_{V_2O_5} \cdot X_{V_2O_5} + (\Delta H_{MnO} + \Delta H_{MnO}^{пл}) \cdot X_{MnO} + (\Delta H_{Ti_2O_3} + \\ + \Delta H_{Ti_2O_3}^{пл}) \cdot X_{Ti_2O_3} + \Delta H_{SiO_2} \cdot X_{SiO_2} + (\Delta H_{CaO} + \Delta H_{CaO}^{пл}) \cdot X_{CaO} + (\Delta H_{MgO} + \\ + \Delta H_{MgO}^{пл}) \cdot X_{MgO} + (\Delta H_{Al_2O_3} + \Delta H_{Al_2O_3}^{пл}) \cdot X_{Al_2O_3} + \Delta H_{CaF_2} \cdot X_{CaF_2} + \Delta H_P \cdot X_P + \\ + \Delta H_S \cdot X_S] \cdot \frac{G_{шл}^0}{M_{шл}}$$

Температура отходящих газов принимается равной 900 °К.

Энтальпия газов может быть рассчитана по формуле:

$$q_7 = \frac{G_{\Gamma}}{M_{\Gamma}} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta H_i \cdot X_i,$$

где G_{Γ} – масса газа; M_{Γ} – средняя молекулярная масса газа.

Энтальпия газа приведена в табл. 7.16.

$$q_7 = (\Delta H_{\text{CO}} \cdot X_{\text{CO}} + \Delta H_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{N}_2} + \Delta H_{\text{S}} \cdot X_{\text{S}} + \Delta H_{\text{C}_m\text{H}_n} \times \\ \times X_{\text{C}_m\text{H}_n}) \cdot \frac{G_{\Gamma}^0}{M_{\Gamma}}.$$

Таблица 7.15

Энтальпии некоторых чистых компонентов
металлической и шлаковой фаз [42]

Элемент или соедине- ние	Значение функции $H_i = H_i^T - H_{298}^{0(i)}$, $\frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$ при температурах, К						Теплота превращения $\Delta H_i^{\text{пл}}$, $\frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$	Температура плавления, К
	1700	1800	1900	2000	2100	2200		
Al _(ж)	51,2	54,1	57,0	60,0	62,9	65,8	10,67	932
Al ₂ O _{3(т)}	168,6	182,1	196,0	209,3	223,2	237,4	108,6	2303
C _(т)	28,1	30,6	33,1	35,6	38,1	40,7	–	–
Ca _(ж)	55,0	58,2*	64,3*	67,4*	70,5*	–	8,65	1123
CaO _(т)	72,5	79,8	87,2	94,3	101,5	108,6	79,5	2873
Cr _{конд}	45,7	50,1	54,6	59,5	64,5	90,1	20,9	2171
Cr ₂ O _{3(т)}	175,5	189,3	203,5	217,7	232,0	246,7	104,67	2673
Fe _{конд}	54,2	58,2	78,0	82,1	86	91,0	15,16	1809
FeO _(ж)	80,8	86,8	94,4	100,8	107,2	114,1	31,0	1651
Mg _(ж)	50,0*	52,6*	55,2*	57,8*	60,4*	63,0*	8,95	923
MgO _(т)	68,1	73,6	79,3	85,0	90,5	96,4	77,5	3073
Mn _(ж)	73,1	77,6	82,2	86,8	91,5	96,0	14,63	1516
MnO _(т)	75,3	81,4	88,7	94,5	–	–	54,4	2058
P _(ж)	35,9*	38,5*	41,2*	43,8*	46,5*	49,2*	0,63	317
S _(ж)	51,2*	54,9*	58,4*	62,1*	65,6*	69,2*	1,42	392
Si _(ж)	29,7	31,8	34,0	36,2	38,4	40,6	50,6	1686
SiO _{2(ж)}	95,8	104,2	112,6	121,0	130,2	138,7	–	–
SiC _(т)	66,4	72,3	78,4	84,5	90,7	97,2	–	–

Элемент или соедине- ние	Значение функции $H_i = H_i^T - H_{298}^{0(i)}, \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$						Теплота превращения $\Delta H_i^{\text{пл}}, \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$	Температура плавления, К
	при температурах, К							
	1700	1800	1900	2000	2100	2200		
V _(ж)	44,058	48,09	52,248	56,49	60,90	82,74	17,64	2182
V ₂ O ₅	322,8	336,0	351,7	378,0	–	–	65,36	943
Ti _(ж)	47,42	50,95	54,47	73,5	76,86	80,22	15,54	1940
Ti ₂ O ₃	203,7	212,1	231,0	247,8	–	–	–	–
CaF ₂	106,449	–	–	–	–	–	–	–

* Данные характеризуют гипотетическое жидкое состояние при температуре, превышающей температуру кипения при атмосферном давлении.

Таблица 7.16

Энтальпии некоторых чистых компонентов
колошникового газа и пыли [42, 49]

Вещество	Значение функции $H_i = H_i^T - H_{298}^{0(i)}, \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$, при температурах, К							
	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
CO	9,0	12,0	16,2	18,4	21,7	24,9	28,3	31,6
CO ₂	12,9	17,6	22,4	27,2	32,5	37,7	42,9	48,0
CH ₄	13,2	18,5	24,6	30,9	37,8	45,2	53,0	60,7
H ₂	8,8	11,7	14,7	17,6	20,6	23,7	26,8	29,9
H ₂ O	10,5	14,1	17,9	21,8	25,9	30,0	34,2	38,3
N ₂	8,9	11,8	15,0	18,2	21,6	24,7	28,0	31,3
SiO _{2(т)}	10,6	14,4	18,0	21,9	25,9	30,0	34,3	38,5
MgO	12,8	17,9	22,3	27,0	32,0	37,0	42,0	47,0
Al	7,9	10,8	13,8	17,0	30,6	32,5	36,5	40,4
Ca	8,6	11,7	16,1	19,6	23,4	27,5	39,6	43,3
Fe	6,3	8,3	10,4	12,5	14,6	16,6	18,7	20,7
P	7,0	9,7	98,0	100,0	101,5	103,4	105,3	107,2
S	11,7	15,3	73,3	75,1	77,0	76,9	80,6	82,3
V	–	10,8	13,7	16,5	19,6	22,7	25,9	–
Mn	–	12,2	15,6	19,2	25,1	28,9	32,7	–

Примечание: энтальпия летучих веществ пекового кокса и электродной массы в расчете может быть приведена как энтальпия метана, а средняя молекулярная масса летучих принята 20 кг/моль.

– *Тепло пыли*: принимают, что температура пыли совпадает с температурой газа ($T = 900$ К). Энтальпия пыли – табл. 7.16.

$$q_8 = \Delta H_V \cdot X_V + \Delta H_{Mn} \cdot X_{Mn} + \Delta H_{Ti} \cdot X_{Ti} + \Delta H_P \cdot X_P.$$

– *Потери тепла за счет теплопроводности и футеровки*: величина потерь тепла сквозь футеровку может быть оценена теплоотдачей от поверхности кожуха. Теплоотдача от металлической стенки в воздушную среду может быть подсчитана по уравнению:

$$q = \tau \cdot F \left\{ \alpha \cdot (T_C - T_B) + C \cdot \left[\left(\frac{T_C}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_B}{100} \right)^4 \right] \right\},$$

где τ – время, ч;

F – поверхность стенки;

α – коэффициент теплоотдачи конвекцией,

$$\alpha = 9,2 \cdot K \cdot (T_C - T_B)^{0,25}, \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К};$$

C_0 – коэффициент лучеиспускания абсолютного черного тела ($C = 20,73 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К}$);

T_C, T_B – температуры стенки печи и воздуха соответственно ($T_C = 403 \text{ К}$; $T_B = 298 \text{ К}$).

Общая поверхность кожуха (стен и днища) трехфазной печи мощностью 3500 кВт·А составляет около 60 м².

Продолжительность плавки ферросиликованадия в печи мощностью 3500 кВт·А около 3,5 ч. Следовательно, количество тепла, теряемое за счет теплопроводности и футеровки, будет рассчитываться по формуле:

$$q'_9 = 3,5 \cdot 60 \left\{ \alpha \cdot (403 - 298) + C \cdot \left[\left(\frac{403}{100} \right)^4 - \left(\frac{298}{100} \right)^4 \right] \right\}.$$

Из практических данных известно, что в печь загружается около 2500 кг ванадийсодержащего шлака. В перерасчете на 100 кг ванадийсодержащего шлака тепловые потери будут равны:

$$q_9 = \frac{q'_9 \cdot 100}{2500}.$$

– *Потери с охлаждающей водой*: расход воды для охлаждения конструкции печи в расчете на 1 мВт·А установленной мощности составляет 3,5–4,3 м³/ч. Перепад температур между выходом и входом системы охлаждения печи составляет 10–20 °С.

Потери тепла с охлаждающей водой в расчете на 100 кг ванадийсодержащего шлака составляют:

$$q_{10} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tau \cdot \frac{100}{G_{\text{шл}}},$$

где $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – расход воды для печи мощностью 3,5 мВА, м³/ч;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ – теплоемкость воды, кДж/кг;

τ – время работы цеха печи, ч;

$G_{\text{шл}}$ – количество ванадийсодержащего шлака для одной плавки, кг.

– *Удельный расход электроэнергии*: из равенства приходной и расходной части теплового баланса получают:

$$q_2 = \frac{q_4 + q_5 + q_6 + q_7 + q_8 + q_9 + q_{10} - q_1}{\Psi},$$

где Ψ – значение электрического КПД, $\Psi = 0,87-0,95$.

Электрические потери составят часть от общего расхода электроэнергии (q_2):

$$q_{11} = (1 - \Psi) \cdot q_2.$$

Расход электроэнергии на производство 1 т ферросиликованадия, МВт/ч:

$$W = q_2 \cdot \frac{1000}{G_{\text{мет}}} \cdot \frac{1}{3600}.$$

Таблица 7.17

Тепловой баланс

Статьи прихода тепла	Количество тепла		Статьи расхода тепла	Количество тепла	
	МДж	%		МДж	%
Экзотермические реакции	0,6609	0,18	Эндотермические реакции	0,214	0,0598
Электрическая энергия	357,02	99,82	Тепло жидкого металла	65,32	18,26
			Тепло жидкого шлака	196,52	54,94
			Тепло отходящих газов	12,73	3,56
			Тепло пыли	19,176	5,36
			Потери теплопроводностью и футеровкой	32,198	9,002
			Потери с охлаждающей водой	2,967	0,83
			Электрические потери	28,56	7,98
Итого	357,68	100	Итого	357,68	100

8. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОВОЛЬФРАМА

8.1. Области применения и свойства вольфрама и его соединений

При производстве стали вольфрам используется для легирования. Он повышает пределы прочности и текучести стали, сопротивление износу, прочность и твердость при высоких температурах, придает стали способность самозакаливаться и улучшает ряд других свойств.

В магнитных сталях при легировании их ферровольфрамом увеличивается интенсивность намагничивания и улучшаются коэрцитивные свойства. Для легирования стали используется примерно 60 % всего вольфрама.

С повышением концентрации вольфрама возрастает ударная вязкость, устойчивость против перегрева и уменьшается прокаливаемость, так как при этом образуются устойчивые карбиды вольфрама WC, сталь обедняется углеродом и вольфрамом, снижается отпускная хрупкость. Вольфрам имеет высокое сродство к фосфору и меньшее химическое сродство к железу, поэтому он не может использоваться как раскислитель.

В виде карбидов, получаемых литьем или методами порошковой металлургии, вольфрам входит в состав металлокерамики. Эти материалы используют для изготовления рабочих частей режущих и буровых инструментов, волок для прокатных станков и т. д.

Вольфрам входит вместе с хромом, никелем и другими элементами в состав сплавов, обладающих высокой электрической проводимостью, теплопроводностью и износостойкостью. Из сплавов вольфрама делают наконечники броневых снарядов, обладающие более высокой разрушающей способностью. Вольфрам – основной металл для получения нитей и спиралей в лампах накаливания, работающих при температуре 2400–2800 °К. Соединения вольфрама служат катализаторами в химической и нефтяной промышленности.

Чистый вольфрам получают с содержанием примесей не более 0,05–0,10 % восстановлением WO₂ водородом; литье и выплавка ковкого вольфрама

затруднены ввиду его высокой температуры плавления. Для изготовления деталей используют порошки вольфрама, спрессованные и обожженные (т. н. штабики) [40, 50]. Из штабиков методом бестигельной, электроннолучевой или зонной плавки получают монокристаллы вольфрама.

Вольфрам имеет плотность (монокристалла) 19,3–19,9 т/м³, температуру плавления 3183 °К, теплоту плавления 8,05 кДж/моль.

С кислородом вольфрам образует оксиды (рис. 8.1) WO₂, WO₃, W₃O и ряд других.

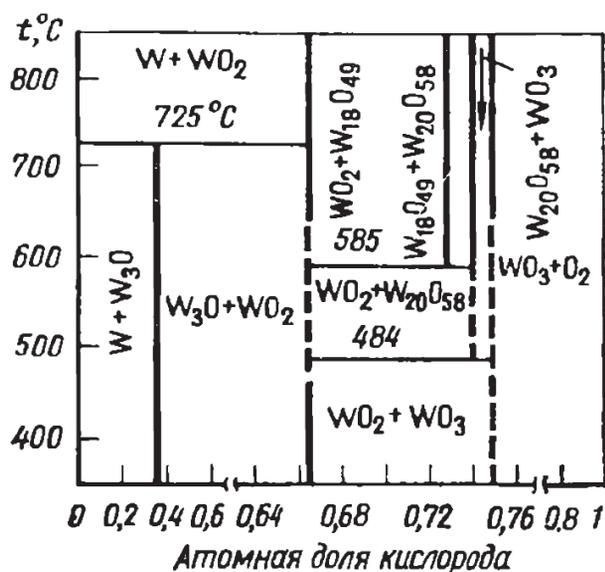


Рис. 8.1. Диаграмма состояния системы W–O [2]

Максимальная растворимость кислорода в вольфраме составляет 0,005 % при 1973 °К.

В табл. 8.1 [2] приведены сведения о свойствах кислородных соединений вольфрама.

Теплота образования WO₃ $\Delta H_{298}^0 = 831,7$ кДж/моль.

При 1073 °К заметна его сублимация. Суммарное давление над WO₃ в зависимости от температуры (до 1273 °К):

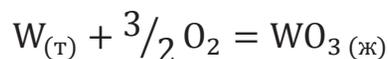
$$\lg P_{\text{WO}_3} = -\frac{27460}{T} + 14,03.$$

При 973 °К WO₃ диссоциирует на W и WO₂.

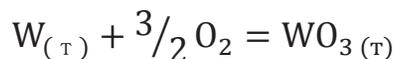
Некоторые свойства оксидов вольфрама

Оксид	Тип кристаллической решетки	$T_{пл}, ^\circ K$	Цвет, вид	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta H^\circ, \text{кДж/моль}$
W_3O	Кубическая	–	Коричневый порошок	14,8	–
WO_2	Моноклинная	1843	Красно-фиолетовые кристаллы	11,4	570,6
$W_{18}O_{49}$	Моноклинная	1460	Синие иглы	–	13669,9
$W_{20}O_{58}$	Моноклинная	1700	–	–	8088,9
WO_3	Тетрагональная	1746	Оранжево-желтый порошок	6,47	831,7

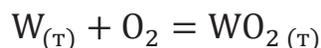
Для реакций образования оксидов



$$\Delta G_{1743-2000}^0 = -774780 + 188,1 \cdot T.$$



$$\Delta G_{1500-1743}^0 = -815170 + 228,4 \cdot T.$$



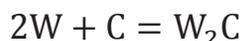
$$\Delta G_{1300-2000}^0 = -564810 + 163 \cdot T.$$

Диаграмма состояния W–Fe приведена на рис. 8.2.

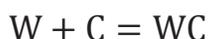
При массовом содержании $> 60\%$ W температура плавления сплава $2850^\circ K$, поэтому получение вольфрама с выпуском жидкого сплава из современной печи практически невозможно.

При содержании кремния $\sim 4\%$ температура плавления сплава составляет $< 2500^\circ K$. Плотность промышленного ферровольфрама $13,8\text{--}15,5 \text{ г/см}^3$. С алюминием вольфрам образует алюминиды WAl_{12} , WAl_5 и WAl_4 (рис. 8.3).

В системе W–C (рис. 8.4) образуются карбиды:



$$\Delta G_{298}^0 = -49100 \pm 16700, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -21540 - 15,99 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

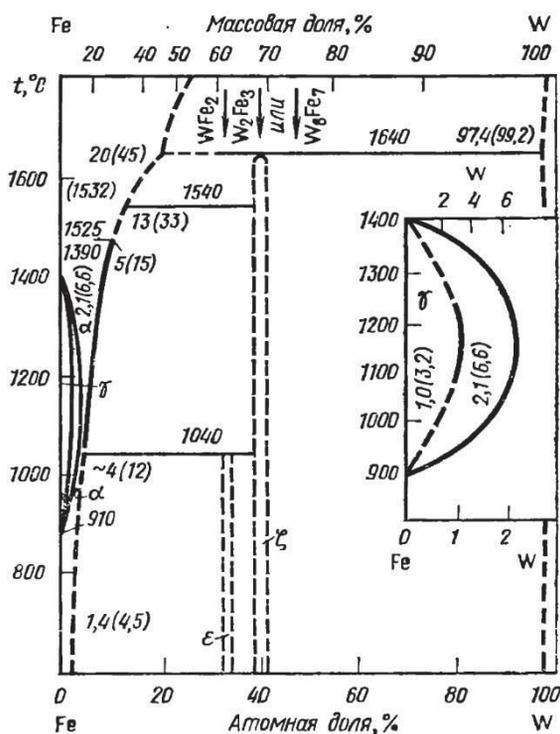


Рис. 8.2. Диаграмма состояния системы W–Fe

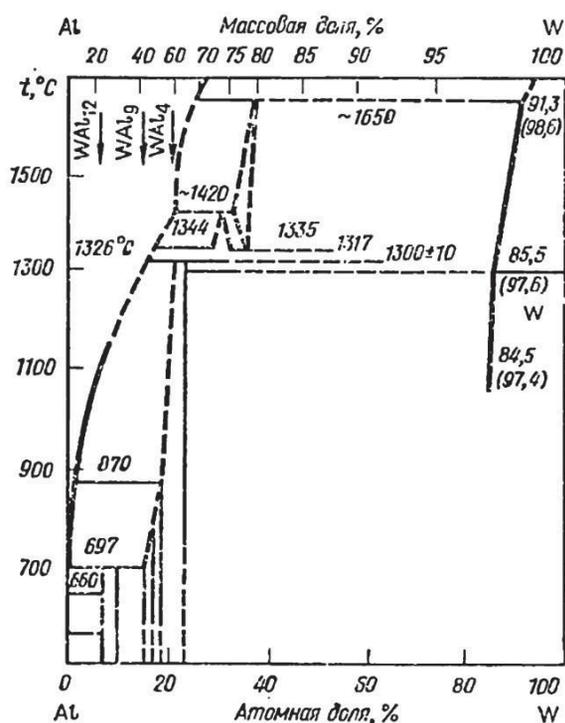
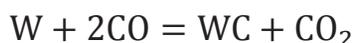
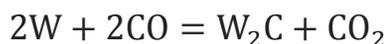


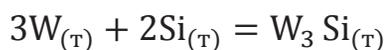
Рис. 8.3. Диаграмма состояния системы W–Al

При температурах > 1300 °К возможны реакции:

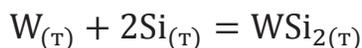


с регенерацией монооксида углерода в присутствии углерода.

В системе W–Si образуются силициды W_3Si_2 и WSi_2 (диаграмма состояния – рис. 8.5):



$$\Delta H_{298^\circ K}^0 = -20950 \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta H_{298^\circ K}^0 = -93440 \text{ Дж/моль.}$$

Температура плавления W_3Si_2 равна 2583 °К, WSi_2 – 2338 °К. Для WSi_2 энтальпия изменяется в зависимости от температуры по выражению

$$\Delta H_T^0 = 34,294 \cdot T + 15,421 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,864 \cdot 10^6 \cdot T^{-1} + 8074.$$

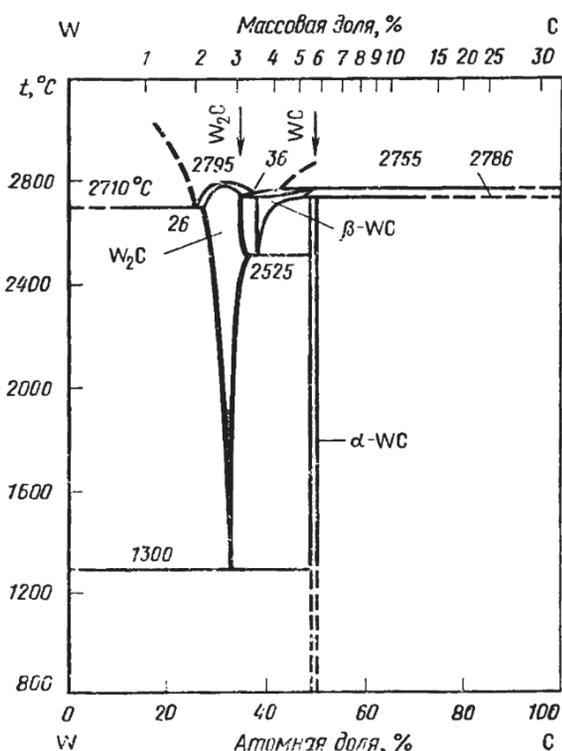


Рис. 8.4. Диаграмма состояния системы W–C

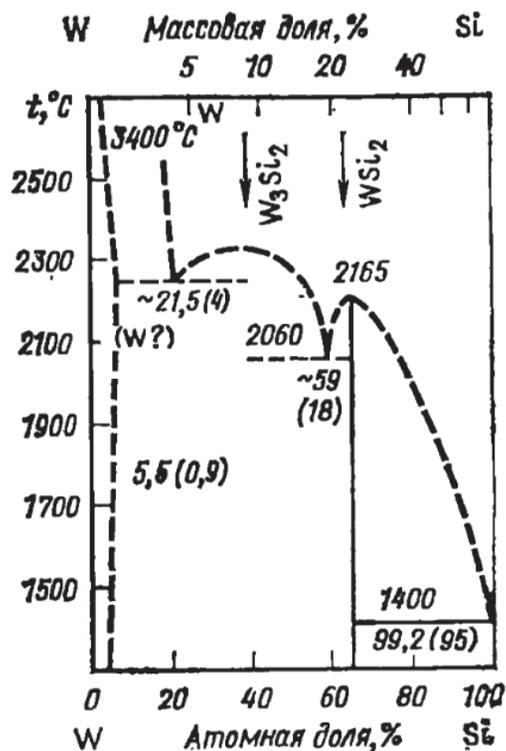


Рис. 8.5. Диаграмма состояния системы W–Si

8.2. Руды и концентраты вольфрама

Известно более 15 минералов, содержащих вольфрам, но промышленное значение имеют четыре, их названия и свойства приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Основные свойства минералов вольфрама

Минерал	Химическая формула	Содержание, % мас.		ρ , г/см ³	Твердость по Моосу
		WO ₃	W		
Ферберит	FeWO ₄	76,3	60,5	7,5	5
Гюбнерит	MnWO ₄	76,6	60,7	7,1	5
Вольфрамит	(Fe,Mn)WO ₄	76,5	60,6	7,1–7,5	5–5,5
Шеелит	CaWO ₄	80,6	63,9	5,8–6,2	4–5

Руды вольфрама содержат в среднем 0,2–0,5 WO₃, часто они включают минералы молибдена, олова, меди, мышьяка и других элементов. Все руды подвергаются обогащению гравитационными методами: отсадкой,

концентрацией на столах и в шлюзах. Концентраты содержат более 55 % WO_3 . Богатые по вольфраму руды проходят дополнительное обогащение на электромагнитных сепараторах с высокой интенсивностью магнитного поля.

Шеелит отделяют флотацией, с помощью которой отделяют сульфиды и повышают концентрацию WO_3 . Флотацию шеелитовых руд осуществляют в жирных кислотах (олеиновая кислота, олеат натрия, жидкое мыло). В качестве вспенивателей используют сосновое масло или креозол. Химический состав вольфрамовых концентратов представлен в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Химический состав вольфрамовых концентратов
(ГОСТ 213–73), % мас.

Марка концентрата	WO_3 , не менее	Содержание (не более)								
		MnO	SiO ₂	P	S	As	Sn	Cu	Mo	CaO
КВГ-1	65	18,0	5,0	0,05	0,70	0,10	0,15	0,10	0,10	–
КВГ-2	60	15,0	5,0	0,05	0,80	0,10	0,20	0,15	0,20	–
КШИ	65	1,0	1,5	0,02	0,45	0,10	0,10	0,05	0,50	–
КШ	60	2,0	10,0	0,04	0,60	0,05	0,08	0,10	1,0	–
КМШ-1	65	0,1	1,2	0,03	0,30	0,02	0,01	0,10	3,0	–
КМШ-2	60	0,1	5,0	0,04	0,30	0,04	0,02	0,10	3,0	–
КМШ-3	55	4,0	10,0	0,04	0,60	0,20	0,10	0,10	3,0	–
КВГ (Т)	60	Не норм.	5,0	0,10	1,0	0,10	1,00	0,10	0,06	2,5
КШ (Т)	55	–	Не норм.	0,30	1,5	0,10	0,20	0,20	0,04	Не норм.
КВГ (К)	65	Не норм.	5,0	0,10	0,70	0,80	1,00	0,40	0,01	2,0

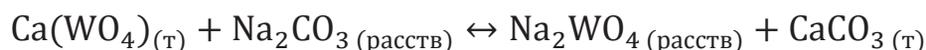
Для получения чистого оксида WO_3 , необходимого для производства металлического вольфрама, применяют сложные химические и гидрометаллургические схемы переработки, а для получения чистых соединений (преимущественно WO_3) используют около половины производимых концентратов – шеелитовых и вольфрамитовых.

В шеелитовых концентратах содержится 45–65 % WO_3 . Пустая порода представлена кварцем, кальцитом и флюоритом. Сопутствующими минералами

являются молибденит и повелит (молибдат кальция), из которых можно извлекать чистый оксид WO_3 и молибденовый гидрометаллургический концентрат.

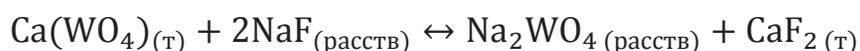
Распространенными гидрометаллургическими способами разложения вольфрамсодержащего сырья являются следующие:

1. Автоклавно-содовый процесс. Основан на реакции разложения шеелитового концентрата раствором соды в автоклаве при температуре 200–250 °С:



Извлечение вольфрама в раствор достигает 99 % при условии низкого содержания в концентрате оксидов марганца.

2. Автоклавное разложение концентратов фторидами натрия (аммония) по реакции:



Высокое извлечение вольфрама (> 99 %) достигается при расходе $NaF \sim 180\%$ от стехиометрически необходимого количества. В качестве реагента можно применять фторид аммония.

Получаемый раствор вольфрамата натрия (80–100 г/л WO_3) подвергается очистке от примесей (Si, Fe, P, As) с последующим осаждением WO_3 . В раствор добавляют H_2SO_4 (рН 3) и экстрагируют молибден.

Схему в дальнейшем разделяют на вольфрамовую и молибденовую. Продуктом по вольфрамовой схеме получают $(NH_4)WO_4$, после кристаллизации получают паравольфрамат, а по молибденовой схеме – молибденовый продукт.

8.3. Получение ферровольфрама углесиликотермическим способом

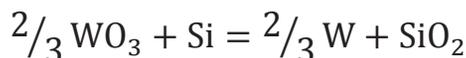
Согласно ГОСТ 17293–82 в России возможно производство следующей номенклатуры сплавов ферровольфрама (табл. 8.4).

Ферровольфрам марок ФВ65, ФВ70Б и ФВ72 получают восстановлением вольфрама из концентратов углеродом и кремнием с вычерпыванием сплава из рудовосстановительной печи мощностью 3–5 МВ·А.

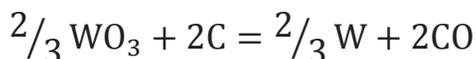
Химический состав ферровольфрама

Марка	W, % (не менее)	Содержание компонентов, % мас. (не более)												
		Mo	Mn	Si	C	P	S	Cu	As	Sn	Al	Pb	Bi	Sb
ФВ80а	80	6,0	0,2	0,8	0,10	0,03	0,02	0,10	0,04	0,04	4,0	0,01	0,01	0,01
ФВ75а	75	7,0	0,2	1,1	0,15	0,04	0,04	0,20	0,06	0,06	5,0	–	–	–
ФВ70а	70	7,0	0,3	2,0	0,30	0,06	0,06	0,30	0,08	0,10	6,0	–	–	–
ФВ72	72	1,0	0,4	0,5	0,30	0,04	0,08	0,15	0,04	0,08	–	0,02	0,02	0,02
ФВ70Б	70	2,0	0,5	0,8	0,50	0,06	0,10	0,20	0,05	0,10	–	–	–	–
ФВ65	65	6,0	0,6	1,2	0,70	0,10	0,15	0,30	0,08	0,20	–	–	–	–

Вольфрам, имеющий относительно небольшое сродство к кислороду, может восстанавливаться углеродом, кремнием и алюминием:



$$\Delta G_T^0 = -351220 + 34,96 \cdot T.$$

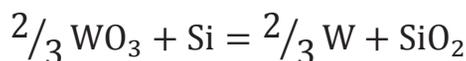


$$\Delta G_T^0 = 307250 - 321,0 \cdot T.$$

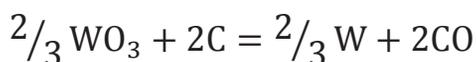
Ванну печи футеруют магнезитовым кирпичом. В процессе плавки магнезитовая футеровка с поверхности частично замещается ферровольфрамом, и по существу рабочей футеровкой является металлический гарнисаж. После выпуска шлака ванну заправляют находящимся на подине вязким сплавом и твердыми отходами дробления готового сплава. Для плавки используют вольфрамовый концентрат, нефтяной и пековый коксы, гранулированный или дробленый ферросилиций (ФС65 или ФС75), стальную стружку и содержащий вольфрам шлак, полученный от переplava пыли и отходов. Состав шихты рассчитывают с учетом перехода примесей в сплав в следующих количествах, %: молибдена 100, меди 100, фосфора 100, мышьяка 15, серы 15, олова 30.

По характеру протекающих физико-химических процессов и применяемых операция, условно плавку можно разделить на три периода, не имеющих четких границ.

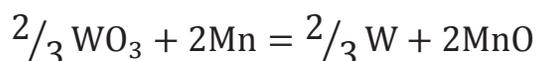
В первый период происходит рафинирование сплавов от кремния, марганца и углерода, переходящего в него при доводке шлака, в результате окисления их кислородом концентрата, загружаемого в печь:



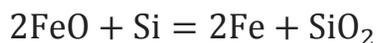
$$\Delta G_T^0 = -351220 + 34,96 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



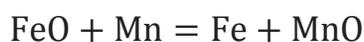
$$\Delta G_T^0 = 307250 - 321,0 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



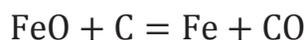
$$\Delta G_T^0 = -280277 + 22,96 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -492410 + 112,04 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = 247630 - 36,5 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

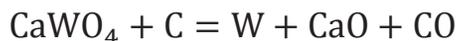


$$\Delta G_T^0 = 242200 - 266,16 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

В начале периода в печь загружают полученный при переплаве пыли из электрофильтров шлам с высоким содержанием вольфрама и пыль батарейных циклонов. Для уменьшения вязкости вольфрама в печь вводят стальную стружку, снижая тем самым температуру плавления металла, а затем начинают завалку концентрата. В печи образуется окислительный шлак, содержащий, %: 16–23 WO_3 , 15–20 FeO , 28–32 SiO_2 , 10–15 MnO , 8–10 CaO , 1–3 MgO , 2–4 Al_2O_3 . Для повышения скорости рафинирования в печи поднимают температуру, включая максимальную мощность. Электроды в печи погружены в шлак. Если они поднимаются, то необходимо увеличивать удельное электрическое сопротивление шлака путем вспенивания его загрузкой кокса; при этом выделяется CO , электроды погружаются в шлак и металл хорошо прогревается. Общая продолжительность первого периода составляет 4–4,5 ч.

В конце периода начинают завалку концентрата с коксом, добиваясь получения рабочего шлака второго периода с 10–12 % WO_3 .

Восстановление вольфрама и железа происходит в основном за счет углерода кокса:

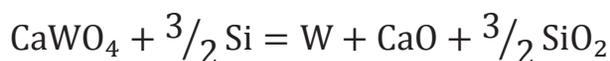


$$\Delta G_T^0 = 439615 - 342,9 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

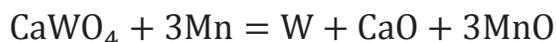


$$\Delta G_T^0 = 92470 - 253,7 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

В восстановлении вольфрама и железа участвуют кремний и марганец, оставшиеся в металле.



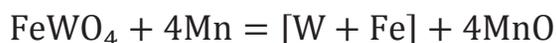
$$\Delta G_T^0 = -242830 + 32,36 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -177100 + 3,18 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -581970 + 121,5 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -477295 + 85,96 \cdot T, \text{ Дж/моль.}$$

Второй период связан с вычерпыванием сплава; длительность периода составляет от 1 до 1,5 ч. В этот период снижают рабочее напряжение со 178–187 до 149 В, стараясь как можно лучше прогреть металл и обеспечить его тестообразное состояние. Завалку концентрата ведут небольшими порциями. Для восстановления вольфрама и железа заваливают кокс. Полученный шлак имеет примерный состав, %: WO_3 10–12, FeO 24–26, SiO_2 32–34, CaO 10–12, MnO 14–16, MgO 2–4, Al_2O_3 2–4. Шлак поддерживают во вспененном состоянии. Баланс по расходу концентрата и уровню температуры осуществляют путем поднятия электродов: за счет плавления материалов открытой дугой уменьшается прогрев металла, который оценивают по его

вязкости. Завалку концентрата в печь в первый и второй периоды ведут при помощи завалочной машины. Концентрат в таре (мешках) по наклонному лотку поступает на лоток хобота машины, который медленно опускается, благодаря чему мешок осторожно падает в шлак.

Вычерпывание сплава во второй период осуществляют специальной машиной, установленной на рабочей площадке (рис. 8.6). Сплав из печи зачерпывается сменной ложкой из углеродистой стали, вмещающей ~ 50 кг металла.

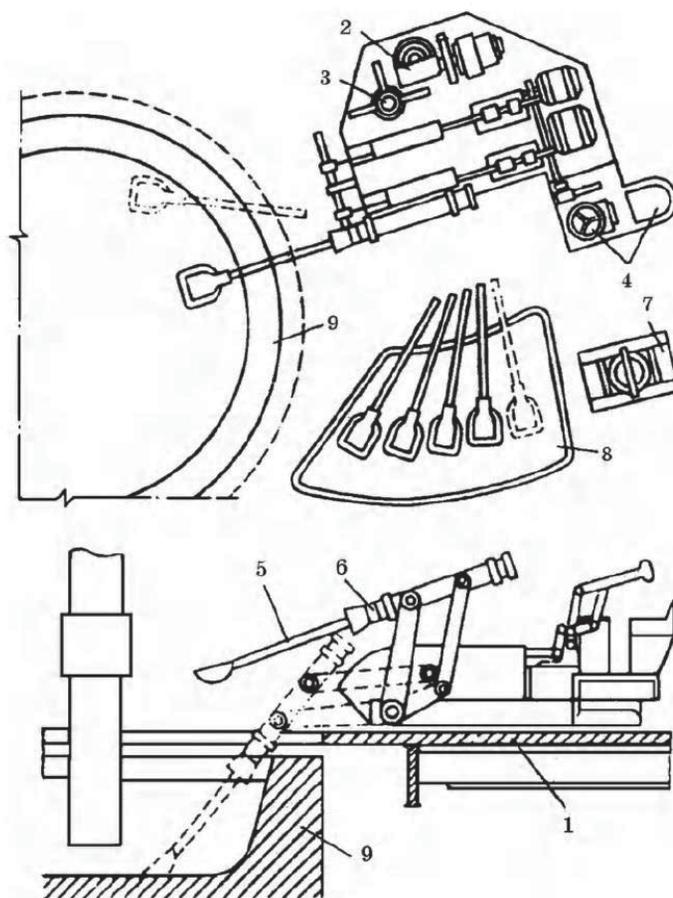


Рис. 8.6. Машина для вычерпывания ферровольфрама конструкции ЧЭМК [51]:

- 1 – рабочая площадка; 2 – механизм поворота; 3 – ось поворота; 4 – пульт управления; 5 – ложка; 6 – захват; 7 – устройство для выбивания слитка;
- 8 – стенд; 9 – электропечь

Ложку с металлом погружают в бак с водой, охлаждают на специальном устройстве и выбивают слиток. Смена ложек производится при охлаждении сплава в воде. Для равномерного вычерпывания сплава ванну печи вращают

с частотой 180 мин^{-1} . На каждую колошу концентрата вычерпывается строго определенное количество металла. Основной целью третьего периода является довосстановление вольфрама из остаточного WO_3 в шлаке кремнием ферросилиция до концентрации $\leq 0,25 \% \text{ WO}_3$. Металл обогащается кремнием, который восстанавливает из шлака наряду с вольфрамом и марганец. Концентрация вольфрама в сплаве постепенно снижается с 65–72 до 52–54 %. Ферросилиций задают порциями в течение 30–40 мин в смеси с коксом при общем расходе последнего не более 100 кг. При снижении концентрации WO_3 шлак в изломе светлеет, принимая светло-зеленый оттенок. После получения анализа очередной пробы шлака с содержанием $\leq 0,25 \% \text{ WO}_3$ (обычно 0,05–0,15 %) его выдерживают в печи в течение 10–15 мин, затем производится его выпуск. Конечный шлак содержит, %: 0,05–0,2 WO_3 , 0,3–2,0 FeO , 45–50 SiO_2 , 15–20 MnO , 25–32 CaO . После выпуска шлака в печи остается металл следующего состава, %: 66–70 W, 5–7 Si, 0,7–2,5 Mn, 0,03–0,14 S, 0,1–0,2 C. В случае если шлак содержит $> 0,3 \% \text{ WO}_3$, то его возвращают на переплав.

Если перед вычерпыванием получают сплав с повышенным содержанием углерода, кремния, марганца, то в печь добавляют концентрат. При большой концентрации WO_3 повышают температуру плавления шлака и металла, а перед подачей в печь небольшой порции кокса увеличивают его удельное электросопротивление: шлак при этом вспенивается, а скорость окисления марганца, кремния и углерода увеличивается. В первый и второй периоды при работе на шлаке с высоким содержанием WO_3 происходит усиленное размывание гарнисажа. В этом случае увеличивают подачу кокса для восстановления WO_3 , а откосы печи заправляют отходами сплава или вязким сплавом с подины.

Основную долю в себестоимости ферровольфрама составляет концентрат (96–98 % от общей стоимости), поэтому в процессе получения сплава принимают меры для снижения потерь вольфрама со шлаком, отходящими газами и пылью. Для улавливания испаряющегося вольфрама (в основном в виде пыли, содержащей WO_3 и WO_2) и пылей, образующихся при завалке концентрата, печи оборудуют батарейными циклонами и электрофильтрами.

Возгоны, конденсирующиеся при охлаждении, собирают в электрофильтрах. Уловленные пыли содержат, %: ~ 23 WO₃; 3 Pb; 1,7 Bi; 0,4 Cu; 0,4 As; 1,4 Zn ; 0,25 P; 0,3 S; 7 –8 CaO; 0,2 –0,3 MgO; 10 –14 FeO; 9 –10 SiO₂; 3–4 Al₂O₃; 10–12 MnO, а также оксиды щелочных металлов. Эту пыль переплавляют в отдельной электропечи и получают сплав с 40–50 % Pb, 45–50 % Bi и 5–8 % Sn, который отправляют на заводы цветной металлургии для переработки, а шлак с 35–40 % WO₃ возвращают в печь, выплавляющую ферровольфрам. Состав пыли, уловленной в батарейных циклонах, подобен загружаемой в печь шихте, поэтому ее после брикетирования также используют в плавке ферровольфрама.

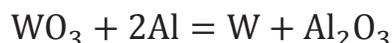
Средний фактический состав получаемого ферровольфрама в этом случае следующий, %: 74,31 W; 0,22 Si; 0,16 Mn; 0,14 C; 0,07 S; 0,028 P; 0,11 Cu; 0,1 Sn; 0,001 Pb; 1,45 Mo; 0,001Bi; 0,01 As и 0,01 Sb. На 1 т ферровольфрама расходуется ~ 1530 кг вольфрамового концентрата (60 % WO₃), 108 кг ферросилиция ФС75, 87 кг пекового кокса, 102 кг стальной стружки, 44 кг отходов силикокальция и 40 кг электродной массы при удельном расходе электроэнергии 3550 кВт·ч. Извлечение вольфрама обычно составляет 99 %.

В некоторых случаях ферровольфрам выплавляют по двухстадийной схеме с использованием двух печей. В первой печи небольшой мощности (1000–3000 кВт·А) восстанавливают WO₃ и FeO углеродом древесного угля с введением в шихту извести для снижения вязкости шлака и получают металл, содержащий, %: 82 W; 1,5 C; 1,5 Mn; 0,1 Si – и шлак с 0,15 % WO₃. Затем металл рафинируют в другой печи, используя для окисления примесей вольфрамовый концентрат и железную руду. При этом получают металл, содержащий, %: 81 W; 0,4 C; 0, 2 Si; 0,4 Mn; 0,03 P; шлак с 10–15 % WO₃ возвращают в первую печь для переплава. Потери вольфрама с пылью и газами достигают 3–4 %.

8.4. Получение вольфрама и лигатур алюмотермическим способом

Алюмотермическим способом получают ферросплавы с повышенным содержанием вольфрама (от 70 до 80 %), а также лигатуры вольфрама с хромом и никелем.

Процесс основан на восстановлении триоксида вольфрама алюминием:



$$\Delta G_T^0 = -568150 + 58,7 \cdot T.$$

В исходной шихте возможно присутствие оксидов компонентов, которые также восстанавливаются алюминием из оксидов – молибдена, железа и кремния.

Для плавки применяют в основном шеелитовый концентрат марки КМШ-1 (табл. 8.2), так как другие марки концентратов содержат повышенное количество кремнезема.

Количество тепла, выделяющееся в процессе восстановления компонентов, не обеспечивает нормального протекания процесса образования сплава вследствие его высокой температуры плавления, а также необходимости хорошего разделения металла и шлака. Поэтому плавку необходимо вести с подводом тепла за счет электроэнергии в ДСП-1,5 с трансформатором 1000 кВ·А и магнезитовой футеровкой. Диаметр ванны печи 800–1000 мм, высота 1200 мм. Ванна (тигель) печи съемная, имеет выпускное отверстие для шлака. Шлак в печи формируется из оксидов Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MnO и др. Кратность шлака составляет 1–1,5.

Электроды печи графитированные, диаметром 200 мм. Шихта алюмотермического производства состоит из молибдено-шеелитового концентрата (КШМ-1), содержащего, %: $\geq 65 \text{ WO}_3$, $\leq 3,0 \text{ Mo}$, $\leq 1,5 \text{ SiO}_2$, ост. CaO . На 100 кг шеелитового концентрата расходуют 23 кг порошка первичного алюминия, 3 кг железной обечки, 4–5 кг железной окалины, 1 кг извести.

Для повышения извлечения вольфрама в шихту вводят корки шлака, металлические отходы предыдущих плавов и уловленную в газоочистке пыль. В зависимости от объема тигля печи на плавку расходуется 2500–5000 кг концентрата. Использование брикетированной шихты вместо порошкообразной является более целесообразным, так как размер зерен концентрата $< 0,05$ мм. Перед брикетированием концентрат и алюминиевый порошок смешивают в соотношении 81:19.

При использовании брикетированной шихты извлечение вольфрама в сплав повышается на 4 %, содержание WO_3 в шлаке снижается с 0,38 до 0,07 %. Брикетирование ведут без связующей добавки: влажность концентрата должна быть в пределах 1,5–2,6 %. Брикеты объемом 18 см^3 содержат 81 % концентрата и 19 % алюминиевого порошка, а остальные компоненты вводят отдельно в печь из печных бункеров сверху на брикетированную шихту.

Плавка начинается с подачи на подину печи 100–150 кг брикетов. Зажигание производят запалом из 3 кг железной окалины и 1 кг алюминиевого порошка, который насыпают на брикеты и поджигают электродами печи. Когда на подине образуется расплав, опускают электроды и набирают электрическую нагрузку.

В процессе проплавления загружают шихту в количестве 50–55 кг/мин, поддерживая в печи максимальную нагрузку. При этом электроды глубоко погружаются в шлак, который хорошо подогревается, обеспечивая удовлетворительное осаждение капель металлического расплава на подину. Плавку в печи ведут «на блок». Перед окончанием плавки довосстанавливают шлак алюминиевой крупкой.

Если в отвальном шлаке содержание $WO_3 < 0,5 \%$, его выпускают, а слиток остается в печи. На поверхности слитка образуется слой сплава, обогащенного молибденом, кремнием и алюминием. После отделения слоя от слитка его переплавляют и рафинируют.

На 1 т ферровольфрама расходуется, кг: 1555 шеелитового концентрата, 345 алюминиевого порошка, 20 извести, 80 железной окалины, 45 железной стружки, 425 кВт·ч электроэнергии. Извлечение вольфрама составляет 99 %.

8.5. Расчет шихты для плавки ферровольфрама (с вычерпыванием сплава) марки ФВ70а

Ферровольфрам выплавляют из смеси вольфрамитового (70–80 %) и шеелитового (20–30 %) концентратов. В качестве восстановителей применяют пековый кокс и 75%-й ферросилиций. Углеродом связывают

около 60 % кислорода, кремнием – около 40 %. Для уменьшения вязкости сплава присадкой железной стружки уменьшают содержание в сплаве вольфрама до 72 %.

Плавка ферровольфрама имеет особенность: на подине всегда имеется значительный слой застывшего, а над ним – слой вязкого металла, поддающегося вычерпыванию стальными ложками.

Плавку можно разделить на три периода.

В *первый период* проплавляется железная стружка и основная масса концентрата, происходит рафинирование сплава от кремния, марганца и углерода кислородом концентрата.

Во *второй период* сплав вычерпывают из печи.

В *третий период* оксиды вольфрама из шлака довосстанавливаются кремнием и углеродом и шлак сливают.

Расчет [3] ведется исходя из следующих условий:

1. Расчет производится на 100 кг концентрата; принимается, что весь кремний расходуется в третий период.

2. С учетом практически установленных коэффициентов перехода примесей в металл комбинируют разные партии концентрата таким образом, чтобы содержание примесей в шихте для ферровольфрама марки ФВ70а не превышало, %: серы 0,4; фосфора 0,025; олова 0,25; меди 0,10; мышьяка 0,25.

3. Содержание закиси марганца в шихте для сплава марки В1 устанавливается следующим:

- не более 9 % при содержании шеелита 10 %;
- не более 8 % при содержании шеелита 20 %;
- не более 7 % при содержании шеелита 30 %.

4. Содержание вольфрама в сплаве составляет 72 %, железа – 26 %; содержание железа в стружке 90 %. Вносится железо ложками для вычерпывания 3 кг; содержание железа в ферросилиции 21 %.

5. Восстановление вольфрама 99 %, восстановление железа 90 %.

6. Расход электродной массы составляет 70 кг на 1 т сплава; считается, что половина углерода электродной массы расходуется на восстановление, а половина окисляется кислородом воздуха.

Состав шихтовых материалов приводится в табл. 8.5 и 8.6, распределение элементов шихты – в табл. 8.7.

Расчет количества кислорода, которое требуется отнять при восстановлении вольфрамового концентрата, приведен в табл. 8.8.

8.5.1. Определение расхода пекового коксика

Связывается кислорода углеродом кокса 60 %, или

$$17,21 \cdot 0,6 = 10,33 \text{ кг.}$$

Связывается кислорода кремнием ферросилиция

$$17,21 - 10,33 = 6,88 \text{ кг.}$$

По практическим данным, из колоши со 100 кг концентрата получается около 70 кг сплава. При содержании в нем 0,20 % С требуется углерода на науглероживание

$$70 \cdot 0,002 = 0,140 \text{ кг.}$$

Расходуется на восстановление углерода электродов

$$70 \cdot 0,85 \cdot 0,07 \cdot 0,5 = 2,08 \text{ кг.}$$

Коксик должен внести углерода

$$10,33 \cdot \frac{12}{16} + 0,140 - 2,08 = 5,81 \text{ кг.}$$

Принимая, что 30 % углерода коксика окислится кислородом воздуха, определяется расход пекового коксика:

$$(5,81 : 0,97) \cdot 1,3 = 7,80 \text{ кг.}$$

8.5.2. Определение расхода ферросилиция

Для восстановления оксидов требуется кремния

$$6,88 \cdot \frac{28}{32} = 6,02 \text{ кг.}$$

Таблица 8.5

Состав исходных шихтовых материалов

Материал	Состав, %												
	WO ₃	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	S	As	Sn	Cu	MgO	Fe ₂ O ₃
Вольфрамитовый концентрат	70,3	5,0	14,0	9,0	0,80	–	0,040	0,400	0,18	0,2	0,080	–	–
Шеелитовый концентрат	59,0	1,5	2,0	2,0	2,50	32,4	0,100	0,300	0,05	0,08	0,070	–	–
Смесь концентратов (7:3)	66,91	3,95	10,4	6,9	1,31	9,72	0,058	0,370	0,141	0,164	0,077	–	–
Зола электродной массы	–	50,0	–	–	25,0	8,0	–	–	–	–	–	3,0	14,0

Таблица 8.6

Состав добавочных материалов

Материал	Состав, %									
	C	Mn	Si	P	S	Fe	Влага	Летучие	Зола	Al
Ферросилиций	0,10	0,45	76,4	0,05	–	21,0	–	–	–	2,0
Железная стружка	0,24	0,4	0,3	0,03	0,03	90,0	5,0	4,0	–	–
Коксик пековый	97,0	–	–	–	–	–	–	2,0	1,0	–
Электродная масса	85,0	–	–	–	–	–	–	5,0	10,0	–

Таблица 8.7

Распределение элементов шихты

Элемент	Переходит, %			Элемент	Переходит, %		
	в металл	в шлак	в улет		в металл	в шлак	в улет
W	99	0,15	0,85	Cu	100	–	–
Mn	20	75	5	As	15	–	85
Fe	90	7	3	Sn	25	–	75
P	100	–	–	S	10	40	50

Таблица 8.8

Расчет количества кислорода, которое требуется отнять
при восстановлении вольфрамового концентрата

Оксид	Количество окисла, кг	Отнимается кислорода, кг
WO ₃	$70,3 \cdot 0,7 + 59 \cdot 0,3 = 66,91$	$66,91 \cdot 0,99 \cdot 48 : 232 = 13,70$
Mn	$9,0 \cdot 0,7 + 2 \cdot 0,3 = 6,90$	$6,90 \cdot 0,90 \cdot 16 : 71 = 1,40$
FeO	$14,0 \cdot 0,7 + 2 \cdot 0,3 = 10,40$	$10,40 \cdot 0,90 \cdot 16 : 72 = 2,08$
P ₂ O ₅	$0,04 \cdot 0,7 + 0,10 \cdot 0,3 = 0,058$	$0,58 \cdot 80 : 142 = 0,033$
Всего		17,21

Для ускорения периода доводки кремний вводят с избытком в 20 %; требуется 75%-го ферросилиция:

$$(6,02 : 0,764) \cdot 1,20 = 9,46 \text{ кг.}$$

8.5.3. Определение расхода железной стружки

По условию, ферровольфрам должен содержать 26 %, или

$$70,0 \cdot 0,26 = 18,2 \text{ кг железа.}$$

Переходит в сплав железа из ферросилиция

$$9,46 \cdot 0,21 = 1,99 \text{ кг.}$$

Вносится ложками при вычерпывании сплава 3 кг.

Восстанавливается железа из концентрата

$$10,40 \cdot 0,90 \cdot \frac{56}{72} = 7,28 \text{ кг.}$$

Необходимо внести железа

$$18,2 - (1,99 + 7,28 + 3,0) = 5,93 \text{ кг.}$$

Потребуется железной стружки $5,93 : 0,9 = 6,60$ кг.

8.5.4. Приближенный расчет состава металла и шлака

В качестве отправного принимается момент плавки, когда из печи выпущен шлак. По заводским данным, в это время плавки металл имеет следующий состав, %:

W	Si	Mn	C	Fe
53,5	5,96	3,37	0,48	35,83
56,3	8,84	1,97	0,40	31,3
66,8	4,1	1,24	0,20	27,54
57,9	8,0	2,30	0,26	30,4

Для расчета принимается следующий состав металла, %: 53 W; 6,0 Si; 3,0 Mn; 0,4 C; 36 Fe.

В период рафинирования для окисления, избыточных количеств кремния, марганца и углерода загружают в печь вольфрамовый концентрат. Для понижения температуры плавления сплава загружают железную стружку. В конце периода рафинирования (перед вычерпыванием) металл должен содержать ~ 72 % W, ~ 0,3 % Si, ~ 0,1 % Mn, ~ 0,1 % C. Изменение состава металла за период рафинирования показано в табл. 8.9.

Для окисления кремния требуется кислорода

$$3,99 \cdot \frac{32}{28} = 4,56 \text{ кг;}$$

образуется кремнезема

$$3,99 + 4,56 = 8,55 \text{ кг.}$$

Для окисления марганца требуется кислорода

$$2,03 \cdot \frac{16}{55} = 0,59 \text{ кг.}$$

Таблица 8.9

Изменение состава металла за период рафинирования

Элемент	Содержание после спуска шлака		Окислено во время рафинирования		Внесено железной стружкой, кг	Восстановится из концентрата, кг	Содержание после рафинирования	
	%	кг	%	кг			кг	%
W	53	$70 \cdot 0,53 = 37,1$	—	—	—	47,76	84,86	72,58
Si	6	$70 \cdot 0,06 = 4,2$	5,7	$70 \cdot 0,57 = 3,99$	$6,60 \cdot 0,003 = 0,020$	—	0,23	0,20
Mn	3	$70 \cdot 0,03 = 2,1$	2,90	$70 \cdot 0,290 = 2,03$	$6,60 \cdot 0,004 = 0,026$	—	0,096	0,08
C	0,4	$70 \cdot 0,004 = 0,28$	0,1	$70 \cdot 0,001 = 0,07$	$6,60 \cdot 0,0024 = 0,016$	—	0,23	0,20
Fe	36	$70 \cdot 0,36 = 25,2$	—	—	$6,60 \cdot 0,9 = 5,94$	—	31,14	26,63
Cu	0,06	$70 \cdot 0,0006 = 0,04$	—	—	—	$100 \cdot 0,00077 = 0,08$	0,12	0,10
As	0,03	$70 \cdot 0,0003 = 0,02$	—	—	—	$100 \cdot 0,0014 \cdot 0,15 = 0,02$	0,04	0,03
Sn	0,07	$70 \cdot 0,0007 = 0,05$	—	—	—	$100 \cdot 0,0016 \cdot 0,25 = 0,04$	0,09	0,08
S	0,05	$70 \cdot 0,0005 = 0,035$	—	—	$6,60 \cdot 0,0003 = 0,002$	$100 \cdot 0,0037 \cdot 0,1 = 0,037$	0,074	0,06
P	0,03	$70 \cdot 0,0003 = 0,021$	—	—	$6,60 \cdot 0,0003 = 0,002$	0,025	0,048	0,04
						Итого	116,92	100,00

Образуется закиси марганца

$$2,03 + 0,59 = 2,62 \text{ кг.}$$

Для окисления углерода требуется кислорода

$$0,07 \cdot \frac{16}{12} = 0,09 \text{ кг.}$$

Расход кислорода на рафинирование

$$4,56 + 0,59 + 0,09 = 5,24 \text{ кг.}$$

Допускается, что во время рафинирования кислород вносится оксидами вольфрама концентрата, учитывая прочность оксидов (WO_3 , FeO , Mn O и SiO_2). На окисление элементов сплава израсходуется

$$5,24 \cdot \frac{232}{48} = 25,32 \text{ кг } \text{WO}_3.$$

При этом восстановится $25,32 - 5,24 = 20,08$ кг вольфрама.

Восстановится вольфрама из триоксида углеродом кокса

$$66,91 \cdot 0,90 - 25,32 = 34,90 \text{ кг.}$$

Перейдет вольфрама в сплав: $34,90 \cdot \frac{184}{232} = 27,67$ кг, для чего требуется

углерода $27,67 : 184 \cdot 36 = 5,41$ кг.

8.5.5. Образование шлака периода рафинирования

Шлак образуется в результате окисления элементов сплава, за счет некоторых оксидов концентрата и за счет золы электродной массы. Пековый коксик содержит мало золы (1 %); этой составляющей шлака пренебрегают.

По условию на тонну сплава расходуется 70 кг электродной массы, а на 116,92 сплава $\frac{70 \cdot 116,92}{100} = 8,2$ кг. Электродная масса вносит золы: $8,2 \cdot 0,1 = 0,82$ кг.

Расчет состава шлака периода вычерпывания металла приведен в табл. 8.10; для сравнения приводится состав заводских шлаков этого периода, %:

WO_3	MnO	SiO_2	FeO	CaO	Al_2O_3	MgO
12,07	15,09	31,04	27,02	10,76	2,0	1,5
13,98	14,32	30,70	25,76	11,11	2,5	2,0
15,02	17,01	30,08	24,08	10,12	2,0	1,0

Таблица 8.10

Расчет состава шлака периода вычерпывания металла

Оксид	Источник поступления			Всего	
	Вносится концентратом, кг	Образуется при рафинировании, кг	Вносится золой электродной массы, кг	кг	%
WO ₃	$66,91 \cdot 0,9915^* - 47,76 \cdot \frac{232}{184} = 6,12$	–	–	6,12	12,13
MnO	$100 \cdot 0,069 = 6,9$	2,62	–	9,52	18,87
SiO ₂	$100 \cdot 0,0395 = 3,95$	8,55	$0,82 \cdot 0,5 = 0,41$	12,91	25,59
FeO	$100 \cdot 0,104 = 10,4$	–	–	10,40	20,61
Fe ₂ O ₃	–	–	$0,82 \cdot 0,14 = 0,11$	0,11	0,22
Al ₂ O ₃	$100 \cdot 0,0131 = 1,31$	–	$0,82 \cdot 0,25 = 0,21$	1,52	3,01
CaO	$100 \cdot 0,0972 = 9,72$	–	$0,82 \cdot 0,08 = 0,07$	9,79	19,41
MgO	–	–	$0,82 \cdot 0,03 = 0,02$	0,02	0,04
P ₂ O ₅	$100 \cdot 0,00058 = 0,06$	–	–	0,06	0,12
Всего	38,46	11,17	0,82	50,45	100,0

В период доводки шлак раскисляется кремнием 75%-го ферросилиция и коксиком с целью уменьшения содержания окиси вольфрама до 0,3 %. Расчет количества кислорода, которое требуется связать при восстановлении, приведен в табл. 8.11.

Таблица 8.11

Расчет количества кислорода, которое требуется связать при восстановлении

Оксид	Количество оксида, кг	Требуется связать кислорода, кг
WO ₃	$50,45 \cdot (12,13 - 0,20) : 100 = 6,02$	$6,02 \cdot \frac{48}{232} = 1,25$
MnO	$50,45 \cdot 0,1887 \cdot 0,2 = 1,90$	$1,90 \cdot 16 : 71 = 0,43$

* 99,15 % – сумма WO₃, восстановленного до W и перешедшего в шлак.

Окончание табл. 8.11

Оксид	Количество оксида, кг	Требуется связать кислорода, кг
FeO	$50,45 \cdot 0,2061 \cdot 0,9 = 9,36$	$9,36 \cdot 16 : 72 = 2,08$
Fe ₂ O ₃	$50,45 \cdot 0,0022 = 0,11$	$0,11 \cdot 48 : 160 = 0,03$
P ₂ O ₅	$50,45 \cdot 0,0012 = 0,06$	$0,06 \cdot 80 : 142 = 0,03$
Всего		3,82

Кислород связывается кремнием ферросилиция. Требуется кремния $3,82 \cdot \frac{28}{32} = 3,34$ кг.

Состав отвального шлака приведен в табл.8.12.

Таблица 8.12

Состав отвального шлака

Оксид	Содержалось в период рафинирования, кг	Восстановлено во время доводки, кг	Образовалось при восстановлении, кг	Осталось в отвальном шлаке	
				кг	%
WO ₃	6,12	6,02	–	0,10	0,25
MnO	9,52	1,90	–	7,62	19,29
SiO ₂	12,91	–	$3,82 \cdot \frac{60}{32} = 7,16$	20,07	50,87
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	–	–	–
Al ₂ O ₃	1,52	–	$9,46 \cdot 0,02 \cdot \frac{102}{54} = 0,36$	1,88	4,76
CaO	9,79	–	–	9,79	24,78
MgO	0,02	0,06	–	0,02	0,05
P ₂ O ₅	0,06	–	–	–	–
Всего				39,48	100,00

Расчет состава сплава приведен в табл. 8.13.

Таблица 8.13

Расчет состава сплава

Элемент	Осталось в печи, кг	Перешло из шлака, кг	Внесено ферросилицием, кг	Перешло из инструмента, кг	Всего	
					кг	%
W	$46,92 \cdot 0,7244 = 33,99$	$6,02 - 1,25 = 4,77$	–	–	38,76	55,68
Mn	$46,92 \cdot 0,00088 = 0,038$	$1,90 - 0,43 = 1,47$	$9,46 \cdot 0,0045 = 0,042$	–	1,55	2,23
Si	$46,92 \cdot 0,002 = 0,09$	–	$9,46 \cdot 0,764 - 3,34 = 3,89$	–	3,98	5,72
C	$46,92 \cdot 0,002 = 0,09$	0,14	$9,45 \cdot 0,0001 = 0,001$	–	0,23	0,33
Fe	$46,92 \cdot 0,2677 = 12,56$	$9,36 - 2,08 + 0,11 - 0,03 = 7,36$	$9,46 \cdot 0,21 = 1,99$	3,0	24,91	35,78
Cu	$46,92 \cdot 0,001 = 0,047$	–	–	–	0,047	0,07
As	$46,92 \cdot 0,0003 = 0,014$	–	–	–	0,014	0,02
S	$46,92 \cdot 0,0006 = 0,028$	–	–	–	0,028	0,04
P	$46,92 \cdot 0,0004 = 0,019$	$0,06 - 0,03 = 0,03$	$9,46 \cdot 0,0005 = 0,005$	–	0,054	0,08
Sn	$46,92 \cdot 0,0008 = 0,038$	–	–	–	0,038	0,05
				Всего	69,61	100,00

Для сопоставления приводится состав заводских отвальных шлаков (при меньшем содержании шеелита в шихте), %:

WO ₃	MnO	SiO ₂	FeO	CaO
0,27	27,73	48,64	1,72	13,76
0,28	24,52	50,70	1,18	14,11
0,22	24,01	47,38	0,68	20,12

8.5.6. Состав сплава к моменту скачивания шлака

После вычерпывания 70 кг сплава в печи осталось $116,92 - 70 = 46,92$ кг.

Материальный баланс процесса приведен в табл. 8.14.

Таблица 8.14

Материальный баланс процесса

Задано		Получено	
Наименование материалов	кг	Наименование продукта	кг
Концентрат	100,00	Сплав	69,61
Железная стружка	6,60	Шлак	39,48
Ферросилиций	9,46	Газы и пыль**	28,26
Пековый коксик	7,80		
Электродная масса	4,89		
Ложки для вычерпывания	3,00		
Кислород	5,60*		
Всего	137,35	Всего	137,35

Расход материалов, кг на 1 т сплава (72 % W):

концентрат (66,9 % WO₃) $100 : 69,61 \cdot 1000 = 1436$;

железная стружка $6,60 : 69,61 \cdot 1000 = 95$;

ферросилиций 75%-й $9,46 : 69,61 \cdot 1000 = 136$;

пековый коксик $7,80 : 69,61 \cdot 1000 = 112$;

электродная масса $4,89 : 69,61 \cdot 1000 = 70$.

* 30 % углерода коксика и 50 % углерода электродной массы окислилось кислородом воздуха:

$$7,80 \cdot 0,97 \cdot 0,3 = 2,27 \text{ кг С}; (2,07 + 2,27) \cdot 16 : 12 = 5,60 \text{ кг О}_2$$

$$4,89 \cdot 0,85 \cdot 0,5 = 2,07 \text{ кг С.}$$

** По разности.

9. МЕТАЛЛУРГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Металлический хром, по ГОСТ 5905–2004, получают алюмотермическим способом. Сплав должен соответствовать по химическому составу табл. 9.1.

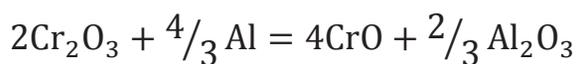
Таблица 9.1

Марки и химический состав металлического хрома

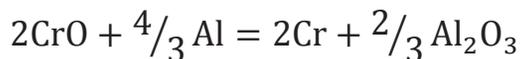
Марка металли- ческого хрома	Массовая доля, %							
	хрома,	кремния	алюминия	железа	углерода	серы	фосфора	меди
	не менее	не более						
X99Н1	99,0	0,2	0,5	0,5	0,01	0,02	0,005	0,005
X99Н2	99,0	0,2	0,2	0,5	0,03	0,02	0,01	0,008
X99Н4	99,0	0,2	0,2	0,5	0,03	0,02	0,02	0,01
X99Н5	99,0	0,2	0,5	0,5	0,03	0,02	0,02	0,01
X99	99,0	0,2	0,5	0,5	0,03	0,02	0,02	0,02
X98,5	98,5	0,4	0,7	0,6	0,03	0,02	0,02	0,02
X97,5	97,5	0,5	1,5	1,2	0,05	0,04	0,03	0,05

Марка металли- ческого хрома	Массовая доля, %							
	мышьяка	висмута	сурьмы	цинка	свинца	олова	кобальта	азота
	не более							
X99Н1	0,01	0,0004	0,002	0,005	0,0005	0,004	–	0,01
X99Н2	0,01	0,0005	0,006	0,006	0,0008	0,004	0,005	0,02
X99Н4	0,01	0,0005	0,008	0,006	0,0008	0,004	0,005	0,04
X99Н5	0,01	0,0005	0,008	0,006	0,0008	0,004	–	0,05
X99	0,01	0,0005	0,008	0,01	0,001	0,004	–	–
X98,5	0,01	0,0005	0,008	0,01	0,001	0,004	–	–
X97,5	–	–	–	–	–	–	–	–

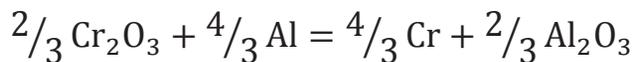
Восстановление хрома алюминием происходит с образованием промежуточного оксида CrO по следующим реакциям в интервале температур 298–2700 °К:



$$\Delta G_T^0 = -272340 - 11,07 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

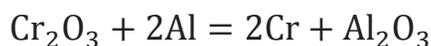


$$\Delta G_T^0 = -403275 - 61,79 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta G_T^0 = -359630 - 37,5 \cdot T, \text{ кДж/моль.}$$

Для оценки термодинамических условий восстановления хрома из Cr_2O_3 алюминием можно рассчитать значения константы равновесия реакции:



Для выплавки металлического хрома используется оксид хрома с общим содержанием хрома в пересчете на $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 98\text{--}99\%$. В качестве восстановителя применяется порошок первичного алюминия марок А0–А85 с содержанием алюминия от 99 до 99,85 %.

При внепечной плавке с целью пополнения недостающего тепла в шихту вводят натриевую селитру с содержанием NaNO_3 более 99 %. В качестве флюса используют известь. Оксид кальция образует с Al_2O_3 соединения с пониженной температурой плавления, типа CaAl_4O_7 и др. С целью повышения степени извлечения хрома в сплав и уменьшения его потерь в шлаке возможно образование хромитохромата кальция, поэтому необходимо снижать температуру плавления шлака и уменьшать его вязкость за счет образования хромоизвестковых расплавов.

В настоящее время используется комплексная схема переработки всех шлаков алюмотермической плавки, включающая получение высокоглиноземистого полупродукта для синтетических шлаков, используемых при внепечной обработке стали и для производства высокоглиноземистых огнеупорных цементов и огнеупоров. Поэтому состав шлака должен обеспечивать не только создание оптимальных условий проведения плавки, но и получение шлаков определенного качества.

Существующие алюмотермические процессы получения металлического хрома классифицируются следующим образом [37]:

1. Металлотермическая плавка в стационарном горне «на блок».
2. Металлотермическая плавка в наклоняющемся плавильном горне с выпуском расплава.
3. Плавка с электроподогревом и предварительным расплавлением части оксидной шихты в дуговой печи.

На рис. 9.1 [2] представлена технологическая схема получения металлического хрома, включающая переработку конечных шлаков на полупродукт для получения синтетических шлаков или клинкера.

Плавку «на блок» ведут в разъемном чугунном горне с футеровкой в нижней части стен магнезитовым кирпичом и подиной из магнезитового порошка. Горн устанавливается в плавильной камере. Шихта дозируется и хорошо перемешивается, брикетируется или гранулируется. Плавку ведут с нижним запалом, задавая вначале в горн 10–15 % всей шихты.

Поджигают запальную смесь, состоящую из магнезиевого порошка или магнезиевой стружки и селитры, а затем, после начала восстановления, с постоянной скоростью (110–130 кг/(м²·мин)) загружают остальную шихту, равномерно распределяя ее по поверхности расплава, и закрывают горн для уменьшения тепловых потерь.

После окончания плавки сплав и шлак определенное время выдерживается в горне, затем металл переносят в бак с водой для окончательного охлаждения. Плавка хрома в разборном горне требует дополнительных затрат при его сборке и чистке, отделении металла от шлака и огнеупоров.

Этих недостатков лишена технология выплавки металлического хрома в наклоняющемся плавильном горне, схема которого приведена на рис. 9.2.

При использовании наклоняющегося горна возможна реализация двух вариантов выплавки хрома: «на блок» или с выпуском металла и шлака в изложницу (рис. 9.3).

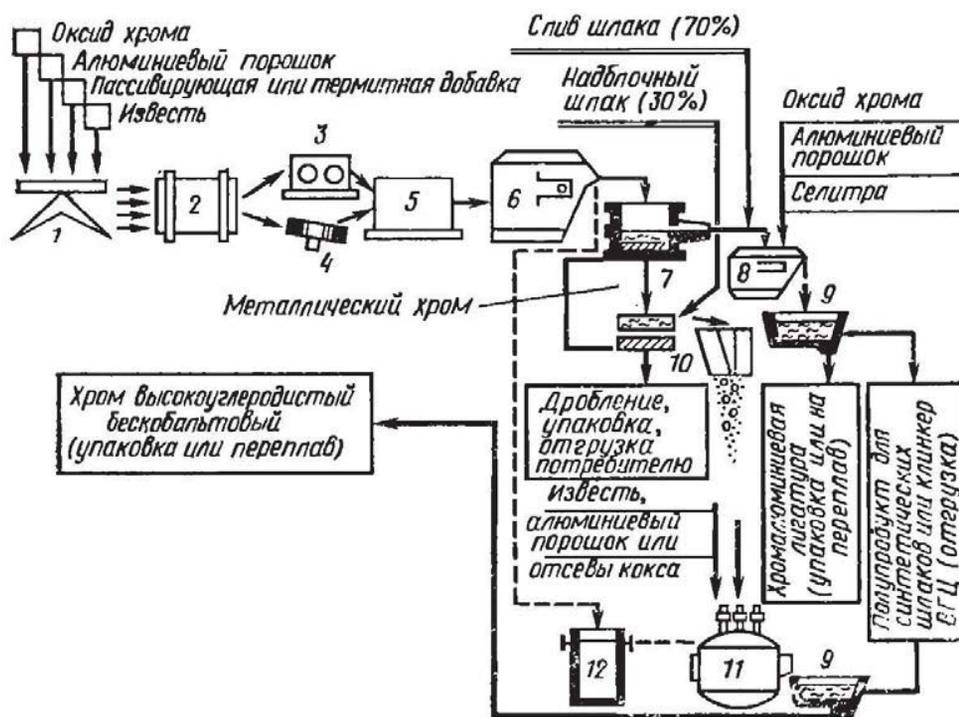


Рис. 9.1. Технологическая схема производства металлического хрома с довосстановлением шлаков и получением полупродукта или клинкера высокоглиноземистого цемента: 1 – весы; 2 – смеситель; 3 – пресс брикетировочный; 4 – гранулятор тарельчатый; 5 – печь сушильная; 6 – горн плавильный; 7 – изложница для металла и шлака; 8 – горн для восстановления шлака; 9 – шлаковня; 10 – дробилка для шлака; 11 – электропечь для довосстановления шлака; 12 – ковш разливочный

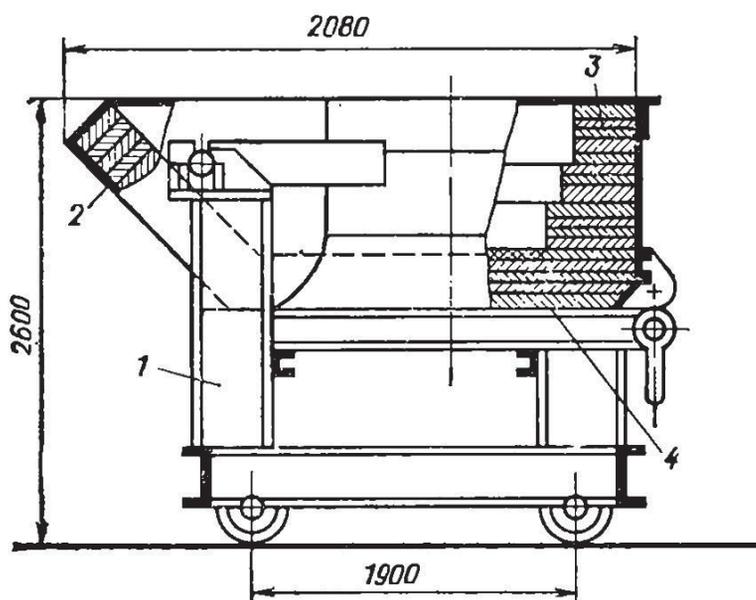


Рис. 9.2. Наклоняющийся плавильный горн: 1 – опорная стойка; 2 – сливной носок; 3 – футеровка; 4 – магнезитовая подсыпка

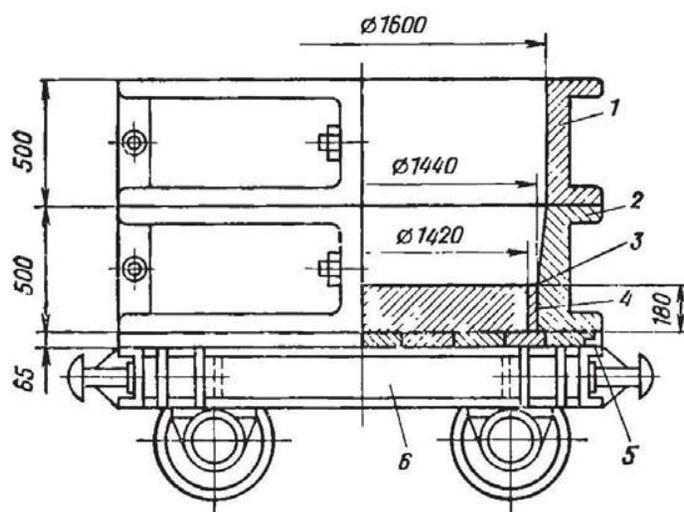


Рис. 9.3. Изложница для приема расплава: 1 – верхнее кольцо;
 2 – нижнее кольцо; 3 – блок металлического хрома; 4 – засыпка; 5 – платформа;
 6 – вагонетка

Плавку хрома ведут следующим образом. Плавильный горн краном устанавливается на плавильную тележку с подставкой для горна. При выплавке хрома по технологии с применением селитры на плавильный горн устанавливается свод.

Для получения низкоазотистого хрома, а также при работе по переплавной технологии горн работает без свода. Тележка с горном закатывается в плавильную камеру (рис. 9.4).

Затем в плавильную камеру с помощью лебедки закатывается шлаковня, установленная на тележке. Выплавка включает в себя зажигание шихты, проплавление, разливку расплава из горна и слива шлака в шлаковню, после установки которой закрывают ворота плавильной камеры и осуществляют розжиг шихты запальной (селитро-магниевой) смесью.

После расплавления 50–70 % шихты с помощью дозатора на колошник задается известь. По окончании проплавления шихты и необходимой выдержки для завершения восстановительных реакций и осаждения образовавшихся капель металла из верхних слоев шлака начинается слив шлака таким образом, чтобы обеспечить образование шлакового гарнисажа стенок и подины

шлаковни при сливе расплава, температура которого значительно выше температуры плавления металла шлаковни.

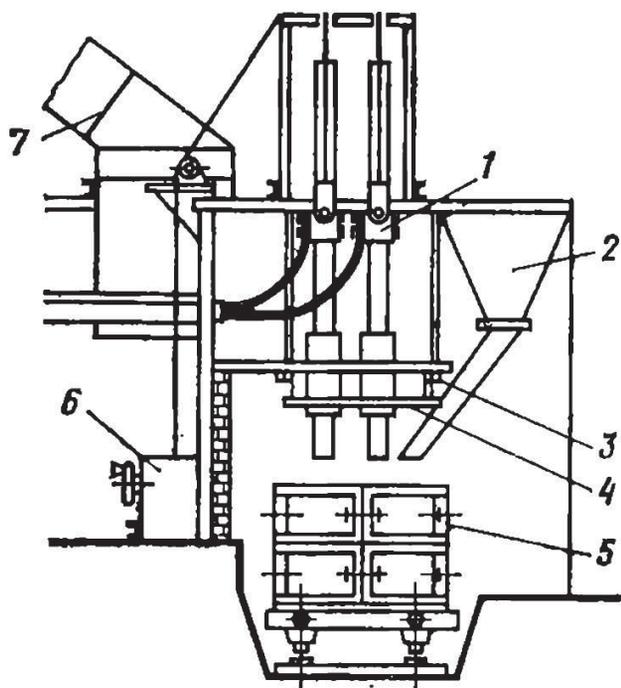


Рис. 9.4. Электропечной агрегат для выплавки металлического хрома с предварительным расплавлением оксидной части шихты:

- 1 – электрододержатели; 2 – загрузочный бункер; 3, 4 – теплоизоляционные экраны; 5 – плавильный горн; 6 – механизм подъема электродов; 7 – вытяжной зонт

Слив металла из горна проводится под слоем шлака. Время слива составляет 6–7 мин для предотвращения замерзания шлака, который не будет размываться струей металла. По окончании разливки открывают ворота плавильной камеры и берут пробу металла.

Блок металла с помощью мостового крана помещают в замоченную ванну с водой для охлаждения (примерно 1,0–1,5 ч). Охлажденный металл помещают на площадку чистки блоков от шлака и огнеупорных материалов. На установке дробления ферросплавов (бутобой) блок разбивают на куски в зависимости от требований заказчика, осуществляют фракционирование металла, для чего разбитый блок дробят на дробилках (типа ДЩЧН-1Ф) до габарита дробления.

Фракционирование металла осуществляют на машине фракционирования (рис. 9.5) барабанного типа с двумя каскадами рассеивания с последующим затариванием в специальную тару.

В случае когда к чистоте металлического хрома предъявляются особые требования, его выплавка и разливка осуществляется в камере при пониженном давлении (рис. 9.6).

Шихта состоит из технического оксида хрома (99 % Cr_2O_3), алюминиевого порошка, хромата кальция и CrO_3 в качестве окислителя (натриевая селитра в данном случае не используется).

Материалы загружаются непосредственно в бункера, но предварительно окомковываются и обжигаются при температуре 400–500 °С для удаления влаги и примесей углерода. Получаемый металл содержит, %: 0,001–0,01 N; 0,001–0,01 C; < 0,08 Fe; < 0,03 Si и другие цветные металлы в виде примесей.

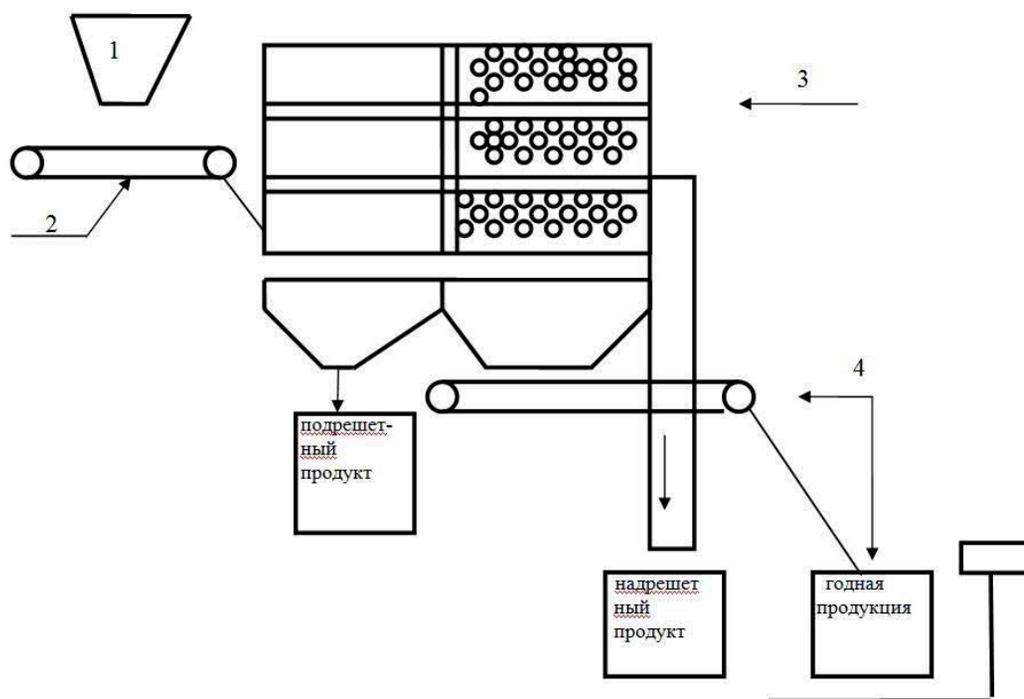


Рис. 9.5. Схема установки фракционирования: 1 – приемный бункер; 2 – питатель ленточный; 3 – вращающийся барабан диаметром 500 мм, длиной 2000 мм, с комплектом сменных сит; 4 – ленточный транспортер шириной 600 мм

Металлический хром в основном используется в качестве компонента при производстве жаропрочных и конструкционных сталей специального назначения. В последние годы увеличилась потребность в использовании хрома в порошкообразном виде для плазменного напыления деталей ответственных изделий, а также в металлургии литейных и деформируемых алюминиевых сплавов.

При микролегировании литейных и деформируемых алюминиевых сплавов используют прессованные брикеты на основе хрома (80 %) и порошка первичного алюминия (20 %). С этой целью производят порошок металлического хрома по технологии, разработанной на Ключевском заводе ферросплавов.

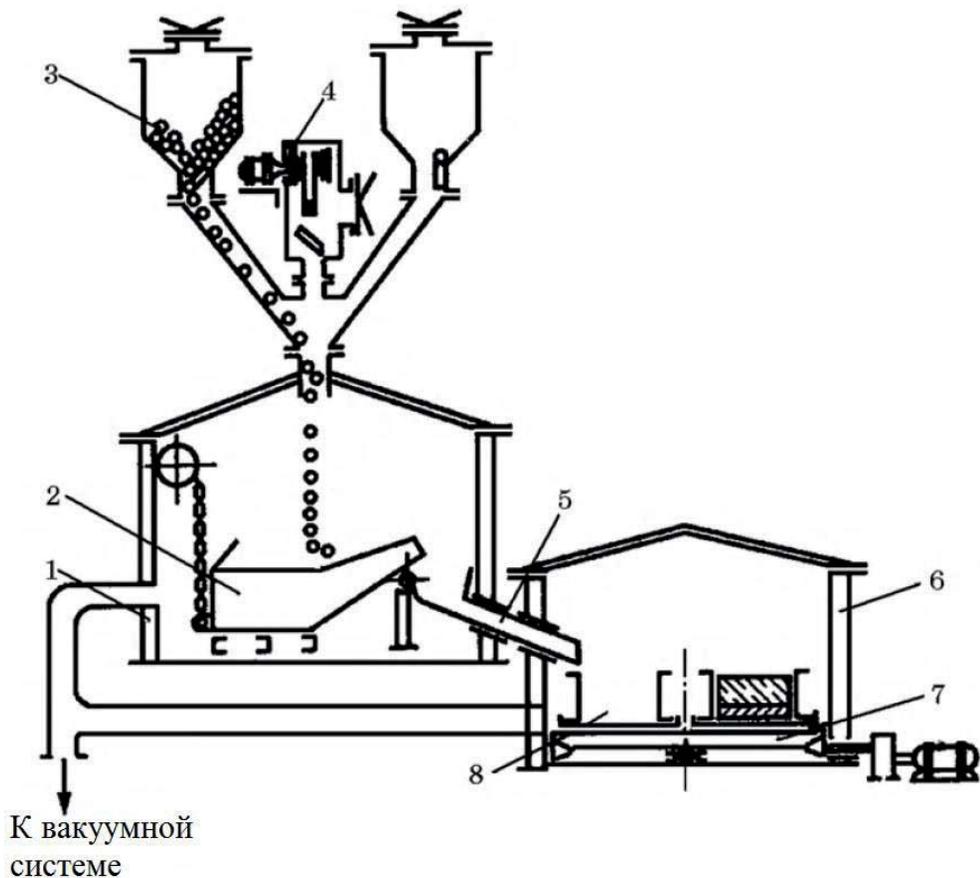


Рис. 9.6. Двухкамерная система для выплавки хрома в условиях вакуума или защитной атмосферы: 1 – плавильная камера; 2 – наклоняющийся плавильный горн; 3 – бункера с окомкованной шихтой; 4 – подача запальной смеси; 5 – сливной желоб; 6 – разливочная камера; 7 – вращающийся стол; 8 – изложницы для приема расплава

Производство порошка основано на измельчении предварительно подготовленного кускового хрома металлического в барабанной мельнице с шаровой стальной насадкой с диаметром шаров 40–50 мм под разрежением. Принципиальная технологическая схема производства порошка хрома представлена на рис. 9.7 [52].

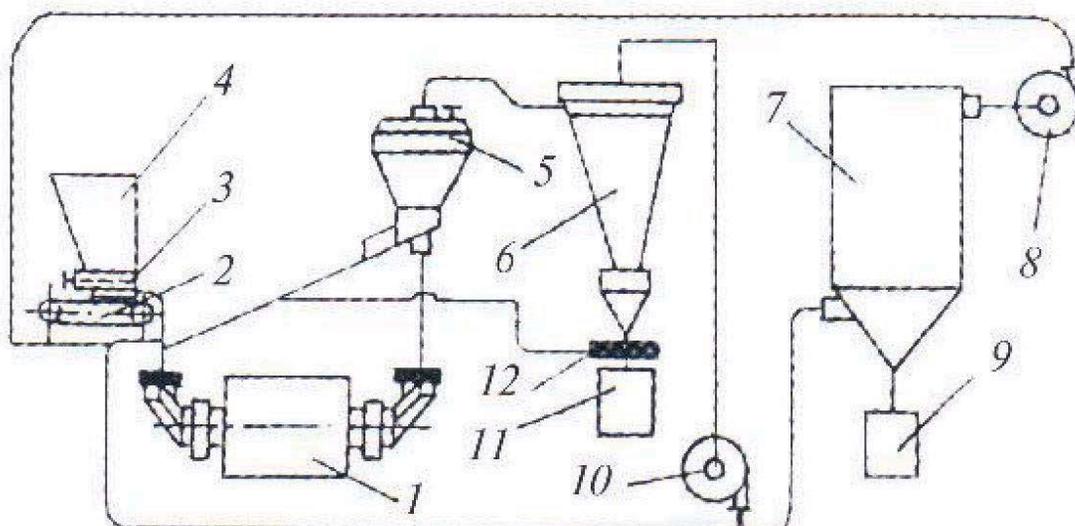


Рис. 9.7. Принципиальная технологическая схема получения порошка хрома:

- 1 – мельница барабанная шаровая; 2 – питатель ленточный; 3 – затвор;
 4 – бункер исходного материала; 5 – сепаратор гравитационно-центробежный
 воздушно-проходного типа; 6 – циклон; 7 – фильтр рукавный; 8 – вентилятор;
 9 – контейнер пылевой фракции; 10 – вентилятор высоконапорный;
 11 – контейнер готового продукта; 12 – вибросито

Частицы металла через разгрузочную воронку мельницы выносятся воздушным потоком, создаваемым высоконапорным вентилятором, в гравитационный центробежный сепаратор, где частицы разделяются на две фракции. Крупная ($> 0,4$ мм) сбрасывается на вибросите и по разделительному воздухопроводу возвращается обратно в мельницу, а мелкая поступает в циклон, где пылевая фракция отделяется от нее и улавливается в рукавных фильтрах.

Готовая продукция подвергается магнитной сепарации для удаления частиц железа, попавших от брони мельницы, и помольных стальных шаров. Отмагниченная продукция поступает в специальную тару.

Общий вид установки для получения порошков хрома представлен на рис. 9.8 [52].

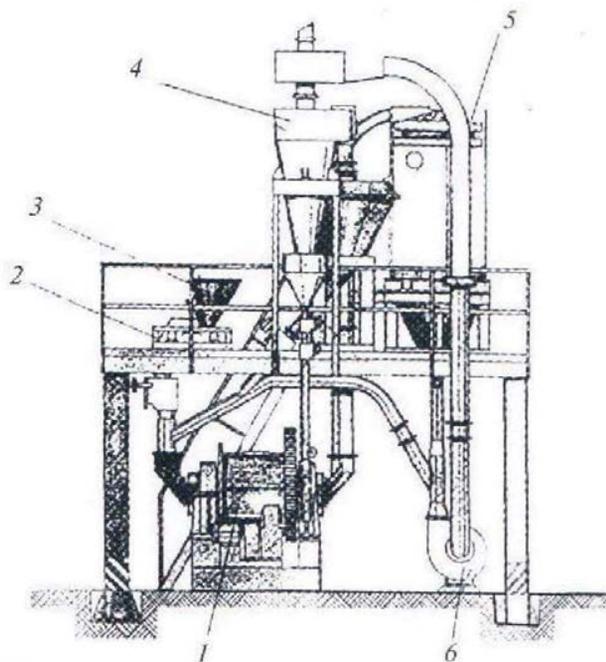


Рис. 9.8. Общий вид установки для получения мелкодисперсных порошков металлического хрома: 1 – мельница; 2 – дозатор; 3 – бункер исходного материала; 4 – циклон; 5 – рукавный фильтр; 6 – вентилятор

В процессе производства порошок подвергается дополнительному обеспыливанию при пересыпании в зоне установки, что позволяет частично удалить мелкодисперсную оксидную пыль; это улучшает качество готовой продукции по содержанию неметаллических включений (Cr_2O_3 , Al_2O_3). Усредненная характеристика фракционного состава товарного порошка в полидисперсном виде (фракция < 315 мкм):

Размер частиц, мкм	> 315	200–315	160–200	100–160	40–100	< 40
Содержание, %	0,2–0,3	1,5–6,5	58–62	17–27	10–15	до 2,5

Степень измельчения материалов и их фракционные характеристики после сортировки часто определяют товарные свойства и технологичность использования готовых изделий из переработанных материалов за счет, например, реакционной способности и скорости протекания последующих

технологических процессов, увеличения производительности оборудования и т. д.

Повышение требований к качеству готовых порошков и изделий из них обуславливает необходимость получения все более тонкоизмельченных материалов с широкой гаммой фракций (при достижении однородности частиц в каждой фракции).

Примерный краткий расчет шихты для выплавки металлического хрома

1. Исходные данные для расчета:

Оксид хрома	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Прочие
	98,5	0,5	0,15	Ост.
Алюминиевая крупка	Al	Si	Fe	
	97,0	0,2	0,80	2,0
Селитра натриевая	NaNO ₃	SiO ₂	п. п. п.	
	98,0	0,3	Ост.	

Расчет ведется на 100 г оксида хрома.

На основании практических данных принимаются следующие коэффициенты перехода элементов в сплав, %:

хрома 92 (из них 4 % в корольках);

кремния 50;

железа 99.

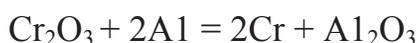
В составе металла 98,5 % хрома, 0,5 % алюминия. Известь в составе шихты не применяется. Разжижение шлака предполагается щелочными оксидами натрия, вносимыми селитрой.

2. Оценка количества образующегося металла.

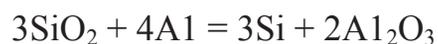
Восстановится хрома: $100 \cdot 0,985 \cdot 0,92 \cdot 104/152 = 62$ г.

Образуется металла: $62,0 / 0,985 = 62,9$ г.

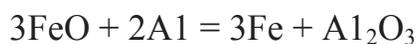
3. Расчет необходимого количества алюминия для восстановления хрома из оксида хрома.



$$100 \cdot 0,985 \cdot 0,92 \cdot 54/152 = 32,2 \text{ г.}$$



$$100 \cdot 0,005 \cdot 0,5 \cdot 108 / 180 = 0,15 \text{ г.}$$



$$100 \cdot 0,0015 \cdot 0,99 \cdot 54 / 216 = 0,04 \text{ г.}$$

Итого необходимо алюминия 32,4 г.

Сплав содержит алюминия $62,9 \cdot 0,005 = 0,3$ г.

Всего нужно алюминия 32,7 г, или алюминиевой крупки

$$32,7 / 0,97 = 33,7 \text{ г.}$$

4. Расчет удельной теплоты процессов.

Таблица 9.2

Расчет удельной теплоты процессов

Восстанавливаемый оксид	Количество тепла на 1 г оксида, кДж	Всего тепла при восстановлении хрома из оксидов хрома, $Q_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{восст}}$, кДж
Cr_2O_3	3,582	$98,5 \cdot 0,92 \cdot 3,582 = 325,924$
SiO_2	3,467	$0,50 \cdot 0,50 \cdot 3,467 = 1,017$
FeO	4,082	$0,15 \cdot 0,99 \cdot 4,082 = 0,602$
Итого		327,543

Удельная теплота процесса равна $327,543 / 134,4 = 2,437$ кДж/г.

Для обеспечения необходимой температуры процесса, равной 2270–2340 °К,

в промышленных условиях нужна удельная теплота 2,97–3,06 кДж/г шихты.

В нашем случае из-за малого масштаба плавки эта величина должна быть

равной 3,5 кДж/г. Недостаток тепла компенсируется добавкой термитной

смеси.

5. Расчет необходимого количества термитной смеси.

В состав термитной смеси входит селитра и алюминий. Обозначим

необходимое количество селитры через x , тогда по реакции



$$H = -6824 \text{ кДж.}$$

Потребуется алюминиевой крупки

$$x \cdot \% \text{NaNO}_3 \cdot 10 \cdot M_{\text{Al}} / \% \text{Al} \cdot 6 \cdot M_{\text{NaNO}_3} = 0,535 \cdot x.$$

$$x \cdot 0,98 \cdot 10 \cdot 27 / 0,97 \cdot 6 \cdot 85 = 0,535 \cdot x \text{ на г.}$$

При окислении алюминия одним граммом селитры выделится тепла

$$Q_{\text{селитры}} = 6824 / 6 \cdot 85 = 13,38, \text{ кДж/г селитры.}$$

В расчете принята необходимая удельная теплота процесса, равная 3,5 кДж/г. Количество селитры определяется из выражения для удельной теплоты процесса (в числителе – приход тепла, в знаменателе – масса шихты):

$$3,5 = \frac{Q_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{восст}} + \% \text{NaNO}_3 \cdot Q_{\text{селитры}} \cdot x}{133,7 + 0,535x + x}$$

$$3,5 = \frac{327,543 + 0,98 \cdot 13,38 \cdot x}{133,7 + 0,535 \cdot x + x}; \quad x = 17,64 \text{ г.}$$

Аналогичный результат может быть получен по уравнению (1.18) (см. гл. 1). На взаимодействие с 17,64 г селитры потребуется алюминия:

$$17,64 \cdot 5,35 = 9,44, \text{ или крупки } 9,44 / 0,97 = 9,80 \text{ г.}$$

$$\text{Всего необходимо алюмокрупки } 33,7 + 9,78 = 43,5 \text{ г.}$$

Таким образом получают следующий состав шихты, г:

оксид хрома	100,00;
алюминиевая крупка	43,5;
селитра	17,64.

6. Расчет веса и состава металла.

Таблица 9.3

Восстанавливается из оксида хрома и переходит в сплав:

Элемент	Восстанавливается	г	%
Cr	$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot \% \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (\eta_{\text{Cr}} - \eta_{\text{Cr}}^{\text{корольки}}) \cdot 2M_{\text{Cr}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} =$ $= 100 \cdot 0,985 \cdot (0,92 - 0,04) \cdot 104 / 152$	59,31	99,10
Si	$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot \% \text{SiO}_2 \cdot \eta_{\text{Si}} \cdot 3m_{\text{Si}} / 3M_{\text{SiO}_2} =$ $= 100 \cdot 0,005 \cdot 0,5 \cdot 84 / 180$	0,12	0,20
Fe	$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot \% \text{FeO} \cdot \eta_{\text{Fe}} \cdot 3M_{\text{Fe}} / 3M_{\text{FeO}} =$ $= 100 \cdot 0,0015 \cdot 0,99 \cdot 168 / 216$	0,12	0,20
Al	Из порошка	0,30	0,50
	Итого	59,85	100,0

7. Расчет веса и состава шлака.

В шлак переходят оксиды хрома, железа, кремния из оксида хрома, из селитры – оксиды кремния и натрия, от окисления алюминия – Al_2O_3 .

Таблица 9.4

Вес и состав шлака

Оксиды	Расчеты	г	%
Cr_2O_3	$98,5 \cdot 0,08$	7,890	8,32
FeO	$0,15 \cdot 0,01$	0,002	Следы
SiO_2	$0,5 \cdot 0,5 + 0,003 \cdot 17,54 \cdot 0,5$	0,276	0,29
Al_2O_3	$(33,1 + 9,44) \cdot 102 / 54$	80,334	84,74
Na_2O	$17,64 \cdot 0,98 \cdot 62 / 170$	6,305	6,65
Итого		94,807	100,0

Кратность шлака $94,81 / 59,85 = 1,58$.

10. МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОНИОБИЯ

Руды ниобия всегда содержат тантал. Ниобий и тантал относятся к группе редких металлов и в природе связаны с редкоземельными элементами (РЗМ), представляя собой комплексные соединения. Промышленно пригодные ниобиевые руды должны содержать в концентратах более 0,15–20 % Nb_2O_5 , пироклоровые, карбонатные, лопаритовые, толумбиты и некоторые другие. Поскольку ниобиевые руды содержат тантал, то различают собственно ниобиевые руды, в которых отношение Nb_2O_5 к $Ta_2O_5 \geq 20:1$, и тантало-ниобиевые руды, которые имеют отношение от 3:1 до 20:1.

Добычу ниобиевых руд ведут в основном открытым способом и обогащают их гравитационными или флотационными методами с получением черновых концентратов, в которых может содержаться до 10 % фосфора. Поэтому черновые концентраты должны подвергаться дефосфорации методом магнитной сепарации путем селективного восстановления.

10.1. Физико-химические основы восстановления пентаоксида ниобия

Согласно диаграмме «ниобий – железо» (рис. 10.1) в системе имеется интерметаллическое соединение Fe_3Nb_2 , которое способно растворять значительное количество железа и не растворять ниобий, поэтому в сплавах с высокой концентрацией железа возможно образование фаз с пониженным содержанием ниобия (Fe_2Nb) [2].

Восстановление пентаоксида ниобия углеродом может осуществляться по реакциям:



$$\Delta G^{\circ}_1 = 93882 - 68,22 \cdot T^*,$$

где T^* – теоретическая температура начала реакции, равна 1100 °С.



$$\Delta G^{\circ}_1 = 63482 - 68,75 \cdot T. \quad (10.1)$$

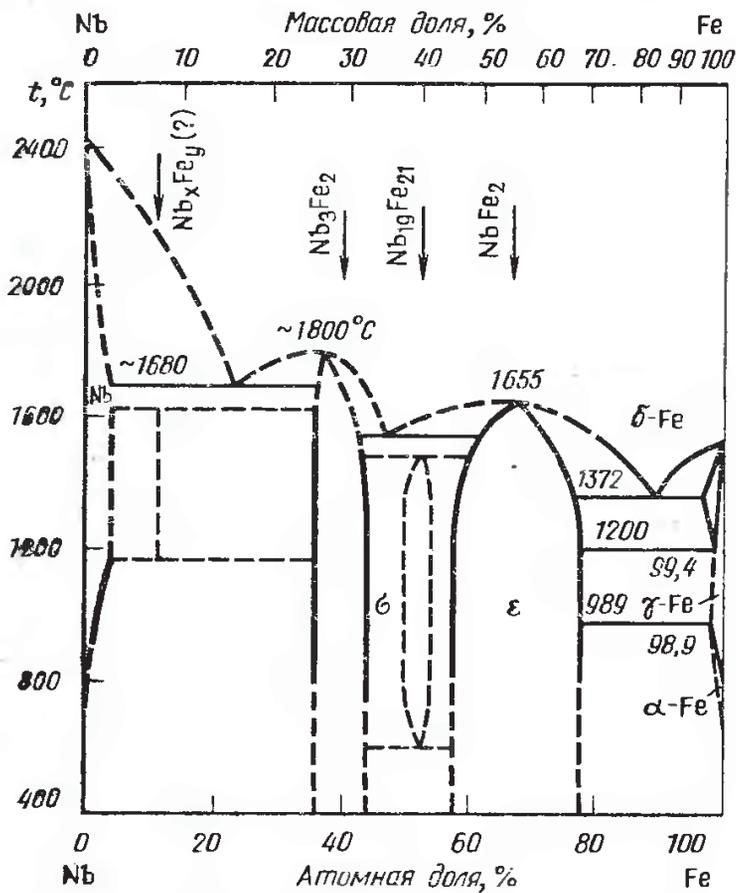
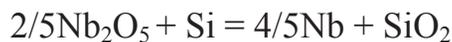


Рис. 10.1. Диаграмма Nb–Fe

Изменение свободной энергии восстановления пентаоксида ниобия углеродом представлено на рис. 10.2.

Из диаграммы следует, что углерод легко восстанавливает пентаоксид ниобия, однако преобладающее развитие реакции (10.1) означает, что получить сплав с низким содержанием углерода невозможно.

Восстановление пентаоксида ниобия кремнием протекает по реакции



$$\Delta G^\circ_1 = -18188 + 21,31 \cdot T.$$

Из рис. 10.2 видно, что вследствие сравнительно небольшой величины свободной энергии получить сплавы с низким содержанием кремния практически нельзя. Для этого надо повышать концентрацию оксидов ниобия в шлаке, что снизит степень извлечения ниобия в сплаве.

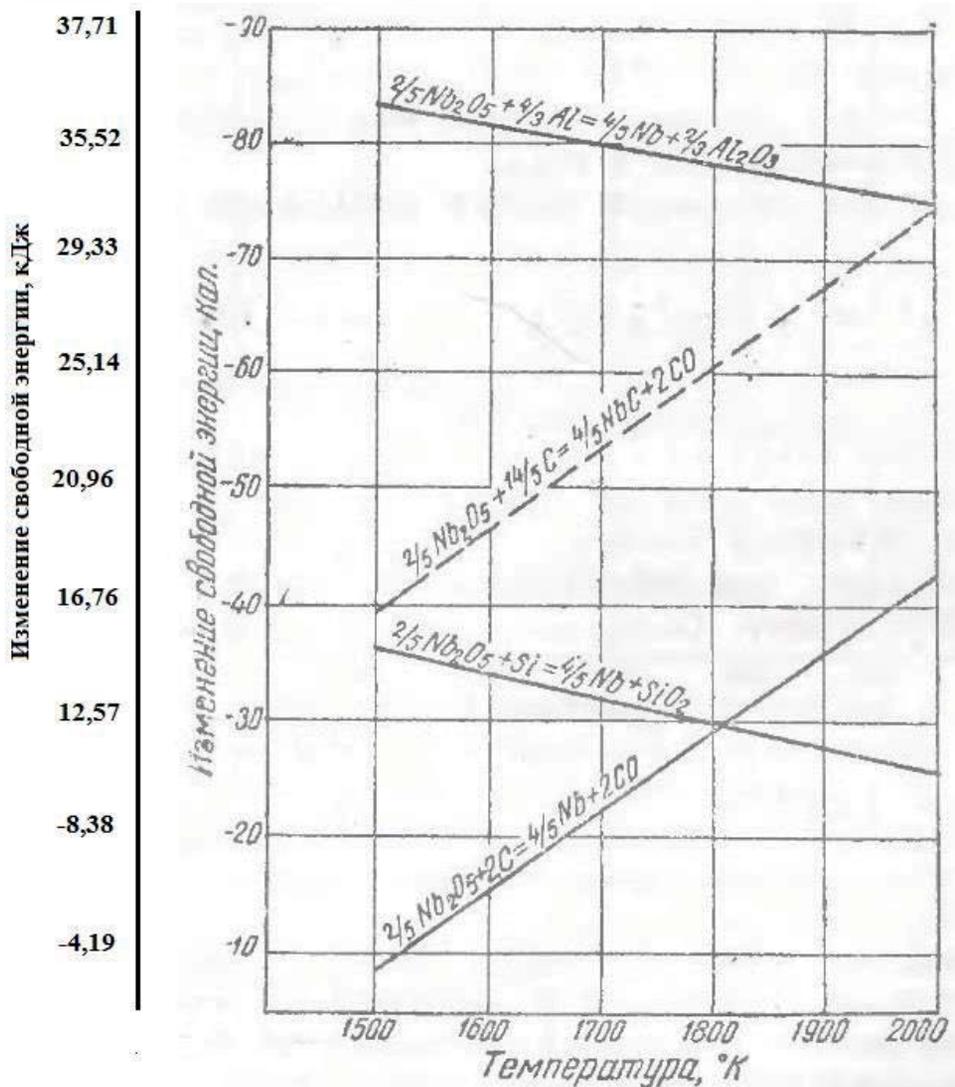
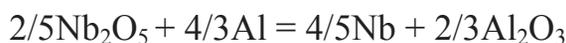


Рис. 10.2. Зависимость величины свободной энергии реакции восстановления Nb_2O_5 от температуры [1]

Восстановление пентаоксида ниобия алюминием протекает по реакции



$$\Delta G^{\circ}_1 = -110218 + 17,88 \cdot T.$$

Изменение свободной энергии данной реакции в зависимости от температуры представлено на рис. 10.2.

Значительная величина свободной энергии показывает, что равновесие этой реакции сильно смещено в сторону восстановления пентаоксида ниобия, что означает, что использование в качестве восстановителя алюминия может обеспечить высокий выход ниобия в сплав.

Наиболее полно алюминотермическое восстановление протекает в интервале температур 2000–3000 К с извлечением в сплав 99,8 % ниобия.

10.2. Технология производства феррониобия

Возможны два варианта получения феррониобия: из пентаоксида и из ниобиевого концентрата. Феррониобий для промышленных целей выплавляют в основном алюминотермическим способом, также может применяться силикотермический способ. Химический состав феррониобия представлен в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Химический состав феррониобия (ГОСТ 16773–2003)

Марка феррониобия	Массовая доля, %						
	Сумма ниобия с танталом	Ta	Si	Al	Ti	C	S
		Не более					
ФН660	55–65	1,0	1,5	3,0	1,0	0,1	0,03
ФН658	50–65	1,0	2,0	6,0	1,0	0,2	0,03
ФН658(ф)	50–65	–	2,0	6,0	2,0	0,3	0,05
ФН655(ф)	55–65	–	5,0	8,0	2,0	0,5	0,3
ФН655С	50–64	–	15	4,0	8,0	0,2	0,03
ФН650С	40–65	–	20	6,0	–	0,5	0,05
FeNb65	60–70	20,5	2,5	1,0	0,4	0,15	0,05

При поставке феррониобия на экспорт нормативной базой является табл. 10.2.

В качестве ниобийсодержащего материала применяется технический пентаоксид ниобия, химический состав которого приведен в табл. 10.3, а также ниобиевые концентраты.

Алюминотермический способ получения феррониобия имеет несколько вариантов:

- внепечная плавка на «блок»;
- внепечная плавка с выпуском металла и шлака;
- выплавка в дуговой печи.

Таблица 10.2

Химический состав феррониобия (ISO 5453–1980)

Марка феррониобия	Массовая доля, %							
	Nb	Ta	Al	Si	Ti	C	S	P
			не более					
FeNb60Ta1A13	55–70	< 2,0	3,0	4,0	2,5	0,25	0,1	0,1
FeNb60Ta1A13,5	55–70	< 2,0	3,5	4,0	2,5	0,15	0,05	0,1
FeNb60Ta1A16	55–70	< 2,0	6,0	4,0	2,5	0,2	0,1	0,2
FeNb60Ta5A12	55–70	2–8	2,0	2,5	2,5	0,25	0,1	0,1
FeNb60Ta1A16	55–70	2–8	6,0	4,0	2,5	0,2	0,1	0,2
FeNb60Ta5A16Sn	55–70	2–8	6,0	4,0	2,5	0,2	0,05	0,2

Таблица 10.3

Химический состав технического пентаоксида ниобия

Марка	Nb ₂ O ₅ + + Ta ₂ O ₅ , %	Массовое содержание, % (не более)						
		P	S	C	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	п. п. п. при 600 °С
0	95	0,15	0,1	0,10	0,8	2	0,3	1
1	90	0,25	0,1	0,15	1,0	3	0,3	2
2	85	0,40	0,2	0,15	1,0	Неогр.	3,0	3

Внепечная алюминотермическая плавка не получила распространения из-за ряда недостатков технологического характера, низкого процента извлечения и невысокой эффективности.

Выплавка феррониобия внепечной плавкой с выпуском ферросплава и шлака расширила возможности металлотермического способа получения сплавов с высокой температурой плавления, таких марок феррониобия, как ФАО, ФН1, ФН2, из технического пентаоксида ниобия. Выплавку ферросплава проводят в наклоняющемся завальном агрегате, футерованном магнезитовым

кирпичом. Тепла экзотермической реакции достаточно для осуществления процесса.

Свежая шихта из бункера поступает по желобу в плавильный агрегат, установленный на передвижной тележке. Примерный состав шихты: 100 кг пентаоксида ниобия; 55 кг алюминия; 40 кг железных окатышей; 20 кг железной окалины; 30 кг извести и 0,1 кг селитры (NaNO_3).

Плавку ведут с нижним запалом при средней скорости тугоплавления шихты 160–180 кг/(м²·мин). Массу шихты рассчитывают на 1000–1200 кг Nb_2O_5 . Слив металла и шлака осуществляется наклоном плавильного агрегата в чугунную нефутерованную изложницу, на дне которой укладывается слиток металлического хрома толщиной 200–220 мм. Расплав охлаждают в изложнице в течение 2,5 ч, затем ее разбирают и после дополнительной выдержки в течение 2 ч металл и шлак отправляют на разделку.

На 1 баз. т сплава (50 % Nb) расходуется 758 кг пентаоксида ниобия (100 % Nb_2O_5); 385 кг алюминиевого порошка; 275 кг железной руды; 86 кг извести; 31 кг магнезитового порошка. Отвальные шлаки феррониобия содержат 57–59 % Al_2O_3 , 27–29 % CaO, 4–6 % MgO, 0,2–0,5 % FeO и являются ценным сырьем для производства глинозема, огнеупоров, цемента и т. д.

Феррониобий поставляют в кусках или в виде дробленых и просеянных частиц. Диапазон размеров частиц и допуски должны соответствовать указанным в табл. 10.4.

Блок-схема технологии феррониобия представлена на рис. 10.4.

При переработке бедных ниобиевых концентратов экономически оправдана электропечная плавка, которая может проводиться по следующим вариантам:

- 1) проплавление алюминия в электропечи с последующей загрузкой рудно-флюсовой части шихты;
- 2) расплавление рудно-флюсового порошка, в том числе с недостатком (для селективного восстановления части оксидов);

3) расплавление части рудно-флюсовых компонентов шихты с последующим расплавлением оставшейся рудной части в смеси с алюминиевым порошком при отключении печи;

4) одностадийное совместное проплавление смешанной шихты в электропечи для восполнения недостающего для нормального протекания процесса тепла, в том числе с последующей разливкой полученного сплава.

Таблица 10.4

Диапазон размеров кусков и частиц

Класс крупности	Размер кусков (частиц), мм	Массовая доля продукта в партии, %, не более		Максимальный размер куска надрешетного продукта, мм
		надрешетного	подрешетного	
1	Св. 2 до 100 включ.	10	5	115
2	2–50	10	8	60
3	2–50	10	8	32
4*	< 2	10	–	2,5

* Рекомендуемые требования.

Первый способ характеризуется низкой производительностью печи, низким извлечением ниобия и большим угаром алюминия.

Второй способ нашел промышленное применение для селективного восстановления ниобийсодержащих руд, содержащих повышенные концентрации олова (2 % SnO_2) и фосфора (0,15 % P_2O_5). В результате плавки получают шлак, содержащий 47 % ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$); 0,03 % Sn и 0,04 % P_2O_5 , и металл, содержащий 2,3 % Sn; 0,006 % P; 3,3 % (Nb + Ta + Zr + Ti). Этот вариант плавки наиболее полно сочетает преимущества алюминотермического восстановления с возможностью использования электроэнергии для интенсификации процесса и плавки шихты, содержащей необходимое количество флюса (извести) для повышения извлечения ниобия.

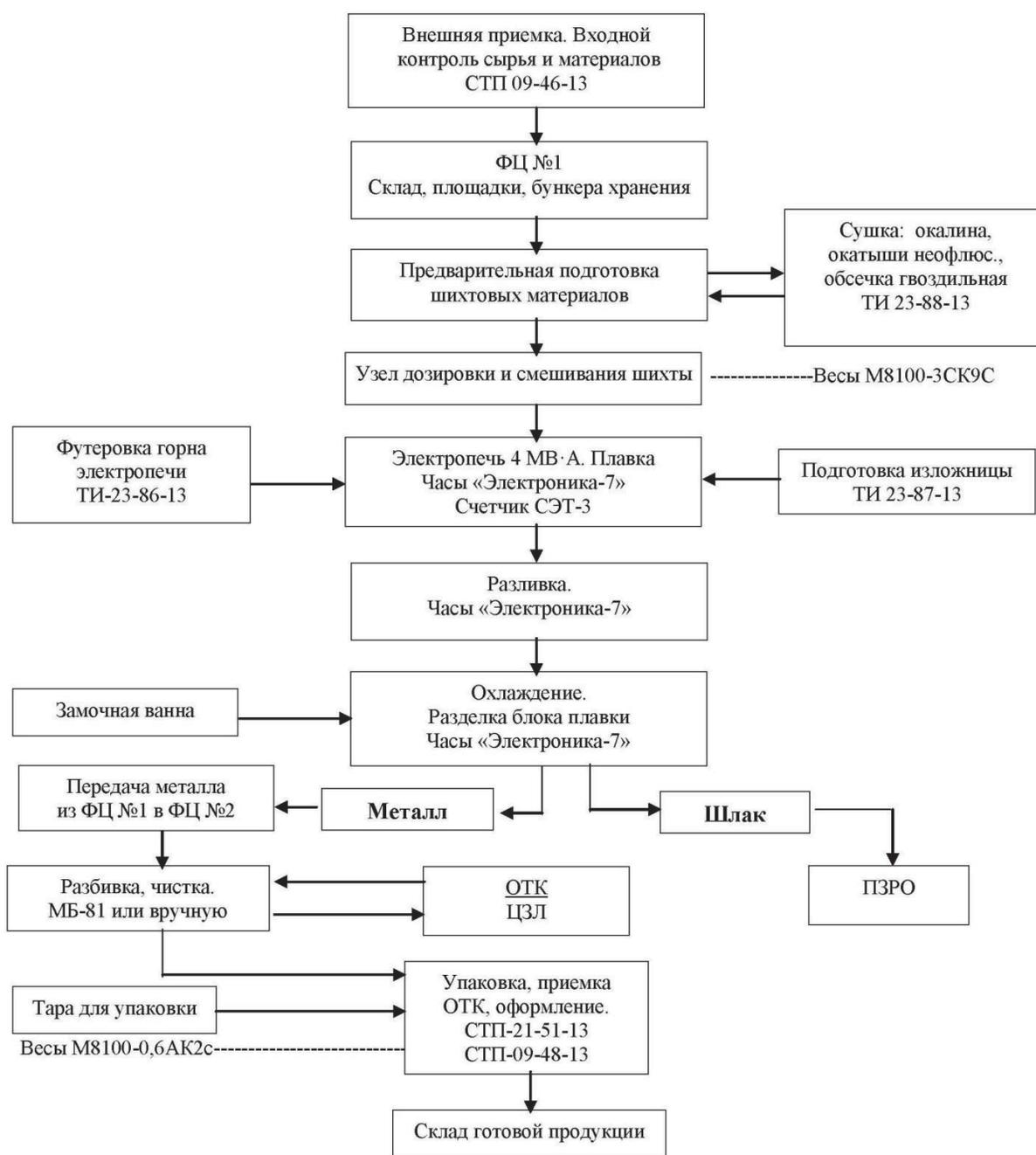


Рис. 10.4. Блок-схема процесса производства феррониобия

Затем богатый ниобиевый шлак в смеси с известью расплавляется в дуговой печи, в которой содержится расплавленный железный скрап. Товарный сплав содержит 66,2 % Nb; 4,9 % Ta; 0,02 % Sn; 0,03 % P; 0,2 % Al; 1,0 % Si; 2,3 % Mn; 0,004 % S, конечный шлак – 4,6 % (Nb + Ta). Извлечение ниобия в сплав на второй стадии составляет 95,2 %; сквозное извлечение на двух стадиях 85 %. Извлечение тантала и отношение Nb:Ta в получаемом феррониобии можно регулировать в значительных пределах в результате изменения количества восстановителя.

Одностадийный (четвертый вариант) способ отработан при выплавке феррониобия из пирохлорового концентрата. Установлено, что важными параметрами являются количество алюминия, скорость загрузки шихты в электропечь и температура процесса. Суммарная теплота экзотермических реакций взаимодействия пирохлорового с алюминием в среднем 1880, а необходимая удельная теплота процесса 3140 кДж/т шихты. Следовательно, для протекания процесса необходимо до 40 % тепла подводить с электроэнергией.

Промышленную одностадийную выплавку феррониобия из пирохлоровых концентратов проводят в дуговой сталеплавильной печи типа ДСП-3, футерованной магнезитовым кирпичом. После разогрева ванны в течение 30 мин под дугами проплавляют железо-термическую смесь, состоящую из 1000 кг необогащенной железной руды, 350 кг вторичного алюминия и 200 кг извести. В шихту промышленной плавки на 100 кг пирохлорового концентрата входит 28–33 кг вторичного алюминиевого порошка, 3–10 кг железной руды и 5–12 кг железной обсечки.

Разъемную чугунную изложницу для приема металла и шлака готовят в процессе предыдущей плавки: на подину изложницы, футерованной магнезитовым кирпичом, сливают часть шлака, который, остывая за время проведения очередной плавки, образует на стенках гарнисаж, необходимый для увеличения стойкости изложницы и получения чистой поверхности слитка. Разборку изложницы проводят через 2,5 ч после выпуска; еще через 2 ч металл и шлак убирают на остывочную площадку для разделки.

10.3. Расчет технологии производства феррониобия из пентаоксида

10.3.1. Материальный баланс (феррониобий из пентаоксида)

Феррониобий низкокремнистый применяют при производстве специальных сталей и сплавов. Производят алюминотермическим способом. Основной технологический процесс – восстановление ниобия и железа из их оксидов алюминием.

Согласно принятой технологии для выплавки феррониобия требуются следующие шихтовые материалы: ниобиевый пентаоксид, железорудные окатыши, алюминиевый порошок. Расчет ведется на выплавку 100 кг сплава.

1. Расчет ниобиевого концентрата.

Химический состав пентаоксида, %:

Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Прочие примеси
95	0,07	0,08	0,1	0,05	4,7

По технологии, необходимо получить феррониобий следующего химического состава, %:

Nb	Ta	Si	Ti	Al	Прочие примеси	Fe
Не менее 50–60	Не более 1,6	10	10	1,0	0,5	ост.

Для расчета принимается 60 % ниобия, что составляет на 100 кг сплава 60 кг. Количество ниобиевого пентаоксида:

$$N_{\text{Nb}} = 60 / 0,70 \cdot 0,98 \cdot 0,95 = 88,1 \text{ кг,}$$

где 60 – количество ниобия в 100 кг сплава, кг;

0,70 – отношение Nb / Nb₂O₅;

0,98 – коэффициент извлечения ниобия;

0,95 – содержание оксида ниобия в концентрате.

Производится расчет количества химических элементов в получаемом сплаве и их процентное содержание:

$$N = 88,1 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3,$$

где K_1 – коэффициент, учитывающий количество оксида в пентаксиде;

K_2 – коэффициент, учитывающий количество элемента в соответствующем оксиде;

K_3 – коэффициент, учитывающий извлечение.

$$N_{\text{Nb}} = 88,1 \cdot 0,95 \cdot 0,70 \cdot 0,98 = 57,4 \text{ кг;}$$

$$N_{\text{Ti}} = 88,1 \cdot 0,0005 \cdot 0,6 \cdot 0,50 = 0,013 \text{ кг;}$$

$$N_{\text{Si}} = 88,1 \cdot 0,0008 \cdot 0,467 \cdot 0,50 = 0,016 \text{ кг;}$$

$$N_{\text{Ta}} = 88,1 \cdot 0,0007 \cdot 0,823 \cdot 0,98 = 0,049 \text{ кг.}$$

Исходя из расчетов в сплаве получают состав элементов, приведенный в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Состав элементов

Наименование элемента	Nb	Ti	Si	Ta	Al	Прочие примеси	Сумма
Содержание, %	91,3	0,02	0,03	0,08	1,1	7,47	100
Масса, кг	57,4	0,013	0,016	0,049	0,7	4,7	62,9

2. Расчет расхода железорудных окатышей.

До расчетных 100 кг сплава необходимо:

$$100 - 62,9 = 37,1 \text{ кг (железо – Fe).}$$

Вводится недостающее количество по весу в виде железно-рудных окатышей в соответствии с коэффициентами:

$$N_{\text{Fe}} = 37,1 / 0,7 \cdot 0,95 \cdot 0,98 = 57,08 \text{ кг.}$$

Железорудные окатыши имеют следующий химический состав, %:

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
95,0	2,0	2,0	1,0

Железорудные окатыши дополнительно вносят в плавку кремний.

$$N_{\text{Si}} = 57,08 \cdot 0,02 \cdot 0,467 \cdot 0,5 = 0,27 \text{ кг.}$$

На основании произведенных расчетов составляется табл. 10.6.

Таблица 10.6

Переход компонентов шихтовых материалов в сплав

Приход компонентов	Ед. изм.	Nb	Ta	Si	Ti	Al	Прочие примеси	Fe	Сумма
Из ниобиевого пентаоксида	кг	57,4	0,013	0,016	0,049	–	0,3	–	67,6
Из восстановителя	кг	–	–	–	–	0,7	–	–	0,7
Из железорудных окатышей	кг	–	–	0,27	–	–	–	31,7	31,9
Итого	кг	57,4	0,013	0,284	0,049	0,7	4,7	37,1	100,2
	%	57,2	0,013	0,283	0,049	0,7	4,7	37,1	100

3. Расчет восстановителя.

В качестве восстановителя используется алюминиевый порошок ВТУ-141-23-79 первого и второго сортов, изготовленный из чушкового алюминия по ГОСТ 11069–74, следующего химического состава, %:

Al	Si	Fe	Прочие примеси
99,6	0,2	0,1	0,1

Количество алюминия для восстановления:

$$N_{\text{meO}} = N \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3,$$

где N – количество пентаоксида, кг;

K_1 – коэффициент, учитывающий количество оксида в пентаксиде;

K_2 – соотношение Al/FeO;

K_3 – коэффициент, учитывающий извлечение.

$$N_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 88,1 \cdot 0,95 \cdot 0,3398 \cdot 0,98 = 27,87 \text{ кг};$$

$$N_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 88,1 \cdot 0,0007 \cdot 0,2 \cdot 0,98 = 0,012 \text{ кг};$$

$$N_{\text{SiO}_2} = 88,1 \cdot 0,0008 \cdot 0,6 \cdot 0,5 + 57,08 \cdot 0,02 \cdot 0,6 \cdot 0,5 = 0,36 \text{ кг};$$

$$N_{\text{TiO}_2} = 88,1 \cdot 0,0005 \cdot 0,45 \cdot 0,5 = 0,01 \text{ кг};$$

$$N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 57,08 \cdot 0,95 \cdot 0,337 \cdot 0,98 = 17,9 \text{ кг};$$

Итого: $27,87 + 0,012 + 0,36 + 0,01 + 17,9 = 46,1$ кг.

С учетом табл. 10.9 необходимо принять в расчет количество алюминия

$$N_{\text{Al}} = 46,1 + 0,7 = 46,8 \text{ кг}.$$

В технологическом процессе идет угар восстановителя в печи до 25 % от расчетного. Следовательно, нужно алюминия в чистом виде

$$N_{\text{Al}} = 46,8 \cdot 1,25 = 58,5 \text{ кг}.$$

В шихте

$$N_{\text{Al}} = 58,5 / 0,996 = 58,7 \text{ кг},$$

где 0,996 – содержание алюминия в алюминиевом порошке.

Из произведенных расчетов получено следующее количество шихтовых материалов на 100 кг феррониобия, кг:

ниобиевый пентаксид 88,1;

железорудные окатыши	57,08;
алюминиевый порошок	58,7.
Итого	203,9.

4. Расчет шлака.

Из ниобиевого пентаоксида образуется шлак, количество которого считается по формуле

$$N_{MeO} = 88,1 \cdot K_1 \cdot K_2, \quad (10.2)$$

где K_1 – коэффициент, учитывающий содержание элемента в исходном продукте;

K_2 – коэффициент, учитывающий извлечение.

$$N_{Nb_2O_5} = 88,1 \cdot 0,95 \cdot 0,02 = 1,67 \text{ кг};$$

$$N_{Ta_2O_5} = 88,1 \cdot 0,0007 \cdot 0,02 = 0,0012 \text{ кг};$$

$$N_{SiO_2} = 88,1 \cdot 0,0008 \cdot 0,5 = 0,04 \text{ кг};$$

$$N_{TiO_2} = 88,1 \cdot 0,0005 \cdot 0,5 = 0,02 \text{ кг};$$

$$N_{CaO} = 88,1 \cdot 0,01 \cdot 0,90 = 0,8 \text{ кг}.$$

При плавке 10 % CaO переходит в пыль и улетучивается с отходящими газами.

Шлак, получаемый из железорудных окатышей, считается по формуле (10.2) с заменой 200,4 на 48,6:

$$N_{Fe_2O_3} = 57,08 \cdot 0,95 \cdot 0,2 = 10,8 \text{ кг};$$

$$N_{SiO_2} = 57,08 \cdot 0,02 \cdot 0,5 = 0,57 \text{ кг};$$

$$N_{MgO} = 57,08 \cdot 0,02 \cdot 1 = 1,14 \text{ кг};$$

$$N_{CaO} = 57,08 \cdot 0,01 \cdot 1 = 0,57 \text{ кг}.$$

За счет разъедания футеровки печи во время плавки MgO увеличивается на 30 %.

Шлак от восстановителя равен

$$N_{Al} = \frac{46,1(27 \cdot 2 + 3 \cdot 16)}{27} = 174 \text{ кг}.$$

Материальный баланс по результатам расчета приведен в табл. 10.7.

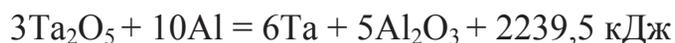
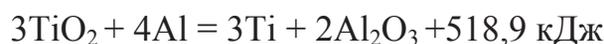
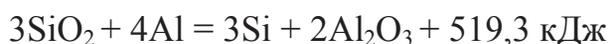
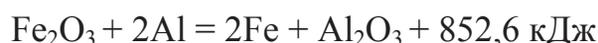
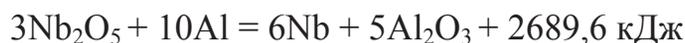
Материальный баланс

Приход			Расход		
Материал	кг	%	Материал	кг	%
Ниобиевый пентаксид	88,1	43,3	Шлак	89,6	43,9
Железорудные окатыши	57,08	28	Металл	100,2	49,1
Алюминиевый порошок	58,7	28,7	Неучтенные потери	14,3	7
Всего	203,9	100	Всего	203,9	100

10.3.2. Тепловой баланс (феррониобий из пентаоксида)

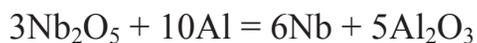
1. Приход тепла.

При производстве феррониобия протекают следующие реакции:



Каждая реакция протекает с выделением теплоты.

Ее расчет:

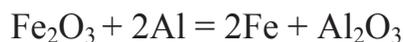


$$3\text{Nb}_2\text{O}_5 = (-453) \cdot 3 = -1360,5 \text{ ккал};$$

$$5\text{Al}_2\text{O}_3 = (-400,48) \cdot 5 = -2002,4 \text{ ккал};$$

$$\Delta H = -2002,4 + 1350,5 = -641,9 \text{ ккал};$$

$$Q = -\Delta H = 641,9 \text{ ккал} = 2689,6 \text{ кДж}.$$

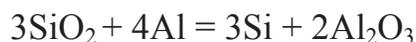


$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = -197 \text{ ккал};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = -400,48 \text{ ккал};$$

$$\Delta H = -400,48 + 197 = -203,48 \text{ ккал};$$

$$Q = -\Delta H = 203,48 \text{ ккал} = 852,6 \text{ кДж}.$$

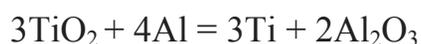


$$3\text{SiO}_2 = (-217,72) \cdot 3 = -653,16 \text{ ккал};$$

$$2\text{Al}_2\text{O}_3 = (-400,48) \cdot 2 = -800,96 \text{ ккал};$$

$$\Delta H = -800,96 + 653,16 = -147,8 \text{ ккал};$$

$$Q = -\Delta H = 147,8 \text{ ккал} = 519,3 \text{ кДж.}$$

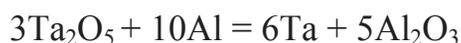


$$3\text{TiO}_2 = (-225,7) \cdot 3 = -677,1 \text{ ккал};$$

$$2\text{Al}_2\text{O}_3 = (-400,48) \cdot 5 = -800,96 \text{ ккал};$$

$$\Delta H = -800,96 + 677,1 = -123,9 \text{ ккал};$$

$$Q = -\Delta H = 123,9 \text{ ккал} = 518,9 \text{ кДж.}$$



$$3\text{Ta}_2\text{O}_5 = (-489,3) \cdot 3 = -1467,9 \text{ ккал};$$

$$5\text{Al}_2\text{O}_3 = (-400,48) \cdot 5 = -2002,4 \text{ ккал};$$

$$\Delta H = -2002,4 + 1467,9 = -534,5 \text{ ккал};$$

$$Q = -\Delta H = 534,5 \text{ ккал} = 2239,5 \text{ кДж.}$$

Тепло для оксидов:

$$Q_{\text{meO}} = m \cdot \Delta H,$$

где m – масса металла в 100 кг сплава;

ΔH – табличные данные.

$$m = m' \cdot K_1 \cdot K_2,$$

где m' – расчетная масса шихтового материала, кг;

K_1 – коэффициент, учитывающий процентное содержание элемента в шихтовом материале;

K_2 – коэффициент, учитывающий извлечение.

$$Q_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 200,4 \cdot 0,4 \cdot 0,98 \cdot 770 \cdot 4,19 = 253448 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 48,6 \cdot 0,95 \cdot 0,98 \cdot 1280 \cdot 4,19 = 242666 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{SiO}_2} = 200,4 \cdot 0,1 \cdot 0,5 \cdot 973 \cdot 4,19 = 40850 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{TiO}_2} = 200,4 \cdot 0,1 \cdot 0,5 \cdot 596 \cdot 4,19 = 25022 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 200,4 \cdot 0,01 \cdot 0,98 \cdot 370 \cdot 4,19 = 242667 \text{ кДж.}$$

Итого 804653 кДж.

Производится расчет электроэнергии для выплавки 100,2 кг феррониобия. Расход электроэнергии (по промышленным данным) составляет 1200 кВт на 1 т.

$$\text{На } 100,2 \rightarrow \frac{1200 \cdot 100,2}{1000} = 120,2 \text{ кВт/ч} = 432864 \text{ кДж.}$$

2. Расход тепла.

Тепло, уходящее из печи со шлаком и металлом:

$$Q_{\text{шл}} = m_{\text{шл}} \cdot C_{\text{шл}} \cdot t_{\text{шл}}, \quad (10.3)$$

$$Q_{\text{FeNb}} = m_{\text{FeNb}} \cdot C_{\text{FeNb}} \cdot t_{\text{FeNb}}, \quad (10.4)$$

где m – масса шлака или металла, кг;

C – теплоемкость, кДж/кг·С;

t – температура плавления, °С.

Для расчета теплоемкости шлака по таблицам выше определяется процентное содержание металла и оксидов.

$$\text{Nb} = 54,9 \%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 31,5 \%;$$

$$\text{Fe} = 31,6 \%;$$

$$\text{CaO} = 35,99 \%;$$

$$\text{прочие примеси} = 13,5 \%;$$

$$\text{прочие примеси} = 12,51 \%.$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,89 / 102 = 0,75 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град};$$

$$\text{CaO} = 10,24 / 75 = 0,57 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}.$$

Теплоемкость шлака равна:

$$C_{\text{шл}} = 0,75 \cdot 0,515 + 0,57 \cdot 0,3599 = 0,59 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град};$$

$$\text{Nb} = 5,88 / 9,3 = 0,25 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град};$$

$$\text{Fe} = 6,18 / 56 = 0,46 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}.$$

Теплоемкость металла:

$$C_{\text{Me}} = 0,25 \cdot 0,549 + 0,45 \cdot 0,316 = 0,28 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}.$$

Расход тепла по расчетным теплоемкостям определяется путем подставления данных в формулы (10.3) и (10.4). При температуре расплава 2000 °С общее тепло шлака и металла равно:

$$Q_{\text{Me}} = 100,2 \cdot 0,28 \cdot 2000 = 56112 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{шл}} = 194,2 \cdot 0,59 \cdot 2000 = 229156 \text{ кДж}.$$

По заводским данным, расход воды – в пересчете на 100 кг сплава – на охлаждение элементов печи составляет 0,8 м³. Температура воды на входе +20 °С, на выходе +50 °С.

Теплопотери с водой:

$$Q_B = m \cdot c \cdot \Delta t,$$

где m – масса воды, кг;

c – теплоемкость, кДж/кг·град.

$$Q_B = 800 \cdot 4,187 \cdot 30 = 100488 \text{ кДж.}$$

Потери тепла через площадь кирпичной кладки пода печи

$$S_{\text{пода}} = \pi D^2 / 4,$$

$$S_{\text{пода}} = 3,14 \cdot 2,08^2 / 4 = 3,40 \text{ м}^2.$$

Потери тепла через кирпичную кладку пода печи:

$$Q_{\text{п}} = \lambda \cdot (t_1 - t_2) / h \cdot S_{\text{расч}} \cdot \tau \cdot 4,18,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·к;

$(t_1 - t_2)$ – температура внутренней и внешней поверхности пода, °С;

h – толщина пода, м;

$S_{\text{расч}}$ – площадь пода, м²;

τ – время.

$$Q_{\text{п}} = 4,17 \cdot (2000 - 50) / 0,50 \cdot 3,40 \cdot 0,2 \cdot 4,18 = 46226 \text{ кДж.}$$

Потери тепла через площадь свода:

$$S_{\text{свода}} = \pi D^2 / 4,$$

$$S_{\text{свода}} = 3,14 \cdot 2,87^2 / 4 = 6,47 \text{ м}^2.$$

Площадь трех электродов:

$$S_{\text{эл}} = 3\pi d^2 / 4,$$

$$S_{\text{эл}} = 3 \cdot 3,14 \cdot 0,3^2 / 4 = 0,21 \text{ м}^2.$$

Площадь трех экономайзеров:

$$S_{\text{эк}} = 0,16 \text{ м}^2.$$

Расчетная площадь свода:

$$S_{\text{расч}} = S_{\text{свода}} - S_{\text{эл}} - S_{\text{эк}} = 6,47 - 0,21 - 0,16 = 6,10 \text{ м}^2.$$

Материал свода – магнезитовый кирпич. Толщина свода – 0,32 м.

Потери тепла через свод:

$$Q_{\text{св}} = \lambda \cdot (t_1 - t_2) / h \cdot S_{\text{расч}} \cdot \tau \cdot 4,18,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·к;

$(t_1 - t_2)$ – температура внутренней и внешней поверхности свода, °С;

h – толщина свода, м;

$S_{\text{расч}}$ – площадь свода, м²;

τ – время.

$$Q_{\text{св}} = 2,37 \cdot (2000 - 150) / 0,32 \cdot 6,1 \cdot 0,2 \cdot 4,18 = 69872 \text{ кДж.}$$

Потери тепла через боковые стенки ванны:

$$Q_{\text{ст}} = \lambda \cdot (t_1 - t_2) / h \cdot S_{\text{расч}} \cdot \tau \cdot 4,18,$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·к;

$(t_1 - t_2)$ – температура внутренней и внешней поверхности стен, °С;

h – толщина стенки, м;

$S_{\text{расч}}$ – площадь поверхности стен, м²;

τ – время.

$$Q_{\text{ст}} = 4,17 \cdot (2000 - 50) / 0,50 \cdot 22,33 \cdot 0,2 \cdot 4,18 = 303596 \text{ кДж.}$$

Таблица 10.8

Тепловой баланс на 100 кг сплава

Приход	кДж	%	Расход	кДж	%
Электроэнергия	432864	43	Тепло металла	56112	6
			Тепло шлака	229456	23
Экзотермические реакции	565032	57	Потери через стенки	303596	30
			Потери через водоохлаждаемые элементы:	100488	10
			экономайзеры	43066	
			холодильник	14356	
			труботочка	14356	
			сводовое кольцо	28710	
			Кирпичная кладка свода	69872	7
			Кирпичная кладка пода печи	46226	5
			С возгонами	73024	7
			Прочие	119122	12
Итого	997896	100	Итого	997896	100

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ РУДНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Распределение элементов между оксидной, металлической и газовой фазами может быть определено термодинамическим расчетом, где решающей является химическая прочность соединений.

Термодинамическому моделированию и анализу процессов карботермического восстановления оксидов, и в частности марганца, посвящено значительное количество работ. Термодинамический анализ состояния системы производят для определения рациональных параметров технологии выплавки, что позволяет определить вероятные направления и, в некоторой степени, глубину превращений шихтовых материалов от начала расплавления до получения металла.

Проведение термодинамических расчетов равновесия марганецсодержащих систем проводится достаточно давно. В 80-е гг. в нашей стране были разработаны методы и алгоритмы, которые успешно применяются для расчета химических и фазовых равновесий с использованием ЭВМ (полный термодинамический анализ) [53–59]. Часто термодинамические функции некоторых веществ, отсутствующие в справочной литературе, определялись отдельно. В настоящее время программы для термодинамического моделирования, как отечественные (ASTRA, TERRA), так и зарубежные, имеют в своем составе базы данных термодинамических свойств достаточно большого количества веществ. В основе отечественных программ лежит отечественный банк данных свойств «Ивантермо», постоянно пополняемый новыми данными [59].

Одной из наиболее распространенных универсальных программ определения равновесных параметров многокомпонентных гетерогенных систем является ASTRA, алгоритм которой основан на принципе максимума энтропии изолированной термодинамической системы. Данный алгоритм предусматривает программное формирование системы уравнений и поэтому

позволяет выполнить расчет равновесия при произвольном наборе химических элементов и компонентов шихты. Более поздней модификацией программы ASTRA является TERRA, отличающаяся более удобным интерфейсом и выпущенная с обновленной базой данных термодинамических свойств веществ.

Для отечественных версий программ термодинамического моделирования характерна нерегулярность выхода новых версий и, соответственно, баз данных, что требует самостоятельной работы по их обновлению. К недостаткам отечественных программ следует также отнести наличие ряда ограничений по числу составляющих частей системы.

В настоящее время наряду с программой ASTRA и более поздней ее модификацией TERRA находит применение программа для термодинамического моделирования HSC Chemistry 5.0 (ESMSoftware, Outokumpu, Финляндия) или более поздняя ее версия, разработанная для расчета различных типов химических реакций и расчетов равновесия. Термохимическая база данных этой программы содержит сведения об энтальпии (H), энтропии (S) и теплоемкости (C) более чем 15 000 веществ. Программа позволяет моделировать химические реакции и процессы, но не позволяет учитывать такие факторы, как скорость реакции, тепло- и массоперенос и т. п.

Нами для термодинамического моделирования применялась программа HSC Chemistry 5.0, обладающая достаточно полной термохимической базой и не имеющая ограничений по количеству составляющих моделируемой системы. В основе алгоритма программы используется значение энергии Гиббса, определяемое уравнением $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, т. е. в основе алгоритма расчета равновесия системы лежит принцип минимума энергии Гиббса.

При стремлении термодинамической системы к равновесию скорости прямых и обратных реакций при термодинамическом моделировании будут равны. Несмотря на то что в настоящее время имеются программы, способные учитывать некоторые кинетические аспекты, они, как правило, справедливы

только для определенной среды протекания реакции и ее геометрии (конфигурации). При стандартных термодинамических расчетах кинетические факторы не учитываются.

Типичные компоненты марганецсодержащих оксидных систем переменного состава (соответствует вариантам карботермического производства углеродистого ферромарганца и силикомарганца):

– Газовая фаза:

$Mn_{(r)}$; $CO_{(r)}$; $CO_{2(r)}$; $SiO_{(r)}$; $Fe_{(r)}$; $Mg_{(r)}$; $P_{2(r)}$; $Ca_{(r)}$; $PO_{(r)}$; $MnO_{(r)}$; $P_{(r)}$; $Al_{(r)}$; $Si_{(r)}$; $MgO_{(r)}$; $Al_2O_{(r)}$; $FeO_{(r)}$; $PO_{2(r)}$; $SiO_{2(r)}$; $AlO_{(r)}$; $P_{3(r)}$; $CaO_{(r)}$; $P_{4(r)}$; $O_{(r)}$; $Al_2O_{2(r)}$; $C_2O_{(r)}$; $Ca_{2(r)}$; $Si_{2(r)}$; $AlO_{2(r)}$; $SiC_{2(r)}$; $C_{(r)}$; $P_2O_{3(r)}$; $C_3O_{2(r)}$; $Si_2C_{(r)}$; $O_{2(r)}$; $Al_{2(r)}$; $SiC_{(r)}$; $AlC_{(r)}$; $AlC_{2(r)}$; $C_{2(r)}$; $Si_{3(r)}$; $C_{3(r)}$; $P_2O_{4(r)}$; $Al_2C_{2(r)}$; $C_{4(r)}$; $C_{5(r)}$; $O_{3(r)}$; $P_3O_{6(r)}$; $P_4O_{7(r)}$; $P_4O_{6(r)}$; $P_4O_{8(r)}$; $P_4O_{10(r)}$; $P_4O_{9(r)}$.

– Оксидная фаза:

MnO ; Mn_3O_4 ; $2CaO \cdot SiO_2$; Mn_2SiO_4 ; Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; FeO ; $CaSiO_3$; CaO ; $MnSiO_3$; Al_2SiO_5 ; $Ca_2P_2O_7$; MgO ; Mg_2SiO_4 ; SiO_2 ; $MgSiO_3$; Al_2O_3 ; $FeSiO_3$; Mn_2O_3 ; AlO ; MnO_2 ; $Mg_2P_2O_7$; PO_2 ; P_2O_5 ; P_4O_{10} ; P_4O_8 .

– Металлическая фаза:

Mn ; C ; Fe ; Mn_3Si ; $MnSi$; $FeSi$; Mn_2P ; P ; Mn_3P ; MnP ; Fe_2P ; Si ; Fe_3P ; Fe_3Si ; Mn_5Si_3 ; Al ; Mg ; Fe_5Si_3 ; Ca ; $FeSi_2$; $FeSi_{2,33}$; $FeSi_{2,43}$; Mg_2Si ; Ca_3P_2 ; $Mn_{23}C_6$; $Mn_{15}C_4$; Mn_7C_3 ; Fe_3C ; Mn_3C ; Al_4C_3 ; SiC .

Расчет возможно производить, в зависимости от целей, либо при фиксированной температуре, либо при заданном интервале температур.

Химический состав исходного марганцеворудного сырья приведен в табл. 11.1.

Для термодинамического расчета были проведены технологические расчеты и получены составы шихт, соответствующих технологии бесфлюсового (с естественной основностью руды) и флюсового (с основностью конечного шлака $CaO / SiO_2 = 1,3$) производства высокоуглеродистого ферромарганца. Составы шихт для производства углеродистого ферромарганца приведены в табл. 11.2.

Таблица 11.1

Химический состав марганцеворудного сырья

№ п/п	Страна- производитель	Материал	Химический состав, %										$\frac{< \text{CaO} >}{< \text{SiO}_2 >}$	$\frac{< \text{SiO}_2 >}{< \text{Mn} >}$
			Mn _{общ}	Fe _{общ}	P	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	п. п. п.	влага			
1	Австралия	Австралийская руда	47,1	5,80	0,100	5,60	0,92	0,46	0,40		5,24	0,54	0,16	0,1189
2	Грузия	Чиатурский оксидный концентрат	40,7	1,40	0,208	8,65	2,35	2,83	0,86	11,06	0,41	0,27	0,2125	
3	Казахстан	Концентрат жайремский оксидный	46,4	3,43	0,096	10,19	1,86	0,49	0,24	1,50	1,65	0,18	0,2196	
4	Казахстан	Концентрат жайремский первично- окисленный	35,9	3,86	0,076	5,19	14,80	1,29	0,43	3,23	0,23	2,85	0,1446	
5	Казахстан	Концентрат джездинский I с.	37,6	10,55	0,073	8,91	9,63	1,11	0,88	8,91	0,39	1,08	0,2370	
6	Казахстан	Концентрат жайремский II с.	29,9	12,33	0,082	5,01	13,88	1,99	0,60	12,27	0,50	2,77	0,1676	
7	Украина	Концентрат никопольский оксидный I с.	46,6	6,19	0,185	15,70	4,02	2,26	1,74	15,14	3,91	0,26	0,3368	
8	Россия	Башкирская руда	32,0	7,42	0,130	9,19	1,00	3,95	0,46	4,63	1,18	0,11	0,2872	
9	Россия	Концентрат парнокской руды	34,0	3,47	0,041	5,51	17,10	1,03	0,50	14,05	0,41	3,10	0,1621	

Состав шихт ФМн (флюсовый способ)
для термодинамического расчета

№*	Материал	Количество, кг				
		Руда	Кокс	Известняк	Кварцит	Масса шихты
1	Австралийская руда	100	18,98	11,4	0	130
2	Чиатурский оксидный концентрат	100	15,10	14,0	0	129
3	Концентрат жайремский оксидный	100	17,88	18,2	0	136
4	Концентрат жайремский первично-окисленный	100	14,58	0	8,3	123
5	Концентрат джездинский I с.	100	17,92	1,6	0	120
6	Концентрат жайремский II с.	100	16,22	0	7,5	124
7	Концентрат никопольский оксидный I с.	100	19,48	24,9	0	144
8	Башкирская руда	100	14,71	17,3	0	132
9	Концентрат парнокской руды	100	13,81	0	10,3	124

* Соответствует табл. 1.5.

Результаты термодинамического расчета распределения компонентов между металлом, шлаком и газовой фазой при углевосстановительном процессе для марганцеворудных материалов с естественной основностью (без добавки известняка и кварцита) в смеси с коксиком и шихт (также с коксиком) приведены на рис. 11.1–11.4. Максимальные значения перехода марганца в металл приходятся на температуры 1620–1690 °С.

С увеличением температуры выше 1690 °С степень перехода в металл марганца снижается за счет перехода последнего в газовую фазу. Для соответствия расчетных данных распределения компонентов реальному технологическому процессу необходимо учесть известные из практики температуры и взять соответствующие им значения коэффициентов перехода элементов в металлическую, оксидную и газовую фазы. Известно, что температура металла на выпуске для ФМн78 находится в интервале 1555–1600 °С. При этом в многошлаковых процессах температура в зоне химического взаимодействия металл – шлак может быть приравнена к температуре шлакового расплава, которая на 40–50 градусов выше температуры металла на выпуске из печи.

Результаты термодинамического расчета распределения марганца и кремния между продуктами плавки для флюсовой технологии углеродистого ферромарганца приведены в табл. 11.3. Полученные в результате термодинамического расчета данные по распределению марганца и кремния между металлической, оксидной и газовой фазами для интервала температур 20–1800 °С позволяют судить о влиянии температуры. Данные о распределении компонентов между продуктами плавки при температуре, соответствующей температурам процесса производства высокоуглеродистого ферромарганца, могут быть использованы для уточняющего технологического расчета. При определении металлургической ценности рудного сырья степень извлечения является одной из важнейших характеристик, влияющих на удельный расход шихтовых материалов и электроэнергии, в значительной степени определяющих экономику производства ферросплава.

Таблица 11.3

Распределение марганца и кремния между оксидной, металлической и газовой фазами при температуре 1620 °С и основности конечного шлака $(CaO) / (SiO_2) = 1,3$

№*	Mn			Si		
	Газ	Шлак	Металл	Газ	Шлак	Металл
1	6,32	14,22	79,46	0,08	84,03	15,89
2	5,98	18,08	75,94	0,04	88,39	11,57
3	5,91	18,62	75,47	0,07	83,87	16,05
4	5,43	21,61	72,96	0,08	85,79	14,13
5	5,88	17,07	77,05	0,09	87,23	12,68
6	5,50	19,65	74,85	0,10	88,56	11,34
7	5,54	21,13	73,33	0,07	87,74	12,20
8	5,85	17,17	76,98	0,05	91,71	8,24
9	5,18	23,83	70,99	0,08	85,78	14,14

* Соответствует табл. 11.1.

Наряду с термодинамически возможной степенью извлечения ведущего компонента, на технико-экономические показатели существенно влияет стоимость конкретного марганцеворудного сырья, флюсов и восстановителей. Оптимизация состава шихты по стоимости, с учетом степени извлечения ведущего компонента при заданных параметрах технологии, является одним из перспективных методов улучшения ТЭП в ферросплавном производстве.

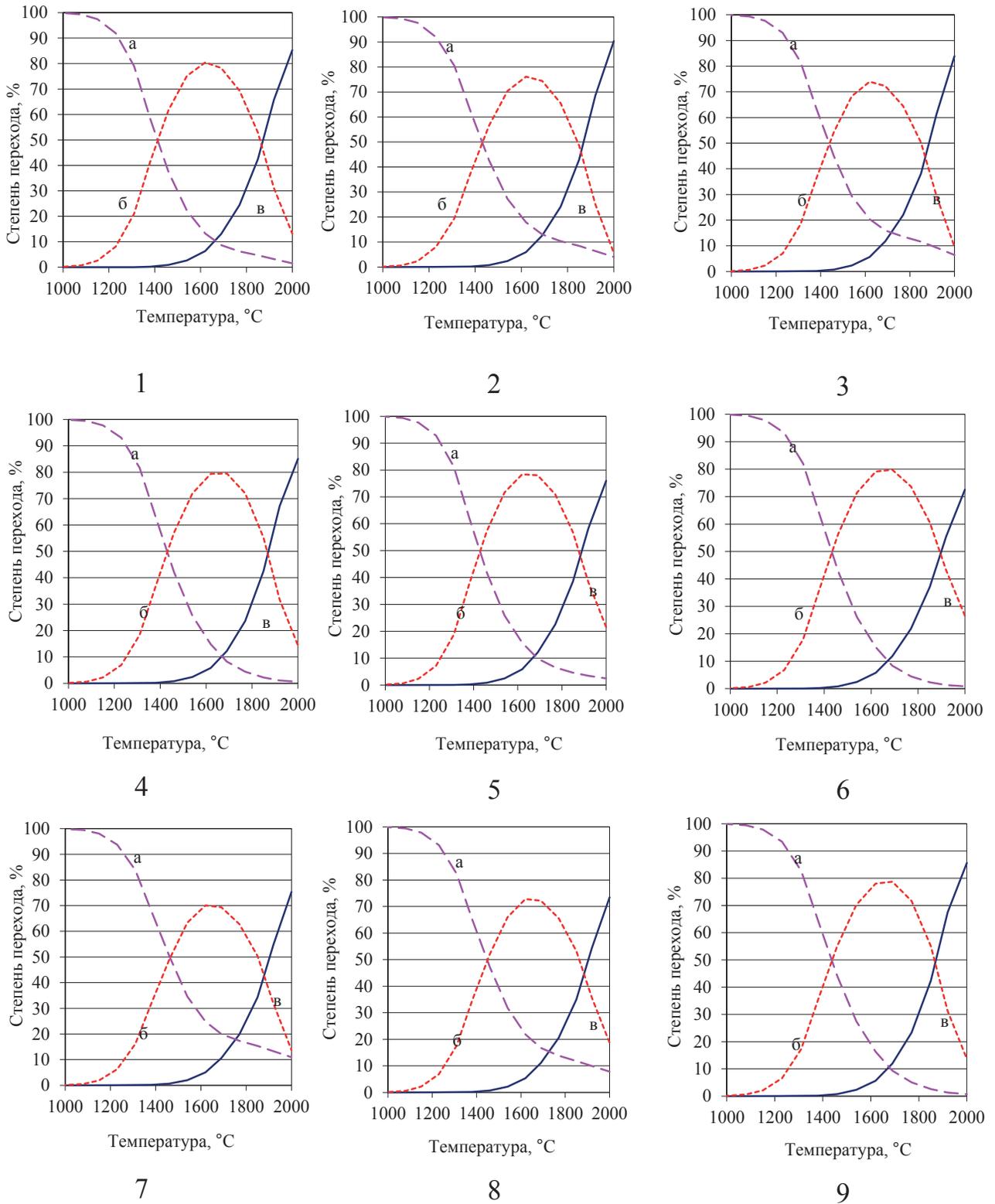


Рис. 11.1. Распределение марганца между оксидной, металлической и газовой фазами в углевосстановительном процессе при естественной основности: *a* – оксидная фаза; *б* – металлическая фаза; *в* – газовая фаза. Номера графиков соответствуют порядковым номерам сырья в табл. 11.1

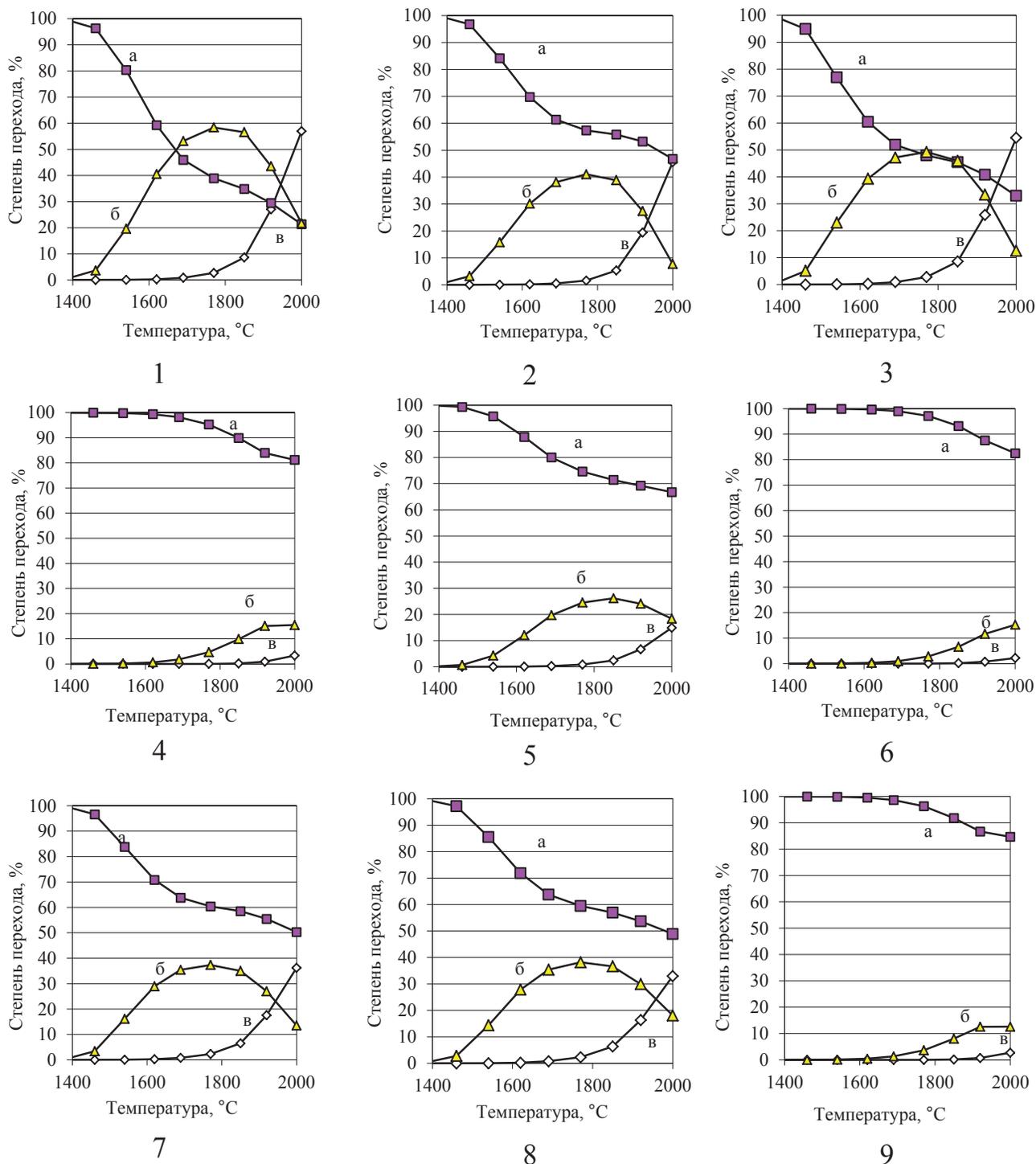


Рис. 11.2. Распределение кремния между оксидной, металлической и газовой фазами в углевосстановительном процессе при естественной основности: *a* – оксидная фаза; *б* – металлическая фаза; *в* – газовая фаза. Номера графиков соответствуют порядковым номерам сырья в табл. 11.1

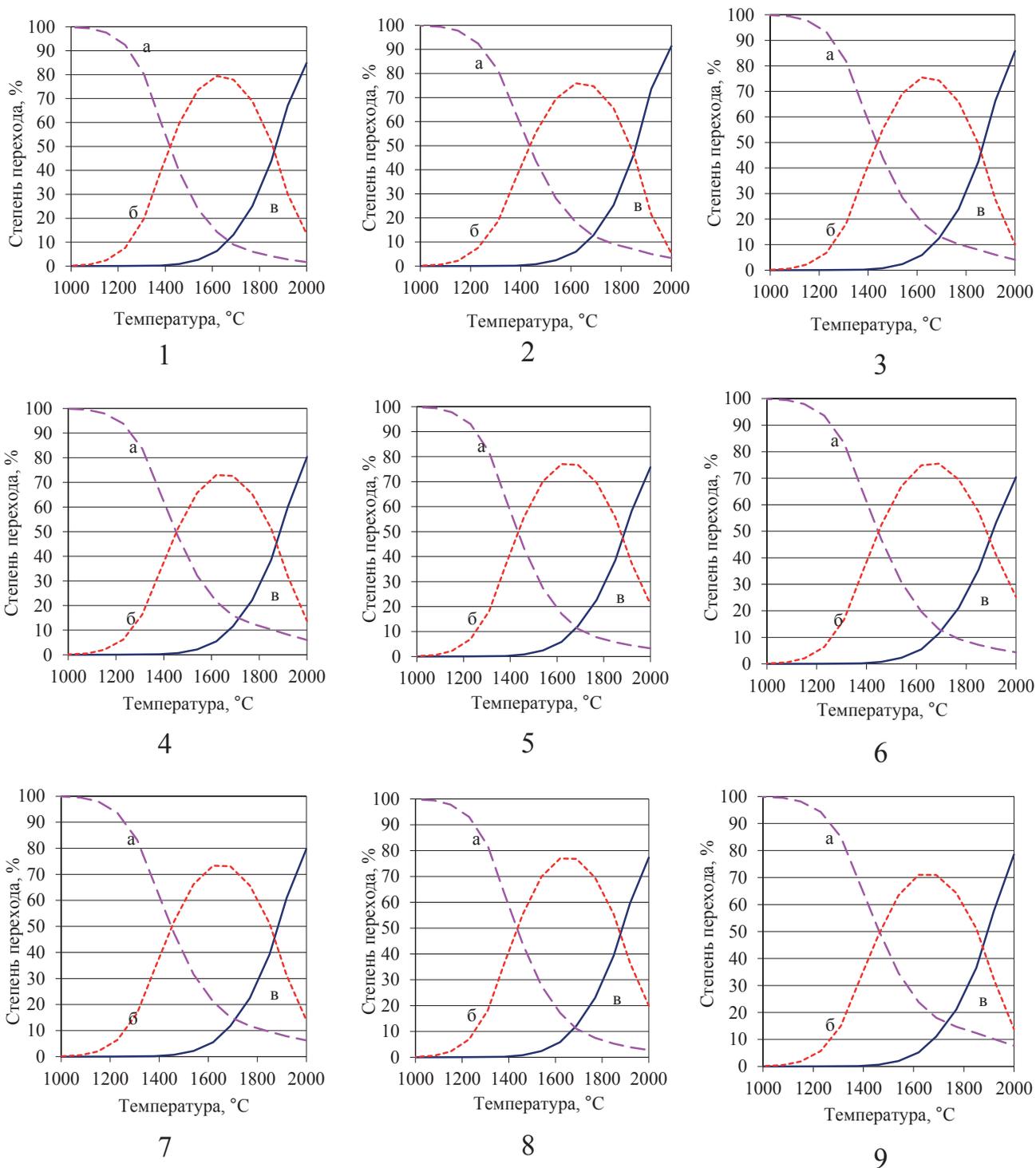


Рис. 11.3. Распределение марганца (ηMn) между оксидной, металлической и газовой фазами при основности шлака $(\text{CaO}) / (\text{SiO}_2) = 1,3$:

a – оксидная фаза; *б* – металлическая фаза; *в* – газовая фаза.

Номера соответствуют порядковым номерам материалов в табл. 11.1

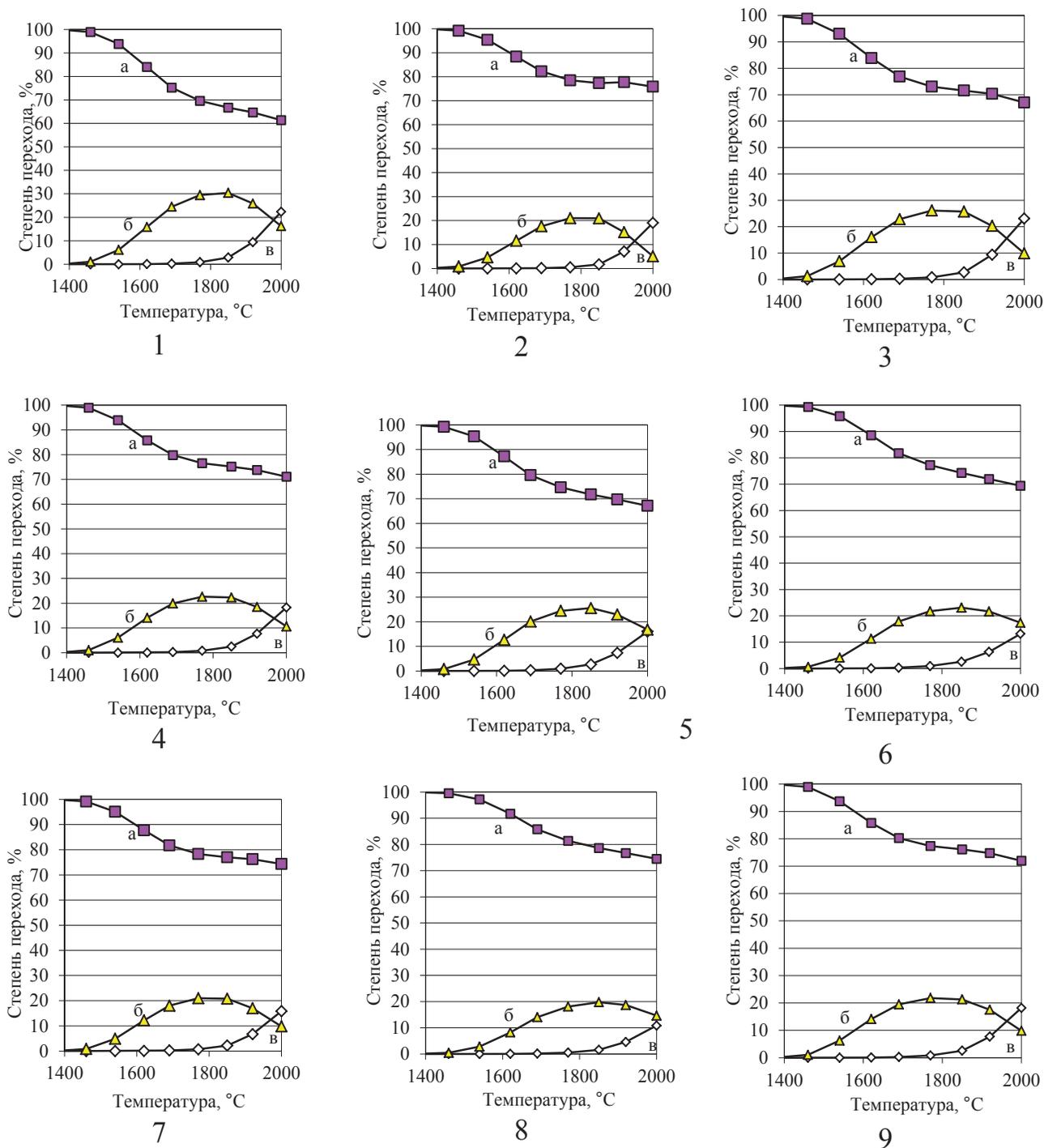


Рис. 11.4. Распределение кремния (η_{Si}) между оксидной, металлической и газовой фазами при основности шлага $(CaO) / (SiO_2) = 1,3$:

a – оксидная фаза; *б* – металлическая фаза; *в* – газовая фаза.

Номера соответствуют порядковым номерам материалов в табл. 11.1

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ РУДНОГО СЫРЬЯ ПО ЕГО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ (НА ПРИМЕРЕ МАРГАНЦЕВОРУДНОГО)

12.1. Теоретические основы металлургической оценки сырья

Для определения металлургической ценности марганцеворудного сырья по его химическому составу была использована методика, разработанная сотрудниками кафедры электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины (НМетАУ, г. Днепропетровск) совместно с работниками Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) [60, 61]. Методика основана на статистической обработке большого массива технико-экономических показателей работы промышленных ферросплавных предприятий.

Скобки обозначают: [] – содержание в металле; () – в шлаке; < > – в сырье.

К основным показателям качества марганецсодержащего сырья относятся: модуль по фосфору – отношение содержания фосфора к содержанию марганца в сырье ($\langle P \rangle / \langle Mn \rangle$); модуль по кремнезему ($\langle SiO_2 \rangle / \langle Mn \rangle$). Авторами методики [60] предлагается считать наиболее качественной ту руду, при использовании которой возможно производство марганцевых ферросплавов без подшихтовки других видов сырья.

Для получения низкофосфористых сплавов отношение $\langle P \rangle / \langle Mn \rangle$ в сырье должно быть ниже или равно их отношению в сплаве [P], т. е. для получения СМн и ФМн с 0,15–0,35 % P должно выполняться условие:

$$\text{для СМн } \frac{\eta_P \langle P \rangle}{\eta_{Mn} \langle Mn \rangle} \leq 0,002 - 0,004$$

(0,0020 для получения [P] = 0,15 %; 0,0047 для [P] = 0,35 %),

$$\text{для ФМн } \frac{\eta_P \langle P \rangle}{\eta_{Mn} \langle Mn \rangle} \leq 0,0019 - 0,004$$

(0,0019 для получения [P] = 0,15 %; 0,0045 для [P] = 0,35 %),

где η – степень перехода в металл элемента.

Установлена зависимость извлечения марганца в металл (η_{Mn}) от соотношения $\frac{\langle SiO_2 \rangle}{\langle Mn \rangle}$ в сырье.

Для силикомарганца выражение имеет вид:

$$\eta_{Mn} = 85,7 - 17,19 \frac{\langle SiO_2 \rangle}{\langle Mn \rangle}, \quad (12.1)$$

Для ферромарганца

$$\eta_{Mn} = 83,2 - 18,21 \frac{\langle SiO_2 \rangle}{\langle Mn \rangle}. \quad (12.2)$$

Степень извлечения считается высокой, средней или низкой при значениях $\eta_{Mn} > 75\%$, $65-75\%$ и $< 65\%$ соответственно.

Наряду со степенью извлечения вводятся дополнительные показатели качества сырья – KS, RO и MF. Поскольку фосфор при получении марганцевых ферросплавов на 99 % переходит в металл, его содержание является одним из ключевых характеристик ценности руды.

Показатель KS используется для оценки марганцеворудного сырья с точки зрения возможности подшихтовки к нему низкокачественных фосфористых материалов:

$$KS = \frac{[P]/[Mn] - A}{[P]/[Mn]}, \quad (12.3)$$

$$\text{где } A = \frac{\langle P \rangle \cdot 0,99}{\langle Mn \rangle \cdot \eta_{Mn}}. \quad (12.4)$$

Знак «+» у коэффициента KS показывает, что подшихтовка низкофосфористой руды не нужна. Чем выше положительное значение коэффициента KS, тем технологически более ценно марганцеворудное сырье с точки зрения возможности подшихтовки к нему низкосортных фосфористых руд и концентратов. Знак «-» перед значением коэффициента KS показывает, что для получения из материала сплава с заданным содержанием фосфора необходима подшихтовка низкофосфористой качественной руды.

Для выплавки низкофосфористых марганцевых ферросплавов с 0,15–0,35 % P отечественные фосфористые руды необходимо подвергать дополнительной электрометаллургической дефосфорации путем выплавки

малофосфористого шлака, что предполагает дополнительный расход электроэнергии, восстановителя и увеличивает стоимость сплавов. Поэтому целесообразным является использование марганцеворудного сырья с пониженным содержанием фосфора, в том числе приобретенного на мировом рынке, что позволяет получать качественные марганцевые ферросплавы без дополнительных затрат на дефосфорацию.

Еще одним показателем качества марганцевого сырья является сумма основных оксидов в пересчете на сухую массу (оксиды марганца в пересчете на марганец) за вычетом кремнезема (12.5). Рост концентрации основных оксидов в шлаке увеличивает активность MnO и повышает степень восстановления марганца, извлечение его в сплав и, соответственно, технико-экономические показатели процесса получения ферросплавов. Поэтому часто дополнительно вводят известь или известняк в качестве флюсов для повышения основности.

$$RO = \frac{<Mn>+ <CaO>+ 1,4<MgO>- <SiO_2> \cdot 100}{100 - \text{п. м. п. п.}}, \quad (12.5)$$

где п. м. п. п. – потеря массы при прокаливании (см. табл. 12.1).

В то же время увеличение количества шлака приводит к повышенному удельному расходу электроэнергии и потерям с ним марганца. Кроме того, повышенная основность шлака отрицательно сказывается на степени восстановления кремния при производстве силикомарганца.

Согласно показателю RO можно определить предпочтительные пути применения материалов [61, 62]: в шлаке ферромарганца содержание основных оксидов составляет ~ 54 %, а в шлаке силикомарганца – 35 %. Поэтому марганцеворудное сырье с $RO < 35$ лучше использовать для силикомарганца, с $RO > 55$ – при выплавке ферромарганца бесфлюсовым способом, а $35 < RO < 55$ – можно выплавлять силикомарганец и ферромарганец флюсовым способом с добавкой соответственно кварцита и извести, что влечет за собой дополнительный расход электроэнергии и флюсов.

Таблица 12.1

Химический состав марганцеворудного сырья различных месторождений

№	Материал	Содержание, %										$\frac{\langle P \rangle}{\langle Mn \rangle}$	$\frac{\langle SiO_2 \rangle}{\langle Mn \rangle}$	$\frac{\langle CaO \rangle}{\langle SiO_2 \rangle}$
		Mn	Fe	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	п. м. п. п.					
1	Руда марганцевая	40	2,5	0,25	13	3,5	1,0	1,5	10	0,006	0,325	0,269		
2	Концентрат никопольский оксидный, сорт 1 (Украина)	43,6	1,51	0,246	12,26	2,97	0,86	1,72	13,32	0,006	0,281	0,24		
3	Концентрат никопольский оксидный, сорт 1Б (Украина)	41,9	1,69	0,189	12,62	3,79	0,94	1,86	14,34	0,005	0,301	0,30		
4	Концентрат никопольский оксидный, сорт 2 (Украина)	34,7	2,34	0,180	26,62	3,12	0,78	2,04	12,14	0,005	0,767	0,12		
5	Концентрат никопольский карбонатный неклассифицированный (Украина)	27,1	2,51	0,164	18,42	10,50	1,19	1,69	24,60	0,006	0,680	0,57		
6	Порожинский агломерат (Россия)	38,7	7,7	0,230	13,50	1,40	0,50	7,00	0	0,006	0,349	0,10		
7	Руда ЮАР, Gloria (Assmang)	39,0	4,5	0,100	5,60	13,50	3,90	0,30	13,50	0,003	0,144	2,41		
8	Руда ЮАР MILL	37,5	6,9	0,022	5,70	14,90	2,90	0,80	15,90	0,001	0,152	2,61		
9	Руда ЮАР WILL	43,9	12,9	0,035	5,90	8,60	0,70	1,30	3,70	0,001	0,134	1,46		
10	Австралийская руда	47,1	5,8	0,100	5,60	0,92	0,40	0,46	5,24	0,002	0,119	0,16		
11	Чиатурский оксидный концентрат (Грузия)	40,7	1,4	0,208	8,65	2,35	0,86	2,83	11,06	0,005	0,213	0,27		
12	Концентрат жайремский оксидный (Казахстан)	46,4	3,43	0,096	10,19	1,86	0,24	0,49	1,50	0,002	0,220	0,18		
13	Концентрат жайремский первичноокисленный (Казахстан)	35,9	3,86	0,076	5,19	14,80	0,43	1,29	3,23	0,002	0,145	2,85		
14	Концентрат джездинский, сорт 1 (Казахстан)	37,6	10,6	0,073	8,91	9,63	0,88	1,11	8,91	0,002	0,237	1,08		
15	Концентрат жайремский, сорт 2 (Казахстан)	29,9	12,3	0,082	5,01	13,88	0,60	1,99	12,27	0,003	0,168	2,77		
16	Концентрат никопольский оксидный, сорт 1 (Украина)	46,6	6,19	0,185	15,70	4,02	1,74	2,26	15,14	0,004	0,337	0,26		
17	Башкирская руда (Россия)	32,0	7,42	0,130	9,19	1,00	0,46	3,95	4,63	0,004	0,287	0,11		
18	Концентрат парнокской карбонатно-силикатной руды (Россия)	34,0	3,47	0,041	5,51	17,1	0,50	1,03	14,05	0,001	0,162	3,10		

Следующим критерием возможности использования марганцевого сырья для производства ферромарганца и силикомарганца является удельное содержание железа $\langle \text{Mn} \rangle / \langle \text{Fe} \rangle$ – критерий MF. Этот показатель должен составлять:

– для силикомарганца (≥ 73 % Mn)

$$MF = \frac{\langle \text{Mn} \rangle}{\langle \text{Fe} \rangle} = \frac{[\text{Mn}] \eta_{\text{Fe}}}{[\text{Fe}] \eta_{\text{Mn}}} \geq 12, \quad (12.6)$$

– для ферромарганца (≥ 78 % Mn)

$$MF = \frac{\langle \text{Mn} \rangle}{\langle \text{Fe} \rangle} = \frac{[\text{Mn}] \eta_{\text{Fe}}}{[\text{Fe}] \eta_{\text{Mn}}} \geq 7,5. \quad (12.7)$$

В случае повышенного содержания железа в сырье необходима добавка богатого марганцевородного сырья.

12.2. Пример задания для расчета

Состав получаемого сплава соответствует ГОСТ 4755–91 или ISO 5446–80 (см. гл. 2, табл. 2.1 и 2.2), исходные данные по химическому составу марганцевородного сырья для расчетов приведены в табл. 12.1. В работе необходимо:

1) оценить степень восстановления марганца из сырья заданного состава по формулам (12.1) и (12.2) (высокая, средняя, низкая);

2) определить показатель качества сырья с точки зрения содержания фосфора (KS), оценить возможность подшихтовки фосфористых либо необходимость подшихтовки чистых по фосфору руд по формулам (12.3), (12.4) для получения сплава заданного состава;

3) рассчитать количество и состав пустой породы сырья (показатель RO) по формуле (12.5) и выбрать предпочтительную технологию переработки (ФМн, МнС, флюсовый/бесфлюсовый способ);

4) оценить сырье с точки зрения удельного содержания железа (формулы (12.6) и (12.7)) и возможность получения ФМн, МнС или добавки богатого марганцевородного сырья;

5) по результатам расчета, по пунктам 1–4, оценить возможность получения сплава заданного состава из сырья; обобщить результаты оценки по комплексу показателей качества и дать многостороннюю характеристику материалу в виде выводов, где описать вероятность применения данной руды для получения сплава заданного состава, возможность подшихтовки низкосортного фосфористого сырья, предпочтительную технологию переработки. При несоответствии качества сырья для получения сплава заданного состава определить возможные для получения марки сплавов либо варианты подшихтовки (по фосфору) и рекомендации по повышению $\langle \text{Mn} \rangle / \langle \text{Fe} \rangle$;

б) заполнить таблицу (рис. 12.1).

Химический состав		Характеристики марганцеворудного сырья									
руды	ферросплава		η_{Mn}		А		KS		RO	MF	
	ФМн	МнС	ФМн	МнС	ФМн	МнС	ФМн	МнС		ФМн	МнС

Рис. 12.1. Образец шапки таблицы «Результаты расчетной металлургической оценки марганцеворудного сырья»

12.3. Пример расчета

Необходимо оценить качество марганцеворудного сырья для получения силикомарганца марки МнС17 и высокоуглеродистого ферромарганца марки ФМн78 (табл. 12.1, материал № 1).

По марке заданного сплава (табл. 2.1) принимается его состав:

ФМн78		МнС17	
Mn	78	Mn	60
Fe	12	Fe	12
P	0,3	P	0,3
C	7,0	Si	17

Содержание фосфора в сплавах задается преподавателем.

По формулам (12.1) и (12.2) определяется степень извлечения марганца η_{Mn} в сплав для силикомарганца (12.8) и ферромарганца (12.9):

$$\eta_{\text{Mn}} = 85,7 - 17,19 \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{\langle \text{Mn} \rangle}, \quad (12.8)$$

$$\eta_{\text{Mn}} = 85,7 - 17,19 \cdot (13 / 40) = 80,11 \%$$

$$\eta_{\text{Mn}} = 83,2 - 18,21 \frac{\langle \text{SiO}_2 \rangle}{\langle \text{Mn} \rangle}, \quad (12.9)$$

$$\eta_{\text{Mn}} = 83,2 - 18,21 \cdot (13 / 40) = 77,28 \%$$

Определяется отношение фосфора к марганцу в готовом сплаве с учетом полученных значений степени извлечения марганца и заданной степени извлечения фосфора $\eta_{\text{P}} = 99 \%$ (см. формулы (12.3) и (12.4)):

$$\text{для СМн} \quad (\eta_{\text{P}} \cdot \langle \text{P} \rangle) / (\eta_{\text{Mn}} \cdot \langle \text{Mn} \rangle) = 0,007723$$

(должно быть 0,0020 для получения $[\text{P}] = 0,15 \%$; 0,0047 для $[\text{P}] = 0,35 \%$);

$$\text{для ФМн} \quad (\eta_{\text{P}} \cdot \langle \text{P} \rangle) / (\eta_{\text{Mn}} \cdot \langle \text{Mn} \rangle) = 0,008006$$

(должно быть 0,0019 для получения $[\text{P}] = 0,15 \%$; 0,0045 для $[\text{P}] = 0,35 \%$).

Подставив значения содержания фосфора и марганца в сырье, а также степени извлечения марганца в формулу (12.4), соответственно получают значения параметра A для силикомарганца (12.10) и ферромарганца (12.11):

$$A_i = (\langle 0,25 \rangle \cdot 0,99) / (\langle 0,4 \rangle \cdot 0,8011) = 0,007723,$$

$$A_i = (\langle 0,25 \rangle \cdot 0,99) / (\langle 40 \rangle \cdot 0,8011) = 0,007723, \quad (12.10)$$

$$A_i = (\langle 0,25 \rangle \cdot 0,99) / (\langle 40 \rangle \cdot 0,7728) = 0,008006. \quad (12.11)$$

Принимая содержание фосфора в ферро- и силикомарганце равным 0,3 %, а содержание марганца в силикомарганце МнС17 – 60 % и ферромарганце ФМн78 – 78 %, получают по формуле (12.3) значение коэффициентов KS соответственно:

для ферромарганца

$$KS_i = [0,3]/78 - 0,008006 / [0,3]/78 = -1,08167,$$

для силикомарганца

$$KS_i = [0,3]/78 - 0,007723 / [0,3]/78 = -0,54469.$$

Таким образом, из данного концентрата выплавить качественные марганцевые сплавы с пониженным содержанием фосфора не представляется возможным. Необходима подшихтовка богатого марганцевого концентрата или руды с пониженным содержанием фосфора.

Производится оценка марганцеворудного сырья по критериям RO (формула (12.5)) и MF (формулы (12.6) и (12.7)). Степень перехода железа в сплав принимается равной 98 %.

$$RO = ((\langle 40 \rangle + \langle 3,5 \rangle + 1,4 \cdot \langle 1 \rangle - \langle 13 \rangle) \cdot 100) / (100 - 10) = 35,44,$$

для силикомарганца

$$MF = (\langle 40 \rangle \cdot 0,8011) / (\langle 2,5 \rangle \cdot 0,98) = 13,08,$$

для ферромарганца

$$MF = (\langle 40 \rangle \cdot 0,7728) / (\langle 2,5 \rangle \cdot 0,98) = 12,62.$$

Результаты расчета представлены в табл. 12.2.

Как следует из табл. 12.2, выбранный материал может быть использован для производства как высокоуглеродистого ферромарганца флюсовым способом, так и силикомарганца.

Материал имеет потенциал для подшихтовки к нему низкокачественного фосфористого сырья, в связи с чем можно говорить о возможностях оптимизации шихты по стоимости за счет подшихтовки более дешевого сырья.

В случае применения марганцеворудного сырья для производства высокоуглеродистого ферромарганца к нему может быть подшихтовано значительно большее количество фосфористого сырья по сравнению с вариантом технологии выплавки силикомарганца.

Таблица 12.2

Результаты расчетной металлургической оценки марганцеворудного сырья

Химический состав		Характеристики марганцеворудного сырья										
руды	ферросплава		η _{Mn}		А		KS		RO		MF	
	ФМн	МНС	ФМн	МНС	ФМн	МНС	ФМн	МНС	ФМн	МНС	ФМн	МНС
№ 1* руда марганцевая; Mn 40; Fe 2,5; P 0,25; SiO ₂ 13; CaO 3,5; MgO 1,0; Al ₂ O ₃ 1,5; п. м. п. 10		Mn 78 Fe 12 P 0,3 C 7,0	Mn 60 Fe 12 P 0,3 Si 17	77,28	80,11	0,008006	0,007723	-1,082	-0,545	35,44	12,62	13,08

* № 1 – номер материала, соответствующий порядковому номеру в табл. 12.1.

13. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ

В связи с тем, что на практике дефицит одних шихтовых материалов часто сопровождается избытком других, задача стоимостной оптимизации становится вторичной. На первый план выдвигается в первую очередь проблема шихтовки недефицитными компонентами и уже во вторую – оптимизация шихтовки по ее стоимости с использованием дефицитных материалов. Поэтому в этой главе стоимостная оптимизация дополнена возможностью использования компонентов с фиксированной долей в шихте.

В настоящее время в мире имеется ряд разработанных вариантов решения проблем оптимизации шихты ферросплавного производства [63–68], а последние работы [66, 68, 69] подтверждают актуальность данного направления. В связи с тем, что различные варианты решения данной задачи предлагаются как ведущими учеными в области ферросплавного производства (включают условия нечеткого задания исходных данных [64, 64, 69]), так и специалистами в смежных областях [65–67], в данной главе предпринята попытка предложить одно из решений с учетом опубликованных альтернативных вариантов.

Современные условия конкурентной борьбы ферросплавных предприятий требуют постоянного совершенствования и оптимизации режимов работы ферросплавных печей [51, 70–71], в том числе за счет применения техногенного сырья ферросплавного производства [72, 73], а также вовлечения в производство относительно дешевых, но бедных отечественных руд [14, 16, 74] и выплавки нестандартных ферросплавов, в том числе с несколькими ведущими элементами [14, 23].

Ниже предложен алгоритм, позволяющий свести решение задачи поиска стоимостного оптимума многокомпонентной шихты к задаче линейного программирования симплекс-методом.

13.1. Алгоритм оптимизации состава многокомпонентной шихты

Задача оптимизации состава многокомпонентной шихты рассматривается по критерию ее минимальной стоимости при ограничениях, обусловленных химическим составом получаемого сплава.

Целевая функция Z записывается в виде

$$Z = \sum_{i=1}^p C_i x_i \rightarrow \min,$$

где i – индекс шихтового материала;

p – количество компонентов шихты;

C_i – цена i -го компонента шихты, условные единицы;

x_i – доля i -го компонента шихты в общей массе шихты.

Чтобы выразить ограничения через доли компонентов в шихте, используется балансовое уравнение j -го элемента. При этом принимается, что процентное содержание и степень перехода в сплав элементов шихты известны.

Количество j -го элемента, перешедшего из шихты в сплав, равно

$$m_j = \frac{m_{ш}}{100} \sum_{i=1}^p \langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i,$$

где j – индекс элемента;

m_j – масса j -ого элемента, перешедшего в сплав, кг;

$m_{ш}$ – масса шихты, кг;

$\langle j \rangle_i$ – содержание j -го элемента в i -м компоненте шихты, % масс.;

η_{ij} – степень перехода в сплав j -го элемента из i -го компонента шихты, доли.

Масса j -го элемента в сплаве, перешедшего из шихты, равна

$$m_i = \frac{[j]}{100} m_{Me},$$

где m_{Me} – масса сплава, получаемая из $m_{ш}$;

$[j]$ – процентное содержание j -го компонента в сплаве.

Таким образом, уравнение баланса j -го элемента принимает вид

$$\frac{m_{ш}}{100} \sum_{i=1}^p \langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i = \frac{[j]}{100} m_{Me}. \quad (13.1)$$

Сплав формируется за счет элементов шихты и дополнительного перехода элементов, например: из золы кокса, электродной массы,

электродного кожуха, – который суммарно учитывается в массовых процентах к конечному количеству сплава P . Тогда масса сплава равна:

$$m_{\text{Ме}} = \left(\sum_{i=1}^p x_i \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100} \right) m_{\text{ш}} + m_{\text{доп}} = \left(\sum_{i=1}^p x_i \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100} \right) m_{\text{ш}} + \frac{P}{100} m_{\text{Ме}}.$$

Или

$$m_{\text{Ме}} = \left(\sum_{i=1}^p x_i \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100 - P} \right) m_{\text{ш}}, \quad (13.2)$$

где n – количество рассматриваемых элементов шихты.

Подстановка $m_{\text{Ме}}$ из (13.2) в уравнение (13.1) дает

$$\frac{m_{\text{ш}}}{100} \sum_{i=1}^p \langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i = \frac{[j]}{100} \left(\sum_{i=1}^p x_i \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100 - P} \right) m_{\text{ш}}.$$

Откуда

$$[j] = \frac{\sum_{i=1}^p \langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^p x_i \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100 - P}} = \frac{\sum_{i=1}^p \langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^p x_i k_i}, \quad (13.3)$$

где

$$k_i = \sum_{j=1}^n \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{100 - P}. \quad (13.4)$$

Перепишем (13.3) в виде:

$$[j] = \sum_{i=1}^p \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij} x_i k_i}{k_i \sum_{i=1}^p x_i k_i} = \sum_{i=1}^p a_{ij} z_i,$$

где

$$z_i = \frac{x_i k_i}{\sum_{i=1}^p x_i k_i}, \quad (13.5)$$

$$a_{ij} = \frac{\langle j \rangle_i \eta_{ij}}{k_i}.$$

Ограничения принимают вид:

$$\sum_{i=1}^p a_{ij} z_i \geq [j]_{\text{нп}}, \quad j = \overline{1, n},$$

$$\sum_{i=1}^p a_{ij} z_i \leq [j]_{\text{вп}}, \quad j = \overline{1, n},$$

$$\sum_{i=1}^p z_i = 1,$$

где $[j]_{\text{нп}}$ и $[j]_{\text{вп}}$ – соответственно нижний и верхний пределы содержания j -го компонента в сплаве.

Доля i -го компонента шихты x_i выразится через значение введенной в (13.5) переменной z . Из (13.5) получена система уравнений

$$\begin{cases} \frac{x_1 k_1}{z_1} = \frac{x_2 k_2}{z_2} = \frac{x_3 k_3}{z_3} = \dots = \frac{x_p k_p}{z_p}, \\ \sum_{i=1}^p x_i = 1 \end{cases}$$

аналитическим решением которой является

$$x_i = \frac{z_i}{k_i \sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i}}. \quad (13.6)$$

Тогда целевая функция стоимости, выраженная через переменную z_i , принимает вид дробно-линейной функции:

$$Z = \sum_{i=1}^p C_i x_i = \sum_{i=1}^p C_i \frac{z_i}{k_i \sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i}} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i \frac{z_i}{k_i}}{\sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i}} \rightarrow \min.$$

Как известно, задачу дробно-линейного программирования можно свести к задаче линейного программирования вводом новой переменной, в этом случае равной

$$y_0 = \frac{1}{\sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i}}. \quad (13.7)$$

Исходная задача преобразуется к виду

$$Z = \sum_{i=1}^p \frac{C_i}{k_i} y_i \rightarrow \min. \quad (13.8)$$

При ограничениях

$$\sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - [j]_{\text{нп}} y_0 \geq 0, \quad j = \overline{1, n},$$

$$\sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - [j]_{\text{вп}} y_0 \leq 0, \quad j = \overline{1, n},$$

$$\sum_{i=1}^p \frac{1}{k_i} y_i = 1, \quad (13.9)$$

$$\sum_{i=1}^p y_i - y_0 = 0,$$

где

$$y_i = y_0 z_i. \quad (13.10)$$

Первое из последних двух равенств в (13.9) вытекает из (13.7), второе – из равенства единице суммы z_i .

После решения (13.8), (13.9) определение искоемых величин долей компонентов шихты x_i производится с использованием (13.10) и далее (13.6).

Интересующее технологов массовое количество компонентов шихты на 1000 кг сплава m_i^{1000} можно получить из (13.2) с учетом (13.4):

$$m_i^{1000} = x_i m_{\text{ш}}^{1000} = 1000 \frac{x_i}{\sum_{i=1}^p k_i x_i}.$$

Представляет интерес задача стоимостной оптимизации при фиксированной доле отдельных компонентов шихты. В этом случае ограничения (13.9) преобразуются к виду:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{нп}} - \sum_{i=p+1}^{p+r} a_{ij} \zeta_l) y_0 &\geq 0, \quad j = \overline{1, n}; l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{вп}} - \sum_{l=1}^r a_{ij} \zeta_l) y_0 &\leq 0, \quad j = \overline{1, n}; l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p \frac{1}{k_i} y_i &= 1, \\ \sum_{i=1}^p y_i - (1 - \sum_{l=1}^r \zeta_l) y_0 &= 0, \end{aligned} \quad (13.11)$$

где r, ζ, l – соответственно количество компонентов шихты, аналог z из (13.5) для компонента и индекс материала с фиксированной долей в шихте.

Задаваемая фиксированная доля q_l выражается из (13.6):

$$q_l = \frac{\zeta_l}{k_l \left(\sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i} + \sum_{i=p+1}^{p+r} \frac{\zeta_l}{k_i} \right)}, \quad l = i - p; l = \overline{1, r}. \quad (13.12)$$

Таким образом, задача нахождения стоимостного минимума при фиксированных долях отдельных компонентов шихты сводится к совместному решению системы уравнений (13.12) и модели линейного программирования (13.8), (13.11).

Система уравнений (13.12) может быть сведена к одному уравнению. В самом деле, из (13.12) можно получить

$$\zeta_l = \frac{q_l k_{l+p}}{q_s k_{s+p}} \zeta_s, \quad l = \overline{1, r},$$

где s – индекс какого-то выбранного фиксированного компонента шихты.

Тогда правую сумму знаменателя (13.12) можно записать в виде

$$\sum_{i=p+1}^{p+r} \frac{\zeta_l}{k_i} = \frac{\zeta_s}{q_s k_{s+p}} \sum_{l=1}^r q_l, \quad l = i - p.$$

Подстановка в (13.12) дает

$$q_s = \frac{\zeta_s}{k_{s+p} \left(\sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i} + \frac{\zeta_s}{q_s k_{s+p}} \sum_{l=1}^r q_l \right)}.$$

Откуда получено новое ограничение модели линейного программирования:

$$\sum_{i=1}^p \frac{z_i}{k_i} - \frac{\zeta_s}{q_s k_{s+p}} (1 - \sum_{l=1}^r q_l) = 0.$$

Тогда окончательно ограничения (13.11) задачи принимают вид:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{нп}} - C_s \sum_{i=p+1}^{p+r} a_{ij} q_l k_i) y_0 &\geq 0, \quad j = \overline{1, n}; \quad l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{вп}} - C_s \sum_{i=p+1}^{p+r} a_{ij} q_l k_i) y_0 &\leq 0, \quad j = \overline{1, n}; \quad l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p \frac{1}{k_i} y_i &= 1, \\ \sum_{i=1}^p y_i - (1 - C_s \sum_{l=1}^r q_l k_{l+p}) y_0 &= 0, \\ \sum_{i=1}^p \frac{1}{k_i} y_i - C_s (1 - \sum_{l=1}^r q_l) y_0 &= 0, \end{aligned} \quad (13.13)$$

$$\text{где } C_s = \frac{\zeta_s}{q_s k_{s+p}}. \quad (13.14)$$

Анализ (13.13) показывает, что в последнем равенстве, с учетом третьего равенства с конца, первое слагаемое можно приравнять к единице. Тогда (13.13) принимает вид:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{нп}} - C_s \sum_{i=p+1}^{p+r} a_{ij} q_l k_i) y_0 &\geq 0, \quad j = \overline{1, n}; \quad l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p a_{ij} y_i - ([j]_{\text{вп}} - C_s \sum_{i=p+1}^{p+r} a_{ij} q_l k_i) y_0 &\leq 0, \quad j = \overline{1, n}; \quad l = i - p, \\ \sum_{i=1}^p \frac{1}{k_i} y_i &= 1, \\ \sum_{i=1}^p y_i - (1 - C_s \sum_{l=1}^r q_l k_{l+p}) y_0 &= 0, \\ C_s (1 - \sum_{l=1}^r q_l) y_0 &= R, \end{aligned} \quad (13.15)$$

где $R = 0$ при $C_s = 0$ и $R = 1$ при $C_s \neq 0$.

Из ограничений (13.15) можно увидеть, что целевая функция зависит не только от y_i , но и от значения C_s .

Для представленной задачи разработаны алгоритм решения и компьютерная программа.

В частности, для решения задачи линейного программирования (13.8), (13.15) в программе реализован двухстадийный симплекс-метод.

Последовательность решения следующая. Увеличивая значение C_s от нуля до значения, полученного из (13.14) при $\zeta_s = 1$, находят сначала нижнюю границу существования решения, а затем верхнюю. Уточняют каждую границу методом половинного деления, а далее находят в этом диапазоне минимум целевой функции, как функции одного переменного C_s , методом дихотомического поиска.

13.2. Программа оптимизации и пример расчета

Начальным этапом использования программы является создание таблицы определенной структуры с исходной информацией о рассматриваемых компонентах шихты, с указанием содержания и степени перехода в сплав элементов шихты. Количество компонентов шихты и ее элементов не ограничено. Перед расчетом пользователь производит выбор рассматриваемых компонентов шихты, указывая, если требуется, долю компонентов с фиксированной долей. В случае пустого пространства допустимых решений выдается сообщение о неравенстве, которое вызывает несовместность ограничений.

При отсутствии решения и наличии компонентов с фиксированной долей в программе предусмотрена коррекция как фиксированной доли отдельного компонента, так и фиксированных долей совокупности компонентов по задаваемому пользователем соотношению между ними. Максимально возможное количество данного компонента в первом случае и компонентов, обусловленных заданным их соотношением во втором случае, при которых задача получает область допустимых значений, находят методом половинного деления.

Исходная информация оформляется на рабочем листе книги MS Excel в виде таблиц определенной структуры (рис. 13.1). Первая колонка таблицы, «Исходная информация», указывает на включение в рассмотрение соответствующего компонента шихты, стоящего справа во второй колонке. Далее следуют колонки с химическими элементами, для каждого из которых указывается процентное содержание в шихте и степень извлечения.

Исходная информация													
Включить компонент в шихту	Компонент шихты	P		Mn		Si		Fe		C, усл. ед.	Фиксированная доля компонента шихты		
		% масс.	η										
Нет	МФШ	0,017	0,9	40,5	0,8	13,8	0,4	0,2	0,95	236,6	-		
Нет	АМНВ-2	0,220	0,9	39,8	0,8	11,4	0,4	2,6	0,95	144,0	-		
Да	Кварцит	0,000	0,9	0,0	0,8	44,3	0,4	0,0	0,95	21,1	-		
Нет	АМНВ-1	0,220	0,9	47,4	0,8	9,3	0,4	2,3	0,95	146,0	-		
Нет	БАФ	0,190	0,9	42,4	0,8	12,5	0,4	1,6	0,95	149,5	-		
Нет	АМНШ	0,100	0,9	38,0	0,8	13,0	0,4	2,5	0,95	143,6	0,2		
Да	Мп-концентрат	0,060	0,9	47,5	0,8	2,0	0,4	6,5	0,95	35,0	-		
Да	Отходы	0,400	0,9	28,0	0,8	10,1	0,4	1,5	0,95	2,0	-		
Нет	Fe-окатыши	0,100	0,9	0,5	0,8	2,3	0,4	48,4	0,95	70,0	-		

Содержание в сплаве					
Н.предел	В.предел	Н.предел	В.предел	Н.предел	В.предел
0,05	0,7	65	75	17	21
				0	100

Дополнительный переход элементов в сплав, % масс.			
C	Ca	Al	Fe
1,5	0,3	0,5	2,7

Рис. 13.1. Оформление исходной информации программы оптимизации состава многокомпонентной шихты

Количество рассматриваемых элементов произвольно.

Предпоследняя колонка показывает стоимость компонента шихты в условных единицах, последняя – желаемую долю компонента в шихте. Последующие таблицы располагаются через строку от предыдущей.

Следующая таблица показывает диапазон содержания в сплаве соответствующего элемента, указанного в таблице «Исходная информация».

Последняя таблица показывает дополнительный переход элементов в сплав. Важно соблюсти при оформлении таблиц указанные требования, чтобы исходная информация задачи была считана корректно. Рассмотрим пример расчета оптимального состава шихты для выплавки силикомарганца (ГОСТ 4756–77, изм. от 1.01.90).

Пусть набор компонентов шихты соответствует таблице «Исходная информация», показанной на рис. 13.1, то есть составляющие шихты – это Mn-концентрат, отходы и кварцит. Запуская программу на счет, получаем результат в следующем виде (рис. 13.2).

	Доля в шихте	Масса на 1000 кг сплава, кг
Кварцит	0,22645	734,512
Mn-концентрат	0,20482	664,354
Отходы	0,56874	1844,791

Прогнозируемый состав сплава						
P	Mn	Si	Fe	C	Ca	Al
0,700	66,569	21,000	9,431	1,500	0,300	0,500

Рис. 13.2. Расчетная шихтовка и прогнозируемый состав сплава

Второй вариант использования программы может быть полезен, когда в составе шихты необходимо зафиксировать наличие того или иного компонента. В этом случае в последней колонке таблицы «Исходная информация» указывается требуемая доля данного компонента в шихте (рис. 13.3).

Соответственное решение имеет вид (рис. 13.4).

Исходная информация												
Включить компонент в шихту	Компонент шихты	P		Mn		Si		Fe		С, усл. ед.	Фиксированная доля компонента шихты	
		% масс.	η									
Нет	МФШ	0,017	0,9	40,5	0,8	13,8	0,4	0,2	0,95	236,6	-	
Да	АМНВ-2	0,220	0,9	39,8	0,8	11,4	0,4	2,6	0,95	144,0	-	
Да	Кварцит	0,000	0,9	0,0	0,8	44,3	0,4	0,0	0,95	21,1	-	
Нет	АМНВ-1	0,220	0,9	47,4	0,8	9,3	0,4	2,3	0,95	146,0	-	
Нет	БАФ	0,190	0,9	42,4	0,8	12,5	0,4	1,6	0,95	149,5	-	
Да	АМНШ	0,100	0,9	38,0	0,8	13,0	0,4	2,5	0,95	143,6	0,2	
Да	Мп-концентрат	0,060	0,9	47,5	0,8	2,0	0,4	6,5	0,95	35,0	0,1	
Да	Отходы	0,400	0,9	28,0	0,8	10,1	0,4	1,5	0,95	2,0	0,3	
Нет	Fe-окатыши	0,100	0,9	0,5	0,8	2,3	0,4	48,4	0,95	70,0	-	

Содержание в сплаве					
Н.предел	В.предел	Н.предел	В.предел	Н.предел	В.предел
0,05	0,7	65	75	0	100
				17	21

Дополнительный переход элементов в сплав, % масс.		
С	Al	Fe
1,5	0,3	2,7

Рис. 13.3. Исходная информация для варианта расчета с фиксированным количеством некоторых компонентов шихты

	Доля в шихте	Масса на 1000 кг сплава, кг
АМнВ-2	0,26315	750,966
Кварцит	0,13685	390,551
АМнШ	0,20000	570,758
Мп-концентрат	0,10000	285,379
Отходы	0,30000	856,137

Прогнозируемый состав сплава						
P	Mn	Si	Fe	C	Ca	Al
0,524	71,284	17,000	8,893	1,500	0,300	0,500

Рис. 13.4. Результат расчета варианта с фиксированным количеством некоторых компонентов шихты

Для случая, когда при заданных начальных условиях решение задачи оптимизации отсутствует, предусмотрена его корректировка за счет отдельных компонентов шихты и всех фиксированных компонентов, с изменением последних в пропорции, задаваемой пользователем. Например, решение не существует, если в условии последней задачи потребовать заданную долю отходов равной 0,6.

После корректировки доли отходов в шихте получают результат (рис. 13.5).

	Доля в шихте	Масса на 1000 кг сплава, кг
АМнВ-2	0,00000	0,000
Кварцит	0,14549	455,491
АМнШ	0,20000	626,133
Мп-концентрат	0,10000	313,066
Отходы	0,55451	1735,975

Прогнозируемый состав сплава						
P	Mn	Si	Fe	C	Ca	Al
0,698	69,817	18,591	8,594	1,500	0,300	0,500

Рис. 13.5. Результат корректировки расчета при начальной приведенной доле отходов в шихте, равной 0,6

Возможность оперативного расчета состава шихты для ряда граничных условий, соответствующих задачам оптимизации в промышленности: необходимость использования отдельного материала, имеющегося на складе; вовлечение техногенного сырья, содержащего значительное количество вредных примесей; подбор соотношения материалов для получения сплава заданного состава и ряд других – позволяет ускорить процесс принятия решений и повысить эффективность работы технологов предприятия.

14. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФЕРРОСПЛАВНЫХ ПЕЧЕЙ

Предварительно, перед расчетом печи [8], производится технологический расчет производства заданного вида ферросплава, определяется состав шихты.

14.1. Рудовосстановительная печь

Ниже приведен пример расчета рудовосстановительной печи РКЗ-33 для производства ферросилиция марки ФС65.

14.1.1. Электрический расчет

Определение мощности печи

Активную мощность (P_a) электрической установки ферросплавной печи определяют по номинальному значению полной мощности (S_{TR}) электропечного трансформатора, под конкретный технологический процесс:

$$P_a = S_{TR} \cdot \cos \varphi,$$

где S_{TR} – мощность трансформатора (табл. П.1.17),

$\cos \varphi$ – коэффициент мощности (табл. П.1.10).

$$P_a = 40000 \cdot 0,92 = 36800 \text{ кВт.}$$

При известном значении электрического КПД $\eta_{эл}$ определяют активную мощность ванны (полезную мощность):

$$P_{пол} = P_a \cdot \eta_{эл},$$

$$P_{пол} = 36800 \cdot 0,89 = 32752 \text{ кВт.}$$

Активная мощность ванны на один электрод:

$$P_{пол(ф)} = P_{пол} / N,$$

где N – число электродов проектируемой печи.

$$P_{пол(ф)} = 32752 / 3 = 10917 \text{ кВт.}$$

Определение электрических параметров

Электрические параметры ферросплавной печи определяют из условия подобия электрического поля ванны, имеющей при данном технологическом процессе определенное удельное электрическое сопротивление ρ (табл. П.1.18).

Рабочее полезное фазовое напряжение $U_{пф}$:

$$U_{пф} = C \cdot P_{пол(ф)},$$

где $P_{\text{пол}(\phi)}$ – полезная мощность на один электрод, кВт;

n – показатель степени, равный 0,33 (табл. П.1.10);

C – коэффициент, характеризующий электрическое поле ванны печи при данном технологическом процессе (табл. П.1.10).

$$U_{\text{пф}} = 5,4 \cdot 109170,33 = 5,4 \cdot 19,35 = 116,13 \text{ В.}$$

Определяют рабочий ток в электроде:

$$I_{\text{эл}} = P_{\text{пол}(\phi)} / U_{\text{пф}},$$

$$I_{\text{эл}} = 10917 / 116,13 = 94,01 \text{ кА.}$$

Ранее были приняты ориентировочные значения $\cos \phi$ и $\eta_{\text{эл}}$. Для определения указанных величин необходимо знать активное сопротивление ванны, реактивное сопротивление ($X_{\text{кс}}$) и активное сопротивление короткой сети ($R_{\text{кс}}$).

Сопротивление ванны:

$$R_{\text{в}} = P_{\text{пол}} \cdot 10^3 = 32752 \cdot 10^3 = 0,0012 \text{ Ом.}$$

Принимается для печи РКЗ-33:

$$R_{\text{кс}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}; X_{\text{кс}} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом.}$$

Электрический КПД

$$\eta_{\text{эл}} = R_{\text{в}} = 0,0012 = 0,91; R_{\text{в}} + R_{\text{кс}} = 0,0012 + 1,3 \cdot 10^{-4},$$

что хорошо согласуется с ранее принятым значением.

Коэффициент мощности можно приблизительно определить из выражения:

$$\cos \phi = R_{\text{кс}} + R_{\text{в}} = 1,3 \cdot 10^{-4} + 0,0012 = 0,815(R_{\text{в}} + R_{\text{кс}})^2 + X_{\text{кс}}(1,3 \cdot 10^{-4} + 0,0012)^2 + 9,3 \cdot 10^{-4},$$

что также хорошо согласуется с данными табл. П.1.10.

Линейное напряжение печного трансформатора, соответствующее величине $U_{\text{пф}}$, определяется по формуле:

$$U_{\text{л}} = 3 \cdot U_{\text{пф}} = 3 \cdot 116,13 = 269,46 \text{ В.}$$

Учитывая необходимость наличия пониженного напряжения при разогреве печи в пусковой период, а также возможность повышения мощности установки, определяют низшее и высшее значения рабочего напряжения:

$$U_p = 0,8 \cdot U_{л}; \quad U_p = 0,8 \cdot 269,46 = 232,2 \text{ В},$$

$$U_a = 1,2 \cdot U_{л}; \quad U_a = 1,2 \cdot 269,46 = 323,35 \text{ В}.$$

14.1.2. Определение геометрических размеров печи

Для определения геометрических размеров ванны необходимо знать размер диаметра электродов. Диаметр самоспекающихся электродов определяется исходя из его теплового баланса. Между током и диаметром электрода установлена степенная зависимость.

Для ФС65:

$$d_{эл} = (I_{эл})^{1/m} \cdot 1000 = (94,01)^{1/1,7} \cdot 1000 = 1524.$$

По размерному ряду самоспекающихся круглых электродов принимают $d_{эл} = 1500$ мм.

Для электрода диаметром 1500 мм принимают толщину кожуха электрода 4,0 мм, максимально допустимый ток электрода 4,5–12 кА.

Допустимая величина плотности тока электрода, по табл. П.1.19, $J = 5,7 \text{ А/см}^2$.

Размеры ферросплавных печей рассчитывают из условия геометрического подобия ванн действующих печей с высокими технико-экономическими показателями, выбираемых в качестве образцовых.

Единство электрических и геометрических параметров печи заложено в критериях электрического и технологического подобия (табл. П.1.20).

В качестве определяющего линейного размера геометрического подобия ванн ферросплавных печей принят расчетный размер диаметра электрода $d_{эл}$. В качестве образцовой печи принята печь РКЗ-21. Следует определить для нее значения коэффициентов

$$b_1 = 1,84; f_1 = 1,08; L_1 = 1,88,$$

$$b = b_1 \cdot d_{эл} = 1,74 \cdot 1500 = 2610 \text{ мм}.$$

$$f = f_1 \cdot d_{эл} = 1,08 \cdot 1500 = 1620 \text{ мм}.$$

$$L = L_1 \cdot d_{эл} = 1,88 \cdot 1500 = 2820 \text{ мм}.$$

Диаметр ванны на уровне блоков:

$$D_{в} = 2 \cdot (b_1 + f_1) \cdot d_{эл} = 2 \cdot (1,74 + 1,08) \cdot 1500 = 8460 \text{ мм}.$$

Диаметр ванны выше угольных блоков:

$$d_{\text{в}} = 5,3 \cdot d_{\text{эл}} = 5,97 \cdot 1500 = 8955 \text{ мм.}$$

Внутренний диаметр кожуха

$$D_{\text{к}} = d_{\text{в}} + 2 \cdot \delta_{\text{см}} = 7950 + 2 \cdot 750 = 9450 \text{ мм.}$$

При определении диаметра распада электродов необходимо:

а) обеспечить равномерный прогрев материалов и избежать возможности быстрого разогрева футеровки:

б) предусмотреть необходимое расстояние между токонесущими элементами конструкции разных фаз печи.

Диаметр распада электродов

$$D_{\text{рЭ}} = 2 \cdot b_1 \cdot d_{\text{эл}} = 2 \cdot 2,31 \cdot 1500 = 4001 \text{ мм.}$$

Согласно рекомендациям соотношение диаметра распада электродов к диаметру электрода должно быть 2,5–2,8.

В данном случае

$$K = 4001 / 1500 = 2,67,$$

что хорошо согласуется с табл. П.1.19 и П.1.20.

Для печи с вращающейся ванной:

$$D_{\text{лрЭ}} = 0,9 \cdot D_{\text{рЭ}} = 0,9 \cdot 4001 = 3600 \text{ мм.}$$

Глубина погружения электродов в шихту:

$$H = L - I - h = 2820 - 900 - 200 = 1720 \text{ мм.}$$

Толщина подины на мощных печах составляет около 2 м.

Под изготавливается из следующих материалов, мм:

- | | |
|-----------------------------------|-------|
| 1. Асбест | 30; |
| 2. Шамотная крупка | 80; |
| 3. Шамотный кирпич на шлаку | 530; |
| 4. Угольные блоки и подовая масса | 1360. |
| Итого 2000. | |

Таким образом, высота печи:

$$L_{\text{п}} = L + S_{\text{п}} = 2720 + 2000 = 4720 \text{ мм.}$$

Расчет глубины ванны

Производительность печи:

$$P_p = \frac{4000 \cdot 24 \cdot 0,83 \cdot 0,95 \cdot 0,97 \cdot 0,95}{7610} = 91,7 \text{ т/сут,}$$

$$M_{\text{плавки}} = 91,7 / 7 = 7,64 \text{ т.}$$

Из практики работы ферросплавных предприятий и результатов технологического расчета [1, 2, 20, 38]:

	m_p	$\gamma, \text{т/м}^3$
руда	1,560	1,5
восстановитель	0,720	0,7
стружка	0,343	2

Из этого следует, что объем, занимаемый шихтовыми материалами и металлом, соответственно:

$$V_{\text{ш.м}} = 1,56 \cdot 1,5 \cdot 7,64 + 0,720 \cdot 0,7 \cdot 7,64 + 0,343 \cdot 2 \cdot 7,64 = 27,06 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{Ме}} = 3500 \cdot 7,64 = 26,7 \text{ м}^3.$$

Объем ванны равен:

$$V_{\text{ванны}} = 27,06 + 26,7 = 53,76 \text{ м}^3.$$

Следовательно, глубина ванны равна

$$l = 53,76 / 8,46 = 6,35 \text{ м} = 6350 \text{ мм.}$$

14.1.3. Результаты расчетов

Показатели параметров печи:

1. Активная мощность печи $P_a = 36800$ кВт.
2. Полезная мощность печи $P_{\text{пол}} = 32752$ кВт.
3. Количество электродов печи $N = 3$.
4. Полезное фазовое напряжение $U_{\text{пф}} = 116,13$ В.
5. Рабочий ток в электроде $I_э = 94,01$ кА.
6. Диаметр электрода $d_э = 1500$ мм.
7. Диаметр распада электродов $D_{\text{рэ}} = 4001$ мм.
8. Диаметр ванны на уровне угольных блоков $D_B = 8460$ мм.
9. Диаметр ванны выше уровня угольных блоков $D_B = 7950$ мм.

10. Внутренний диаметр кожуха $\kappa = 9450$ мм.
11. Высота шахты $L = 2720$ мм.
12. Заглубление электрода в шихту $H = 1720$ мм.
13. Высота печи $L_{\text{п}} = 4632$ мм.
14. Глубина ванны $l = 6350$ мм.

По результатам расчетов размеров печи выполняется чертеж плана и разреза цеха для производства соответствующего ферросплава (рис. 14.1, 14.2).

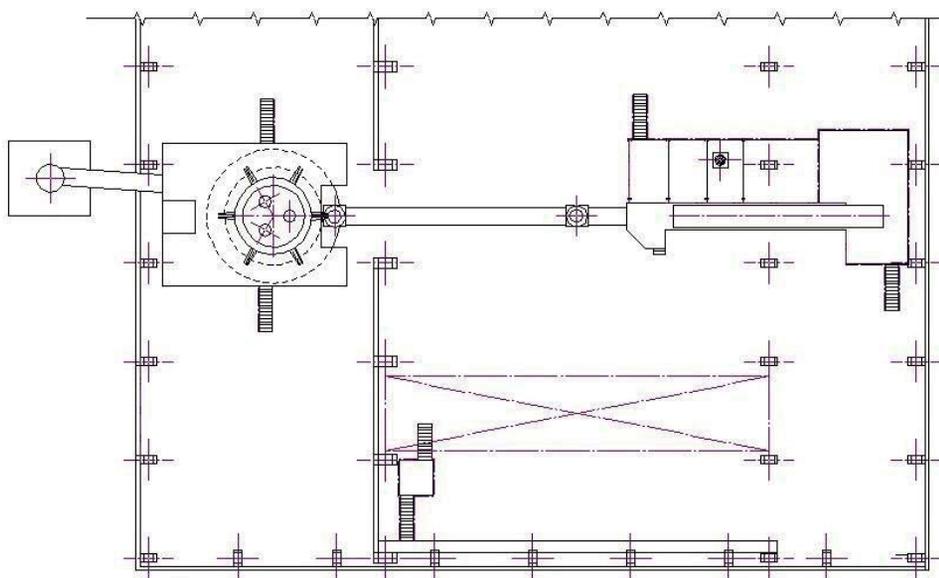


Рис. 14.1. План цеха

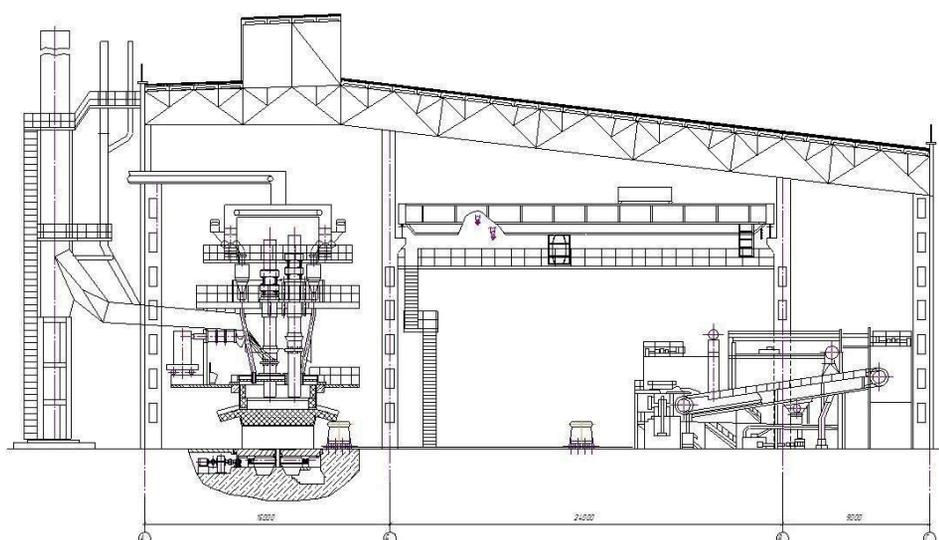


Рис. 14.2. Разрез цеха

Выбор типа цеха осуществляется самостоятельно из имеющихся вариантов компоновки и расположения оборудования [38].

14.2. Рафинировочная печь

В данном примере расчета проектируемая электрическая установка должна обеспечить заданные:

- производительность печи – 17000 т/год;
- расход электроэнергии на 1 т готового продукта, W_y , кВт·ч/т;
- электрический КПД, учитывающий активные потери в электропечном контуре, $\eta_{эл} = 0,95$;
- коэффициент мощности на уровне действующих печей, $\cos \varphi = 0,955$;
- коэффициенты использования времени и мощности трансформатора.

По расчету геометрии печи требуется выполнить чертежи общего вида рафинировочной печи РКО-5,5 и плана цеха по производству низкоуглеродистого феррохрома, а также подготовить пояснительную записку.

14.2.1. Электрический расчет

Определение мощности печи

Активную мощность электрической установки (P_a) ферросплавной печи и номинальное значение полной мощности печного трансформатора ($S_{тр}$) определяют по заданной годовой производительности (G) под конкретный технологический процесс по наилучшему достигнутому на данное время удельному расходу энергии W_y (табл. П.1.10).

$$P_a = G \cdot W_y / (8760 \cdot K_n \cdot K_b \cdot K_m),$$

где K_n – коэффициент, учитывающий снижение напряжения в питающей энергосистеме. При допустимом колебании первичного напряжения 5 % (ГОСТ 13109–67). Принимается $K_n = 0,965$.

K_b – коэффициент использования календарного времени с учетом простоев на плановые ремонты оборудования и технологические простои. Для рафинировочных печей $K_b = 0,89$.

K_M – коэффициент использования номинальной мощности трансформатора.

С учетом периодического характера процесса принимают $K_M = 0,875$.

$$P_a = 17000 \cdot 2300 / (8760 \cdot 0,965 \cdot 0,89 \cdot 0,875) = 5939,46 \text{ кВт.}$$

Полная мощность трансформатора равна:

$$S_{\text{тр}} = P_a / \cos \varphi,$$

$$S_{\text{тр}} = 5939,46 / 0,955 = 6219,33 \text{ кВ}\cdot\text{А.}$$

Номинальную мощность электрического трансформатора выбирают из размерного ряда мощностей ферросплавных печей, МВ·А: 2,5–3,5–4,5–7,5.

Значение электрического КПД ($\eta_{\text{эл}}$) берется из табл. П.1.21, 1.22.

$$P_{\text{полн}} = P_a \cdot \eta_{\text{эл}},$$

$$P_{\text{полн}} = 5939,46 \cdot 0,95 = 5642,49 \text{ кВт.}$$

Активная мощность ванны:

$$P_{\text{полн1}} = P_{\text{полн}} / N, \quad (14.1)$$

где N – число электродов проектируемой печи.

$$P_{\text{полн1}} = 5642,49 / 3 = 1880,83 \text{ кВт.}$$

14.2.2. Определение электрических параметров

Рабочее фазовое напряжение $U_{\text{пф}}$:

$$U_{\text{пф}} = C \cdot P_{\text{полн1}}^n, \quad (14.2)$$

где n – показатель степени, равный 0,25 для шлаковых процессов;

C – коэффициент, характеризующий технологический процесс.

$$U_{\text{пф}} = 16 \cdot 5642,49^{0,25} = 138,67.$$

С учетом формул (14.1) и (14.2) определяют рабочий ток в электроде:

$$I_3 = P_{\text{полн1}} / U_{\text{пф}}, I_3 = 1880,83 / 138,67 = 13,56 \text{ кА.}$$

По допустимой плотности тока j (табл. П.1.19) определяют размер электрода:

$$d_3 = 360 \cdot \sqrt{I_3 / j},$$

где j – технологически рациональное значение плотности тока для графитизированного (самообжигающегося) электрода, А/см².

$$d_3 = 360 \cdot \sqrt{13,56 / 15} = 342,32 \text{ см.}$$

Линейное напряжение на выводах трансформатора:

$$U_2 = U_{\text{пф}} \cdot \sqrt{3} / (\cos \varphi \cdot \eta_{\text{эл}}),$$
$$U_2 = 138,67 \cdot \sqrt{3} / (0,955 \cdot 0,95) = 264,74 \text{ В.}$$

Для рафинировочных процессов производства ферросплавов достаточно иметь 5–7 ступеней напряжения, причем в первый период плавки и на заключительной стадии величина напряжения составляет обычно $1,2 U_2$ и $0,8 U_2$.

Интервал напряжений вторичной сети составляет:

$$\Delta U = 0,8 U_2 / 1,2 U_2.$$

Сопротивление ванны:

$$R_{\text{в}} = U_{\text{пф}} / I_{\text{э}},$$
$$R_{\text{в}} = 138,67 / 13,56 = 10,22 \text{ Ом.}$$

С учетом электрических параметров вторичного токопровода рудовосстановительных электропечей величины электрического КПД и коэффициента мощности определяются формулами:

$$\eta_{\text{эл}} = R_{\text{в}} / (R_{\text{в}} + r_{\text{кс}}),$$
$$\eta_{\text{эл}} = 10,22 / (10,22 + 0,22) = 107,39\%.$$
$$\cos \varphi = \sqrt{1 - (I_{\text{э}} \cdot X_{\text{кс}} / U_{\text{пф}})^2},$$
$$\cos \varphi = \sqrt{1 - (13,56 \cdot 1,4 / 138,67)^2} = 0,929.$$

Полученные значения коэффициентов не должны более чем на 5 % отличаться от ранее принятых.

Расчитываются уточненные электрические параметры печи по известным выражениям.

Полезная мощность печи:

$$P_{\text{полн}} = 3 \cdot I_{\text{э}}^3 \cdot R_{\text{в}},$$
$$P_{\text{полн}} = 3 \cdot 13,56^3 \cdot 10,22 = 5642,49 \text{ кВт.}$$

Активная мощность:

$$P_{\text{а}} = P_{\text{полн}} / \eta_{\text{эл}},$$
$$P_{\text{а}} = 5642,49 / 107,39 = 52,53 \text{ кВт.}$$

Полная мощность трансформатора:

$$S_{\text{тр}} = P_a / \cos \varphi,$$

$$S_{\text{тр}} = 52,53 / 0,929 = 56,55 \text{ кВ}\cdot\text{А}.$$

Исходя из этих данных, выбирают трансформатор с электродами марки ЭГ00, их диаметр 350 мм, и допустимым рабочим током графитированных электродов $I_3 = 23,1$ кА.

14.2.3. Определение геометрических параметров

Форма и геометрия ванны предусматривает загрузку, поэтапное плавление, накопление расплава, последующий выпуск. В большинстве вариантов технологии предпочтителен вариант с накоплением металла в промежуточном (после расплавления 2/3 навески шихты на плавку) выпуске шлака. Форма ванны – коническая. Объем конической части ванны рассчитан на загрузку шихтовых материалов в объеме не менее 2/3 навески на плавку. Диаметр распада электродов и ванны ведут по максимально допустимым мощностям на соответствующую площадь поверхности ванны (табл. П.1.19).

$$(q_s)_в = 4 \cdot P_{\text{полн}} / \pi \cdot D_в,$$

$$(q_s)_в = 4 \cdot 5642,49 / 3,14 \cdot 3,46^2 = 86119,46.$$

Откуда

$$D_в = 1,129 \cdot \sqrt{P_{\text{полн}} / (q_s)_в},$$

$$D_в = 1,129 \cdot \sqrt{5642,49 / 600} = 3,47 \text{ м}.$$

Диаметр распада принимается равным 3,45 м.

$$D_p = 1,129 \cdot \sqrt{P_{\text{полн}} / (q_s)_p},$$

$$D_p = 1,129 \cdot \sqrt{5642,49 / 5200} = 1,17 \text{ м}.$$

Диаметр распада электродов принимается 1 м.

Практика действующих ферросплавных печей дает соотношение:

$$D_p = (2,8 \dots 3,66) d_3.$$

Выход металла в плавке рассчитывают по объему активной энергии за время плавки и удельному расходу электроэнергии:

$$G_{\text{плавки}} = P_{\text{а}} \cdot \tau_{\text{пл}} / W_{\text{у}}.$$

Значение удельного расхода и время плавки принимают по известным из практики работы ферросплавных предприятий данным [1, 2]. Согласно этому выбирают значение удельного расхода равным 2300, а время плавки – равным 150 мин.

$$G_{\text{плавки}} = 52,53 \cdot 150 / 2300 = 3,42 \text{ т.}$$

Выход металла принимается равным 3 т.

Исходя из вышеизложенных данных по технологическому ряду трансформаторов выбирают электропечной трехфазный трансформатор с принудительным охлаждением марки ЭТЦПК-12500/10 (табл. П.1.21).

После вычисления мощности печи, удельного расхода и выхода металла выбирают рафинировочную печь открытого типа РКО-5,5 мощностью 5,5 кВт.

По результатам расчетов размеров печи выполняется чертеж плана и разреза цеха для производства соответствующего ферросплава либо общего вида печи и плана цеха (рис. 14.3, 14.4).

Выбор типа цеха осуществляется студентом самостоятельно из имеющихся вариантов компоновки и расположения оборудования [38].

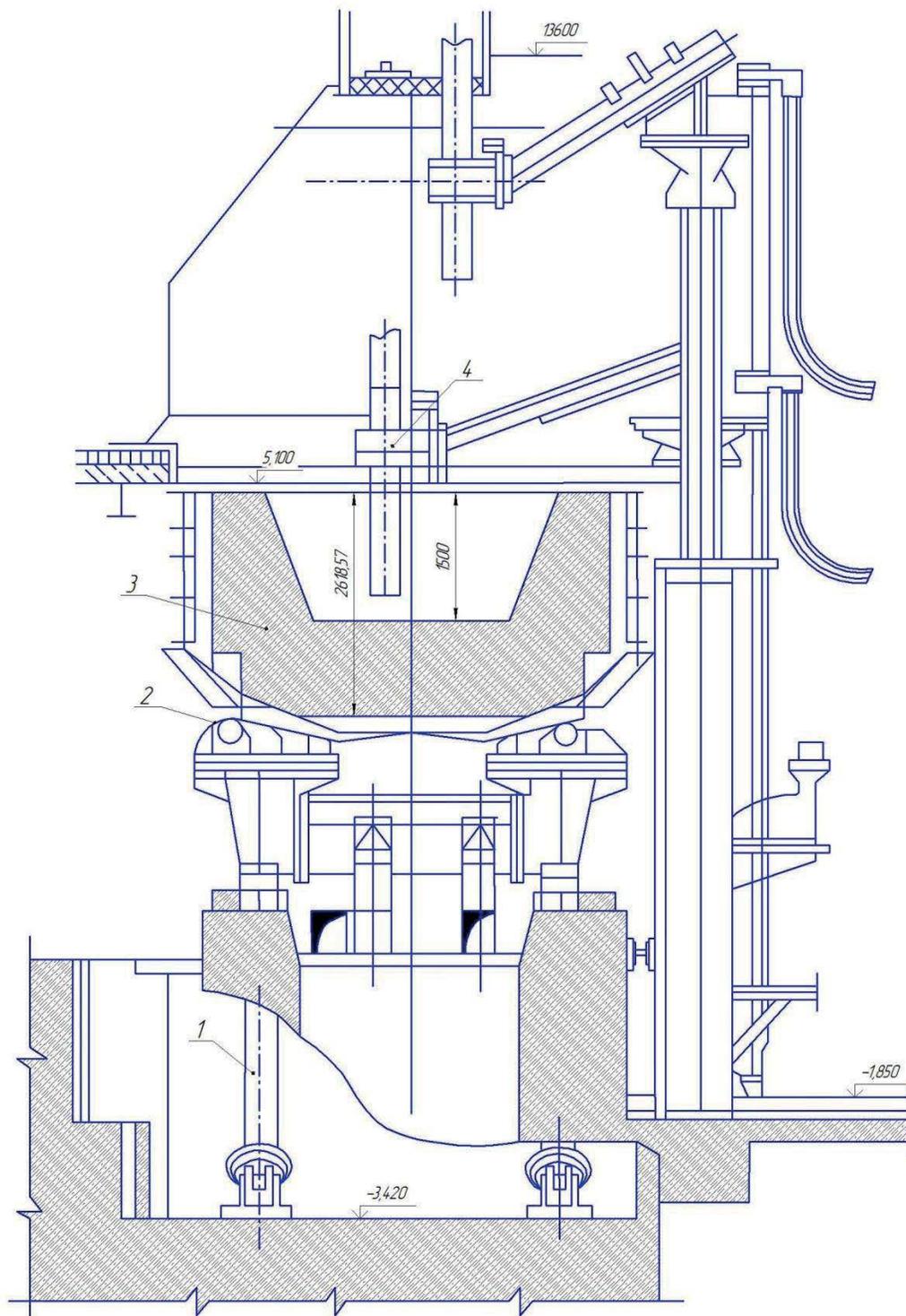


Рис. 14.3. Общий вид рафинировочной печи 5,5 МВ·А:

- 1 – гидродомкраты для наклона ванны; 2 – опорные катки механизма вращения;
 3 – ванна; 4 – головка электродержателя

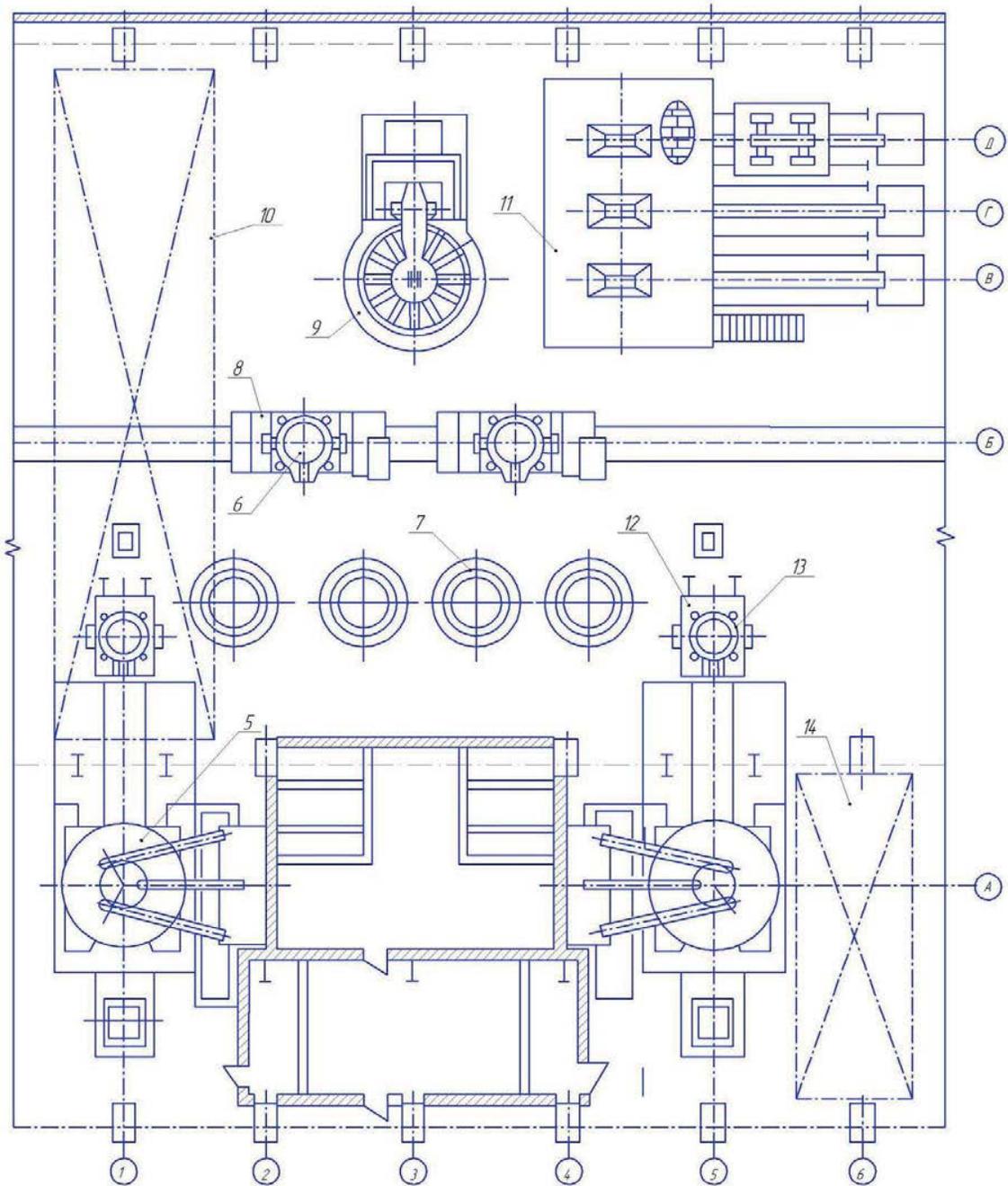


Рис. 14.4. План цеха, оборудованной рафинировочными печами 5,5 МВ·А:
 1 – электропечь РКО-5,5; 2 – шлаковая чаша; 3 – стенд для ремонта ковшей;
 4 – шлаковоз; 5 – вакуумкамера; 6 – разливочный кран; 7 – разливочная машина;
 8 – транспортная тележка; 9 – ковш; 10 – мостовой кран

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше были изложены основы технологии выплавки наиболее распространенных ферросплавов. Кратко изложены физико-химические основы металлургии отдельных сплавов. Представлены характеристики сырых материалов и способы их подготовки. Приведены примеры расчетов шихт и составления балансов получения сплавов (материального, теплового, энергетического), полученных из различных исходных материалов по различным технологиям, позволяющие определить параметры плавильных печей, их размеры, провести технико-экономический анализ процесса выплавки и оценить качество исходного сырья. Также была представлена математическая модель, позволяющая оптимизировать процесс производства ферросплавов как с позиций возможности получения сплава заданного состава из определенного сырья, так и с позиций минимизации стоимости шихтовых материалов.

Все это призвано помочь будущим специалистам в проведении расчетов по выбору шихтовых материалов, восстановителей и прогнозу результатов плавки. Освоив приведенную в данном пособии теорию, студенты смогут более осозанно и продуктивно приступить к выбору технологии и способа выплавки ферросплавов на практике. Освещенные в последних главах примеры расчетов показателей процессов будут также полезны при выполнении курсовых, дипломных проектов и выпускных квалификационных работ.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. Е. Производство ферросплавов // Электromеталлургия : учеб. для вузов. Ч. 2. М. : Metallurgizdat, 1951. 496 с.
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов : учеб. для вузов. М. : Metallургия, 1988. 784 с.
3. Еднерал Ф. П., Филиппов А. Ф. Расчеты по электromеталлургии стали и ферросплавов : учебн. пособие. М. : Metallurgizdat, 1963. 230 с.
4. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев [и др.]. Екатеринбург : УрО РАН, 1977. 228 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М., 1976. 584 с.
6. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А. Н. Крестовников [и др.]. М. : Metallurgizdat, 1963. 416 с.
7. Павлов В. А., Жучков В. И. Технологические расчеты углевосстановительного процесса производства ферросплавов. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. 28 с.
8. Павлов В. А., Луценко В. Т. Расчет параметров ферросплавных печей. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 38 с.
9. Павлов В. А., Жучков В. И. Расчет материального и теплового балансов силикотермического процесса получения ферросплавов : методические указания к выполнению курсового и дипломного проектирования по курсу «Теория и технология производства ферросплавов». Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. 26 с.
10. Павлов В. А., Жучков В. И. Расчет материального и теплового балансов силикотермического производства феррохрома. Определение параметров плавки : методические указания к выполнению курсового

и дипломного проектирования по курсу «Теория и технология производства ферросплавов». Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. 20 с.

11. Плинер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М. : Metallurgizdat, 1963. 175 с.

12. Павлов В. А. Внепечное металлотермическое производство ферросплавов. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. 36 с.

13. Мурач Н. Н. Справочник металлурга по цветным металлам. Т. 1. 2-е изд., испр. и доп. М. : Metallurgizdat, 1953. 1154 с.

14. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец / В. И. Жучков [и др.]. Екатеринбург : УрО РАН, 2007. 414 с.

15. Гасик М. И. Марганец. М. : Metallurgiya, 1992. 607 с.

16. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология : моногр. / В. П. Чернобровин [и др.]. Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2009. 294 с.

17. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 2. Низкоуглеродистые сплавы / В. И. Жучков [и др.]. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 443 с.

18. Никопольские ферросплавы / М. И. Гасик [и др.]. Днепропетровск : Системные технологии, 2004. 272 с.

19. Гаврилов В. А., Гасик М. И. Силикотермия марганца. Днепропетровск : Системные технологии, 2001. 512 с.

20. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов : учеб. для вузов. Днепропетровск : Системные технологии, 2005. 448 с.

21. Жучков В. И., Павлов В. А. Пример расчета углевосстановительного процесса получения ферросплавов : методические указания к выполнению курсового и дипломного проектирования по курсу «Теория и технология производства ферросплавов». Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 1994. 20 с.

22. Гасик М. И., Сезоненко О. Н. Исследование фазового состава шлаков на различных стадиях выплавки металлического марганца силикотермическим способом // Сталь. 2008. № 5. С. 48–57.
23. Друинский М. И., Жучков В. И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата : Наука, 1988. 208 с.
24. Поволоцкий Д. Я., Рошин В. Е., Мальков Н. В. Электротехнология стали и ферросплавов: учебн. пособие. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Металлургия, 1995. 592 с.
25. Гасик М. И., Зубов В. Л. Электротехнология ферросилиция. Днепропетровск : Системные технологии, 2002. 704 с.
26. Бесков С. Д. Техно-химические расчеты. М. : Metallurgizdat. 1963. 468 с.
27. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск, 1957. 646 с.
28. Куликов И. С. Механизм восстановления окислов железа, марганца и хрома // Механизм и кинетика восстановления металлов : сб. трудов. М., 1970. С. 19–24.
29. Хром Казахстана / В. И. Гриненко [и др.]. М. : Металлургия, 2001. 416 с.
30. Абдулабеков Е. Э., Каскин К. К., Нурумгалиев А. Х. Теория и технология производства хромистых сплавов : учебн. пособие. Алматы : Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе, 2010. 280 с.
31. Технология низкоуглеродистого феррохрома / В. Н. Карноухов [и др.]. Екатеринбург : УрО РАН, 2001. 470 с.
32. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд : моногр. / В. П. Чернобровин [и др.]. Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. 346 с.
33. Лякишев Н. П., Гасик М. И. Металлургия хрома. М. : ЭЛИЗ, 1999. 582 с.

34. Бобкова О. Силикотермическое восстановление металлов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Metallurgiya, 1991. 174 с.
35. Егоров А. В. Расчет мощности и параметров электропечей черной металлургии : учебн. пособие для вузов. М. : Metallurgiya, 1990. 280 с.
36. Давыдов К. Н., Гельд П. В., Серебренников Н. Н. Теплоемкость и термическое расширение сплавов кремния с железом, хромом и марганцем // Физико-химические основы производства сталей : сб. тр. Изд. АН СССР, 1957. С. 350–369.
37. Аллюминотермия / Н. П. Лякишев [и др.]. М. : Metallurgiya, 1978. 424 с.
38. Мысик В. Ф., Жданов А. В. Проектирование и оборудование электроферросплавных цехов. Екатеринбург : УрФУ, 2014. 526 с.
39. Воронов Ю. И., Зайко В. П., Жучков В. И. Технология молибденсодержащих ферросплавов. Екатеринбург : УрО РАН, 2000. 267 с.
40. Зеликман А. И., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. 3-е изд. М. : Metallurgiya, 1978. 560 с.
41. Гасик Л. Н., Игнатъев В. С., Гасик М. И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. К. : Техніка, 1975. 152 с.
42. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М. : Metallurgiya, 1969. 252 с.
43. Технология ванадийсодержащих ферросплавов / В. П. Зайко [и др.]. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. 515 с.
44. Сырьевая и топливная база черной металлургии : учебн. пособие для вузов / Л. И. Леонтьев [и др.]. М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. 304 с.
45. Особенности деванадации низкокремнистых чугунов / Л. А. Смирнов [и др.] // Сталь. 2010. № 5. С. 35–42.
46. Внедрение технологии выплавки низкокремнистого чугуна на НТМК / С. В. Филатов [и др.] // Сталь. 2010. № 5. С. 30–32.
47. Основы теории и технологии доменной плавки / А. Н. Дмитриев [и др.] . Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 547 с.

48. ООО «Научно-техническая производственная фирма "Эталон"» : Азотированный феррованадий [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ntpf-etalon.ru/fervanit> (дата обращения: 01.03.2016). Загл. с экрана.
49. Нохрина О. И., Рожихина И. Д., Романенко Ю. Е. Расчет шихты для выплавки ферросплавов : учебн. пособие. Новокузнецк : СибГИУ, 2007. 252 с.
50. Технология вольфрамсодержащих ферросплавов / В. П. Зайко [и др.]. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 557 с.
51. Gasik M. M. Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. USA : The Boulevard, 2013. 520 p.
52. Галезник А. Б., Одинокоев С. Ф., Шадеркин В. Я. Исследование качественных параметров мелкодисперсных порошков металлического хрома // Сталь. № 9. 2006. с. 37–41.
53. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 650 с.
54. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах : учебн. пособие. Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 1999. 256 с.
55. Цагарейшвили Д. Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, 1977. 262 с.
56. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев [и др.]. Екатеринбург, 1997. 231 с.
57. Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Свердловск, 1989. 68 с.
58. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. : Металлургия, 1994. 352 с.
59. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. в 4-х т. / Л. В. Гурвич [и др.]. М., 1980–1983. 8 кн.

60. Методика металлургической оценки качества марганцевого сырья по его химическому составу / П. Ф. Мироненко [и др.] // Сталь. 2000. № 8. С. 29–31.
61. Сравнительная оценка качества сырья для выплавки марганцевых сплавов / А. В. Коваль [и др.] // Сталь. 1997. № 1. С. 27–30.
62. Жданов А. В., Жучков В. И. Оценка металлургических характеристик рудного сырья ферросплавного производства : учебно-метод. пособие. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 26 с.
63. Жолобов Д. А. Введение в математическое программирование : учеб. пособие. М. : МИФИ, 2008. 376 с.
64. Оптимизация состава многокомпонентной шихты углеродовосстановительной плавки ферросплавов / М. И. Гасик [и др.] // Электromеталлургия. 1999. № 3. С. 35–40.
65. Хазан Г. Л. Поиск компромиссов при расчете оптимальной многокомпонентной шихты для металлургического расплава // Расплавы. 1994. № 1. С. 67–72.
66. Альтернативные методы диагностики многофакторного процесса / Г. Л. Хазан [и др.] // Расплавы. 2006. № 4. С. 77–81.
67. Хазан Г. Л., Кузнецов И. А. Идентификация многомерных объектов металлургического эксперимента // Расплавы. 2015. № 3. С. 85–96.
68. Оптимизация состава многокомпонентной шихты при выплавке ферросплавов в условиях нечеткого задания исходных данных / А. И. Михалев [и др.] // Современные проблемы электromеталлургии : сб. тр. Т. 6. Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии и методы в электromеталлургии ферросплавов. Днепропетровск : Системные технологии, 2003. С. 183–185.
69. Оптимизация параметров процессов ферросплавного производства с использованием методов нечеткого вывода / А. И. Михалев [и др.]. Днепропетровск : Системные технологии, 2008. 130 с.

70. Jipnang E., Monheim P., Oterdoom H. Process optimization model for FeMn and SiMn production // Proceedings of INFACON XIII – The Thirteenth International Ferro Alloy Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry. (June 9–12, 2013, Almaty, Kazakhstan). Vol. II. P. 811–819.
71. Гаврилов В. А., Поляков И. И., Поляков О. И. Оптимизация режимов работы ферросплавных печей. М. : Metallurgiya, 1996. 176 с.
72. Sverre E. Olsen, Tangstad M, Lin stad T. Production of manganese ferroalloys. Trondheim : SINTEF and Tapir Scademic Press, 2007. 243 p.
73. A feasibility study of recycling of manganese furnace dust / R. Shen [et al.] // Proceedings of The Eleventh International Ferroalloys Congress. Innovations in Ferro Alloy Industry (18–21 February, 2007). P. 507–519.
74. Utilization of ferroalloy -production wastes / A.V. Zhdanov [et al.] // Steel in Translation. 2014. Vol. 44. Iss. 3. P. 236–242.
75. Manganese ferroalloys production from Russian manganese ores / V. Ya. Dashevskiy [et al.] // Proceedings of INFACON XIV – The Fourteenth International Ferro Alloy Congress. Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferro-alloy industry (May 31 – June 4, 2015 , Kiev, Ukraine). Vol. I. P. 73–80.
76. Емлин Б. И., Гасик М. И. Справочник по электротермическим процессам. М. : Metallurgiya, 1978. 288 с.
77. Рудные месторождения СССР : в 3 т. [под ред. акад. В. И. Смирнова]. Изд. 2-е, перераб. и доп. М. : Недра, 1978. Т. 1. 352 с.
78. Рудные месторождения СССР : в 3 т. [под ред. акад. В. И. Смирнова]. Изд. 2-е, перераб. и доп. М. : Недра, 1978. Т. 2. 399 с.
79. Рудные месторождения СССР : в 3 т. [под ред. акад. В. И. Смирнова]. Изд. 2-е, перераб. и доп. М. : Недра, 1978. Т. 3. 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Термодинамические и физико-химические характеристики материалов

Таблица П.1.1

Состав шихтовых материалов, % мас.

Материал	FeO	MnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	п. п. п.	Другие
Кварц:											
г. Хрустальная	–	–	0,21	99,3	сл.	0,32	0,11	0,05	0,01	–	–
г. Караульная	–	–	0,24	98,2	0,8	0,20	0,07	0,06	0,01	0,20	0,22
Кварцит:											
Бакальское	–	–	1,45	97,2	0,6	0,22	0,24	0,20	0,02	0,17	–
Маганцевые руды:											
никопольская	–	–	5,0	20,0	6,0	2,0	0,3	0,20	0,22	6,0	MnO ₂ – 60,2
чиатурская	–	0,7	2,1	24,0	3,0	2,0	1,4	0,06	0,15	5,0	MnO ₂ – 55,0
полуночная	–	16,0	6,0	34,0	5,0	3,0	2,0	0,40	0,17	12,6	MnO ₂ – 20,0
джездинская	–	4,5	5,0	36,0	11,0	2,0	1,1	0,12	0,03	6,0	MnO ₂ – 34,0
усинская	–	–	7,6	25,0	2,0	7,0	2,0	0,80	0,17	15,0	MnO ₂ – 39,6
Марганцевые концентраты:											
чиатурский	–	–	–	2,7	1,5	1,6	0,5	0,30	0,20	5-9	Mn – 57,5
пероксидный	1,5	–	–	9,0	1,6	1,4	0,7	0,20	0,19	8-13	Mn – 50,0
никопольский	2,5	–	–	15,0	2,1	10,0	1,5	0,30	0,19	–	Mn – 31,0
полуночный карбонатный											
Хромовые руды:											
Донские кусковые	13,9	–	–	1,7	9,1	0,8	14,0	0,02	0,005	0,9	Cr ₂ O ₃ – 58,7
-«- рыхлообломочные	14,1	–	–	2,8	11,4	0,6	15,7	0,01	0,006	1,4	Cr ₂ O ₃ – 56,2
-«- рыхлые	12,5	–	–	7,1	11,3	0,3	15,4	0,01	0,008	1,2	Cr ₂ O ₃ – 54,6
-«- бурые	15,9	–	–	3,9	12,9	0,4	13,2	0,01	0,005	2,9	Cr ₂ O ₃ – 52,7
Сарановские	13,7	–	–	8,1	20,7	0,7	19,3	0,02	0,010	3,0	Cr ₂ O ₃ – 38,2
Железная руда	26,5	–	67,5	4,5	0,2	0,3	0,4	0,02	0,010	0,67	–
Ванадиевый конвертерный шлак	35,0	–	–	20,0	1,0	1,0	4,0	0,20	0,03	–	V ₂ O ₅ – 18,2 MnO – 9
Известь	2,0	–	–	3,0	88-92	88-92	2,0	0,02	0,02	5,0	–

Таблица П.1.2

Примерный состав и свойства различных видов углеродистых восстановителей

Восстановители	Влага рабочая	Состав сухой массы ^{*)}				Состав золы, % ^{**)}						Реакцион. способн., см ³ /(г·с)	Порис- тость, %	
		Зола	S	P	Летучие	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P			ρ, Ом·см
Кокс:														
донецкий	5	9–11	1,5–1,6	0,015	1,6–2,0	34–38	18–27	18–30	2–6	1–3	0,1–0,2	2,6–6,3	1,40	52
кузнецкий	5	11–13	0,4–0,5	0,038	1–2	42–56	23–34	6–16	3–5	1–3	0,3–0,5	2,4–2,5	0,55	44
пековый	4	0,40	0,25	0,005	0,65	47–59	14–18	10–18	6–7	1–3	0,08	3,12	0,34	28
нефтяной	3	0,16	0,58	0,005	3,60	12–30	6–20	7–20	2–4	4–6	0,33	3·10 ⁶	0,42	20
газовый	16	9	1,70	0,006	1,50	46	25	21	2–3	2–3	0,13	2,0	1,85	50
торфяной	4	6–11	0,24	0,058	12,5	49	21	4	4,60	1,4	0,10			56
формованный	17	14	2,5	0,040	2,3	53	25	13	3,50	0,8	0,08	87,3	9,0	49
буроугольный	15	8–10	0,17	0,040	8–9	19	19	21	41	1,0	0,05	40·10 ²	15	32
углекварцитовый	5	25	1,50	0,025	1,60	72	18	12	2,40	2,4	–	509	2,50	42
Коксик:														
челябинский	12	11	0,50	0,058	1,63	48	31	10	6,30	2,4	0,58	2,16	0,68	42
магнитогорский	13	12	0,70	0,050	1,74	48	33	12	5,80	2,0	0,37	2,10	0,65	41
губахинский	13	14	1,78	0,027	1,96	44	37	10	3,60	1,0	0,08	4,70	0,78	40
кемеровский	10	11	0,45	0,040	1,61	55	22	14	4,2	2,2	0,62	2,40	1,07	49
Полукокс:														
ленинск-														
кузнецкий	10	9	0,28	0,027	8,4	38	27	21	10,0	3,0	1,0	100	8,0	36
ангарский	9	27	0,84	0,03	5,6	76	11	8	1,0	2,1	0,01	2000	9,5	58
Антрацит	4	18	2,25	1,0	6,0	18	17	55	4,7	1,9	–	42	0,5	15
Древесный уголь:														
березовый	6	1,0	0,02	0,037	19	2,3	3–14	1–56	29–50	6,9	–	2·10 ⁶	11,0	77
сосновый	6	1,4	0,02	0,017	27	2,4	2,60	2,8	29–50	6,0	–	2·10 ⁶		78
Древесная щепа	37	0,8	–	0,020	85	–	–	–	35	6,8	–	2·10 ⁶	11,0	–

Примечания: *) Остальное – твердый углерод. **) В золе коксика содержится до 0,8 % TiO₂, до 0,25 % Sr₂O₃, до 2 % BaO. В золе древесного угля содержится 3–5 % P₂O₅, 0,8–1,0 % S, 3,5–5,0 % Mn₂O₄ и ~17 % щелочных оксидов.

Примерный состав ферросплавов (% мас.) и температура металла
на выпуске из печи (углевосстановительный процесс)

Марка сплава	Si	Fe	Al	Ca	Mg	P	S	Mn	Cr	C	t металла на выпуске, °C
ФС 18	18,8	79,1	0,7	0,2	0,2	0,05	0,03	0,66	0,68	0,84	1800–1820
ФС 45	45,6	52,3	0,7	0,3	0,4	0,03	сл.	0,30	0,44	0,04	1850–1870
ФС 65	65,5	32,2	1,0	0,4	0,6	0,03	0,01	0,25	0,34	0,05	1870–1900
ФС75	76,5	20,6	0,7	1,4	0,6	0,03	сл.	0,20	0,36	0,03	1890–1920
ФС 90	90,2	4,1	2,9	1,7	0,9	002	сл.	0,13	0,29	0,02	1900–1950
Кр-00	99,1	0,3	0,2	0,9	0,0	0,01	0,01	0,13	0,21	0,03	1900–1950
ФМн 78 б/флюса	0,32	11,5	0,03	0,01	0,01	0,35	0,01	80,5	0,10	6,52	1540–1570
ФМн 75 флюс.	0,9	16,9	0,04	0,01	0,01	0,45	0,01	75,5	0,15	6,60	1555–1600
МнС 17	18,0	ост.	0,02	0,02	0,02	0,35	0,01	74,2	0,02	1,21	1620–1650
МнС 28	30,0	ост.	0,03	0,02	0,02	0,4	0,01	63,0	0,01	0,05	1640–1680
ФХ 800	1,50	ост.	0,40	0,06	0,02	0,03	0,05	0,23	70,0	7,5	1720–1760
ФХП	2,3	ост.	0,45	0,05	0,03	0,02	0,01	0,20	69,2	8,42	1730–1790
ФХС 40 б/шлака	42,5	ост.	2,0	0,20	0,12	0,02	0,02	0,40	37,5	0,04	1840–1880
ФХС 33 шл.	31,0	ост.	1,0	0,15	0,08	0,03	0,02	0,40	45,0	0,67	1820–1850
ФХС 20 шл.	22,0	ост.	0,3	0,09	0,06	0,05	0,03	0,35	50,0	3,20	1800–1830
СК 30	64,1	3,8	1,6	30,5	0,30	0,02	0,09	0,20	0,10	1,30	1950–2000
СК 15	59,0	19,4	0,7	17,5	0,20	0,01	0,01	0,10	0,05	0,06	1900–1950

Таблица П.1.4

Характеристика шлаков ферросплавного производства

Сплав	Качество	Химический состав, % (мас.)								$t_{\text{плав}}$ °С	Кратность шлака (по массе)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Прочие		
Чугун Ферросилиций 45 %-й 75 %-й	Отвальный	20-38	6-24	3-10	38-40	2	0,2	0,03	до 10 TiO ₂	1400	0,35
	-<< -<<	27-40 25-30	25-30 25-30	<2 <2	10-25 14-20	1-1,5 0,1-1	- -	- -	до 15 SiC 16-19 SiC	1500- 1550	0,03- 0,05
Кремний кристаллический: ферромарганец углеродистый -<< Силикомарганец:	-<<	33-47	23-28	0,3-0,4	13-25	0,2	-	-	20-40 SiC	1600	
	Передельный Отвальный	33-35 30-33	7-8 10-15	1,2 -	2,5-5,0 32-40	0,4-0,7 -	50-54 15-16	0,03-0,05 -	- -	1420 1400	0,9 1,0
MnС 20 MnС 30	Передельный	45-50	10-12	2-3	8-12	-	20-28	0,12	-	1350	1,2
	Передельный	40-45	8-10	4-5	25-30	0,3	10-11	0,04	ΣR ₂ O - 4,0	1300	0,7
Шлак Mn без Р Феррохром: углеродистый передельный	Передельный	25-27	3-5	1-2	2-4	0,6	62-66	0,03	-	1450	14,0
	Отвальный Отвальный	29 40	20 26	33 27	4 2	0,7 0,5	- -	0,02 -	5 Cr ₂ O ₃ 5 Cr ₂ O ₃	1630 1630	1,2 1,2
Титановый шлак Силикофром: ФХС 20 ФХС 40	Передельный	4	3	3	-	6	-	-	80 TiO ₂	1600	4,0
	Отвальный Отвальный	36-42 36-42	13-16	30-35	1-6	1	-	-	Cr ₂ O ₃ 1-4, SiC 10-15 BaO 10-15, Cr ₂ O ₃ 2-6, SiC 8-11 Cr 2,0-10,5, Si 7-18, Cr ₂ O ₃ 0,1-5,0; SiC 4-22	1600 1550	0,8 0,03
ФХС 50	-<<	14-34	7-26	2-10	7-27	-	-	-	-	1550	0,05

Таблица П.1.5

Состав шихтовых материалов, % мас., и их теплоемкость

Материалы	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	S	п. п. п.	Cr ₂ O ₃	WO ₃	Другие	$C_{ж} \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$
Известь	2,0	–	3,0	1,0	ост.	2,0	–	0,02	0,003	–	–	–	–	1,08
Известняк	–	0,5	1,4	0,2	53	1,1	–	0,01	0,02	ост.	–	–	–	1,52
Плавленый шпат	–	–	3,0	0,7	6,0	0,2	–	–	0,10	–	–	–	CaF ₂ ост.	1,26
Железная руда	26,5	67,5	4,5	0,2	0,3	0,4	–	0,01	0,02	ост.	–	–	–	0,89
Окалина	20	ост.	7,0	1,2	0,2	–	–	0,30	0,10	–	–	–	–	0,95
Хромовая руда	13–17	1–4	4–7	8–12	–	13–20	–	0,02	0,01	1,0	–	–	–	1,10
Марганцевая руда	–	2–4	20–40	3–5	2–3	1,2	5–7	0,22	0,08	2–4	–	–	MnO ₂ ост.	0,94
Концентрат марганца	1–2	–	1–2	1–2	2–3	1	–	0,32	0,08	–	–	–	MnO ₂ ост.	0,96
Концентрат молибденов	3–8	–	3–10	–	–	–	–	0,05	0,10	–	–	2–5	MoO ₃ 80–90	0,40
Концентрат вольфрамитовый	14,0	–	5,0	1,0	0,6	–	9–12	0,02	0,60	–	–	70	–	0,74
Концентрат шеелитовый	2,0	–	1,5	3,0	31,0	–	2,0	0,05	0,30	–	–	60	–	0,82
Ванадиевый конвертерный шлак	32–42	–	16–21	1,5	1,0	4,0	9,0	0,03	0,20	–	3,5	–	V ₂ O ₅ 18–22	1,00
Пентаоксид ванадия	8,5	–	2,3	1,5	1,5	1,0	2,1	0,05	0,20	–	0,8	–	V ₂ O ₅ 82–90	1,31

Таблица П.1.6

Состав металлических материалов и их теплоемкость

Материал	Содержание, % мас.											Прочие	С _ж , кДж/г·град	
	Fe	C	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Cr	P	S				
Порошок Al I	0,15	–	0,20	ост.	0,03	–	–	–	0,01	0,01	0,01	–	–	7,0
Порошок Al II	2,0	–	3,0	ост.	0,34	0,4	–	–	0,03	0,03	0,03	Zn 2,0 Cu 4,2	–	7,2
Кремний крист.	0,47	–	ост.	0,5	0,30	0,01	–	–	0,01	0,01	0,01	–	–	50,0
Силикокальций	28,8	0,10	51,0	0,5	16,5	1,08	–	–	0,01	0,01	0,01	–	–	38,0
Ферросиликохром	22,0	0,03	47–52	0,8	0,2	0,3	–	28–33	0,03	0,03	0,01	–	–	31,4
Силикомарганец	4,0	1,1	29,4	0,1	–	–	ост.	–	0,30	0,02	0,02	–	–	22,9
Стальная стружка	ост.	0,6–1,3	0,3– 0,9	–	–	–	0,6–0,7	0,2	0,10	0,05	0,05	–	–	9,8
Ферросилиций ФС75	ост.	0,05	77,0	0,7	1,4	0,5	0,2	0,06	0,03	сл.	сл.	–	–	43,0

Таблица П.1.7

Характеристика печных газов

Продукт	Количество газов, м ³		Количество пыли, г/м ³	Теплота сгорания, МДж/м ³	Химический состав газов, %						Температура, °С
	на 1 т	на 1 МВт·ч			СО	СО ₂	Н ₂	О ₂	N ₂	С _m H _n	
Ферросилиций:	520	185	18	10,8	87	4,7-12	1,4-2	-	9,3	14,6	} 550-800
	950	200	22	12,0	89	1,9	3,6	0,8	4,6	0,3	
	1200	220	30	12,5	92	2,0	4,0	1,0	0,8	0,2	
Силкомарганец товарный	940	220	25	9,9	73	14,2	4,5	-	7,3	-	400-600
	950	230	25	10,0	79	7,7	2,95	-	8,9	-	450-600
ФМн углеродистый	1000	270	30	10,5	82	9,5	5,2	0,8	2,5	-	200-300
Феррохром углеродистый	800	220	10	9,5	75	12	до 8	до 1,5	5,0	-	150-250
	600	270	20-70	10,5	72	15	8	-	2	2	300-400
Чугун	3900	270	50	10,8	80	3	3	6(P ₄)	1,5(PH ₃)	3(H ₂ S)	300
Фосфор	340	125	15	9,9	76	22	1,2	-	-	0,6	400

Таблица П.1.8

Свойства оксидов

Оксид	$-\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$, кДж/моль O ₂	Темпе- ратура плавле- ния, °К	Плот- ность, г/см ³	Удельная тепло- емкость, кДж/кг·град.	Теплота плавле- ния, кДж/моль	Энергия Гиббса образования		
						$-\Delta G_f^{\circ}{}_{298}$, кДж/моль	$\Delta G = M + NT$, Дж/моль O ₂	
2AlO	-163,7	2323	—	—	—	-38,4	37660	11715
2Al ₂ O	280,3	н. д.	—	—	—	347,3	-3416,42	-98,80
2/3Al ₂ O ₃	1117,6	2320	3,97	0,715	108,86	1055,0	-1125270	216,77
2CO	221,2	68,05	—	1,042	—	275,4	-221120	-179,75
CO ₂	393,8	216,76	—	0,846	—	394,8	-393260	-2,29
2CaO	1270,2	2860	3,40	0,900	75,36	1208,4	-1617676	409,64
2/3Cr ₂ O ₃	753,6	2573	5,21	0,795	104,67	699,5	-740590	165,00
2CrO	678,8	2058	5,40	—	—	634,6	-668880	127,70
2FeO	533,4	1641	5,70	0,725	31,40	468,2	-479974	99,40
2/3Fe ₂ O ₃	548,5	1835	5,24	0,525	разл.	494,9	-542916	165,90
2H ₂ O	572,0	273,16	1,0	4,191	59,84	475,4	-492230	108,24
2MgO	1204,4	3073	3,65	0,938	77,45	1140,4	-1455170	404,70
2MnO	770,4	2058	5,18	0,607	54,43	726,0	-770370	147,46
2SiO	184,2	2550	—	0,754	50,24	260,6	-208500	-165,12
SiO ₂	911,6	1993	2,65	0,741	8,54	857,5	-902536	170,95
2TiO	1037,4	2010	5,53	0,625	58,61	979,8	-1004997	165,94
TiO ₂	941,6	2128	4,24	0,689	66,99	889,3	-939535	175,76
2/5V ₂ O ₅	623,8	943	3,32	0,701	65,15	571,6	-585767	130,12
2VO	837,4	2350	5,75	0,768	62,80	778,0	-831330	162,36
2/3WO ₃	550,6	1743	6,47	0,351	71,18	509,7	-558547	163,80
2/3MoO ₃	503,0	1058	4,69	0,521	52,50	452,5	-443300	121,97
2/5Nb ₂ O ₅	762,7	1783	4,95	0,497	117,23	709,6	-749815	164,36
2/5P ₂ O ₅	602,8	836	2,39	0,295	36,84	548,3	-632793	195,20
ZrO ₂	1094,1	2963	6,27	0,456	87,08	1037,5	-1092754	183,80
2BaO	1106,8	2196	5,72	0,296	57,77	1058,2	-1138808	222,78

Тепловой эффект (ΔH) и энергия Гиббса реакций восстановления оксидов
углеродом (с образованием CO)

Оксид	Продукт	ΔH , кДж/моль O ₂	Энергия Гиббса, кДж/моль O ₂ (восстановления)			T, °K начала восстанов- ления
			ΔG_{298}^0	$\Delta G = M + NT$		
				M	N	
SO ₂ (г)	S(г)	75,9	21,7	137,89	-0,249	553
H ₂ O	H ₂ (г)	350,9	200,1	271,11	-0,288	941
FeO	Fe	312,2	212,8	258,85	-0,279	928
Fe ₂ O ₃	Fe	327,3	219,5	321,80	-0,346	931
P ₂ O ₅	P	381,6	272,8	411,67	-0,375	1098
WO ₃	W	339,4	234,3	337,43	-0,344	982
MoO ₃	Mo	281,8	176,6	222,17	-0,302	736
Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	500,5	385,2	484,30	-0,353	1372
Cr ₂ O ₃	Cr ₇ C ₃	505,8	389,8	490,20	-0,352	1393
Cr ₂ O ₃	Cr ₂₃ C ₆	515,9	399,6	501,51	-0,349	1436
Cr ₂ O ₃	Cr	539,7	424,1	519,47	-0,345	1507
Cr ₂ O ₃	CrO	519,8	458,4	585,10	-0,394	1485
CrO	Cr	557,6	355,2	447,76	-0,307	1456
MnO	Mn ₃ C	539,2	440,8	512,00	-0,342	1497
MnO	Mn ₇ C ₃	526,4	441,5	575,60	-0,370	1556
MnO	Mn	549,2	450,6	592,30	-0,352	1675
V ₂ O ₅	V	402,5	296,2	354,65	-0,310	1117
Nb ₂ O ₅	Nb	541,5	434,2	528,70	-0,344	1535
SiO ₂	Si	658,9	530,1	631,42	-0,351	1943
SiO ₂	SiO	1393,2	1116,2	1320,10	-0,649	1964
SiO ₂	SiC	627,5	496,5	587,27	-0,327	1795
SiO	SiC	-177,2	-149,8	-156,40	0,002	ЭКЗ
SiO	Si	74,4	60,8	88,80	-0,075	1184
TiO ₂	TiO	630,4	522,8	652,95	0,365	1787
TiO ₂	TiC	539,8	433,7	507,86	-0,340	1493
TiO ₂	Ti	723,3	613,9	718,42	-0,355	2020
TiO	Ti	816,2	704,4	783,88	-0,345	2267
ZrO ₂	Zr	873,6	762,1	871,63	-0,364	2397
Al ₂ O ₃	AlO	1443	1419,4	1443,23	-0,490	2943
Al ₂ O ₃	Al	896,4	779,6	904,15	-0,395	2280
AlO	Al ₂ O	-827,6	-700,0	-468,56	-0,336	ЭКЗ.
AlO	Al	-384,4	-313,8	-174,02	-0,208	ЭКЗ.
Al ₂ O	Al	59,1	71,9	120,52	-0,081	1489
Al ₂ O	Al ₂ O ₃	-108,1	-87,5	-144,63	0,014	ЭКЗ.
CaO	CaC ₂	930,0	797,0	932,04	-0,441	2113
CaO	Ca	1049,8	933,0	1396,55	-0,589	2369
MgO	Mg	983,2	865,0	1235,05	-0,584	2114
BaO	BaC ₂	719,2	-	716,2	-0,380	1887
BaO	Ba	895,8	783	911,9	-0,387	2382

Таблица П.1.10

Показатели работы ферросплавных печей

Сплав	$W_{эн}$, МВт·ч/т	j , А/см ²	Значения коэффициентов		Значения постоянных			
					Формула (1.5)		Формула (1.6)	
			cosφ	η _э	C	n	C_1	m
Ферросилиций:								
ФС75	8,5	5,7	0,77–0,85	0,87–0,92	5,4	0,33	38,6	1,88
ФС65	7,6	5,7	0,81–0,91	0,89–0,90	5,5	0,33	38,6	1,88
ФС45	4,8	6,3	0,84–0,94	0,90–0,93	5,2	0,33	38,6	1,88
ФС25	2,8	6,7	0,82–0,87	0,89–0,90	5,3	0,33	38,6	1,88
Ферроосиликохром	4,5	7,1	0,82–0,87	0,87–0,89	5,2	0,25	41,0	1,70
Феррохром								
углеродистый	3,5	4,7	0,87–0,92	0,90–0,91	7,7	0,25	46	1,70
Силикомарганец	4,1	5,4	0,79–0,86	0,91–0,94	9,6	0,25	51,5	1,52
Ферромарганец								
углеродистый	3,7	5,5	0,78–0,88	0,87–0,90	7,8	0,25	52,8	1,70
Силикокальций	12,0	7,7	0,72–0,75	0,84	7,1	0,25	41	1,70
Силикоалюминий	12,5	7,1	0,70–0,72	0,87	11,5	0,25	41	1,70

Таблица П.1.11

Линейные параметры ванн ферросплавных печей, м

Параметры*	Технологический процесс	
	бесшлаковый	шлаковый
Диаметр распада электродов, D_p	2,3–2,5	2,4–2,7
Расстояние между электродами, p	2,0–2,1	2,1–2,3
Диаметр ванны, D_B	5,2–5,5	5,7–6,2
Глубина ванны, h_B	2,0–2,4	2,4–3,0
Заглубление электрода в шихту, $h_{эл}$	1,1–1,2	0,8–1,25
Расстояние от электрода до футеровки, Δ	0,8–0,9	1,1–1,2
Высота угольной футеровки, $h_{уг}$	0,5–0,7	0,9–1,1

* Для печей с мощностью трансформатора 16,5–21 МВ·А.

Таблица П.1.12

Состав и свойства сплавов

Сплав	Марка сплава	Химический состав сплава, %							t_L , °C	$L_{пл}$, кДж/кг	Изменение теплосодержания твердого сплава до плавления, $H_{ТЛ} - H_{298}$, кДж/кг
		Ведущий	Si	Mn	C	P	S	Др.			
Феррохром	ФХ010	Cr-70	0,8	0,2	0,1	0,05	0,00	—	1630	310	$-189,346 + 0,382 T + 1,888 \cdot 10^{-4} T^2 + 24790 T^{-1}$
Ферромарганец	ФМн05	Cr-70	2,0	0,2	2,0	0,05	0,04	—	1500	360	$-413,49 + 0,657 T + 0,446 \cdot 10^{-4} T^2 + 79187 T^{-1}$
Феррованадий	ФВд50У0,4	Mn-85	2,0	—	0,5	0,30	0,03	—	1260	267	$\Delta H_{298}^T = 71,064 - 0,073 T + 0,462 \cdot 10^{-3} T^2 - 22546 T^{-1}$
	ФМн2,0	Mn-75	2,0	—	2,1	0,35	0,003	—	1230	293	
	ФВд40У1	V-55	1,8	2,7	0,4	0,07	0,02	—	1540	360	$-109,25 + 0,319 T + 1,871 \cdot 10^{-4} T^2 + 7156,186 T^{-1}$
Ферровольфрам	ФВ70	V-45	2,0	6,0	1,0	0,10	0,05	—	1470	370	
	ФВ65	W-70	0,5	0,4	0,3	0,04	0,08	Мо-1,5	2100	255	$+162,02 - 0,167 T + 2,181 \cdot 10^{-4} T^2 - 394422,0 T^{-1}$
Ферромolibден	ФМо60	W-65	1,2	0,5	0,7	0,10	0,15	6,0	1900	255	
	ФМо52	Mo-60	0,8	—	0,05	0,05	0,10	W-0,3	1800	380	
Силикокальций	СК10	Mo-52	5,0	—	0,50	0,10	0,20	1,0	1770	385	
	СК30	Ca-10	ост.	—	0,2	0,02	—	Fe-25	1250	1080	
		Ca-30	ост.	—	0,5	0,04	—	Fe-6	1170	1160	

Некоторые свойства ферросплавов

Ферросплав	Марка сплава	t плавления, °С	Плотность, г/см ³	Энтальпия тверд. при T_s , $H_{T_s} - H_{298}$, кДж/кг	Тепло плавления $L_{пл}$, кДж/кг	Теплоем- кость жидкого удельная $C_{ж}$, кДж/кг
Ферросилиций	ФС25	1320	6,23	946	644,6	0,830
	ФС45	1300	4,96	1025	951,7	0,853
	ФС75	1330	3,05	1123	1426,6	0,890
Ферромарганец	ФМн78	1280	7,14	920	224,8	0,830
Силикомарганец	МнС17	1230	6,31	976	511,3	0,821
	МнС20	1275	6,16	985	573,1	0,830
	МнС28	1350	5,91	1000	696,8	0,862
Феррохром	ФХ800	1650	6,80	1140	332,4	0,769
	ФХП	1670	6,75	1160	340,5	0,775
Силикохром	ФХС40	1380	4,90	1010	872,3	0,848
	ФХС33	1405	5,40	979	795,0	0,820
	ФХС20	1330	6,54	943	644,2	0,802
Силикокальций	СК30	1170	2,51	1052	1233,4	0,868
	СК15	1250	3,47	1005	1160,0	0,855

Теплоемкости веществ, кДж/(моль·К),

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 [42]$$

Вещество	Коэффициент			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$C_{\text{граф}}$	24,46	0,43	-31,65	298–4000
$Cr_{(т)}$	24,45	9,88	-3,68	298– $T_{\text{пл}}$
$Cr_{(ж)}$	39,36	–	–	$T_{\text{пл}}$ –
$Fe_{\gamma, \delta(тв)}$	37,15	6,17	–	298–1809
$Fe_{\gamma(тв)}$	24,49	8,46	–	1187–1674
$Fe_{(ж)}$	41,87	–	–	$T_{\text{пл}}$ –
$Si_{(т)}$	23,94	2,47	-4,14	298– $T_{\text{пл}}$
$Si_{(ж)}$	25,62	–	–	$T_{\text{пл}}$ –1873
Al_2O_3	106,68	17,79	-28,56	298–1800
CaO	49,66	4,52	-6,95	298–1177
Cr_2O_3	119,45	9,21	-15,66	350–1800
MgO	49,03	3,14	-11,72	298–3098
FeO	51,83	6,78	-1,59	298– $T_{\text{пл}}$
N_2	27,88	4,27	–	298–2500
$SiO_2(тв)$	57,11	11,05	–	298–2000
$SiO_2(ж)$	86,25	–	–	$T_{\text{пл}}$ –
SiC	50,83	1,97	-49,24	
CO	28,43	2,51	-12,69	298–1000
CO_2	44,17	9,04	-8,54	298–2500
$H_2O_{(ж)}$	75,49	–	–	273–373
$H_2O_{(т)}$	30,02	10,72	0,33	298–2500
CH_4	23,66	47,90	-1,93	298–1500

Таблица П.1.15

Характеристика шлаков ферросплавного производства

Вид производства	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Прочие	Кратность шлака	t _{пл} , °C	C _ж , Дж/г·град
Феррохром н/у	45–53	24–28	8–11	5–8	0,2	Cr ₂ O ₃ 3–6	2,5	1600	1,29
Ферромарганец н/у	33–45	27–32	2	2–3	1	MnO 26–32	2,4	1350	1,19
Марганец металлч.	44	28–30	2	2	0,5	MnO 20–22	3,3	1400	1,22
Ферровольфрам ФВ70	25–32	45–50	2–4	2–4	1	MnO 15–20	0,5	1450	1,25
Ферромolibден ФМо55	6–8	67–71	1–2	9–12	6–9	MoO ₃ 0,15	1,0	1550	1,27
Феррованадий ФВд50	50–55	28–30	5–10	8–10	1	V ₂ O ₅ 0,40	1,5	1520	1,25
Силикокальций СК30	65	38	0,4	0,5	0,5	–	0,9	1550	1,12

Таблица П.1.16

Характеристики восстановления оксидов до металла кремнием

Оксид	Для оксидов				Для восстановления оксидов кремнием					$\Delta G_T^0 = M - nT$, Дж/моль O_2	
	ΔH_f , кДж/моль O_2	ΔG_{298} , кДж/моль оксида	$t_{пл}$, °C	$\frac{Si}{MeO}$	$-\Delta H_{восст}$, кДж/моль O_2	Удельная теплота			M	N	
						δH_{O_2} , кДж/кг O_2	δH_{Si} , Дж/кг	$\delta H_{ш}$, кДж/кг шихты			
Al ₂ O ₃	1117,9	1580,0	2040	0,41	-207,1	-6472	-7396	-2156	218833	-41,17	
B ₂ O ₃	849,1	1184,9	450	0,60	61,7	1928	2204	840	-75500	28,07	
BaO ₂	635,9	572,3	разл.	0,17	274,9	8590	9818	1890	-271840	82,5	
VO	864,2	389,0	2077	0,21	46,6	1456	1664	288	-75108	13,28	
V ₂ O ₃	813,2	1176,5	2000	0,28	97,6	3050	3485	762	-85687	15,90	
V ₂ O ₅	621,3	1440,3	670	0,38	289,5	9047	10339	2876	-320670	45,52	
WO ₂	590	518,3	диспр.	0,13	320,8	10025	11457	1320	-321000	3,69	
WO ₃	562,1	763,9	1470	0,18	348,7	108897	12453	1920	-347890	11,85	
FeO	530	244,5	1378	0,19	380,8	11900	13600	2214	-426470	76,50	
Fe ₂ O ₃	547,8	741,5	1457	0,26	363	11344	12964	2689	-363525	9,76	
CaO	1267,8	604,6	2600	0,25	-357	-11156	-12750	-2550	377230	-44,76	
MgO	1204,5	572,7	2800	0,35	-293,7	-9178	-10489	-2719	312260	-56,48	
MnO	770,2	363,4	1785	0,20	140,6	4394	5021	827	-136070	28,18	
MnO ₂	521,8	466,4	разл.	0,32	389	12156	13893	3383	-387490	-1,55	
MoO ₂	589,5	502,4	2227	0,22	321,3	10040	11475	2510	-361000	33,50	
NiO	479,8	216,5	1960	0,19	431	13469	15393	2873	-381830	-41,90	
Ni ₂ O ₅	759,6	1770,6	1490	0,26	151,2	4725	5400	1130	-156625	11,28	
TiO	1052,6	490,0	1760	0,22	-141,8	-4431	-5064	-908	115980	-14,44	
TiO ₂	944,5	882,2	1920	0,35	-33,7	-1053	-1203	-318	33060	-0,12	
P ₂ O ₅	612,6	1370,8	605	0,49	298,2	9319	10650	2440	-334660	36,72	
Cr ₂ O ₃	760,9	1047,5	2400	0,28	149,9	4685	5354	1163	-165850	10,65	
ZrO ₂	1101,2	1037,0	2700	0,23	-190,4	-5950	-6800	-1260	186315	-8,16	

Таблица П.1.17

Изменение полезных фазовых напряжений на электроде
в зависимости от мощности печи, В

Сплав	$U_{\text{пф}}$, В, при мощности печи, МВ · А				
	10,5	16,5	33,0	48,0	63,0
Ферросилиций	68	78	95	108	120
Ферросиликохром	65	75	92	105	113
Силикохром	64	70	88	100	103
Силикмарганец	63	68	78	84	88
Феррмарганец	60	68	79	85	90
Силикокальций	50	55	67	75	78
Силикоалюминий	55	- 60	70	74	75

Таблица П.1.18

Значение коэффициента ЭП₁ и φ для рудовосстановительных печей

Продукт	ЭП ₁	φ
Ферросилиций 45%-й	2,00–1,50	56,4
Ферросилиций 75%-й	2,03–1,60	57,6
Силикохром 50 %	1,72–1,50	46,9
Силикомарганец	1,41–1,34	42,0
Ферромарганец	1,71–1,54	42,8
Силикокальций	1,34–1,24	37,3
Силикоалюминий	1,40–1,25	35,4

Таблица П.1.19

Параметры самобжигающихся электродов

Диаметр электрода, мм	Толщина кожуха, мм	Масса электрода, тн	Максимальный ток электрода, кА
1200	2,5	8,2	70
1400	3,0	14,1	90
1600	3,4	23,5	110
1800	3,7	36,6	127
2000	4,0	53,0	145
2200	4,2	72,0	162
2400	4,5	92,0	180
2800×650	3,5	17,0	152

Таблица П.1.20

Линейные размеры ванн ферросплавных печей

Параметр	Технологический процесс	
	Безшлаковый	Шлаковый
Диаметр распада электродов, D_p	2,3–2,5	2,4–2,7
Расстояние между электродами, p	2,0–2,15	2,10–2,35
Диаметр ванны, D_b	5,2–5,5	5,7–6,2
Глубина ванны, H_b	2,0–2,4	2,4–3,0
Заглубление электрода в шихту, L_3	1,10–1,20	0,85–1,25
Расстояние от электрода до футеровки, Δ	0,80–0,90	1,10–1,20
Высота угольной футеровки, h_1	0,65–0,70	0,95–1,10

Технические характеристики электропечных трансформаторов

Тип трансформатора*	$U_{1л}$, кВ	Сторона НН			
		$S_{гр}$, МВ·А	$U_{2л}$, В	N^{**}	$I_{2л}$, кА
ЭТЦП-5000/10	10	2,5-2,5-1,6	178-140-89	5	8,1-10,5-10,5
ЭТЦП-10000/35	35	10,5-10,5-7,2	158-153-105,5	7	33,5-41-48,5
ЭТЦП-21000/35	35	13,75-5,40	307,0-120,5	17	26,0
ЭТЦП-21000/35	35	16,0-6,15	384,0-148,0	17	24,0
ЭОЦН-8200/10	10	5,50-5,50-4,50	204-158,5-130	17	26,9-34,6-34,6
ЭОЦН-14000/35	35	8,0-8,0-6,5	240-161-127	21	33,4-50,0-50,0
ЭОЦН-21000/35	35	11,0-11,0-6,3	492-380-218	23	22,3-29,0-29,0
ЭОЦНК-27000/110	110	13,3-13,3-9,34	287-210-147	23	46,4-63,4-63,4
ЭОЦНК-40000/154	$150/\sqrt{3}$	21,0-21,0-15,32	238,5-188-137	23	88,0-111,8-111,8
ЭОЦНК-54000/110	110	26,7-26,7-7,97	649-499-149	43	41,1-53,5-53,5
ЭОДЦНК-83300/220	$220/\sqrt{3}$	26,7-26,7-18,69	325-250-237,5	27	82,2-106,8-106,8

Примечания: * Структура условного обозначения, по ГОСТ 20247-81: А – автотрансформатор; Э – электропечной трансформатор; О – однофазный; Т – трехфазный; М – масляное охлаждение; Ц – принудительное охлаждение с циркуляцией масла через теплообменник; ДЦ – принудительное охлаждение обдувом воздуха и с циркуляцией масла; Н – переключение под нагрузкой; П – переключение без нагрузки; К – комплект с токоограничивающим реактором. Числитель – типовая мощность, кВА; знаменатель – напряжение, кВ.

** Число ступеней напряжения.

Технические характеристики ферросплавных печей

Параметр	Тип печей*							
	РКО-16,5	РКЗ-16,5	РКЗ-33	РПЗ-48	РПЗ-63	РКЗ-63	РКЗ-63	РКЗ-63
Мощность $S_{тр}$, МВ·А	3×5,5	3×5,5	3×13,3	3×21,0	3×21,0	3×21,0	3×21,0	3×27,0
Вторичное напряжение, В	204-130	204-130	287-147	238-137	238-137	238-137	238-137	325×237
Максимальный ток, кА	60,0	60,0	93,0	111,8	119,2	119,2	119,2	168
Диаметр (сечение) электрода, мм	1200	1200	1500	650×2800	750×3000	750×3000	750×3000	1900
Диаметр распада, мм	2800-3000	3000-3100	4350	–	–	–	–	5400
Расстояние между осями электродов, мм	2425-2600	2600-2685	3765	3300	3600	3600	3600	4675
Диаметр (сечение) ванны, мм	6100	6100-6650	9500	20340×6000	23000×8200	23000×8200	23000×8200	11600
Глубина ванны, мм	2300	2300	3850	2850	4500	4500	4500	5000
Диаметр (сечение) кожуха, мм	7800	7800-10000	12500	25360×11020	28440×13520	28440×13520	28440×13520	13600
Номинальное напряжение U_1 , кВ	–	10	110	154	154	154	154	220
Напряжение рабочей ступени U_2 , В	–	188	224	208	219	219	219	269
$\cos \varphi$ – коэффициент мощности естественный; – с установкой УПК	–	0,70	0,65	0,45	0,40	0,40	0,40	0,50
Электрический КПД установки, $\eta_{эл}$	–	0,937	0,921	0,90	0,935	0,935	0,935	0,926
Электрический КПД установки, $\eta_{эл}$	–	0,908	0,915	0,895	0,881	0,881	0,881	0,892
Масса металлоконструкций, т	250	250	450	795	1150	1150	1150	690
Расход охлаждающей воды, м ³ /ч	60	170	400	520	900	900	900	820
Продукт	ФС45	ФС45	ФС65	МНС17	ФМН78	ФМН78	ФМН78	ФС45

* Структура обозначения: Р – рудовосстановительная печь; К – круглая ванна; П – прямоугольная ванна; О – открытая ванна; З – закрытая ванна (имеет водоохлаждаемый свод). Цифра – полная (установленная) мощность, МВ·А (несоответствие с величиной $P_{тр}$ связано с реконструкцией печей).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Схема решения системы балансовых уравнений методом матриц и пример расчета шихты для производства ферросиликохрома марки ФХС48 (бесшлаковый способ) балансовым методом³

В основе решения системы балансовых уравнений лежит матричный способ, в общем виде представленный ниже:

$$Q_1 = a_1x + b_1y + c_1z.$$

$$Q_2 = a_2x + b_2y + c_2z.$$

$$Q_3 = a_3x + b_3y + c_3z.$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = a_1b_2c_3 - a_1b_3c_2 + b_1c_2a_3 - b_1c_3a_2 + c_1a_2b_3 - c_1a_3b_2.$$

$$\Delta X = \begin{vmatrix} Q_1 & b_1 & c_1 \\ Q_2 & b_2 & c_2 \\ Q_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = Q_1b_2c_3 - Q_1b_3c_2 + b_1c_2Q_3 - b_1c_3Q_2 + c_1Q_2b_3 - c_1Q_3b_2.$$

$$\Delta Y = \begin{vmatrix} a_1 & Q_1 & c_1 \\ a_2 & Q_2 & c_2 \\ a_3 & Q_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = a_1Q_2c_3 - a_1Q_3c_2 + Q_1c_2a_3 - Q_1c_3a_2 + c_1a_2Q_3 - c_1a_3Q_2.$$

$$\Delta Z = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & Q_1 \\ a_2 & b_2 & Q_2 \\ a_3 & b_3 & Q_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta Z = a_1b_2Q_3 - a_1b_3Q_2 + b_1Q_2a_3 - b_1Q_3a_2 + Q_1a_2b_3 - Q_1a_3b_2.$$

$$X = \frac{\Delta X}{\Delta}; Y = \frac{\Delta Y}{\Delta}; Z = \frac{\Delta Z}{\Delta}.$$

³ Согласно источнику [49].

Пример расчета шихты для выплавки ферросиликохрома бесшлаковым процессом балансовым способом

Этот способ используется для выплавки ферросиликохрома с содержанием кремния 40–55 %. Плавка этих сплавов подобна выплавке ферросилиция ФС65, только железная стружка заменяется передельным феррохромом. Плавку целесообразно вести в закрытых печах.

1. Содержание углерода в жидком сплаве, в зависимости от содержания кремния, 0,1–0,3 %.

2. Расход электродной массы 35–45 кг/т (3,5 кг/100 кг сплава).

3. Все элементы передельного феррохрома полностью переходят в сплав. Углерод феррохрома участвует в восстановлении оксидов.

4. 20 % углерода электродной массы участвует в восстановительных реакциях, 80 % окисляется кислородом воздуха до CO_2 .

5. Железо кожухов электродов и прутков для прожига летки полностью переходит в сплав. Расход железа и кожухов электродов 1,5/100 кг сплава.

Расчет материального баланса

Расчет ведется на 100 кг сплава марки ФХС48. Содержание углерода в жидком сплаве – 0,1 %, кремния – 48 %. Распределение элементов между продуктами плавки, по данным [2, 7], приведено в табл. П.2.1. Состав шихтовых материалов – по табл. П.1.1.

Таблица П.2.1

Распределение элементов при плавке ферросиликохрома бесшлаковым процессом

Элемент	Распределение элементов, %		
	в сплав	в шлак	в улет
Fe	100	–	–
Si	91–94	2*	4–7
Al	48	42	10
Ca	15	80	5
Mg	–	80	20
P	55	3	5
S	1,0	5	94

* Из них 23–36 % кремния переходит в шлак в виде SiC .

Принимаем распределение кремния

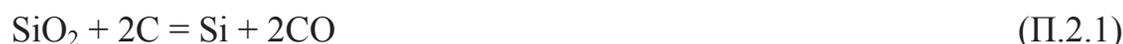
в сплав – 92 %;

в шлак – 2 % (30 % в виде SiC);

в улет – 6 % (в виде SiO).

Химический состав передельного феррохрома, по данным [2], %: Cr 68,0; Si 4,0; C 9,0; P 0,03; S 0,04; остальное Fe.

Восстановление оксидов протекает по реакциям:



Восстановленные Mg, Ca и Al активно испаряются из области высоких температур, после чего окисляются за счет взаимодействия с компонентами газовой фазы и шихты; степень перехода данных компонентов в сплав невысока.

Расчет «активного» углерода кокса

На восстановление золы 100 кг кокса потребуется углерода, кг:

$$\text{SiO}_2 \text{ по реакции (П.2.1)} \quad 11 \cdot \frac{24}{60} \cdot 0,40 \cdot 0,92 = 1,62;$$

$$\text{SiO}_2 \text{ по реакции (П.2.2)} \quad 11 \cdot \frac{12}{60} \cdot 0,40 \cdot 0,06 = 0,05;$$

$$\text{SiO}_2 \text{ по реакции (П.2.5)} \quad 11 \cdot \frac{36}{60} \cdot 0,40 \cdot 0,02 \cdot 0,3 = 0,02;$$

$$\text{FeO по реакции (П.2.3)} \quad 11 \cdot \frac{12}{72} \cdot 0,284 \cdot 1 = 0,52;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ по реакции (П.2.6)} \quad 11 \cdot \frac{36}{102} \cdot 0,25 \cdot 0,48 = 0,47;$$

$$\text{CaO по реакции (П.2.7)} \quad 11 \cdot \frac{12}{56} \cdot 0,05 \cdot 0,15 = 0,02.$$

$$\text{Итого:} \quad \underline{\hspace{10em}} \quad 2,72.$$

$$\text{Тогда } C_{\text{КОКС}}^{\text{акт}} = 84,0 - 2,72 = 81,28 \text{ \%}.$$

Расчет «активного» углерода электродной массы

На восстановление золы 100 кг электродной массы требуется углерода, кг:

по реакции (П.2.1)	$11 \cdot \frac{24}{60} \cdot 0,50 \cdot 0,92 = 1,84;$
по реакции (П.2.2)	$11 \cdot \frac{12}{60} \cdot 0,50 \cdot 0,06 = 0,06;$
по реакции (П.2.3)	$11 \cdot \frac{12}{72} \cdot 0,14 \cdot 1,0 = 0,23;$
по реакции (П.2.5)	$11 \cdot \frac{36}{60} \cdot 0,5 \cdot 0,02 \cdot 0,3 = 0,02;$
по реакции (П.2.6)	$11 \cdot \frac{36}{102} \cdot 0,23 \cdot 0,48 = 0,39;$
по реакции (П.2.7)	$11 \cdot \frac{12}{56} \cdot 0,08 \cdot 0,15 = 0,03.$
Итого:	$2,57$

Тогда $C_{\text{ЭЛ.М}}^{\text{акт}} = 85,0 - 2,57 = 82,43, \%$.

Составление балансовых уравнений

Обозначим расходы на 100 кг сплава: передельного феррохрома (ФХП) – $Q_{\text{ФХП}}$; кварцита – $Q_{\text{КВ}}$; кокса – $Q_{\text{К}}$.

Уравнение состава сплава (I)

Из ФХП в сплав перейдет, кг:

Cr	$0,68 \cdot Q_{\text{ФХП}};$
Fe	$0,19 \cdot Q_{\text{ФХП}};$
Si	$0,0003 \cdot Q_{\text{ФХП}};$
S	$0,0004 \cdot Q_{\text{ФХП}}.$
Итого	$0,871 \cdot Q_{\text{ФХП}}.$

Из кварцита в сплав перейдет, кг:

Fe	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,008 \cdot \frac{56}{72} = 0,006 \cdot Q_{\text{КВ}};$
Al	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,012 \cdot 0,48 \cdot \frac{56}{102} = 0,0003 \cdot Q_{\text{КВ}};$
Ca	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,008 \cdot 0,15 \cdot \frac{40}{56} = 0,00009 \cdot Q_{\text{КВ}};$
P	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,0001 \cdot 0,55 \cdot \frac{62}{142} = 0,00002 \cdot Q_{\text{КВ}}.$
Итого	$0,006 \cdot Q_{\text{КВ}}$

Из золы кокса в сплав перейдет, кг:

$$\text{Fe} \quad Q_{\text{к}} \cdot 0,11 \cdot 0,284 \cdot \frac{56}{72} = 0,02 \cdot Q_{\text{к}};$$

$$\text{Al} \quad Q_{\text{к}} \cdot 0,11 \cdot 0,25 \cdot 0,48 \cdot \frac{54}{102} = 0,007 \cdot Q_{\text{к}};$$

$$\text{Ca} \quad Q_{\text{к}} \cdot 0,11 \cdot 0,05 \cdot 0,15 \cdot \frac{40}{56} = 0,0006 \cdot Q_{\text{к}};$$

$$\text{P} \quad Q_{\text{к}} \cdot 0,11 \cdot 0,0001 \cdot 0,55 \cdot \frac{62}{148} = 0,000007 \cdot Q_{\text{к}};$$

$$\text{S} \quad Q_{\text{к}} \cdot 0,01 \cdot 0,01 = 0,0001 \cdot Q_{\text{к}}.$$

$$\text{Итого} \quad 0,02 \cdot Q_{\text{к}}$$

Из золы электродной массы в сплав перейдет, кг:

$$\text{Fe} \quad 3,5 \cdot 0,10 \cdot 0,14 \cdot \frac{56}{72} = 0,04.$$

Остальными элементами пренебрегаем.

Из кожухов электродов и прутков для прожига летки в сплав переходит 1,5 кг железа.

Тогда уравнение состава сплава будет иметь вид:

$$100 - 48 - 0,1 - 0,04 - 1,5 = 0,871 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,006 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,02 \cdot Q_{\text{к}}.$$

$$0,871 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,006 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,02 \cdot Q_{\text{к}} = 50,36.$$

Уравнение баланса кремния (II)

Из ФХП в сплав перейдет кремния

$$0,04 \cdot Q_{\text{ФХП}}.$$

Из кварцита в сплав перейдет кремния

$$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,97 \cdot 0,92 \cdot \frac{28}{60} = 0,42 \cdot Q_{\text{КВ}}.$$

Из золы кокса в сплав перейдет кремния

$$Q_{\text{к}} \cdot 0,11 \cdot 0,40 \cdot 0,92 \cdot \frac{28}{60} = 0,02 \cdot Q_{\text{к}}.$$

Из золы электродной массы в сплав перейдет кремния

$$3,5 \cdot 0,10 \cdot 0,5 \cdot 0,92 \cdot \frac{28}{60} = 0,075.$$

Тогда уравнение баланса кремния для сплава ФХС48:

$$48 = 0,04 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,42 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,02 \cdot Q_{\text{к}} + 0,075.$$

$$\text{II.} \quad 47,92 = 0,04 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,42 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,02 \cdot Q_{\text{к}}.$$

Уравнение баланса углерода (III)

На восстановление элементов из оксидов по реакциям (П.2.1) – (П.2.8), т. е. на восстановление компонентов, главным образом из кварцита, потребуется углерода, кг:

по реакции (П.2.1)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,97 \cdot 0,92 \cdot \frac{24}{60} = 0,36 \cdot Q_{\text{КВ}};$
по реакции (П.2.2)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,97 \cdot 0,06 \cdot \frac{12}{60} = 0,01 \cdot Q_{\text{КВ}};$
по реакции (П.2.3)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,008 \cdot \frac{12}{72} = 0,001 \cdot Q_{\text{КВ}};$
по реакции (П.2.5)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,97 \cdot 0,02 \cdot 0,3 \cdot \frac{36}{60} = 0,003 \cdot Q_{\text{КВ}};$
по реакции (П.2.6)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,012 \cdot 0,48 \cdot \frac{36}{102} = 0,002 \cdot Q_{\text{КВ}};$
по реакции (П.2.7)	$Q_{\text{КВ}} \cdot 0,008 \cdot 0,15 \cdot \frac{12}{56} = 0,0002 \cdot Q_{\text{КВ}}.$
Итого	<hr/> $0,37 \cdot Q_{\text{КВ}}.$

Восстановлением фосфора и магния пренебрегаем.

На науглероживание сплава потребуется 0,1 кг углерода.

Из электродной массы пойдет углерода на восстановительные реакции

$$3,5 \cdot 0,2 \cdot 0,8243 = 0,58 \text{ кг.}$$

Из ФХП пойдет углерода на восстановительные реакции:

$$0,09 \cdot Q_{\text{ФХП}}.$$

Тогда уравнение баланса углерода будет иметь вид:

$$0,813 \cdot Q_{\text{К}} + 0,09 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,58 = 0,37 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,1;$$

$$0,37 \cdot Q_{\text{КВ}} - 0,09 \cdot Q_{\text{ФХП}} - 0,813 \cdot Q_{\text{К}} = 0,48.$$

В результате имеем систему балансовых уравнений:

$$\text{I. } 0,006 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,871 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,02 \cdot Q_{\text{К}} = 50,36.$$

$$\text{II. } 0,42 \cdot Q_{\text{КВ}} + 0,04 \cdot Q_{\text{ФХП}} + 0,02 \cdot Q_{\text{К}} = 47,92.$$

$$\text{III. } 0,37 \cdot Q_{\text{КВ}} - 0,09 \cdot Q_{\text{ФХП}} - 0,813 \cdot Q_{\text{К}} = 0,48.$$

Решение балансовых уравнений

Для решения системы уравнений I–III применяется матричный способ решения, приведенный в общем виде выше.

Рассчитаем Δ системы уравнений.

$$\Delta = \begin{array}{ccc} 0,006 & 0,87 & 0,02 \\ 0,42 & 0,04 & 0,02 \\ 0,37 & -0,09 & -0,813 \end{array}$$

$$\Delta = 0,006 \cdot 0,04 \cdot (-0,813) - 0,006 \cdot (-0,09) \cdot 0,02 + 0,87 \cdot 0,02 \cdot 0,37 - 0,87 \cdot (-0,813) \cdot 0,42 + 0,02 \cdot 0,42 \cdot (-0,09) - 0,02 \cdot 0,37 \cdot 0,04 = 0,302.$$

$$\Delta Q_{\text{КВ}} = \begin{array}{ccc} 50,36 & 0,87 & 0,02 \\ 47,92 & 0,04 & 0,02 \\ 0,48 & -0,09 & -0,813 \end{array}$$

$$\Delta Q_{\text{КВ}} = 50,36 \cdot 0,04 \cdot (-0,813) - 50,36 \cdot (-0,09) \cdot 0,02 + 0,87 \cdot 0,02 \cdot 0,48 - 0,87 \cdot (-0,813) \cdot 47,92 + 0,02 \cdot 47,92 \cdot (-0,09) - 0,02 \cdot 0,48 \cdot 0,04 = 32,27.$$

$$\Delta Q_{\text{ФХП}} = \begin{array}{ccc} 0,006 & 50,36 & 0,02 \\ 0,42 & 47,92 & 0,02 \\ 0,37 & 0,48 & -0,813 \end{array}$$

$$\Delta Q_{\text{ФХП}} = 0,006 \cdot 47,92 \cdot (-0,813) - 0,006 \cdot 0,48 \cdot 0,02 + 50,36 \cdot 0,02 \cdot 0,37 - 50,36 \cdot (-0,813) \cdot 0,42 + 0,02 \cdot 0,42 \cdot 0,48 - 0,02 \cdot 0,37 \cdot 47,92 = 17,57.$$

$$\Delta Q_{\text{К}} = \begin{array}{ccc} 0,006 & 0,87 & 50,36 \\ 0,42 & 0,04 & 47,92 \\ 0,37 & -0,09 & 0,48 \end{array}$$

$$\Delta Q_{\text{К}} = 0,006 \cdot 0,04 \cdot 0,48 - 0,006 \cdot (-0,09) \cdot 47,92 + 0,87 \cdot 47,92 \cdot 0,37 - 0,87 \cdot 0,48 \cdot 0,42 + 50,36 \cdot 0,42 \cdot (-0,09) - 50,36 \cdot 0,37 \cdot 0,04 = 12,65.$$

$$Q_{\text{ФХП}} = \frac{\Delta Q_{\text{ФХП}}}{\Delta} = \frac{17,57}{0,302} = 58,18, \text{ кг.}$$

$$Q_{\text{КВ}} = \frac{\Delta Q_{\text{КВ}}}{\Delta} = \frac{32,27}{0,302} = 106,85, \text{ кг.}$$

$$Q_{\text{К}} = \frac{\Delta Q_{\text{К}}}{\Delta} = \frac{12,65}{0,302} = 41,89, \text{ кг.}$$

Прежде чем приступить к дальнейшим расчетам, необходимо проверить правильность решения уравнений, поставив полученные значения $Q_{\text{ФХП}}$, $Q_{\text{КВ}}$ и $Q_{\text{К}}$ уравнения I–III и решить их.

Навеска шихтовых материалов для получения 100 кг жидкого ферросиликохрома марки ФХС48 с учетом 4 % угара кокса на колошнике составит, кг:

кварцит 106,85;

ФХП 58,18;

кокс 43,63.

Расчет количества и состава сплава

В сплав перейдет, кг:

1. Из кварцита:

$$\text{Fe} \quad 106,85 \cdot 0,006 = 0,64;$$

$$\text{Si} \quad 106,85 \cdot 0,42 = 44,88;$$

$$\text{Al} \quad 106,85 \cdot 0,0003 = 0,32;$$

$$\text{Ca} \quad 106,85 \cdot 0,0009 = 0,10;$$

$$\text{P} \quad 106,85 \cdot 0,00002 = 0,002.$$

2. Из ФХП:

$$\text{Cr} \quad 58,18 \cdot 0,68 = 39,56;$$

$$\text{Fe} \quad 58,18 \cdot 0,19 = 11,05;$$

$$\text{Si} \quad 58,18 \cdot 0,04 = 2,33;$$

$$\text{P} \quad 58,18 \cdot 0,0003 = 0,017;$$

$$\text{S} \quad 58,18 \cdot 0,0004 = 0,023.$$

3. Из золы кокса:

$$\text{Fe} \quad 43,63 \cdot 0,02 = 0,87;$$

$$\text{Si} \quad 43,63 \cdot 0,02 = 0,87;$$

$$\text{Al} \quad 43,63 \cdot 0,007 = 0,30;$$

$$\text{Ca} \quad 43,63 \cdot 0,0006 = 0,03;$$

$$\text{P} \quad 43,63 \cdot 0,000007 = 0,0003;$$

$$\text{S} \quad 43,63 \cdot 0,0001 = 0,004.$$

4. Из электродной массы:

$$\text{Fe} \quad 0,075;$$

$$\text{Si} \quad 0,04.$$

5. Из кожухов электродов и стальных прутьев (на выпуске):

$$\text{Fe} \quad 1,5.$$

6. Из кокса на науглероживание сплава:

$$\text{C} \quad 0,10.$$

Количество и состав сплава приведены в табл. П.2.2.

Количество и состав сплава

Элемент	Переходит в сплав, кг				Масса сплава, кг	Состав сплава, %
	из кварцита	из ФХП	из кокса	из электродной массы		
Cr	–	39,56	–	–	39,56	38,02
Si	44,88	2,33	0,87	0,075	48,15	47,93
Fe	0,64	11,05	0,87	1,5	14,06	13,17
C	–	–	0,10	–	0,10	0,10
Al	0,32	–	0,30	–	0,52	0,60
Ca	0,10	–	0,03	–	0,13	0,13
P	0,002	0,017	0,0003	–	0,02	0,02
S	–	0,023	0,004	–	0,03	0,03
Σ	45,94	52,98	2,17	1,57	102,66	100,0

Расчет количества и состава шлага

В шлаг перейдет, кг:

1. Из кварцита:

$$\text{SiO}_2 \quad 106,85 \cdot 0,97 \cdot 0,02 \cdot 0,70 = 1,45;$$

$$\text{SiC} \quad 106,85 \cdot 0,97 \cdot 0,02 \cdot 0,30 = 0,46;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 106,85 \cdot 0,012 \cdot 0,42 = 1,54;$$

$$\text{MgO} \quad 106,85 \cdot 0,002 \cdot 0,80 = 0,17;$$

$$\text{CaO} \quad 106,85 \cdot 0,008 \cdot 0,80 = 0,68;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \quad 106,85 \cdot 0,0001 \cdot 0,003 = 0,00003.$$

2. Из золы коксика:

$$\text{SiO}_2 \quad 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,40 \cdot 0,02 \cdot 0,70 = 0,03;$$

$$\text{SiC} \quad 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,40 \cdot 0,02 \cdot 0,30 = 0,01;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,25 \cdot 0,42 = 0,50;$$

$$\begin{aligned} \text{CaO} & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,05 \cdot 0,80 = 0,19; \\ \text{MgO} & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,015 \cdot 0,80 = 0,06; \\ \text{P}_2\text{O}_5 & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,001 \cdot 0,03 = 0,0001; \\ \text{S} & 43,63 \cdot 0,01 \cdot 0,05 = 0,022. \end{aligned}$$

Оксидами золы электродной массы пренебрегаем.

Количество и состав шлака приведены в табл. П.2.3.

Таблица П.2.3.

Количество и состав шлака

Компонент	Переходит в шлак, кг		Масса шлака, кг	Состав шлака, %
	из кварцита	из золы кокса		
SiO ₂	1,45	0,03	1,48	36,01
SiC	0,46	0,01	0,47	11,43
Al ₂ O ₃	0,54	0,50	1,04	25,30
CaO	0,68	0,19	0,87	21,14
MgO	0,17	0,06	0,23	5,50
P ₂ O ₅	0,00003	0,0001	0,00013	0,002
S	–	0,022	0,022	0,51
Σ	3,3	0,81	4,11	100,0

$$\text{Кратность шлака } K_{\text{шл}} = \frac{G_{\text{шл}}}{G_{\text{спл}}} = \frac{4,11}{102,66} = 0,04.$$

Расчет количества и состава пыли

В улет пойдет, кг:

1. Из кварцита:

$$\text{SiO} \quad 106,85 \cdot 0,97 \cdot 0,06 \cdot \frac{44}{60} = 4,56;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 106,85 \cdot 0,012 \cdot 0,10 = 0,13;$$

$$\text{MgO} \quad 106,85 \cdot 0,002 \cdot 0,20 = 0,04;$$

$$\text{CaO} \quad 106,85 \cdot 0,008 \cdot 0,05 = 0,04;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \quad 106,85 \cdot 0,0001 \cdot 0,42 = 0,004;$$

$$\text{S} \quad 106,85 \cdot 0,0001 \cdot 0,94 = 0,01.$$

2. Из золы коксика:

$$\text{SiO} \quad 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,40 \cdot 0,06 \cdot \frac{44}{60} = 0,08;$$

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,25 \cdot 0,10 = 0,12; \\ \text{MgO} & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,015 \cdot 0,20 = 0,01; \\ \text{CaO} & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,05 \cdot 0,05 = 0,001; \\ \text{P}_2\text{O}_5 & 43,63 \cdot 0,11 \cdot 0,001 \cdot 0,42 = 0,002; \\ \text{S} & 43,63 \cdot 0,01 \cdot 0,94 = 0,41. \end{aligned}$$

Оксидами золы электродной массы, ввиду малого их количества, пренебрегаем.

Количество и состав пыли приведены в табл. П.2.4.

Таблица П.2.4.

Количество и состав пыли

Компонент	В пыль поступает, кг		Масса, кг	Состав, %
	из кварцита	из золы кокса		
SiO (при $T = 1773 \text{ K}$)	4,56	0,08	4,64	85,88
Al ₂ O ₃	0,13	0,12	0,25	4,63
MgO	0,04	0,01	0,05	0,93
CaO	0,04	0,001	0,04	0,74
P ₂ O ₅	0,004	0,002	0,006	0,11
S	0,01	0,41	0,42	7,71
Σ	4,78	0,62	5,40	100,0

Расчет количества и состава газов

1. Образуется CO при восстановлении оксидов, кг:

$$\text{CO} - \left(106,85 \cdot 0,37 + 43,63 \cdot \frac{2,72}{100} + 3,5 \cdot \frac{2,57}{100} \right) \cdot \frac{28}{12} = 95,22.$$

2. Образуется CO₂ при угаре кокса и электродной массы, а также при выделении п. п. п. хромовой руды и кварцита, кг:

$$\text{CO}_2 - [(43,63 - 41,89) \cdot 0,8128 + 3,5 \cdot 0,8243 \cdot 0,8] \cdot \frac{44}{12} = 13,64.$$

3. Угар углерода кокса и электродной массы происходит за счет подсоса воздуха, при этом поступит на колошник печи O₂, кг:

$$\text{O}_2 - 13,64 \cdot \frac{32}{44} = 9,92.$$

4. Этому кислороду в составе воздуха соответствует поступление азота, кг:

$$N_2 - 9,92 \cdot \frac{79}{21} = 37,32.$$

5. Испаряется влаги из кокса, кг:

$$H_2O - 43,63 \cdot 0,02 = 0,87.$$

6. Образуется метана при разложении летучих кокса и электродной массы, кг:

$$CH_4 - 43,63 \cdot 0,02 + 3,5 \cdot 0,05 = 1,04.$$

Количество и состав газовой фазы приведены в табл. П.2.5.

Таблица П.2.5.

Количество и состав газовой фазы

Компонент	Количество		Состав	
	кг	нм ³	мас. %	об. %
CO	95,22	76,18	64,30	65,96
CO ₂	13,64	6,94	9,21	6,011
N ₂	37,32	29,86	25,20	25,84
H ₂ O	0,87	1,08	0,59	0,93
CH ₄	1,04	1,46	0,70	1,23
Σ	148,09	115,52	100,0	100,0

Материальный баланс плавки представлен в табл. П.2.6.

Таблица П.2.6.

Материальный баланс плавки

Задано	кг	Получено	кг
Феррохром передельный	58,18	Сплав	102,66
Кварцит	106,85	Шлак	4,11
Кокс	43,63	Пыль	5,40
Электродная масса кожуха электродов и прутки	5,0	Газы	148,09
Воздух	47,24	Невязка	0,54
Итого	260,90	Итого	260,90

$$\text{Невязка} \frac{260,9 - 260,26}{260,9} \cdot 100 = 0,24 \%$$

Невязка не должна превышать 0,5 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Химический состав минерального сырья некоторых месторождений

Таблица П.3.1

Химический состав марганцевых руд и агломератов, % [7]

Наименование	Mn	Mn ₃ O ₄	MnO	MnO ₂	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S _{общ.}	п. п. п.
<u>Россия</u>														
Агломерат из Североуральских окисных руд	39,0	18,0	33,0	–	6,7	3,9	4,9	3,8	2,2	24,1	3,7	0,47	0,01	0,6
Агломерат из Североуральских карбонатных руд	38,6	17,9	33,2	–	6,9	4,0	4,6	6,0	1,6	24,6	3,2	0,73	0,01	0,7
Агломерат из карбонатной руды Усинского месторождения	35,9	32,0	16,2	–	9,6	8,2	1,5	11,5	3,6	17,5	2,0	0,72	0,6	0,8
Концентрат руды Парнокского месторождения (респ. Коми)	40,1	–	14,1	45,7	2,2	0,9	2,1	3,3	1,8	16,3	4,8	0,25	0,08	9,0
Концентрат руды Аккермановского месторождения (Оренбургская обл.)	31,6	–	1,2	48,6	7,9	–	10,4	0,13	0,33	31,5	3,1	0,27	0,1	2,1
<u>Украина</u>														
Агломерат из Никопольских руд	44,7	42,5	18,2	–	2,4	1,57	1,74	3,3	1,5	24,4	2,5	0,55	0,1	0,8
Малофосфористый шлак	45,8	–	59,1	–	0,3	0,3	–	4,5	1,0	27,9	2,8	0,06	–	–
<u>Грузия</u>														
Концентрат окисный Чиатурского месторождения	40,5	–	16,2	57,1	2,6	–	3,4	4,1	1,2	11,6	2,5	0,38	0,2	12,5
Шлак передельный бесфлюсовой плавки	43,0	–	55,5	–	0,6	0,8	–	8,0	2,2	28,6	4,8	0,04	–	–
<u>Казахстан</u>														
Руда месторожд. Ушкатын	39,2	–	24,9	31,7	4,5	–	6,1	2,4	0,8	18,0	5,7	0,07	0,1	10,1

Таблица П.3.2

Химический состав, %, ванадийсодержащих руд и концентратов [49]

Месторожде- ние	Fe ₂ O ₃	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P	S
Кусинское	34–38	28–31	0,63–0,68	13–14	4–10	0,5–0,7	4–8	0,2–0,3	2–3	4–5	0,01–0,02	0,01
Первоуральское	32–36	21–23	0,5–0,6	4,0	12–16	0,1–0,2	10–12	0,2–0,3	5–7	6–8	0,01–0,02	0,06
Керченское	54,3	–	0,13–0,15	–	19,4	–	8	5	1,9	0,4	1,0	0,2
Концентраты												
Лисаковское	60,5	–	0,12	–	7,5	–	6,94	0,39	1,36	0,9	0,83	–
Аятское	55,0	–	8,14	–	11,0	–	7,11	0,2	1,69	1,78	0,4	–
Пудожгорское	52,0	–	1,03	15,0	6,5	–	–	0,4	–	–	0,010	–
Качканарское	53,3	26,7	0,55	2,7	6,6	0,1	2,66	0,37	3,1	3,0	0,01	0,04

Таблица П.3.3

Характеристика кокса различных заводов [75–78]

Завод	Содержание в сухом коксе, %				Содержание оксидов в золе, %				
	C_{TB}	A^d	V^{daf}	S	SiO_2	Al_2O_3	$CaO + MgO$	Fe_2O_3	P_2O_5
ЗСМК	88,2	10,65	1,44	1,28	48,9	24,6	5,7	13,6	0,67
НКМК	87,2	11,71	1,52	1,34	49,0	28,5	7,2	12,3	0,67
Кемеровский КХЗ	85,4	12,89	2,06	1,80	54,5	22,3	6,8	14,2	0,82
ЧМК	87,7	11,07	1,32	1,17	42,8	21,0	5,8	13,7	0,77
ММК	87,2	11,89	1,01	0,89	51,0	26,3	5,6	13,0	0,80
НТМК	83,7	15,53	1,00	0,84	48,0	20,4	6,2	20,2	0,69

Примечание: влажность кокса W^1 в реальных условиях колеблется от 5 до 15 %.

Таблица П.3.4

Химический состав кварцита
различных месторождений, % масс. [75–78]

Месторождение	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5
Бакальское	96–98	0,7–0,9	0,8–1,2	0,3–0,6	0,4–0,2	0,007	–
Ольгинское	97–98	0,2–0,4	0,9–1,3	0,2–0,4	0,1–0,3	–	–
Тарасовское	96–98	0,4–0,9	0,2–1,0	0,7–0,3	0,1–0,3	–	–
Антоновское	96,18	0,23	0,53	0,60	0,05	–	0,014
Первоуральское	98,25	0,41	0,24	0,70	–	0,150	–
Овручское	97–98	0,5–1,0	0,4–1,2	0,2–1,0	0,2–0,4	–	–
Аджаметское	95–97	1,0–2,6	0,3–0,5	0,7	0,2–0,5	–	–
Анжеро-Судженское	98,4	0,40	0,50	0,52	0,35	–	–

Таблица П.3.5

Химический состав флюсовых известняков
некоторых месторождений России [75–78]

Месторождение	Массовая доля, %							
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.
Европейская часть								
Пикалевское	53,0	1,1	1,4	0,2	0,50	0,02	0,05	43,73
Барсуковское	54,5	0,78	0,79	0,12	0,55	Следы	0,13	43,13
Еленовское	53,5	0,70	1,60	0,80	0,70	0,005–	0,30	42,37
	40,0	14,0	1,60	0,80	0,70	0,002 0,02	0,50	42,37
Урал								
Агаповское	54,0	0,7	1,70	0,50	0,50	0,03	0,04	42,53
Тургорьякское	54,77	0,3	0,54	0,438	0,74	0,017	0,01	43,18

Таблица П.3.6

Химический состав хромовых руд [75–78]

Руды	Содержание компонентов, %мас					
	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	п. п. п.
Донское месторождение:						
кусковые	58,70	13,90	14,00	9,1	1,7	0,9
рыхлообломочные	56,20	14,10	15,70	11,4	2,8	1,4
рыхлые	54,60	12,50	15,40	10,3	7,1	1,2
бурые	52,70	16,90	13,20	12,90	3,9	2,9
сырые кусковые	48,90	11,30	21,40	8,1	8,0	1,8
Сарановские	38,20	13,70	19,30	20,7	8,1	Нет св.
Солукве (Зимбабве)	51,05	18,65	11,95	16,0	2,3	«-»
Гюлеман (Турция)	51,60	17,30	14,30	13,2	3,6	«-»
Майсор (Индия)	47,00	16,00	13,00	80,0	5,0	«-»
Сварткоп (ЮАР)	48,60	23,70	11,80	13,0	2,1	«-»

Плотность, наливная и насыпная масса сплавов и шлаков

Наименование	Содержание ведущего элемента, %	Плотность, кг/м ³	Наливная масса, кг/м ³	Насыпная масса 1 м ³ материала, кг	Примечание к графе 5
1	2	3	4	5	6
1. Кремнистые сплавы					
Ферросилиций	18	6390	6000	3200	Дробленый
-<<-	25	5700-6200	5700-6200	2800-3300	Кусковой
-<<-	45	4270-5000	4600	2200-2500	Куски 100-300 мм
-<<-	45	-<<-	-<<-	3000-3300	0-10
-<<-	65	2800:3300	3400-3600	2000	Дробленый
-<<-	65	-<<-	-<<-	1900-2100	0-10
-<<-	75	2500:3070	2800	1370-1600	Куски 100:300 мм
-<<-	75	-<<-	-<<-	1450-1600	Гранулированный
-<<-	75	-<<-	-<<-	1990	Влага 5 %, молотый
-<<-	90	2550	2200-2300	1000:1400	-<<-
Кремний кристаллический	98	2400-2600	2100	1000:1400	-<<-
2. Хромистые сплавы					
Феррохром низкоуглеродистый	Cr ≥ 68,0	7000-7200	6400	3000	Куски 50-200 мм. Невакумированный
-<<-	-<<-	7100-7400	-<<-	3300	Вакумированный
-<<-	-<<-	7300:7400	-<<-	3300:3400	Разлитый под шлак
Феррохром низкоуглеродистый	Cr ≥ 65,0	7290	6400	3100	Ноздреватый
Феррохром среднеуглеродистый	Cr ≥ 65,0	7000-7300	6400	3000	Невакумированный, куски 100-300 мм

1	2	3	4	5	6
Феррохром высокоуглеродистый ФХ650	Cr ≥ 65,0	6600–7100	6200	3000–3300	Гранулированный
-«-	-«-	-«-	-«-	3600:4000	
ФХ800 и ФХ900	-«-	4500–6300	-«-	2300–3200	Дробленый
Хром металлический	Cr ≥ 97–99,0	7000–7140	6400	3500	Кусковой, массой до 15 кг
Ферросилихром ФСХ-50	Si – 50,0	4300–4700	4500	2200–2500	Куски 0–30 мм
-«-	-«-	-«-	-«-	1900–1950	Гранулированный
Ферросилихром ФСХ-40	Si-40	4500:4900	4800	2800	Дробленый
-«-	-«-	-«-	-«-	2200	Гранулированный
ФСХ-30	Si–30,0	5300:5700	5000	2300–2800	
				3000	Дробленый
Ферросилихром ФСХ-18	Si–18,0	6300:6800	6200	3200–3500	-«-
3. Марганцевые сплавы					
Ферромарганец низкоуглеродистый	Mn ≥ 85,0		6500–7200	3500	Куски 20–250 мм
Ферромарганец среднеуглеродистый	Mn ≥ 85,0	7100	6500–7200	3500	Куски 20–250 мм
Ферромарганец высокоуглеродистый	Mn ≥ 78,0	6500–7200	6500–7000	3500–3760	Куски 20–250 мм
Силикомаранец	Mn ≥ 65,0; Si – 20,0	6300	5700–6000	3000–3500	Куски 40–70 мм. Дробленый
Марганец металлический электротермический	Mn = 93,0:95,0	7150	6500	3500	
Марганец металлургический электролитический	Mn = 99,7:99,95	7200	н. д.	2500–2300	Толщина пластины 1 мм

1	2	3	4	5	6
Марганец металлургический аллотермический	Mn = 88,0:91,0	7300	н. д.	3550	Куски 5–250 мм
4. Сплавы кальция					
Силикокальций	Ca – 23:31,0	2550	2200	1300	Дробленый
Ферросиликокальций	Ca – 15:28,0	2300– 2600	2400	1300	–«–
Карбид кальция	CaC ₂ – 85,0	2220	н. д.	1300	–«–
5. Прочие сплавы					
Ферровольфрам:					
электропечной	W – 65–72,0	12600– 14300	–	7500	Кусковой
металлотермический	W – 70:80	15500– 16500		8000	Кусковой
Ферромolibден:	Mo – 55	9000: 9300	8200	4740	Дробленый
TiO, Ti1, Ti2	Ti – 25–35,0	6000– 6200	–	3100	–
TiB и TiB1	Ti 65,0–70,0	4800– 5100	–	2500	–
Феррованадий	V = 35,0	6800– 7000	–	3350–3850	–
Феррофосфор	P = 25,0	6340	–	–	–
Феррониобий	(Nb + Ta) ≥ 50	8200– 8500	6400	3200–4000	–
Силикоалюминий	Al – 35,0; Si – 55,0	3000	–	–	–
Ферроцирконий	Zr = 45,0	5800	4400–5500	2000–2500	–
Ферросиликоцирконий	Zr = 45,0; Si = 24,5:29,0	–	4400	2000	–

1	2	3	4	5	6
Ферроалюминицирконий	Zr ≤ 15:18,0	–	5200	3500	–
Ферробор	B ≥ 17:20,0	6820	5800	3100:3400	–
6. Шлаки					
Ферросилиций:					
ФС-20	–	–	–	3100	Куски
ФС-25	–	–	–	2250	««
ФС-45	–	–	–	2000	««
ФС-65	–	–	–	1750	««
ФС75	–	–	–	650–700	««
Феррохром высокоуглеродистый и пердельный ФХ650 и ФХ850	Cr ₂ O ₃ = 5,0	3300–3500	2600–3000	1400–1500	куски 20 кг
Феррохром среднеуглеродистый	Cr ₂ O ₃ = 3,5	3600	2000	900–1000	рассыпаяющийся
Феррохром низкоуглеродистый	Cr ₂ O ₃ = 5,0	3100–3200	2000–2800	900–1000	
Рудно-известковый расплав	Cr ₂ O ₃ – 30,0		3500		жидкий
Хром металлический	Cr ₂ O ₃ – 12,0	2700	2600	1460	молотый
Ферромарганец высокоуглеродистый	Mn до 40,0	3800	3500	1700–1850 980	Куски 10–150 мм Дробленый 100–300 мм. Недробленый Сухая грануляция
Ферромарганец среднеуглеродистой	Mn до 25,0	3650	3000–3200	1500	Куски 20–200 мм
Марганец металлический	Mn до 12,0	3400	3000	1400	Куски 40–300 мм

1	2	3	4	5	6
Шлак марганцевый малофосфористый	Mn – 48,0	-<<-	3600–4000	2000	Куски 0–300 мм
Шлак марганцевый малофосфористый	Mn – 48,0	-<<-	4000	-<<-	Жидкий
Силикомарганец	Mn – 13,0; SiO ₂ – 48,0	3200	3200–3600	1500	Куски 20–300 мм
Ферромолибден	Mo < 0,3	3000	2700	1120–1170	Мокрая грануляция
Ферромолибден	Mo < 0,3	3000	2700	2000	Дробленый
Ферротитан	TiO ₂ < 12–16	3700	3000	1500–1650	Масса кусков до 15 кг
Ферротитан	TiO ₂ < 12–20			2200–2800	Гранулированный
Феррониобий	Nb < 0,3		3200	2500–2570	Куски 0,25–10 кг
Феррованадий	V < 0,3			1340	Шлак сливной
Ферросиликоцирконий:					
алюмотермический	ZrO ₂ – 7–9		3800	2200	–
силикотермический			3500	1800	
Ферроробор (внепечный)	B ₂ O ₃ – 6–10	–	2900	2400	–

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Плотность и насыпная масса 1 м³ шихтовых материалов и огнеупоров

Материал	Содержание основного соединения или элемента, %	Плотность, кг/м ³	Насыпная масса 1 м ³ неупл. материала, кг	Примечание
1	2	3	4	5
1. Кремнийсодержащие материалы				
Кварцит Бакальский (Челябинская обл.)	96–97,0 SiO ₂	2300–2600	1600	Фракция 50:150 мм
Антоновский	98,16 SiO ₂	2300–2650	1400	Кусковой
			1600	Фракция 50:150 мм
Тарасовский (Ростовская обл.)	96–98,0 SiO ₂	2480–2500	1560	Фракция 50:150 мм
Кварцит Овручинский (Житомирская обл.)	97–98,0 SiO ₂	2653	1200	Фракция 10:400 мм
			1560	Фракция 25:80 мм (данные 3ФЗ)
Кварцит Банический	98,0 SiO ₂	2400–2500	1200–1400; 1460–1760	40:250 мм
Кварц горы Хрустальной (Свердл. обл.)	99,33 SiO ₂	2590	1460–1760	Дробленый
Халцедон Аджаметский	96,5 SiO ₂	2600	1350–1400	Недробленный
			1500–2000	Фракция 25:100 мм
Мелочь кварцитовая	96,5 SiO ₂	–«–	–«–	Фракция 0:40 мм
2. Руды и концентраты хрома				
Руда хромовая (Донской ГОК)	45:65,0 Cr ₂ O ₃	–	2400:2700	–
Концентрат хромовый	61,0 Cr ₂ O ₃	–	2300	Сухой
Оксид хрома	98,0:99,32 Cr ₂ O ₃	–	1500	

Источник: Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов : учеб. для вузов. М. : Metallurgia, 1988. 784 с.

1	2	3	4	5
3. Руды и концентраты марганца				
Руда марганцевая, концентрат:	48:51 Mn	-	1800-2100	-
	42-46 Mn	-	1730	-
Руда марганцевая 1 сорта (мытая)	49-53 Mn	3800-4000	2000-2100	влага 6-8 %
Пероксид сырой	56-57,4 Mn	4400	2330	-
	Mn - 65,0 Mn	-«-	2250-2300	-
Обоженные марганцевые концентраты	-	-	1450	-
Марганцевый концентрат флотационный	-	-	1200-1780	-
Малофосфористый марганцевый шлак	Mn 28-32; Mn 38,0	1530	1700-1900	0-300 мм
Марганцевый агломерат нефлюсованный	-	-	1530	-
4. Железосодержащие материалы				
Стружка стальная витая, отсеянная	Fe 95	7800	1500-1800	-
	-	7800	1800-2200	-
Стружка стальная дробленая	-	-	1900-2000	-
Окалина	-	-	-	-
Железные руды:	-	-	-	-
Маргнитный железняк	-	-	2500-3500	-
красный	-	-	2000-2800	-
бурый	-	-	1200-2000	-
Агломерат железной руды	-	-	1700-2000	-

1	2	3	4	5
5. Углеродсодержащие материалы				
Кокс	C – 81,6–87,55	1400	450–500	В кусках
Кокс-орех		««	500–600	Фракция 10–25 мм
Кокс Донецкий		1000	550–600	Фракция 0–20 мм; Влага 5–6 %
Кокс литейный		1250–1400	450–520	
Кокс пековый	C – 95–97	««	470	Крупный
		««	660	Мелочь
Кокс Кемеровский	81,6–82,0	1250–1400	620–650	Влага 10–15 %
Кокс Кузнецкий	C – 81,5–82,0	««	500–550	Влага 10 %
Полукокс Ангарский	C – 62–75,0	««	550–570	Фракция 0–40 мм
Уголь Кольчугинский		1250–1350	820–900	
Уголь Челябинский		800–1250	650–700	
газовый			900	Фракция 10–40 мм
Термоантрацит	C – 93,1–94,0		1050	Дробленый фракция 10–30 мм
Уголь бурый		1200–1500	650–800	В кусках
Электродная масса		1600–1900	700–1000	Кусок 100–200 мм
			1400–1500	Размягченный при темпер. 100 °С
Отходы графитации	C – 50,0–60,0		800–900	0–35 мм
Масса подовая			1600	
6. Флюсы				
Известняк	CaCO ₃	2500–2800	1600–1700	Дробленый
Известь	CaO > 90 %	2800–3200	600–720	
Доломит		2900	1670–1740	Порошок

1	2	3	4	5
Плавленый шпат	СаF ₂ – 65:92,0		1700–1800	Кусковой
			1650	Молотый
7. Огнеупоры				
Блоки угольные			1000–1050	
Кирпич шамотный кл. «А»		2500–2700	2000	
Шамот молотый		-«-	2200	
Магнезитовый порошок	Mg – 95,0		1500–2400	

Учебное издание

Мысик Виктор Федорович
Жданов Александр Витальевич
Павлов Валентин Андреевич

**МЕТАЛЛУРГИЯ ФЕРРОСПЛАВОВ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ**

Редактор *В. О. Корионова*
Корректор *А. А. Трофимова*

Подписано в печать 18.05.2018. Формат 60×84/8.
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 62,31.
Уч.-изд. л. 24,0. Тираж ___ экз. Заказ 186.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел. : +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел. : +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

