

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи

**Нурмаганбетова Бакыт Назарбековна**



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АГЛОМЕРАЦИИ  
МЕЛОЧИ ХРОМОВЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ  
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФЛЮСОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Жданов Александр Витальевич

Екатеринбург – 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ВОПРОСУ ОКУСКОВАНИЯ МЕЛОЧИ ХРОМОВОЙ РУДЫ.....	14
1.1 Состояние и перспективы рудной базы и производства ферросплавов в мире, Республике Казахстан и России .....	16
1.2 Проблемы окускования мелочи хромовой руды .....	22
1.3 Применение флюсов при агломерации мелочи хромовой руды.....	27
1.4 Постановка задач исследования .....	32
2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА ФЛЮСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ РАЗМЯГЧЕНИЯ ХРОМОВОЙ РУДЫ .....	34
2.1 Теоретические основы процесса размягчения минерального сырья.....	34
2.2 Методика определения температур начала и температурного интервала размягчения .....	38
2.3 Результаты изучения температур начала и температурного интервала размягчения.....	42
2.4 Выводы .....	48
3. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНЫХ СПЕКАНИЙ МЕЛОЧИ ХРОМОВОЙ РУДЫ С ДОБАВКОЙ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФЛЮСОВ.....	50
3.1 Теоретические основы агломерации хромовой руды.....	50
3.2 Методика определения оптимальных технологических параметров процесса агломерации мелочи хромовых руд.....	57
3.3 Обсуждение результатов опытных спеканий.....	62
3.4 Выводы .....	66
4. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКА ХРОМОВОЙ РУДЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФЛЮСОВ.....	68
4.1 Изучение микроструктуры алюмосиликатных флюсов и хромового агломерата.....	68
4.2 Изучение фазового состава спеков хромовой руды с различными флюсами .....	76
4.3 Изучение влияния добавки силикатных и алюмосиликатных флюсов на термические превращения в мелочи хромовой руды при высокотемпературном неизотермическом нагреве .....	80
4.4 Выводы .....	96
5. ВЫПЛАВКА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА ИЗ ОПЫТНОГО АГЛОМЕРАТА В РУДОВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ МОЩНОСТЬЮ 1,2 МВ·А.....	99
5.1 Формирование рационального состава хромового агломерата .....	99
5.2 Выплавка высокоуглеродистого феррохрома из агломерата мелочи хромовой руды с добавлением алюмосиликатных флюсов .....	108

5.3 Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии производства хромового агломерата с применением глины и микросилики .....	120
5.4 Выводы .....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ АО АКСУСКИЙ ЗАВОД ФЕРРОСПЛАВОВ .....	140

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Технология производства высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах переменного тока предъявляет ряд требований к шихтовым материалам и, в частности, фракционному составу сырья: применение материалов крупностью менее 10 мм приводит к снижению технико-экономических показателей ее работы, связанным со значительным пылевыносом и расстройками хода печи.

Проблема образования мелкой фракции хромовой руды и ее вовлечения в производство ферросплавов актуальна на протяжении уже более чем полувека. Попадание хромовой руды в виде мелкой фракции ( $-10$  мм) в количестве 20–50 % от общего объема добычи в отвалы приводит к дефициту и росту стоимости кусковой руды на ферросплавных заводах Республики Казахстан и Российской Федерации. При этом содержание ведущего элемента в некондиционных по причине фракционного состава рудах, например, Кемпирсайского месторождения, составляет 49,0 – 50,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что существенно (на 10–15 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) превышает содержание хрома в кусковых рудах, вовлекаемых в производство ферросплавов.

Вовлечение мелких фракций богатой хромовой руды в производство ферросплавов возможно в случае успешного решения проблемы их окатывания, методы которого известны: брикетирование, окомкование (окатывание) и агломерация - и применительно к хроморудному сырью отличаются по своей технико-экономической эффективности.

Применение необожженных окатышей и брикетов связано с проблемами их низкой прочности на удар и истирание, что усложняет транспортировку до потребителя; даже при относительно невысоких температурах в рабочем пространстве печи данные материалы склонны к разрушению. Изготовление обожженных окатышей технологически достаточно сложно и затратно по причине необходимости как глубокого измельчения хромовой руды перед окатыванием, так и проведения процесса

обжига. Из практики производства известно, что технологии окомкования и брикетирования уступают по соотношению «производительность / затраты на процесс» такому способу как агломерация.

В мире (ЮАР, Финляндии и некоторых других странах) распространенным способом окускования хромовой руды является окомкование (окатывание) с последующим обжигом либо с предварительным подогревом и восстановлением перед подачей в рудовосстановительную электропечь.

Организация процесса агломерации мелочи хромовой руды связана с проблемой ее тугоплавкости, что приводит к ухудшению технико-экономических показателей работы агломашин как из-за низкой стойкости оборудования агломашин, так и нестабильности качества получаемого агломерата; как следствие, конкурентоспособность агломерации как метода падает.

Снижение температур спекания мелочи хромовой руды может быть достигнуто за счет применения флюсующих добавок, главным образом, на основе кремнезема. Имеющиеся в литературе разрозненные сведения о применении различных флюсующих материалов природного и техногенного происхождения редко включают сравнение различных добавок и не систематизированы. Так, из литературных данных известно, что типовым флюсом, применяемым при спекании мелочи хромовой руды, является кремнезем в виде отсевов кварцита либо песка; встречаются отдельные работы по испытаниям того или иного флюса; иногда проводится сравнение его добавки с каким-либо еще материалом.

Исследования, направленные на определение влияния различного вида и количества флюсующих добавок, при прочих равных условиях, на температуры спекания хромовой руды с последующей оценкой показателей качества и технико-экономической эффективности процесса агломерации, а также применения продукта при производстве ферросплавов, в литературе отсутствуют. Отрывочны и сведения о процессах, протекающих при нагреве

и спекании хромовых руд в присутствии флюсов, а также формировании структуры спека.

В 2010 году на Аксуском заводе ферросплавов (АксЗФ, Павлодарская область Республики Казахстан) был запущен цех по производству хромового агломерата, который в 2015 году выпустил миллионную его тонну.

Ранее в 2003 году там же была запущена экспериментальная агломерационная установка в лаборатории научно-исследовательского центра АксЗФ, на которой с участием автора были проведены несколько серий опытно-промышленных спеканий, положенных в основу разработки технологии агломерации и технического задания на проектирование агломерационного цеха. В настоящее время производительность действующего производства агломерационного цеха АксЗФ составляет около 60–70 % от проектных значений (60 т/ч).

Увеличение объемов производства агломерата из мелочи хромовой руды будет способствовать, во-первых, сокращению ее складирования в отвалах, а во-вторых, замене дорогостоящей кусковой хромовой руды агломератом при производстве высокоуглеродистого феррохрома, за счет чего и достигается основной экономический эффект всей технологической цепочки.

Снижение температур спекания мелочи хромовой руды может быть достигнуто за счет применения флюсующих добавок, главным образом, на основе кремнезема. Имеющиеся в литературе разрозненные сведения о применении различных флюсующих материалов природного и техногенного происхождения редко включают сравнение различных добавок, а также не систематизированы. Так, из литературных данных известно, что типовым флюсом, применяемым при спекании мелочи хромовой руды, является кремнезем в виде отсевов кварцита либо песка; встречаются отдельные работы по испытаниям того или иного флюса; иногда проводится сравнение его добавки с каким-либо еще одним материалом. Исследования, направленные на определение влияния различного вида и количества флюсующих добавок, при прочих равных условиях, на температуры спекания хромовой руды с последующей оценкой показателей качества и технико-экономической эффективности процесса агломерации, а также применения

продукта при производстве ферросплавов, в литературе отсутствуют. Отрывочны и сведения о процессах, протекающих при нагреве и спекании хромовых руд в присутствии флюсов, а также формировании структуры спека.

В связи с изложенным, работа, направленная на решение проблемы окускования мелочи хромовой руды, повышение технико-экономических показателей спекания и поиск новых, более дешевых и эффективных флюсующих материалов, является, несомненно, актуальной.

### **Степень разработанности темы исследования**

В прошедшие годы агломерацией мелочи хромовых руд занимались в ограниченных масштабах, и вместе с тем предпринимался ряд попыток спекания хромовых руд без флюсующих добавок на типовых конвейерных агломерационных машинах, предназначенных для окускования железорудных материалов, которые дали отрицательные результаты. В дальнейшем были проведены работы, направленные на снижение температуры плавления хромитовой руды до уровня, приемлемого для работы стандартного оборудования агломашин. Для этих целей было рекомендовано добавлять в шихту к хромовой руде различные флюсы: кварцит, песок, микросилику, а также шунгит, бентонит, боратовые руды и ряд других. Вопросами агломерации хромовых руд занимались Д.Г. Хохлов, В.В. Кашин, Ю.И. Сухарников, А.А. Акбердин, А.С. Ким, И.Б. Едильбаев и ряд других исследователей.

**Цель работы:** изучение процесса и разработка технологии агломерации хромовой мелочи с применением новых флюсующих добавок с целью повышения производительности агломашин и качества агломерата с последующим испытанием полученного продукта при выплавке высокоуглеродистого феррохрома.

### **Задачи исследования:**

1. Экспериментально изучить влияние количества и вида традиционных и новых флюсов на температуры спекания хромовой руды

и осуществить выбор флюсующих добавок рационального состава и количества;

2. Определить влияние вида и количества флюсов на скорость спекания, выход годного и прочностные характеристики агломерата;

3. Изучить механизм влияния флюсующих добавок на процесс спекания мелочи хромовой руды и характеристики готового агломерата;

4. Повысить производительность процесса агломерации без ухудшения качества готового продукта;

5. Оценить возможность применения хромового агломерата, полученного с добавкой в качестве флюсов алюмосиликатных глин, при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительной электропечи.

#### **Научная новизна:**

1. Получены новые экспериментальные данные по температурам начала и температурному интервалу размягчения мелочи хромовой руды, силикатных и алюмосиликатных флюсов и их смесей, позволившие провести сравнение влияния различных по природе флюсов и определить их рациональное количество для снижения температуры спекания мелочи хромовой руды. Применение глин уже в количестве 5% мас. позволяет снизить температуру конца размягчения хроморудного сырья с 1820 до 1497–1605 °С, что сравнимо с добавлением 10% мас. мелочи (–2 мм) традиционной флюсующей добавки – кварцита (1477°С).

2. Методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА), рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) получены новые данные о процессе спекания мелочи хромовой руды с различными флюсами, структуре и фазовому составу исходных материалов и спека, а также последовательности превращений при нагреве в интервале температур от 50 до 1500 °С, в результате чего установлено, что добавление глин в состав аглошихты обеспечивает меньший по величине



эндотермический эффект в интервале 900–1300 °С по сравнению с «классическими» силикатными флюсами;

3. Определены оптимальные параметры процесса спекания мелочи хромовой руды и прочностные характеристики полученного агломерата с различными флюсами; установлено их рациональное количество и состав, обеспечивающие наиболее высокую производительность и прочностные характеристики агломерата. Аглошихты рекомендованного состава содержат карасорскую глину в количестве 5 %, обеспечивая выход годного >82 %, прочность агломерата ~67 % и производительность 1,08 т·м<sup>2</sup>/ч, либо карасорскую глину в количестве 5 % в смеси с 2% микросилики, что обеспечивает выход годного 78–84 %, прочность агломерата 57–64 % и производительность 0,93 – 0,96 т·м<sup>2</sup>/ч.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. В результате анализа диаграмм состояния системы MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с позиций технологии производства высокоуглеродистого феррохрома, реализуемой в электропечах переменного тока, где рациональным шлаковым режимом считается отношение 40:40:20, а при избытке MgO в составе руды целесообразно добавлять в шихту SiO<sub>2</sub> либо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе флюсов рационального состава было предложено применение алюмосиликатных глин при агломерации мелочи хромовых руд.

2. Установлено влияние различных силикатных и алюмосиликатных флюсов на спекание мелочи хромовой руды на основе данных высокотемпературных лабораторных экспериментов по определению температур начала и температурного интервала размягчения и результатов опытных спеканий, в результате чего установлено, что добавка 10 % алюмосиликатной карасорской глины снижает температуру конца размягчения на 220–230 °С, а ее использование в качестве флюса, в том числе, в смеси с микросиликой, способствует повышению производительности агломашины на 19 %;

3. По результатам серии опытных спеканий установлено преимущество применения алюмосиликатных глин, а также их смесей с техногенным отходом ферросплавного производства (микросиликой) в качестве флюсов взамен используемых в настоящее время при агломерации мелочи хромовой руды мелочи кварцита, строительного и оборотного песка, что способствует повышению скорости спекания, выходу годного и повышению прочности агломерата;

4. Установлена принципиальная возможность производства высокоуглеродистого феррохрома из 100% хромового агломерата и проведено сравнение работы печи на опытном и базовом вариантах окускованного материала. Оценены перспективы использования предлагаемого агломерата в сравнении с производимым в настоящее время на предприятии, показаны преимущества предлагаемой технологии.

#### **Методология и методы диссертационного исследования:**

Применены современные методы химического (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой фирмы «SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS» модель «SPECTRO FLAME MODULAS»), рентгеноспектрального (сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40; электронный микроскоп Jeol JSM-7001F и рентгенофазового (дифрактометр D8 AD VANCEB ruker AXS) анализа и ряд других. Расшифровка рентгенографических данных – по базам данных PDF-2 и PDF-4. Дифференциально-термический анализ проведен на дериватографе TGA/DSC с ИК спектрометром TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Model 2, Star System). Высокотемпературные эксперименты выполнены на установках, основные элементы которых – нагревательные электропечи сопротивления.

Опытные спекания мелочи хромовой руды проводили на полупромышленной установке экспериментального участка Аксуского завода ферросплавов (АксЗФ). Выплавка высокоуглеродистого феррохрома из опытных агломератов проведена в условиях экспериментального цеха научно-исследовательского инновационного центра компании Eurasian

Resources Group (НИЦ ERG) при АксЗФ в печи мощностью 1,2 МВ·А. Физико-химические характеристики всех материалов изучены по методикам, соответствующим ГОСТ.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты экспериментального изучения влияния количества и вида силикатных и алюмосиликатных флюсов и их смесей на температуры спекания хромовой руды;
2. Результаты изучения влияния вида и количества флюсов на скорость спекания, выход годного и прочностные характеристики агломерата;
3. Результаты изучения механизма влияния флюсующих добавок на процесс спекания мелочи хромовой руды и характеристики готового агломерата, полученные методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА), рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализа (ДТА);
4. Результаты полупромышленных экспериментов по производству высокоуглеродистого феррохрома при работе на 100% хромового агломерата, полученного с применением новых флюсов.

**Степень достоверности и апробация результатов** базируется на проведении исследований на современных сертифицированных приборах по стандартным методикам, соответствующим ГОСТ, и подтверждении теоретических и экспериментальных данных полупромышленными испытаниями. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Международных научно-практических конференции «Повышение качества образования и научных исследований» в рамках Сатпаевских чтений, (г. Экибастуз, 2006, 2012 и 2013 гг, Алматы 2007 г.); II – IV Международных интерактивных научно-практических конференциях «Инновации в материаловедении и металлургии», (г. Екатеринбург, 2012, 2013 и 2015 гг.); XV Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», (Челябинск, 2013 г.); Международной

научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (г. Екатеринбург, 2013); Международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья», (г. Караганда, 2015 г.).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-03-31167 с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Урал-М» и международной стипендии «Болашак» Правительства Республики Казахстан. Результаты опытно-промышленных испытаний технологии подтверждены актом испытаний АО «Аксуский завод ферросплавов».

#### **Личный вклад автора**

Изложенные в работе результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Автором выполнены: обзор и анализ данных по проблеме агломерации мелочи хромовой руды; отбор и подготовка материалов для лабораторных исследований и экспериментов; высокотемпературные исследования по определению температур начала и температурного интервала размягчения; опытно-промышленные исследования по разработке технологии спекания мелочи хромовых руд с использованием алюмосиликатных и силикатных флюсов и выплавке из полученного агломерата высокоуглеродистого феррохрома. Автор принимал участие в постановке цели и задач, направленных на ее достижение, обсуждении результатов исследований и их обобщении, а также выработке технологических рекомендаций.

#### **Публикации**

По результатам работы опубликовано 22 научные работы, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, из которых 3 статьи проиндексированы в базе данных Scopus, 14 статей в сборниках трудов Всероссийских и Международных конференций и 1 патент на изобретение Республики Казахстан.

**Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, включающего введение, пять глав, заключение, содержит 34 рисунка, 34 таблицы, список литературы из 75 наименований и 1 приложение.

## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПО ВОПРОСУ ОКУСКОВАНИЯ МЕЛОЧИ ХРОМОВОЙ РУДЫ

В стратегическом плане развития Республики Казахстан до 2020 года указано «обладая значительными запасами металлических руд, Казахстан располагает всеми возможностями для развития отечественного производства готовой металлургической продукции, удвоятся производство и экспорт металлургической продукции» [1].

Хром является одним из важных легирующих элементов при производстве стали, придающим ей твердость, жаропрочность и коррозионную стойкость. Увеличение доли качественных и высококачественных сталей, а также материалов со специальными свойствами (нержавеющих, коррозионностойких и жаропрочных сталей) будет предъявлять особые требования к качеству сырья, а дальнейший рост объемов сталеплавильного производства неизбежно будет требовать соответствующих объемов выплавки ферросплавов.

Основной объем добычи и переработки хромовой руды, востребованной в Республике Казахстан и Российской Федерации, производится Донским ГОКом в пределах Кемпирсайского массива. В результате разработки образуется огромное количество некондиционной мелочи с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более 50%, применение которой без окускования при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах невозможно. Низкая цена таких отходов и агломерата, получаемого из них, может перекрывать более высокие производственные издержки при его применении, по сравнению с использованием богатого кускового сырья.

Основной проблемой для агломерации являются высокие температуры плавления хромитовых руд (1600-1800°C). Для снижения температуры плавления с целью обеспечения спекания могут использоваться различные флюсы (кварцит, глины, микрокремнезем и др.). Влияние этих флюсов на температуру спекания мелочи хромитовой руды, а следовательно,

и на максимальную температуру спекания аглошихты, отличается. Выбор флюса определяет конечный химический состав готового агломерата, главным образом содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , имеющее важное значение для увеличения степени извлечения хрома и формирования шлака при производстве высокоуглеродистого феррохрома.

Оценка качества агломератов осуществляется по химическому составу, прочности и выходу годного (образованию мелочи класса -5 мм). Соединением, существенно влияющим на спекание частиц хромитовой руды, является кремнезем, взаимодействующий с магнезиально-глиноземистой связкой с образованием менее тугоплавких (чем хромомагнезиальные шпинели) композиций, а их количество и состав влияют на температуру и характер формирования прочного спека. При производстве высокоуглеродистого феррохрома для оценки шлакового режима и контроля технологии применяется диаграмма состояния шлаковой системы  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а изменение состава шихты (и шлака) происходит наиболее часто по содержанию  $\text{SiO}_2$  (реже  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

При использовании кусковой руды в качестве флюсов могут использоваться кварцит, шлак ферросиликохрома или ферросилиция, бокситы и некоторые другие. Для агломерации хромовой руды наиболее распространенными кремнезем - содержащими материалами (флюсами) являются также отсеvy кварцита, оборотный или строительный песок и некоторые другие. Как при производстве ферросплавов, так и при спекании мелочи хромовой руды флюсы подбираются исходя из их стоимости, а также влияния на качество получаемого продукта и технико-экономические показатели процесса, в которых они применяются. Вовлечение в технологический процесс новых природных и техногенных флюсующих добавок позволяющих улучшить качество сырья (агломератов), снизить себестоимость производства ферросплавов и улучшить конкурентоспособность является, безусловно, актуальным.

## **1.1 Состояние и перспективы рудной базы и производства ферросплавов в мире, Республике Казахстан и России**

Хром - металл серебристо-белого цвета, имеет блеск; его плотность 7,16 г/см<sup>2</sup>, температура плавления 1903°С, температура кипения 2567°С. Хром является основой для производства жаропрочных сталей. При введении хрома в состав углеродистых сталей повышается их твердость и износостойкость, улучшаются антикоррозионные и кислотостойкие свойства [2], в связи с чем данный материал весьма востребован на мировом рынке. Введение хрома в сталь осуществляется в виде ферросплавов, получаемых из хромовой руды различными способами [3]. Наряду со сталеплавильной отраслью, хромовые руды широко востребованы при производстве огнеупорных изделий и химических соединений, применяемых в ряде отраслей народного хозяйства [4].

Запасы хромовых руд выявлены в 47 странах мира, а самые большие месторождения сосредоточены в Северной провинции ЮАР – 76% (1 место в мире). В Республике Казахстан запасы составляют свыше 350 миллионов тонн – 9% (2 место в мире). Далее в мире по объему запасов следует Зимбабве (с 6%) и Россия, месторождения которой сосредоточены на Урале [5]: Сарановское, Рай-Из, Верблюжегорское – (по разным оценкам от 0,5 до 2%). Значительными запасами располагают также США, Гренландия, Финляндия, Индия, Филиппины и Турция – 6% суммарно [6].

ЮАР обладает мощной сырьевой базой, опережающей другие страны по выпуску товарной хромовой руды и феррохрома. Месторождения хромитов ЮАР расположены в пределах расслоенного лополита Бушвельд общей площадью 67 тыс. км<sup>2</sup>. Средневзвешенное содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по Бушвельдскому комплексу составляет 37,1 %. Значительная часть руды подвергается глубокому измельчению для последующего извлечения сопутствующей хромовым рудам платины, а мелкий концентрат хромовой руды подвергается окускованию (окатыванию). Отношение Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO



колеблется от 1,38 в концентрате из отходов производства платины до 1,5 – 1,6 в кусковой руде из хромитов нижнего пласта [6].

Казахстан располагает крупнейшими запасами богатых хромитов – более 30 % мировых запасов, расположенных главным образом в западной его части (Актюбинская обл.), где разработку наиболее крупного месторождения (Кемпирсайского) ведет Донской ГОК. Среднее содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в рудах 50,2%, что несколько выше, чем в целом ряде других стран; по содержанию вредных примесей, и, в частности, фосфора, качество этих руд также соответствует высоким мировым стандартам.

Основными потребителями хромовых руд Донского ГОКа (ДГОК) являются Аксуский и Актюбинский заводы ферросплавов, незначительная часть отправляется в Китай, а также в Россию на Серовский завод ферросплавов и Челябинский электрометаллургический комбинат. При добыче и обогащении хромовой руды образуется значительное количество богатой по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  мелкой фракции (–10 мм), которая в силу повышенного пылевыноса и потерь [7], не может быть использована в шихте рудовосстановительных электропечей, в связи с чем, требуется ее окускование. Казахстанские руды характеризуются высоким отношением  $\text{Cr}/\text{Fe}$  (более 3), и увеличенным содержанием оксида магния, отношение  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  за последние годы увеличилось с 2,5 до 3,1 и выше [6].

Добыча хромитовой руды в Российской Федерации находится на уровне 530 – 550 тыс.т/год при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в концентрате 37 – 39%. Новые месторождения в эксплуатацию не вводятся, а балансовые запасы составляют 51,2 млн.т, прогнозные – более 540 млн.т [8]. Добыча руды осуществляется на месторождениях Сарановское (Урал, Пермская область), Центральное (Полярный Урал, хромитоносный массив Рай–Из, Ямало-Ненецкий АО). К перспективным относятся Западное месторождение Рай–Из (ЯНАО) [9]. Среднее содержание оксида хрома в запасах 38,4%, по Южно-Сарановскому –37,7%, добыча составляет 120 – 160 тыс. тонн сырой руды [2].

Количество балансовых запасов хромовых руд России составляет около 0,5% мировых (51,2 млн. т), и лишь третья их часть (17,9 млн. т) – это разведанные запасы категорий А+В+С1. Однако перспективы расширения минерально-сырьевой базы хромовых руд весьма велики – их прогнозные ресурсы по категориям P1+P2+P3 оценены в 541,2 млн. т, что позволяет России входить в пятерку основных стран – ресурсодержателей. Хромовые руды РФ, как правило, бедные и содержат 18 – 35%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [10]. Поэтому в настоящее время, наряду с частичным использованием собственных хромовых руд месторождений Сарановское, Рай-Из и некоторых других при производстве ферросплавов, Российская Федерация ориентирована на поддержание торгово-экономических связей с традиционными поставщиками высококачественного хромового минерального сырья, среди которых доминирует Республика Казахстан.

В Зимбабве добычей хромовой руды и выпуском феррохрома занимаются две компании: «Zimbabwe Mining and Smelting Co. (Pvt.) Ltd» («Zimasco») и «Zimbabwe Alloys Ltd.» («Zimalloys»). Компания «Zimasco» производит хромовый концентрат металлургического сорта с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  42 – 46%. Производство товарной хромовой руды в стране стабильно держится на уровне 0,7 млн.т/год (из которых до 70% приходится на рудники компании «Zimasco»)[6].

В Индии 98% запасов приурочено к месторождениям в штате Орисса. Общие запасы оцениваются в 182,5 млн.т, в том числе 78,4 млн.т считаются условными, извлекаемые запасы оцениваются в 88,4 млн.т Горно-обогатительные предприятия в Индии Tata Steel Limited, IMFA Group, Ferro Alloys CorporationLtd., Misrillal MinesLtd., первое предприятие выпускает хромовую руду металлургического сорта (36 – 45%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а также тонкоизмельченную руду (40 – 58  $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$ ) и концентрат (48 – 52%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) огнеупорного сорта. Суммарные производственные мощности второй компании составляют около 420 тыс.т руды металлургического сорта, при этом производственная мощность карьеров Sukinda и Mahagiri составляет

320 тыс.т тонкоизмельченной руды в год с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  33 – 52%. Третья компания выпускает хромовую руду металлургического сорта (40 – 46%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а также тонкоизмельченную руду (50 – 52  $\text{Cr}_2\text{O}_3\%$ ) и концентрат (52 – 54%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) огнеупорного сорта. Резервы четвертой компании составляют около 4 млн. т, производственная мощность – 100 тыс.т руды металлургического, химического и огнеупорного сорта (52 – 54%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

В Финляндии компания Outokumpu Chrome Oy разрабатывает подземным способом месторождение Кемі. Производит кусковую руду улучшенного качества (35,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а также тонкоизмельченную руду и концентрат металлургического сорта (44,3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Около 94% мирового производства хромитов предназначены для производства феррохрома [11] – сплава железа и хрома. Высокоуглеродистый феррохром (4,0 – 10,0% С) получают восстановлением хромовых руд углеродом в мощных закрытых и открытых электрических печах. Процесс непрерывный с периодическим выпуском металла и шлака. Феррохром используется в производстве нержавеющей стали, в связи с увеличением спроса в 2012 году на нержавеющую сталь, мировое потребление феррохрома достигло рекордных 10,4 млн.т. Основным потребителем является Китай 4,3 млн. т, США – 0,4 млн.т, прочие страны 5,65 млн.т запасов (2012 год). Основными производителями феррохрома являются ЮАР, Казахстан, Индия и Китай. Объем производства феррохрома в России в 2014 году составил около 440 тыс.т, а видимое потребление около 119 тыс. т [7]. В последние годы обозначилась группа основных стран-производителей феррохрома, производящих ~ 93% от общего объема его производства (рисунок 1.1) [12, 13]. Лидерами по производству ферросплавов с хромом являются Китай и ЮАР, на каждого из них приходится ~ 30 % от общего объема мирового производства. Россия производит ~ 5,5% от общемирового объема производства, которое составляет 8,9 млн. т. в год.

На рисунках 1.2 и 1.3 показано производство ведущих ферросплавов в мире и в России.

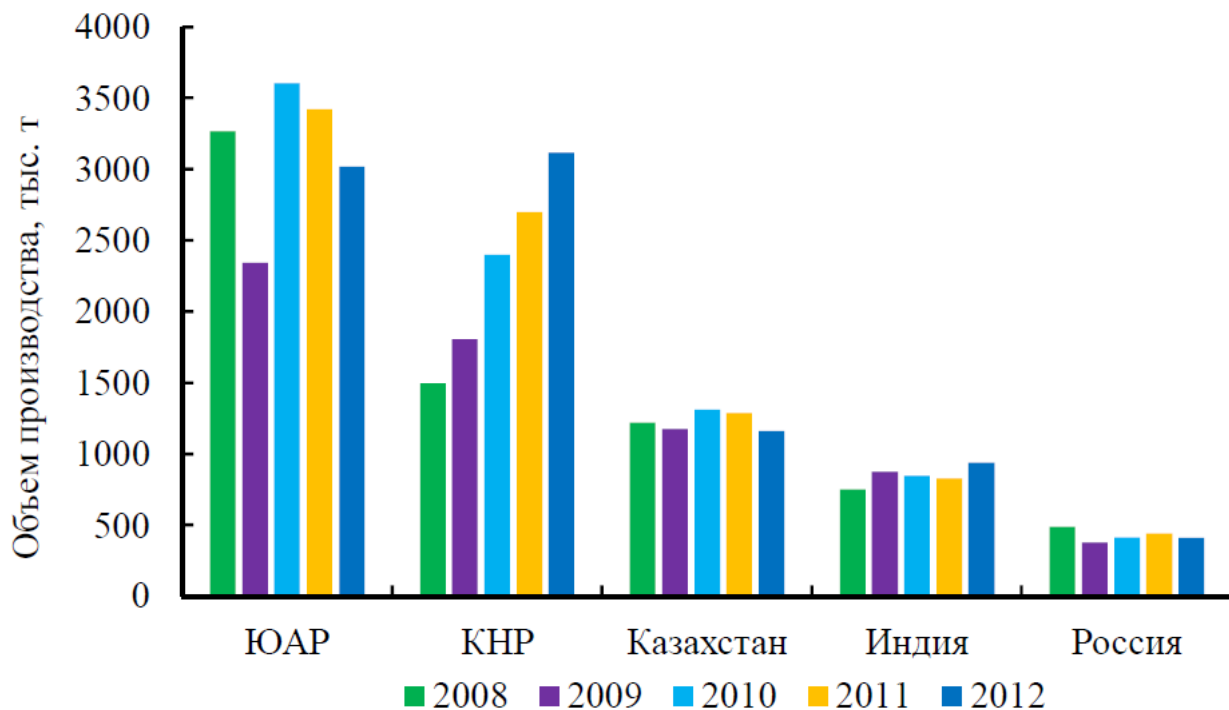


Рисунок 1.1 – Объем производства феррохрома за 2008 – 2012 гг. по первым пяти странам-производителям [13].

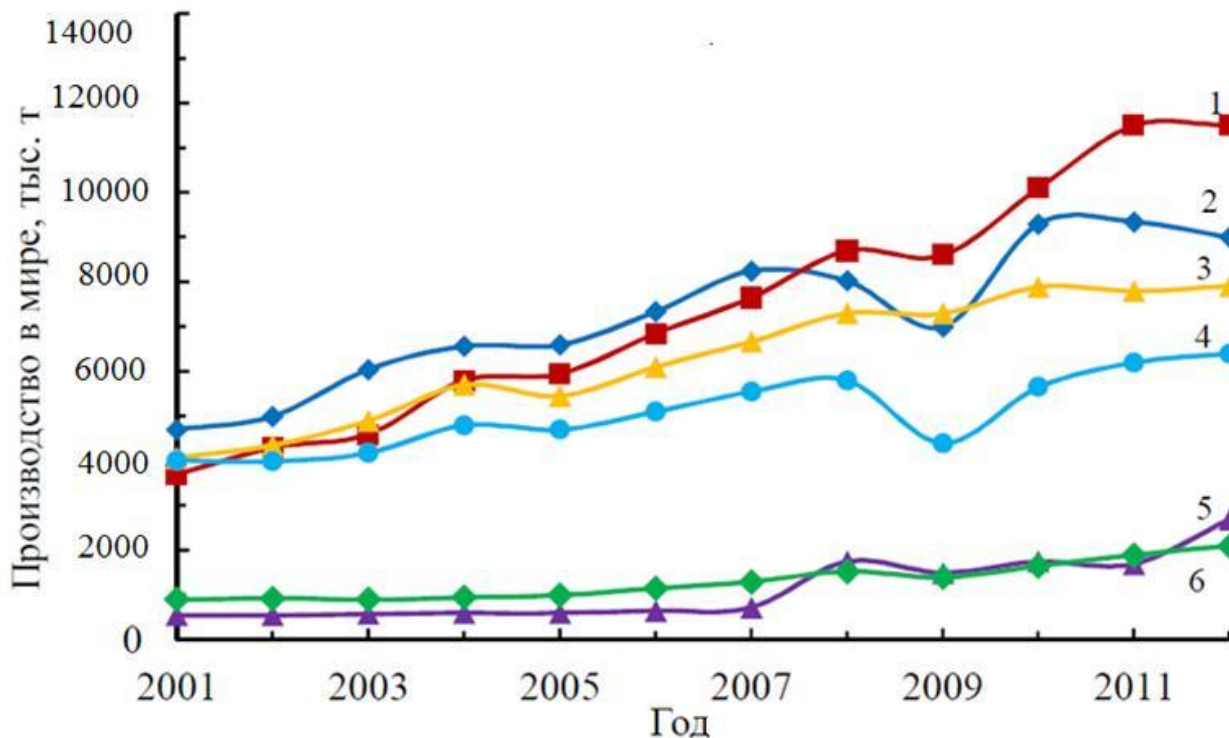


Рисунок 1.2 – Производство ферросплавов в мире [9].

1 – силикомарганец; 2 – феррохром; 3 – ферросилиций; 4 – ферромарганец; 5 – кремний кристаллический; 6 – ферроникель.

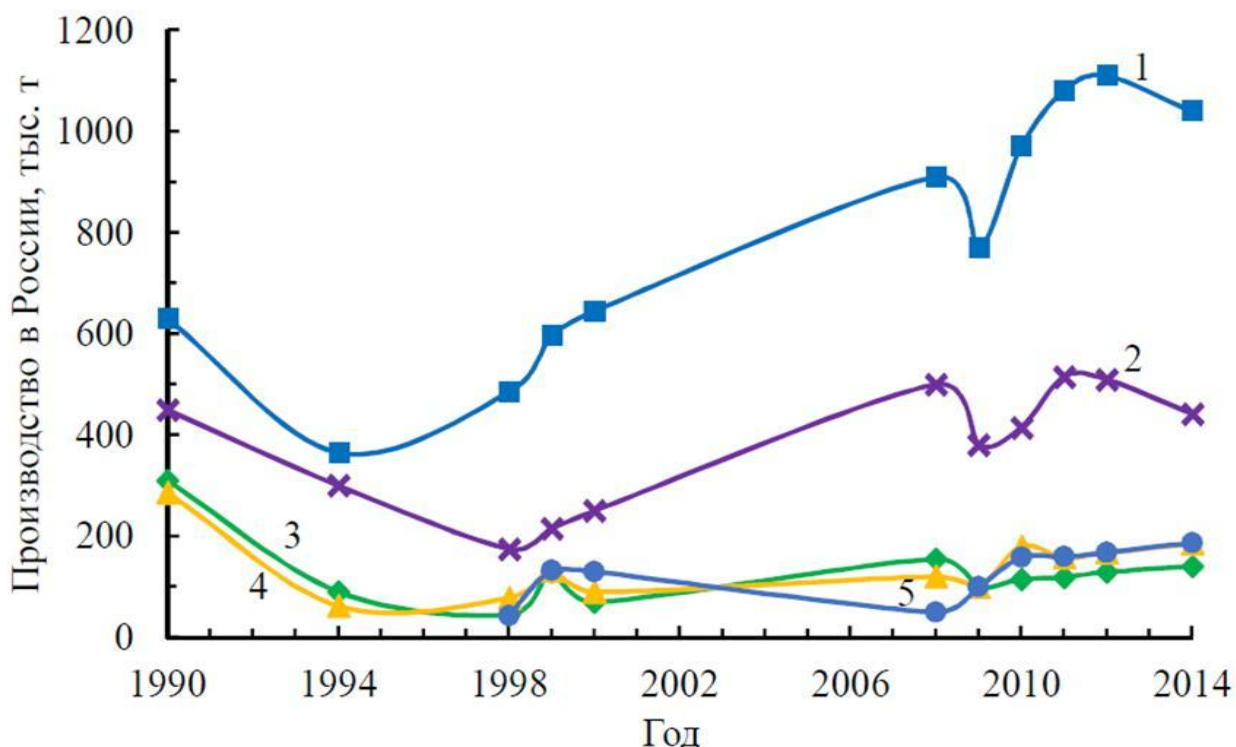


Рисунок 1.3 – Производство ферросплавов в России [9].

1 – силикомарганец; 2 – феррохром; 3 – ферросилиций; 4 – ферромарганец; 5 – прочие сплавы.

Как следует из рисунков 1.2 и 1.3, феррохром является одним из самых востребованных ферросплавов в России и входит в тройку лидеров по объемам его производства.

Республика Казахстан и Россия входят в пятерку крупнейших производителей хромовых ферросплавов, производство которых осуществляется главным образом из руды Кемпирсайского месторождения.

В стратегическом плане развития Республики Казахстан до 2020 года указано «обладая значительными запасами металлических руд, Казахстан располагает всеми возможностями для развития отечественного производства готовой металлургической продукции, удвоятся производство и экспорт металлургической продукции» [1]. Увеличение объемов производства потребует роста добывающих мощностей и, как следствие,

возрастет количество отходов добычи и обогащения, негативным экологическим последствиям. Проблема необходимости их использования путем окускования для вовлечения в технологический цикл производства высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах становится все более актуальной.

## 1.2 Проблемы окускования мелочи хромовой руды

Образующиеся в процессе добычи и обогащения хромитовых руд мелкие фракции находят ограниченное применение в ферросплавном производстве, особенно, при получении ферросплавов силикотермическим способом [3, 14]. Для применения хромитовой руды фракции –10 мм при производстве высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных печах, работающих на переменном токе, требуется ее окускование [10, 15]. В таблице 1.1 приведены составы концентратов хромовой руды в соответствии с требованиями ТУ 1500 РК 30679259 АО–13–2005 [6].

Таблица 1.1 – Требования к составу концентратов

Наименование показателей	Норма для марок						
	ДХ-1-1	ДХ-1-2	ДХ-1-3	ДХ-1-4	ДХ-1-5	ДХ-1-6	ДХ-1-7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не менее	50,5	50,0	49,0	47,0	46,0	45,0	42,0
SiO <sub>2</sub> , % не более	6,8	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	12,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO, не менее	3,9	3,9	3,9	3,4	3,3	3,2	3,0
P, % не более	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
S, % не более	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,08
Влажность, % не более							
в летний период	5,0	4,0	5,0	4,0	4,0	4,0	4,0
в зимний период	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Крупность, мм	0 – 3	0 – 10	3 – 10	0 – 10	10 – 160	0 – 10	5 – 10
						5 – 10	0 – 10
	0 – 5			10 – 160		10 – 160	100 – 300
				0 – 300			

Из приведенных данных следует, что богатые концентраты находятся в виде мелочи фракции –10. Особый интерес представляет то, что их доля в объеме производства составляет 30% [16].

Хромовые руды по своей минералогии представлены хромшпинелидами (или хромитами) состава  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ . Промышленную ценность сырья определяет содержание в нем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (более 50%) при достаточно высоком отношении  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  (не менее 2,5), содержании  $\text{SiO}_2$  не более 10% и P (не более 0,015%). Химический состав хромовой руды (содержание ведущего элемента, вредных примесей и отношение хрома к железу) определяет возможность либо невозможность получения феррохрома с содержанием хрома более 65% в соответствии с ГОСТ 4757–91. Наряду с химическим составом хромородного сырья, для применения хромовой руды при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах (РВП), работающих на переменном токе, существуют требования по крупности (10 – 100 мм), где фракция –10 мм не должна поступать в составе шихты в печь по причине ее выноса из рабочего пространства с отходящими газами.

В мире существует на настоящий момент два основных способа применения мелочи хромовой руды для производства высокоуглеродистого феррохрома при условии сохранения приемлемых технико-экономических показателей процесса [17]:

- выплавка углеродистого феррохрома в рудовосстановительных печах постоянного тока, где не требуется дополнительное окускование сырья и применения кокса в качестве восстановителя;

- окускование мелочи руды одним из традиционных способов: брикетирования, окомкования, агломерации - с последующей плавкой в РВП.

Каждый из этих способов имеют свои преимущества и недостатки. Применение рудовосстановительных электропечей, работающих на постоянном токе (РВП ПТ), требует существенных капитальных затрат в первую очередь на их строительство, поскольку данный вид оборудования

для производства ферросплавов не был распространен в СССР и, соответственно, на постсоветском пространстве. Отдельную проблему представляет разработка технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома в РВП ПТ из мелочи хромовой руды различных месторождений. Вдобавок, сравнительную конкурентоспособность двух способов производства: в РВП из окускованного сырья и в РВП ПТ из неокускованного еще только предстоит изучить в условиях предприятий стран СНГ. Соотношение затрат на окускование, выплавку в печах на постоянном и переменном токе для хроморудного сырья заданного химического и минералогического состава достаточно сложно оценить достоверно без проведения опытно-промышленной кампании. Поэтому наличие действующего оборудования для окускования можно рассматривать как предпосылку для приоритета в настоящих условиях технологии выплавки в РВП из окускованного сырья.

К преимуществам наиболее высокопроизводительного метода – агломерации – относятся отсутствие необходимости доизмельчения хромитовой руды фракции  $-10+0$  мм, а основной проблемой является высокая температура плавления хроморудного сырья, достигающая  $1700 - 1800^{\circ}\text{C}$ , негативно сказывающаяся на стойкости агломерационного оборудования. Для снижения температур спекания применяются различные флюсующие материалы: кварцит, песок, микросилика и некоторые другие, отличающиеся по своему химическому, минералогическому, фракционному составам и цене.

Агломерацией мелочи хромовых руд занимались в ограниченных масштабах в Тояме (Япония) [16], также предпринимался ряд попыток агломерации хромовых руд без флюсующих добавок на типовых конвейерных агломерационных машинах, предназначенных для окускования железорудных материалов, которые дали отрицательные результаты [18, 19]. В дальнейшем были проведены работы [19 – 23], направленные на снижение температуры плавления хромитовой руды до уровня, приемлемого для



работы стандартного оборудования агломашины. Для этих целей было рекомендовано вводить в шихту производства хромитового агломерата флюсующие кремнеземсодержащие материалы [19, 20], шунгитовую породу [21], железные [22, 23] и боратовые руды [20] и т.д.

Брикетирование получило распространение в конце прошлого столетия, в качестве связующих веществ, применяется жидкое стекло, сульфитно-спиртовая барда с добавлением кварцевого песка, пыли газоочисток, концентрата алюминиевого шлака. В 2001 г. научно-внедренческая фирма «Брик-2» (г. Екатеринбург) предложила новую технологию непрерывного производства брикетов на Донской обогатительной фабрике (ДОФ-1), привязав схему цепи аппаратов к существующей схеме сушки концентрата 0–3 мм. В качестве связующего применено жидкое стекло в количестве 6% от общей массы концентрата. Получаемые брикеты являются влаго- и термостойкими, но отличаются низкой транспортабельностью из-за недостаточной механической прочности на истирание. Применяется брикетирование в ряде зарубежных стран в ЮАР, США, ФРГ [20, 24]; опыт использования брикетов из мелочи хромовой руды имеется и в ПАО "Серовский завод ферросплавов" [25].

С 2011 года рассматривается брикетирование жесткой вакуумной экструзией, созданное компанией J.C.Steele&Sons, Inc. (США), позволяющий эффективно окусковывать различные техногенные и природные материалы и топливо, придавая брикетам экструзии (брэксам) металлургические свойства, в качестве связующего используется портландцемент [26 – 28].

Процесс брикетирования сопровождается следующими недостатками: сушка рудной мелочи, чтобы она свободно перемещалась на следующих стадиях; дополнительное измельчение до крупности менее 4 мм; использование дорогостоящих связующих (жидкое стекло, мелассы, лигносульфаната кальция, извести); растрескивание брикетов с образованием мелочи, при транспортировке и после, в рабочем пространстве

ферросплавной печи (при нагреве); износ бандажей валков брикетировочного пресса, в связи с абразивностью хромовой руды.

В мировой практике распространение также получил процесс окомкования и обжига окатышей по технологии Outokumpu Oy («Оутокумпу», в настоящее время Outotec Oy). Эта технология успешно применяется как в Казахстане, так и в других зарубежных странах: ЮАР, Бразилия, Греция, Индия, Турция и др. с 1989 года [29]. Технология предусматривает возможность получение как окисленных, так и рудоугольных окатышей, при использовании которых в рудовосстановительной печи, оборудованной шахтным подогревателем, возможна организация их предварительного нагрева и восстановления перед подачей в рабочее пространство [30]. Себестоимость хроморудных окатышей повышается с использованием дорогих связующих материалов (жидкого стекла, лигносульфаната, бентонита).

На Донском ГОКе запущены две линии по производству окатышей на стальной ленте по технологии «Outotec» в 2009 году [31]. По этой технологии используется хромовый концентрат фракции 0–3 мм с обогатительной фабрики и сырая хромовая руда фракции 0–10 мм. Коксовая и рудная мелочь подвергаются дополнительному измельчению, а в качестве связующего применяется бентонит. Одной из серьезных проблем данной технологии является стойкость стальной ленты конвейерной машины, на которой осуществляется обжиг окатышей. С целью недопущения выхода из строя ленты из-за налипания материала, а также окисления самой ленты из-за теплосмен, связанных с периодическими простоями оборудования, необходимо очень строго следить за режимом загрузки, состоянием самой ленты и не допускать перебоев в технологическом и тепловом режиме.

В Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева (г. Караганда, Республика Казахстан) была разработана технология производства борсодержащих хроморудных окатышей [24], где в качестве снижающего температуру плавления компонента используются боратые руды

Индерского месторождения. Получаемые по данной технологии окатыши характеризуются высокой прочностью, но также требуют предварительного помола хромовой руды, приводящего к дополнительным затратам. Несмотря на успешное опробование технологии окомкования, существует и ряд недостатков этой технологии: необходимость дополнительного измельчения мелочи хромовой руды; использования дорогостоящих, вредных связующих (жидкое стекло, лигносульфонат); большой износ стальной ленты из-за высоких температур процесса; небольшие размеры окатышей в диаметре 8 – 15 мм.

Проблемой спекания хромовых руд является высокая температура плавления как зерен рудного материала, так и вмещающей хромшпинелид пустой породы, в то время как для условий получения прочного аглоспека необходимо образование достаточного количества жидкой фазы (расплава).

Совершенствование технологии агломерации мелочи хромитовой руды основывается на знании фундаментальных основ технологии агломерации железорудных материалов и процесса формирования аглоспека. В случае производства железорудного агломерата на процесс образования жидкой фазы, параметры спекания и прочность продукта существенно влияет соотношение силикатов железа и кальция [32]. При производстве хромового агломерата важную роль начинают играть соотношения силикатов магния и алюминия, образующих жидкую фазу при взаимодействии компонентов флюсующих материалов и вмещающей породы хромитов [29]. Поэтому поиск путей совершенствования технологии производства хромового агломерата в мировой практике осуществляется, главным образом, в направлении подбора флюсующих материалов и формирования аглошихты рационального состава [33].

### **1.3 Применение флюсов при агломерации мелочи хромовой руды**

Особенностью агломерации хромовой руды является сложность получения требуемых прочностных характеристик аглоспека из-за высоких температур плавления зерен хромшпинелида и относительно небольшого, по

сравнению с железорудным сырьем, количества жидкой фазы (цементирующей связки) [34].

В промышленных условиях агломерацию хромовых руд проводят в Японии [14]: смесь, состоящую из хромовой руды, коксика, магнезита и кремнезема спекают при 1550°C. Агломерат имеет высокую прочность и выход годного 85% [14].

Хитриком С.И. была разработана технология предварительной подготовки хромовой руды путем агломерации, где в качестве связующего использовался силикат натрия [35]. Однако эти разработки не были освоены из-за агрессивности паров натрия, выделяющихся при последующей плавке такого окускованного сырья в электропечи.

Исследования спекания шихты, состоящей из 70% хромитовой руды (53%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и 30% возврата крупностью 0–6 мм, проведенные в институте Уралмеханобр [18], показали, что даже при увеличении расхода коксика до 10% агломерат имеет низкую прочность. Вследствие слабо оплавленной структуры агломерата, выход мелочи менее 5 мм составлял более 35%. Для улучшения прочности агломерата в шихту вводили до 7 – 45 % железорудного концентрата и 12 – 20% известняка с целью образования легкоплавких соединений. Такой прием неизбежно приводил к снижению отношения концентраций хрома и железа.

В работе [36] приведены результаты изучения спекания хроморудной мелочи без применения флюсов при изменении высоты слоя спекаемой шихты от 200 до 240 мм. Показано, что спекание хромовой руды возможно без флюсов с высоким расходом кокса (18 – 20%). Однако при этом поднимается температура отходящих газов (с 600 до 860°C), что неблагоприятно может сказаться на стойкости технологического оборудования. Успешное спекание может быть проведено при добавках флюсов, существенно снижающих температуру формирования и плавления составляющих шихты.

Эксперименты с добавкой различных флюсов проведены в работе [37] при добавке различных флюсов и переменном расходе топлива по результатам лабораторных экспериментов в аглочаше диаметром 205 мм и высотой слоя материала 250 мм. В качестве флюса применялся кварцит разной крупности (0 – 3; 0 – 1 и –0,5 мм) в количестве 13,5 % мас.: при крупности кварцита 0 – 3 мм прочность по ГОСТ 15137–77 составила 39,3% (содержание класса +5 мм), а при использовании кварцита фракции 0 – 1 и 0 – 0,5 мм прочность агломерата повысилась до 62,0 и 64,5%, соответственно. В связи с чем в работе [37] был сделан вывод о необходимости применять кварцит крупностью менее 1 мм в количестве 13,5 % мас., что в промышленных условиях связано с трудностями и дополнительными затратами на измельчение кварцита.

В работе [37] также было оценено влияние на показатели агломерации добавки таких флюсов как кварцевый песок (в количестве 10% мас.), что позволило увеличить выход годного агломерата до 81,9 % и прочность до 70,3 %. В качестве еще одного альтернативного варианта флюса было предложено вводить в состав аглошихты бой силикатного стекла в количестве 10% мас., что по данным автора позволяет достичь прочности агломерата 68,5%.

Еще одним вариантом флюса [37] для снижения температуры плавления хромовой руды является шлак от выплавки ферросиликохрома, добавка которого в количества 10% мас. позволяет получать агломерат приемлемой прочности (68,0 %). Недостатком применения такого флюса следует считать ограниченность его образования при выплавке ферросплавов (кратность шлака при выплавке ферросиликохрома составляет 0,05 – 0,07); данный шлак полностью используется при производстве высокоуглеродистого феррохрома в качестве кремнезем – содержащего флюса, а замена его на кварцит неравнозначна и составляет в соотношении приблизительно 1 : 2,5.

Следует отметить, что в работе [37] (одной из немногих) приведены данные о влиянии различного количества одного и того же флюса (кварцита) на температуры размягчения хромовой руды, являющиеся показателем для оценки изменения температуры спекания аглошихты. Минимальные температуры начала размягчения хромовой руды 1380 – 1400°C (при соответствующих температурах конца размягчения ~1480°C) были получены исследователем [37] при добавке кварцита в количества 15 – 17%. Дальнейшее увеличение количества флюса (кварцита) с 17 до 40 % мас. в составе шихты в экспериментах увеличивало температуру начала размягчения образцов до уровня ~1520°C, а конца размягчения с ~1480 до ~1560°C. Это объясняется автором [37] на основе диаграммы состояния MgO – SiO<sub>2</sub> – FeO, где с увеличением кремнезема сначала идет снижение температур с 1800 до 1520°C, а при дальнейшем росте количества кремнезема температура плавления системы повышается.

В работах [20, 38, 39] в качестве флюсов используются углисто-кремнистые сланцы, борсодержащие добавки [20], а также шунгитовая порода [38], микросилика, кварцит [39]. В работе [20] выявлено положительное влияние ввода в состав опытных шихт для спекания дополнительного количества оксидов алюминия и железа, что позволяет еще более снизить температуру образования легкоплавких эвтектик. Наряду с обычным кварцевым песком предложен универсальный по набору необходимых компонентов флюс – упрочняющая добавка в виде углисто-кремнистых сланцев. В результате исследований были получены агломераты с прочностью от 43,64 (шихта без добавок) до 65,2% при выходе годного от 58,25 (шихта без добавок) до 79,26%. При этом в работе отмечается, что прочность агломерата не является основным показателем качества для выплавки феррохрома, а имеет значение, главным образом, при транспортировке и перевалках. В работе [39] указано, что улучшение физико-химических свойств связки при вводе кремнийсодержащих добавок

происходит не только за счет снижения температуры плавления, но и за счет обогащения расплава оксидом железа.

В целом в результате проведенного обзора литературных данных было отмечено широкое разнообразие применяемых при агломерации мелочи хромовой руды флюсующих добавок, в том числе опробованных в промышленных условиях златоустовской аглофабрики [38]. Очевидно, что основным компонентом, применяемым в составе флюсов, остается  $\text{SiO}_2$  (либо заменяющий его  $\text{V}_2\text{O}_3$  [40]). Из литературных данных известно, что фракционный состав кварцита имеет существенное значение, снижая температуру размягчения сильнее с уменьшением крупности кремнезем-содержащего флюса, альтернативой которому является обычный песок [37].

Как показано в исследованиях [20, 37 – 40], флюсующие добавки улучшают прочностные характеристики агломерата, а подбор их осуществляется, главным образом, на основе данных экспериментов по спеканиям в аглочаше. При этом в литературе отсутствуют данные о принципах подбора рационального количества и состава флюса, отличии между, например, магнезиальными, силикатными и алюмосиликатными флюсами и механизму их воздействия на температуры процесса и структуру аглоспека. Также мала доля исследований, в которых устанавливается взаимосвязь между количеством и составом флюса, изменением технико-экономических показателей аглопроцесса и некоторыми параметрами технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома. Формированием первичного и конечного шлака пустой породой офлюсованного агломерата; потребности в подшихтовке кусковой руды или флюсов; технико-экономическими показателями выплавки.

Выбор рационального количества и состава флюса для агломерации мелочи хромовой руды обеспечивает повышение производительности процесса и выхода годного, корректировку химического состава получаемого агломерата и его металлургическую ценность. Существует баланс между рациональным количеством флюса для проведения процесса спекания

мелочи хромовой руды, а также необходимостью добавки флюса при проведении процесса выплавки высокоуглеродистого феррохрома. С данным балансом связано рациональное соотношение кусковой хромовой руды и агломерата в шихте рудовосстановительных электропечей (РВП), а также принципиальная возможность работы РВП на 100% хромового агломерата, которая по ряду причин в настоящее время не реализована в промышленности.

Повышение производительности процесса агломерации мелочи хромовой руды в условиях АО "Аксуский завод ферросплавов" будет способствовать улучшению технико-экономических показателей аглоцеха, где в настоящее время производительность составляет по хромовому агломерату 65 – 70% от уровня проектных значений.

Проблема окускования мелочи хромовой руды методом агломерации в перспективе применения технологии извлечения сопутствующих элементов и связанного с этим доизмельчения будет приобретать все большую актуальность в мире и Российской Федерации.

#### **1.4 Постановка задач исследования**

Для достижения поставленной цели изучения процесса и разработки технологии агломерации хромовой мелочи с применением новых флюсующих добавок на основе установления рационального флюсового режима и параметров спекания с последующим испытанием полученного агломерата при выплавке высокоуглеродистого феррохрома предполагается решение следующих задач:

1. Экспериментально изучить влияние количества и вида традиционных и новых флюсов на снижение температур спекания хромовой руды на основе изменения температур начала, конца и температурного интервала размягчения рудной мелочи с добавлением различного количества и вида флюсов и осуществить выбор флюсующих добавок рационального количества и состава;



2. Определить влияние вида и количества флюсов на процесс спекания: скорость спекания, выход годного и прочностные характеристики агломерата - на основе серии опытных спеканий мелочи хромовой руды с добавлением различных флюсующих материалов (песка, микросилики, глины) и их смесей;

3. Изучить механизм влияния флюсующих добавок на процесс спекания мелочи хромовой руды и характеристики готового агломерата на основе анализа структурных и фазовых превращений методами рентгеноструктурного микроанализа (РСМА), рентгенофазового анализа (РФА), а также дифференциального термогравиметрического анализа в интервале температур от 50 до 1500°C;

4. Повысить производительность процесса агломерации без ухудшения качества готового продукта;

5. Оценить возможность применения хромового агломерата, полученного с применением глины, при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительной электропечи мощностью 1,2 МВ·А.

## **2. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА ФЛЮСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ РАЗМЯГЧЕНИЯ ХРОМОВОЙ РУДЫ**

### **2.1 Теоретические основы процесса размягчения минерального сырья**

Минеральный состав хромовых руд представлен хромшпинелидами, нерудными минералами оливином, серпентином, пироксеном [2]. Хромшпинелиды характеризуются относительно постоянным составом 60 – 62%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 5 – 14%  $\text{FeO}$ , 11 – 14%  $\text{MgO}$ , 5 – 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 – 8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Общая формула хромшпинелидов  $(\text{Mg,Fe}) \cdot (\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ . Хромшпинелиды относятся к группе шпинелей наибольшее промышленное значение имеют: магнохромит, хромпикотит, алюмохромит.

Основная проблема при агломерации хромитовых руд связана с их тугоплавкостью. В результате исследований Кашина В.В. [19,37] было установлено, что для формирования хромовых агломератов необходима температура свыше  $1600^\circ\text{C}$ , введение определенного количества топлива недостаточное условие для получения качественного спека, есть необходимость подбора флюсующих материалов, влияющих на температуру спекания и следовательно и на стойкость оборудования. В основе выбора флюсующих добавок, снижающих температуры спекания, а следовательно и температуры плавления шихты, может быть оценка физико-химических характеристик флюсующих добавок по их влиянию на температуры размягчения агломерируемого хроморудного сырья [37].

В процессе спекания происходит сокращение пор, более тесное сцепление частиц, реакции твердофазного минералообразования.

Температуры плавления минералов хромовых руд достигают  $1860 - 2450^\circ\text{C}$  [41], а использование флюсующих добавок позволяет снизить температуры спекания при окусковании мелких руд.

Температура начала, конца и температурный интервал размягчения руд и агломератов зависит от их минералогического состава, количества

контактов частиц, представляющих разные минералы, крупности или физического состояния руды и агломератов и степени их восстановления [42]. В процессе размягчения при нагревании непрерывно образуются новые минеральные соединения и эвтектики. При этом нарушаются внутренние силы сцепления, и слой материала переходит в вязкопластичное, а затем в жидкое состояние.

В первом приближении температуры конца размягчения определяют нижнюю температурную границу зоны плавления [34], т.е. начало образования жидкой фазы, необходимой для получения прочного аглоспека, а также позволяют оценить восстановимость рудного сырья (для условий шахтной печи желательно иметь более высокую температуру начала размягчения и короткий интервал размягчения). На характеристики размягчения существенно влияет фракционный состав материалов.

Известно, что наличие в агломерационной шихте флюса оказывает влияние на температуры процесса спекания [43]. Так, добавление известняка снижает максимальные температуры в зоне формирования железорудного агломерата на 200 – 250°C по сравнению с вариантом спекания этого же материала без флюса при аналогичном расходе топлива в шихте.

Офлюсованный агломерат приемлемого качества может быть получен и при более низких температурах спекания, в случае, если при 700 – 1100°C организовано интенсивное взаимодействие оксидов железа с CaO флюса, ведущее к образованию легкоплавких оливинов и ферритов кальция, что подтверждается экспериментами Д.Г. Хохлова [44]: температуры размягчения оксидов железа с добавками 10% CaO снижаются на 250 – 300°C.

Температуры начала и температурного интервала размягчения железных руд и агломератов рассматривались в работе [45]. Результаты исследований размягчения железных руд и агломератов показали, что образовавшаяся в процессе восстановления закись железа реагирует с кремнеземом пустой породы руды, образуя легкоплавкие соединения

$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ . Автор работы [45] изучил вязко-пластичное состояние железорудной части шихты и выявил, что процесс размягчения определяет внутренняя структура и температурный режим, а материал должен иметь узкий интервал размягченного состояния.

Температуры размягчения хромовых руд и агломератов изучали авторы работ [19, 39, 46]. В работе [22] приведены температуры размягчения хромовых руд, флюсующих добавок (кварцит, шлак ферросиликохрома, силикатное стекло), смесей руд с флюсующими добавками и агломератов. С вводом флюсующих добавок от 5 до 40 % кварцита в интервале 17 – 20% происходит снижение абсолютных значений температур размягчения как смесей хромовых руд с ними, так и агломератов, но при дальнейшем увеличении количества флюса температуры размягчения повышаются. Следует отметить, что в случае добавление таких значительных количеств флюса как 17 – 20% от массы руды существенно снижается концентрация  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в агломерате, что является избыточным при производстве высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах.

Автор отмечает [37], что при введении 20 – 25% шлака ферросиликохрома, происходит снижение температур конца размягчения до 1360-1370°C, а при добавлении 10% кварцевого песка также происходит снижение температуры размягчения, но при таком содержании флюсов содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , исходя из требований к химическому составу агломерата, должно быть не ниже 43%, что может быть достигнуто в промышленных условиях. Кашиным В.В. было показано, что введение боя силикатного стекла также способствует снижению температуры спекания, но в нем присутствуют оксид кальция и щелочи, что влияет на стойкость оборудования. Авторы [46] также указывают, что шлаки от производства ферросиликохрома в качестве флюсующих добавок существенно снижают температуру конца размягчения хромовой руды на 200°C.

В работе [39] приведены температуры размягчения хромовой руды, пыли газоочисток выплавки феррохрома и агломератов, полученных с

использованием пыли газоочисток. Показана принципиальная возможность применения пылей газоочистки, а с вводом флюсующих добавок снизились абсолютные значения температуры размягчения опытных агломератов (на 220°C,) что, по утверждению авторов, обеспечило высокие показатели производства и качество агломерата.

Температуры размягчения глин изучены частично. Глины использовали для получения окатышей в работах [47, 48], в работе [47] изучены ДТА хромовых руд и их смесей с глинами. При использовании керамзитовой глины для окомкования мелочи хромовой руды без предварительного измельчения (-10 мм) изучали ДТА чисто хромовых руд и в смеси с глинами. Результаты ДТА хромовых руд совпадает с результатами эксперимента, проведенными в работе [48], но температуры размягчения хромовой руды при этом не изучали. Из дериватограмм смеси руды с добавкой глин видно снижение температур пиков на 50 – 80°C в сравнении с дериватограммой чистой руды.

В результате аналитического обзора научно-технической литературы было установлено, что такие флюсующие добавки как кварцит и отсеvy его фракций -10 мм, а также строительный песок, являются «классическими», т.е. широко употреблявшимися ранее в опытных и опытно-промышленных кампаниях по производству хромового агломерата. В качестве флюсующих добавок разные авторы предлагали значительное количество вариантов флюсов, главным образом, на основе SiO<sub>2</sub> и предпринимались попытки поиска различных флюсующих материалов, альтернативных "классическим" кремнезем-содержащим.

Исследования температур начала, конца и температурного интервала размягчения различных глин и сравнение их с классическими флюсами отсутствуют в литературе, равно как и данные по сравнению показателей спекания мелочи хромовой руды с использованием различных флюсов.

На основе литературного обзора нами были предложены алюмосиликатные глины в качестве перспективных флюсов для процесса

агломерации, в отличие от кварцита, не требующие дополнительного измельчения, в том числе исходя из их географического расположения (близкие к потребителю) и более дешевые по сравнению с отсевами кварцита и микросиликой.

Химический состав исходных материалов: мелочи хромовой руды различной фракции (-3 и +3-5 мм), а также алюмосиликатных глин карасорского, экибастузского и бускульского месторождений, а также кварцита (фракции -2 и +2-3 мм) приведен в таблице 2.1.

В качестве "классического" кремнезем-содержащего материала, позволяющего нивелировать влияние фракционного состава флюса, была взята пыль газоочистки рудовосстановительных электропечей, выплавляющих ферросилиций – микрокремнезем (фракции 0,1 – 0,5 мкм, таблица 2.1).

## **2.2 Методика определения температур начала и температурного интервала размягчения**

Для проведения серии экспериментов по изучению температур начала, конца и температурного интервала размягчения на кафедре «Металлургия железа и сплавов» была создана специальная лабораторная установка на основе электрической печи сопротивления (печи Таммана). Были отобраны образцы хромовых руд определенной фракции (3 – 5 мм) и образцы алюмосиликатных флюсов (0 – 2; 2 – 3 мм).

Химический состав образцов хромовой руды и различных алюмосиликатных флюсов приведен в таблице 2.1.

Наряду с экспериментами по определению температур начала, конца и температурного интервала размягчения для исходных материалов (таблица 2.1), нами была проведена серия экспериментов для смесей хромитовой руды Донского ГОКа с разными флюсами (глина, микросилика и кварцит) при переменном их количестве и различной крупности.

Схема установки для определения температуры начала размягчения и температурного интервала размягчения показана на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных материалов

№	Материал	Химический состав, масс. %										
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	S	P	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	п.п.п.
1	Глина экибастузская (2–3мм)	–	58,24	15,88	2,95	1,30	7,10	<0,03	<0,03	1,57	1,7	2,0
2	Глина бускульская (2–3мм)	–	51,8	29,6	3,07	0,30	11,63	<0,03	<0,03	1,52	2,7	0,5
3	Глина карасорская (2–3мм)	–	59,9	18,3	0,93	0,83	15,42	<0,03	<0,03	1,69	2,61	3,72
4	Микросилика(0,1–0,5 мкм)	–	95,5	0,53	1,04	0,42	0,74	0,15	0,03	0,35	0,5	-
5	Кварцит(– 2 мм)	–	97,6	1,2	н.д.	0,1	0,27	<0,03	0,014	н.д.	н.д.	н.д.
6	Кварцит(2–3мм)	–	97,6	1,2	н.д.	0,1	0,27	<0,03	0,014	н.д.	н.д.	н.д.
7	Хромовая руда Донского ГОКа(3–5 мм)	47,7	9,7	5,0	22,2	0,5	11,5	0,022	0,010	н.д.	н.д.	н.д.
8	То же(крупность–3мм)	48,2	8,58	7,08	20,6	1,04	11,9	0,023	0,015	н.д.	н.д.	н.д.

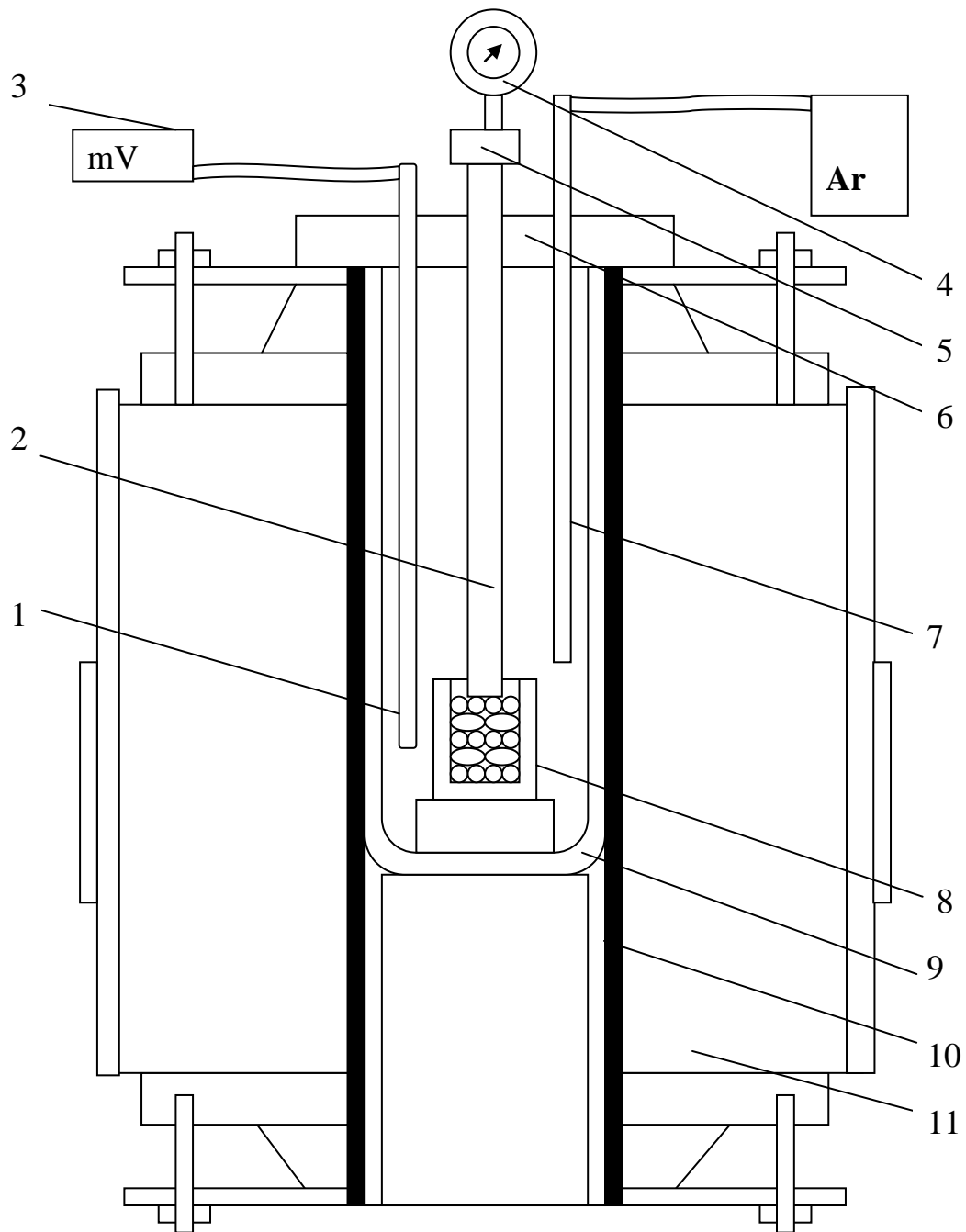


Рисунок 2.1 – Схема установки для определения температуры начала и температурного интервала размягчения

1 – термопара; 2 – шток с подпятником; 3 – милливольтметр; 4 – индикатор часового типа; 5 – груз; 6 – изоляционная крышка; 7 – алундовая трубка для подачи инертного газа; 8 – тигель с рудой; 9 – алундовый колпак; 10 – графитовый нагреватель; 11 – печь Таммана.



Образцы предварительно дробили и просеивали для получения материала крупностью 3 – 5 мм из рудного сырья и 2 – 3 мм и глин. Чтобы навеска возможно полнее характеризовала материал, готовили среднюю пробу методом квартования в соответствии с требованиями ГОСТ 26136–84. После этого пробу помещали в печь и просушивали при температуре  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  для удаления влаги.

Алундовые тигли цилиндрической формы заполняли материалом, уплотняя слой до прекращения усадки. Высота уплотненного слоя пробы составляла  $50 \pm 1$  мм. Масса груза рассчитывалась таким образом, чтобы давление на пробу составляло 0,1 МПа.

После установки тигля с материалом начинали нагрев печи. На протяжении всего опыта в печи поддерживалась инертная атмосфера за счет вдувания аргона.

Снятие показаний с микрометрического индикатора начинали при достижении температуры в печи  $700^\circ\text{C}$ , предварительно выведя индикатор, регистрирующий передвижение штока, в нулевое положение.

Испытания проводили при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , что характерно для условий нагрева шихтовых материалов в рудовосстановительной печи. Заглубление штока в образец фиксировали по показаниям индикатора часового типа в зависимости от температуры. При этом учитывалось естественное удлинение штока при нагреве.

За температуру начала размягчения принимали температуру, при которой шток погружался в пробу на 1%, а за температуру конца размягчения – температуру, при которой заглубление штока в материал составляло 40 % от начальной высоты слоя пробы в соответствии с ГОСТ 26517–85. Для всех образцов эксперимент повторяли не менее трех раз.

Температуру начала размягчения вычисляли как среднее арифметическое температур начала размягчения трех аналогичных образцов, а температурный интервал размягчения – как разность между температурами конца и начала размягчения.

Были определены температуры начала и температурный интервал размягчения мелочи хромитовой руды фракции  $-5+3$  мм (в соответствии со стандартной методикой) и проведено сравнение показателей размягчения с мелкофракционным ( $-3$  мм) материалом.

### 2.3 Результаты изучения температур начала и температурного интервала размягчения

Данные о температурах начала, конца и температурного интервала размягчения мелочи (фракции  $+3-5$  и  $-3$  мм) хромитовой руды Донского горно-обогатительного комбината (ДГОК), кварцита ( $2-3$  мм), микросилики ( $0,1 - 0,5$  мкм) и алюмосиликатных глин ( $2 - 3$  мм) приведены в таблице 2.2 и на рисунке 2.2.

Таблица 2.2 – Температуры начала ( $t_{\text{нр}}$ ), конца ( $t_{\text{кр}}$ ) и температурный интервал ( $\Delta t$ ) размягчения материалов

№ п/п*	$t_{\text{нр}}$	$t_{\text{кр}}$	$\Delta t$
1	759	1128	369
2	927	1545	618
3	944	1214	270
4	915	1467	552
5	1620	1700	80
6	1660	1710	50
7	1410	1820	410
8	1221	1664	443

\* Соответствует номеру материала в таблице 2.1.

Как следует из таблицы 2.3, показатели размягчения мелочи богатой хромитовой руды фракции  $-5+3$  мм в сравнении с мелкофракционным ( $-3$  мм) материалом значительно отличаются.

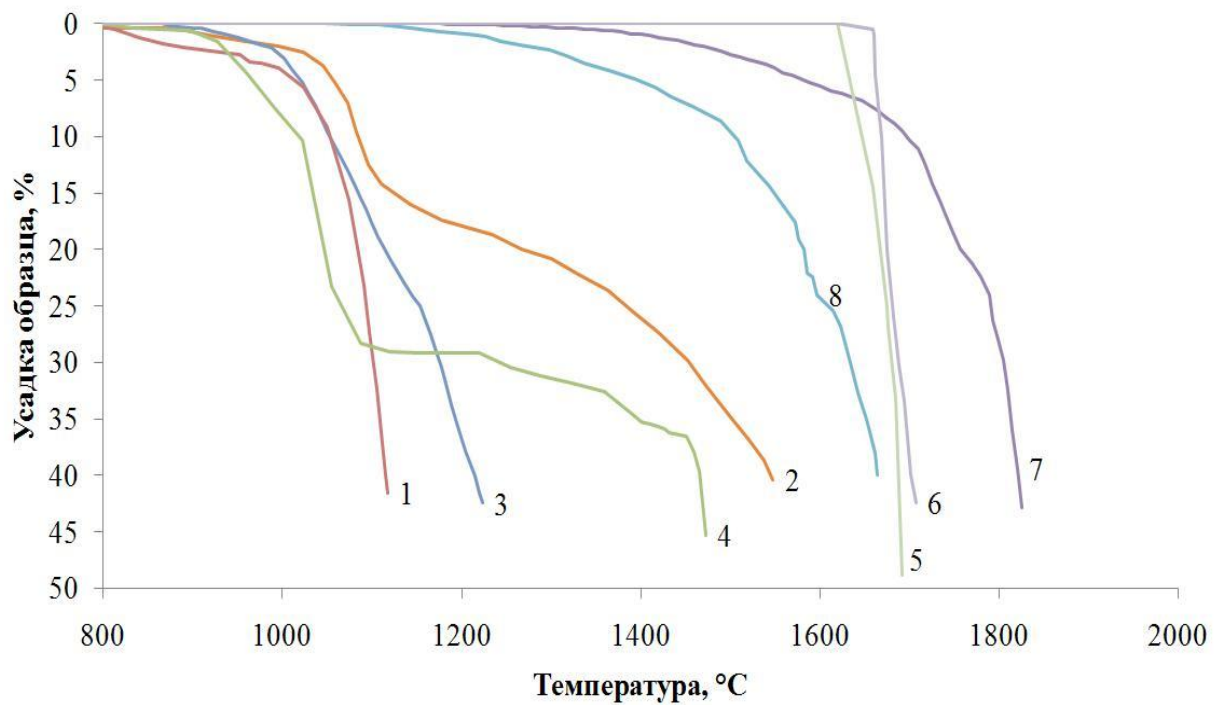


Рисунок 2.2 – Изменение усадки образцов исходных (см. таблицу 2.1) шихтовых материалов в зависимости от температуры нагрева.

Следует отметить, что изменение крупности кварцита от +2–3 мм до –2 мм практически не повлияло на температуру конца размягчения (1710 и 1700°C соответственно), и несколько больше способствовало снижению температуры начала размягчения (с 1660 до 1620°C).

Отличительными особенностями кварцита являются самые высокие показатели  $t_{н,р}$  и  $t_{к,р}$  и наиболее узкий среди изученных флюсующих добавок интервал размягчения (50 – 80°C).

При этом в случае добавки незначительно отличающейся от кварцита по химическому составу микросилики отмечается меньшая  $t_{н,р}$  (705 – 745 °C) и достаточно широкий интервал  $\Delta t$  (552 °C).

Алюмосиликатные глины, содержащие в своем составе кремнезем и глинозем, имеют в своем составе необходимые компоненты, которые способствуют образованию жидкой алюмосиликатной фазы.

В связи с этим усадка этих флюсов, в отличие от достаточно тугоплавкого кварцита ( $\sim 1700^\circ\text{C}$ ), должна начинаться при гораздо более низких температурах. Алюмосиликатные глины позволяют существенно понизить температуры размягчения хромитовой руды по сравнению с кварцитом и микросиликой, что позволяет говорить о широких перспективах для подбора относительно дешевого и эффективного флюса для агломерации хроморудной мелочи.

Различие в температурах размягчения рассмотренных глин (экибастузская, бускульская и карасорская) связана, главным образом, с вариациями содержания в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ , образующих легкоплавкие соединения (в первую очередь, фаялит  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) [49,50] и формирующих жидкую фазу, способствующую спеканию частиц хромитовой руды при более низких температурах в отличие от случая взаимодействия пустой породы хромитовой руды с  $\text{SiO}_2$  кварцита или микросилики.

Образец глины 3 (см. таблицу 2.2 и рисунок 2.2) имеет относительно короткий интервал размягчения ( $270^\circ\text{C}$ ), но температура начала размягчения ( $944^\circ\text{C}$ ) выше, чем у образца 1 ( $759^\circ\text{C}$ ). Значительный температурный интервал размягчения образца 2 ( $618^\circ\text{C}$ ) связан, по всей вероятности, с повышенным количеством глинозема по сравнению с другими образцами глин.

Как следует из таблицы 2.3, наибольшее снижение температуры конца размягчения хромовой руды удалось достичь при добавке именно алюмосиликатных глин (снижение температуры конца размягчения руды с  $1820^\circ\text{C}$  до  $1450\text{--}1490^\circ\text{C}$ ), в то время как влияние микросилики и кварцита на снижение температуры размягчения можно считать сопоставимым (снижение температуры конца размягчения руды с  $1820^\circ\text{C}$  до  $1477\text{--}1550^\circ\text{C}$ ).

Дополнительное измельчение кварцита позволяет существенно понизить температуру конца размягчения (с  $1550^\circ\text{C}$  до  $1447^\circ\text{C}$ ), но применение даже измельченного кварцита уступает по влиянию алюмосиликатным глинам на  $62\text{--}101^\circ\text{C}$ .

Таблица 2.3 – Температуры начала ( $t_{н.р.}$ ), конца ( $t_{к.р.}$ ) и температурный интервал размягчения ( $\Delta t$ ) хромитовой руды с добавкой флюса

№ п/п	Материал	Количество добавки	$t_{н.р.}$	$t_{к.р.}$	$\Delta t$
1	Кварцит (мелочь –2 мм)	5	1145	1550	405
2	То же	10	1066	1477	411
3	Кварцит (крупность +2–3 мм)	10	1159	1550	391
4	Микросилика (0,1 – 0,5 мкм)	5	1107	1511	404
5	То же	10	1110	1509	399
6	Экибастузская глина (+2–3 мм)	5	1128	1497	369
7	То же	10	1103	1449	346
8	Бускульская глина (+2–3 мм)	5	1104	1569	465
9	То же	10	1090	1488	398
10	Карасорская глина (+2–3 мм)	5	1140	1605	465
11	То же	10	1040	1453	413

Влияние на температуру начала, конца и интервала размягчения хромитовой руды разных видов флюсующих материалов было изучено при их добавке в количестве 5 и 10% от массы руды (см. таблицу 2.3, рисунки 2.3 – 2.5). Эксперименты с добавлением к хромитовой руде кварцита (см. рисунок 2.3) показали, что наиболее мелкая фракция (–2 мм) в количестве 10 мас. % приводит к снижению ее температуры конца размягчения до уровня 1477°C.

На рисунке 2.4 показана зависимость усадки хромитовой руды при применении в качестве флюса 5 и 10 % мас. микросилики (кривые 4 и 5) и приведено сравнение с вариантом добавки кварцита (кривые 1 – 3).

Измельчение кварцита приводит к существенному понижению температуры конца размягчения (до 1447 по сравнению с 1550°C).

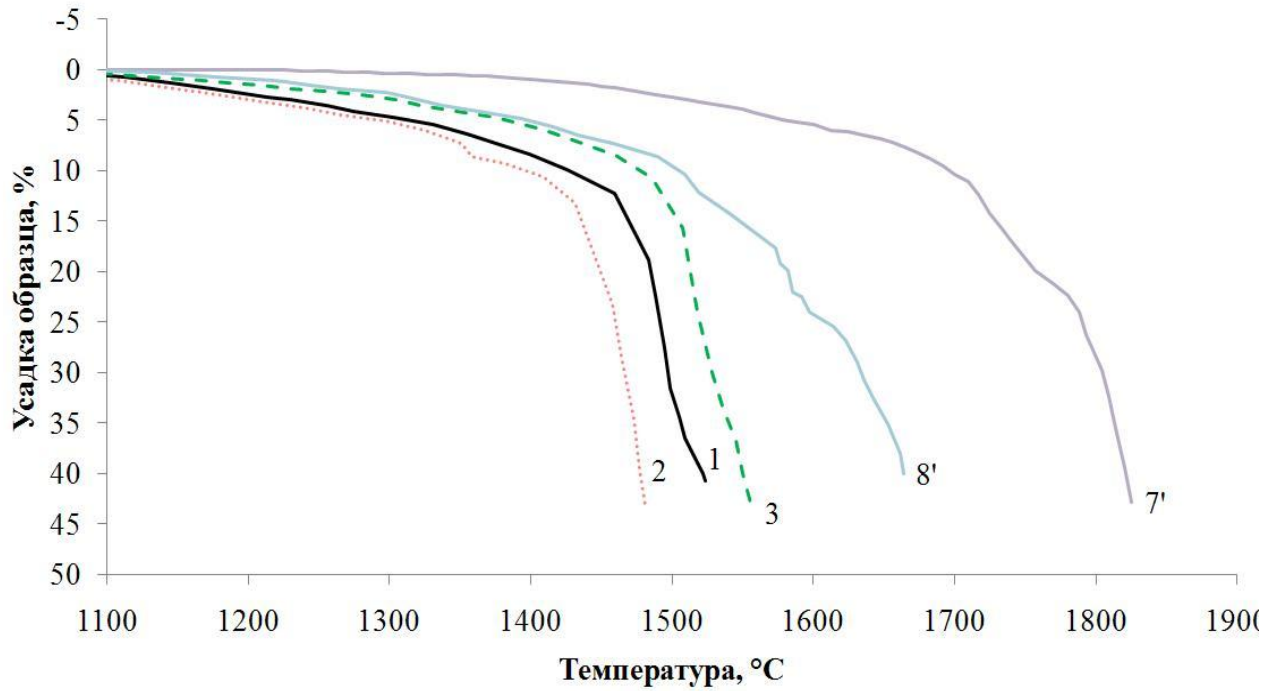


Рисунок 2.3. Усадка образцов 7', 8' (см. таблицу 2.1) хромитовой руды ДГОКа разной крупности в сравнении с усадкой образцов смесей хромитовой руды ДГОКа с 5 и 10% мас. кварцита переменной фракции (кривые 1 – 3, см. таблицу 2.2) при разных температурах

Несмотря на сложность равномерного распределения в объеме тигля микросилики в смеси с хромитовой рудой из-за существенных различий во фракции материалов, ее применение позволяет добиться большего снижения температуры конца размягчения по сравнению с добавкой кварцита. Так, при добавке 10% мас. кварцита крупностью –2 мм (1447°C) по сравнению с добавкой 10% мас. микросилики в количестве 5 и 10% мас. (1509°C).

Влияние мелочи и кварцита (–2 мм) в количестве 5 и 10% на показатели усадки образцов хромитовой руды ДГОКа сопоставимо (снижение  $t_{к.р}$  с 1820 °С до 1477 и 1509°C). Применение глины уже в количестве 5% мас. (см. рисунок 2.5), позволяет снизить температуру конца размягчения хроморудного сырья с 1820 до 1497 – 1605°C, что сравнимо с добавлением 10% мас. мелочи (–2 мм) кварцита (1477°C°).

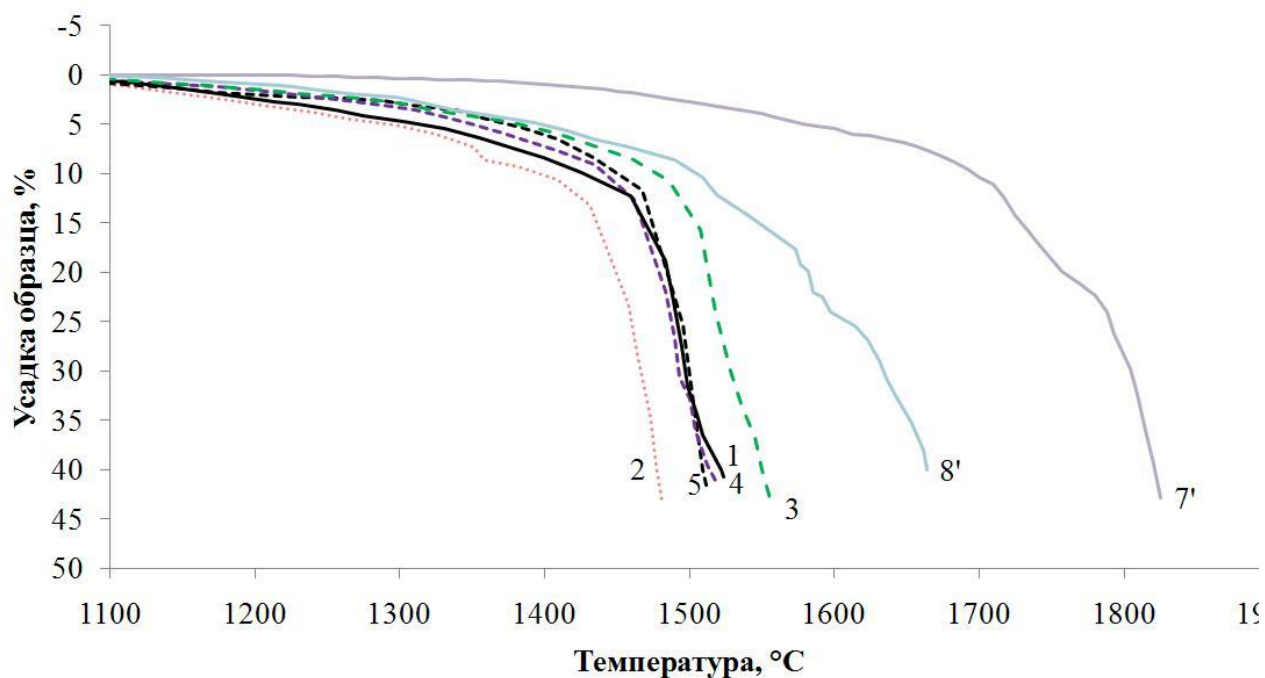


Рисунок 2.4. Ход усадки образцов 7',8' (см.таблицу 2.1) хромитовой руды ДГОКа разной крупности в сравнении с усадкой образцов смесей хромитовой руды ДГОКа с 5 и 10% мас. кварцита и микросилики (кривые 1 – 5, см. таблицу 2.2) при разных температурах

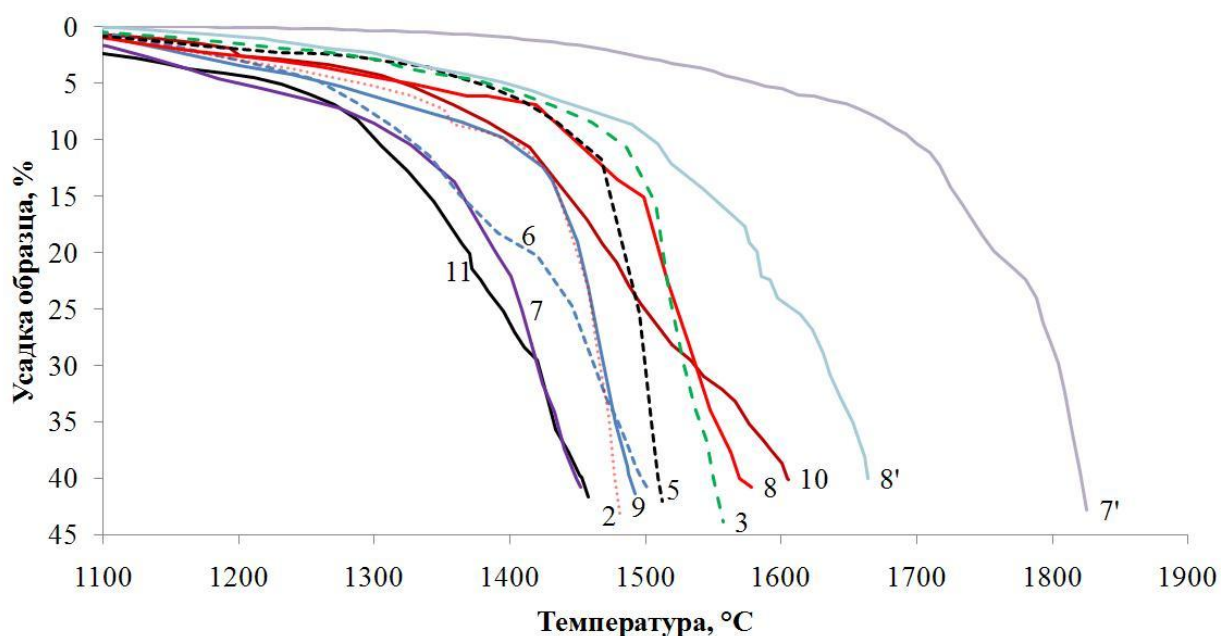


Рисунок 2.5. Сравнение температурных зависимостей усадки образцов 7',8' (см.таблицу 2.1) хромитовой руды ДГОКа разной крупности и образцов 2, 3, 5 – 11 (см. таблицу 2.2 и 2.4) смесей руды ДГОКа с изученными флюсами.

Значительнее всего снизить температуру конца размягчения материалов удастся при добавке алюмосиликатных глин в количестве 10% мас. (до 1449 – 1488°C).

Как следует из данных рисунка 2.5, значительное снижение температуры конца размягчения (до 1497°C) достигается уже при добавлении 5% мас. экибастузской глины (образец 6).

Снижение  $t_{к.р}$  сопоставимо с действием добавки 10% мас. измельченного кварцита (образец 2; 1477°C). Влияние 5% мас. добавок экибастузской и карасорской глин (образцы 6 и 9) на  $t_{к.р}$  различается (1497 – 1605°C), в то время как при их добавлениях в количестве 10% мас. (образцы 7 и 11) температуры конца размягчения (1449 и 1458°C) становятся близкими, что по всей вероятности свидетельствуют о большем влиянии крупности фракции руды в данном интервале по сравнению с количеством флюса.

Для разработки технологии агломерации недостаточно знания только о влиянии количества и состава флюса на температуры размягчения. Процесс агломерации достаточно сложен по причине одновременного протекания физико-химических процессов, а температура в слое определяется сочетанием ряда характеристик: количества флюса, топлива, высоты слоя, параметров спекания.

Кроме того, наряду со снижением температуры спекания важными металлургическими характеристиками агломерата являются выход годного и прочность, которые можно оценить только на основе экспериментов.

## 2.4 Выводы

1. Изучены температуры начала ( $t_{н.р}$ ), конца ( $t_{к.р}$ ) и температурный интервал размягчения ( $\Delta t$ ) хромитовой руды, флюсующих материалов и их смесей. В результате показано, что алюмосиликатные глины могут быть рекомендованы в качестве флюсов, эффективно снижающих температуры размягчения хромовой руды.



2. Систематизированы данные по влиянию различного количества типовых силикатных и алюмосиликатных флюсов на температуры начала и температурного интервала размягчения мелочи хромовой руды на примере концентрата Донского ГОКа. Проведено сравнение "классических" силикатных флюсов (микросилики, кварцита) с алюмосиликатными глинами.

3. Экспериментально показано, что измельчение флюса по-разному влияет на показатели усадки материала при неизотермическом нагреве под нагрузкой. Также установлено, что имеет значение соотношение крупностей фракций руды и флюса (показано на примере смеси руды с микросиликой).

4. Установлено, что алюмосиликатные глины являются перспективным видом флюса для агломерации мелочи хромитовых руд, способствующим более существенному снижению температуры появления жидкой фазы, необходимой для спекания зерен хромшпинелида, по сравнению с "классическими" флюсами на основе  $\text{SiO}_2$ - кварцитом и микросиликой. Добавление предлагаемых флюсов (глин, микросилики и их смесей) позволит снизить температуры начала размягчения на 10 – 40 °С, температуры конца размягчения на 50 – 100°С по сравнению с "традиционными" флюсами

5. Для разработки технологических рекомендаций по агломерации хромитовых руд требуются дополнительные данные о поведении материалов в условиях нагрева за счет горения топлива в слое, о необходимом количестве кокса, рациональной влажности шихты и крупности материалов, а также количественных и качественных показателях процесса агломерации.

### **3. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНЫХ СПЕКАНИЙ МЕЛОЧИ ХРОМОВОЙ РУДЫ С ДОБАВКОЙ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФЛЮСОВ**

#### **3.1 Теоретические основы агломерации хромовой руды**

На Аксуском заводе ферросплавов окускование мелочи марганцевых и хромовых руд осуществляется в новом агломерационном цехе, где в настоящее время производится до 270 тыс. т хромового и до 80 тыс. т марганцевого агломерата. Достигнутая производительность по хромовому агломерату не превышает 65 – 70 % от уровня проектных значений.

С целью повышения производительности агломашины (площадью спекания 60 м<sup>2</sup>) при производстве хромовых агломератов на заводе проводились работы по определению рациональных составов аглошихты, высоты слоя, влияния различных флюсующих материалов, количества топлива и т.п. [51 – 53] на показатели процесса агломерации при использовании в качестве флюсов отсевов кварцита, строительного и оборотного песка.

Нами также были проведены несколько серий предварительных экспериментов, в результате которых было установлено, что увеличение количества топлива выше 7% приводит к снижению технико-экономических показателей (производительности и выхода годного), а холодная прочность агломерата уменьшается при использовании повышенного количества флюсующих добавок в виде оборотного песка и отсевов кварцита.

Известно, что на процесс спекания существенное влияние оказывает подготовка агломерационной шихты и, в частности, ее комкуемость [54], которая определяется прочностью взаимного сцепления частиц влажного материала, а также соотношением фракций >1,6 мм, являющихся центрами образования гранул и накатываемых на нее мелких фракции <0,4 мм. Для получения хорошей комкуемости, наряду с наличием оптимального соотношения фракций, используют целый ряд технологических приемов в том числе, увеличение влажности шихты и применение дополнительных

материалов, имеющих в своем составе, так называемые "коллоидные частицы" [44]. Типичный фракционный состав мелочи хромовых руд Донского ГОКа, идущей на агломерацию, следующий [55]:

Фракция, мм	5–10	2,5–5	1–2,5	0,16–1	0,1–0,16	0,063–0,1	0,05–0,063	0–0,05
Содержание, % мас.	11,53	11,42	12,97	10,38	35,43	11,79	4,81	1,67

Для интенсификации процесса спекания за счет улучшения газодинамического режима, а также образования достаточного количества жидкой фазы, способствующей "стягиванию" твердых частиц манжетами жидкого расплава [56], в случае хромовых руд, требуется подбор флюсующих материалов, обеспечивающих хорошую комкуемость и необходимые уровни температур размягчения и плавления руды.

Основной проблемой спекания хромовых руд является высокая температура плавления как зерен собственно рудного материала, так и вмещающей породы (хромшпинель); кроме того, для получения прочного аглоспека необходимо образование достаточного количества жидкой фазы. Для повышения металлургических свойств агломератов из хромовых руд необходимо увеличение количества расплава, изменение его химического и минералогического состава и снижение температуры плавления.

Совершенствование технологии агломерации мелочи хромовых руд основывается на знании фундаментальных основ технологии агломерации железорудных материалов и процесса формирования аглоспека. Поэтому поиск путей совершенствования технологии производства хромового агломерата в мировой практике осуществляется, главным образом, в направлении подбора флюсующих материалов и формирования аглошихты рационального состава.

С целью улучшения показателей спекания и характеристик хромового агломерата нами на основе анализа диаграммы состояния шлаковой системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  (рисунок 3.1) был рассмотрен вариант ввода в состав аглошихты различных силикатных и алюмосиликатных материалов.

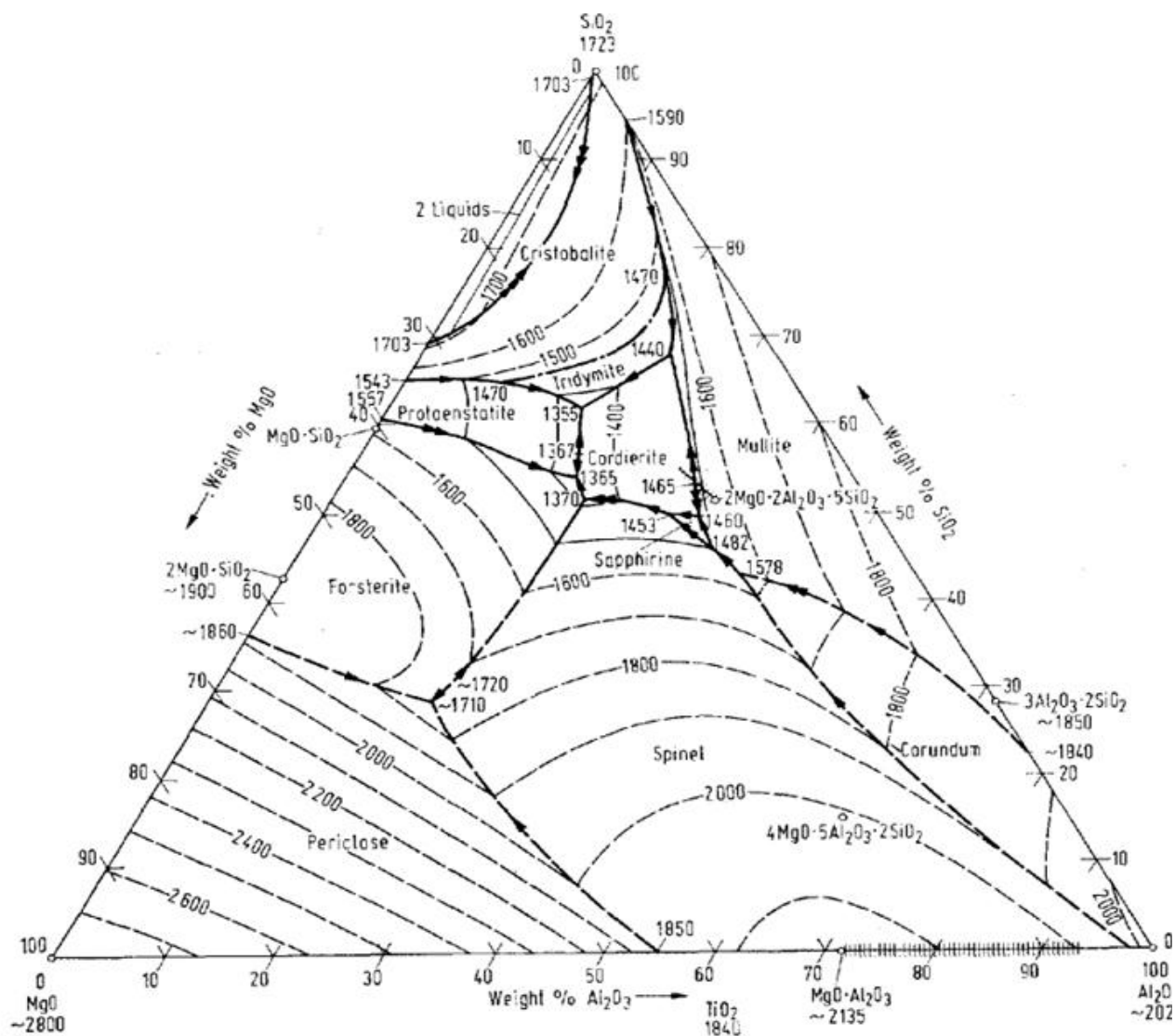


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния системы  $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

При рассмотрении фазового состава глин основные минералы глин каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кварц  $\text{SiO}_2$ , мусковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  (может содержать до 4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Введение в аглошихту глины способствует снижению отношения  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , достаточно высокого для концентратов Донского ГОКа, и может одновременно заменить флюсы для регулирования шлакового режима при дальнейшем использовании агломерата в процессе выплавки высокоуглеродистого феррохрома.

Из диаграммы состояния системы  $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [49] (рисунок 3.1) следует, что состав шлакообразующих оксидов хромовых руд

Кемпирсайского месторождения располагается в области периклаза и шпинели, имеющих температуру плавления  $1900 - 2500^{\circ}\text{C}$ , т.е. отличается от зарубежных руд [49].

При подборе флюсующих материалов во внимание принимались цена, объемы производства, доступность, качество, и физико-химические характеристики материалов.

Для оценки и сравнения глин по способности формировать жидкую фазу в отсутствие магнезиально-алюминатной связки (чистые глины), присутствующей обычно в хромитовой руде, а также в смеси с хромитовой рудой, содержащей  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе пустой породы: была проведена работа по оценке влияния добавок различных флюсующих материалов на температуры размягчения хроморудного сырья [57].

Вмещающие породы Кемпирсайского месторождения представлены преимущественно водными силикатами группы серпентин - хлорита, в небольшом количестве карбонаты, хлориды, сульфиды [47] способные формировать легкоплавкие соединения, например фаялит  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 1205^{\circ}\text{C}$ ), минералы группы оливина – энстатита  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 1355 - 1557^{\circ}\text{C}$ ), а также кордиерит  $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 1380^{\circ}\text{C}$ ) и стекло.

Температурный диапазон размягчения крупной кусковой руды значительно шире, чем мелочи, что, вероятно, связано с неравномерным распределением в объеме исследуемого материала минералов пустой породы, а также сложностью их взаимодействия между собой, меньшим количеством контактов, с образованием легкоплавких эвтектик в силу нахождения в структуре тугоплавких зерен хромшпинелида, имеющего высокую температуру плавления.

Компоненты агломерационной шихты содержат «твердую» воду, входящую в кристаллические решетки определённых минералов в виде молекул  $\text{H}_2\text{O}$  или групп  $\text{OH}$ . Для разложения гидратных соединений требуются большие затраты энергии - процессы диссоциации протекают при более высоких температурах [44]. Так при нагревании хромовых руд

при 100 – 150°C выделяется внешняя влага, затем при 695°C происходит выделение «структурной» воды из серпентинов. При 820°C образуется энстатит  $MgSiO_3$  из продуктов разложения серпентина [47].

В хромовых рудах в качестве вмещающей породы присутствуют силикаты и алюмосиликаты магния (серпентин и хлорит), содержащие до 15% мас. конституционной воды. В интервале температур 700 – 900°C серпентин и хлорит распадаются, а выделяющаяся вода может взаимодействовать с углеродом восстановителя с образованием различных газов [5]. В условиях агломерации происходит диссоциация серпентина и хлорита при 700 – 900 °C, это наблюдается при дифференциальном термическом анализе (ДТА) хромовой руды и глин.

При спекании хромовых руд с флюсами идет снижение максимальных температур в слое. В работах Кашина В.В. при применении кварцита в количестве 5 – 40% наблюдается снижение максимальных температур; аналогичное изменение показано в работах Едильбаева И.Б. при добавлении микросилики 5 – 10%.

Исследованиями под руководством Коротича В.И. было выработано положение, что для любых материалов и любых расходов топлива в шихте агломерационный процесс методом просасывания является восстановительно-окислительным, т.е. каждый объем материала вначале подвергается восстановлению, а затем – частичному окислению [44, 58]. Принимая во внимание относительно небольшие количества оксидов железа в составе хромовой руды (по сравнению с железными рудами), а также низкую вероятность окисления хрома до валентности +6 в условиях агломерации по причине низкой основности (малого количества  $CaO$ ), подробно окислительно-восстановительные процессы в слое нами в данной работе не рассматривались.

Важным параметром процесса агломерации является удельный расход топлива: от количества подаваемого топлива зависит температура спекания, а следовательно, и качество агломерата. Удельный расход топлива оказывается

различным в зависимости от природы спекаемого материала, содержания в шихте теплопотребляющих веществ (карбонатов и гидратов), технологических условий (высоты слоя, скорости движения газа через слой) и обычно определяется опытным путем. При агломерации железных руд необходимые температуры в слое достигаются при расходе топлива (коксыка) в количества 4 – 8%.

В работах [18, 20, 37] приведены данные по количеству топлива для получения хромовых агломератов без добавок, где количество топлива изменяли в пределах 9 – 11%. При введении 9% топлива наблюдали незначительный рост выхода годного с 40,0 до 53,4%, прочность увеличилась с 45,0 до 54,9%, а при введении 10 – 11% коксыка выход годного увеличивается до 55,7 – 56,7% и возрастала прочность до 56,6 – 57,1%, но повышалась температура отходящих газов до 800 – 880°C, что нежелательно для оборудования.

Если в исследовании [37] акцентировалось внимание на регулировании количества топлива для повышения выхода годного и прочности, то в работе [18] повышение качества агломерата достигается за счет того, что в окомкованную шихту подают выделенную из агломерационного топлива фракцию, средневзвешенный диаметр которой равен средневзвешенному диаметру гранул верхнего горизонта уложенного слоя шихты. Выделенную фракцию топлива вводят в окомкованную шихту, после чего проводят опытные спекания, а лучшие результаты получены при  $D_1 = D$ . В работе [20] был проведен теоретический анализ влияния расхода кокса на показатели процесса спекания хромовой руды, в результате чего установлено, что при подаче в шихту более 9% коксыка температура в слое выше достигает 1600°C при условии полного сгорания углерода топлива.

В работе [39] при спекании хромовой руды без добавок флюса не удалось получить прочный спек при расходе топлива 10 – 11%. Прочность составила 52,3%. При добавке микросилики в количестве 5% и расходе топлива 6,5% механическая прочность агломерата выросла до 62,6% .

На практике увеличение количества возврата в шихте улучшает ее газопроницаемость, но только после грануляции шихты. Возврат является основным поставщиком зародышевых центров, когда количество зернистых руд сокращается [44]. При малом количестве возврата в шихте (20 – 25%) процесс окомкования идет замедленно (6 – 8 мин), а при содержании в шихте 40% и более грануляция завершается за 2 мин. Однако для обеспечения непрерывной работы агломерационной машины следует сохранять баланс возврата [20, 37], поскольку увеличение доли возврата в составе аглошихты требует обеспечения высокой производительности агломашины.

Определение количества влаги в сыпучем материале, обеспечивающем наилучшие условия окомкования, может быть сделано только опытным путем. Если шихта содержит кусковые руды, то влажность 5,5 – 6,0%, если же тонкоизмельченные концентраты, то 8,0 – 8,5% [36]. В работе [37] влажность шихты 7,5 – 8,0 %, авторы [20] увлажняли шихту до значений 4,5–5,0%; при недостаточном увлажнении или при переувлажнении не образуется гранул, окомкование будет плохим, соответственно, получится некачественный спек.

Высота слоя шихты напрямую влияет на аккумуляцию в нем тепла и прочность аглоспека. В ряде работ, направленных на изучение процесса агломерации хромовых руд, высота слоя шихты для экспериментов выбирается от 250 до 450 мм. Так, в работе [36] меняли высоту от 200 – 240 мм; при увеличении высоты слоя с 350 до 450 [39] наблюдается снижение вертикальной скорости, но за счет использования тепла, отмечается рост как удельной производительности, так и прочности агломерата, экономия топлива составляет 7 – 8% отн.

В работе [20] введение в шихту от 2 до 15% мас. оксида алюминия улучшает состав пустой породы из-за снижения соотношения  $MgO/Al_2O_3$ , так как наилучшим, с точки зрения снижения температуры образования легкоплавких эвтектик, считается отношение  $MgO/Al_2O_3=1$ . Оксид железа, который поступает в шихту с аркозовым песчаником и углисто-кремниевыми



сланцами в количестве от 2 до 10% мас. позволяет в сочетании с компонентами хромовой руды получить ряд легкоплавких соединений  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cr,Fe})\text{SiO}_3$ ,  $(\text{Cr,Fe})\text{Si}_2$ , что снижает также температуру размягчения хромовой руды и получается прочный агломерат без увеличения в аглошихте количества кокса.

Перед проведением опытных спеканий с различными флюсами и их различным соотношением были подобраны рациональное количество топлива и влажность шихты, существенно влияющие на эффективность агломерационного процесса [33, 43, 44, 59].

В данной работе в разделе по изучению температур размягчения хромовой руды с добавлением алюмосиликатных и силикатных материалов нами в качестве флюсов были рассмотрены и изучены глины месторождений Калкаман, Карасор и Экибастуз, которые удобно расположены относительно предполагаемого потребителя (Аксуского завода ферросплавов): Калкаман – в 70 км, Карасор – в 70 км, Экибастуз – в 130 км, Бускуль – в ~500 км. Огнеупорные глины Бускульского месторождения, находящиеся по своему химическому составу ближе к бентонитовым (и, соответственно, более дорогим), находятся в Российской Федерации и могут быть поставлены на Аксуский завод ферросплавов из Челябинской области.

Задачей исследования являлась отработка технологии спекания с различными глинами и оценка технико-экономических показателей процесса.

### **3.2 Методика определения оптимальных технологических параметров процесса агломерации мелочи хромовых руд**

Для определения рационального количества кокса, флюса, возврата, влажности аглошихты на основе составления матриц экспериментов по методике [60], были проведены несколько серий предварительных спеканий. В одной из серий экспериментов содержание глины в шихте варьировалось в широких пределах (1 – 10%). В широком диапазоне изменения входных параметров было оценено изменение основных показателей процесса агломерации шихт с добавлением флюсующих материалов. Анализ

результатов экспериментов показал, что достаточно высокие показатели выхода годного, удельной производительности и прочности агломерата достигаются при содержании компонентов, % мас.: ~5 флюсов (глин); 6 – 7 коксика; 6 – 8 влаги.

Фракционный состав шихтовых материалов для агломерации приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Крупность исходных материалов

Наименование материала	Крупность, мм
Хромовая руда	0–10
Оборотный песок	0–4
Пыль газоочистки (производства хромовых сплавов)	0–1,5
Возврат	0–8
Отсевы кокса	0–5
Глина калкаманская	0–3
Глина карасорская	0–3
Глина экибастузская	0–3
Глина бускульская	0–3

Алюмосиликатные глины отличаются по своему химическому составу (таблица 2.1).

Перед использованием флюсы подвергались сушке (70–100°C), измельчению и рассеvu на классы –1 мм и –3 мм. Используемый в аглошихте возврат имел крупность 0 – 8 мм.

Для постели применялся агломерат фракции 8 – 10 мм. Количество возврата, коксика и влажность шихты соответствовали промышленным условиям аглопроизводства ОАО "Аксуский завод ферросплавов".

Составы агломерационных шихт для опытных спеканий приведены в таблице 3.2.

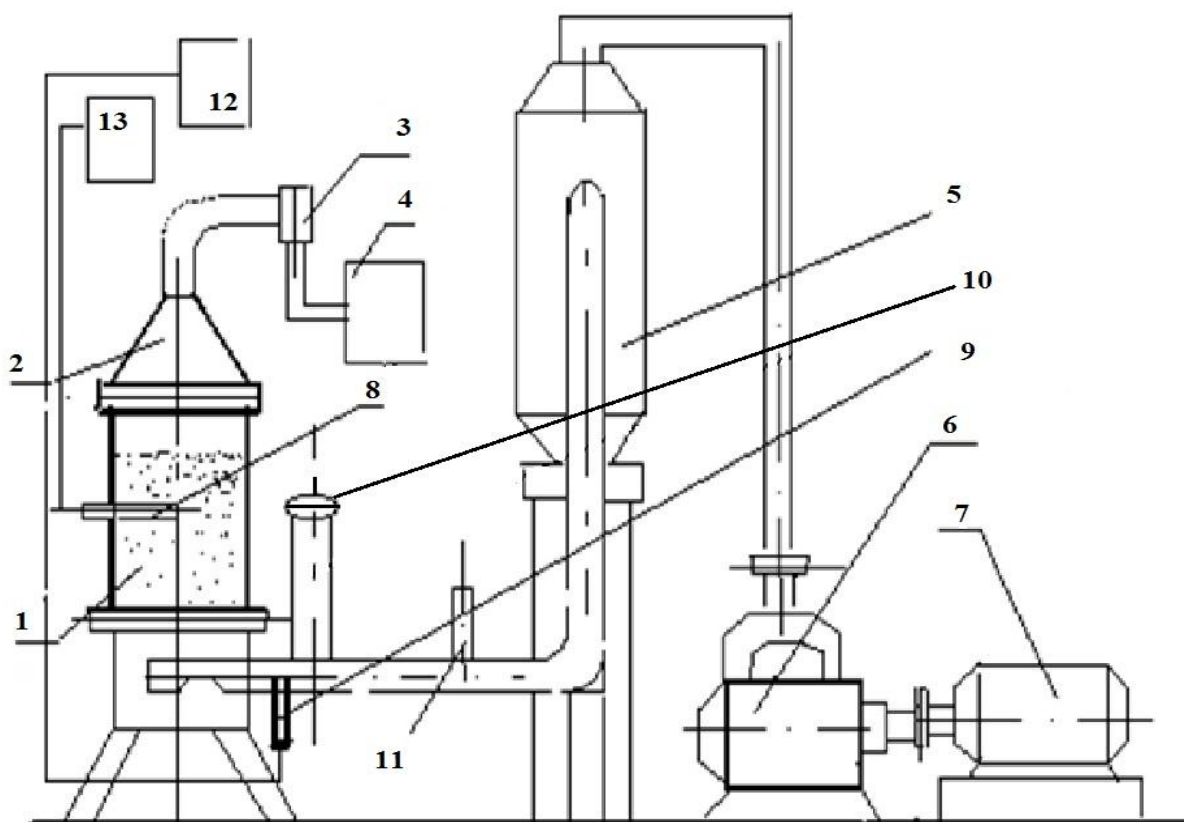
Таблица 3.2 – Составы аглошихт для опытных спеканий

Этапы	№	Состав аглошихты, %											
		Хромовая руда	Глина бускульская	Глина карасорская	Глина экибастузская	Глина калкаманская	Микросилика	* Оборотный песок	* Бентонит	* Строительный песок	Возврат	Коксик	Влажность шихты
1	1	65	3	-	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	2	63	5	-	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	3	61	7	-	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	4	65	-	3	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	5	63	-	5	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	6	61	-	7	-	-	-	-	-	-	25	7	8
	7	68	-	-	5	-	-	-	-	-	20	7	7
	8	63	-	-	10	-	-	-	-	-	20	7	7
	9	68	-	5	-	-	-	-	-	-	20	7	7
	10	63	-	10	-	-	-	-	-	-	20	7	7
2	11	58,5	2,5	-	-	-	2	-	-	-	30	7	8
	12	68	3	-	-	-	2	-	-	-	20	7	7,5
	13	65,5	4	-	-	-	3,5	-	-	-	20	7	7
	14	63	-	3	-	-	2	-	-	-	25	7	8
	15	62	-	4	-	-	2	-	-	-	25	7	8
	16	61	-	5	-	-	2	-	-	-	25	7	8
	17	63	-	-	3	-	2	-	-	-	25	7	8
	18	62	-	-	4	-	2	-	-	-	25	7	8
	19	61	-	-	5	-	2	-	-	-	25	7	8
3*	20	68	-	1	-	-	-	-	-	-	25	6	8
	21	68	-	-	-	1	-	-	-	-	25	6	8
	22	66	-	-	-	3	-	-	-	-	25	6	8
	23	66	-	-	-	5	-	2	-	-	25	6	8
	24	56	-	-	-	-	-	8	-	-	30	6	8
	25	61	-	-	-	-	-	5	3	-	25	6	8
	26	61	-	-	-	-	-	-	-	8	25	6	8

\*20 – 26 – по данным [51 – 53]

Количество возврата меняли от 20 – 30%, влажность шихты от 7 – 8%, количество топлива составляло 7% (в опытах серии спеканий в ТОО «НИИЦ ERG» на Аксуском заводе ферросплавов оно составляло 6%).

Спекание хромовой руды проводили на агломерационной установке (рисунок 3.2) в лаборатории ТОО «НИИЦ ERG», размещенной на территории НИИЦ Аксуского завода ферросплавов (Казахстан).



1 – аглочаша; 2 – колпак; 3 – диафрагма для замера расхода воздуха; 4 – дифманометр ГСП; 5 – циклон; 6 – вакуумный водокольцевой насос ВВН1-6УХЛ4; 7 – электродвигатель УЗ; 8 – термопары вольфрамрений-вольфрамениевые ВР-5/20; 9 – термопара хромель-копель ХК(L); 10 – шибер регулировки разрежения; 11 – вакууметр МПЗ-У; 12 – самописец (КСП-4); 13 – милливольтметр (Щ 4313).

Рисунок 3.2 – Агломерационная установка

Компоненты шихты в сухом виде взвешивали, смешивали в барабане, увлажняли до заданного значения (8%) и окомковывали в течение 3 мин. После этого для определения степени окомкования по методике [75] отбирали пробу шихты массой 2 кг.

Опытные спекания проводили на агломерационной установке с чашей диаметром 260 мм, высотой 500 мм. Шихту подавали в чашу, засыпая равномерно по краю, стремясь не допустить сегрегации материала и бортовых прососов. При спекании высота слоя постели и аглошихты во всех случаях составляла соответственно 50 и 450 мм.

После окончания загрузки шихты в чашу и проведения всех подготовительных работ включали эксгаустеры.

При установлении постоянного разрежения под колосниковой решеткой и перепада давлений на диафрагме осуществляли зажигание. Разрежение во всех экспериментах было в пределах 9,0 – 9,5 кПа.

Для замера температуры в слое использовали термопары ВР-5/20, а для отходящего газа – термопару ХК(L), установленную на расстоянии 60 мм ниже колосниковой решетки, перед шибером (рисунок 3.2).

Окончание процесса спекания определяли по снижению температуры отходящих газов и повышению газопроницаемости слоя (падению разрежения), а также показаниям термопар в слое агломерата. За окончание процесса спекания принимался момент времени, когда температура отходящих газов понижалась на 20°С от максимального значения (400°С), и, соответственно, этот же момент времени считали за начало охлаждения аглоспека. Соответственно, максимальные температуры в слое соответствовали моменту образования ~50% расплава (середине процесса спекания), а последующее охлаждение прекращали при снижении температуры аглогазов до уровня 100 °С.

Выход годного агломерата определяли согласно ГОСТ 25471-82 (тремякратное сбрасывание с высоты 2 м на стальную плиту). Испытание агломерата на прочность проводили в соответствии с ГОСТ 15137-77 (15 кг

фракции +5–40 мм, 200 оборотов барабана), после отсева определяли прочность на удар и истирание.

На первом этапе были проведены эксперименты с бускульской, карасорской и экибастузской глинами без добавления микросилики (№1 – 10, таблица 3.2).

На втором этапе в экспериментах использовались бускульская карасорская и экибастузская глины фракции от 0 до 3 мм с добавлением микросилики (№11 – 19, таблица 3.2).

На третьем этапе исследований в шихту добавляли калкаманскую и карасорскую глину без микросилики (№20 – 26, таблица 3.2).

Учитывая положительные результаты работы [40], где в шихту для получения хромового агломерата в качестве флюсующих добавок использовали собственные отходы производства ферросплавов и забалансовые боратовые руды в количестве 5 и 10%, в наших экспериментах для улучшения экологичности производства был испытан вариант использования вместе с глинами техногенного сырья - микросилики, улавливаемой в рукавных фильтрах рудовосстановительных электропечей при производстве ферросилиция, в количестве 2 – 3,5%. Данное мероприятие, наряду с улучшением экологической обстановки за счет применения пылей, позволяет уменьшить количество добавок кварцита либо шлака производства ферросиликохрома (ФХС48) при последующей выплавке высокоуглеродистого феррохрома из такого агломерата.

Полученные результаты сравнивались с базовым вариантом агломерации хромитовой руды в условиях ОАО "Аксуский завод ферросплавов", где в качестве флюса использовался строительный и оборотный песок (№24 – 26, таблица 3.2).

### **3.3 Обсуждение результатов опытных спеканий**

Результаты опытных спеканий представлены в таблице 3.3. В отличие от "базовой" технологии агломерации с применением в шихте строительного и оборотного песка (таблица 3.3), в опытах с применением глин в качестве

флюсов (таблица 3.2, №1–10), производительность агломашины возрастала с 0,626 до 1,08 т/м<sup>3</sup>·ч.

Таблица 3.3 – Результаты опытных спеканий

Этапы	№ *	Показатели				Максимальная температура отходящих газов, °С***
		Выход годного агломерата, %	Производительность т/м <sup>2</sup> ·ч	Прочностные характеристики		
				+5 мм	–0,5 мм	
1	1	69	0,60	53	8	379
	2	74	0,85	64	8	337
	3	76	0,93	64	8	340
	4	80	0,89	62	8	360
	5	80	1,08	67	8	361
	6	82	1,10	67	8	352
	7	72	0,90	52	11	386
	8	79	0,88	50	9	376
	9	77	0,96	55	10	413
	10	71	0,86	61	12	404
2	11	80	0,91	66	11	405
	12	70	0,90	64	15	313
	13	86	0,86	65	15	339
	14	84	0,94	64	10	312
	15	81	0,96	60	10	312
	16	78	0,93	57	12	295
	17	80	1,01	55	11	273
	18	79	0,86	59	14	280
	19	80	0,83	61	14	299
3	20**	70	0,73	64	12	372
	21**	67	0,692	64	14	342
	22**	66	0,782	66	12	349
	23**	70	0,972	63	14	375
	24**	67	0,626	67	15	372
	25**	71	1,223	64	12	368
	26**	68	0,725	65	13	367

\* Номера соответствуют составам шихт в таблице 3.2

\*\* 20–26 – по данным АО "Аксуский завод ферросплавов" [51–53]

\*\*\* Максимальная температура в слое изменялась в пределах 1350 – 1450°С

При использовании глин совместно с микросиликой (таблица 3.2, №11 – 19), наряду с ростом производительности отмечено улучшение прочностных характеристик агломерата и увеличение выхода годной фракции +8 мм (на 2 и 4%, соответственно). При добавке к глинам микросилики в количестве 2% скорость спекания и выход годного агломерата в опытах достигли максимальных значений (опыты №12 и 14 в таблице 3.2).

При использовании карасорской глины (3, 5, 7% от массы шихты) (таблица 3.2, №4 – 6, этап 1) прочность агломерата менялась в пределах 62–67 %, в то время как при использовании экибастузской глины (5 и 10 %) прочность агломерата снижалась при увеличении выхода годного агломерата.

Выход годного агломерата во всех опытах, где в состав шихты входили глины и микросилика, выше, чем в базовом варианте. Прочность агломератов с бускульской глиной сопоставима с прочностью агломератов с карасорской глиной, но по выходу годного агломерата показатели с бускульской глиной ниже. С увеличением количества карасорской глины до 7% выход годного находится в пределах 80 – 82%, а с добавлением микросилики в количестве 2% при содержании в шихте глины 3% он увеличивается до 84%. Добавка глин в аглошихту способствовала увеличению удельной производительности аглоустановки.

Рост производительности во всех спеканиях был обусловлен увеличением степени окомкования шихт на 7 – 12,5% по сравнению с базовой шихтой. Достигнутая удельная производительность аглоустановки с использованием аглошихты с калкаманской глиной составила 0,972 т/(м<sup>2</sup>·ч), (что выше чем в базовом варианте на 55 %), а в варианте с карасорской глиной составила 1,08 т/(м<sup>2</sup>·ч). Относительно базового варианта выросли скорости спекания и охлаждения (соответственно, на 36,1 % и 32 %).



Наилучшие показатели удельной производительности получены при использовании аглошихты с 5% калкаманской и карасорской глин. При этом, выход годного увеличился до 80%, что выше базового варианта на 20%.

Прочность агломератов с добавлением экибастузской глины (в количестве 5%) ниже по сравнению с образцами, полученными с добавкой бускульской глины (в количестве 5%) ~ на 3%, что, по всей вероятности, связано с отличиями в количестве и условиях образования жидкой фазы.

Следует отметить, что увеличение доли глины в аглошихте выше 5% нежелательно, так как это приводит к разубоживанию агломерата по содержанию оксида хрома.

Как показали эксперименты (таблица 3.3), хорошим вариантом является применение комплексного флюса, представляющего собой смесь карасорской глины с микросиликой (опыты №14 – 16).

В таблице 3.3 приведены усредненные показатели агломерации с использованием различных флюсующих материалов; как следует из таблицы, основные показатели агломерации хромовой руды с использованием калкаманской и карасорской глины выше, чем при использовании традиционных флюсующих материалов (строительный и оборотный песок и микросилика), но при этом значительно ниже, чем при использовании бентонита (таблица 3.3, опыты №23 и 25).

Результаты исследований показали, что использование в аглошихте алюмосиликатных глин улучшает основные показатели агломерации хромовых руд, а если принимать во внимание сравнительно высокую стоимость бентонитовых глин и их доставки на предприятие, то предлагаемые нами глины имеют несомненные преимущества.

На основе экспериментальных данных наилучшие показатели по выходу годного и прочностным характеристикам агломератов были получены с применением шихт, включающих:

- карасорскую глину в количестве 5% (выход годного >82% и прочность агломерата ~67%, производительность 1,08 т·м<sup>2</sup>/ч);

- карасорскую глину в смеси с микросиликой (выход годного 78 – 84% и прочность агломерата 57 – 64%, производительность 0,93 – 0,96 т·м<sup>2</sup>/ч);
- бускульскую глину в смеси с микросиликой (выход годного >80% и прочность агломерата ~65%, производительность 0,86 – 0,91 т·м<sup>2</sup>/ч);
- экибастузскую глину в смеси с микросиликой (выход годного 79 – 80% и прочность агломерата ~55 – 61%, производительность 0,83 – 1,01 т·м<sup>2</sup>/ч).

### 3.4 Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения качественного хромового агломерата с использованием карасорской, экибастузской и бускульской глин в качестве флюсов.

2. При использовании глин (особенно карасорской) основные показатели процесса агломерации: скорость спекания, выход годного и прочностные характеристики агломерата – выше, чем при использовании стандартной аглошихты, где в качестве флюса обычно используют строительный и оборотный песок.

3. В результате проведенных серий опытных спеканий установлено, что применение глин взамен кварцита, а также сочетаний глин с микросиликой взамен кварцита с микросиликой, позволяет сохранить прочность готового агломерата на сопоставимом уровне (62 – 67%). Применение карасорской глины позволяет увеличить в среднем производительность агрегата на 19% за счет роста скорости спекания по сравнению с базовым вариантом.

4. Выявлено улучшение показателей спекания при использовании комплексного флюса, содержащего в своем составе глины и микросилику.

5. Для уточнения отличий влияния разных глин и добавки к ним микросилики на показатели процесса агломерации необходимо понимание механизма образования спека (и связки) в структуре хромового агломерата:

- определение влияния добавки достаточно больших количеств (до 10% мас.) глин к хромовой руде на формирование прочного спека зерен хромшпинелида и связки агломерата, а также характер распределения компонентов пустой породы руды и флюсов в спеке;
- проведение сравнения влияния добавки предлагаемых алюмосиликатных глин и кремнеземсодержащего флюса (мелкодисперсной микросилики) на структуру спека;
- изучение фазового состава спеков хромовой руды с различными алюмосиликатными глинами и микросиликой;
- исследование температурных характеристик процессов, протекающих при нагреве хромовой руды с добавлением алюмосиликатных глин, микросилики и "традиционных" флюсов (кварцита).

#### **4. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКА ХРОМОВОЙ РУДЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФЛЮСОВ**

Успешное применение глин в качестве флюсов требует уточнения отличий механизма образования жидкой фазы (в последующем, связки хромового агломерата), а также особенностей структуры спеков, полученных с применением "классических" силикатных флюсов (кварцита, микросилики) и предложенных в качестве флюсов алюмосиликатных глин.

##### **4.1 Изучение микроструктуры алюмосиликатных флюсов и хромового агломерата**

Для изучения влияния флюсов на формирование связки хромового агломерата для электронно-микроскопического исследования и рентгенофазового анализа были отобраны образцы исходных глин и свежие сколы спеченного рудного сырья с одинаковым содержанием флюсов: микросилики и экибастузской, карасорской и бускульской глин в количестве 10% от массы рудной мелочи (таблица 2.2).

Электронно-микроскопические исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе модели Jeol JSM-7001F. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на этом микроскопе. Поверхность исследовалась в режиме вторичных и отраженных электронов, а также были построены карты распределения элементов по поверхности.

Все три образца глины, несмотря на разницу в химическом составе, мало отличаются между собой по морфологии.

По микроструктуре они представлены типичными для глин слоистыми зернами, сложенными из отдельных тонких чешуек диаметром 0,5 – 10 мкм (рисунок 4.1). Наиболее контрастная визуализация морфологии зерен и связки получена при работе микроскопа в режиме отраженных электронов (рисунок 4.2).

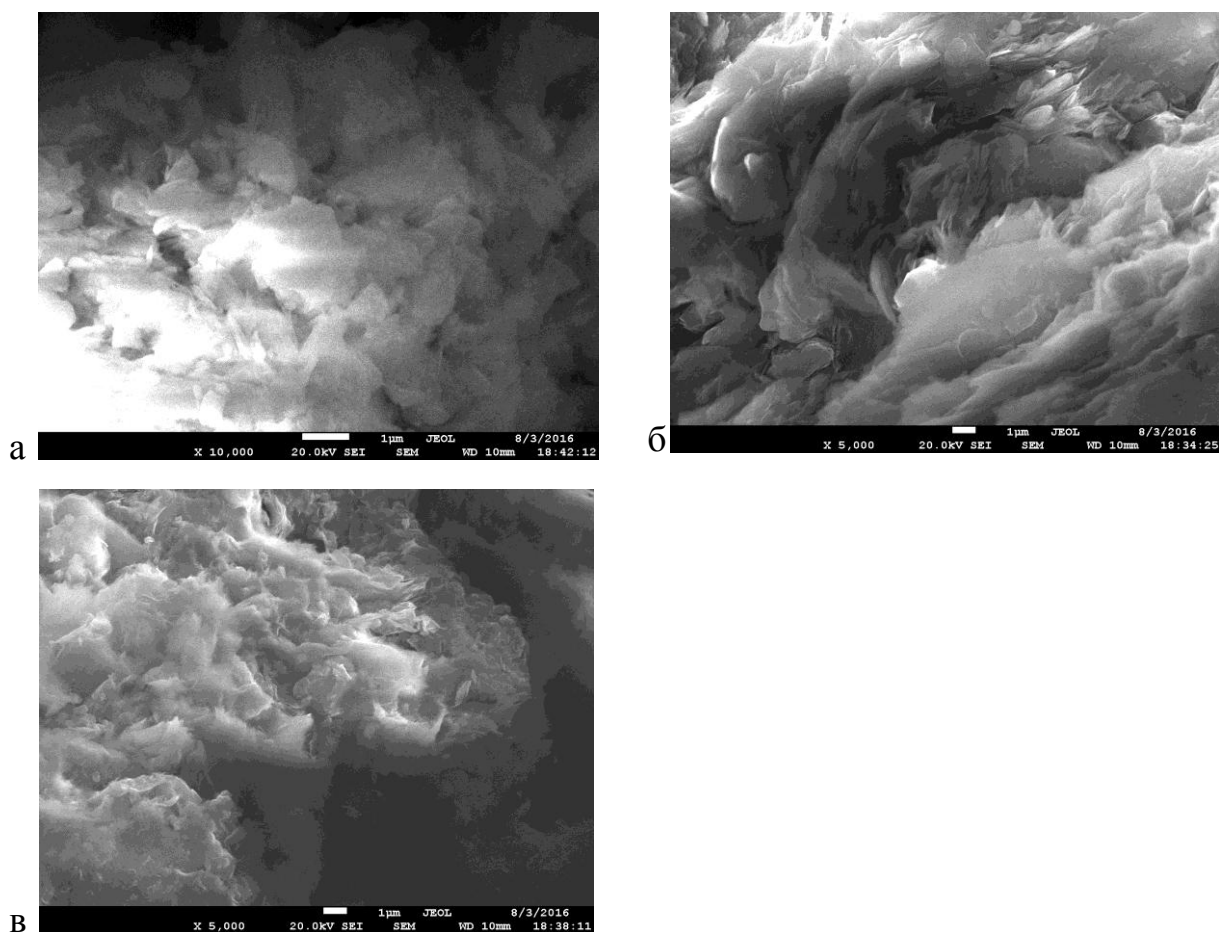


Рисунок 4.1 – Микроструктура глин месторождений Экибастуз (а), Бускуль (б) и Карасор (в) во вторичных электронах.

На всех изображениях (рисунок 4.2) более светлым областям соответствуют зерна фазы, содержащей более тяжелые элементы (хромит), а более темным областям – силикатные фазы. Черным отображаются поры в силикатном расплаве.

Трещины при подготовке спеченных образцов хромовой руды с флюсами распространяются не по границе раздела фаз хромита и связки, а непосредственно по зернам хромита, что говорит о прочности механической связи между фазами хромита и силикатного расплава.

Все флюсы, применяемые для получения прочного спека мелочи хромитовой руды, представляют собой силикатные и алюмосиликатные материалы (таблица 2.1), имеющие значительно меньшие по сравнению с ней температуры конца размягчения.

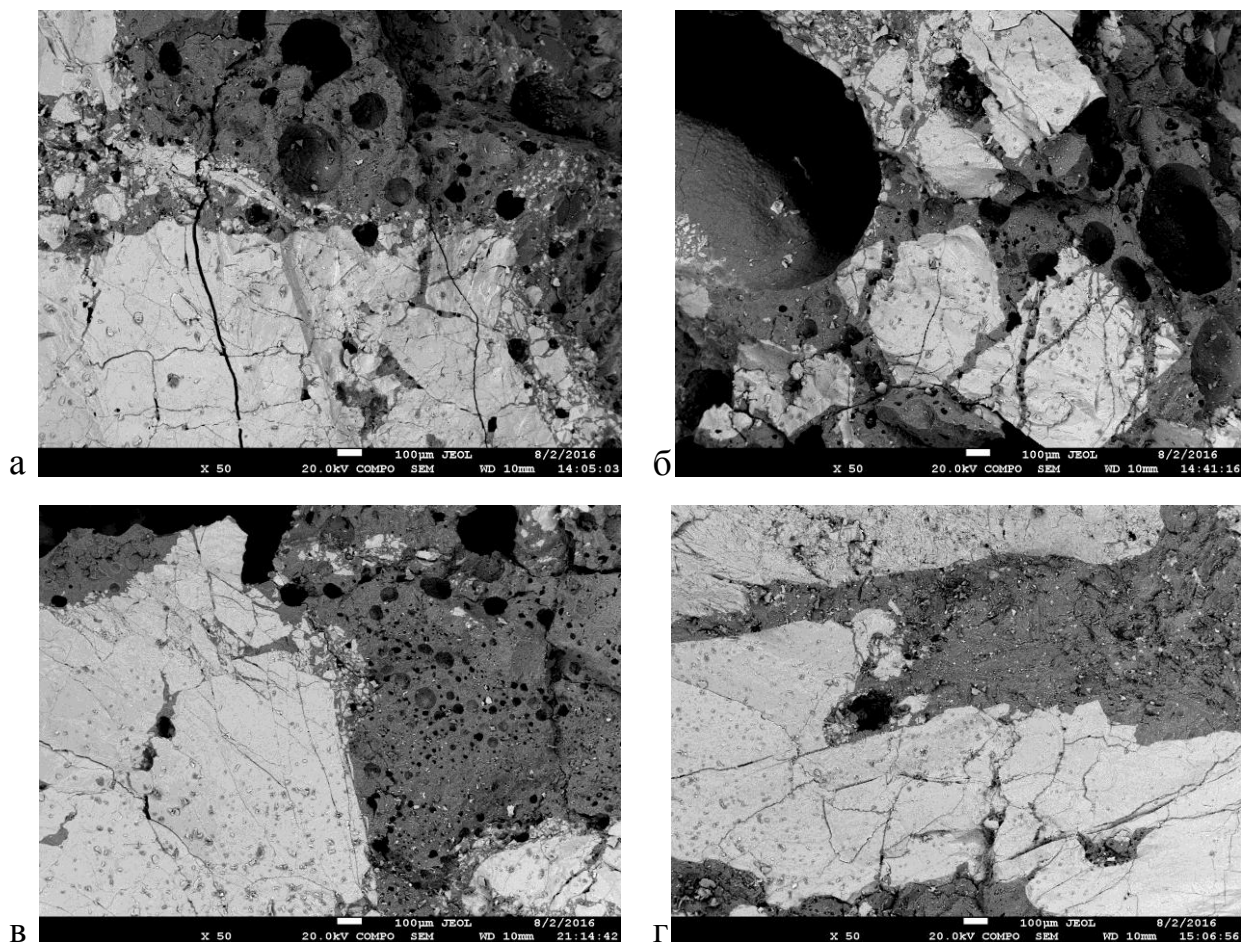


Рисунок 4.2 – Микроструктура спеченных образцов хромовой руды с добавкой 10% флюса в отраженных электронах: бускульской глины (а), карасорской глины (б), экибастузской глины (в) и микросилики (г)

Добавление этих флюсов в количестве 10% мас. существенно (на 310 – 370 °С) снижает температуры размягчения (и, соответственно, плавления) хромитовой руды (таблица 2.3).

Использование богатой относительно тугоплавким кремнеземом микросилики (таблица 2.3), снижает температуру конца размягчения хромовой руды на 310°С (таблица 2.3); применение значительно более легкоплавких глин позволяет достичь большего еще на ~50°С снижения температуры конца размягчения.

Образцы со всеми четырьмя вариантами флюсов после спекания имеют плотную структуру связки (рисунок 4.2), доля стекловидной фазы в которой

не превышает 20-40% (по визуальной оценке); для микросилики (рисунок 4.2, г) характерно наличие меньшего количества крупных пор.

Изучение химического состава участков микроструктуры спеченных образцов проводилось в режиме микрокартирования, позволяющего оценить распределение основных элементов на шлифе определенной площади.

Качественно связки аналогичен при добавке всех типов флюсов: наблюдается обогащение цементирующей силикатной фазы оксидом магния и железа, переходящих из зерен хромшпинелида (рисунки 4.3 – 4.6).

Более низкие температуры размягчения глин (таблица 2.2, №1 – 3) по сравнению с микрокремнеземом (таблица 2.3, №5) обеспечивают интенсификацию процесса минералообразования, способствующего спеканию хромовой руды за счет существенного уменьшения температур размягчения смеси с глинами (таблица 2.3, №7, №9, №11) по сравнению с применением силикатного материала (таблица 2.3, №2). По всей вероятности, применение глин в качестве флюсов, состав которых обуславливает их переход в жидкое состояние при более низких температурах, способствует более интенсивному взаимодействию с зернами хромита, в том числе, с образованием стеклокристаллических фаз между ними.

В результате исследования микроструктуры спеков методом рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) было показано во всех случаях содержат силикаты алюминия и магния, независимо от вида применяемых флюсов, что не предоставляет возможности объяснить отличия в прочности получаемых агломератов и скоростях спекания с различными глинами.

Рентгеноструктурный микроанализ (РСМА) спеков хромовой руды с микросиликой в качестве "классического" кремнеземсодержащего флюса, имеющего высокую дисперсность в сравнении с вариантом применения карасорской, бускульской и экибастузской глин, показал, что во всех случаях наблюдается разделение материалов в структуре спека на рудную составляющую, представленную оксидами хрома и связку, представленную силикатами и алюминатами магния (и кальция).

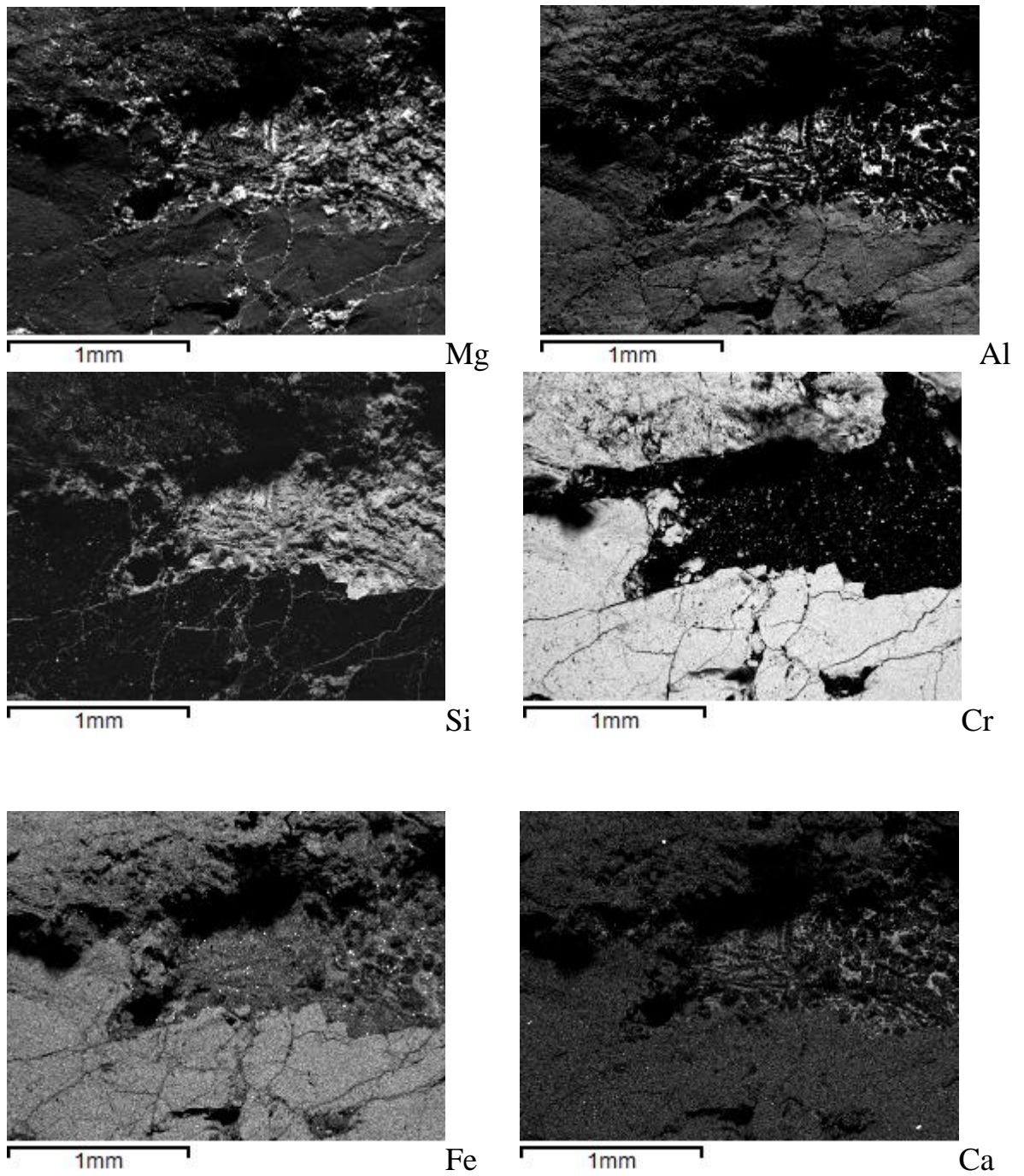


Рисунок 4.3 – Карты распределения элементов по площади в образце спеченной хромовой руды с добавкой 10% микросилики (таблица 2.3, №5)



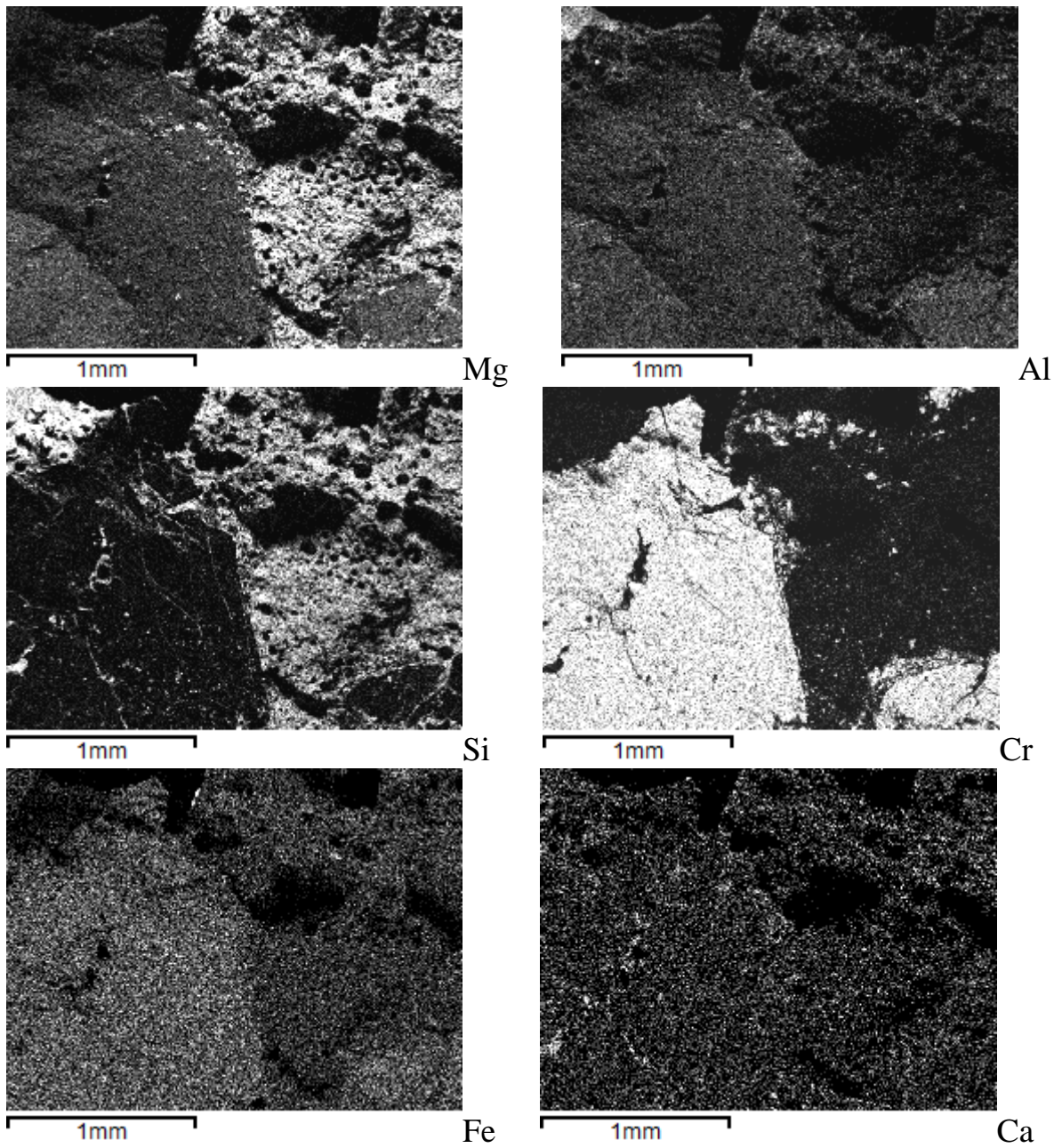


Рисунок 4.4 – Карты распределения элементов по площади в образце спеченной хромовой руды с добавкой 10% экибастузской глины (таблица 2.3, №7)

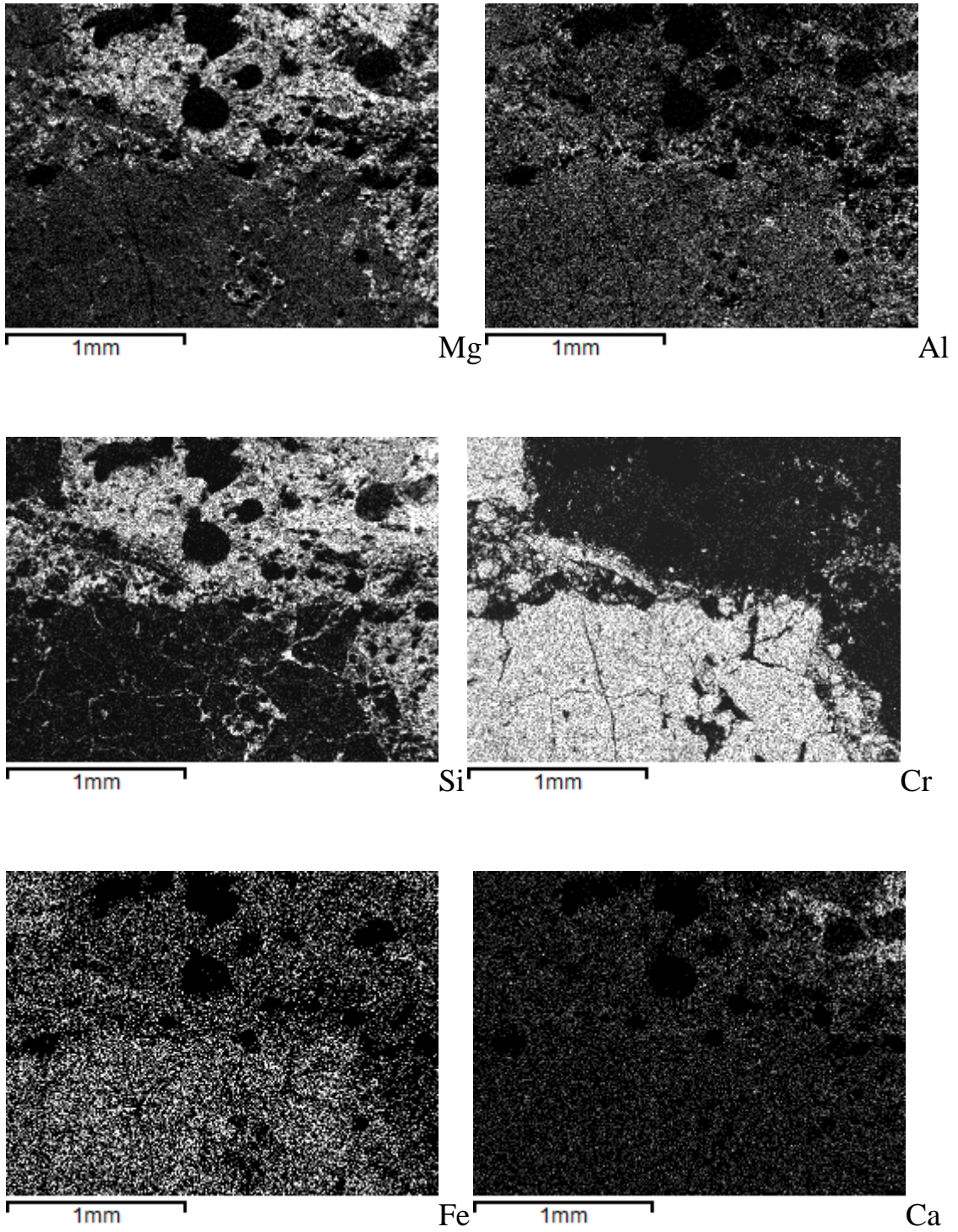


Рисунок 4.5 – Карты распределения элементов по площади в образце спеченной хромовой руды с добавкой 10% бускульской глины (таблица 2.3, №9)

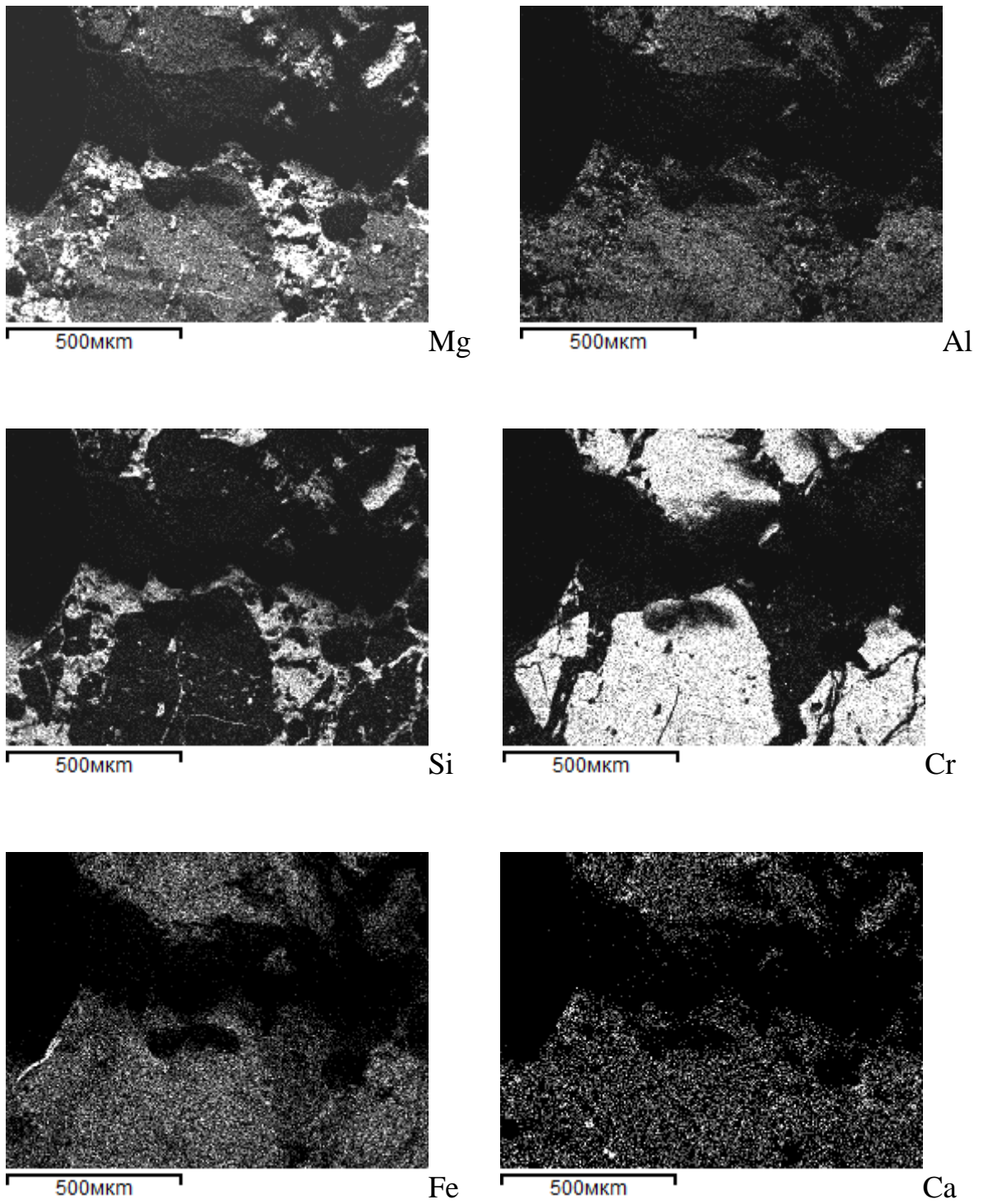


Рисунок 4.6 – Карты распределения элементов по площади в образце спеченной хромовой руды с добавкой 10% карасорской глины (таблица 2.3, №11)

Несмотря на то, что количество флюсов было принято ближе к максимально рекомендуемому их значению (10% мас.), изучение микроструктуры не выявило существенных отличий в структуре образцов спеков хромовой руды с различными флюсами, позволяющих судить о преимуществах или недостатках отдельных флюсующих материалов. Поэтому дополнительно был проведен их рентгенофазовый анализ.

#### **4.2 Изучение фазового состава спеков хромовой руды с различными флюсами**

Методом порошковой рентгеновской дифракции нами был определен фазовый состав исходных образцов глины и руды, а также спеков руды с 10% глины и микросилики.

Съемку дифрактограмм проводили при комнатной температуре (298 К) на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-K $\alpha$  излучение, 40kV, 40mA, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1,  $\beta$  фильтр).

Данные записывались в интервале углов 5 – 81° с шагом 0,021° по 2 $\theta$  и экспозицией в точке равной 493 с.

Анализ дифрактограмм проводили с использованием программного пакета DIFFRACplus: EVA [61] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [62]. Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Результаты рентгенофазового анализа глины

Образец глины	Фазы				
	Кварц	Мусковит	Каолинит	Кальцит	Альбит
Глина карасорская	29,6	30,8	39,6	-	-
Глина экибастузская	52,2	14,3	20,9	3,5	9,1
Глина бускульская	15,7	12,3	72,0	-	-

Таблица 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа спеченных образцов руды с глиной

№ п/п	Образец: Руда+10% флюса	Фазы						
		Хромит (шпинель)	Форстерит	Кварц	Кристаллит	Энстатит	Муллит	Клиноэнстатит
1	Микросилика	45,8	24,3	0,3	-	9,7	-	19,9
2	Глина карасорская	77,0	21,1	1,9	-	-	-	-
3	Глина экибастузская	50,5	42,9	1,5	1,9	3,2	-	-
4	Глина бускульская	29,8	49,2	0,5	-	15,0	5,5	-

Результаты рентгенофазового анализа исходных образцов алюмосиликатных глин представлены в таблице 4.1, из которой следует, что близкие по химическому составу и относящиеся к одному типу каолиновые глины существенно отличаются по фазовому составу.

На рисунке 4.7 приведены рентгенограммы образцов хромовой руды с добавкой силикатных и алюмосиликатных флюсов.

В образцах хромитовой руды после нагрева ее с добавкой флюсов до температур конца размягчения присутствуют несколько фаз, основной из которых является хромовая шпинель (рисунок 4.7).

В составе связки наблюдается значительное количество магниевого оливина (форстерита)  $Mg_2SiO_4$ , относительная доля которого при применении микросилики (рисунок 4.7, а) и карасорской глины (рисунок 4.7, г) примерно в 2 раза меньше, чем при применении экибастузской (рисунок 4.7, б) и бускульской глин (рисунок 4.7, в). Во всех образцах присутствует незначительное количество кварца в составе связки.

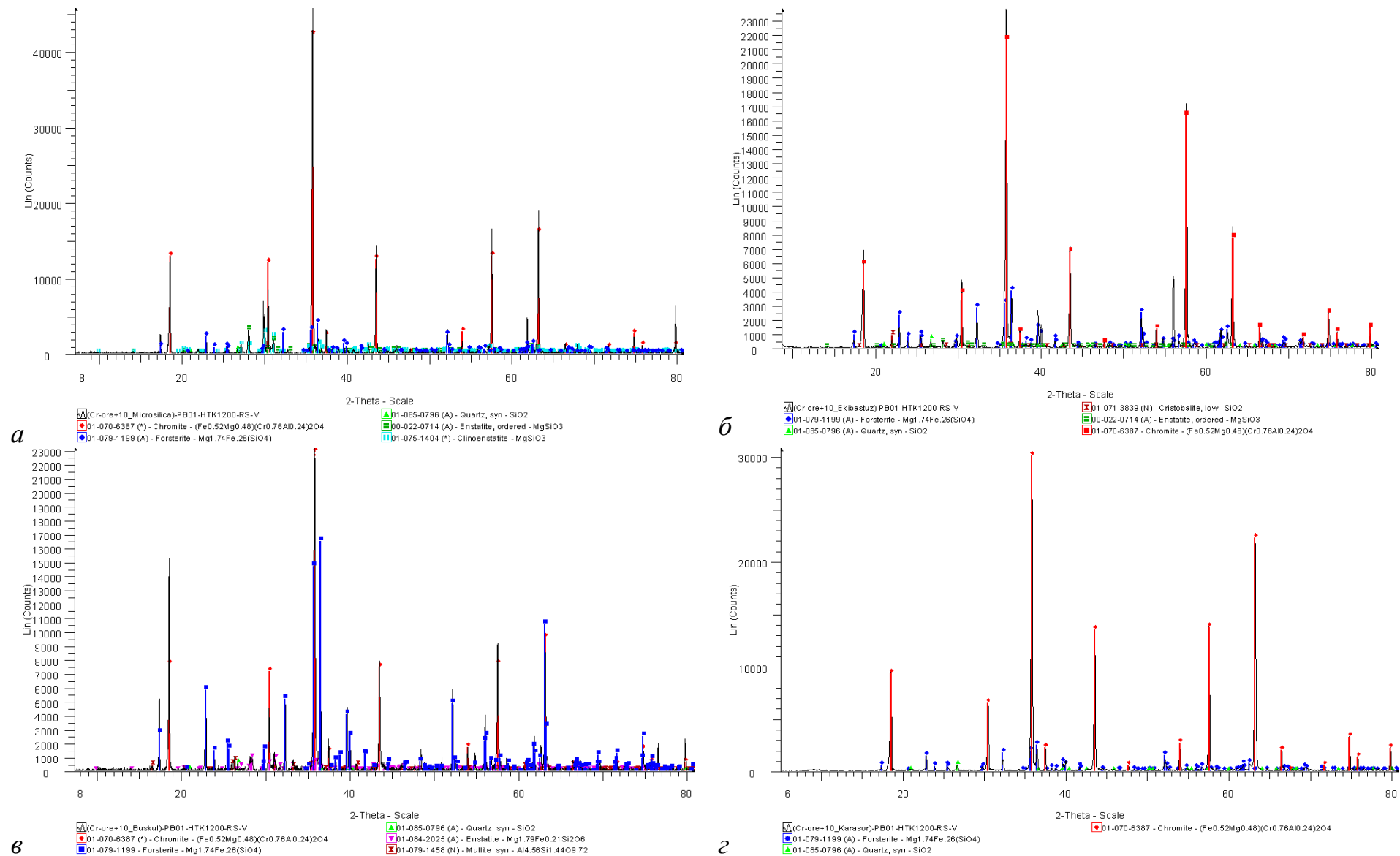


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы образцов хромовой руды после нагрева до температур конца размягчения с добавкой микросилики (а), экибастузской (б), бускульской (в) и карасорской (г) глин

Отличие варианта офлюсования за счет добавки микросилики (рисунок 4.7, а) от других флюсов проявляется в присутствии в составе спека значительных количеств энстатита  $Mg_2[Si_2O_6]$  и клиноэнстатита  $Mg_2Si_2O_6$ , не наблюдавшегося при добавке других флюсов, что может быть связано с влиянием дисперсности флюсующего материала (0,1 – 0,5 мкм) и активным его реагированием с MgO в составе хромовой руды, а также объясняет повышенную по сравнению с другими образцами температуру конца размягчения, несмотря на мелкую фракцию флюса (таблица 2.3, №2). Фазовый состав образца с добавлением экибастузской глины (рисунок 4.7, б) по количеству форстерита в составе связки близок к варианту с бускульской глиной, при этом наблюдается наличие в структуре кристобалита.

В образце, полученном с добавлением бускульской глины, присутствует вдвое большее количество энстатита по сравнению с другими образцами (рисунок 4.7, в). Этот образец также отличается наличием в структуре муллита  $Al_8[O_3(O_{0,5}, OH, F)(AlSi_3O_{16})]$  [57], образование которого может объясняться повышенным по сравнению с другими глинами содержанием  $Al_2O_3$  (таблица 2.1, №2).

Отсутствие в составе образца с карасорской глиной (рисунок 4.7, г) разнообразных силикатных фаз, помимо форстерита и кварца в сопоставимых с образцом с микросиликой количествах, связано, по всей вероятности, с формированием некристаллизующейся фазы стекла.

Изучение фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) не в полном объеме позволило установить взаимосвязь показателей агломерации (скорости спекания, выхода годного и прочности агломерата) от типа флюса, а также явных преимуществ либо недостатков формирующегося спека.

Поэтому для оценки влияния природы различных флюсов на процесс спекания хромовой руды необходимо получить информацию о термических превращениях в материалах, протекающих в интервале температур 20 – 1500°C.

### 4.3 Изучение влияния добавки силикатных и алюмосиликатных флюсов на термические превращения в мелочи хромовой руды при высокотемпературном неизотермическом нагреве

Проведение дифференциального термического анализа (ДТА) было обусловлено необходимостью уточнения влияния флюсов на параметры спекания, а также определения причин различного влияния добавки микросилики к отдельным глинам при формировании многокомпонентного флюса на скорость спекания и прочность агломерата.

Эксперименты выполнялись на термогравиметрическом анализаторе TGA/SDTA 851e фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в потоке воздуха со скоростью 50 мл/мин. В приборе реализован метод одноплатинного дифференциального термического анализа, где в качестве тигля с инертным эталонным образцом, в отличие от типичных для более ранних моделей анализаторов (рисунки 4.8, 4.9), используется математическая модель тигля.

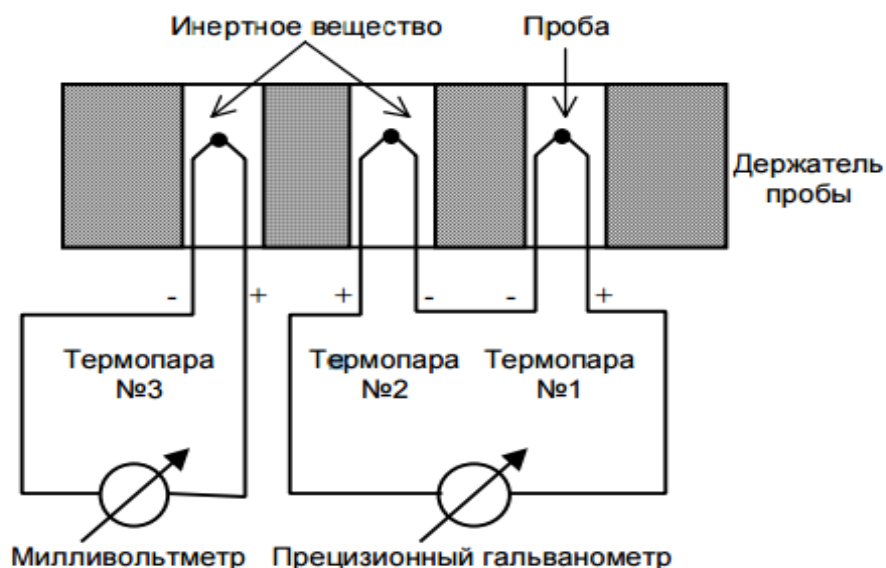


Рисунок 4.8 – Дифференциальная схема термического анализа.

Эта модель заложена в программное обеспечение прибора. При таком методе нет необходимости учитывать изменение массы эталона и тепловой поток через него, их просто нет.



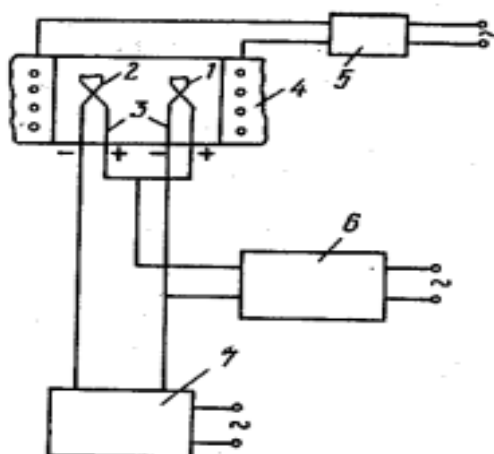


Рисунок 4.9 – Схема установки дифференциально-термического анализа

1 – исследуемый образец; 2 – эталонный образец; 3 – термопары; 4 – печь; 5 – устройство регулировки скорости нагрева печи; 6 – приборы, фиксирующие температуру исследуемого образца; 7 – приборы, фиксирующие разность температур между образцами.

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трех термопар (рисунок 4.8). Одной из них (термопара №3) измеряется температура печи, а №1 и 2 при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Проба помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы и в нее укладывается спай первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные условиям, в которых находится исследуемое вещество. Держатель пробы нагревается электрической печью. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом.

С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы. Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подается на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал. Градуировка термограммы производится обычно по температурной кривой, измеренной в инертном материале и зафиксированной на том же регистраторе.

Типовая установка для ДТА (см. рисунок 4.9) состоит из печи, в которую помещаются два тигля с исследуемым и эталонным образцами (либо только с исследуемым образцом в случае применения модели тигля), снабженные термопарами, устройства для регулировки скорости нагрева печи и приборов, фиксирующих температуру исследуемого образца и разность температур между эталонным и исследуемым образцами.

Для измерения разности температур термопары эталонного и исследуемого образцов соединяются встречно. Результирующая термо-ЭДС будет равна в этом случае разности термо-ЭДС соединенных термопар. При одинаковой температуре двух образцов выходной сигнал будет равен нулю, а при протекании эндо- и экзотермических реакций в исследуемом образце на термограмме при соответствующих температурах появляются пики, направленные в противоположные стороны [63–66].

Общий вид дериватографа, на котором была проведена серия экспериментов, представлен на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 – Общий вид термогравиметрического анализатора TGA/SDTA 851e фирмы Mettler Toledo (Швейцария)

Химический состав образцов исходных материалов представлен в таблице 2.1 (глава 2).

Состав образцов руды, флюсов и их смесей, подготовленных для ДТА, представлен в таблице 4.3.

Результаты дифференциально-термического анализа образцов материалов и их смесей представлены на рисунках 4.11 – 4.14.

Все исходные компоненты аглошихты (рисунки 4.11 и 4.12), подготовленные для экспериментов в виде фракции –100 мкм: хромовая руда, кварцит, микросилика и глины – теряют первые порции влаги (в виде нейтральных молекул) при температурах 105 – 155°C [67], а дальнейшее обезвоживание (гидроксильные группы) требует нагрева до 500 – 575°C и более высоких температур.

Усадки образцов хромовой руды Донского ГОКа (рисунок 4.11), связанной со спеканием и размягчением [57] до температур 1221 – 1410°C, не наблюдается, так же, как и плавления (конец размягчения руды), в зависимости от фракции (1664 – 1820°C).

Таблица 4.3 – Состав образцов материалов для ДТА

№ образца	Количество, %					
	хромовая руда	кварцит	микросилика	глина карасорская	глина бускульская	глина экибастузская
1	100	-	-	-	-	-
2	-	100	-	-	-	-
3	-	-	100	-	-	-
4	-	-	-	-	-	100
5	-	-	-	-	100	-
6	-	-	-	100	-	-
7	95	5	-	-	-	-
8	95	-	5	-	-	-
9	95	-	-	-	-	5
10	95	-	-	-	5	-
11	95	-	-	5	-	-
12	93	-	2	-	-	5
13	93	-	2	-	5	-
14	93	-	2	5	-	-
15	93	2	-	-	-	5
16	93	2	-	-	5	-
17	93	2	-	5	-	-

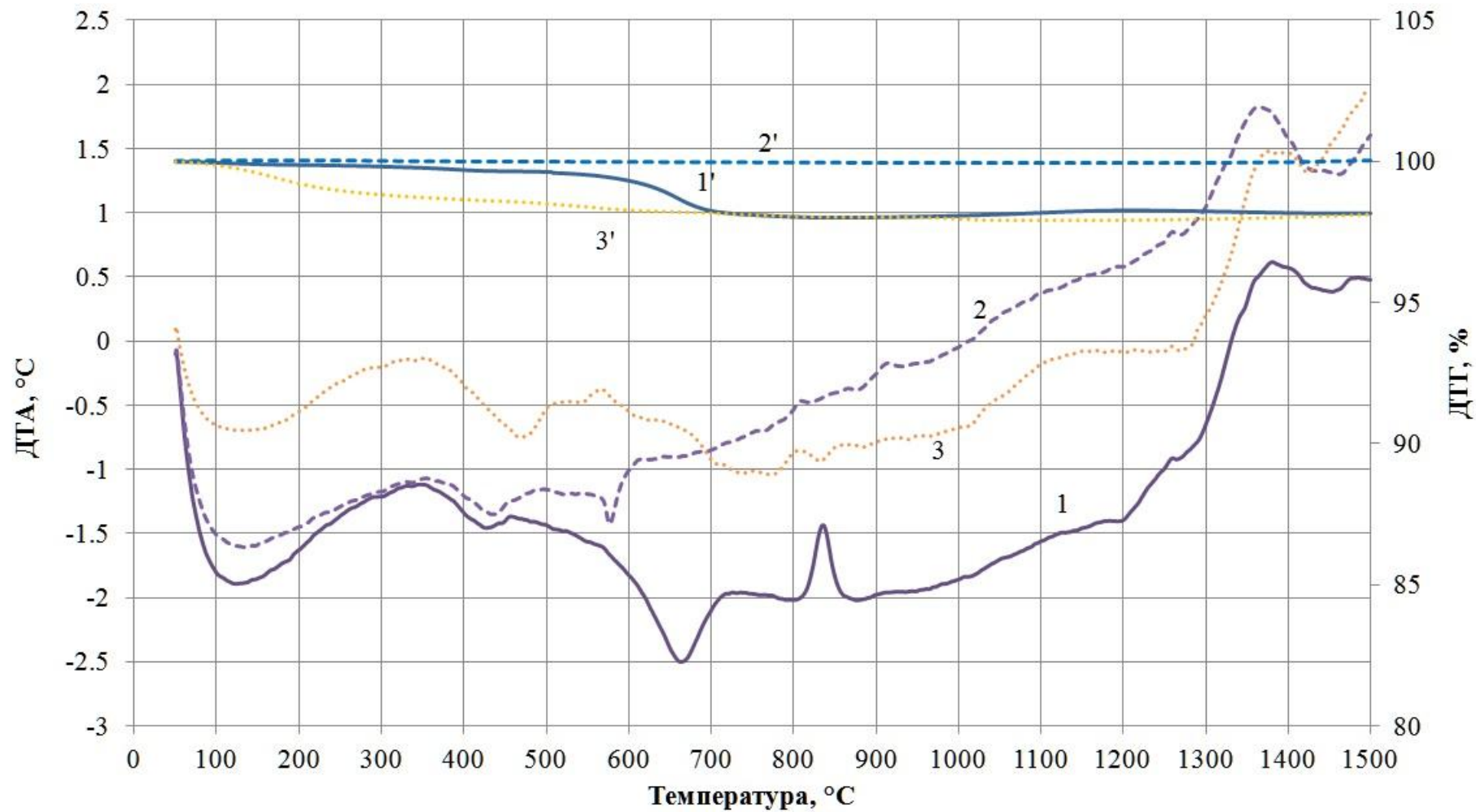


Рисунок 4.11 – Результаты ДТА образцов: 1 – хромовая руда; 2 – кварцит; 3 – микросилика; обозначения со штрихом (1' – 3') – данные ДТГ для соответствующих материалов.

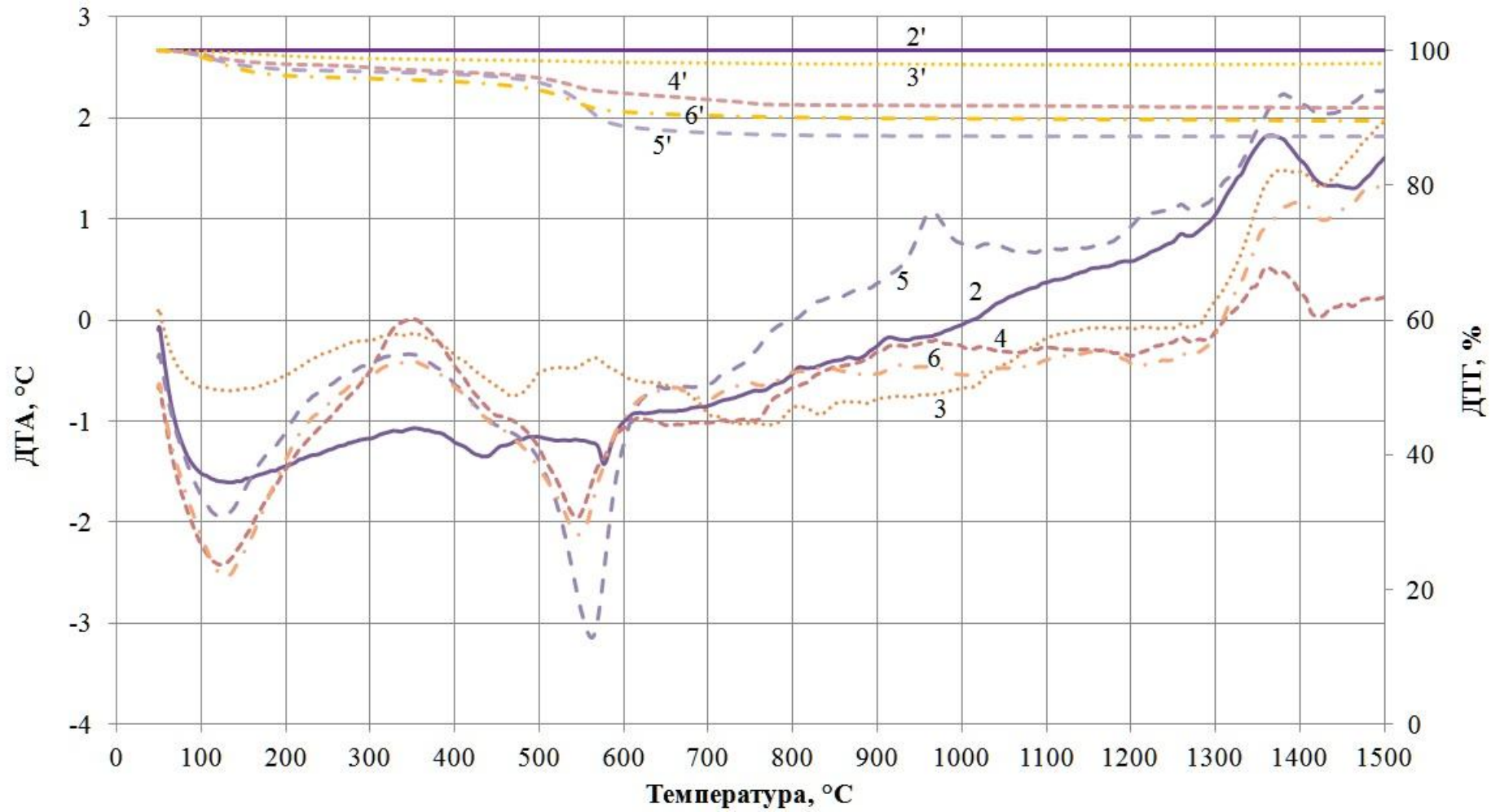


Рисунок 4.12 – Результаты ДТА флюсов: 2 – кварцит; 3 – микросилика; 4 – экибистузская глина; 5 – бускульская глина; 6 – карасорская глина; обозначения со штрихом (1' – 6') – данные ДТГ для соответствующих материалов.

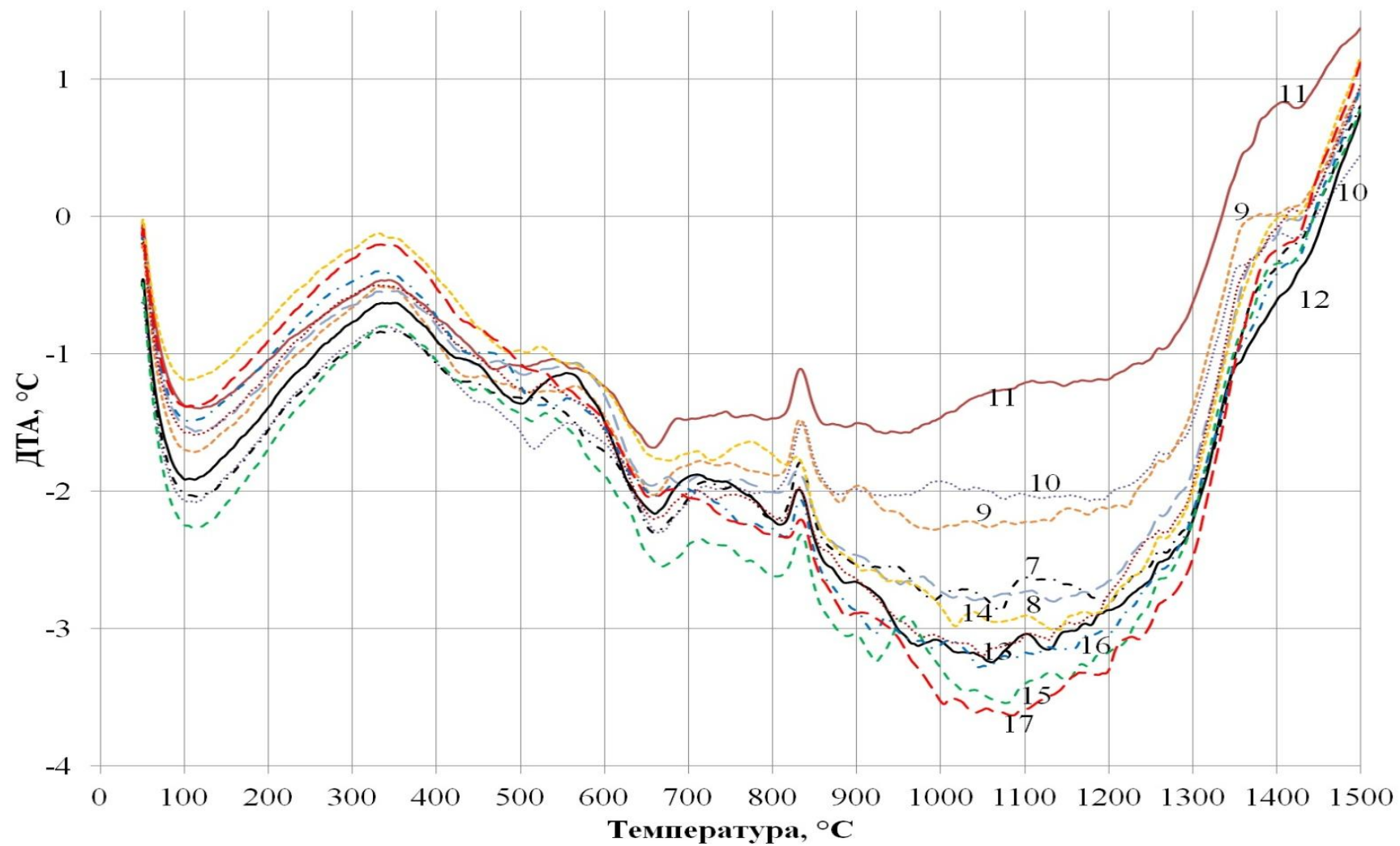


Рисунок 4.13 – Результаты ДТА образцов хромовой руды с добавкой флюсов (номера соответствуют составам в таблице 4.4).

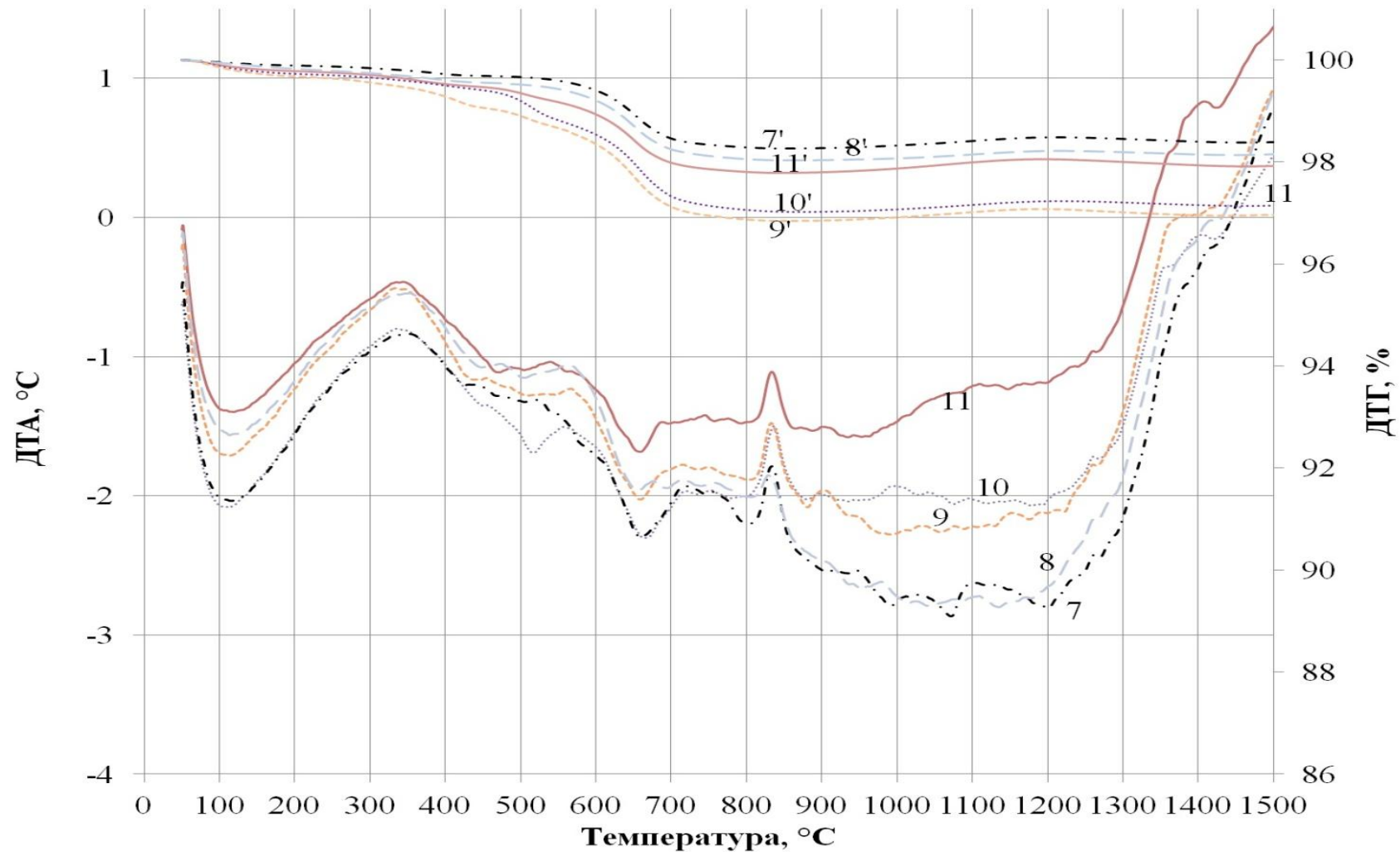


Рисунок 4.14 – Результаты ДТА образцов хромовой руды с добавкой однокомпонентных флюсов (номера соответствуют таблице 4.4); обозначения со штрихом (7', 8', 9' – 11') – данные ДТГ для соответствующих материалов.



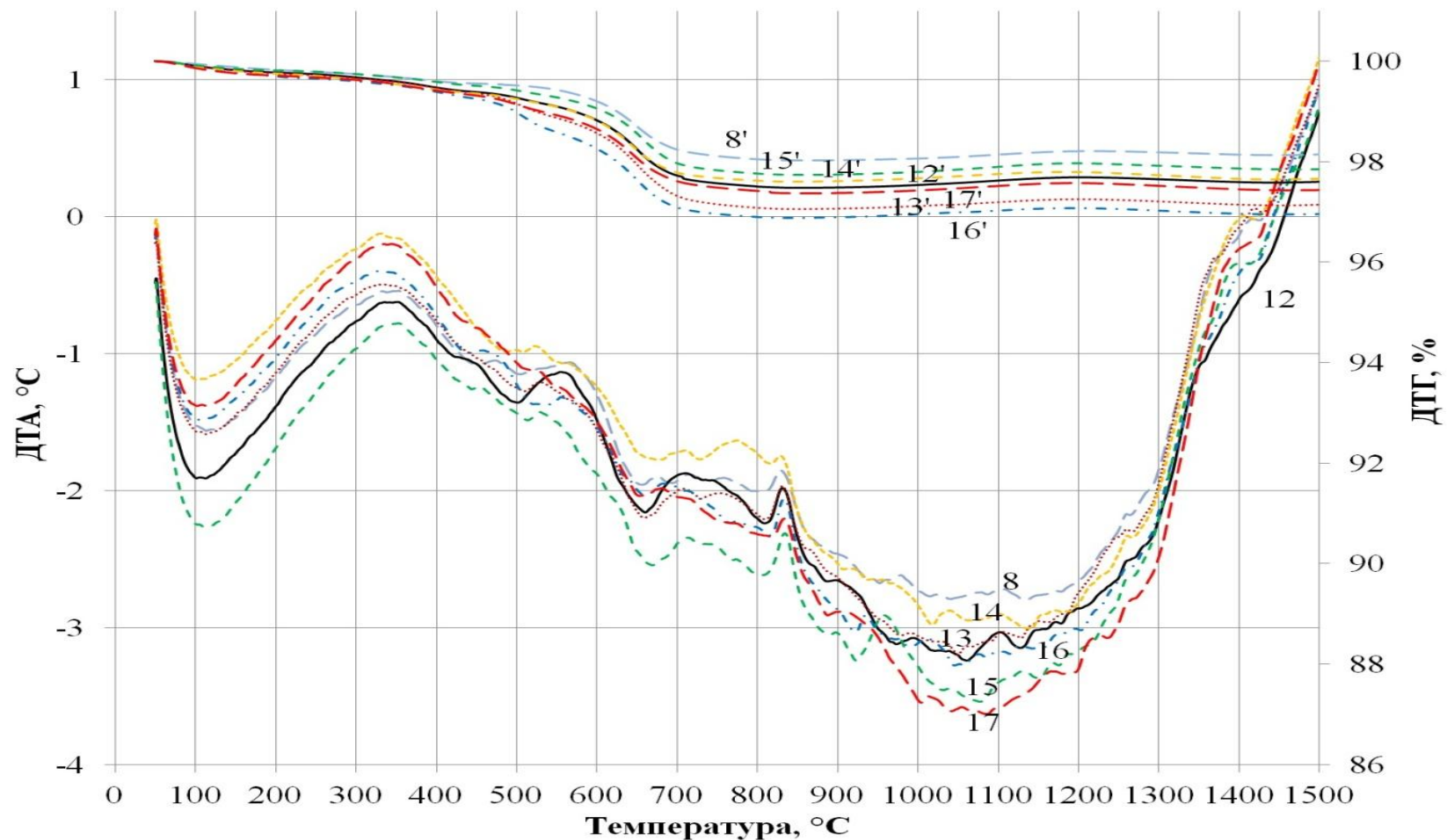


Рисунок 4.15 – Результаты ДТА образцов хромовой руды с добавкой многокомпонентных флюсов (глина + микросилика) в сравнении с добавкой к руде микросилики (№8) (номера соответствуют составам в таблице 4.4); обозначения со штрихом (8', 12' – 17') – данные ДТГ для соответствующих материалов.

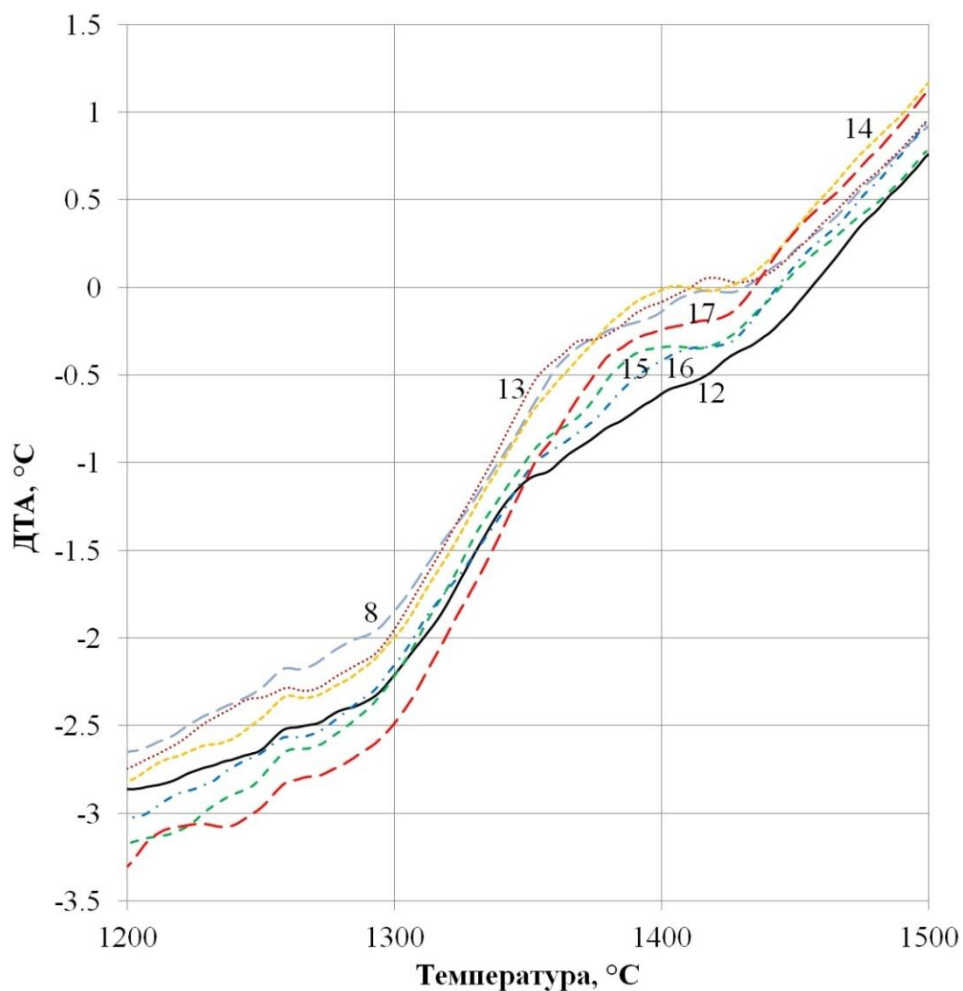
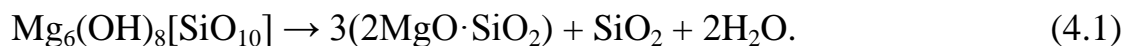
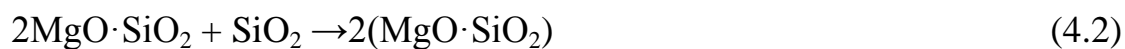


Рисунок 4.16 – Результаты ДТА образцов хромовой руды с добавкой многокомпонентных флюсов (глина + микросилика) в сравнении с добавкой к руде микросилики (№8) в высокотемпературном диапазоне (номера соответствуют составам в таблице 4.4)

Эндотермический и экзотермический эффекты в образце хромовой руды (рисунок 4.11, кривая 1) в диапазоне 650 – 700°C и 800 – 850°C, соответственно, по данным [5] связаны с разложением серпентина с выделением паров воды и выделением  $\text{SiO}_2$  при распаде обезвоженного серпентина:



При дальнейшем нагреве хромовой руды в интервале температур 1000 – 1500°C в результате взаимодействия



исчезает фаза  $\text{SiO}_2$ , но образуется новая фаза  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  клиноэнстатит и происходит окисление хромита.

В соответствии с диаграммой состояния Fe-Cr-O и условий термодинамической устойчивости окислительный нагрев хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  должен привести к смене фазовых равновесий и переходу в твердый раствор  $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{тв. раств.}}$ . При 1050 – 1100°C происходит образование раствора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с перестройкой решетки исходного хромита, что наблюдалось при дериватографическом анализе у исследователей [68].

При нагревании кварцита (рисунок 4.11, кривая 2) в диапазоне температур 560 – 600°C наблюдается отрицательный тепловой эффект, связанный [69] с мгновенным (скачкообразным) энантиотропным превращением  $\alpha$ -кварц  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -кварц при 575°C с изменением объема  $\Delta V = +0,80\%$ . Подобного превращения при нагреве микросилики (рисунок 4.11, кривая 3) не происходит, поскольку она представлена главным образом аморфным кремнеземом.

Эндотермические эффекты в диапазоне 500 - 600°C образцов всех глин (рисунок 4.12) связаны с распадом каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , температура начала разложения которого находится в пределах [67]: 400 – 450°C (Кл. Росс, П. Керр), 420 – 470°C или 450°C (Г. Зальманг, А. Ритген, Ф. Нортон), 550°C (Ф. Кельбль, А. Эндель, Г. Гофман, Д. Вильм)[69].

Величина пика прямо пропорциональна количеству каолинита в составе глин (таблица 4.1). Дегидратация каолинита с образованием метакаолинита начинается [68] при 400 – 450°C и заканчивается лишь при 900 – 1100°C, на что указывал еще Ле-Шателье.



Как было показано нами ранее [57], этот момент соответствует температурам начала размягчения ( $t_{н.р.}$ ) большинства флюсов (глины, микросилика), за исключением хромовой руды ( $1221^{\circ}\text{C}$  и  $1410^{\circ}\text{C}$  для фракции  $-3$  и  $3 - 5$  мм, соответственно) и кварцита ( $1620$  и  $1660^{\circ}\text{C}$  для фракции  $-2$  мм и  $2 - 3$  мм, соответственно). При температуре выше  $1100^{\circ}\text{C}$  начинается усадка (размягчение) образцов хромовой руды с добавкой флюсов. Сопоставляя температуры начала и температурный интервал размягчения образцов хромовой руды с добавкой флюсов с данными ДТА [57], по всей вероятности, можно говорить об интенсификации спекания образцов уже при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4.6). В порядке снижения величины эндотермического эффекта в образцах руды с однокомпонентными флюсами (рисунок 4.11) материалы могут быть расположены следующим образом: кварцит, микросилика, глины экибастузская, бускульская и карасорская.

В случае глин, по всей вероятности, на процесс спекания также оказывает влияние фазовый состав флюсов (таблица 4.2), воздействие которого сложно оценить расчетным путем. Экспериментально можно продемонстрировать на основе данных по температурам начала размягчения материалов ( $759$ ,  $927$  и  $944^{\circ}\text{C}$  для экибастузской, бускульской и карасорской, соответственно) [57].

При добавке к шихтам хромовой руды с  $5\%$  глины  $2\%$  микросилики (рисунок 4.15, №12 – 14) и  $2\%$  кварцита (рисунок 4.15, №15 – 17) во всех случаях зафиксирована эндотермичность образцов в диапазоне температур  $900 - 1300^{\circ}\text{C}$ . При добавке микросилики к смеси руды и глины также меняется эндотермичность шихт в этом температурном интервале.

Без добавления микросилики и кварцита образцы №9 – 11 располагались в порядке уменьшения величины эндотермического эффекта в диапазоне температур  $900 - 1500^{\circ}\text{C}$  при добавлении  $5\%$  глины следующим образом (рисунок 4.14): экибастузская (кривая 9), бускульская (кривая 10), карасорская (кривая 11).

Порядок уменьшения эндотермичности при добавлении микросилики меняется в зависимости от температурного диапазона.

При температурах 900 – 1180°C образцы с добавлением 5% глины и 2 % микросилики располагаются в следующем порядке (рисунок 4.13): экибастузская (кривая 12), бускульская (кривая 13), карасорская (кривая 14).

По данным замера максимальных температур в слое при опытных спеканиях мелочи хромовой руды в условиях экспериментального участка АО "Аксуский завод ферросплавов" [70], температура в конце спекания при определенном ранее рациональном расходе кокса 7% (от массы рудной части шихты) находится в пределах 1350 – 1435°C, эти данные по температурам можно считать ориентиром для оценки взаимосвязи ДТА образцов и процесса спекания.

В температурном интервале 1180 – 1500°C образцы руды со смесью 5% глины и 2 % микросилики располагаются в несколько ином порядке (рисунок 4.13): экибастузская (кривая 12), карасорская (кривая 14), бускульская (кривая 13). В связи с изменением химического состава добавляемых флюсов при уменьшении фракции, выше эффективность контакта.

Аналогичным является влияние добавки к образцам с глинами кварцита, добавление которого из-за большей крупности, по сравнению с микросиликой, усиливает эндотермический эффект при спекании образцов (рисунки 4.15 и 4.16, кривые 15 – 17).

Наблюдаемое изменение эндотермичности шихт коррелирует с результатами проведенных нами ранее экспериментов [70] по спеканию мелочи хромовой руды, где наблюдалось снижение скоростей спекания (расчетной производительности, т/м<sup>3</sup>·ч): с 5% карасорской (с 1,08 до 0,93) и экибастузской глинами (с 0,90 до 0,83), в то время как с бускульской – не наблюдается повышение.

Выход годного агломерата при добавке микросилики к глинам [70] увеличивается в случае бускульской (с 74 до 86 %) и экибастузской глины (с

72 до 80 %), а карасорской – незначительно снижается (с 80 до 78 %) по сравнению с образцами без ее добавки. Процессы, протекающие в диапазоне температур размягчения флюсов [57], не находят своего отражения на кривых ДТА (рисунки 4.11 – 4.12) в виде явно выраженных тепловых эффектов. Только при температурах выше 1300°C наблюдается увеличение экзотермического эффекта, что, по всей вероятности, связано со спеканием частиц материалов.

Влияние добавки и силикатных (кварцит, микросилика) и алюмосиликатных (глины) флюсов можно оценить на дериватограммах по кривым ДТА (рисунки 4.13 – 4.15) при температурах от ~950 до ~1300°C. При этом имеется следующая тенденция: наименьший по величине отрицательный тепловой эффект в этом температурном диапазоне связан с добавлением глины (рисунок 4.13, кривые №9 – 11), а добавка кварцита и микросилики, соответственно (рисунок 4.13, кривые №7 и 8), способствуют увеличению значения отрицательного теплового эффекта, в то время как процессам спекания рудных материалов обычно соответствует экзотермический эффект [44, 68].

В связи с изложенным можно говорить о преобладании эндотермических реакций диссоциации и обмена (замещения) в интервале температур 950 – 1300°C, связанных с перераспределением компонентов флюса и шпинели между зернами хромовой руды и связки (см. таблицу 4.2) и последующем развитии процесса спекания зерен материала при повышении температуры, получающем свое развитие при температурах выше 1300°C, о чем свидетельствует рост экзотермического эффекта.

Таким образом, проведен дифференциально-термический анализ исходных компонентов аглошихты (руды, кварцита, микросилики, глины) и смесей хромовой руды с различными композициями силикатных и алюмосиликатных флюсующих добавок. На основе анализа литературных данных и сопоставления результатов ДТА и проведенного дополнительно рентгенофазового анализа установлены основные процессы, протекающие в

образцах материалов при их нагреве. Выявлена взаимосвязь добавок силикатных и алюмосиликатных флюсов с изменением теплового эффекта образцов хромовой руды в высокотемпературном интервале и результатами опытных спеканий аглошихт.

#### 4.4 Выводы

1. Проведено изучение химического состава участков микроструктуры флюсов и спеченных образцов хромовой руды с их добавкой в режиме микрокартирования, позволяющего оценить распределение основных элементов на шлифе определенной площади.

2. Показано, что доля стекловидной фазы в составе связки спеченных образцов хромовой руды не превышает 20 – 40% (по визуальной оценке) при добавке всех видов флюсов, а трещины распространяются непосредственно по зернам хромита; для варианта спека с микросиликой характерно наличие меньшего количества крупных пор.

3. Качественный химический состав связки в целом аналогичен для всех вариантов флюсов: наблюдается обогащение цементирующей силикатной фазы оксидом магния и железа, переходящих из зерен хромшпинелида.

4. Определен фазовый состав исходных образцов глины и руды, а также образцов руды с 10% глин после спекания методом порошковой рентгеновской дифракции. Показано, что каолиновые глины существенно отличаются по фазовому составу.

5. На рентгенограммах образцов хромовой руды с добавкой силикатных и алюмосиликатных флюсов присутствуют несколько фаз, основной из которых является хромовая шпинель. В составе связки наблюдается значительное количество магниевого оливина (форстерита)  $Mg_2SiO_4$ , относительная доля которого при применении микросилики и карасорской глины, примерно в 2 раза меньше, чем при применении экибастузской и бускульской глин. Во всех образцах присутствует незначительное количество кварца в составе связки.



6. Установлено, что за счет добавки микросилики от других флюсов проявляется в присутствии в составе спека значительных количеств энстатита  $Mg_2[Si_2O_6]$  и клиноэнстатита  $Mg_2Si_2O_6$ , не наблюдавшегося при добавке других флюсов, что может быть связано с влиянием дисперсности флюсующего материала (0,1 – 0,5 мкм) и активным его реагированием с MgO в составе хромовой руды, а также объясняет повышенную по сравнению с другими образцами температуру конца размягчения, несмотря на мелкую фракцию флюса

7. В образце, полученном с добавлением бускульской глины, присутствует вдвое большее количество энстатита по сравнению с другими образцами. Этот образец также отличается наличием в структуре муллита  $Al_8[O_3(O_{0,5}, OH, F)(AlSi_3O_{16})]$ , образование которого может объясняться повышенным по сравнению с другими глинами содержанием  $Al_2O_3$ .

8. Отсутствие в составе образца с карасорской глиной разнообразных силикатных фаз, помимо форстерита и кварца в сопоставимых с образцом с микросиликой количествах, связано, по всей вероятности, с большим развитием процесса формирования некристаллизующейся фазы стекла по сравнению с другими глинами.

9. В результате изучения микроструктуры и фазового состава связки в составе спеков хромовой руды с добавлением силикатных и алюмосиликатных флюсов показано, что основными фазами в спеке являются хромшпинелид и форстерит. В случае использования кремнеземсодержащего материала (микросилики) в составе связки присутствуют сравнительно тугоплавкие цепочечные силикаты - энстатит и клиноэнстатит. Применение алюмосиликатных материалов (глин), по всей вероятности, предотвращает образование энстатита, а повышенное количество каолинита и мусковита в составе глин способствует улучшению показателей спекания при агломерации.

10. В результате дифференциально-термического анализа образцов исходных компонентов аглошихты (руды, кварцита, микросилики, глин) и

смесей хромовой руды с различными композициями силикатных и алюмосиликатных флюсующих добавок установлены основные процессы, протекающие в образцах материалов при их нагреве. Выявлена взаимосвязь добавок силикатных и алюмосиликатных флюсов с изменением теплового эффекта в высокотемпературном интервале и результатами опытных спеканий аглошихт. Показано, что добавление глин в состав аглошихты демонстрирует меньший по величине эндотермический эффект в интервале 900 – 1300°C по сравнению с "классическими" силикатными флюсами, а сочетание в составе флюса глин и микросилики позволяет увеличить концентрацию  $\text{SiO}_2$  в составе шихты, улучшить параметры спекания (сопоставимыми по влиянию на температуры размягчения хромовой руды являются добавки глин в количестве 5% и 2% микросилики с 10% кварцита (-2мм), а в количестве 10 % глин снижает температуры конца размягчения на 220 – 230°C) и уменьшить эндотермический эффект офлюсования по сравнению с добавкой "традиционного" флюса – кварцита.

11. Изучены особенности механизма влияния отдельных флюсующих добавок и их смесей на процесс спекания мелочи хромовой руды и характеристики готового агломерата;

## 5. ВЫПЛАВКА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА ИЗ ОПЫТНОГО АГЛОМЕРАТА В РУДОВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ МОЩНОСТЬЮ 1,2 МВ·А

### 5.1 Формирование рационального состава хромового агломерата

Для производства высокоуглеродистого феррохрома имеет значение целый ряд физико-химических характеристик минерального сырья [7]: содержание ведущего элемента (Cr), отношение Cr:Fe в руде, и особенно количество и состав пустой породы, влияющий на количество добавляемого флюса в состав шихты.

При выплавке высокоуглеродистого феррохрома базовой шлаковой системой, применяемой при оценке и корректировке состава шлака, является трехкомпонентная диаграмма  $MgO - SiO_2 - Al_2O_3$  (рисунок 3.1), сечение которой  $MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2$  приведено на рисунке 5.1.

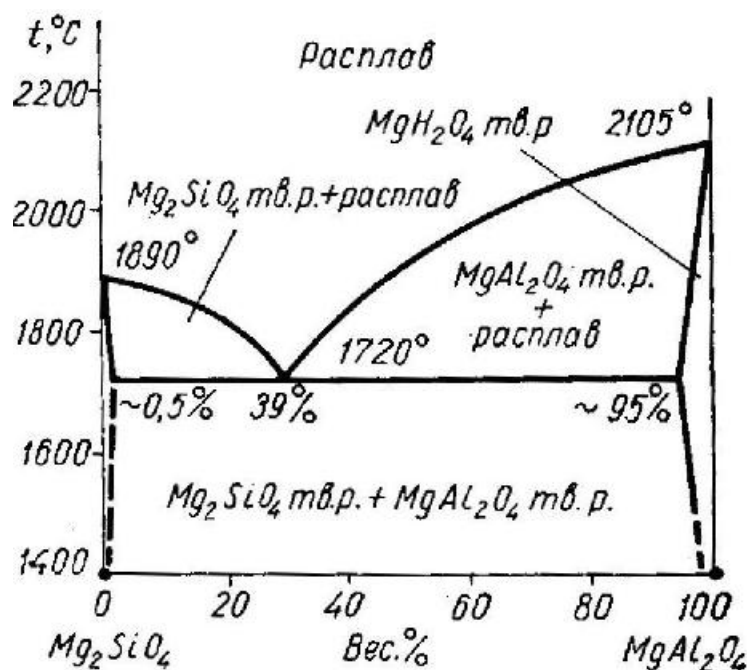


Рисунок 5.1 – Сечение  $MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2$  системы  $MgO - SiO_2 - Al_2O_3$

Состав первичного шлака определяется количеством и составом пустой породы хромовой руды, представленной главным образом  $MgO$  и  $Al_2O_3$ .

Соответствующие данному составу шлаки достаточно тугоплавкие (располагаются в левом нижнем углу диаграммы) и требуют добавки  $\text{SiO}_2$ .

Конечный шлак при выплавке высокоуглеродистого феррохрома должен обеспечивать стабильный режим работы печи, возможность нагрева и перегрева углеродистого феррохрома и разделения продуктов плавки в рабочем пространстве печи и после выпуска в ковше [7, 71].

Для Кемпирсайского месторождения характерным является повышенное содержание в составе пустой породы  $\text{MgO}$ , концентрация которого в добываемых рудах за долгие годы эксплуатации месторождения (по мере заглубления карьеров и шахт на более низкие горизонты) повышается [6, 7].

Рациональным составом шлака принято считать систему, близкую по своему составу к соотношению компонентов  $\text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 40 : 40 : 20$  (при пересчете на трехкомпонентную систему) [7].

На различных заводах химические составы шлаков отличаются [71], % мас: 35 – 45  $\text{MgO}$ ; 26 – 36  $\text{SiO}_2$ ; 16 – 22  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , как правило, не превышает 6%.

Для оценки влияния добавок силикатных и алюмосиликатных флюсов при агломерации мелочи хромовой руды, влияющих на количество и состав первичного и конечного шлаков, нами были проведены 2 серии технологических расчетов: расчеты аглошихт и технологические расчеты выплавки высокоуглеродистого феррохрома.

Основной задачей расчетов была оценка пригодности агломератов для выплавки высокоуглеродистого феррохрома с точки зрения их химического состава. Значительный избыток кремнезема шихты будет препятствовать работе рудовосстановительной печи на 100% хромового агломерата и потребует подшихтовки дефицитной кусковой хромовой руды.

В рамках работы была рассчитана навеска аглошихты по методике [72]. Химический состав используемых материалов и составы аглошихт приведены в таблицах 5.1 и 5.2, соответственно.

Таблица 5.1 – Химический состав шихтовых материалов.

Материал	Химический состав, масс %.								
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	S	P	п.м.п.п.
Глина экибастузская	-	58,24	15,88	2,95	1,3	7,1	0,03	0,03	8
Глина бускульская	-	51,8	29,6	3,07	0,3	11,63	0,03	0,03	8
Глина карасорская	-	59,9	18,3	0,93	0,83	15,42	0,03	0,03	8
Микросилика	-	95,5	0,53	1,04	0,42	0,74	0,03	0,02	0,5
Кварцит	-	97,6	1,2	0,1	0,05	0,27	0,025	0,014	1
Хромовая руда ДГОК 3 – 5 мм	47,7	9,7	5	22,2	0,5	11,5	0,022	0,01	8
Глина калкаманская	-	64,87	16,34	0,7	1,45		0,241	0,03	8
Песок	-	87,26	6,48	0,7	5,89	1,45	0,004	0,004	8
Кокс (86,16% С)	-	-	-	-	-	-	0,49	0,071	8
Зола кокса	-	46,2	5,9	1,7	22,7	16,6			

Расчеты аглошихт были проведены для вариантов рудной части шихты, состоящей из 100% мелочи хромовой руды и смеси 75% мелочи хромовой руды + 25% возврата. Во всех вариантах расчета количество топлива (кокса) составляло 7%, что соответствовало рациональному его количеству, определенному нами ранее по результатам опытных спеканий. В качестве топлива применялся коксик состава, % мас.: 86,55 С; 0,40 S; 0,05 P; 13 золы. Химический состав материалов для аглошихт представлен в таблице 5.3.

В результате расчетов были получены данные о химическом составе агломератов (таблицы 5.4 – 5.5): содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находилось в пределах 43,14 – 46,91; серы 0,0054 – 0,0075; фосфора 0,015 – 0,034; отношение хрома к железу 3,89 – 4,0. Все агломераты соответствуют по своему составу требованиям ТУ АксЗФ в части содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>43%) [73].

Для оценки составов агломератов (таблицы 5.4 – 5.5) с точки зрения их пригодности как сырья для выплавки высокоуглеродистого феррохрома, были проведены технологические расчеты по методике [74].

Таблица 5.2 – Составы аглошихт для расчетов

№ п/п	Глина				Микросилика	Кварцит	Песок строительный
	экибастузская	калкаманская	бускульская	карасорская			
1	-	-	5	-	-	-	-
2	-	-	-	5	-	-	-
3	5	-	-	-	-	-	-
4	-	5	-	-	-	-	-
5	-	-	10	-	-	-	-
6	-	-	-	10	-	-	-
7	10	-	-	-	-	-	-
8	-	10	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	5
10	-	-	-	-	-	-	10
11	-	-	-	-	5	-	-
12	-	-	-	-	10	-	-
13	-	-	-	-	-	5	-
14	-	-	-	-	-	10	-
15	-	-	5	-	1	-	-
16	-	-	-	5	1	-	-
17	5	-	-	-	1	-	-
18	-	5	-	-	1	-	-
19	-	-	5	-	2	-	-
20	-	-	-	5	2	-	-
21	5	-	-	-	2	-	-
22	-	5	-	-	2	-	-
23	-	-	5	-	3	-	-
24	-	-	-	5	3	-	-
25	5	-	-	-	3	-	-
26	-	5	-	-	3	-	-
27	-	-	5	-	4	-	-
28	-	-	-	5	4	-	-
29	5	-	-	-	4	-	-
30	-	5	-	-	4	-	-
31	-	-	5	-	5	-	-
32	-	-	-	5	5	-	-
33	5	-	-	-	5	-	-
34	-	5	-	-	5	-	-

Таблица 5.3 – Состав шихтовых материалов, масс %

Исходные материалы	хим.состав, масс. %					
	FeO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Кварцит	-	-	1,45	97,2	0,6	0,22
Хромовая руда ДГОК 3 – 5 мм	12	-	-	11	6,8	0,2

Продолжение таблицы 5.3

хим.состав, масс. %				
MgO	S	P	п.п.п.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,24	0,02	0,02	0,17	-
18,95	0,05	0,01	1	47,7

Пустая порода агломератов будет определять количество и состав шлака при производстве высокоуглеродистого феррохрома, выплавляемого в рудовосстановительной электропечи. Технический состав и химсостав золы восстановителей для технологического расчета выплавки феррохрома представлен в таблицах 5.6 и 5.7. Коэффициенты распределения элементов, принятые на основе промышленных данных [7], приведены в таблице 5.8.

При расчетах была проведена оценка химического состава "первичного шлака" (на основе пустой породы агломератов без флюса) и потребности во флюсе (кварците), рассчитанной исходя из условий необходимости получения конечного шлака с содержанием  $\text{SiO}_2 \approx 31\%$  мас.

Трехкомпонентные диаграммы составов "первичного шлака" на основе пустой породы агломератов, полученных с добавлением переменного количества силикатных и алюмосиликатных флюсов для расчетных составов агломератов без возврата и с 25% возврата, представлены на рисунках 5.2 и 5.3, соответственно.

Таблица 5.4 – Химический состав агломератов без возврата

№ п/п	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	S	P
1	46,61	12,44	6,39	21,86	0,72	11,96	0,0058	0,016
2	46,64	12,84	5,84	21,77	0,74	12,15	0,0058	0,016
3	46,86	12,82	5,75	21,97	0,77	11,80	0,0058	0,016
4	46,91	13,16	5,78	21,88	0,78	11,47	0,0069	0,016
5	44,50	14,31	7,48	21,01	0,71	11,97	0,0059	0,017
6	44,54	15,08	6,43	20,83	0,76	12,33	0,0059	0,017
7	44,96	15,07	6,26	21,22	0,81	11,66	0,0059	0,017
8	45,04	15,72	6,32	21,05	0,82	11,02	0,0079	0,017
9	46,49	14,14	5,24	21,69	0,99	11,43	0,0057	0,015
10	44,28	17,53	5,30	20,69	1,22	10,96	0,0056	0,015
11	46,57	14,56	4,96	21,74	0,72	11,42	0,0058	0,016
12	44,42	18,36	4,76	20,79	0,72	10,93	0,0058	0,016
13	46,55	14,66	4,99	21,69	0,70	11,39	0,0058	0,016
14	44,38	18,54	4,82	20,68	0,68	10,88	0,0058	0,016
15	46,17	13,25	6,33	21,66	0,71	11,86	0,0058	0,016
16	46,15	13,64	5,78	21,55	0,74	12,12	0,0058	0,016
17	46,41	13,63	5,70	21,77	0,77	11,70	0,0059	0,017
18	46,45	13,97	5,73	21,68	0,77	11,36	0,0069	0,030
19	45,73	14,04	6,28	21,46	0,71	11,75	0,0058	0,017
20	45,68	14,42	5,73	21,34	0,74	12,07	0,0058	0,016
21	45,97	14,43	5,65	21,57	0,77	11,59	0,0059	0,017
22	46,01	14,76	5,68	21,48	0,77	11,26	0,0069	0,030
23	45,30	14,82	6,22	21,27	0,71	11,65	0,0058	0,017
24	45,23	15,19	5,68	21,14	0,73	12,01	0,0058	0,017
25	45,53	15,21	5,60	21,38	0,76	11,49	0,0059	0,017
26	45,57	15,54	5,63	21,29	0,77	11,16	0,0069	0,030
27	44,87	15,59	6,17	21,08	0,71	11,55	0,0058	0,017
28	44,80	15,94	5,63	20,95	0,73	11,93	0,0058	0,017
29	45,11	15,97	5,55	21,19	0,76	11,39	0,0059	0,017
30	45,15	16,30	5,58	21,10	0,77	11,07	0,0069	0,030
31	44,46	16,34	6,12	20,90	0,71	11,45	0,0058	0,017
32	44,37	16,68	5,58	20,76	0,73	11,86	0,0058	0,017
33	44,69	16,72	5,51	21,00	0,76	11,30	0,0059	0,017
34	44,73	17,05	5,53	20,91	0,77	10,97	0,0069	0,030



Таблица 5.5 – Химический состав агломератов с возвратом

№ п/п	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	S	P
1	45,97	13,00	6,67	21,60	0,76	11,97	0,0054	0,018
2	46,00	13,50	5,99	21,48	0,79	12,21	0,0054	0,018
3	46,27	13,48	5,88	21,73	0,83	11,78	0,0054	0,018
4	46,33	13,90	5,92	21,63	0,84	11,36	0,0065	0,018
5	43,41	15,27	8,00	20,57	0,75	11,98	0,0054	0,019
6	43,46	16,21	6,71	20,35	0,81	12,43	0,0054	0,019
7	43,96	16,20	6,51	20,82	0,87	11,61	0,0055	0,019
8	44,07	17,01	6,58	20,61	0,89	10,82	0,0075	0,019
9	45,82	15,09	5,26	21,39	1,10	11,32	0,0052	0,016
10	43,14	19,20	5,32	20,18	1,38	10,75	0,0052	0,016
11	45,92	15,62	4,91	21,45	0,77	11,31	0,0054	0,017
12	43,32	20,21	4,67	20,30	0,76	10,72	0,0054	0,018
13	45,89	15,74	4,95	21,38	0,75	11,27	0,0053	0,017
14	43,27	20,43	4,74	20,17	0,72	10,65	0,0054	0,017
15	45,42	13,99	6,60	21,36	0,76	11,84	0,0054	0,018
16	45,40	14,47	5,92	21,22	0,79	12,17	0,0054	0,018
17	45,72	14,47	5,82	21,49	0,82	11,65	0,0054	0,018
18	45,77	14,89	5,85	21,38	0,83	11,24	0,0065	0,034
19	44,89	14,96	6,53	21,12	0,76	11,72	0,0054	0,018
20	44,84	15,42	5,86	20,97	0,79	12,11	0,0054	0,018
21	45,18	15,44	5,76	21,25	0,82	11,52	0,0054	0,018
22	45,23	15,85	5,79	21,14	0,83	11,11	0,0065	0,034
23	44,37	15,91	6,46	20,88	0,76	11,59	0,0054	0,018
24	44,29	16,35	5,79	20,72	0,78	12,03	0,0054	0,018
25	44,66	16,39	5,70	21,01	0,82	11,40	0,0054	0,018
26	44,70	16,80	5,73	20,90	0,83	11,00	0,0065	0,034
27	43,86	16,84	6,40	20,66	0,76	11,47	0,0054	0,018
28	43,77	17,27	5,73	20,49	0,78	11,94	0,0054	0,018
29	44,14	17,32	5,64	20,78	0,82	11,28	0,0054	0,018
30	44,19	17,72	5,67	20,67	0,83	10,88	0,0065	0,034
31	43,36	17,74	6,33	20,44	0,75	11,35	0,0054	0,018
32	43,25	18,16	5,67	20,26	0,78	11,85	0,0054	0,018
33	43,64	18,22	5,58	20,56	0,82	11,16	0,0055	0,018
34	43,68	18,62	5,62	20,45	0,83	10,76	0,0065	0,034

Таблица 5.6 – Технический анализ состава восстановителя

Восстановитель		Кокс	Электродная масса
Влага рабочая		13	-
Состав сухой массы, %	зола	12	10
	S	0,4	0,4
	P	0,05	0,05
	летучие	1,74	5
реакционная способность Мл/(г.с.)		0,65	-
пористость, %		41	

Таблица 5.7 – Химический состав золы восстановителя, %

Восстановитель	Состав золы, %				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Кокс	48	33	12	5	2
Электродная масса	50	23	14	8	3

Таблица 5.8 – Коэффициенты распределение элементов

Элемент	Восстанавливается	В шлак	Улёт
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

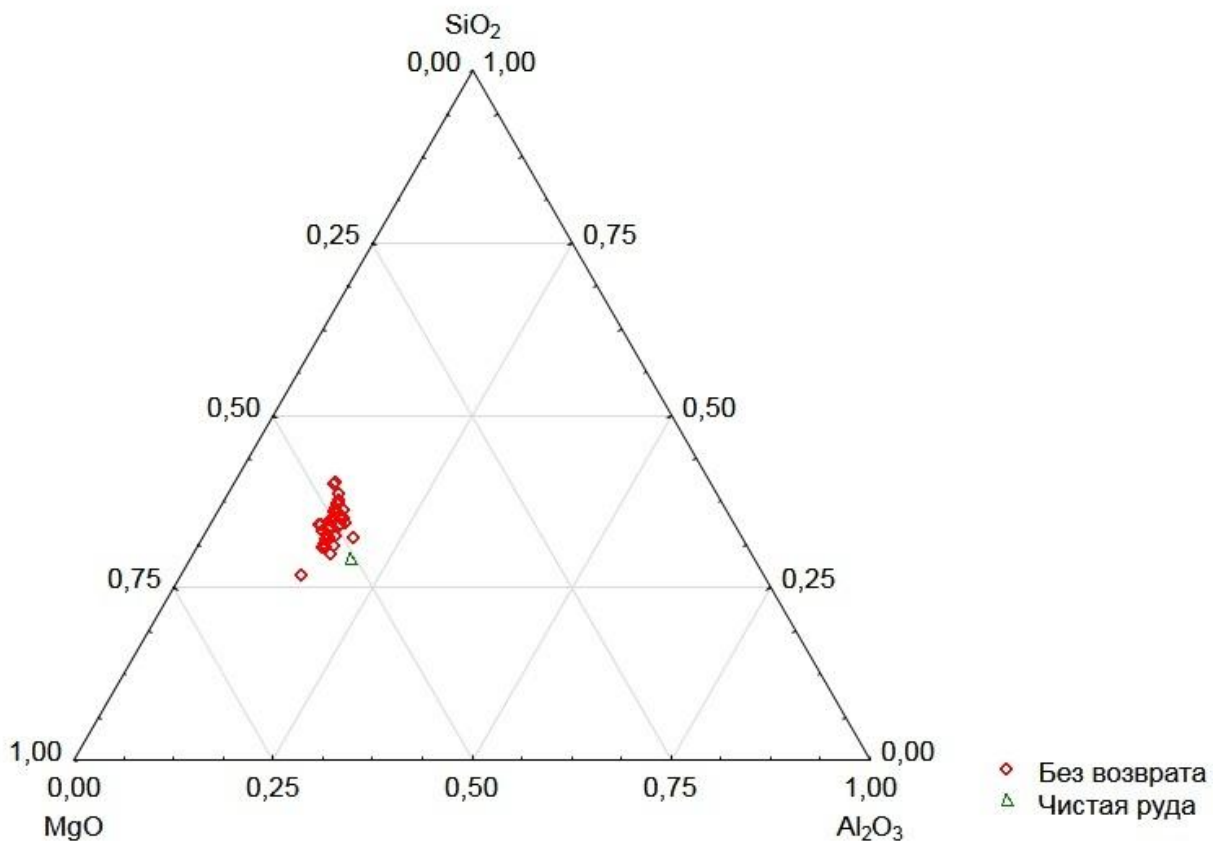


Рисунок 5.2 – Диаграмма состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$  и составы "первичного" шлака для агломератов без возврата

В результате проведенных расчетов было установлено, что при использовании агломератов из 100% мелочи хромовой руды агломераты с 10% кремнистых флюсов либо с "комплексными" флюсами, дополнительно содержащими свыше 4 % микросилики, имеют избыточное количество  $\text{SiO}_2$ , с точки зрения технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома.

Соответственно, агломераты данного состава требуют подшихтовки кусковой хромовой руды, и из-за избытка  $\text{SiO}_2$  не предоставляется возможность работы на 100% агломерата в шихте.

В остальных агломератах наблюдается недостаток  $\text{SiO}_2$ , требующий ввода кварцита в шихту для выплавки высокоуглеродистого феррохрома.

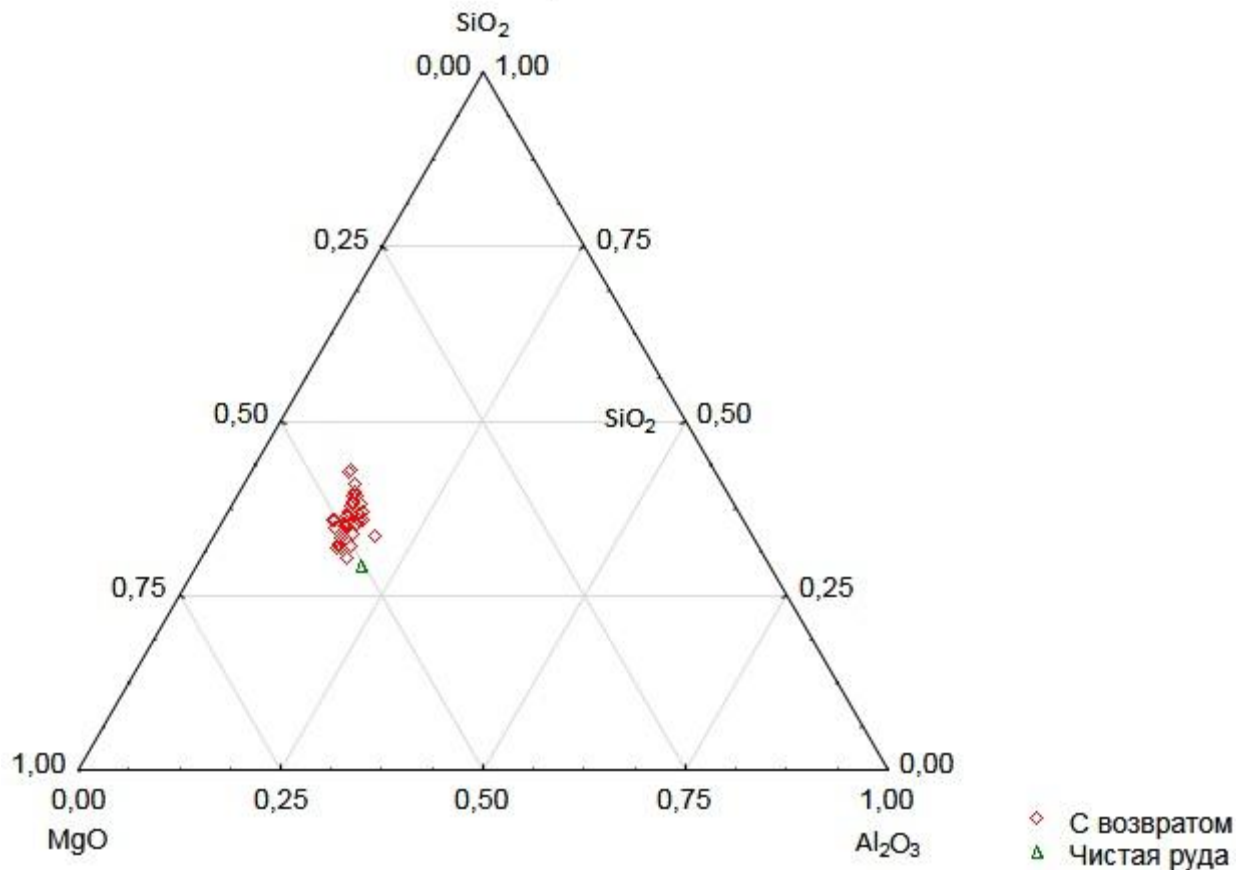


Рисунок 5.3 – Диаграмма состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$  и составы "первичного" шлака для агломератов с возвратом

Использование агломерата, получаемого с применением возврата, позволяет понизить расход флюса (кварцита).

## 5.2 Выплавка высокоуглеродистого феррохрома из агломерата мелочи хромовой руды с добавлением алюмосиликатных флюсов

В данном разделе приведены результаты опытно-промышленных экспериментов по выплавке высокоуглеродистого феррохрома из хромового агломерата, полученного с применением предложенных в работах [57, 70] флюсов - алюмосиликатной глины и ее композиции с микросиликой.

Опытные партии агломерата в количестве 11,1 т были изготовлены на укрупненной агломерационной установке экспериментально-промышленного участка цеха №2.

Химический состав материалов представлен в таблице 5.9. Составы аглошихт приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.9 – Химический состав компонентов аглошихты, % мас.

Материал	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO
Хромовая руда (ДХ-1-4, фракция 0 – 10 мм)	48,2	8,58	7,08	20,6	1,04	11,9
Карасорская глина	—	59,9	18,3	0,93	0,83	10,79
Микрокремнезем	—	95,5	0,53	1,04	0,42	0,74
Строительный песок	—	87,26	6,48	0,70	5,89	1,45
Оборотный песок	22,1	49,4	17,3	8,0	2,5	0,8
Кокс	0,27 S; 0,007 P; 82,7 C					

Таблица 5.10 – Составы аглошихт, % мас.

№ п/п	Рудная часть		Кокс	Карасорская глина	Микрокремнезем	Этапы кампании *
	руда	возврат				
1	100	-	7	5	-	I
2	75	25	7	5	-	
3	100	-	7	5	2	II
4	75	25	7	5	2	

\* При выплавке высокоуглеродистого феррохрома применялись агломераты, полученные как с наличием возврата, так и без него.

Выход годного агломерата в серии опытных спеканий с применением 5% карасорской глины и композиции 5% глины с 3% микрокремнезема в качестве флюса отличался, и в среднем составлял 80 и 84%, соответственно.

Поскольку проведение опытно-промышленных испытаний по выплавке высокоуглеродистого феррохрома требовало накопления достаточного количества агломерата, для части спеканий взамен возврата (при его отсутствии) применялась мелочь хромовой руды.

Перед проведением опытных плавов был определен ориентировочный химический состав агломерата для различных этапов опытно-промышленной кампании (таблица 5.11). Как следует из таблицы 5.11, агломерат близок

по своему химическому составу полностью к товарным кусковым концентратам хромовой руды и соответствует требованиям, предъявляемым к рудному сырью для производства высокоуглеродистого феррохрома, %: Cr:Fe > 3, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 43, P < 0,02.

Таблица 5.11 – Химический состав применяемого агломерата, % мас.

№ этапа	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P	C	Cr : Fe
I	46,32	9,47	13,17	5,92	21,62	0,77	0,018	1,21	3,34
II	45,26	9,40	14,92	5,79	21,15	0,76	0,018	1,23	3,29

Содержание небольшого количества углерода в агломерате связано с остаточным содержанием не полностью прореагировавшей коксовой мелочи в составе аглошихты.

В таблице 5.12 приведены прочностные характеристики агломерата, подготовленного для выплавки феррохрома.

Таблица 5.12 – Показатели производства применяемого агломерата

Этапы кампании	Выход годного агломерата, %	Производительность т/м <sup>2</sup> ·ч	Прочностные характеристики	
			+5 мм	+5 мм
I	80	1,08	67	8
II	78	0,93	57	12

Как следует из таблицы 5.12 в результате серии экспериментов по спеканиям наилучшие технико-экономические показатели приведены: выход годного > 80%, прочность агломерата 67%, производительность 1,08 т/м<sup>3</sup>·ч. показали агломераты с карасорской глиной и в смеси с микросиликой, применение которых в случае промышленных испытаний и внедрения может способствовать повышению в среднем производительности агломашины на 19 %.

Из опытных агломератов, полученных с применением алюмосиликатного и силикатного флюсов и их композиций (глин, микросилики) был выплавлен высокоуглеродистый феррохром в электропечи РКО–1,2 МВ·А с установленной мощностью трансформатора 1200 кВ·А экспериментально-промышленного участка цеха № 2 АО "Аксуский завод ферросплавов".

Геометрические параметры печи приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Геометрические параметры печи 1,2 МВ·А

Параметры	Размеры, мм
Диаметр электрода	350
Диаметр распада электродов	900
Диаметр ванны	2300
Глубина ванны	1449
Диаметр кожуха	3800

Схема соединения трансформатора – последовательная «звезда – треугольник».

Печь оборудована печными карманами, подача шихты из которых осуществляется по труботечкам, расположенным вокруг самообжигающихся электродов, что способствует равномерной загрузке сырья и предотвращает накопление пыли под крышкой и в газоотводах.

Для улучшения схода шихты, уменьшения колебаний давления газа и облегчения работы по обслуживанию электродов печь оборудована механизмами для разбивания корки вокруг электродов.

Печь открытого типа футерована магнезитовым кирпичом и оборудована трансформатором мощностью 1200 кВ·А, электрические параметры которого приведены в таблице 5.14.

Шихтовый режим работы рудовосстановительной электропечи в различные этапы опытно-промышленной кампании приведен в таблице 5.15.

Таблица 5.14 – Электрические параметры печного трансформатора

Мощность, кВА	Страна ВН		Страна НН														
	Положение указателя переключателя	Ток линейный, А	Параллельное соединение					Последовательное соединение									
			Y/Δ – II зв/тр			Y/Y – 0 зв/зв		Y/Δ – II зв/тр			Y/Y – 0 зв/зв						
			Напряжение линейное, В	Ток линейный, А	Выводы	Напряжение линейное, В	Ток линейный, А	Выводы	Напряжение линейное, В	Ток линейный, А	Выводы	Напряжение линейное, В	Ток линейный, А	Выводы			
1500	9	86,6	55,2	15689	A	95,2	9068	A	110,3	7844	A	191,1	4534	A			
	8		50,3	17217		X	87,2		9931	B		100,7	8609		X	174,4	4966
	7		46,3	18705		Y	80,2		10799	C		92,6	9352		Y	160,4	5399
	6		42,9	20187		B	74,3		11655	B		85,7	10094		B	148,5	5828
1395	5	80,6	40,0		Y	96,1	C	80,0		Y	138,2						
1304	4	75,4	37,3		C	64,7	Z	74,7		C	129,4						
1227	3	70,8	35,1		Z	60,7	Z	70,1		Z	121,4						
1157	2	66,8	33,1		57,3		66,1		114,5								
1094	1	63,2	31,3		54,2		62,5		108,3								

Кампания по выплавке высокоуглеродистого феррохрома состояла из несколько этапов:

- I. Работа с использованием агломерата из мелочи хромовой руды с добавлением в качестве флюса 5% карасорской глины;
- II. Работа с использованием агломерата из мелочи хромовой руды с добавлением в качестве флюса 5% карасорской глины и 3% микросилики;
- III. Работа на мелочи хромовой руды концентрат Донского горно-обогатительного комбината (ДХ-1-4, фракция 0 – 10 мм) без использования агломерата.



Таблица 5.15 – Состав шихты по периодам опытной кампании

Периоды опытной кампании	Масса компонента, кг				
	Хроморудное сырье			Кокс	Флюс (песок)
	агломерат	кусовая руда (ДХ-1-4, 10 – 160 мм)	рудная мелочь (ДХ-1-4, 0–10 мм)		
Разогрев	-	1000	-	200	30
I этап	1000	-	-	200	30
II этап	1000	-	-	200	30
III этап	-	-	1000	200	50

Перед проведением серии экспериментов печь была проплавлена на стандартной шихтовке для производства высокоуглеродистого феррохрома из кусковой руды, восстановителя (кокс) и флюса (песка); были произведены замеры длины электродов: длина I и II электродов составила 2,2 м, а длина III электрода – 2,3 м.

Разогрев произвели со следующим расходом шихтовых материалов: 6 т кусковой хромовой руды (ДХ-1-4, 10 – 160 мм), 1,2 т кокса, 200 кг песка. При работе на хромовой руде (на разогреве) ход печи характеризовался устойчивой посадкой электродов и стабильными электрическими параметрами (3 ступень напряжения, токовая нагрузка на электродах по 6 кА и средняя мощность 0,55 МВт).

С введением в шихту агломерата электрический режим работы печи практически остался прежним, а колебание токовой нагрузки на всех электродах от 4 до 6 кА происходило только на протяжении первого часа работы печи.

Электрический режим работы печи при использовании в навеске шихтовых материалов хроморудного агломерата приведён в таблице 5.16.

Таблица 5.16 - Электрический режим рудовосстановительной печи при работе на хромовом агломерате

Период опытной кампании	Степень напряжения	Мощность, МВт	Сила тока на электродах, кА			Съём электро- энергии, кВт·ч
			I фаза	II фаза	III фаза	
I этап	5	0,525	6	6	6	4200
	3-5	0,700	6	6	6	5600
II этап	3-5	0,800	6	6	6	6400
III этап	3-5	0,65 – 0,8	6	6	6	5200
	5	0,53 – 0,80	6	6	6	4000

Как следует из таблицы 5.16, электрические параметры работы печи на протяжении всего периода испытаний изменялись. В первую очередь, это относится к используемой активной мощности печи (от 0,400 МВт до 0,800 МВт в среднем в течение смены).

Увеличение мощности на I и II этапах кампании происходило за счёт повышения рабочей ступени с 5 до 3. Токовая нагрузка на электродах в период испытаний колебалась незначительно и в среднем составляла по 6 кА на всех фазах. Посадка электродов требовала корректировки для снижения токовой нагрузки, что, по всей вероятности, было связано с избытком в шлаке флюсов и возможно недостатком восстановителя [71].

С введением в навеску шихтовых материалов хромовой руды на III этапе электрический режим работы печи не претерпел каких-либо существенных изменений. Работали с использованием 3 – 5 ступеней напряжения со средней токовой нагрузкой на электродах по 6 кА. Из-за происходившего периодами повышения токовой нагрузки и неустойчивой посадки электродов приходилось изменять их положение для стабилизации электрического режима.

Первый выпуск феррохрома (I и II этапы опытно-промышленных исследований) произвели при съеме электроэнергии 3600 кВт; выход металла и шлака был удовлетворительным, температура расплава низкой (таблица 5.17).

Таблица 5.17 – Техничко-экономические показатели работы печи за период опытной кампании с применением хромового агломерата

Период опытной кампании	Смена	№ выпуска	Время до вы- пуска, час	Съём на вы- пуск, кВт·ч	Масса, г		Температура, °С	
					металл *	шлак	металла	шлака
I этап	2	1	4,33	3600	0,5	0,5	1620	1650
	3	1	3,66	3200	1,3	0,45	1600	1710
		2	3,75	2400	1,0	0,2	н.д.	1620
		среднее	3,91	3067	0,93	0,38	1610	1660
II этап	1	1	3,83	3200	1,0	1,5	1650	1710
		2	4,00	3600	1,5	1,5	1660	1730
	2	1	3,76	2000	0,3	0,5	н.д.	1650
		среднее	3,86	2933	0,93	1,17	1655	1697
Среднее за I - II этапы			3,89	3000	0,93	0,78	1633	1678
III этап	2	1	4,5	3200	0,5	1,5	1650	1750
	3	1	6,5	4400	2,0	2,0	н.д.	н.д.
	1	1	4,0	2000	1,0	1,5	н.д.	н.д.
		2	4,5	4000	1,0	1,5	н.д.	н.д.
		среднее	4,88	3400	1,13	1,63	1650	1750

\*Масса готовых слитков, включая металл на подсыпку изложниц отсевами феррохрома

В дальнейшем придерживались графика работы с двумя выпусками за смену. На каждом выпуске осуществлялся замер температуры металла и

шлака (расплава) на выходе из лётки. Всего было произведено 6 выпусков шлакометаллического расплава (см. таблицу 5.17).

Характерной особенностью большинства выпусков было то, что расплав выходил из печи холодным, не достаточно прогретым. По всей вероятности, это было связано с недостатком восстановителя и из-за увеличения  $\text{SiO}_2$  в шлаке, изменяющем вязкость шлака.

Первый выпуск металла и шлака из лётки при работе на мелочи хромовой руды (III этап опытно-промышленных исследований) осуществили с трудом по причине относительно холодного расплава. За время выпуска из печи удалось выпустить около двух тонн металла и шлака. Всего на III этапе испытаний было произведено 4 выпуска шлакометаллического расплава (см. таблицу 5.17). Температура металла и шлака на выходе из лётки замерялась только на первом выпуске. Практически весь полученный металл оказался прошлакованным и отделить от шлака удалось лишь небольшую часть металла. Поэтому для проведения химического анализа была взята одна общая проба. Результаты анализа показали соответствие выплавленного металла требованиям ГОСТ 4757-91. Содержание хрома в металле оказалось выше, чем аналогичный показатель при работе на стандартном агломерате.

Как следует из таблицы 5.17, температура металла колебалась пределах 1600 – 1650°C, а шлака – находилась в интервале 1650 – 1730°C.

Для оценки химического состава выплавленного феррохрома за время проведения I и II этапов испытаний (оба варианта с агломератом) от каждого выпуска отбирались пробы металла, и только на первых двух выпусках содержание хрома в металле было удовлетворительным, и составило 65,7 % и 65,4 % соответственно; во всех остальных случаях содержание хрома в металле было ниже 65,0 % (таблица 5.18) – химический состав выплавленного за время проведения испытаний феррохрома не полностью соответствовал требованиям ГОСТ 4757-91, поскольку содержание хрома в ферросплаве в обоих вариантах с агломератом в среднем было ниже допустимого предела.

Таблица 5.18 – Химический состав полученного феррохрома

Этап	Химический состав металла, %				
	Cr*	C	Si	S	P
I	<u>64,63</u> (65,7 – 62,8)	7,98	<0,5	0,05	0,02
II	<u>62,40</u> (62,1 – 62,7)	7,74	<0,5	0,05	0,02
Среднее в $\Sigma$ (I и II)	64,2	7,94	<0,5	0,048	0,023
III	70,9	8,33	<0,5	0,03	0,019

\* числитель – среднее значение, знаменатель – диапазон за кампанию

Причиной снижения содержания хрома в металле I и II этапов кампании, по всей вероятности, стала работа печи с недостатком восстановителя. Косвенно это подтверждается и постепенным от первого выпуска к последнему снижением содержания углерода в металле с 8,10% до 7,73%. В результате работы печи с недостатком восстановителя не произошло полного восстановления хрома из  $Cr_2O_3$  и значительная часть хрома осталась в шлаке в виде оксида. Подтверждением этого служат результаты химического анализа шлака, которые показали значительное содержание в нём  $Cr_2O_3$  (от 9,1 % до 15,9 %).

Химический состав шлака кампании по выплавке углеродистого феррохрома представлен в таблице 5.19. Содержание  $Cr_2O_3$  в промышленном шлаке при работе агрегата на кусковой руде составляет обычно 5 – 7%. Высокое содержание  $Cr_2O_3$  в шлаке I и II этапов кампании объясняется, во-первых, работой печи с недостатком восстановителя, связанным с колебаниями состава агломерата (применялся агломерат, полученный как с использованием возврата, так и без него (см. таблицу 5.10 и 5.11) – и, во-вторых, с тем, что в шлаке содержалось достаточно большое количество королек металла, повлиявшее на данные химанализа.

Таблица 5.19 – Химический состав шлака опытных плавов

Этап	Химический анализ шлака, %				
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
I	<u>14,7</u> (13,5 – 15,9)	33,0	14,6	35,5	1,2
II	<u>10,4</u> (9,1 – 11,7)	34,78	15,4	37,65	1,31
Среднее в Σ (I и II)	12,55	33,88	14,98	36,55	1,26
III	25,7	25,2	13,5	33,87	0,6

\* числитель – среднее значение, знаменатель – диапазон за кампанию

Шлак III этапа кампании содержит большое количество Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с невозможностью отбора пробы чистого от металлических включений шлака.

Всего за время проведения I и II этапов кампании в печь было загружено, т: 11,1 агломерата, 2,02 кокса, 0,51 песка.

На III этапе кампании в печь было подано 6 т хромовой руды (ДХ-1-4, фракции 0 – 10 мм), 1,2 т кокса и 300 кг песка.

Технико-экономические показатели процесса выплавки высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительной электропечи в ходе опытно-промышленной кампании работы с хромовым агломератом и мелочью хромовой руды приведены в таблице 5.20

Расчёт технико-экономических показателей производили на кампанию с применением хромового агломерата или мелочи хромовой руды в целом, поскольку количество выпусков было ограничено.

Всего за время проведения кампании (суммарно I + II этапов) было получено 3,0 т феррохрома при удельном расходе электроэнергии 9419 кВт·ч/т хрома.

При работе на мелочи хромовой руды удельный расход электроэнергии достиг значения 19182 кВт·ч/т хрома.

Таблица 5.20 – Техничко-экономические показатели выплавки

Параметр	Этапы	
	Σ (I и II)	III
Вес слитков металла, т	5,5	4,5
Вес подсыпки, т	2,5	3,5
Вес металла за вычетом подсыпки, т	3	1
Общий съём электроэнергии, кВт·ч	18000	13600
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т хрома	9346	19182
Вес шлака, т	6,5	5,7
Кратность шлака	2,16	н.д.

Низкая производительность и повышенный удельный расход электроэнергии объясняются значительными потерями металла со шлаком в связи с "холодным" расплавом на выпуске, а также значительными потерями металла в виде корольков.

Проведённая кампания показала возможность выплавки феррохрома с использованием хроморудного агломерата, полученного с применением предложенных авторами флюсов. Содержание хрома во всех плавках с применением агломерата превышало значение 60% мас., принимаемое за базовое при расчетах стоимости за базовую тонну по условиям поставки феррохрома потребителям.

Ранее на предприятии были проведены испытания по применению 100% агломерата в составе шихты, а также усовершенствованию технологии производства высокоуглеродистого феррохрома за счет применения в составе шихты смеси кусковой хромовой руды и агломерата. Основным отличием испытанных ранее агломератов от предлагаемого в настоящей работе являются количество и природа флюсов, применяемых в процессе спекания, а также технико-экономические показатели аглопроцесса: скорость спекания, выход годного и прочностные характеристики продукта.

По своему химическому составу из агломерата, полученного по опытной технологии возможно получение стандартного феррохрома (более 65% хрома). Но как показали результаты опытно-промышленной кампании, данных одного химического состава недостаточно для того, чтобы иметь представление о конечной технологии переработки. По всей вероятности, на снижение степени извлечения хрома повлияли физико-химические характеристики хромового агломерата, отличающие его от кусковой руды, в связи с чем для увеличения степени извлечения хрома до приемлемого уровня необходима отработка технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома на 100% хромового агломерата, спеченного с повышенным содержанием  $Cr_2O_3$  мелочи хромовой руды по предложенной технологии.

### **5.3 Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии производства хромового агломерата с применением глины и микросилики**

Для оценки конкурентоспособности опытных партий агломерата нами проведены ориентировочные технико-экономические расчеты.

Цены на исходные материалы приведены в таблице 5.21.

Таблица 5.21 – Стоимость исходных шихтовых материалов

Наименование материала	Цена, руб/т
Кусковая руда	6462
Мелочь	2500
Карасорская глина	2500
Микросилика	5500
Кварцит	3100
Строительный песок	2500
Оборотный песок	3800
Кокс	6900

При оценке технико-экономической эффективности предлагаемой технологии производства агломерата применили стоимостной подход. Нами проведено сравнение расчетным путем двух опытных вариантов агломератов (I и II) с четырьмя базовыми (III – VI), являющимися типичными для условий работы Аксуского завода ферросплавов; в составе аглошихты базовых в



качестве  $\text{SiO}_2$ -содержащих флюсов применяют такие материалы как кварцит, микросилика, строительный и оборотный песок (химический состав материалов см. ранее в таблице 5.21). Состав аглошихт из расчета на 1 т мелочи хромовой руды приведен в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Составы аглошихт для различных вариантов агломератов

Наименование	Масса материала, кг					
	I	II	III	IV	V	VI
Руда (мелочь)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Карасорская глина	50	50	0	0	0	0
Микросилика	0	20	0	20	0	0
Кварцит	0	0	50	50	0	0
Строительный песок	0	0	0	0	80	0
Оборотный песок	0	0	0	0	0	80
Кокс	73,5	74,9	73,5	74,9	75,6	75,6
Итого:	1123,5	1144,9	1123,5	1144,9	1155,6	1155,6

Затраты на шихтовые материалы для производства опытных (I и II) и базовых (III – VI) вариантов агломерата представлены в таблице 5.23. Параметры технологии агломерации представлены в таблице 5.24. В качестве агломерата, с которым производилось сравнение, был выбран базовый вариант VI с оборотным песком в качестве флюса и наименьшей удельной производительностью агломашины, зависящей от скорости спекания (рисунок 5.4). Опытные варианты агломератов I и II от выгодно отличаются от базовых III – VI. С точки зрения металлургической ценности хромородного сырья, важное значение имеет содержание в получаемых агломератах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также их стоимость в сравнении с богатой кусковой хромовой рудой и рудной мелочью (рисунок 5.5).

Таблица 5.23 – Затраты на производство агломерата

Наименование	Стоимость, руб/т мелочи хромовой руды					
	I	II	III	IV	V	VI
Руда (мелочь)	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Карасорская глина	125	125	0	0	0	0
Микросилика	0	110	0	110	0	0
Кварцит	0	0	155	155	0	0
Строительный песок	0	0	0	0	200	0
Оборотный песок	0	0	0	0	0	304
Кокс	507	517	507	517	522	522
Сумма затрат на материалы	3132	3252	3162	3282	3222	3326
Затраты на агломерацию	500	500	500	500	500	500
Итого	3632	3752	3662	3782	3722	3826

Таблица 5.24 – Показатели технологии агломерации

Наименование	Варианты агломератов					
	I	II	III	IV	V	VI
Удельная производительность, т/м <sup>2</sup> ·ч	1,08	0,93	0,68	0,68	0,73	0,63
Производство агломерата, т/год*	497664	428544	311270	311270	334080	288461
Выход годного агломерата, %	80	80	67,5	67,5	68	67
Производство с учетом выхода годного, т/год	398131	334264	210108	210108	227174	193269
Стоимость 1 т годного агломерата, руб	4540	4810	5425	5603	5473	5710

\* При площади спекания агломашины 60 м<sup>2</sup>

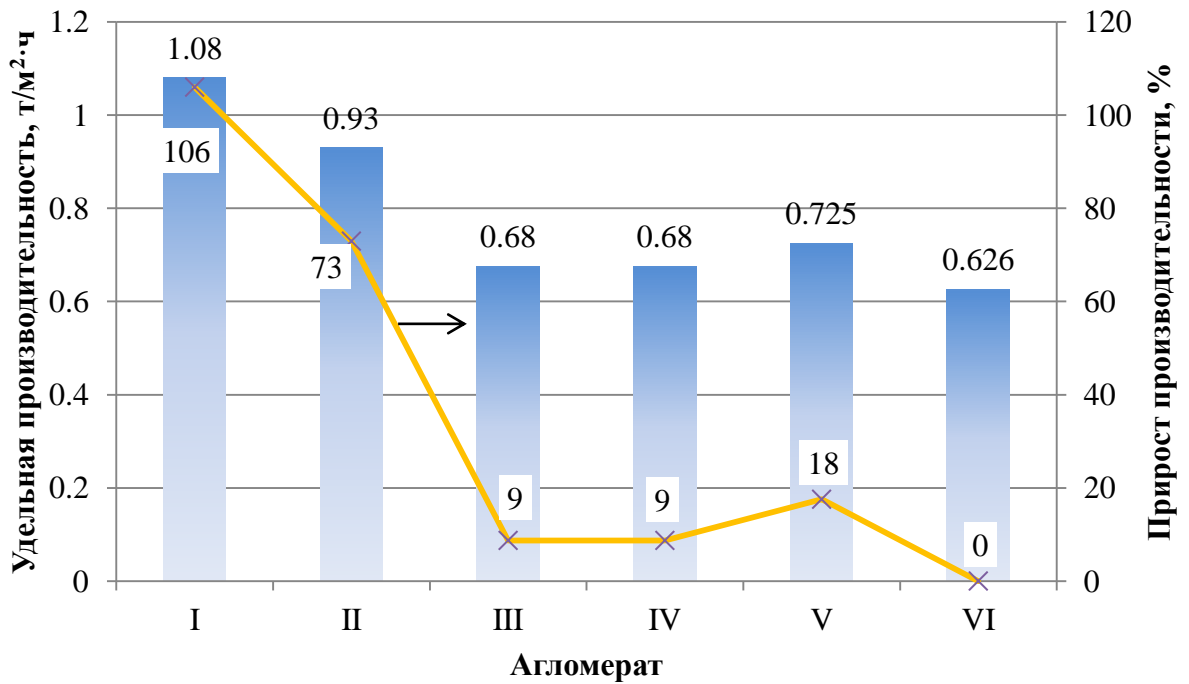


Рисунок 5.4 – Удельная производительность и ее прирост в сравнении с базовым вариантом производства агломерата VI

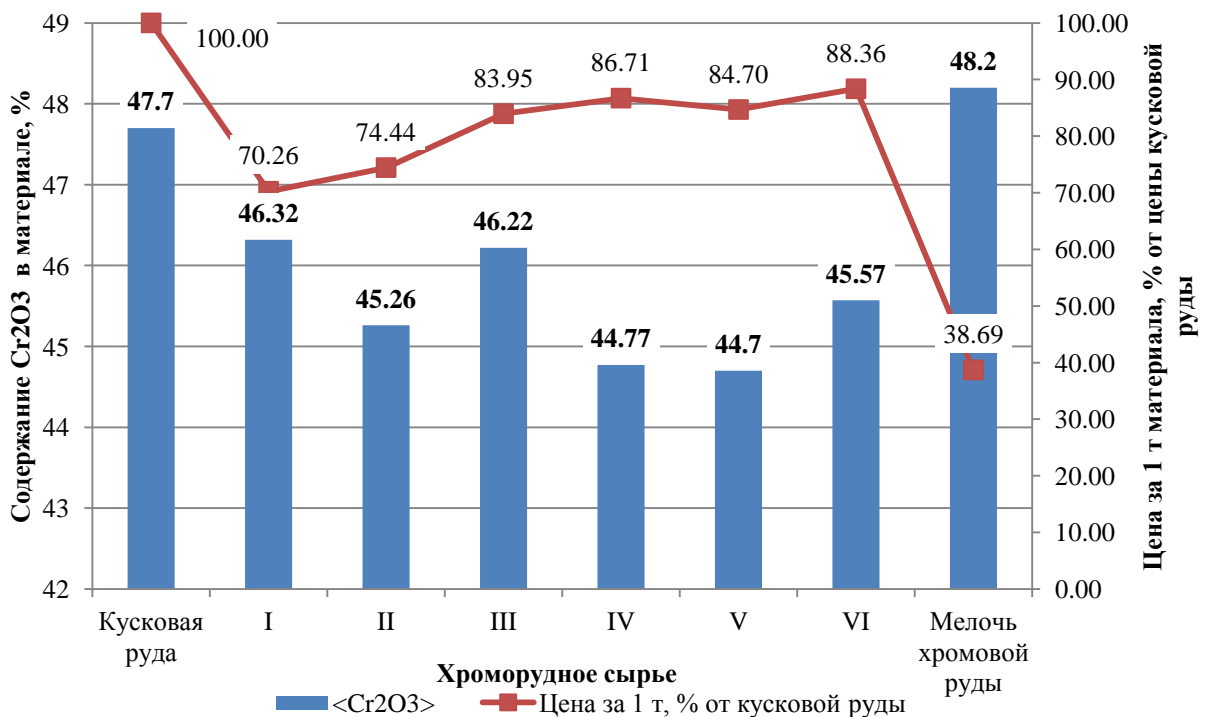


Рисунок 5.5 – Содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сырье и его стоимость в сравнении с богатой кусковой хромовой рудой.

Данные о расчетных объемах производства различных вариантов агломерата без учета и с учетом выхода годного приведены на рисунке 5.6.

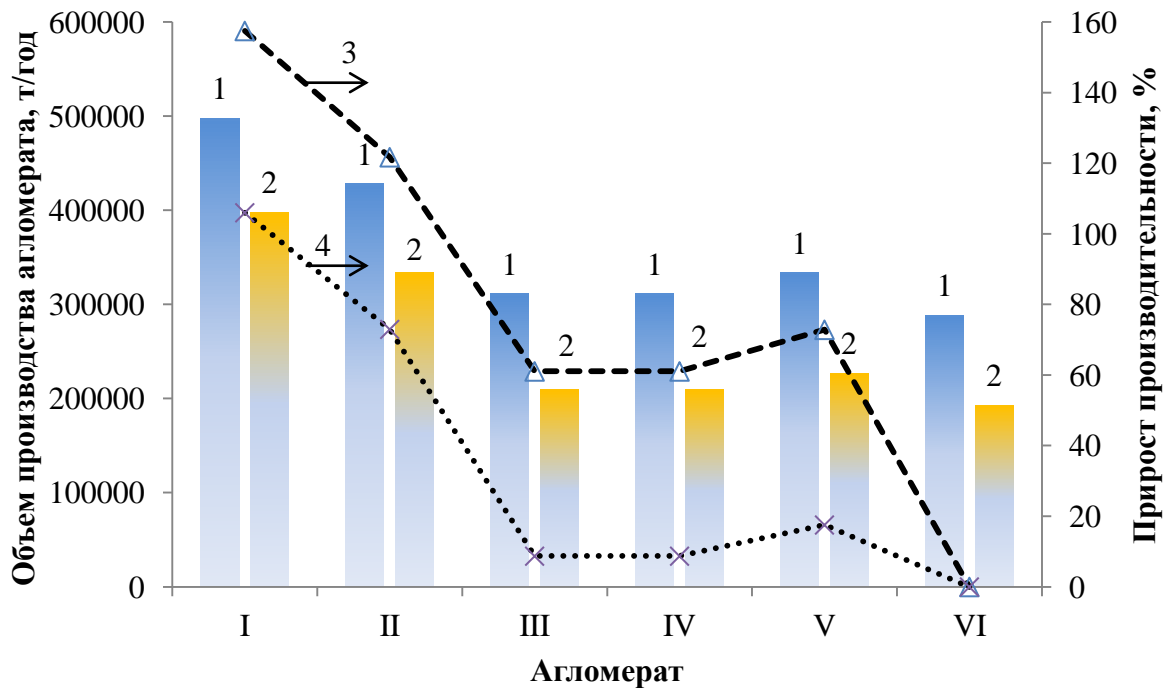


Рисунок 5.6 – Годовая производительность агломашин без учета и с учетом выхода годного и прирост производительности оборудования в сравнении с базовым вариантом агломерата VI

1 и 2 – расчетная производительность агломашин без учета и с учетом выхода годного агломерата, соответственно; 3 и 4 – прирост производительности в сравнении с вариантом производства агломерата VI, соответственно, без учета выхода годного агломерата и с учетом.

Как следует из рисунка 5.6, расчетный прирост производительности аглоустановки при использовании предлагаемой технологии агломерации (агломераты I и II) существенно превышает значения для базовых вариантов технологии (агломераты III и VI).

Эквивалентное соответствие материалов кусковой хромовой руды по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и стоимости приведено на рисунке 5.7. Цены на различное хроморудное сырье, содержание в нем хрома представлены на рисунке 5.8.

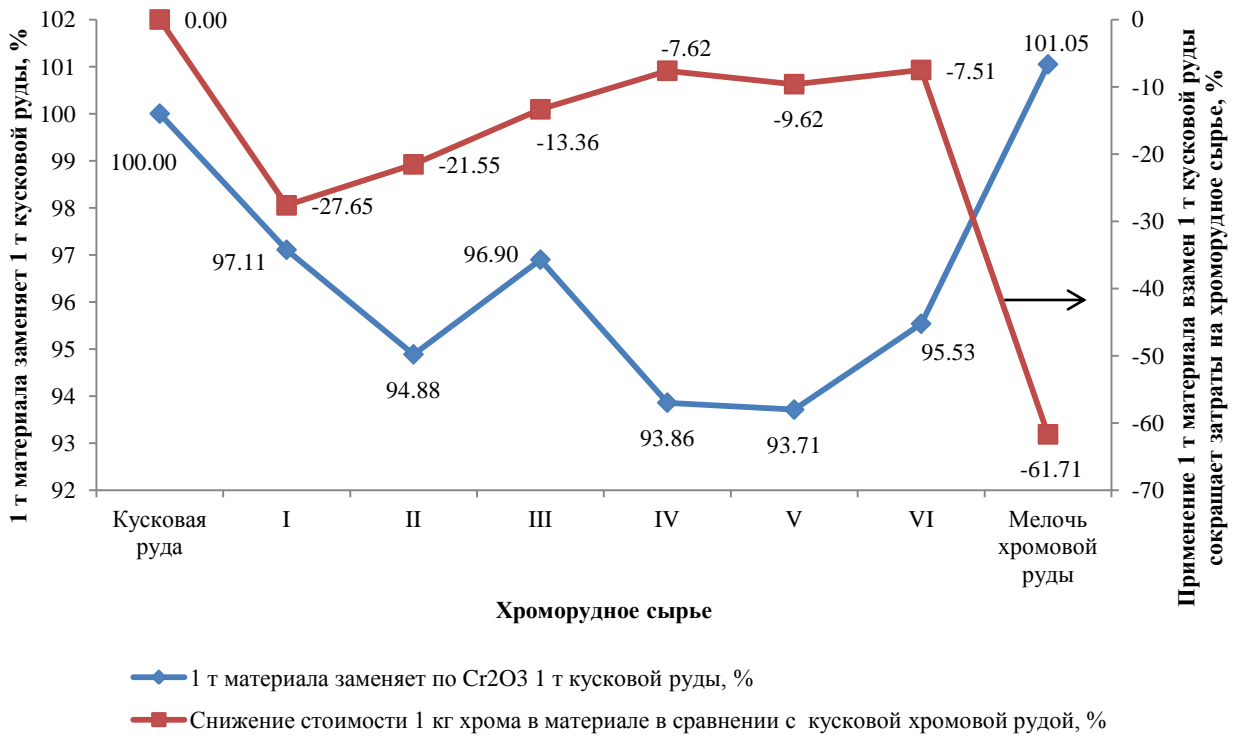


Рисунок 5.7 – Соответствие различного хроморудного сырья по содержанию  $Cr_2O_3$  и сокращение затрат при его использовании в сравнении с 1 т кусковой хромовой руды, %

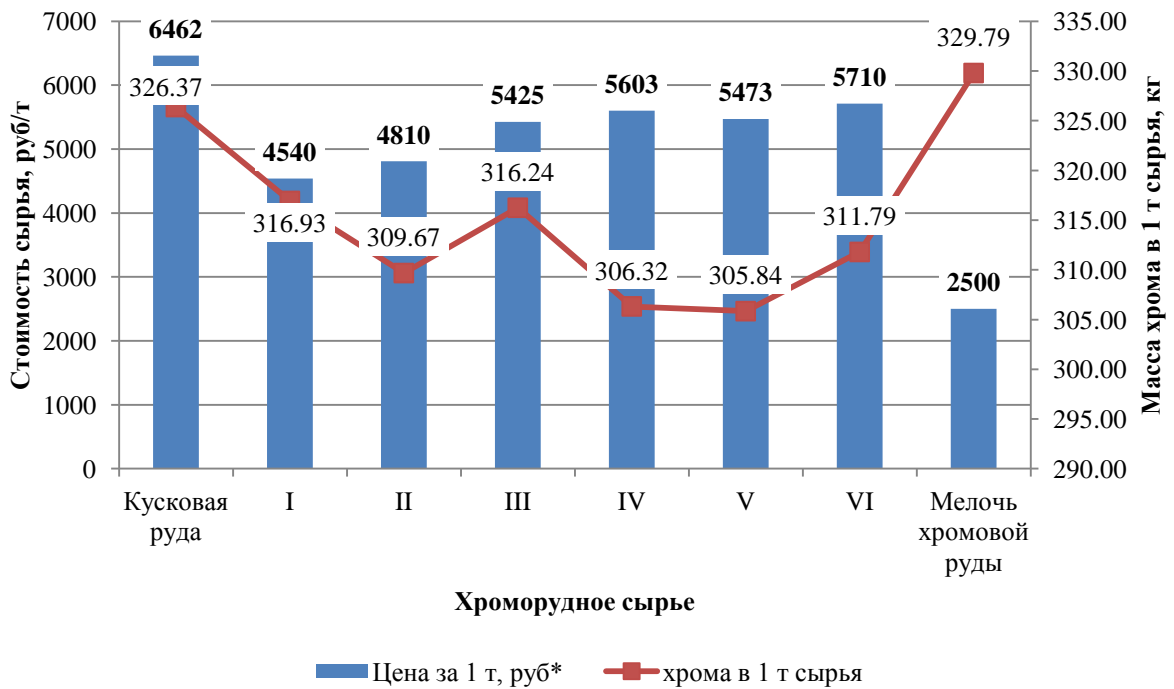


Рисунок 5.8 – Стоимость 1 т различного хроморудного сырья и масса в нем хрома

По своему химическому составу агломераты I и II, полученные по опытной технологии, позволяют получить стандартный феррохром (более 62% хрома), что подтверждено актом испытаний АксЗФ. Возможность работы на 100% агломерата в составе шихты рудовосстановительных электропечей требует проведения ряда опытно-промышленных и промышленных испытаний и исследований.

#### **5.4 Выводы**

1. Выполнены технологические расчеты по составу аглошихт на основе мелочи хромовой руды; показано, что агломераты соответствуют по химическому составу требованиям, предъявляемым к хроморудному сырью для производства высокоуглеродистого феррохрома. Показано, что с точки зрения флюсового режима выплавки высокоуглеродистого феррохрома возможна работа на 100 % агломерата, полученного с добавкой до 10% кремнистых флюсов (кварцит, песок, микросилика), либо применение комплексных флюсов, содержащих 5% глины и до 4% микросилики или кварцита. При большем содержании флюса требуется подшихтовка руды к агломерату при выплавке высокоуглеродистого феррохрома.

2. Проведена опытная кампания по выплавке высокоуглеродистого феррохрома из партии хромового агломерата состава 5 % карасорской и 5% карасорской и 2% микросилики на печи мощностью 1200 кВт·А экспериментально-промышленного участка Аксуского завода ферросплавов. Результаты показали принципиальную возможность получения высокоуглеродистого феррохрома с содержанием хрома более 60% из предложенных составов шихт с использованием алюмосиликатных глин.

3. Проведено сравнение работы печи с применением в составе шихты опытных образцов хромового агломерата и мелочи хромовой руды. Показано, что производство высокоуглеродистого феррохрома из мелочи хромовой руды в рудовосстановительной электропечи (РВП), работающей на переменном токе, принципиально возможно, но связано с существенным

снижением технико-экономических показателей: удельный расход электроэнергии возрастает с 9346 кВт·ч/т хрома до 19182 кВт·ч/т хрома. При организации технологии в более мощной РВП вероятность еще более значительного отличия возрастает.

4. В целом предложенная технология получения агломерата с использованием мелочи хромовых руд и алюмосиликатными добавками является эффективной и требует дальнейшего изучения и опробования с целью уточнения технологических параметров и выбора рудовосстановительной печи, обеспечивающей выплавку высокоуглеродистого феррохрома с содержанием хрома выше 65%.

5. Знания одного химического состава недостаточно для прогнозирования технико-экономических показателей выплавки высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах даже при условии сохранения требуемого грансостава шихтовых материалов. Результаты опытно-промышленной кампании показали, что для удовлетворительного извлечения хрома из хроморудного сырья, не применявшегося ранее при производстве ферросплава, требуется проведение опытно-промышленной кампании, направленной на уточнение ряда технологических параметров и разработку технологии.

6. Внедрение данной технологии с применением 5 % карасорской глины или смеси 5% карасорской глины с 2% микросиликой позволяет увеличить производительность агломашины в среднем на 19% при текущих объемах производства хромового агломерата в АО АксЗФ в размере 224910 тонн/год позволит дополнительно получать порядка 53 298 тыс. т агломерата.

7. В результате проведенных технико-экономических расчетов показано преимущество опытных агломератов по стоимости 1 кг хрома в них (14,33 – 15,14 руб) по сравнению с базовыми вариантами получаемых материалов (17,28–18,31 руб) и кусковой рудой (19,8 руб). При расчетах опирались на ориентировочное соотношение цен кусковой хромовой руды и рудной мелочи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов физико-химических исследований разработана технология получения хромового агломерата с использованием новых флюсующих добавок из мелочи хромовых руд Донского ГОКа и выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием хромовых агломератов.

В результате выполнения исследовательской работы получены следующие научные и практические результаты:

1. Предложено применение алюмосиликатных глин и их смесей с микросиликой при агломерации мелочи хромовых руд в качестве флюсов.

2. Изучено и проанализировано влияние различных по своему составу и количеству флюсов и их смесей на температуры начала и температурный интервал размягчения хромовой руды; установлено преимущество глин по сравнению с традиционными флюсами.

3. На основе результатов экспериментов по спеканию мелочи хромовой руды преимущество алюмосиликатных глин и их смесей с микросиликой по сравнению с «классическими» добавками (кварцитом, микросиликой, строительным песком и др.).

4. В результате изучения микроструктуры (РСМА) и фазового состава (РФА) исходных компонентов и спеков руды с флюсом с применением современного оборудования проведено сравнение фазового состава исходных флюсов и спеков хромовой руды, полученных с использованием различных флюсов и установлено, что связка хромового агломерата представлена, главным образом, силикатами магния.

5. На основе проведенного дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале температур от 50 до 1500°C определены температурные интервалы интенсивного формирования аглоспека и температуры термических превращений в исходных компонентах аглошихты и смесях руды с флюсами и установлена взаимосвязь добавок силикатных и алюмосиликатных флюсов с изменением теплового эффекта образцов



хромовой руды в высокотемпературном интервале (1100–1500 °С) и результатами опытных спеканий аглошихт.

6. В результате расчетов и экспериментальных исследований (химического состава получаемого агломерата; влияния на температуры размягчения / спекания; серии опытных спеканий, анализа микроструктуры и фазового состава, а также дифференциально-термического анализа) установлены преимущества использования алюмосиликатных глин и их смесей с микросиликой в качестве флюсов.

7. С применением карасорской глины и ее смеси с микросиликой, показавших наилучшие результаты в качестве флюсующего материала по результатам лабораторных и опытно-промышленных экспериментов, были подготовлены 2 партии агломерата общей массой 11,1 т и проведено испытание технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома на печи мощностью 1,2 МВ·А. Установлена принципиальная возможность получения стандартного высокоуглеродистого феррохрома (>62% Cr) при работе на шихте со 100% хромового агломерата в составе рудной части. Внедрение предложенной технологии агломерации в случае соответствия промышленных показателей продемонстрированным опытно-промышленным может увеличить производительность аглоустановки на 19 %. На предложенные усовершенствования технологии агломерации и результаты плавки высокоуглеродистого феррохрома из опытного агломерата оформлен акт испытаний от АО «АксЗФ».

8. Ряд вариантов составов аглошихты для производства хромового агломерата защищены патентом Республики Казахстан.

9. Рассчитана технико-экономическая эффективность замены базового агломерата опытным агломератом, приведено сравнение с кусковой рудой.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования**

Дальнейшую работу по тематике диссертации, возможно, продолжить в следующих направлениях:

1. Реализация предложенной технологии агломерации мелочи хромовой руды с добавкой алюмосиликатных глин в промышленных условиях.
2. Разработка технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с применением 100% агломерата в составе рудной части шихты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Республики Казахстан от 1 февраля 2010 года № 922 «О Стратегическом плане развития Республики Казахстан до 2020 года» (с изменениями по состоянию на 11.11.2013 г) [Текст]. – Астана, 2010.-52с.
2. Гриненко, В.И. Хром Казахстана [Текст] / В.И. Гриненко, О.И. Поляков, М.И. Гасик, П.С. Петлюх, В.Н. Шашкин, В.М. Выходцев, Г.А. Елпышев, К.А. Амиралин. – М.: Metallurgia, 2001. – 416 с.
3. Гасик, М.И. Теория и технология производства ферросплавов [Текст] / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Metallurgia, 1988. – 784 с.
4. Кащеев, И.Д. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение [Текст] / И.Д. Кащеев, М.Г. Ладыгичев, В.Л. Гусовский // Каталог – справочник, в двух книгах. Книга 2. под ред. И.Д. Кащеева. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 320с.
5. Чернобровин, В.П. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: монография [Текст] / В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, А.А. Лыкасов, А.В. Сенин, О.А. Толканов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
6. Абдулабеков, Е.Э. Теория и технология производства хромистых сплавов [Текст] / Е.Э. Абдулабеков, К.К. Каскин, А.Х. Нурумгалиев. – Алматы: Республиканский издательский кабинет по учебной и методической литературе, 2010. – 279 с.
7. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургия ферросплавов [Текст]/ М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – М.: Интернет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
8. Сырьевой комплекс Россия. Хромовые руды. Информационно-аналитический центр «Минерал». [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.mineral.ru/Facts/Russia/161/549/3\\_06\\_cr.pdf](http://www.mineral.ru/Facts/Russia/161/549/3_06_cr.pdf). Время обращения 24.04.2015.

9. Леонтьев, Л.И. Производство и потребление ферросплавов в РФ [Текст] / Л.И. Леонтьев, В.И. Жучков, А.В. Жданов, В.Я. Дашевский, С.А. Гурова // Сб. трудов международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья». – Караганда: 2015. – С. 39 – 47.
10. Жучков В.И. Окускование хромсодержащего сырья [Текст] / В.И. Жучков, Л.Л. Гальперин, В.В. Кашин, Я.И. Островский, О.В. Заякин, Н.Ф. Кириченко // Электromеталлургия, 2003. – №9. – С. 35 – 42.
11. Мировой рынок хрома. [Электронный ресурс] / Статистика мировых товарных рынков Режим доступа: <http://www.cmmarket.ru/markets/chworld.htm>.
12. Андреев, Н.А. Изучение физико-химических характеристик и создание рациональных составов хромсодержащих ферросплавов [Текст]: дисс. канд. техн. наук. 05.16.02. Андреев Никита Андреевич. – Екатеринбург, 2015. – 108 с.
13. USGS Mineral Resources Program [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2012-chrom.pdf>. – 2015.
14. Рысс, М.А. Производство ферросплавов [Текст]/ М.А. Рысс. – М.: Металлургия, 1985. – 347 с.
15. Карноухов, В.Н. Технология низкоуглеродистого феррохрома [Текст] / В.Н. Карноухов, Ю.И. Воронов, В.П. Зайко, В.И. Жучков – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 470 с.
16. Кадарметов, Х.Н. Производство углеродистого феррохрома [Текст] / Экспресс-информация. сер. Ферросплавное производство // Х.Н. Кадарметов, Ин-т «Черметинформация». – 1983. – №1. – С. 1 – 8.
17. Privalov, O. Adjustment of high-carbon ferrochrome composition in dc furnaces [Текст] / O. Privalov, Ye. Abdulabekov, Zh. Nurmukhanbetov, M. Kospanov, Zh. Mussabekov // Infacon XIII Almaty, Kazakhstan, 9–12 june 2013.

18. Хохлов, Д.Г. Разработка технологии окускования хромитовых руд и концентратов [Текст] / Д.Г. Хохлов, Ю.А. Гырдымов, Ю.А. Саблин // Науч. труды Уралмеханобр. – Свердловск: Уралмеханобр, 1965. – №12. – С. 43 – 45.
19. Кашин, В.В. Технологические особенности получения агломерата из хроморудной мелочи и его плавка в электропечах [Текст] / В.В. Кашин, Л.И. Леонтьев, В.В. Верушкин, Д.И. Ракитин // Сталь, 2004. – №4. – С. 36 – 40.
20. Сухарников, Ю.И. О перспективах создания эффективной технологии окускования мелочи хроморудного сырья Казахстана [Текст] / Ю.И. Сухарников, В.А. Мирко, С.И. Кузьмин, Б.Л. Левинтов, С.А. Кривоптуцкий, А.Н. Климушкин, Ю.А. Кабанов, А.А. Акбердин // Комплексное использование минерального сырья Казахстана, 1998. – №2. – С. 76 – 80.
21. Максимов, Ю.С. Способ окускования мелкой хромовой руды [Текст] / Ю.С. Максимов, Н.В. Федоренко, Р.Ф. Першина // Производство ферросплавов: Межвуз. сб. науч. тр. Кузбасский политех. ин-т. – Новокузнецк, 1986. – С. 56 – 62.
22. А.с. 1186680. СССР. Способ агломерации хромовых руд [Текст]/ Н.А. Гладков, В.С. Якушев, А.А. Гринвальд, В.Н. Зубов, И.Х. Балмагамбетов; опубл. 1985, Бюл. № 39.
23. А.с. 10000468. СССР. Шихта для производства железохромового агломерата [Текст]/ М.Д. Жембус, Н.А. Гладков, А.Г. Ульянов В.С. Якушев, А.А. Гринвальд; опубл. 1983, Бюл. №8.
24. Акбердин, А.А. Разработка теории и технологии подготовки и металлургической переработки железорудного и ферросплавного сырья с использованием химически активных компонентов [Текст]: дисс. докт. техн. наук.: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 1994. – 334 с.
25. Пат. 2241057 Российская Федерация, МПК С22С 33/04. Шихта для получения высокоуглеродистого феррохрома [Текст] / Л.Л. Гальперин,

О.В. Заякин, Я.И. Островский, В.И. Жучков, Н.Ф. Кириченко, С.А. Засыпкин; заявитель и патентообладатель ОАО «Серовский завод ферросплавов», ГУ ИМЕТ УрО РАН. – Оpubл. 27.11.2004.

26. Далмиа, Й. К. Производство и применение в доменной плавке брикетов нового поколения [Текст] / Й. К. Далмиа, И. Ф. Курунов, Р. Б. Стил, А.М. Бижанов // *Металлург.* – 2012. – №3. – С. 39 – 41.

27. Бижанов, А.М. Брикеты экструзии (брэкссы) для производства ферросплавов [Текст] / А.М. Бижанов, Р.Б. Стил, Г.С. Подгородецкий, И. Ф. Курунов, В.Я. Дашевский, В.В. Коровушкин // *Металлург.* – 2012. – №12. – С. 52 – 57.

28. Бижанов. А.М. Механическая прочность брэкса. Часть 1 [Текст] / А.М. Бижанов, И.Ф. Курунов, Н.М. Дуров, Д.В. Нуштаев, С.В. Рыжов // *Металлург.* – 2012. – № 7. – С. 32 – 35.

29. Akberdin, A.A. Agglomeration of refractory chromite ore [Текст] / A.A. Akberdin, A.S. Kim, R.A. Akberdin // *Proceedings of INFACON XIII - The Thirteenth International Ferro Alloy Congress. Efficient technologies in ferroalloy industry. (June 9-12, 2013 - Almaty, Kazakhstan). Volume I.* – P. 1 – 4.

30. Jonker, A.P. Implementation of Tenova pre-heating technology at JSC Kazchrome [Текст] / A.P. Jonker, M. Broadbent // *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). Volume I,* pp. 48 – 51.

31. Запущена фабрика по производству обожженных окатышей Донского ГОКа. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.inform.kz/ru/zapuschena-fabrika-po-proizvodstvu-obozhzhennyh-okatyshey-donskogo-gok\\_a2183851/-/2009](http://www.inform.kz/ru/zapuschena-fabrika-po-proizvodstvu-obozhzhennyh-okatyshey-donskogo-gok_a2183851/-/2009).

32. Пузанов, В.П. Теоретические и технологические аспекты окомкования многокомпонентной шихты [Текст] / В.П. Пузанов, А.В. Малыгин, Л.И. Каплун // *Изв.АН СССР. Металлы.* – 1991. – №3. – С. 20 – 26.

33. Фролов Ю.А. Агломерация. Технология. Теплотехника. Управление. Экология. М.: Metallurgizdat, 2016. - 672 с.
34. Каплун, Л.И. Методика оценки количества жидкого расплава при агломерации железорудных материалов [Текст] / Л.И. Каплун, С.А. Ляшенко // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2003. – №4. – С. 8 – 11.
35. Хитрик, С.И. Электрометаллургия феррохрома [Текст] / С.И. Хитрик, Б.Н. Емлин, А.П. Ем, М.И. Гасик, А.В. Рабинович – М.: Металлургия. – 1968. – 148 с.
36. Banerjee, G.N. Sintering studies on chromite fines and concentrates and some design aspects [Текст] / G.N. Banerjee, R. Dasgupta, B.K. Mishra // Journal of Mines, Metals and Fuels, 2010. – Vol. 58, Issue 9. – P. 251–254.
37. Кашин, В.В. Теоретические и технологические основы подготовки шихты и формирования агломератов из железных, хромовых и бокситовых руд [Текст]: дисс. докт. техн. наук. 05.16.02. – Екатеринбург, 2000. – 288 с.
38. Максимов, Ю.С. Способ окускования мелкой хромовой руды [Текст] / Ю.С. Максимов, Н.В. Федоренко, Р.Ф. Першина // Производство ферросплавов: Межвуз. сб. науч. тр. Кузбасский политех. ин-т. – Новокузнецк. – 1986. – С. 56 – 62.
39. Едильбаев, И.Б. Производство агломерата из хромитовых руд [Текст] / И.Б. Едильбаев, О.Е. Привалов, М.М. Коспанов, А.В. Суслов, А.И. Кузнецов, А.С. Ким // Горный журнал Казахстана, 2008. – №2. – С. 6 – 9.
40. Ким, А.С. Разработка теоретических основ и технологии переработки хромовых и марганцевых руд Казахстана с использованием борсодержащих флюсов [Текст]: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02 / Ким Александр Сергеевич – Караганда: ХМИ, 2010. – 34 с.
41. Плинер, Ю.Л. Металлургия хрома [Текст] / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо – М., 1965. – 184 с.
42. Цылев, Л. М. Восстановление и шлакообразование в доменном процессе [Текст] / Л.М. Цылев – М.: 1969. – 158 с.

43. Клейн, В.И. Теплотехника процессов агломерации [Текст] / В.И. Клейн, Б.А. Боковиков, С.Н. Евстюгин, А.А. Кутузов, И.С. Берсенев – Под редакцией Б.А. Боковинова. – Екатеринбург: ООО "УИПЦ", 2013. – 267 с.

44. Коротич, В.И. Теоретические основы технологий окускования металлургического сырья. Агломерация. [Текст] / В.И. Коротич, Ю.А. Фролов, Л.И. Каплун. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005 – 417с.

45. Никитин, Г.М. Внедрение методов управления вязкопластичной зоной в доменных печах: учебное пособие [Текст] / Г.М. Никитин. – Караганда, 1990 – 60 с.

46. Афанасьев, В.И. Разработка технологии получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием российского хроморудного сырья [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.02. / Афанасьев Владимир Игоревич. Екатеринбург, 2012. – 26 с.

47. Абдулабеков, Е.Э. Физико-химические исследования и разработка технологии производства окатышей из мелочи хромовых руд с применением керамзитовой глины [Текст]: дисс. канд. техн. наук. 05.16.02. / Абдулабеков Ержан Эдгарович – Караганда: ХМИ, 2006. –129 с.

48. Толымбекова, Л.Б. Разработка технологии выплавки ферросиликомарганца из окомкованного высококремнистого марганцевого сырья [Текст]: дисс. канд. техн. наук. 05.16.02./ Толымбекова Лязат Байгабыловна – Екатеринбург, 2014. – 113 с.

49. Атлас шлаков: справочное изд. [Текст] / пер. с нем. под ред. И.С. Куликова. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

50. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов [Текст] / А.С. Бережной – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с .

51. Байдилов, Е.К. Повышение производительности агломашины за счет совершенствования процессов предварительной грануляции аглошихты с добавкой бентонита [Текст] / Е.К. Байдилов, М.П. Куландин, К.С. Билялов, А.Г. Калиакпаров // Сб.тр. VI молодежной научно-технической конференции «Молодежь – будущее Компании», Актобе: КАЗХРОМ, 2013. – С. 104 – 112.



52. Калиакпаров, А. Г. Подбор оптимальной шихты для агломерации хромового сырья в условиях агломерационного цеха Аксуского завода ферросплавов [Текст] / А.Г. Калиакпаров, А.Н. Рындин, А.И. Кузнецов, К.С. Билялов // Сб. тр. международной научно-практической конференции. Абишевские чтения – 2011: «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Караганда: Карагандинская полиграфия, 2011. – С. 211 – 212.

53. Суслов, А.В. Использование пыли сухих газоочисток от производства кремнистых сплавов [Текст] / А.В. Суслов, А.С. Ким, А.Г. Калиакпаров, А.И. Кузнецов, А.Н. Рындин // Сб. тр. международной научно-практической конференции. Металлургический кремний – 2012. «Физико-химические процессы и технологии получения металлургического кремния» – Караганда: ХМИ им. Ж. Абишева, 2012. – С. 45 – 46.

54. Вегман, Е.Ф. Окускование руд и концентратов [Текст]/ Е.Ф. Вегман. М.: Металлургия, 1976. – 224 с.

55. Абдулабеков, Е.Э. Окомкование мелкой хромовой руды [Текст] / Е.Э. Абдулабеков, С.О. Байсанов, В.И. Гриненко, Д.Д. Избембетов, Ж.О. Нурмаганбетов // Сб. науч. тр. ДГП Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева. – Караганда, 2006. – С. 114 – 115.

56. Дерябин, В.А. Термодинамическое определение сил, стягивающих частицы жидкой прослойкой [Текст] / В.А. Дерябин, С.И. Попель // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1975. – №4. – С. 22 – 26.

57. Жданов, А.В. Изучение влияния добавок алюмосиликатных и силикатных материалов на температуры размягчения хромитовой руды [Текст] / А.В. Жданов, Б.Н. Нурмаганбетова, В.А. Павлов // Металлы, 2015. – №4. – С. 3 – 8.

58. Нурмаганбетов, Ж.О. Развитие научных основ агломерации и совершенствование технологии производства агломерата из бурых железняков [Текст]: автореф. дис... док. техн. наук.: 05.16.02 / Нурмаганбетов Жумарза Омарович. – Караганда, 2002. – 52 с.

59. Шурхал, В.А. Агломерационный процесс. Расчеты [Текст] / В.А. Шурхал, А.К. Елисеев, Ю.Г. Вилкул, Н. И. Гармаш, В. А. Шаповалов – Киев: Наукова думка, 1999. – 360 с.
60. Малышев, В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента [Текст] / В.П. Малышев, Алма-Ата: «Наука», КазССР, 1977. – 36 с.
61. DIFFRACPlus: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
62. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2014
63. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород [Текст] / В.П. Иванова – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
64. Зацепин, А.Ф. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным [Текст] / А.Ф. Зацепин, А.А. Фотиев, И.А. Дмитриев // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, №11. – С. 288
65. Пилюян, Г.О. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации [Текст] / Г.О. Пилюян, О.С. Новикова // Журнал физической химии, 1967. – Т.12, – №3. – С. 602.
66. Пилюян, Г.О. Введение в теорию термического анализа [Текст] / Г.О. Пилюян – М.: ИЛ, 1961. – 294 С.
67. Вегман, Е.Ф. Теория и технология агломерации [Текст] / Е.Ф. Вегман – М.: Металлургия, 1974. – 288 с.
68. Чернобровин, В.П. Физико-химические и технологические особенности выплавки передельного феррохрома с использованием руд уральского региона [Текст]: автореф. дис...канд. техн. наук.: 05.16.02 / Челябинск: 1997. – 20 с.
69. Зубов, В.Л. Электрометаллургия ферросилиция [Текст] / В.Л. Зубов, М.И. Гасик – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 487 с.

70. Калиакпаров, А.Г. Изучение процесса агломерации мелочи хромовой руды Донского ГОКа с применением в качестве флюсующих материалов алюмосиликатных глин [Текст] / А.Г. Калиакпаров, А.В. Суслов, Б.Н. Нурмаганбетова, Ю.Г. Ярошенко, Л.И. Каплун, А.В. Жданов // Сталь, 2016. – №7. – С. 2 – 6.

71. Островский, Я.И. Производство кремнистых и хромистых ферросплавов [Текст] / Я.И. Островский – Краснотурьинск: Типография "Богословская", 2015. – 230 с.

72. Онорин, О.П. Расчет для спекания железорудных материалов и доменных шихт: учеб. пособие [Текст] / О.П. Онорин, Б.П. Юрьев, Л.Ю. Гилёва, С.А. Загайнов. под ред. Н.С. Шумакова – Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 87 с.

73. ТИ АЗФ-4749-22-2010 Производство офлюсованного хромового агломерата – 23 с.

74. Павлов, В.А. Технологические расчеты углевосстановительного процесса производства ферросплавов [Текст]/ В.А. Павлов, В.И. Жучков – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1994. – 28 с.

75. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. – М.: Металлургия, 1966. – 150 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ. АКТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ АО АКСУСКИЙ ЗАВОД ФЕРРОСПЛАВОВ

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор  
Аксуский завод ферросплавов –  
филиал АО «ТНК «Казхром»

В.Я. Чихичин

" 30 " \_\_\_\_\_ 2016 г.



г. Аксу  
Аксуский завод ферросплавов

### АКТ

проведения опытно-промышленных испытаний по производству агломерата из мелочи хромовых руд Донского ГОКа и выплавке с его использованием высокоуглеродистого феррохрома

В условиях экспериментально-промышленного участка цеха № 2 Аксуского завода ферросплавов с участием соискателя кафедры "Металлургия железа и сплавов" ИММТ УрФУ Нурмаганбетовой Бақыт Назарбековны и доцента этой кафедры Жданова Александра Витальевича проведены несколько серий опытно-промышленных экспериментов по спеканию мелочи хромовой руды с добавкой алюмосиликатных флюсов на укрупненной агломерационной установке экспериментально-промышленного участка цеха №2. Из опытных агломератов, полученных с применением алюмосиликатного и силикатного флюсов и их композиций (глин, микросилики) был выплавлен высокоуглеродистый феррохром в электропечи РКО-1,2 МВА с установленной мощностью трансформатора 1200 кВ·А.

На основе проведенной серии лабораторных экспериментов было предложено применение в качестве флюсующей добавки алюмосиликатных глин и их смесей с микросиликой. Для изучения влияния добавки флюсующих материалов были проведены опытные спекания аглошихт на основе материалов, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав флюсов, мас. %

Месторождение	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П.П.П.
Калкаман	-	67,80	0,87	13,51	0,57	5,26	7,36
Карасор	-	59,9	0,93	18,3	0,83	15,42	3,72
Экибастуз	-	58,24	15,88	2,95	1,30	7,10	2,0
Бускуль	-	51,8	3,07	29,6	0,3	11,63	0,5
Микросилика	-	95,5	1,04	0,53	0,42	0,74*	-
Хромовая руда (ДХ-1-4, 0-10 мм)	48,2	8,58	7,08	20,6	1,04	11,9*	1,1
Кокс	0,27 S; 0,007 P; 82,7 C						

\* FeO

На укрупненной агломерационной установке экспериментально-промышленного участка цеха №2 была получена опытная партия агломерата в количестве 11,1 т. Химический состав полученных агломератов в табл. 2.

Таблица 2 -Химический состав опытного агломерата, мас. %

Флюс	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P	C	Cr/Fe
Карасорская глина 5%	46,32	9,47	13,17	5,92	21,62	0,77	0,018	1,21	3,34
Карасорская глина 5% + микросилика 2%	45,26	9,40	14,92	5,79	21,15	0,76	0,018	1,23	3,29

Полученные агломераты использовались в качестве хроморудного сырья в рудовосстановительной электропечи РКО-1,2 МВА с установленной мощностью трансформатора 1200 кВ·А. Перед проведением кампании печь была проплавлена с применением кусковой хромовой руды на стандартной для высокоуглеродистого феррохрома шихте.

С введением в навеску агломерата электрический режим работы печи практически остался прежним, выход металла и шлака был удовлетворительным. Выплавка сплава на всех трех этапах характеризовалась стабильностью электрического режима.

Технико-экономические показатели высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительной электропечи в ходе опытно-промышленной кампании работы с хромовым агломератом и мелочью хромовой руды приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Технико-экономические показатели выплавки

Параметр	Этапы	
	Σ (I и II)	III
Вес слитков металла, т	5,5	4,5
Вес подсыпки, т	2,5	3,5
Вес металла за вычетом подсыпки, т	3	1
Общий съём электроэнергии, кВт·ч	18000	13600
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т хрома	9346	19182
Вес шлака, т	6,5	5,7
Кратность шлака	2,16	н.д.

В целом проведённая кампания показала возможность выплавки феррохрома с использованием хроморудного агломерата, полученного с применением предложенных авторами флюсов. По своему химическому составу из агломерата, полученного по опытной технологии, возможно получение стандартного феррохрома (более 65% хрома).

Внедрение данной технологии в случае соответствия промышленных показателей продемонстрированным опытно-промышленным может увеличить производительность аглоустановки на 19 %, выход годного на 14 %, снизить затраты на кусковую руду (стоимость руды приблизительно соответствует 1,3 стоимости агломерата), что в сумме может способствовать сокращению издержек при производстве высокоуглеродистого феррохрома ориентировочно на 8-10%.

Экономический эффект от использования предложенной технологии достигается за счет использования агломерата с флюсующей добавкой 5% глины Карасорского месторождения либо ее смеси дополнительной добавкой микрокремнезема.


**От ТОО «НИИЦ ERG»**

Заведующий лабораторией, д.т.н.

 А.Г. Калиакпаров

**От Аксуского завода ферросплавов**

Зам. начальника производственно-технического управления

 А.В. Перминов

Начальник технологического бюро


 М.Л. Касенюк

**От ИММТ УрФУ им. Первого  
Президента России Б.Н. Ельцина**

Доцент, к.т.н., доцент кафедры  
МЖиС

 А.В. Жданов

Соискатель кафедры МЖиС

 Б.Н. Нурмаганбетова