

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО КОМПЛЕКСНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНЕТИТОВОГО И ХРОМИСТОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Гришин А.М., к.т.н., доц., Надточий А.А., к.т.н., доц., Зыкин Е.С., студ.

Национальная металлургическая академия Украины

Abstract. There has been carried out a physicochemical analysis of the joint reduction of magnetite and chromium concentrates at temperatures excluding the formation of liquid phases. A model for the formation of a solid phase is proposed, including sequential reduction of iron and chromium, the formation of a solid solution / Fe - Cr / and its subsequent conversion to carbide. The results of kinetic studies indicate the expediency of practical implementation of the technology for producing sponge ligatures by the method of solid-phase recovery.

Ключевые слова: КОМПЛЕКСНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ, КОНЦЕНТРАТ, ЖЕЛЕЗО, ХРОМ, ЛИГАТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, КАРБИДНАЯ ФАЗА.

Вступление. Получение многокомпонентных губчатых лигатур путем твердофазного восстановления сложной шихты с участием карбидной фазы является актуальным направлением. Разработка оптимального состава шихты позволит получать лигатуру заданного состава и свойств. При использовании многокомпонентной шихты, состоящей из различных по свойствам оксидов и сложных концентратов, необходим детальный физико-химический анализ такой системы. Это позволит оптимизировать параметры процесса восстановления.

Основной материал. Выполнен анализ термодинамических и кинетических закономерностей совместного восстановления магнетитового и хромистого концентратов. Выбран вариант равного исходного соотношения $Fe_3O_4 : Cr_2FeO_4 = 1:1$ по кислороду, а также при равном участии С и H_2 в процессе восстановления.

Полученные результаты термодинамического анализа свидетельствуют о достаточно четком разделении восстановления магнетита и хромита в исследуемом температурном интервале. Восстановление Fe_3O_4 проходит ступенчато до FeO и далее до $Fe_{мет.}$ При температуре выше $\sim 1073K$ продолжается довосстановление вюститита и параллельно запускается

восстановление железа из Cr_2FeO_4 , что подтверждается появлением в системе Cr_2O_3 и отсутствием хрома или его карбидов. Следует также отметить, что металлический хром появляется при $T \sim 1200\text{K}$ и это ниже термодинамически разрешенной температуры его образования (1373K). В системе при этой температуре присутствует значительное количество углерода, но это не приводит к появлению карбидов хрома или железа, что требует более детального дополнительного анализа. Более того карбиды не образуются вплоть до 1573K . В качестве объяснения данного факта можно предположить образование твердого раствора $[\text{Fe-Cr}]$. Вместе с тем попытка сопоставить полученные результаты с диаграммой Fe-Cr встречает трудности, связанные с привязкой расчетных данных к определенной области диаграммы. По расчетам заметное количество хрома наблюдается при $\sim 1150\text{K}$, т.е. система находится в области раствора хрома в αFe . Повышение температуры сопровождается увеличением мольной доли хрома и на определенном этапе система входит в область твердого раствора хрома в γFe , пересекает ее и при температуре возможного появления жидких фаз снова попадает в область αFe . Хром обладает значительно большим сродством к углероду чем железо и в этой связи возникает вопрос: при каком содержании хрома в твердом растворе и какой температуре термодинамически возможно превращение $[\text{Fe-Cr}] \rightarrow (\text{Fe,Cr})_n\text{C}_m$? Остается не разработанным механизм формирования карбидной фазы в процессе восстановления. Такие сведения позволят выбрать оптимальные условия процесса совместного восстановления оксидов, обеспечивающие получения лигатуры с низким содержанием углерода и кислорода.

Увеличение доли углерода повышает термодинамическую вероятность процесса восстановления и появления карбидной фазы в области высоких температур ($>1510\text{K}$). Независимо от соотношения C/H_2 процесс комплексного восстановления оксидов при одинаковом соотношении по кислороду равновероятен при $T \sim 953\text{K}$. В целом же, при варьировании отношением C/H_2 для конкретных оксидов термодинамическая картина меняется незначительно. Обращает на себя внимание также термодинамическое не участие в процессе восстановления водорода при T выше $\sim 1250\text{K}$, т.е. при

температуре начала образования $Cr_{мет.}$. Можно предположить, что восстановление Cr_2O_3 до хрома происходит исключительно углеродом, но это маловероятно. Такая же закономерность наблюдается и при увеличении доли углерода (при $C+H_2=const$). Следует также отметить некое противоречие: с большей термодинамической вероятностью протекает процесс с образованием карбидной фазы и в то же время карбиды практически отсутствуют. Процесс же с образованием металлической фазы менее вероятен. Изменение соотношения между оксидами при сохранении мольной доли кислорода и стехиометрии по восстановителям ($O/C+H_2$) изменяет закономерности процесса восстановления.

Практический интерес для разработки технологии получения комплексных губчатых лигатур представляет использование паро-метановой смеси. Ранее нами выполнен термодинамический анализ восстановления оксида хрома смесями CH_4+H_2O , который показал высокую эффективность такой организации процесса. Такой процесс более термодинамически предпочтителен, чем рассмотренные выше варианты. Варьирование соотношением $Cr_2FeO_4 : Fe_3O_4$ незначительно влияет на термодинамические закономерности восстановления. В данном варианте имеют место некоторые отличия, в частности по хрому и его карбидам. Определенный интерес представляет корреляция изменений доли углерода, хрома и карбидов при $T \sim 1350K$. Снижение хрома сопровождается симметричным снижением железа, углерода и повышением доли карбидов Cr_3C_2 и Fe_3C на достаточно узком температурном диапазоне (50-60K) на фоне практически полного отсутствия Cr_2FeO_4 и Fe_3O_4 и окончательного довосстановления Cr_2O_3 . Таким образом, можно предположить, что образование карбидной фазы происходит как в процессе восстановления оксида хрома, так и по иному механизму, приводящему к незначительному снижению Cr. На заключительном этапе наблюдается возрастание доли хрома при некотором снижении карбидов. Последнее можно объяснить формированием совместных карбидов, наличие которых в моделировании не учитывалось. Однако остается не до конца разработанным механизм процесса карбидообразования, происходящий в сложной системе $Cr_3C_2 - Cr_7C_3 - Fe_3C - Cr - Fe - C$. Результаты

термодинамического моделирования позволили построить гипотетическую модель формирования твердой фазы.

Выводы. В области температур, исключающих расплавление шихты, выполнен анализ кинетических особенностей совместного восстановления Cr_2FeO_4 и Fe_3O_4 . Результаты также свидетельствуют о последовательном восстановлении железа и хрома, а на завершающем этапе процесса наблюдается параллельное довосстановление железа и хрома, сопряженное с формированием металлической и карбидной фаз. Предложена модель формирования карбидной фазы в процессе восстановления оксидов, т.е. в системе $\text{Cr} - /\text{Cr-Fe}/ - \text{Fe}_3\text{C} - \text{Cr}_n\text{C}_m$.