

ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ  
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ

На правах рукописи

ГРИНЕЦКО ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ВЫСОКО-  
УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА В ЭЛЕКТРОПЕЧАХ И РАЗРА-  
БОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОБЕЗУГ-  
ЛЕРОЖИВАНИЯ ЕГО В КИСЛОРОДНОМ КОНВЕРТЕРЕ

( специальность 05.16.02 - "Металлургия черных металлов" )

А в т о р е ф е р а т

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Академик национальной АН Украины,

доктор технических наук,

профессор Гасик М. И.

Днепропетровск

1994 г



00778524 (X)

Работа выполнена на кафедре электрометаллургии  
Государственной металлургической академии Украины.

Научный руководитель: академик национальной АН  
Украины, доктор технических  
наук, профессор Гасик М. И.

Официальные оппоненты:  
- академик АИН Украины, доктор  
технических наук, главный  
инженер ОАО Никопольский завод  
ферросплавов Коваль А. В.  
- кандидат технических наук,  
директор Запорожского завода  
ферросплавов Гаврилов В. А.

Ведущее предприятие: Государственный научно-исследо-  
вательский и проектный институт  
металлургической промышленности  
"Гипросталь"

Защита диссертации состоится "14" 02 1994 г.  
в 12<sup>30</sup> часов на заседании специализированного совета К 068.02.01  
при Государственной металлургической академии Украины.

Адрес: 320635, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Государственной металлургической академии Украины.

Автореферат разослан "12" 01 1994 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат технических наук,

доцент

Ю. С. Паниотів

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

**Актуальность работы.** Актуальность решения проблемы

производства высокоуглеродистого феррохрома углеродотермическим способом и среднеуглеродистого феррохрома кислородно-конвертерным способом с регламентируемым нормативными документами содержанием серы обусловлена изменением структуры способов производства и совершенствованием технологии выплавки коррозионнотойких сталей в электропечах и кислородных конвертерах. Положительно оценивая эти изменения, следует отметить ряд трудностей в производстве стали при использовании феррохрома с содержанием  $\geq 0,04 \% S$ . Это вынуждает производителей феррохрома искать новые эффективные методы и технологические приемы, обеспечивающие стабильно низкое содержание серы в нем.

Зарубежные фирмы-производители феррохрома применяют в шихту низкосернистые углеродистые восстановители и хромитовые руды со стабильно низким содержанием серы, и проблема снижения ее концентрации в феррохроме не имеет такой актуальности, как на отечественных заводах. Напротив, на заводах Казахстана и России для обеспечения выпуска всего объема феррохрома с регламентируемым нормативными документами содержанием  $S \leq 0,04 \%$  необходимо решить задачу по разработке эффективной технологии внепечного рафинирования феррохрома от серы.

Эта задача весьма актуальна и для ферросплавной промышленности Украины. Хотя в настоящее время феррохром на Украине не производится, однако остро стоит задача освоения производства сплавов хрома на базе Побужского месторождения хромовых руд в соответствии с Комплексной программой развития на Украине ферросплавного производства ("Гипросталь", арх. N

ТМ-96467, зак. № 92870, Об. 1994).

В связи с устойчивой тенденцией к ухудшению качества отечественных хромитовых руд усиливается актуальность научно обоснованных разработок с целью создания технологических процессов получения высокоуглеродистого феррохрома с нормированным содержанием серы, а также способов десульфурации в процессе обезуглероживания его в кислородном конвертере.

**Цель работы.** Основной целью диссертации является разработка, освоение и промышленное внедрение технологии производства среднеуглеродистого кислородно-конвертерного феррохрома с регламентированным содержанием серы ( $S \leq 0,04 \%$ ) на базе комплексных термодинамических и металлофизических исследований поведения серы при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в электропечах, среднеуглеродистого феррохрома в кислородном конвертере, лабораторных и промышленных экспериментов по десульфурации феррохрома в процессе его обезуглероживания. Для достижения указанной цели в настоящей работе поставлены и решены конкретные проблемные задачи теории и технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома в электропечах и производства на его основе среднеуглеродистого феррохрома со стабильным регламентированным содержанием серы в кислородном конвертере:

- анализ действующих на АЗФ технологий производства высокоуглеродистого и среднеуглеродистого феррохрома в аспекте полноты реализации и эффективности ранее разработанных мероприятий по стабилизации регламентированных нормативными документами уровней содержания серы в тесной взаимосвязи с улучшением технико-экономических показателей и экологии производства хромистых сплавов;

- аналитический обзор характеристики хромитовых руд, их минералогической и кристаллохимической природы во взаимосвязи с выявлением особенностей серусодержащих веществ, как в хромшпинелидах, так и в цементирующей рудные зерна породообразующей массе хромитовых руд Южно-Кемпирсайского ( Казахстан ) и Средне-Побугского ( Украина ) месторождения хромитов;

- термодинамический и кинетический анализ процессов восстановления хромитовых руд углеродом, создание на этой основе физико-химической модели поведения серы при формировании металлической, шлаковой и газовой фаз на различных стадиях окислительно-восстановительного многофакторного процесса получения высокоуглеродистого феррохрома;

- экспериментальное петрографическое и металлофизическое исследования выломок из промышленной электропечи, выплавляющей высокоуглеродистый феррохром, уточнение материального баланса серы с учетом фактически используемых шихтовых материалов и технологии ведения процесса;

- термодинамическое и опытно-экспериментальное исследования поведения серы при обезуглероживании высокоуглеродистого феррохрома, выявление влияния металлургических факторов на ее поведение в процессе производства кислородно-конвертерного среднеуглеродистого феррохрома;

- статистические исследования, обобщающие результаты промышленного освоения и внедрения практических рекомендаций по снижению выхода некондиционных по сере (  $S \geq 0,04 \%$  ) марок среднеуглеродистого феррохрома.

Научная новизна. Экспериментально изучена минералогическая

природа серы в хромитовых рудах Южно-Кемпирсайского месторождения и установлено, что сера концентрируется в основном в порообразующей массе в виде пирита; впервые обнаружены серусодержащие минералы никеля  $Ni_3S_4$  (полидимит),  $Ni_2FeS_4$  (виоларит); высказано положение, что анионы серы могут входить в кристаллическую структуру рудных хромшпинелидов благодаря кристаллохимическому соответствию  $Cr_3S_4$  и хромшпинелида.

На основании комплексных минералогических и металлофизических исследований материалов проб, извлеченных из ванны действующей и остановленной печи, обоснована физико-химическая модель превращений шихтовых материалов по горизонтам ванны печи, раскрыт механизм перехода серы из шихтовых материалов и печной атмосферы в корольки (частицы) восстановленного металла; определена серопоглощительная способность шлаков передельного феррохрома текущего производства:  $L_S = c \% S \cdot t \% S = 4...6$ .

Впервые дана физико-химическая интерпретация экспериментальных фактов о наличии хромсодержащих корольков металлической фазы различной формы (глобули, многогранники, дендриты) в закристаллизованных шлаках производства феррохрома углеродом и алюминотермическими методами, а также хромшпинелевых шлаках выплавки коррозионностойких сталей, как продукта твердофазного распада растворов хромшпинелидов по механизму окислительно-восстановительных реакций с образованием текстуры срастания частиц металлического хрома и хромистых шпичелей - ассоциация распада.

С использованием современных данных о кристаллохимии хромшпинелидов, собственных исследований и расчетов автора определено распределение двух- ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) и трехвалентных

(  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ) катионов по тетра- и октаэдрическим позициям кристаллической решетки рудного "реликта", извлеченного из ванны печи; обосновано и экспериментально подтверждено, что катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  не могут входить в кристаллическую структуру шпинелей из-за несоответствия их ионных радиусов (  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,104$  нм ,  $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,039$  нм ) требованию термодинамической устойчивости шпинелидных фаз:  $0,040 \leq r_{\text{Me}^{n+}} \leq 0,100$  нм; экспериментально показано, что катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  концентрируются в силикатной фазе.

#### Практическая ценность и реализация результатов работы.

Разработана, освоена и внедрена в производство эффективная технология десульфурации среднеуглеродистого феррохрома в процессе его получения в кислородном конвертере с использованием трехкомпонентной десульфурующей смеси  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{CaC}_2$ , формируемой из извести, плавикового шпата и углеродсодержащего материала (сажа, электродный бой ) в соотношении 5:0,7:1 ( А.с. СССР N 1507809, опубл. 15.09.89 г., бюлл. N 34 ). Внедрение разработанной технологии позволило получить экономический эффект более 700 тыс. руб в год , или 12-18 руб на б.т среднеуглеродистого феррохрома ( в ценах 1990 г. ) в среднем за период эксплуатации разработанной технологии ( 1990-1993 г.г. ).

**Апробация работы.** Результаты диссертации доложены на Всесоюзной ( г.Тула ) и Украинских республиканских (г.Днепропетровск ) конференциях, заседаниях научно-технического совета Актюбинского завода ферросплавов, научных семинарах кафедры электрометаллургии Государственной металлургической академии Украины. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных трудов, 2 авторских свидетельства.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав,

выводов, списка литературы из 141 наименования, приложений и содержит ... страниц машинописного текста, 38 рисунков и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМОРУДНОЙ БАЗЫ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА И ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

В работе исследован минералогический состав хромитовых руд месторождений Казахстана, Урала и Украины.

В соответствии с классификацией академика А.Г.Бетехтина и дополнением к ней академика Г.Соколова промышленные месторождения хромитовых руд подразделяются на 1)раннемагматические (промагматические), 2)позднемагматические (гистеромагматические), 3)гидротермальные и 4)выветривания. Разведанные месторождения хромитов в СНГ - второго типа, а по петрографическим признакам относятся к перидотитовой и габбро-норит-гарцбургитовой формациям.

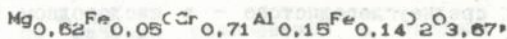
Наиболее крупным является Южно-Кемпирсайское месторождение (Казахстан), имеющее 29 % руд с  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 50$  %, 56,9 % - с  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 45...50$  %, 14,1 % - с  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 30...45$  %. Руды этого месторождения поставляются: ферросплавной промышленности (36,5 %); огнеупорной (48,6 %); химической (12,0 %); экспорт и пр. (2,9 %).

Хромитовые руды Уральских месторождений представлены в основном двумя типами хромитов - массивными (36,5...38,9 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и вкрапленными (25...35 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) - и характеризуются повышенным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 20 %).

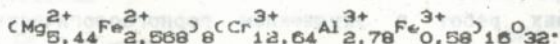
Руды Украины (Среднее Побужье) содержат около 30 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,04...0,009% S и 0,03...0,01 % P; хромшпинелиды относятся к

маложелезистым высокохромистым ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 2,4$ ),  
среднеглиноземистым.

Физико-химические свойства формирующегося в ванне ферро-хромовой печи шлака, как и весь технологический процесс восстановления хромитовой руды углеродом, определяется минералогическим составом хромшпинелидов и породообразующей массы хромитовых руд. Хромшпинелиды Южно-Кемпирсайских руд могут быть описаны кристаллохимическими формулами: - ( по Н.Х.Кадарметову )



- ( по М.Г.Курочкину )



Рудные зерна цементируются серпентином ( $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с примесями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ); а состав цементирующей связки входят также  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , асбест, минералы группы оливинна и др. Сера в породообразующей массе содержится в виде  $\text{FeS}_2$  и  $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S}_2$ . В настоящей работе в цементирующей связке хромовой руды экспериментально обнаружены полидимит  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  и виоларит  $\text{Ni}_2\text{FeS}_4$ .

В хромитовых рудах весьма велика вероятность существования серы в виде добреелита  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (группа линкента, пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}m$ ) или его твердого раствора в магнхромите (пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}m$ ) благодаря кристаллохимическому их соответствию. Это положение косвенно подтверждается установленной М.И.Гасиком с соавт. зависимостью содержания серы в хромруде от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :  $(\% \text{S}) = (\% \text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot (1 - 40,84 + 0,97(\% \text{Cr}_2\text{O}_3))$ .

Учитывая перспективность добычи хромитовых руд на Украине проведены их петрографические исследования с привлечением микро-

рентгеноспектрального анализа (МРСА). По элементному составу хромпинелиды и цементирующая связка руд Среднего Побужья не отличаются от таковых для руд Казахстана, однако  $MgO/Al_2O_3 = 0,89$  в первых и 2,7 во вторых, так что по более низкому соотношению  $MgO/Al_2O_3$  руды Побужья более благоприятны для выплавки феррохрома. Содержание серы в этих рудах находится в пределах от 0,009 до 0,04 % и концентрируется она в основном в цементирующей связке.

Анализ технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома в электропечах и среднеуглеродистого - в кислородном конвертере в условиях АЗФ с использованием хромовых руд Южно-Кемпирсайского месторождения (ДонГОК) показал следующее. В связи с понижением уровня горных работ и ухудшением горногеологических условий возрастает доля добычи высокосернистой руды в то время как действующие схемы обогащения не обеспечивают снижения серы в ней. В соответствии с планом ДонГОКа на 1991-1995 г.г. из 18,2 млн.т общей добычи 4,3 млн.т (или 24 %) руды будет поставлено с 0,068...0,095 % S. Ситуация еще более усложняется из-за приостановки поставок на АЗФ низкосернистых восстановителей (Ленинск-Кузнецкий полукокс, Краснобродский уголь). Технологические возможности действующих на АЗФ технологий в отношении снижения серы в феррохроме весьма ограничены. Из выполненного анализа действующих технологий производства высоко- и среднеуглеродистого феррохрома следует также, что дальнейшее их совершенствование может быть наиболее эффективным только при наличии тщательно разработанной научно обоснованной физико-химической модели поведения серы в восстановительных условиях электроплавки и окислительных условиях рафинирования феррохрома в кислородном конвертере. Решение задач явилось основной целью настоящей работы.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, МЕТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХРОМ-ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД-СЕРА В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРКОВ ФЕРРОХРОМА

Знание фазовых равновесия в системах Cr-C и Cr-Fe-C в широкой области концентрации хрома и углерода является основой для разработки надежной научно обоснованной физико-химической модели процессов восстановления хромитовых руд углеродом. В этой связи ниже приводятся новые и уточненные данные по этим системам.

Данные по фазовым равновесиям в системе Cr-C уточнены Р. Беркане, а также В. Г. Иванченко и В. В. Погореловой:

Равновесие	Температура, К
$W \rightarrow Cr + Cr_{23}C_8$	$1874 \pm 2$
$W + Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{23}C_8$	$1908 \pm 2$
$W \rightarrow Cr_7C_3 + Cr_3C_2$	$2028 \pm 3$
$W + C \rightarrow Cr_3C_2$	$2123 \pm 8$

Показано, что  $Cr_7C_3$  плавится конгруэнтно при  $2058 \pm 3$  К (2050 К по Р. Беркане), а не превращается перитектически. Наиболее достоверные данные по кристаллохимии карбидов хрома:  $a = 1,068$  нм ( $Cr_{23}C_8$ );  $a = 1,401$  нм и  $c = 0,453$  нм ( $Cr_7C_3$ );  $a = 1,147$  нм,  $b = 0,5545$  нм,  $c = 0,283$  нм ( $Cr_3C_2$ ). CrC стабилен в интервале 1500 - 2100 К, энтальпия его образования  $\Delta H_{298} = -10,9$  кДж/моль. Неравновесный  $Cr_3C$  имеет структуру типа  $Fe_3C$ :  $a = 0,458$  нм;  $b = 0,512$  нм;  $c = 0,680$  нм. Энергия Гиббса образования карбидов хрома (Дж/моль):

$Cr_{23}C_8$	$\Delta G_f = -13180 - 2,33 T$	$\Delta H_{298} = -15000$ ;
$Cr_7C_3$	$\Delta G_f = -17240 - 3,63 T$	$\Delta H_{298} = -21000$ ;
$Cr_3C_2$	$\Delta G_f = -17210 - 3,52 T$	$\Delta H_{298} = -27000$ .

В системе Cr-Fe-C (0...100 % Cr и 0...8 % C) поверхность ликвидус имеет сложный характер, а первично кристаллизующиеся фазы

представленные  $\alpha$  и  $\gamma$  структурами и сложными карбидами  $(Cr, Fe)_{23}C_8$ ,  $(Cr, Fe)_7C_2$  и  $(Fe, Cr)_3C$  занимают различные по простиранию и конфигурации концентрационные области. Исследованиями В.Т. Витусевича с соавт. установлено, что в жидких сплавах Cr-Fe-C (1973 - 2160 K) по мере приближения концентрации C к насыщению  $\Delta\bar{H}_{Cr}$  и  $\Delta\bar{H}_{Fe}$  резко снижаются ( $\Delta\bar{H} < 0$ ), а  $\Delta\bar{H}_C$  - увеличивается ( $\Delta\bar{H} > 0$ ). Сложные зависимости  $\Delta\bar{H}$  (перегибы и экстремумы на кривых) связаны с микронеоднородностью расплавов, что косвенно подтверждается данными Г.В. Тягунова и др. по исследованиям кинематической вязкости  $\nu$  расплавов Cr-Fe-C.

Термодинамика и фазовые равновесия в системах Cr-S, Cr-Fe-S и Cr-Fe-C-S важны для понимания природы серы в феррохроме и ее поведения в технологических процессах производства хромистых сплавов.

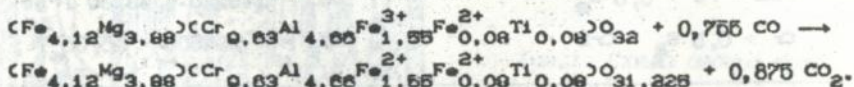
В системе Cr-S идентифицированы CrS (гекс.,  $D_{Sh}^4$ -С6/ммс,  $a = 0,344$  нм,  $c = 0,575$  нм,  $t_{пл} = 1550$  °C),  $Cr_7S_8$ ,  $Cr_5S_6$ ,  $Cr_3S_4$  (гекс.  $a = 0,314$  нм,  $c = 0,533$  нм) и два состава около  $Cr_2S_3$ .

Сульфиды системы Cr-Fe-S имеют гексагональную структуру типа  $Fe_{1-x}S$ , шпинели  $FeCr_2S_3$ , моноклинную  $Cr_3S_4$ , гексагональную  $Cr_{1-x}S$ . Тиохромат железа разлагается по перитектической реакции  $FeCr_2S_4 \rightarrow Cr_2S_3 + FeS$ . Коэффициенты диффузии серы  $D_{Fe-18\%Cr} = 0,17 \cdot 10^{-2} \exp(-184/RT)$ ,  $D_{Fe-26\%Cr} = 3,06 \cdot 10^{-2} \exp(-171/RT)$ ,  $D_{Fe-34\%Cr} = 6,18 \cdot 10^{-2} \exp(-177/RT)$ . По этим данным в настоящей работе определен  $D_{Fe-65\%Cr} = 18 \cdot 10^{-2} \exp(-172/RT)$ . Зависимость коэффициента активности серы дается выражением  $\lg f_S = -0,020 [\%Cr]_{Fe-Cr}$  (Адахи Акиро, Морита Цен-Ихиро).

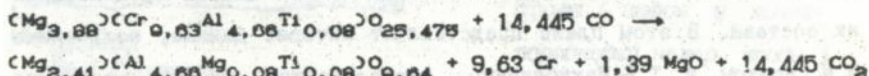
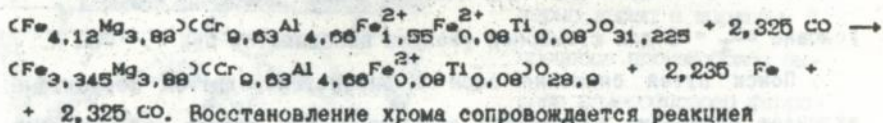
Коэффициенты распределения серы между шлаком и феррохромом в зависимости от содержания углерода и кремния в последнем (Г.Г. Сурсаев):  $L_{S(C)} = 0,63\epsilon [\%C] - 1,81$ ;  $L_{S(Si)} = 3,36 [\%Si] - 1,15$ .

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ХРОМИТОВЫХ РУД УГЛЕРОДОМ, ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗ В ХОДЕ ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Используемая для получения феррохрома хромруда ДонГОКа представлена в основном хромпиннелидами, поэтому анализ процессов восстановления рассмотрен с позиций поведения катионов хрома и железа в них при углеродотермическом процессе. На первом этапе восстановительного процесса имеет место косвенное восстановление  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях до  $Fe^{2+}$  без диффузионного перемещения последних в тетраэдрические позиции:

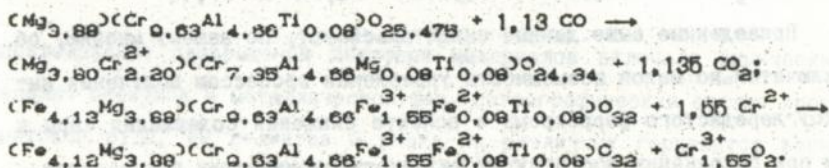


На следующей стадии появляется металлическое железо:

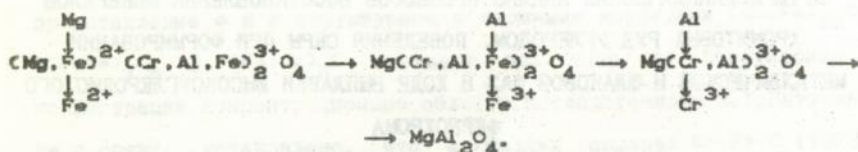


в соответствии с которой часть  $Mg^{2+}$  выделяется в самостоятельную фазу  $MgO$ , часть - переходит из тетра- в октаэдрическое окружение.

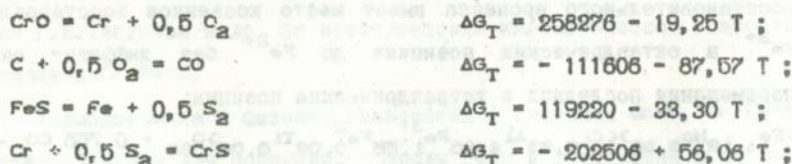
Наряду с указанной протекают также реакции:



Механизм взаимодействия хромита с углеродом может быть представлен также схемой:



Принимая выводы геохимиков и минералогов о том, что сера в хромовых рудах присутствует в виде пирита, в настоящей работе рассмотрели термодинамику "сульфидирования" хрома при его восстановлении углеродом в присутствии FeS при участии  $\text{Cr}^{2+}$ :



Условие  $\Delta G_T = 0$  для суммарной реакции выполняется при  $T = 754 \text{ K}$ .

Поиск путей снижения серы в высокоуглеродистом феррохроме включает повышение сульфидной емкости печных шлаков оптимизацией их состава. В этом плане представляют интерес данные, полученные М.И. Гасиком и Т.Б. Жакибековым, исследовавшим влияние отношения  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на коэффициент распределения серы  $L_S = (\%S)_{\text{ж}} / (\%S)_{\text{т}}$ :

$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,64	2,47	1,72	1,65
$L_S$	3,85	5,43	6,74	7,10

Приведенные выше данные свидетельствуют, по нашему мнению, об исключительно малой возможности управления процессом получения высокоуглеродистого феррохрома в аспекте снижения содержания серы в нем при сохранении достигнутых технико-экономических показателей.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВАННЫ РУДОВОССТАВЛЯЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ, ВЫЛОМОК ИЗ ХАРАКТЕРНЫХ ЗОН И РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЕРЕХОДА СЕРЫ ИЗ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫЙ ФЕРРОХРОМ

Материалом для исследования послужили выломки из остановленной и действующей печи, выплавляющих высокоуглеродистый феррохром. Схема отбора проб из ванн представлена на рис.1. Комплексное

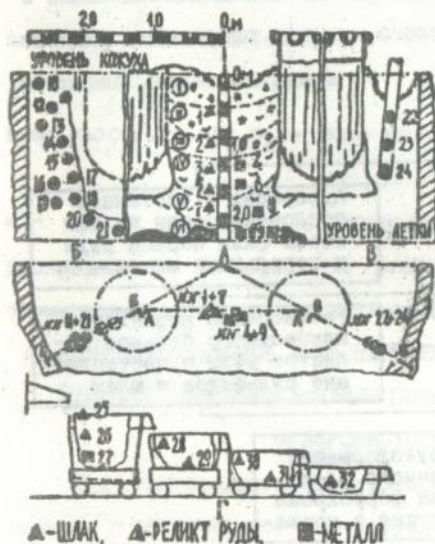


Рис.1. Схема отбора проб из гарниссажа, ванны печи, керна, ковша и шлаковен в процессе производства высокоуглеродистого феррохрома (цифры у точек - порядковый номер пробы)

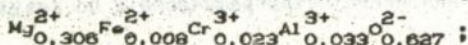
исследование превращений шихтовых материалов включало химический анализ оксидной и металлической фаз, петрографический анализ хромитовой руды, ее реликтов и шлака из различных горизонтов ванны печи, МРСА структурных составляющих металлической и оксидной фаз. Природу серы в шихтовых материалах, полупродуктах и продуктах выплавки устанавливали петрографически и по результатам МРСА.

Сера в исследованных пробах проявляется исключительно в сульфидах, расположенных преимущественно в объеме и оторочке корольков металла. По данным настоящих исследований нет оснований считать, что сульфидные выделения представлены только мономинеральными фазами типа  $(Fe, Cr)_2S_3$ ,  $(Cr, Fe)_3S_4$  или  $FeCr_2S_4$ ,  $Cr_2S_3$ . Природа выявленных в настоящей работе "сульфидов" ближе к понятию сульфидных хромистых эвтектик, кристаллизующихся по механизму кооперативного роста. На основании выполненных исследований с учетом выполненного термодинамического анализа предложена физико-химическая модель перераспределения серы между металлом, шлаком и газовой фазой ферросплавной печи :

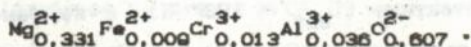


В целях уточнения природы "реликтов" хромруды и механизма ее восстановления при производстве высокоуглеродистого феррохрома выполнен расчет распределения катионов по структурным позициям решетки шпинели в пробах материалов из зон печи в соответствии со схемой, приведенной на рис.1. Соответствующие кристаллохимические структуры шпинелей материала реликта можно представить формулами:

образец 5

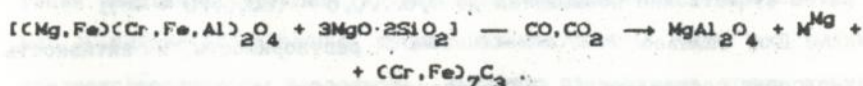


образец 6



Расчетная формула шпинели свидетельствует об имеющем место "пересыщении" тетраэдрических позиций катионами магния, следовательно в гипотетическом обменном равновесии  $\langle \text{MgO}, \text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{CaO} \rangle \rightarrow$  шпинель + шпинелид наметилась тенденция к смещению процесса трансформации минеральных соотношений до полного исчезновения одной из фаз переменного состава: магнезиовюкстита  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Анализ полученных данных показывает, что в ходе восстановления при сохранении формы куска руды развивается дифференциация исходного сырья по схеме:



$\text{M}^{\text{Mg}}$  - минал, совокупность минеральных фаз, определяющих катионное распределение в структуре решетки путем изоморфного замещения элементов, выделения или растворения какой-либо фазы.

#### Б. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ ПРИ КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНЕ-УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Ход кислородно-конвертерного процесса в термодинамическом аспекте в значительной мере определяется окислительным потенциалом системы "металл-шлак-газ", что обусловило необходимость анализа новых литературных данных о растворимости и активности кислорода в железохромистом расплаве.

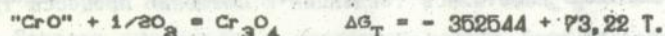
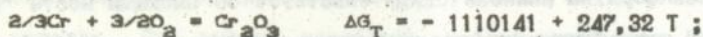
Растворимость кислорода в хроме (Е.Фромм, Е.Гербхардт):

$$f_{\text{O}_2}^{\text{Cr}} = 0,5 \lg P_{\text{O}_2} - 3,96 + 11600/T.$$

В расплаве  $\text{Cr}-\text{O}$  всегда будут присутствовать ионы  $\text{Cr}_2^{2+}$ , а активность  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,025 + 0,015 (2265 \text{ K})$ . Причем, по новым данным о фазовых равновесиях в системе  $\text{Cr}-\text{O}$  составу  $x_{\text{O}} = 0,499$  соответ-

вует эвтектика ( $T_{\text{эвт}} = 1937 \text{ K}$ ), а не самостоятельная фаза  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Конденсированные оксиды в системе  $\text{Cr}-\text{O}$  образуются по реакциям:



Бесыма велика также вероятность образования  $\text{Cr}^{\text{B}+}\text{O}_3$  при кислородной продувке феррохрома (Н. Биркс и Дж. Майер).

Растворимость кислорода в сплавах  $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{O}$  снижается с 0,24 % до 0,016 % (0...6 % Cr), далее не изменяется (6...16 % Cr), а затем существенно повышается до 0,5...0,6 % (60...70 % Cr).

Для сплавов  $\text{Fe}-70\%\text{Cr}-\text{Cb}...0\%\text{S}$  растворимость и активность кислорода составляют (В. С. Тхоревский с соавт.):

[% С]	5,0	7,0	7,5	8,0	9,0
[% O]	0,090	0,0060	0,0055	0,0050	0,0075
$a_{\text{O}}$	0,0074	0,0035	0,0012	--	0,0010

В целях обоснования направлений поиска путей снижения серы в среднеуглеродистом феррохроме выполнен материальный баланс кислородно-конвертерного процесса, который показал, что 67,9 % S остается в металле, 22,6 % - переходит в шлак, 5,7 % - в улет и 3,8 % - удаляется со скрапом (%S = 0,045 в скапе и 0,032 в металле); определен коэффициент распределения серы  $L_S = (\%S) / (\%S) = 3,12$ .

Природа серы в среднеуглеродистом феррохроме определена в настоящей работе по результатам исследований металла и шлака кислородно-конвертерного процесса. Сера в феррохроме присутствует в виде 1) гетерофазных глобулярных включений в центре которых - сульфидная фаза, а оторочка - хромсиликатная фаза и 2) индивидуализированных сульфидных эвтектик, причем преобладающим является первый

тип включений. Состав глобулей по данным МРСА (% масс.): 40,34... 42,19 Cr; 9,54...13,82 Si; 0,48...9,45 S. Структура конвертерных шлаков после их довосстановления представлена шпинелью  $Mg(Cr, Al)_2O_4$ , стеклом (окислы Cr, Si, Mg, Al) и многокомпонентной эвтектикой (окислы Cr, Si, Mg, Al, Ca), сера обнаруживается в металлических корольках ( $Cr + \alpha Fe$ ) в виде самостоятельной фазы, по химическому составу соответствующей сульфидным глобулям в феррохроме. Сера входит также в состав стекла и многокомпонентной эвтектики и по результатам МРСА связана с  $CaO$ .

В настоящей работе впервые дана научно обоснованная интерпретация наличия ассоциации "хромшпинелид-металлический королек хрома" в закристаллизованных хромшпинелевых шлаках (как то: шлаки среднеуглеродистого феррохрома, выплавки феррохрома углеродо- и алминотермическими методами, хромшпинелевые шлаки выплавки коррозионностойких сталей). С привлечением современных петрогенетических данных доказано, что ассоциации есть продукт распада растворов хромшпинелидов по механизму, связанному с превращениями в окислительно-восстановительных условиях, что характеризует его еще и как субсолидусное окисление или восстановление: частицы хрома, обнаруживаемые в ассоциации "хромшпинелид-хром" имеют двойное происхождение - первичные образуются ниже эвтектической температуры как компонент эвтектики системы Cr-O, приравненной по составу  $x_O = 0,499$  к "CrO", а вторичные - при распаде  $Cr_3O_4$ , имеющего структуру шпинели  $CrO \cdot Cr_2O_3$ .

#### 6. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ФЕРРОХРОМА ПРИ ЕГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИИ В КОНВЕРТЕРЕ В УСЛОВИЯХ

##### АКТЮБИНСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ

В настоящей работе на основании выполненных исследований

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

разработаны и испытаны в промышленном масштабе в условиях АЗФ следующие методы десульфурации феррохрома в процессе его конвертирования: 1) повышенный расход кислородного дутья (от 100 до 130 м<sup>3</sup>/т); 2) комбинированный режим продувки (70...80 % времени по действующей технологии, 20...30 % - с приподнятой на 300 мм фурмой); 3) присадка в конвертер 10...12 кг/т извести; 4) присадка двухкомпонентной смеси (20 кг/т CaF<sub>2</sub>, 100 кг/т CaO). Результаты исследования представлены в виде зависимостей содержания серы в среднеуглеродистом феррохроме  $[S]_{c/y}$  от ее концентрации в заливаемом в конвертер передельном феррохроме  $[S]_п$ :

- *тенуция технология*  $[S]_{c/y} = 0,006 + 0,75 [S]_п$ ;

- *повышенный расход дутья*  $[S]_{c/y} = 0,047 - 0,55 [S]_п$ ;

- *"мягкая" стадия продувки*  $[S]_{c/y} = 0,011 + 0,53 [S]_п$ ;

- *обработка известью*  $[S]_{c/y} = -0,006 + 1,00 [S]_п$ ;

- *обработка смесью CaO-CaF<sub>2</sub>*  $[S]_{c/y} = 0,018 + 0,36 [S]_п$ .

В дальнейшем была испытана и принята технология десульфурации трехкомпонентной смесью известь - плавиковый шпат - углеродистый материал в соотношении 5:0,7:1 (А.с. № 1507809 от 15.09.89 г.). В ходе испытаний установлено, что сера перераспределяется следующим образом: 51,8 % - в металл (против 69,8 % по действующей технологии); 27,6 % - в шлак (21,0 %); 20,6 % - в газовую фазу (9,2 %).

По итогам внедрения разработанной технологии за 1990 - 1993 г.г. абсолютное снижение серы в среднеуглеродистом феррохроме  $\Delta[S]$  в процессе конвертирования составляет  $\Delta[S] = -0,002...0,013$  % (в среднем  $\Delta[S]_{ср} = 0,0052$  %) при  $[S]_п = 0,015$  % и  $\Delta[S] = 0,03...0,04$  % ( $\Delta[S]_{ср} = 0,036$  %) при  $[S]_п = 0,067$  %; степень десульфурации изменялась от  $\eta = 3...25$  % ( $\eta_{ср} = 18$  %) при  $[S]_п = 0,015$  % до  $\eta = 47...69$  % ( $\eta_{ср} = 57$  %) при  $[S]_п = 0,067$  %.

В 1990 г. по объекту разработки обработано 15060 б.т феррохрома, в 1991 г. - 14842 б.т. За счет повышения выхода феррохрома с  $S < 0,04$  % экономический эффект составил в 1990 г. 709769 руб., в 1991 г. - 716137 руб. За период 1992 - 1993 г.г. экономический эффект 12,71 - 16,08 руб/б.т (в сопоставимых ценах 1990 г.).

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Ниже приведены наиболее существенные результаты, полученные в настоящей диссертационной работе.

1. На основании анализа петрографических данных и результатов исследований с учетом опыта промышленной практики обогащения хромитовых руд на Донском ГОКе (Казахстан) показано, что с понижением горизонтов выемки руды карьерным и шахтным методами повышается содержание серы в ней. По технически обоснованным данным в 1993 г. половина хромовой руды (концентрата) для Актюбинского завода ферросплавов содержала до 0,08 % S против  $\leq 0,05$  % S по действующим нормативным документам. По прогнозу на 1994 г. содержание серы в хромовых рудах Донского ГОКа повысится до 0,09 %. Это обстоятельство еще более обострит актуальность проблемы снижения серы в высоко- и среднеуглеродистом феррохроме.

2. Экспериментально с применением современной аппаратуры и методик физико-химических исследований изучена минералогическая (петрографическая) природа серы в хромитовых рудах Южно-Кемпирсайского месторождения хромитов. Подтверждено, что сера концентрируется в основном в породообразующей массе в виде пирита. Впервые обнаружены также серусодержащие соединения никеля, которые могут быть идентифицированы как минералы полидимит ( $Ni_3S_4$ ) или виоларит ( $Ni_2FeS_4$ ). Высказано также важное для понимания физико-химических аспектов поведения серы при выплавке

высокоуглеродистого передельного феррохрома положение, что анионы серы могут входить в кристаллическую структуру рудных хромшпинелидов благодаря кристаллохимическому соответствию сульфида  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  и хромшпинелидов; это подтверждается также ранее установленной М. И. Гасиком, Т. Б. Жакибековым зависимостью  $(\% \text{S}) = (\% \text{Cr}_2\text{O}_3) / (-40,84 + 0,97 \text{Cr}_2\text{O}_3)$ . Из-за относительно малых концентрация серы в твердом растворе хромшпинелидов (магнезиохромите) количественное определение ее с использованием микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) не представилось возможным. Действующие на Донском ГОКе схемы обогащения хромитовой руды не могут обеспечить сколько-нибудь существенного снижения в ней содержания серы.

3. Выполнен термодинамический анализ реакций восстановления минералов хромитовых руд углеродом и оценена роль изменяющейся по химическому составу по высоте печи хромсодержащей фазы в процессе распределения серы между продуктами окислительно-восстановительных реакций в ванне феррохромовой печи. Показана сложная физико-химическая картина перехода серы из шихтовых материалов и печной атмосферы в корольки (частицы) восстановленного металла. Проведен термодинамический анализ процессов шлакообразования и определена серопоглощительная способность шлаков передельного феррохрома текущего производства: коэффициент распределения серы зависит от ряда факторов и составляет  $L_S = (\% \text{S}) / (\% \text{S}) = 4...6$ .

4. С целью выявления факторов, способствующих снижению перехода серы из шихтовых материалов в феррохром, обобщены и проанализированы новые данные о фазовых равновесиях в тетраэдрной системе хром - железо - углерод - сера и составляющих ее частных системах. Подтверждено, что растворимость серы в железохромуглеро-

дистых расплавах в области концентраций передельного феррохрома снижается при увеличении концентрации углерода и растет с увеличением концентрации хрома.

5. Выполнены комплексные минералогические и металлофизические исследования материалов проб, извлеченных из ванн действующей и остановленной феррохромовых печей типа РК0-16,5. По материалам исследования предложена вероятная схема физико-химических превращений шихтовых компонентов по различным горизонтам ванны печи в ходе восстановительных процессов при выплавке высокоуглеродистого феррохрома.

6. С использованием современных данных о кристаллохимии хромшпинелидов определено распределение двух- ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) и трехвалентных ( $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) катионов по тетра- и октаэдрическим позициям кристаллической решетки рудного "реликта", что имеет важное значение для прогнозирования процесса восстановления рудных хромшпинелидов (магнезиохромита и др.) углеродом при выплавке феррохрома. Обосновано и экспериментально подтверждено, что катионы  $Ca^{2+}$  и  $Si^{4+}$  не могут входить в кристаллохимические структуры шпинелей из-за несоответствия размеров их ионных радиусов ( $r_{Ca^{2+}} = 0,104$  нм,  $r_{Si^{4+}} = 0,039$  нм) требованию термодинамической устойчивости шпинелидных фаз:  $0,040 \leq r_{Me} \leq 0,10$  нм. Катионы Ca и Si как показано в ходе исследований, концентрируются в силикатной фазе.

7. Впервые дана физико-химическая интерпретация известных экспериментальных фактов о наличии хромсодержащих корольков металлической фазы различной формы (глобули, многогранники, дендриты) в закристаллизованных шлаках производства феррохрома углеродо- и алюминотермическими методами, а также хромшпинелевых шлаках

выплавки коррозионностойких сталей: как продукта твердофазного распада растворов хромшпинеллидов по механизму окислительно-восстановительных реакций с образованием текстуры срастания частиц металлического хрома и хромистых шпинелей - ассоциация распада.

8. Выполнен термодинамический анализ реакций окисления компонентов высокоуглеродистого феррохрома при его рафинировании в кислородном конвертере. Обобщены новые данные о растворимости кислорода в бинарной системе хром - кислород и обращено внимание на особенности фазовых равновесий в системе хром - кислород, в частности, отсутствии самостоятельной фазы  $CrO$ . Показано, что составу  $x_O = 0,499$  в системе хром - кислород соответствует эвтектика ( $T_{эвт} = 1937$  К).

Показано, что процессы десульфурации феррохрома при его конвертировании блокируются реакциями окисления хрома и углерода. По этим причинам 69,8 % серы, поступающей с передельным феррохромом, остается в среднеуглеродистом феррохроме. В случае высокого окислительного потенциала самородного шлака в него переходит только 21 % серы, а 9,2 % удаляется с конвертерным газом.

9. На основании выполненных комплексных физико-химических исследований поведения серы на различных технологических стадиях подготовки шихты, электроплавки и конвертирования высокоуглеродистого феррохрома предложены и опробованы технические мероприятия по десульфурации среднеуглеродистого феррохрома в процессе его конвертирования, направленные на регламентацию режима продувки, шлакового режима и повышения десульфурующей способности шлака. Обоснованы, выбран и оптимизирован состав флюсующих десульфурующих добавок на основе известняка, плавикового шпата и

углеродсодержащего материала в соотношении 5:0,7:1 при общем расходе смеси 13...14 кг/т передельного феррохрома, что обеспечило сокращение доли серы, сохраняющейся в металле, с 68 % до 62 % отн.

10. В результате освоения и внедрения разработанной технологии производства высоко- и среднеуглеродистого феррохрома с регламентированным техническими требованиями содержанием серы изменилась структура выхода кислородно-конвертерного феррохрома по маркам: 32-34 % ФХ200А (против 19-21 % по действующей технологии); 66-68 % ФХ200Б (против 38-40 %); 0,2-0,5 % ФХ650А (против 30-32 %); 0,1-0,4 % ФХ650Б (против 7-8 %). Экономический эффект от снижения выпуска некондиционных марок продукции и потерь, связанных с переназначением металла в другие марки по ТУ 14-149-31-81 и ГОСТ 4757-91, составил более 700 тыс. рублей в год (в ценах 1990 г.). За два прошлых года после внедрения технологии десульфурации среднеуглеродистого феррохрома экономический эффект составил 1426 тыс. руб. В целом экономическая эффективность оценивается в 12-18 руб/б.т. феррохрома (за период 1990-1993 г.г.) в сопоставимых ценах 1990 г.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Гриненко В.И., Ем П.А., Гасик М.И. Обработка феррохрома рафинирующими смесями // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1989. - №. - С. 149-150.

2. Гасик М.И., Новиков Н.В., Гриненко В.И., Горобец А.П. Исследование изменения состава природных хромшпинелидов при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных электропечах // Сталь. - 1993. - №9. - С. 56-59.

3. Гасик М.И., Воробьев Н.К., Полещук Н.П., Гриненко В.И. Металлургические свойства хромитовых концентратов из хромитов

Побужского месторождения // Сталь. - 1994. - №11. - С.64-69.

4. Гриненко В.И., Ем П.А. Об особенностях поступления в феррохром серы при углеродотермическом восстановлении хромовых руд // Физико-химия процессов восстановления металлов. - Днепропетровск: ДМЕТИ, 1988. - С.139.

Б. Ем П.А., Гриненко В.И., Мельберг Б.Р. Физико-химическая модель поступления серы в феррохром в ходе рудно-термической электроплавки // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. - Днепропетровск: Обл. книжная типография, 1989. - С.60-61.

Б. Гриненко В.И., Ем П.А., Мороз А.Н. Исследование структуры конвертерных шлаков среднеуглеродистого феррохрома // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. - Днепропетровск: Обл. книжная типография, 1989. - С.62-63.

7. Гриненко В.И., Ем П.А., Новиков Н.В. Механизм перераспределения серы между продуктами конвертерной плавки среднеуглеродистого феррохрома // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. - Днепропетровск: Обл. книжная типография, 1989. - С.69-80.

В. Гриненко В.И., Ем П.А. О влиянии технологических факторов на рафинирование феррохрома от серы при кислородной продувке в конвертере // Интенсификация металлургических процессов и повышение качества металлов и сплавов. - Тула: ТППО, 1989. - С.17-18.

9. А.С. СССР № 1507809, МКИ С21С 7/06. Способ рафинирования феррохрома. / ДМЕТИ, Ем П.А., Гриненко В.И. и др. // Спубл. Бюлл. № 34. - 1989.

10. А.С. СССР № 1585341, МКИ С21С 7/06. Способ рафинирования

феррохрома в ковше. / ДМЕТИ, Ем П.А., Гриненко В.И. и др. // Оpubл. Бюлл. N 30. - 1990.

Grinenko V.I. The Investigation of Sulphur Behaviour During the Melting of High-Carbon Ferro-Chromium in Electric Furnaces, and Elaboration of Desulphurization Technology in the Process of its Decarbonization in an Oxygen Converter.

This thesis has been submitted for a Candidate of technical sciences degree in speciality 05.16.02 "Ferrous Metallurgy", Ukrainian Metallurgical State Academy, Dnepropetrovsk, 1994.

Eight research works and two patents are being defended. They contain theoretical investigations of sulphur behavior both during the melting of high-carbon ferro-chromium in an electric furnace and through the process of its decarbonization in an oxygen converter when medium-carbon ferro-chromium is obtained. In addition they contain the results of experimental research in laboratory and industrial conditions. Studies have been completed on the mineralogical nature of sulphur in chromit ores in Ukraine and Kazakhstan. As a result of these studies a probable scheme of physicochemical transformation of mine materials in electric furnaces while obtaining high-carbon ferro-chromium has been suggested. Also the first physicochemical interpretation of experimental facts about the presence of chromium-containing metal reguluses in chromium-spinel slages which are the product of solid-phase desintegration of chromium spinelid solutions, which in its turn is the result of redox reaction with the formation of the texture of particles intergrowth of chromium metal and chromium spinel (decomposition associations) has been submitted. The industrial introduction of the proposed method of

ferro-chromium desulphurization during its decarbonization in an oxygen converter has been conducted. Some important data on its effectiveness in the process of technology exploitation have been submitted.

Key words:

melting of high-carbon ferro-chromium, sulphur behaviour, desulphurization, oxygen converter.

Гриненко В.И. Исследование поведения серы при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в электропечах и разработка технологии десульфурации в процессе обезуглероживания его в кислородном конвертере.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - металлургия черных металлов, Государственная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, 1994.

Защищается 8 научных работ и 2 авторских свидетельства, которые содержат теоретические исследования поведения серы в ходе выплавки высокоуглеродистого феррохрома в электропечи и в процессе обезуглероживания его в кислородном конвертере при получении среднеуглеродистого феррохрома, а также результаты экспериментальных исследований в лабораторных и промышленных условиях. Изучена минералогическая природа серы в хромитовых рудах Украины и Казахстана, предложена вероятная схема физико-химических превращений шихтовых материалов в электропечи по ходу процесса получения высокоуглеродистого феррохрома, впервые дана физико-химическая интерпретация экспериментальных фактов о наличии хромсодержащих корольков металла в хромшпинелиевых шлаках как продукта твердофазного распада растворов хромшпинелидов по

механизму окислительно-восстановительных реакций с образованием текстуры срастания частиц металлического хрома и хромистых шпинелей - ассоциация распада. осуществлено промышленное внедрение предложенного метода десульфурации феррохрома в процессе его обезуглероживания в кислородном конвертере, приводятся данные о его эффективности в процессе эксплуатации технологии.

Ключевые слова:

выплавка высокоуглеродистого феррохрома, поведение серы, десульфурация, обезуглероживание, кислородный конвертер.







AB 31.792