
Н.П. Лякишев
М.И. Гасик
В.Я. Дашевский

Металлургия ферросплавов

Часть 3. Metallургия железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура, электрокорунда и флюсов. Ферросплавные печи и самообжигающиеся электроды

Учебное пособие



Кафедра экстракции и рециклинга черных металлов

Н.П. Лякишев

М.И. Гасик

В.Я. Дашевский

Металлургия ферросплавов

Часть 3. *Металлургия железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура, электрокорунда и флюсов. Ферросплавные печи и самообжигающиеся электроды*

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности Металлургия черных металлов

Рецензент
канд. техн. наук *Г.И. Котельников*

Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я.

Л97 **Металлургия ферросплавов: Ч. 3. Metallургия железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура, электрокорунда и флюсов. Ферросплавные печи и самообжигающиеся электроды: Учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 100 с.**

В учебном пособии изложены физико-химические основы высокотемпературных процессов получения железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура углеродо-, силико- и алюминотермическими методами. Рассмотрены технологии промышленного производства этих ферросплавов, характеристики шихтовых материалов, технологические параметры процессов выплавки. Описаны технологии выплавки электрокорунда и электроплавленных флюсов. Приведено описание ферросплавных печей. Рассмотрены конструкция и технология изготовления самообжигающихся электродов.

Задача пособия состоит в формировании у студентов представлений о теории и современных технологиях производства ферросплавов.

Соответствует программе курса «Metallургия ферросплавов».

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям «Metallургия черных металлов», «Metallургия техногенных и вторичных ресурсов» и «Metallургия цветных металлов».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
16. Железоуглеродистые сплавы.....	6
16.1. Свойства железа и его соединений.....	6
16.2. Восстановление железа углеродом и газами.....	9
16.3. Электротермия чугуна.....	10
17. Ферроникель.....	14
17.1. Свойства никеля и его соединений.....	14
17.2. Минералы и руды никеля.....	20
17.3. Технология получения и рафинирования ферроникеля.....	21
18. Кобальт.....	26
18.1. Свойства кобальта и его соединений.....	26
18.2. Минералы и руды кобальта.....	30
18.3. Технология получения кобальта.....	31
19. Феррофосфор.....	36
19.1. Свойства фосфора и его соединений.....	36
19.2. Минералы и руды фосфора.....	39
19.3. Термодинамика реакций восстановления фосфора.....	40
19.4. Подготовка фосфоритов к электроплавке.....	41
19.5. Электропечи для восстановления фосфора.....	42
19.6. Электротермия фосфора.....	43
20. Ферроселен и ферротеллур.....	45
20.1. Свойства селена, теллура и их соединений.....	45
20.2. Селен- и теллурсодержащие руды.....	48
20.3. Легирование стали селеном и теллуrom.....	49
21. Электрокорунд.....	51
21.1. Свойства корунда.....	51
21.2. Технология электрокорунда.....	52
22. Электроплавленные флюсы.....	58
22.1. Требования к флюсам и способы их получения.....	58
22.2. Электроплавка флюсов.....	59
22.3. Поведение примесей при электроплавке флюсов.....	61
23. Ферросплавные печи.....	64
23.1. Общие сведения.....	64
23.2. Рудно-термические электрические печи.....	66
23.2.1. Конструкции рудно-термических печей.....	66
23.2.2. Ванна рудно-термической печи.....	72

23.2.3. Механизм вращения ванны рудно-термической печи	73
23.2.4. Свод рудно-термической печи	75
23.2.5. Обеспечение печей шихтой	76
23.3. Рафинировочные электрические печи	82
24. Самообжигающиеся электроды	87
24.1. Конструкция самообжигающихся электродов.....	87
24.2. Электродная масса.....	91
24.3. Технология производства электродной массы	94
24.4. Процессы, происходящие при обжиге электродной массы.....	96
Библиографический список.....	99

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание представляет собой третью, заключительную часть учебного пособия по дисциплине «Металлургия ферросплавов», посвященную теории и технологии металлургии ферросплавов. С рядом положений, изложенных в данном пособии, студенты могли кратко ознакомиться ранее в курсе «Теория металлургических процессов». Однако предложенные материалы не только существенно расширяют знания студентов в области теории металлургических процессов, касающихся производства ферросплавов, но и подробно освещают технологические аспекты этих процессов.

В первой части пособия были изложены основы теории и практики процессов производства ферросплавов кремнистой, марганцевой и хромистых групп, а во второй части – основы процессов получения сплавов вольфрама, молибдена, ванадия, титана, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, ниобия, циркония, алюминия, бора.

В настоящем пособии изложены физико-химические основы высокотемпературных процессов получения железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена, теллура углеродо-, силико- и алюминотермическими методами. Рассмотрены технологии промышленного производства этих ферросплавов, характеристики шихтовых материалов, технологические параметры процессов выплавки. Описаны технологии выплавки электрокорунда и электроплавленных флюсов. Приведено описание ферросплавных печей. Рассмотрены конструкция и технология изготовления самообжигающихся электродов.

В конце пособия приведен библиографический список, позволяющий подробнее ознакомиться с вопросами, изложенными в данном пособии.

16. ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ СПЛАВЫ

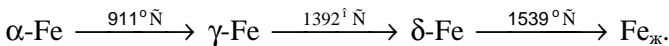
Железо было известно еще в доисторические времена. Способ получения железа из руд был изобретен в западной части Азии во 2-м тысячелетии до н.э.; вслед за тем применение железа распространилось в Вавилоне, Египте, Греции – на смену бронзовому веку пришел железный век.

По содержанию в земной коре железо занимает четвертое место (4,65 масс. %) и второе среди металлов (после алюминия). Железо образует около 300 минералов: – оксиды, сульфиды, силикаты, карбонаты и др. Железо – важнейший металл современной техники. В чистом виде из-за низкой прочности практически не используется. Основная масса железа применяется в виде весьма разных по составу и свойствам сплавов. На долю сплавов железа приходится ~95 % всей металлической продукции.

16.1. Свойства железа и его соединений

Железо (Fe) – элемент VIIIВ группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, относится к переходным элементам триады железа. Порядковый номер 26, атомная масса 55,847, конфигурация электронной оболочки $3d^6 4s^2$, валентность 2 и 3, температура плавления 1539 °С, температура кипения ~3200 °С, плотность 7,874 г/см³ при 20 °С, а в точке плавления плотность твердого железа 7,265 г/см³.

Железо – полиморфный металл: при нагревании объемно-центрированная решетка α -Fe переходит в гранецентрированную (ГЦК) γ -Fe, которая переходит в объемно-центрированную δ -Fe:



Железо ферримагнитно – точка Кюри 769 °С.

Система Fe – O. Диаграмма состояния системы Fe – O приведена на рис. 16.1. В системе образуются соединения FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃ (таблица), а также несколько фаз переменного состава (твердые растворы). При нагревании происходит термическая диссоциация оксидов в ряду Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe. Гематит Fe₂O₃ диссоциирует по реакции



Реакция в интервале температур 900...990 К протекает в гомогенной области, а в интервале 1030...1200 К давление кислорода соот-

ветствует давлению над механической смесью Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Давление диссоциации стехиометрического Fe_2O_3 в 250 раз больше давления диссоциации магнетита Fe_3O_4 , которая протекает по реакции

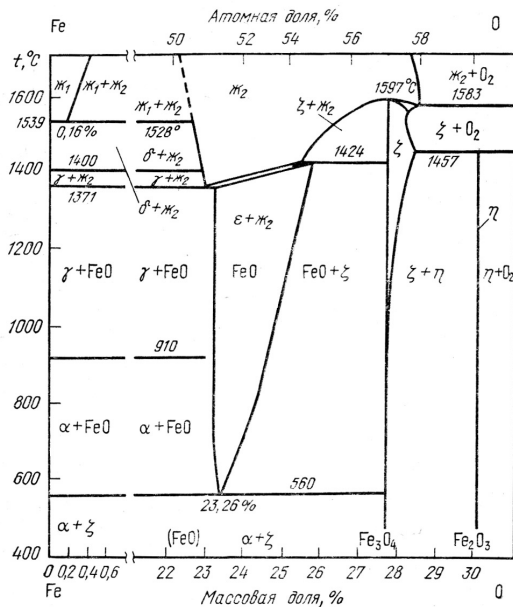


Рис. 16.1. Диаграмма равновесного состояния системы Fe – O

Термодинамические константы кислородных соединений железа

Соединение	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$C_{P,298}^\circ$, Дж/(моль·К)	$T_{пл}$, К
FeO	264,60	244,06	57,51	48,07	1693
Fe_3O_4	1116,06	1013,19	146,04	146,05	Разлагается
Fe_2O_3	821,37	739,60	87,36	103,66	1838
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	576,61	486,97	60,31	74,70	–
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	561,14	479,27	88,16	96,97	–

Растворимость кислорода в жидком железе увеличивается с температурой: в интервале температур 1539...1850 °C она описывается уравнением

$$\lg [\% \text{ O}] = (-6629/T) + 2,939,$$

а в интервале температур 1850...2046 °С – уравнением

$$\lg [\% \text{ O}] = (-9830/T) + 4,496,$$

при температуре 1600 °С растворимость кислорода в жидком железе составляет 0,235 %.

Система Fe – С. Диаграмма состояния системы Fe – С приведена на рис. 16.2. Известны карбиды железа Fe₃C (цементит), Fe₂C (чалипит) и др. В системе основными фазами являются феррит (твёрдый раствор углерода в α-Fe), аустенит (твёрдый раствор углерода в γ-С), цементит (Fe₃C) и графит. Сплавы с 0,8 % С претерпевают эвтектонидное превращение, а с 4,3 % С – эвтектическое. С увеличением содержания углерода температура плавления железа снижается, эвтектическая температура составляет 1153 °С. С повышением температуры (°С) растворимость углерода в железе увеличивается:

$$[\% \text{ C}]_{\text{Fe}} = 1,30 + 2,5 \cdot 10^{-3} t.$$

Введение в расплав Cr, Mn, Ti повышает растворимость углерода, а Si, P, S – понижает, Ni и Co не оказывают заметного влияния на растворимость углерода в железе.

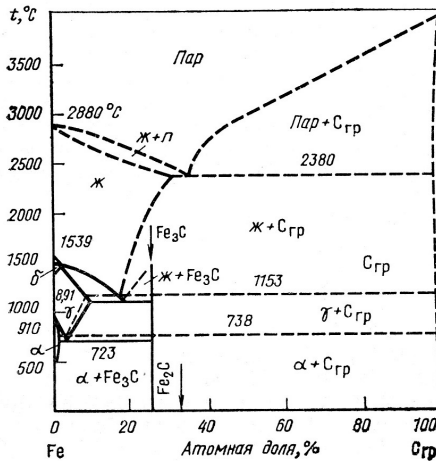
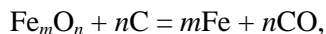


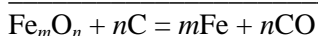
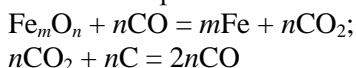
Рис. 16.2. Диаграмма равновесного состояния системы Fe – С

16.2. Восстановление железа углеродом и газами

Оксиды железа могут быть восстановлены твердым углеродом и газами: монооксидом углерода (CO), водородом (H₂), метаном (CH₄) и их смесями. Восстановление оксидов твердым углеродом протекает по реакции

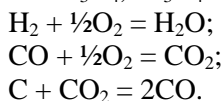


которую не следует отождествлять с процессами прямого получения железа путем восстановления оксидов, минуя доменную печь. Поскольку контакт взаимодействующих твердых фаз постоянно нарушается, при температуре выше 900 °С процесс происходит с участием газовой фазы:

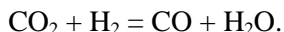


Восстановление оксидов железа водородом протекает по реакции $\text{Fe}_m\text{O}_n + n\text{H}_2 = m\text{Fe} + n\text{H}_2\text{O}$.

Уравнения равновесия в системах Fe – O – C и Fe – O – H находят, комбинируя известные реакции равновесия в системах Fe – FeO, FeO – Fe₃O₄, Fe₃O₄ – Fe₂O₃ с реакциями



Системы C – O и H – O связаны равновесием



Результаты расчетов в системах Fe – O – C и Fe – O – H представлены на рис. 16.3. Как видно из приведенных данных, оксиды железа могут быть восстановлены углеродом до железа ($p_{\text{общ}} = 0,1$ МПа) при температуре выше 710 °С. При более низкой температуре восстановление протекает до вюстита. Ниже кривой равновесия реакции взаимодействия диоксида углерода с углеродом газовая смесь пересыщена углеродом, и поэтому он выпадает в самостоятельную фазу.

В соответствии с принципом А.А. Байкова при восстановлении оксидов железа процесс превращения при температуре ниже 570 °С протекает по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, а выше 570 °С – с образованием в качестве промежуточной фазы вюстита: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow$