

МЕТАЛЛУРГИЯ

ХРОМА

Ю. Л. ПЛИНЕР

Г. Ф. ИГНАТЕНКО

С. И. ЛАППО



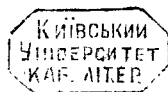
ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1965

Ю. Л. ПЛИНЕР,
Г. Ф. ИГНАТЕНКО,
С. И. ЛАППО

МЕТАЛЛУРГИЯ ХРОМА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»
МОСКВА 1965



АННОТАЦИЯ

В книге рассмотрены теоретические основы и различные технологические варианты металлотермического производства металлического хрома, а также электролитический и другие способы производства этого металла. Приведена характеристика хромовых руд и способов производства хромовых соединений. Рассмотрены физико-химические свойства хрома и диаграммы состояния систем ряда элементов с хромом. Дана экономическая оценка металлотермических способов производства металлического хрома.

Книга предназначена для инженерно-технических работников металлургических предприятий и научно-исследовательских институтов; может быть полезна студентам учебных заведений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

1. Физико-химические свойства хрома	9
2. Система хром-алюминий	13
3. Система хром-кремний	15
4. Система хром-углерод	18
5. Система хром-кислород	20
6. Система хром-железо	24
7. Система хром-азот	25
8. Система хром-водород	27
9. Система хром-сера	28
10. Система хром-фосфор	28
11. Взаимодействие хрома с мышьяком, цинком, свинцом, оловом, висмутом и кадмием	29

Глава II. ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМОВЫХ РУД И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1. Классификация хромовых руд	31
2. Технология получения соединений шестивалентного хрома	37
3. Получение окиси хрома	39

Глава III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ ХРОМА

1. Восстановление окиси хрома алюминием	45
2. Восстановление окиси хрома кремнием	57
3. Восстановление окиси хрома и хлорида хрома магнием	60
4. Восстановление окиси хрома углеродом	62

Глава IV. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

1. Тепловые условия проведения внепечной алюминотермической плавки	67
2. Особенности протекания реакций внепечного восстановления окиси хрома алюминием	76
3. Осаждение восстановленного металла	83
4. Технология производства металлического хрома внепечным алюминотермическим способом	91

5. Характеристика шлаков внепечной алюминотермической плавки металлического хрома	104
6. Алюминотермическое получение металлического хрома в электропечи	114
7. Силикотермическое производство металлического хрома	139

Глава V. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

1. Электролитическое производство металлического хрома	152
2. Карботермическое получение металлического хрома	161
3. Восстановление хлоридов хрома магнием	163

Глава VI. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

1. Внепечная алюминотермическая плавка	167
2. Электропечная алюминотермическая плавка	168
3. Электропечная силикотермическая плавка	170
Приложение	172
Литература	176

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие техники в нашей стране в период развернутого строительства материально-технической базы коммунизма предъявляет постоянно растущие требования к качеству металлургической продукции и вызывает необходимость систематического расширения сортамента черных и цветных металлов. Хром является наиболее распространенным металлом, применяемым для получения самых разнообразных сплавов с высокими механическими, физическими, химическими или иными свойствами. Весьма перспективным направлением использования хрома является применение его в качестве основы ряда современных жаропрочных сплавов. Широкое промышленное использование приобрело электролитическое и диффузионное хромирование поверхностных слоев изделий с целью повышения их твердости, износостойкости, уменьшения коэффициента трения и т. д.

Большое значение имеет использование чистого хрома, обладающего весьма высокой температурой плавления и в то же время большим сопротивлением воздействию окислительных сред и значительно меньшей плотностью, чем такие тугоплавкие металлы, как вольфрам и молибден.

Среди разнообразных направлений использования хрома наибольший удельный вес занимает производство ферросплавов, содержащих 60—80% Cr.

Способы получения феррохрома могут быть классифицированы следующим образом [1].

Наиболее рациональным методом получения углеродистого феррохрома (4—8% C) является плавка в шахтной электрической

кой печи с использованием углеродистого восстановителя. Значительно менее распространена выплавка углеродистого феррохрома в доменной печи.

Для производства среднеуглеродистого феррохрома (от 0,5 до 4,0% С) применяется рафинирование углеродистого феррохрома хромовой рудой в электропечи, продувка углеродистого феррохрома кислородом в конвертере или рафинирование силикохрома в электропечи по различным вариантам (рафинирование силикохрома, содержащего 30% Si, с добавкой флюса или без флюса, рафинирование силикохрома с 50% Si с добавкой в шихту углеродистого феррохрома).

Безуглеродистый (0,06—0,15% С) и малоуглеродистый (0,16—0,50% С) феррохром производят рафинированием силикохрома (50% Si) хромовой рудой в электрической печи. Разновидностью этого метода является рафинирование силикохрома расплавом хромовой руды с известью вне печи. Оба эти вида феррохрома можно получить продувкой углеродистого феррохрома кислородом в вакууме.

Безуглеродистый феррохром с содержанием углерода менее 0,04% получают рафинированием углеродистого феррохрома различными окислами в вакууме (например, кремнеземом), либо алюминотермическим восстановлением хромовых концентратов.

Азотированный феррохром производят путем насыщения феррохрома азотом в твердом состоянии при 1500° К или внепечной алюминотермической плавкой.

Высокое содержание железа в феррохроме не позволяет применять его для цветных металлов, а также сплавов на никелевой или кобальтовой основе. Для легирования этих сплавов используются безжелезистые лигатуры хрома (Cr—Ti, Cr—В, Cr—V и т. д.).

Для этих и некоторых других целей оказывается приемлемым применение металлического хрома чистотой 97,5—99,5%, производимого методами металлотермического восстановления. Химический состав металлотермического хрома приведен в табл. 1.

В настоящее время широко распространены как алюминотермический, так и силикотермический способы получения металлического хрома. Так, в Англии [2] и в ФРГ [3] практически единственным методом производства металлического хрома яв-

Химический состав хрома, % [2—4]

Способ производства металла	Cr	Al	Si	Fe	C	S	N	Cu
<i>СССР</i>								
Внепечной алюминотермический	98,54	0,50	0,20	0,40	0,03	0,03	0,3	0,004
Печной алюминотермический	99,01	0,25	0,24	0,45	0,02	0,02	0,05	—
Печной силикотермический	98,44	0,03	0,36	0,95	0,038	0,025	—	—
<i>США</i>								
Печной силикотермический	98,40*	0,08	0,71	0,79	0,04	0,01	—	0,05
Внепечной алюминотермический	98,74*	0,37	0,47	0,41	0,03	0,018	0,045	0,004
<i>Англия</i>								
Внепечной алюминотермический	98,71*	0,65	0,16	0,28	0,015	0,02	0,03	—
<i>ФРГ</i>								
Внепечной алюминотермический	99,24*	0,34	0,14	0,26	0,01	0,015	—	—
* Содержание хрома определено по разности.								

ляется внепечная алюминотермия, в США большую часть хрома производят в электропечах одностадийным силикотермическим способом [4].

В настоящее время разработан ряд прогрессивных методов ведения металлургического процесса [5, 6 и др.], значительно повышающих эффективность металлургической плавки и снижающих стоимость получаемого металла.

За последние годы достигнуты значительные успехи в изучении технологического процесса и промышленном производстве электролитического хрома, получаемого путем электролиза растворов хромового ангидрида [7, 8] полихроматов и хлорного хрома [9], электролитического производства из феррохрома [10] и т. д. В электролитическом хrome содержание ряда примесей значительно ниже, чем в металлургическом, однако повышенное содержание кислорода и некоторых других элементов приводит к тому, что электролитический хром, так же как и металлургический, может использоваться без дополнительной переработки только как легирующий элемент.

В литературе имеются описания способов получения металлического хрома путем восстановления его окислов или хлори-

дов углеродом [11, 12], магнием и кальцием [13], водородом [14], а также иных путей получения хрома [15, 16 и др.], которые до настоящего времени не получили сколько-нибудь заметного промышленного распространения.

Чистый металлический хром получают путем рафинирования электролитического хрома в атмосфере очищенного водорода при 1600—1900° К, в результате которого происходит значительное снижение содержания газов в металле, или путем применения йодидного процесса. По данным [17] кислый хромовый электролит может быть очищен от примесей путем использования ионообменных смол, что значительно повышает качество электролитического хрома.

Плавка слитков хрома проводится в вакуумных индукционных или дуговых печах с расходуемым или нерасходуемым (вольфрамовым) электродом. В последнем случае расплавление и кристаллизация проводятся на медном водоохлаждаемом поддоне. Для получения слитков весом более 1 кг используется плавка с расходуемым электродом в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе [18].

В настоящей работе обобщены материалы по теоретическим основам и технологии выплавки металлического хрома металлургическими методами и в первую очередь алюминотермического восстановления окиси хрома как наиболее массового способа производства, а также систематизированы данные о некоторых других методах получения этого металла.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

Порядковый номер хрома в периодической системе Менделеева 24, атомный вес 51,996. Существуют 4 изотопа хрома с атомными весами 50, 52, 53 и 54. По определению Уайта и Камерона [19], соотношение между различными изотопами в природном хrome следующее: $4,31 \pm 0,04\%$ Cr⁵⁰; $83,76 \pm 0,14\%$ Cr⁵²; $9,55 \pm 0,09\%$ Cr⁵³ и $2,38 \pm 0,02\%$ Cr⁵⁴. Панасюк [18] приводит следующий изотопный состав хрома: $4,49\%$ Cr⁵⁰; $83,78\%$ Cr⁵²; $9,43\%$ Cr⁵³ и $2,3\%$ Cr⁵⁴. Кроме этих естественных изотопов, существуют также радиоактивные изотопы с массами 49, 51 и 55.

Кристаллическая решетка хрома представляет собой объемноцентрированный куб. Параметр решетки $a = 2,8850 \text{ \AA}$. Ближайшее межатомное расстояние в решетке хрома $2,498 \text{ \AA}$, атомный радиус равен $1,28 \text{ \AA}$. В ряде работ, например [20], имеются указания на наличие других кристаллографических форм хрома. В работе [2] предполагается, что эти модификации хрома являются неустойчивыми и встречаются лишь в электролитических покрытиях.

Вопросу изучения полиморфных превращений хрома при высоких температурах посвящена работа Васютинского и др. [21]. Проведенные этими авторами исследования металлического хрома в высокотемпературной рентгеновской камере при $970^\circ - 1970^\circ \text{ K}$ показали отсутствие каких-либо аллотропических превращений хрома в этом интервале температур. По данным работы [4], а также [22] и [23], при более высоких температурах ($2113 \pm 10^\circ \text{ K}$) происходит полиморфное превращение с образованием новой структуры решетки — гранцентрированного куба.

В табл. 2 приведены радиусы электронных орбит и ионизационные потенциалы хрома.

По данным Хансена и Андерко [24], плотность хрома при 293° К составляет 7,14 г/см³, по данным Елютина и др. [1], а также Салли [2] — 7,19 г/см³. Приведенное Салли значение плотности, вычисленное по параметру решетки, равно 7,194 г/см³ (если принять сторону объемноцентрированной кубической элементарной ячейки равной 2,8848 Å). Плотность жидкого хрома при температуре плавления 6,4 г/см³ [29].

Валентность хрома в химических соединениях составляет 2, 3, 6. По данным Елютина и др. [1], температура плавления хрома равна 2203° К, Кубашевский и Эванс [25], а также Самсонов [26] принимают величину 2133° К. В монографии Гельда

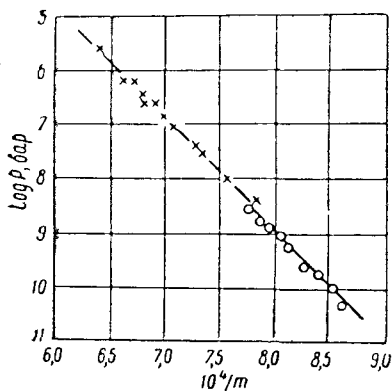


Рис. 1. Экспериментальные значения упругости паров хрома:

× — по данным [30];
○ — по данным [31]

Таблица 2

Радиусы электронных орбит и ионизационные потенциалы хрома

Орбита	Радиус, Å	Ионизационный потенциал, эв
1S	0,023	5972
2S	0,138	693
2P	0,112	572,7
3S	0,43	73,02
3P	0,44	41,76
3d	0,45	8,26
4S	1,41	6,77

и Есина [27] приводятся данные различных исследований, в результате которых получены значения точки плавления хрома от 1823 до 2223° К и отмечается, что причина столь больших расхождений данных различных работ заключается в весьма большой чувствительности температуры плавления хрома к его чистоте. Например, при определении точки плавления хрома на подкладке из глинозема $T_{пл}$ оказалась равной 2173° К [28], при использовании подкладки из окиси хрома точка плавления снижалась до 2083° К. Хансен и Андерко [24] принимают температуру плавления хрома $2148 \pm 15^\circ$ К, Эллиот [29] — 2171° К. Наиболее часто применяемой в настоящее время величиной является 2133° К. Скрытая теплота плавления хрома равна 21000 дж/г-атом, или 402 кдж/кг.

Температура кипения хрома по данным [26] и [24] равна 2703° К. Салли [2] считает наиболее вероятной величину 2742° К, полученную Келли из анализа спектроскопических данных, а также Спейсером и др. [30] при экстраполяции данных по упругости пара хрома к нормальному давлению. По более поздним данным [29] температура кипения хрома равна 2938° К. Эн-

тропия твердого хрома в стандартных условиях равна $23,78 \pm 0,29$ дж/г-атом·град, жидкого при 2500°K — 106 дж/г-атом·град, газообразного при 3000°K — 226 дж/г-атом·град. В работе [2] приведены экспериментальные данные по измерению упругости пара хрома в интервале температур 1162 — 1288°K (рис. 1), полученные посредством определения потери веса образца вследствие испарения в вакууме при остаточном давлении $(8 \div 10) \cdot 10^{-3}$ бар. Обе серии опытов хорошо согласуются и при обработке данных по методу наименьших квадратов приводят к выражению

$$\lg P, \text{ бар} = - \frac{20473}{T} + 7,467. \quad (\text{I.1})$$

Несмеянов и Дё Дык Ман [32] применили для определения упругости паров хрома в интервале температур 1317 — 1558°K интегральный вариант эффузионного метода Кнудсена с использованием радиоактивного изотопа Cr^{51} чистотой $99,99\%$ и нашли следующую зависимость упругости пара хрома от температуры:

$$P, \text{ бар} = 0,01441 - \frac{27,869}{T}. \quad (\text{I.2})$$

Полученное этими же авторами среднее значение теплоты сублимации хрома составляет 389171 ± 770 дж/г-атом; Кубашевский и Эванс [25] дают величину теплоты сублимации $335000 \pm 20\,000$ дж/г-атом; Салли [2] приводит данные работы [30] — $391\,500 \pm 754$ дж/г-атом и работы [31] — $393\,100 \pm 920$ дж/г-атом.

В точке плавления хрома при давлении $0,08$ бар твердая, жидкая и газообразная фазы хрома находятся в равновесии [18], при более высоком давлении хром из твердой фазы переходит в жидкую, при меньшем — в газообразную. Удельная теплоемкость хрома при комнатной температуре составляет $0,50$ дж/град [1]. Зависимость атомной теплоемкости хрома от температуры выражается следующим полиномом (в интервале температур 298°K — $T_{\text{пл}}$):

$$C_p = 22,40 + 9,88 \cdot 10^{-3}T - 1,84 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ дж/град}. \quad (\text{I.3})$$

Теплоемкость жидкого хрома равна $40,6$ дж/г-атом·град, или $0,779$ дж/г·град. Средняя теплоемкость паров хрома равна $21,109$ дж/г-атом·град (при температурах 498 — 3000°K). Коэффициент линейного расширения в интервале температур 450 — 570°K может быть принят равным $8,1 \cdot 10^{-6}$ [1]. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры в интервале от 198 до 923°K , по данным [2], выражается соотношением

$$\alpha_t = [(5,88 + 0,01548 \cdot (T - 273) - 0,00001163 \cdot (T - 273)^2) \cdot 10^{-6}]. \quad (\text{I.4})$$

Электросопротивление хрома по данным Елютина и др. [1] составляет $13,1 \text{ мком} \cdot \text{см}$; Самсонов [26] приводит несколько большую величину — $18,9 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Электрохимические эквиваленты 2-, 3- и 6-валентного хрома соответственно равны $0,26949$, $0,17965$ и $0,08983 \text{ мг/кулон}$. Потенциал электролитического растворения трехвалентного хрома при комнатной температуре равен $0,5$ по отношению к водородному электроду [4].

Механические свойства металлического хрома изучались в работе Емельянова и др. [33].

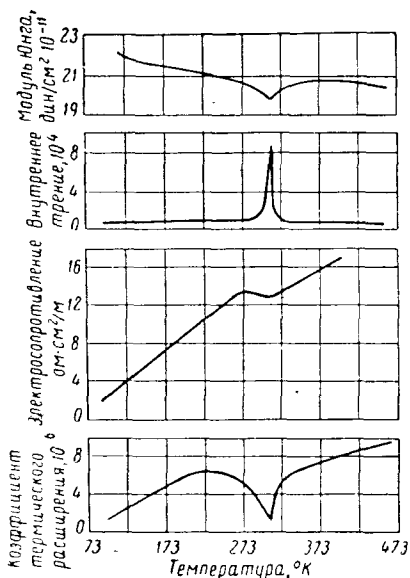


Рис. 2. Температурная зависимость некоторых свойств металлического хрома [18]

коэффициент термического расширения при $290\text{—}1470^\circ \text{K}$ равен $6,2 \cdot 10^{-6}$, термический коэффициент электросопротивления $2,5 \cdot 10^{-3}$, модуль упругости $25,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/мм}^2$. Сопротивление газовой коррозии у хрома (т. е. привес при отжиге на воздухе в течение 100 ч) при 1300°K — $0,50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, при 1570°K — $1,16 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Панасюк [18] приводит данные ряда исследователей, обнаруживших скачкообразное изменение некоторых физических свойств хрома при температуре около 310°K (рис. 2). Этим автором предлагается следующая общая классификация взаимодействия хрома с другими элементами:

1. Образует непрерывные твердые растворы с титаном, ванадием, железом, молибденом, вольфрамом (при высоких температурах).

Полученный этими авторами йодидный хром имел следующие содержания примесей: Fe— $0,03\%$, Cu— $0,003\%$, Si—следы, Ti—следы, Al— $0,02\%$, Pb— $0,0017\%$, Bi— $0,000035\%$, Cd— $0,0004\%$. Переплавленный в дуге литой хром имел порог хладноломкости примерно при 248°K . Микротвердость монокристаллов йодидного хрома составляла $95\text{—}100 \text{ кг/мм}^2$ (при нагрузке 20 г). Твердость литого металла колебалась в пределах $100\text{—}120 \text{ НВ}$. Предел текучести при комнатной температуре, определенный на прессе Гагарина при скорости деформации 5 мм/мин , изменялся в пределах $13,0\text{—}20,5 \text{ кг/мм}^2$. Предел прочности был равен $19,5\text{—}28,2 \text{ кг/мм}^2$, удлинение— $8,8\text{—}16,6\%$, сужение— $9,4\text{—}22,9\%$.

По данным Самсонова [26], микротвердость металлического хрома составляет 150 кг/мм^2 ,

2. Образует ограниченные твердые растворы с бериллием, бором, углеродом, азотом, кислородом, алюминием, кремнием, фосфором, серой, марганцем, кобальтом, никелем, медью, цинком, мышьяком, цирконием, ниобием, палладием, серебром, кадмием, оловом, свинцом, сурьмой, гафнием, танталом, золотом, лантаном, церием, висмутом, ураном, рением.

3. Образует химические соединения с бериллием, бором, углеродом, азотом, кислородом, фтором, алюминием, кремнием, фосфором, серой, хлором, титаном, марганцем, железом, цирконием, ниобием, йодом, танталом, платиной, рением.

4. Не растворяется, образуя два несмешивающихся слоя жидкости, в металлах щелочной и щелочноземельной групп (за исключением бериллия и некоторых элементов подгруппы «В»).

Ниже рассмотрены некоторые бинарные системы хрома с другими элементами.

2. СИСТЕМА ХРОМ — АЛЮМИНИЙ

В связи с тем что алюминий широко используется в металлургии технического хрома в качестве восстановителя, ниже приведены некоторые его физико-химические свойства.

Порядковый номер алюминия в периодической системе 13, атомный вес 26,9815. Кристаллическая решетка алюминия — гранецентрированный куб с параметром $a = 4,0490 \text{ \AA}$. Ближайшее межатомное расстояние в решетке равно $2,862 \text{ \AA}$, атомный радиус $1,43 \text{ \AA}$. Плотность алюминия при 293° K составляет $2,70 \text{ г/см}^3$. Плотность жидкого алюминия в точке плавления $2,38 \text{ г/см}^3$, при 970° K $2,30 \text{ г/см}^3$, при 2000° K $2,1 \text{ г/см}^3$. Валентность алюминия в соединениях 3; известны субокислы алюминия, в которых он двух- и одновалентен [35].

Температура плавления чистого алюминия равна $933,3^\circ \text{ K}$. Скрытая теплота плавления составляет 10680 Дж/г-атом , или $395,7 \text{ Дж/кг}$. Энтропия плавления равна $11,47 \text{ Дж/град}$. Зависимость упругости пара жидкого алюминия от температуры в интервале температур $1200\text{—}2800^\circ \text{ K}$ выражается следующим полиномом [10]:

$$\lg P, \text{ бар} = \frac{16450}{T} - 1,023 \lg T + 9,50. \quad (\text{I.5})$$

Температура кипения жидкого алюминия составляет 2740° K . Теплота испарения при температуре кипения равна $291400 \pm 16700 \text{ Дж/г-атом}$. Удельная теплоемкость алюминия при комнатной температуре $0,9458 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$. Зависимость атомной теплоемкости алюминия от температуры в интервале температур $273^\circ \text{ K} - T_{\text{пл}}$ выражается уравнением [25]

$$C_p = 20,10 + 13,48 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж/град}. \quad (\text{I.6})$$

Теплоемкость жидкого алюминия равна $29,3 \text{ Дж/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град}$, или $1,09 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$. Вязкость алюминия уменьшается от $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2$ при точке плавления до $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2$ при

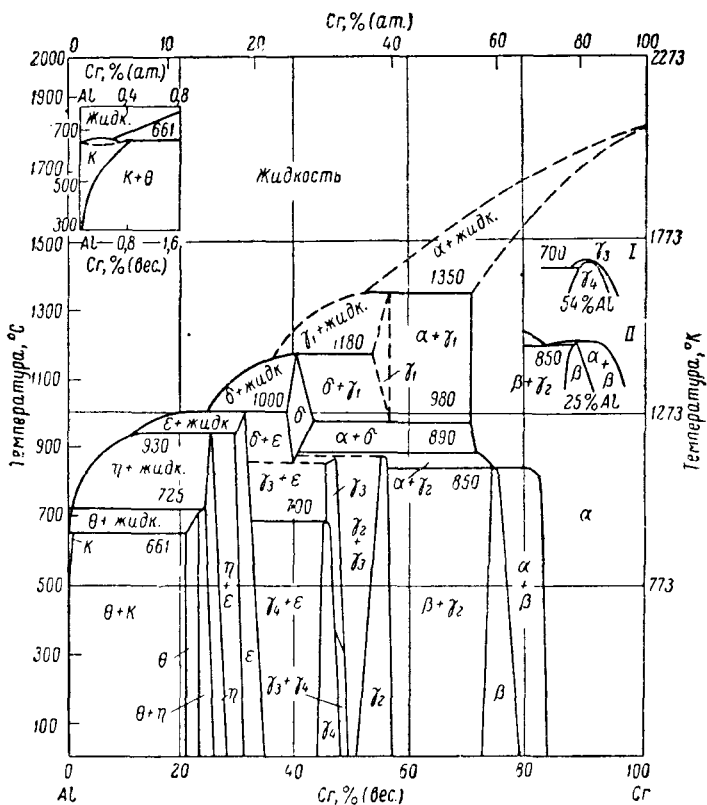


Рис. 3. Диаграмма состояния системы хром — алюминий [36]

1070°К . Теплопроводность алюминия $2,18 \text{ Дж/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$. Зависимость линейного расширения от температуры выражается уравнением

$$L_T = L_0 [1 + 22,23 \cdot (T - 273) + 0,00467 \cdot (T - 273)^2 + 0,0000078 \cdot (T - 273)^3] \cdot 10^{-4}. \quad (I.7)$$

Коэффициент линейного расширения в жидком состоянии в интервале температур до 1300°К равен $1,13 \cdot 10^{-4}$. Удельное электросопротивление алюминия $2,65 \text{ мком} \cdot \text{см}$.

Диаграмма состояния системы хром — алюминий показана на рис. 3 [36]. Как следует из диаграммы, в жидком состоянии

хром и алюминий обладают неограниченной растворимостью. При комнатных температурах в условиях равновесия в сплавах хрома и алюминия существует девять фаз: χ — твердый раствор хрома в алюминии, θ (CrAl_7 , 21,59% Cr), η ($\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, 25,95% Cr), ε (CrAl_4 , 35,52% Cr), γ_4 (Cr_4Al_9), γ_3 (Cr_4Al_9 , 46,14% Cr), γ_2 (Cr_5Al_9 , 54,64% Cr), β (Cr_2Al , 79,40% Cr) и α (твердый раствор алюминия в хrome). В сплавах, закаленных от 1270 и 1370° K, были найдены еще две фазы — δ (CrAl_3 , 39,12% Cr) и γ_1 (Cr_5Al_9), стабильные соответственно выше 1120 и 1250° K. χ -, θ -, η -, ε -, δ - и γ_1 -фазы образуются по перитектическим реакциям при 934, 998, 1200, 1270, 1450 и 1623° K соответственно, γ_4 -, γ_3 -, γ_2 -, β -фазы образуются по перитектоидным реакциям соответственно при 970, 1150, 1160 и 1120° K.

Алюминий растворяется в твердом металлическом хrome в весьма больших количествах: его растворимость составляет ~29,5% при 1620° K, 25% при 1120° K и ~16% при комнатной температуре. Растворимость хрома в металлическом алюминии очень ограничена; по данным [24], наиболее вероятные значения растворимости хрома в твердом алюминии (в массовых процентах) следующие:

Температура, °K	570	670	770	820	870	900	934
Растворимость, %	0,015	0,06	0,19	0,30	0,45	0,58	0,72

При очень быстром охлаждении алюминий имеет тенденцию к образованию пересыщенных твердых растворов хрома вплоть до 5,5% Cr.

Вигдорович и др. [37] при исследовании растворимости хрома в алюминии методом определения микротвердости кристаллов твердого раствора, закаленных с температур 910, 820, 770, 720 и 670° K, получили результаты, приведенные на рис. 4. Авторами [37] получены более высокие значения растворимости хрома в алюминии, чем те, которые приведены Хансеном и Андерко [24].

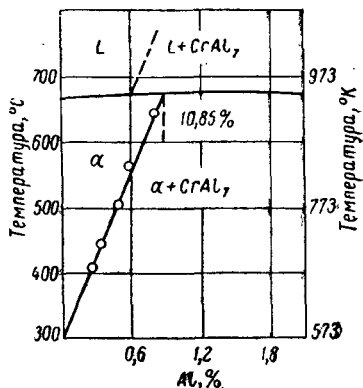


Рис. 4. Растворимость алюминия в металлическом хrome [37]

3. СИСТЕМА ХРОМ — КРЕМНИЙ

Кремний, как и алюминий, широко применяется в качестве восстановителя при металлургическом производстве металлического хрома.

Кремний имеет в периодической системе Менделеева порядковый номер 14; его атомный вес равен 28,9. Кристаллическая

решетка кремния — кубическая с параметром $a = 5,4282 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами $2,351 \text{ \AA}$, атомный радиус $1,34 \text{ \AA}$.

Плотность кремния при 295°K составляет $2,34 \text{ г/см}^3$. Валентность кремния в химических соединениях равна 2 и 4. Температура плавления кремния 1713°K . Скрытая теплота плавления составляет $39\,650 \text{ дж/г-атом}$, или $141,5 \text{ кдж/кг}$ [38]. Энтропия плавления равна $23,5 \text{ дж/град}$. Зависимость упругости паров жидкого кремния от температуры в интервале температур $1200^\circ \text{K} - T_{\text{пл}}$ выражается, по Кубашевскому и Эвансу [10], полиномом

$$\lg P, \text{ бар} = -\frac{18000}{T} - 1,022 \lg T + 12,83. \quad (1.8)$$

Температура кипения жидкого кремния 2900°K . Теплота испарения при температуре кипения $304\,000 \text{ дж/г-атом}$ [25]. Ще-

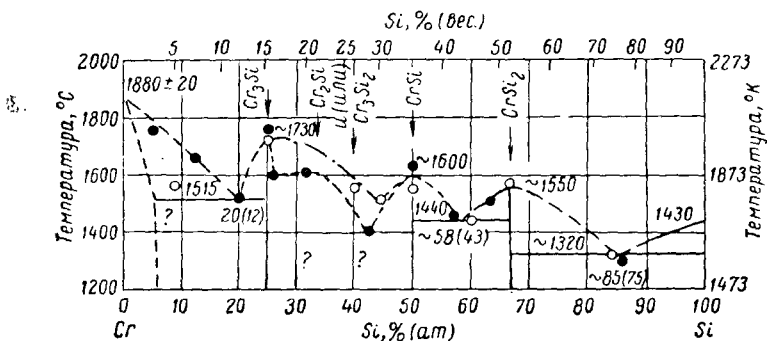


Рис. 5. Диаграмма состояния системы хром — кремний [24]

дровицкий [38] приводит результаты исследований, дающих более высокие результаты: $377\,000 - 440\,000 \text{ дж/г-атом}$. Удельная теплоемкость кремния при комнатной температуре составляет $0,75 \text{ дж/г-град}$. Зависимость атомной теплоемкости кремния от температуры выражается в интервале температур $298^\circ \text{K} - T_{\text{пл}}$ следующим полиномом:

$$C_p = 23,90 + 4,26 \cdot 10^{-3}T - 4,44 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/град}.$$

Теплоемкость расплавленного кремния составляет $31,0 \text{ дж/г-атом} \cdot \text{град}$, или $1,105 \text{ дж/г} \cdot \text{град}$. Теплопроводность кремния $0,84 \text{ дж/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Диаграмма состояния системы хром — кремний показана на рис. 5 [24]. Из диаграммы следует, что в жидком состоянии хром и кремний обладают неограниченной растворимостью. По данным Вола [36], в твердом хrome кремний растворяется незначительно, примерно до 1%; при этом решетка металлического

хрома сжимается. Хансен и Андерко считают, что хром нерастворим в кристаллическом кремнии в твердом состоянии.

Исследование богатых хромом сплавов Cr—Si методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализов приведено в работе [39], в которой растворимость кремния в хrome определялась путем закалки литых сплавов от температур 1620, 1370 и 1070° К и изучения микроструктуры сплавов (рис. 6). Из рис. 6 следует, что растворимость кремния в хrome составляет при температурах ниже 1570° К примерно 1,5%.

В системе хром—кремний найдены следующие силициды хрома, устойчивые в твердом состоянии: Cr₃Si (84,74% Cr), CrSi (64,93% Cr) и CrSi₂ (48,07% Cr). Кроме того, по данным [24], в системе возможно существование Cr₂Si или Cr₃Si₂ (или обоих этих силицидов). Самсонов [40] считает, что формула этого силицида Cr₅Si₃. Опытами, проведенными Трусовой и др. [41], обнаружено, что дисилицид хрома является фазой переменного состава с довольно широкой областью гомогенности, во всяком случае, от CrSi_{1,99} до CrSi_{2,29}. Примерные температуры плавления силицидов хрома [24]: Cr₃Si—2000° К, CrSi—1870° К, CrSi₂—1820° К. По данным [40], температура плавления CrSi и CrSi₂ примерно на 50° ниже, а температура плавления Cr₅Si₃—1870° К. Плотность силицидов хрома, определенная рентгеновским методом, составляет: $\gamma_{Cr_3Si} = 6,52 \text{ г/см}^3$, $\gamma_{Cr_5Si_3} = 5,73 \text{ г/см}^3$ (пикнометрическая—5,6 г/см³), $\gamma_{CrSi_2} = 5,0 \text{ г/см}^3$. Теплота образования силицидов хрома в стандартных условиях составляет: $\Delta H_{Cr_3Si}^\circ = 141\,100 \pm 21\,800 \text{ дж/моль}$, $\Delta H_{CrSi}^\circ = 77\,000 \pm 9\,200 \text{ дж/моль}$ и $\Delta H_{CrSi_2}^\circ = 119\,700 \pm 17\,600 \text{ дж/моль}$.

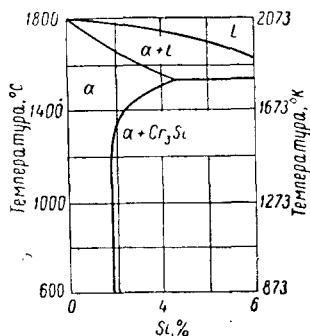


Рис. 6. Растворимость кремния в металлическом хrome [39]

Зависимость молекулярной теплоемкости силицидов хрома (дж/град) от температуры выражается следующими уравнениями:

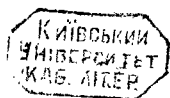
$$C_{P_{Cr_3Si}} = 94,79 + 36,84 \cdot 10^{-3}T - 22,23 \cdot 10^{-3}T^{-2}; \quad (I.9)$$

$$C_{P_{Cr_5Si_3}} = 247,624 + 26,88 \cdot 10^{-3}T - 9735810 \cdot T^{-2}; \quad (I.10)$$

$$C_{P_{CrSi}} = 50,87 + 14,319 \cdot 10^{-3}T - 1610490 \cdot T^{-2}; \quad (I.11)$$

$$C_{P_{CrSi_2}} = 59,87 + 44,09 \cdot 10^{-3}T - 1748530 \cdot T^{-2}. \quad (I.12)$$

В присутствии алюминия хром образует с кремнием соединения Cr₂AlSi₃ и Cr₂AlSi₄.



4. СИСТЕМА ХРОМ — УГЛЕРОД

Диаграмма состояния хром — углерод, имеющая большое практическое значение не только для производства металлического хрома, но и для металлургии хромистых сталей и ферросплавов с хромом, изучалась в многочисленных работах, обзор которых приведен, например, в монографиях [24] и [27]. Физико-химические свойства углерода подробно описаны, например, в работе [42].

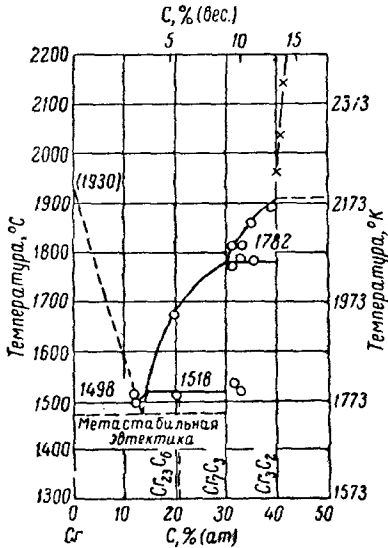


Рис. 7. Диаграмма состояния системы хром — углерод [24]

На рис. 7 представлена диаграмма состояния хром — углерод по данным Хансена и Андерко [24]. Как следует из диаграммы, хром образует с углеродом три карбида: Cr_{23}C_6 (содержащий 5,68% C), Cr_7C_3 (9% C) и Cr_3C_2 (13,33% C). По данным ряда исследований [43], при температуре свыше 2270° K существует еще один карбид — CrC (18,75% C), разлагающийся при охлаждении на Cr_3C_2 и углерод, однако его существование экспериментально не подтверждено. По данным Елютина и др. [1], в присутствии алюминия хром может образовывать комплексный хромоалюминиевый карбид Cr_2AlC ; существование этого карбида подтверждается рентгеноструктурным анализом сплава.

В жидком состоянии хром и углерод неограниченно растворимы. Растворимость углерода в твердом металлическом хrome весьма невелика; по данным [44] растворимость углерода снижается с 0,32% при 1771° K до 0,006% при 1170° K.

Карбиды хрома нашли весьма широкое применение в технике в связи с тем, что они обладают рядом ценных свойств. Ниже приведены некоторые физико-химические свойства карбидов хрома [27, 43, 1].

Карбид хрома Cr_{23}C_6 имеет плотность 7,0 г/см³. Структура решетки — гранцентрированный куб с параметром $a = 10,638 \text{ \AA}$. Температура плавления 1790° K. Теплоемкость при 298° K составляет 97, 89 дж/град·моль. Температурная зависимость молярной теплоемкости определяется уравнением

$$C_p = 122,88 + 30,98 \cdot 10^{-3}T - 21,010 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \text{ дж/град.} \quad (\text{I.13})$$

Теплота образования Cr_{23}C_6 в стандартных условиях равна $\Delta H_{298} = 108\,000$ дж/моль, энтропия при 298°K — $105,9$ дж/град·моль. Изменение изобарного потенциала образования карбида хрома из элементов определяется полиномом

$$\Delta Z_T^0 = -7482,0 - 2,09T, \text{ дж/моль } \text{Cr}_{23}\text{C}_6. \quad (\text{I. 14})$$

Карбид хрома Cr_{23}C_6 устойчив до температуры плавления. Средний коэффициент термического расширения в интервале температур $293\text{—}1070^\circ\text{K}$ составляет $10,1 \cdot 10^{-6}$ м/м·град. Микротвердость под нагрузкой 50 г равна 1650 кг/мм², твердость по Роквеллу — 83.

Карбид хрома Cr_7C_3 кристаллизуется в гексагональной решетке с постоянными $a = 14,01$ Å и $c = 4,532$ Å. Плотность $6,9$ г/см³; температура плавления 2050°K . Теплоемкость при 298°K , составляет $209,0$ дж/град·моль. Изменение молярной теплоемкости с температурой определяется уравнением

$$C_p = 238,65 + 60,21 \cdot 10^{-3}T - 42,303 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/град}. \quad (\text{I. 15})$$

Теплота образования Cr_7C_3 при стандартных условиях $\Delta H_{298} = 178020$ дж/моль, энтропия при 298°K равна 201 дж/град·моль. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала при образовании Cr_7C_3 определяется уравнением

$$\Delta Z_T^0 = -183630 - 19,70T, \text{ дж/моль } \text{Cr}_7\text{C}_3. \quad (\text{I. 16})$$

Средняя величина коэффициента термического расширения карбида Cr_7C_3 в интервале температур $290\text{—}1070^\circ\text{K}$ равна $10,0 \cdot 10^{-6}$ м/м·град. Микротвердость при нагрузке 50 г составляет 2100 кг/мм². Твердость по Роквеллу — 67.

Карбид хрома Cr_3C_2 кристаллизуется в орторомбической системе. Параметры кристаллической решетки: $a = 2,821$ Å, $b = 5,53$ Å и $c = 11,47$ Å. Плотность Cr_3C_2 равна $6,7$ г/см³. Температура плавления 2168°K , температура кипения 4070°K . Теплоемкость при 298°K равна $108,40$ дж/град·моль. Изменение теплоемкости с температурой определяется уравнением

$$C_p = 125,73 + 23,36 \cdot 10^{-3}T - 30,966 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/град}. \quad (\text{I. 17})$$

Теплота образования карбида хрома Cr_3C_2 в стандартных условиях $\Delta H_{298} = -87960$ дж/моль, энтропия — $85,4$ дж/град·моль. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала при протекании реакции образования карбида Cr_3C_2 из элементов выражается уравнением

$$\Delta Z_T^0 = -84030 - 11,93T, \text{ дж/моль } \text{Cr}_3\text{C}_2. \quad (\text{I. 18})$$

Средний коэффициент термического расширения в интервале температур $290\text{—}1070^\circ\text{K}$ составляет $10,3 \cdot 10^{-6}$ м/м·град. Микротвердость — 2700 кг/мм², твердость по Роквеллу — 81. Предел прочности на растяжение при 1170°K и выдержке 10 ч равен

5 кг/мм² при 1270° К и выдержке 100 ч — 1,7 кг/мм². Предел прочности на сжатие при 293° К равен 104,8 кг/мм², при 1670° К — 42,1 кг/мм². Модуль упругости — 38 000 кг/мм².

Карбиды хрома весьма стойки к окислению: если сопротивление окислению при 1170° К у карбида ниобия составляет 205 г/м² · ч, у карбида титана 12,1 г/м² · ч, у карбида вольфрама — 1140 г/м² · ч, то для карбида хрома эта величина составляет всего 0,66 г/м² · ч [43].

Промышленное производство карбидов хрома (в виде порошков) осуществляется путем карбонизации смеси окиси хрома с углеродом при высоких температурах в атмосфере водорода. По данным [43], при карбонизации в течение 1—1,5 ч в водороде при 1870° К получается карбид хрома, содержащий 96,4% Cr₃C₂ и 0,15% свободного углерода.

Такие свойства карбида хрома, как высокая твердость при комнатных и высоких температурах, весьма высокое сопротивление окислению, стойкость против абразивного износа и коррозии, обеспечили широкое применение карбидов хрома в металлокерамических сплавах и для других целей.

5. СИСТЕМА ХРОМ — КИСЛОРОД

Диаграмма состояния хром — окись хрома, по данным Хансена и Андерко [24], приведена на рис. 8. Весьма близки к этой диаграмме результаты, полученные Ольшанским и Шлеповым [28].

Как следует из диаграммы состояния, существует обширная область концентраций, при которых хром и его окись не растворимы ни в жидком, ни в твердом состоянии. В системе имеется эвтектика с температурой плавления 1930° К. Состав эвтектической смеси — 25% О — близок к химическому составу закиси хрома CrO (23,5% О). Существование окисла хрома Cr₃O₄, устойчивого (согласно рис. 8) в температурном интервале 1870—2370° К, подтверждается работами [45, 46]. По данным [24], фаза Cr₃O₄, содержащая 29,1% О, может быть зафиксирована при комнатной температуре; она обладает тетрагональной решеткой $a = 8,72 \text{ \AA}$, $a/c = 0,86$.

Растворимость кислорода в твердом хrome, определенная из данных о диффузии, составляет примерно 0,03% при 1620° К и снижается при уменьшении температуры. Растворение окиси хрома в металлическом хrome значительно снижает температуру плавления последнего (до 2070° К при 0,6% Cr₂O₃).

Ольшанскому и Шлепову [28] при изучении диаграммы состояния Cr—Cr₂O₃ не удалось синтезировать закись хрома CrO. Об успешных опытах получения закиси хрома термическим разложением хромгексакарбонила Cr(CO)₆ в вакууме сообщается в работе [47]. Рентгеновские исследования синтезированной этим

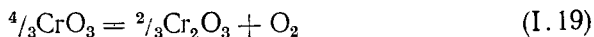
путем закиси хрома установили для нее кубическую решетку типа NaCl с параметром $a = 4,12 \text{ \AA}$. Цвет закиси хрома — черный. Закись хрома не растворяется ни в кипящей соляной, ни в горячей серной кислоте. Около 970°K она разлагается термически с диспропорционированием: на рентгенограмме продукта разложения было установлено наличие линий окиси хрома. По другим данным [4], закись хрома может быть растворена в соляной кислоте, причем реакция идет с выделением водорода.

Наиболее устойчивым окислом хрома является окись хрома Cr_2O_3 (31,6% O). Окись хрома кристаллизуется в ромбоэдрической системе. Структурный тип решетки — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Параметры решетки окиси хрома: $a =$

$= 5,3506 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 6'$. Рентгеновская плотность $5,21 \text{ г/см}^3$. Температура плавления окиси хрома по разным источникам $2453\text{—}2708^\circ \text{K}$, температура кипения Cr_2O_3 3270°K . Скрытая теплота плавления $125\,600 \text{ дж/моль}$, или 829 дж/кг [48]. При температуре плавления окись хрома летуча [47].

Высшим окислом хрома является хромовый ангидрид CrO_3 , представляющий собой темно-красные игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Плотность хромового ангидрида $2,8 \text{ г/см}^3$, температура плавления около 468°K . Хромовый ангидрид кристаллизуется в ромбической системе с параметрами решетки $a = 4,789 \text{ \AA}$, $b = 8,557 \text{ \AA}$ и $c = 5,743 \text{ \AA}$.

Гельд и Есин [27], приняв стандартные изменения теплосодержания при образовании окиси хрома — $577\,800 \text{ дж/моль}$, при образовании хромового ангидрида — $1\,122\,000 \text{ дж/моль}$, а изменение энтропии соответственно для кислорода — $205,27 \text{ дж/град}$, для окиси хрома — $81,2 \text{ дж/град}$ и для хромового ангидрида — $135,90 \text{ дж/град}$, нашли, что стандартное изменение изобарного потенциала ΔZ_{298}° реакции диссоциации хромового ангидрида



составляет

$$\Delta Z_{298}^\circ = \Delta H_{298} - 298\Delta S_{298} = \left(-\frac{2}{3} \cdot 1122000 + \frac{4}{3} \cdot 577800\right) - 298(205,27 + \frac{2}{3} \cdot 81,2 - \frac{4}{3} \cdot 135,90) = 1310 \text{ дж/г-моль.}$$

Откуда

$$\lg P_{\text{O}_2} = -\frac{1310}{19,155 \cdot 298} = 0,23, \text{ или } P_{\text{O}_2} \approx 0,6 \text{ бар.}$$

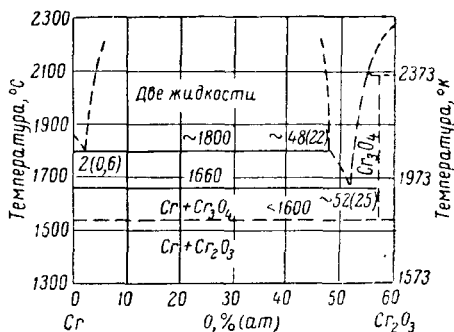


Рис. 8. Диаграмма состояния системы хром — кислород [24]

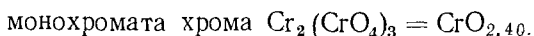
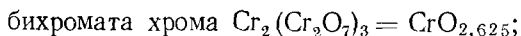
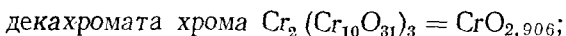
Высокое значение величины P_{O_2} указывает на весьма малую прочность хромового ангидрида, который даже при комнатной температуре должен бы интенсивно разлагаться. Аналогичный расчет для 373° К приводит к значению упругости диссоциации CrO_3 , равному нескольким атмосферам. В то же время при этих температурах хромовый ангидрид остается на воздухе достаточно устойчивым, Гельд и Есин объясняют это прежде всего трудностями кристаллохимических превращений при невысоких температурах, в связи с чем заметная диссоциация хромового ангидрида отмечается только при температурах, превышающих температуру кристаллизации CrO_3 , когда подвижность конструктивных элементов решетке значительно возрастает.

Детальный разбор химических превращений в системе хромовый ангидрид — окись хрома и критический обзор работ, посвященных этому вопросу, содержится в монографии Роде [47]. Проведенные Роде микроскопические исследования превращений, вызываемых нагреванием тщательно высушенного хромового ангидрида, показали, что до температур между 463 и 513° К расплав представляет собой легкоподвижную однородную жидкость темно-красного цвета, выделяющую редкие бесцветные пузырьки кислорода. При охлаждении жидкость застывает в однородное вещество в пределах составов CrO_3 — $CrO_{2,96}$.

При увеличении температуры выше 520° К возрастает вязкость жидкости и в общей полупрозрачной массе состава $CrO_{2,96}$ начинают появляться включения новой фазы темно-серого цвета с металлическим блеском. Выше 533—563° К образцы затвердевают и под микроскопом имеется лишь одна серая фаза общего состава $CrO_{2,90}$. Дальнейшее нагревание приводит к выделению красных паров хромового ангидрида и появлению черных пористых образований неправильной формы, которые при нагревании выше 720° К рассыпаются в зеленый порошок окиси хрома с небольшим избытком кислорода.

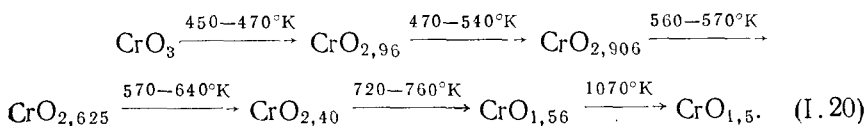
Комплексное экспериментальное исследование химическими, физико-химическими и физическими методами фаз, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида, позволили автору [47] сделать следующие выводы.

При атмосферном или пониженном давлении хромовый ангидрид разлагается с образованием трех химических соединений:



В системе хромовый ангидрид — окись хрома имеются две узкие гомологичные области: первая от CrO_3 до $CrO_{2,96}$ и вторая от $CrO_{1,56}$ до $CrO_{1,5}$.

Термическое разложение хромового ангидрида в вакууме с непрерывной откачкой газообразных продуктов разложения идет по схеме



Роде приводит следующие свойства промежуточных фаз разложения хромового ангидрида:

Декахромат хрома черного цвета; при увеличении в 30 раз в поляризованном свете имеет вид серых крупинок неправильной формы с металлическим блеском; кристаллизуется в рентгено-аморфном состоянии. При атмосферном давлении не плавится, а разлагается в твердом состоянии при температурах 510—550° К (в зависимости от продолжительности термообработки). Декахромат весьма незначительно растворим в холодной воде, а в спирте и в эфире вообще нерастворим. Пикнометрическая плотность декахромата 2,88 г/см³.

Бихромат хрома отличается по свойствам как от ангидрида, так и от декахромата. Цвет его черный, структура пористая, плотность 3,07 г/см³. В холодной воде почти нерастворим, но растворяется при кипячении в воде, слегка подкисленной соляной кислотой.

Монохромат хрома по внешнему виду похож на бихромат, однако дает другую рентгенограмму и обладает ферромагнетизмом, тогда как бихромат хрома парамагнитен. Плотность монохромата 3,29 г/см³. Это соединение термически мало устойчиво, однако в воде не растворяется даже при кипячении.

Помимо указанных выше промежуточных соединений, в ряде работ [49, 50 и др.] было получено еще одно ферромагнитное кристаллическое безводное соединение общего состава CrO₂ с решеткой типа рутила. Это вещество получается из парообразного хлористого хромилла между 630 и 670° К или в автоклаве при повышенном давлении кислорода термическим разложением хромового ангидрида или его раствора и имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 4,421 \pm 0,002 \text{ \AA}$ и $c = 2,916 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Плотность его равна 4,9 г/см.

В работе [49] на основании калориметрических данных рассчитана теплота образования CrO₂ из элементов, оказавшаяся равной $\Delta H_{298} = -583\,600 \text{ дж/моль}$.

Исследования Роде показали, что это соединение тоже является хроматом хрома с трех- и шестивалентным хромом в своем составе, а не истинной двуокисью хрома с четырехвалентным хромом, поэтому его формулу следует считать Cr₂O₃ · CrO₃, а не CrO₂.

6. СИСТЕМА ХРОМ — ЖЕЛЕЗО

Диаграмма состояния системы хром — железо, по данным работы [36], приведена на рис. 9. Хром и железо обладают неограниченной взаимной растворимостью как в твердом, так и в жидком состоянии. Линии ликвидуса и солидуса в системе пересекаются, образуя при 20% Cr температурный минимум, равный 1783° К.

В твердом состоянии в системе имеет место замкнутая область растворов хрома в железе (γ -область). Максимальная ра-

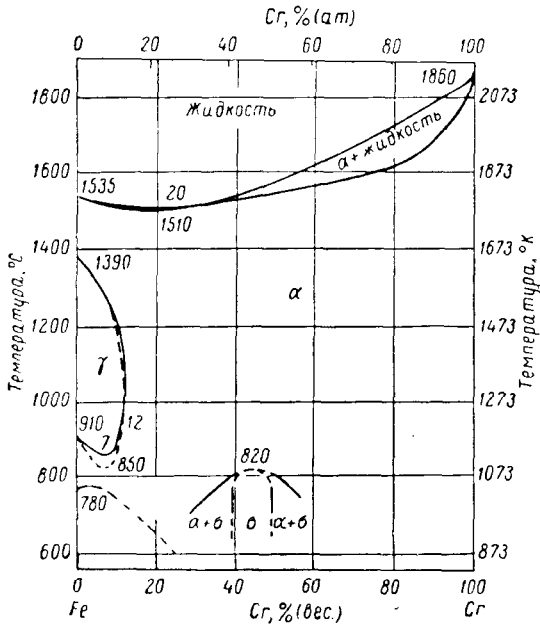


Рис. 9. Диаграмма состояния системы хром — железо [36]

створимость хрома в γ -Fe составляет $\sim 12\%$. Положение температурного минимума на кривой, ограничивающей γ -область, характеризуется следующими данными: при 7—8% Cr—1113° К, при 10% Cr—1103° К, при 6,5—7,5% Cr—1123° К. В работах [51], [52] и др. доказано существование двухфазной области $\alpha + \gamma$. В твердом состоянии в области 50% (ат.) Cr в системе образуется промежуточная σ -фаза. Верхний температурный предел существования σ -фазы находится около 1078° К. Скорость превращения $\sigma \rightarrow \alpha$ при понижении температуры резко уменьшается и при 820° К практически равна нулю. По мнению ряда авторов, помимо σ -фазы, в системе железо — хром в твердом состоянии существуют и другие сверхструктуры [53, 54].

По данным [55, 56], при комнатных температурах растворимость железа в хrome весьма ограничена (0,25%). Плотность сплавов хрома с железом в зависимости от состава сплава меняется линейно от 7,19 — до 7,86 г/см³.

В связи с тем что кристаллизационные решетки железа и хрома весьма близки друг к другу и образуют взаимные растворы неограниченной концентрации с весьма узкими линзами ликвидуса и солидуса, термодинамические свойства сплавов Cr—Fe близки к свойствам идеальных растворов [27] (рис. 10).

7. СИСТЕМА ХРОМ — АЗОТ

Хром образует с азотом прочные нитриды Cr₂N (11,87% N) и CrN (21,22% N). Кроме того, предполагается наличие еще одного нитрида хрома CrN₂ (35,01% N). Твердый раствор на основе соединения Cr₂N (β-фаза) гомогенен в интервале концентраций азота от 9,3 до 11,9% [36]. По данным Мозгового и Самарина [57, 58], растворимость азота в жидком хrome уменьшается с повышением температуры металла; при давлении 1 бар и длительности выдержки 40 мин растворимость имеет следующие значения:

1873° К	1923° К	1973° К	1998° К	2023° К
4,0358	3,8794	3,8537	3,7197	3,5500
4,1326	3,9332	3,8272	3,7981	3,5326

Исследования растворимости азота в жидком хrome, содержащем 0,025% С, 0,018% Si, 0,005% O, 0,001% Н и 0,039% N [59], дали несколько большие результаты: 4,2% N при 2171° К и 6,5% N для переохлажденного расплава при 1870° К. Погрешность в этих величинах в работе [59] оценивается в 0,4% N. Теплота растворения азота в хrome, вычисленная по уравнению Ван-Гоффа, составила — 109 000 ± 16700 дж/г-атом.

Растворение азота в хrome значительно понижает температуру его плавления [24]. Хром, выплавленный в атмосфере азота и водорода, содержит 3,65% N и имеет температуру плавления около 1923° К; при 2,1% N + O температура плавления хрома 1900° К. Насыщая азотом твердый металлический хром марки Х2 в течение 2 ч, Королев [60] получил при 1070—1170° К содержание азота в металле 2,5%. По данным [61], твердый хром, насыщенный азотом при 1070—1270° К, может содержать его до 21%.

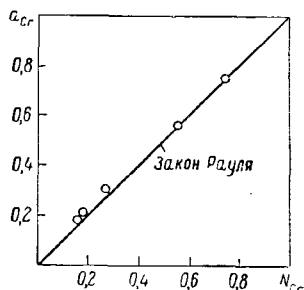


Рис. 10. Зависимость активности хрома от состава его твердых растворов с железом при 1470° К [27]

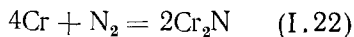
Высокотемпературная выдержка брикетов феррохрома (65—70% Cr) позволяет получать металл с 5—9% N [62].

Изменение парциального давления азота в его сплавах с хромом при 1370 и 1470° К показано на рис. 11.

Нитрид хрома Cr₂N кристаллизуется в гексагональной системе; параметры решетки: $a = 4,806$ и $c = 4,479$ Å. Температура плавления 1970° К, рентгеновская плотность $6,51 \text{ г/см}^3$ [40]. Теплота образования Cr₂N из элементов $\Delta H_{298} = 105500 \pm 12600 \text{ дж/моль}$, стандартная энтропия $75,4 \text{ дж/град}$. Зависимость молярной теплоемкости от температуры определяется следующим уравнением:

$$C_p = 63,81 + 28,47 \times 10^{-3} T, \text{ дж/град.} \quad (\text{I.21})$$

Температурная зависимость изменений изобарного потенциала реакции



определяется полиномом

$$\Delta Z_T^\circ = -217300 - 48,1T \lg T = 276,3T. \quad (\text{I.23})$$

Второй нитрид азота CrN имеет две модификации: γ' -фаза, имеющая кубическую решетку типа NaCl с параметром $a =$

$4,14$ Å, и ϵ -фаза, имеющая плотноупакованную структуру, постоянные решетки которой равны $a = 2,751$ Å и $c/a = 1,605$ [36]. Рентгеновская плотность CrN равна $6,18 \text{ г/см}^3$, пикнометрическая $5,8—6,1 \text{ г/см}^3$. Нитрид CrN диссоциирует при 1770° К, а при нагревании на воздухе переходит в окись хрома. Теплота образования из элементов $\Delta H_{298} = 108400 \text{ дж/моль}$, стандартная энтропия $27,26 \text{ дж/град}$. Зависимость молярной теплоемкости CrN от температуры определяется уравнением

$$C_p = 41,20 + 16,3 \cdot 10^{-3} T. \quad (\text{I.24})$$

Температурная зависимость изобарного потенциала реакции



определяется полиномом

$$\Delta Z_T^\circ = -268000 - 48,1T \lg T + 348,3T. \quad (\text{I.26})$$

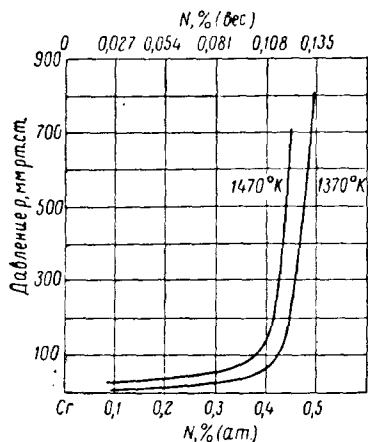


Рис. 11. Изменение парциального давления азота в его сплавах с хромом в зависимости от содержания азота [36]

Нитрид хрома CrN весьма стоек в химическом отношении [36]: он совершенно не поддается действию воды как на холоде, так и при нагревании, не растворяется в щелочах, не восстанавливается водородом и почти не поддается действию кислот, в том числе царской водки.

Поглощение азота хромом заметно повышает его твердость: до 315 кг/мм^2 по Бринелю при $3,9\%$ N против 165 кг/мм^2 до азотирования. По данным Королева [60], твердость хрома, содержащего $2,5\%$ N, равна 185 кг/мм^2 , а твердость игольчатой нитридной составляющей — $1800\text{—}2000 \text{ кг/мм}^2$. Незначительные количества азота в металле вызывают хрупкость хрома при комнатных температурах. Согласно [63], электролитический хром при содержании азота менее $0,005\%$ сохраняет пластичность, тогда как металл с $0,02\%$ N является хрупким.

Охрупчивание металлического хрома при нагревании его на воздухе или в атмосфере азота может быть устранено травлением для удаления поверхностного слоя, насыщенного азотом. После выдержки в течение 45 мин при 970°K в атмосфере азота электролитический хром становился пластичным при комнатных температурах после травливания слоя толщиной $0,102 \text{ мм}$, при 16-ч выдержке — после удаления слоя толщиной $0,279 \text{ мм}$ [36].

8. СИСТЕМА ХРОМ — ВОДОРОД

Изменение растворимости водорода в металлическом хrome в зависимости от температуры приведено на рис. 12 [36]. Электролитический хром может содержать количество водорода, на-

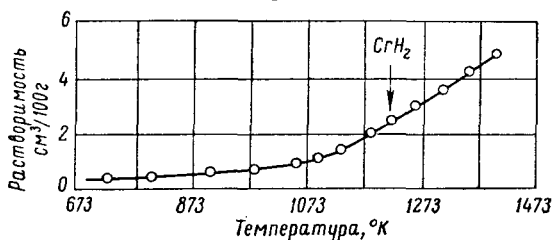


Рис. 12. Изменение растворимости водорода в хrome в зависимости от температуры [36]

много превышающее предел растворимости: по данным [64] до 5% (ат.). В системе хром — водород предполагается наличие гидридов CrH ($1,9\%$ H) и CrH_2 ($3,73\%$ H) или CrH_3 ($5,49\%$ H). Для обоих гидридов характерна широкая область гомогенности: для первого — от Cr_2H до CrH и для второго — от CrH_{1+x} до CrH_2 . Оба гидрида нестабильны и разлагаются или при комнатной температуре (CrH), или при незначительном нагревании (CrH_2). Реакция растворения водорода в твердом хrome при $1070\text{—}1470^\circ \text{K}$ идет с поглощением 105 кДж/моль H_2 [36]. По данным [4], теплота образования CrH_2 $15900 \text{ Дж/моль H}_2$.

9. СИСТЕМА ХРОМ — СЕРА

Диаграмма состояния системы хром — сера приведена на рис. 13 [24]. Из диаграммы следует, что в системе имеется область несмешиваемости хрома и серы в жидком состоянии при монотектической температуре от 2,2 до 27,5% S. Содержание серы в металлическом хrome, равное 2,2%, снижает температуру его плавления до 1820° К. Рентгенографические данные свидетельствуют о том, что растворимость серы в хrome в твердом состоянии или очень мала или совсем отсутствует.

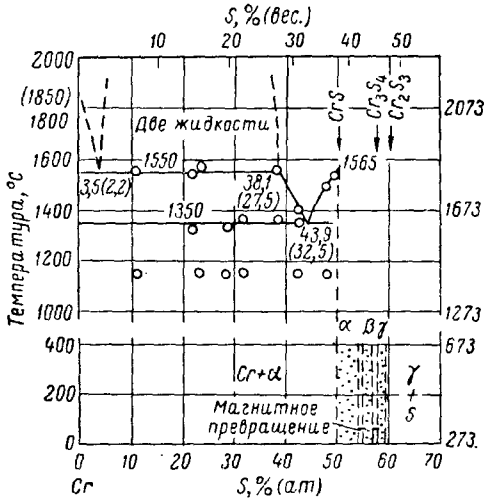


Рис. 13. Диаграмма состояния системы хром — сера [24]

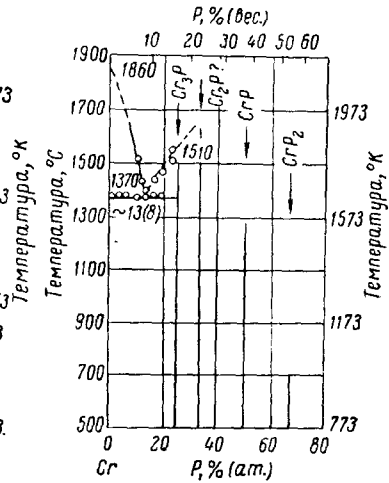


Рис. 14. Диаграмма состояния системы хром — фосфор [24]

Хром образует с серой сульфиды CrS (38,1% S), Cr_2S_3 (47,9% S) и Cr_3S_4 (45,1% S) [36]. Структура и устойчивость сульфидов хрома изучалась Коневым и др. [65], которыми установлено, что фаза со стехиометрическим составом CrS при комнатной температуре неустойчива и при охлаждении распадается на менее богатую хромом фазу Cr_5S_6 и металлический хром по реакции



Фаза с составом Cr_2S_3 устойчива при комнатной температуре.

10. СИСТЕМА ХРОМ — ФОСФОР

Диаграмма состояния системы хром — фосфор представлена на рис. 14 [24]. В этой системе имеются фосфиды Cr_3P (16,56% P), Cr_2P (22,95% P), CrP (37,4% P) и CrP_2 (54,35% P). Растворимости фосфора в твердом хrome не обнаружено.

Фосфид Cr_3P разлагается по перитектической реакции при 1783°K ; по данным [36], температура плавления фосфида CrP составляет 1870°K , а пикнометрическая плотность Cr_3P $6,25\text{ г/см}^3$, CrP — $5,25\text{ г/см}^3$ и CrP_2 — $4,50\text{ г/см}^3$.

11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХРОМА С МЫШЬЯКОМ, ЦИНКОМ, СВИНЦОМ, ОЛОВОМ, ВИСМУТОМ И КАДМИЕМ

С мышьяком хром дает соединения Cr_2As (58,13% Cr), Cr_3As (51,02% Cr), CrAs (40,98% Cr). В твердом хrome растворяется до 2% As.

В системе хром—цинк установлена единственная промежуточная фаза, разлагающаяся при 737°K . В твердом хrome при 520°K растворяется до 30% Zn.

Экспериментальными работами, приведенными в [24], не установлено химических соединений и растворов хрома со свинцом, оловом, висмутом и кадмием.

ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМОВЫХ РУД И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

В 1765 г. русским геологом Палассом в Березовской шахте около Екатеринбурга был обнаружен минерал ярко-красной окраски [4], в 1766 г. этот минерал описал Леман [2], который назвал его «сибирский красный свинец». Это был природный хромат свинца ($PbCrO_4$), названный впоследствии крокоитом. Хром был открыт в 1797 г. французским химиком Вокеленом и почти одновременно Клапротом. По распространенности хром занимает 20-е место; содержание хрома в земной коре составляет 0,03% [66].

Количество типичных природных соединений хрома невелико. При этом около 99,9% всего хрома, содержащегося в земной коре, находится в кислородных соединениях тила шпинели [67]. Из хромовых руд промышленное значение имеет лишь хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$ (67,8% Cr_2O_3 и 32,2% FeO) или, точнее, хромшпинелиды переменного состава, так как чистый хромит в природе встречается довольно редко. В хромшпинелидах содержится не более 62—63% Cr_2O_3 , а остальное — изоморфные примеси, главным образом Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 ; в меньших количествах встречаются MnO , NiO , ZnO , TiO_2 , CaO и др.

К числу других минералов хрома, кроме крокоита, относятся вокеленит, меланохроит, волконскоит, хромнонтроит, березовит, лаксманит и др. В железных рудах некоторых месторождений содержится до нескольких процентов хрома.

В незначительных количествах как изоморфная примесь хром присутствует в других минералах, преимущественно в алюмосиликатах (диопсид, актинолит, слюда, хлорит, гранат, везувиан, турмалин и др.).

В СССР имеется большое количество месторождений хромовых руд, которые расположены главным образом на Урале (Сарановское, Верблюжьегорское, Алапаевское, Монетная дача, Халиловское и др.). Самое крупное месторождение хромовых руд с высоким содержанием Cr_2O_3 было открыто в Казахстане в 1936 г.

и в настоящее время является основным поставщиком руды для ферросплавной, химической и огнеупорной промышленности. Уральские руды беднее (20—42% Cr_2O_3), поэтому они используются преимущественно для огнеупорной промышленности. Запасы хромовых руд в нашей стране полностью покрывают потребности промышленности.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМОВЫХ РУД

Главными рудообразующими минералами хромовых руд являются хромшпинелиды переменного состава типа шпинели, общая эмпирическая формула которых имеет вид $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$. В состав хромшпинелидов входят три основных окисла трехвалентных металлов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) и два окисла двухвалентных металлов (MgO и FeO).

Болдырев [68] предложил классификацию изоморфных минералов группы шпинелей по их химическому составу, развитую в дальнейшем применительно к хромшпинелидам Бетехтиным [69]. В соответствии с этой классификацией типичные минеральные однокомпонентные виды должны содержать 100% молекул данного компонента, типичные трехкомпонентные виды должны содержать по $\frac{1}{3}$, или 33,33% (мол.), каждого компонента и т. д. Минералы, имеющие промежуточный состав, относятся к тому или иному виду в зависимости от молекулярного соотношения компонентов. Для двухкомпонентных составов Болдыревым установлена граница в 25% (мол.) между одно- и двухкомпонентными минеральными видами, что составляет $\frac{1}{4}$ суммы, для трехкомпонентных — $\frac{1}{6}$, для четырехкомпонентных — $\frac{1}{8}$ и т. д. Сокращенная классификация минеральных видов для хромшпинелидов по Болдыреву представлена в табл. 3.

Таблица 3
Классификация минеральных видов хромшпинелидов

Трехвалентные элементы	Двухвалентные элементы		
	Mg	Fe^{2+}	$\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$
Cr	Пикрохромит	Хромит	Магнохромит
Al, Cr	Хромшпинель	Алюмохромит	Хромпикотит
Fe^{3+} , Cr	—	—	Магноферрохромит
Al, Fe^{3+} , Cr	Феррохромшпинель	—	Феррохромпикотит

Из приведенных в табл. 3 видов хромовой шпинели наибольшее промышленное значение имеют магнохромит, хромпикотит и алюмохромит.

Соколовым [70] предложена более подробная и точная классификация хромшпинелидов из ультраосновных пород и хромо-

вых месторождений, которая, так же как и классификация Болдырева, основана на химическом составе минералов хромовых руд. Из общей формулы хромшпинелидов ($RO \cdot R_2O_3$) следует, что любой хромшпинелид состоит из 50% (мол.) окислов двухвалентных элементов и 50% (мол.) окислов трехвалентных элементов, что позволяет изобразить графически независимо друг от друга вариации окислов трехвалентных и двухвалентных элементов. Окислы трехвалентных элементов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)

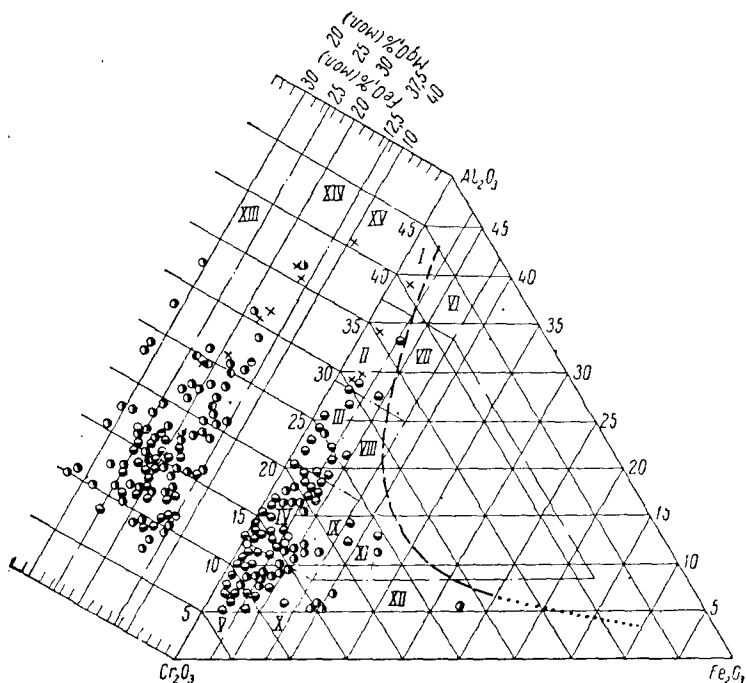


Рис. 15. Диаграмма составов хромшпинелидов из ультраосновных массивов:

I — пикотит; *II* — алюмохромпикотит; *III* — хромпикотит; *IV* — алюмохромит; *V* — хромит; *VI* — субферрипикотит; *VII* — субферриалюмохромпикотит; *VIII* — субферрихромпикотит; *IX* — субферриалюмохромит; *X* — субферрихромит; *XI* — феррихромпикотит; *XII* — феррихромит; *XIII* — железистый феррохромит; *XIV* — магниезильный феррихромит, *XV* — магноферрихромит

могут быть нанесены на тройную диаграмму. Для окислов двухвалентных элементов система сложнее, однако, учитывая, что такие окислы как MnO , ZnO и NiO , входящие в состав хромшпинелидов, всегда присутствуют в небольших количествах, и объединяя MnO и ZnO с FeO , а NiO с MgO , можно считать систему по окислам двухвалентных элементов двухкомпонентной.

В составе хромшпинелида, пересчитанном на чистое хромшпинелидовое вещество, находят молекулярные количества для

каждого окисла и выравнивают суммы окислов R_2O_3 и RO [70]. Исправленные молекулярные количества пересчитывают на молекулярные проценты. По процентному (мол.) содержанию окислов трехвалентных элементов на рис. 15 находится фигуративная точка. Проектируя точку на сторону $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ по линии, параллельной стороне $Al_2O_3 - Fe_2O_3$, по процентному (мол.) содержанию находят соответствующую точку на левом поле диаграммы. Таким образом, две точки предложенной Соколовым диаграммы определяют состав хромшпинелида.

На представленной диаграмме (рис. 15) нанесены анализы хромшпинелидов большинства месторождений СССР. Опубликованные полные анализы хромшпинелидов иностранных месторождений соответствуют составам хромшпинелидов из тех или иных месторождений СССР, кроме рудообразующего хромшпинелида Трансваальского месторождения, отличающегося повышенным содержанием окислов железа и глинозема [70].

Из диаграммы видно, что хромшпинелиды занимают сравнительно небольшую часть треугольника, располагаясь в основном в левой его части, прилегающей к сторонам $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ и $Cr_2O_3 - Fe_2O_3$, достаточно хорошо иллюстрируя ограничение изоморфизма по Fe_2O_3 хромшпинелидов из ультраосновных пород хромитовых месторождений. Содержание окислов двухвалентных элементов также ограничено

Таблица 4

Основные требования к хромитовым рудам для металлургических целей

Группа	Текстура	Структура	Руды с кремнистым цементом				Руды с железистым цементом							
			фракция м.м.	Cr_2O_3 не ме- нес	SiO ₂	Р	п. п. п.	отношение Cr_2O_3	фракция м.м.	Cr_2O_3 не ме- нес	SiO ₂	Р	п. п. п.	отношение Cr_2O_3 FeO
I	Массивная, густо- вкрапленная	Крупнокристалли- ческая	10—100	53,0	5,0	0,06	1,5	3,0	10—100	54,0	4,0	0,06	1,5	3,2
II	Не ограниченная	Разнокристалли- ческая	0—100	50,0	8,0	0,01	—	3,0	0—100	50,0	—	0,01	—	3,2
III	Не ограниченная	То же	0—100	45,0	—	0,15	—	—	0—100	45,0	—	0,15	—	2,5

(боковое поле диаграммы). Для большинства хромшпинелидов содержание Fe_2O_3 не превышает 5% (мол.) и только в отдельных случаях достигает 10—13% (мол.). Содержание же Al_2O_3 , напротив, как правило, не ниже 5% (мол.), т. е. хромшпинелидов, не содержащих глинозема, не обнаружено. Содержание FeO в хромшпинелидах находится в пределах от 9 до 32% (мол.), а содержание MgO — от 13 до 41% (мол.).

Знания химического состава и минерального вида хромовых руд часто оказывается недостаточно, особенно при использовании руд для металлургических целей. Попытка разработать металлургическую классификацию хромовых руд осуществлена в работе Кадарметова [71], в которой выдвинуты основные положения классификации, изложенные в табл. 4. Первая группа хромовых руд используется для выплавки углеродистого феррохрома марки Хр4, вторая — для рафинированного феррохрома, третья — для переловного.

Таблица 5

Химический состав бедных хромовых руд после гидротермального воздействия (1,2) и древнего выветривания (3,4), %

№	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO
1	2,83	29,34	37,48	4,62	9,06	16,67
2	1,46	22,26	44,29	7,75	10,78	13,78
3	0,78	31,26	37,08	9,15	6,10	15,95
4	0,54	30,92	36,70	11,83	4,81	15,74

Руды, залегающие на поверхности и иногда до глубины 70 м, благодаря нахождению в зоне воздействия процессов древнего выветривания претерпели значительные изменения как по химическому составу, так и по физическому строению. По физическому состоянию хромовые руды можно разделить на три группы: порошокватые руды с почти полным выщелачиванием силикатной массы, рыхлые руды, в которых силикатная масса выщелочена в значительной степени, и плотные руды, иногда частично подверженные процессу выщелачивания или замещению первичной силикатной массы карбонатами, опалом, халцедоном и др. В табл. 5 и 6 приведены характерные составы хромовых руд, подверженных в различной степени воздействию древнего выветривания [72].

Из таблицы видно, что порошокватые руды фактически представляют собой концентрат, полученный в природных условиях.

Несмотря на значительные колебания химического состава хромовых руд, основной рудообразующий хромшпинелид (магнхромит) имеет достаточно постоянный состав с небольшими отклонениями основных пяти окислов. Содержание окислов для магнхромита, по данным [72], изменяется в следующих пределах:

Cr_2O_3 от 40,2 до 41,3% (мол.); Al_2O_3 — от 7,3 до 8,3%; Fe_2O_3 — от 1,0 до 2,2%; MgO — от 32,1 до 37,2%; FeO — от 12,8 до 17,9%. Кадарметов [71] приводит следующие данные по содержанию основных окислов в хромшпинелидах: Al_2O_3 — от 8,9 до 10,7%, Cr_2O_3 — от 61,7 до 63,8%, железо в пересчете на FeO — от 12,3 до 13,4% и MgO — от 13,5 до 15,5%, что достаточно хорошо согласуется с данными [72].

Таблица 6

Химический состав хромовых руд, подвергшихся древнему выветриванию, %

Руды	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO
Порошковатые	1,48	9,36	61,62	11,19	2,82
Рыхлые	3,52	9,23	59,36	9,45	3,83
Плотные силифицированные	23,68	6,72	44,27	10,78	2,45
То же	31,61	7,06	39,57	5,37	5,62
» »	48,99	5,45	26,93	7,02	2,71

Из нерудных минералов в месторождениях хромовых руд наибольшее распространение имеют серпентины, представленные обычно хризотилом $3(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Значительно реже встречаются хлорид, тальк, магнезит и др.

Характерный химический состав цементирующих пород, по данным [71], приведен в табл. 7.

Таблица 7

Химический состав цементирующих пород хромшпинелидов, %

SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	FeO^*	Fe_2O_3^*	Cr_2O_3	P	П. п. п.
4,8	3,2	9,4	—	—	72,0	3,6	—	6,0
12,0	2,65	10,53	1,81	—	55,93	3,5	—	13,3
6,8	24,6	2,5	24,7	0,2	—	—	0,02	40,4
23,6	30,0	1,2	13,3	3,2	—	—	—	27,7
30,2	19,8	35,8	—	3,4	—	—	—	10,3
33,0	35,2	2,2	0,1	4,6	—	0,8	0,1	14,0
41,1	27,0	1,3	5,3	6,1	—	—	0,02	18,9
50,8	27,4	0,8	—	5,6	—	—	0,02	12,7
78,2	2,0	3,3	—	7,6	—	—	0,63	7,3

* Пересчитанные значения.

В работе [71] текстура хромовых руд классифицируется следующим образом: к массивным относятся руды, имеющие выше

90% хромшпинелидов, к густовкрапленным — с содержанием хромшпинелидов 80—90%, к средневкрапленным — с 50—80% хромшпинелидов и к редковкрапленным — содержащие менее 50% хромшпинелидов. Химический состав хромовых руд иллюстрируется табл. 8.

Несмотря на все разнообразие хромовых руд Советского Союза большинство из них относится к высококачественным

Таблица 8

Химический состав хромовых руд
в зависимости от текстуры, %

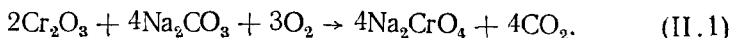
Текстура руд	Si	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	П. п. п.
Массивная	0,6	13,5	9,4	12,9	63,2	0,5
	0,2	13,5	10,0	13,6	61,7	0,5
	1,7	14,0	9,1	13,9	58,7	1,9
Густовкраплен- ная	2,6	12,8	10,5	16,2	56,6	1,2
	7,1	15,4	10,3	12,5	54,0	1,2
	3,32	16,89	8,91	12,67	53,75	3,72
	4,27	12,0	12,8	15,44	53,0	2,65
Средневкрап- ленная	7,2	12,03	14,83	10,7	50,2	3,2
	3,4	11,58	11,22	17,52	49,78	3,0
	10,7	18,70	8,0	11,0	48,5	2,2
	11,8	18,50	8,80	11,7	45,6	—
Редковкраплен- ная	12,8	19,87	6,70	10,15	40,1	—
	11,72	15,11	15,29	10,0	38,62	6,24
	15,40	21,23	8,50	10,0	32,32	7,52

со средним содержанием Cr₂O₃ в товарной руде 53—55%; руды удовлетворяют требованиям как металлургической, так и химической промышленности.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

На первой стадии химической переработки хромовых руд обычно получают хроматы натрия или калия, которые в дальнейшем являются исходным продуктом для получения других хромовых соединений, в том числе окиси хрома, являющейся основным видом сырья для получения металлического хрома металлургическими методами, а также бихромата калия и натрия, хромового ангидрида и хромата кальция, используемых иногда в качестве термитных присадок в шихту при производстве металлического хрома внепечным способом. В основе процесса получения соединений шестивалентного хрома лежит реакция взаи-

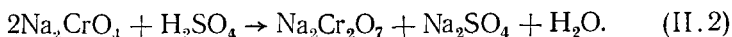
действия окиси хрома хромовой руды с кальцинированной содой в условиях окислительного обжига:



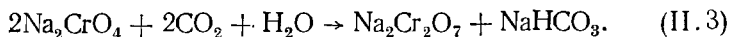
Для химической переработки обычно используют хромовые руды с содержанием Cr_2O_3 не менее 45%. Желательно использование порошкообразных и рыхлых руд с минимальным содержанием кремнезема. Хромовую руду после дробления и сушки размалывают в шаровых мельницах с таким расчетом, чтобы фракции — 200 меш было не менее 90%. Затем молотую руду смешивают с кальцинированной содой и молотым доломитом или известью и подвергают окислительному обжигу во вращающихся трубчатых печах при 1370—1470° К. Хромат натрия начинает образовываться при сравнительно низких температурах (до 928° К [73]) и образует с содой эвтектический расплав. Наличие жидкой фазы, смачивающей компоненты шихты, увеличивает реакционную поверхность и значительно ускоряет протекание процесса. Однако большое количество жидкой фазы в шихте приводит к ее спеканию, налипанию на стенки печи и затрудняет доступ кислорода в зону реакции. Поэтому в шихту вводят наполнители для образования тонкой пленки на поверхности твердых частиц, что позволяет получать неспекаемую шихту с хорошей газопроницаемостью.

Помимо этого, известковые наполнители способствуют сокращению расхода кальцинированной соды, вытесняя окись натрия из феррита, алюмината и силиката натрия, образующихся в процессе обжига.

После прокалки производится выщелачивание водой и размол хроматного спека в шаровых мельницах мокрого помола. Выщелоченную пульпу подвергают сатурации углекислотой печных газов для сокращения потерь хрома со шламами и фильтруют, а затем промывают на барабанных вакуум-фильтрах. Раствор хромата натрия обрабатывают серной кислотой с доведением рН до 7,8—8,2 для выделения гидрата окиси алюминия. После фильтрации и упарки проводят вторичную обработку раствора серной кислотой с целью перевода хромата натрия в бихромат натрия по реакции



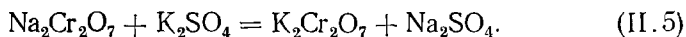
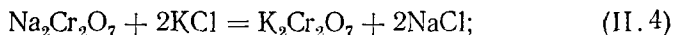
Полученный раствор бихромата упаривается, после чего сульфат натрия отделяют от раствора на центрифугах или нутч-фильтрах и вновь продолжают упаривание до получения бихроматного плава. Хромат натрия может быть переведен в бихромат натрия также с помощью углекислого газа под давлением:



Полученный побочный продукт — бикарбонат натрия прокачивают в кальцинированную соду, которая возвращается в голову процесса.

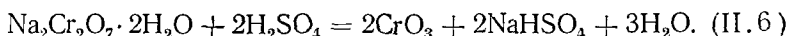
Бихромат калия может быть получен по той же схеме, что и бихромат натрия при замене кальцинированной соды поташем в процессе окислительного обжига хромовой руды. Однако в настоящее время данный процесс почти не применяется, так как имеются более дешевые источники калия, чем поташ.

Наибольшее распространение получил процесс обменного разложения калиевых солей (хлорида и сульфата калия) с бихроматом натрия [73, 4]:



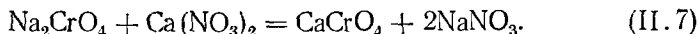
Раствор, полученный по реакции (II.4), концентрируется, охлаждается, а затем выделившиеся кристаллы бихромата калия отделяются в центрифуге, промываются водой и высушиваются.

Хромовый ангидрид обычно получают обработкой бихромата натрия концентрированной серной кислотой при нагревании до 470° К по реакции



При 470° К образуется расплав с двумя отдельными жидкими слоями — хромового ангидрида и бисульфата натрия.

Еще одним соединением шестивалентного хрома, представляющим интерес для металлургической промышленности, является хромат кальция. Хромат кальция может быть получен из технического щелока хромата натрия, предварительно очищенного от алюминия путем подтравки бихроматом натрия, и кальциевой селитры [74]:



Выпавший осадок хромата кальция фильтруется, повторно отмывается водой и после фильтрации высушивается при 870—920° К.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИ ХРОМА

Требования, предъявляемые к окиси хрома по ГОСТ 2912—58, приведены в табл. 9. Для производства металлического хрома применяется окись хрома марки ОХ-М, в которой допускается присутствие солей шестивалентного хрома до 5%, что позволяет несколько сократить количество термитных добавок в шихте, необходимых для покрытия недостающего теп-

да при восстановлении хрома из окиси хрома внепечным алюминиотермическим способом.

Для производства металлического хрома применяется также окись хрома марки ОХ-Э. В отдельных случаях (для производства металлического хрома низших сортов) допускается применение окиси хрома марки ОХ-В. Ниже кратко рассмотрены основные методы получения окиси хрома.

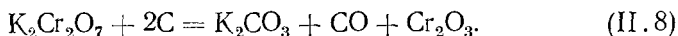
Таблица 9

Состав окиси хрома по ГОСТ 2912—58, %

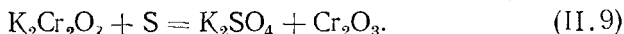
Марка	Cr (в пересчете на Cr ₂ O ₃) не менее	Cr ₂ O ₃	Соли Cr ⁶⁺ (в пересчете на K ₂ Cr ₂ O ₇ и K ₂ CrO ₄ , при отношении K ₂ Cr ₂ O ₇ :K ₂ CrO ₄ ≥ 4), не более	Cr ₂ O ₃ и соли Cr ⁶⁺ (сумма), не менее	S	Растворимые в воде вещества	В том числе сульфаты (в пересчете на SO ₂)	H ₂ O	Fe (в пересчете на FeO)	C
ОХ-Э	98	—	—	—	0,03	0,75	—	0,15	0,15	0,15
ОХ-В	98	—	—	—	0,06	0,75	0,15	0,15	—	—
ОХ-1	98	—	—	—	—	0,75	0,15	0,15	—	—
ОХ-2	97,5	—	—	—	—	0,75	0,20	0,15	—	—
ОХ-М	96,5	94	5	98	0,03	—	—	0,15	0,15	0,15

Получение окиси хрома из бихромата калия

Процесс основан на восстановлении шестивалентного хрома бихромата калия до трехвалентного (окись хрома) древесным углем или древесными опилками [75]. Процесс идет при 1000—1100° К с образованием окиси хрома:

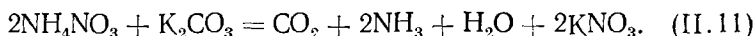
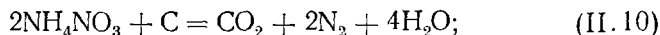


Иногда в качестве восстановителя применяют элементарную серу [4]:

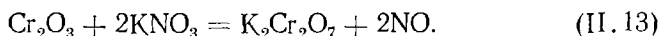
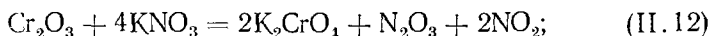


Процесс является экзотермическим и может быть осуществлен без подвода тепла в тиглях, футерованных шамотом. Шихту с 9—11% древесного угля от веса бихромата калия можно также прокалывать в чугунных формах, расположенных на непрерывно движущейся ленте, заключенной в обогреваемом кожухе [75]. Полученный спек гасится в воде, отмывается от поташа и просушивается. В таком виде окись хрома не пригодна для производства металлического хрома, так как в ней содержится свободный и карбонатный углерод в количестве 0,3—0,5% [73]. Для удаления углерода окись хрома прокалывают в электрических вращающихся печах или печах других типов.

Снижение содержания углерода до 0,15% представляет определенные трудности в связи с небольшими количествами выжигаемого углерода и малой теплопроводностью окиси хрома, поэтому при прокатке часто применяется добавка окислителя в виде нитрата аммония или хромового ангидрида [76]. Процесс можно описать в виде следующих реакций:



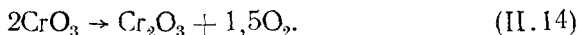
Образующийся в процессе разложения нитрат калия, взаимодействуя с окисью хрома, дает хромат и бихромат калия:



Поэтому в окиси хрома, получаемой таким методом, всегда присутствует некоторое количество солей шестивалентного хрома, а в случае неудовлетворительной прокатки возможно также повышенное содержание углерода, что делает ее не всегда пригодной для металлургических целей.

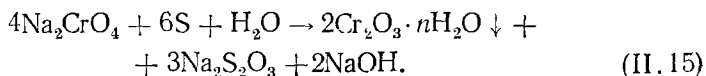
Получение окиси хрома из хромового ангидрида

Окись хрома из хромового ангидрида получают путем его термического разложения при 1020—1070° К [75]:

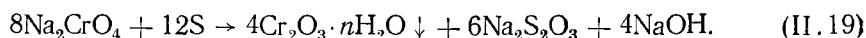
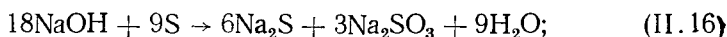


Прокаленную массу выщелачивают водой для отмывки остатков шестивалентного хрома, фильтруют и сушат в муфельных печах. Окись хрома, полученная из хромового ангидрида, может иметь повышенное содержание бисульфата натрия, присутствующего в виде примеси в хромовой кислоте, поэтому для производства металлического хрома целесообразно применять смесь окиси хрома, получаемой из бихромата калия, и хромового ангидрида с целью получения стандартного металла по содержанию углерода и серы.

За последнее время разработан и широко внедряется в практике отечественного производства хроматно-серный метод получения окиси хрома, основанный на получении гидратированного осадка при восстановлении хроматных щелоков тонкоизмельченной серой и образовании в растворе гипосульфита и щелочи по реакции [77, 78]

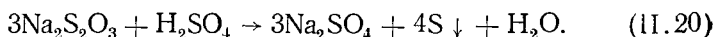


Реакция идет при температуре кипения только в щелочной среде. Поляк [77] считает, что реакция [II.15] является суммарной и дает следующие промежуточные реакции, характеризующие процесс:



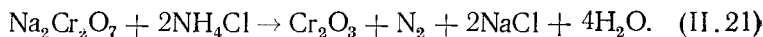
На рис. 16 изображена принципиальная схема производства окиси хрома хроматно-серным методом [77].

Гидратированную окись хрома прокаливают при 1300—1400° К. В качестве побочного продукта получается сульфат натрия, а также сера в результате обработки серной кислотой раствора, содержащего гипосульфит, при 368—370° К:



Этот метод имеет то несомненное преимущество, что окись хрома получается непосредственно из хроматных щелоков, минуя стадии их переработки на бихромат натрия, бихромат калия и хромовый ангидрид, что снижает производственные затраты и улучшает условия труда. Качество окиси хрома, полученной таким методом, полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым для металлургической окиси хрома, а себестоимость ее на 13—17% ниже себестоимости окиси хрома, полученной из хромового ангидрида [77].

Существуют и другие методы получения окиси хрома. Например, при прокалке смеси бихромата натрия с кристаллическим хлористым аммонием получается окись хрома в смеси с хлористым натрием:



Из хроматных щелоков можно получить окись хрома путем восстановления хромата натрия сернистым натрием [77]. Однако при этом методе расходуется дефицитный сернистый натрий и получаемая гидроокись хрома плохо поддается фильтрации.

Восстановление крепких хроматных щелоков можно осуществить и углеродистым восстановителем (например, древесными опилками), однако при этом получается плохо фильтруемая окись хрома и частично хромит натрия, трудно поддающийся разложению [77].

Иногда низкокачественную хромовую руду перерабатывают кислотным методом путем обработки тонкоизмельченной руды в растворе 75%-ной серной кислоты в присутствии в качестве

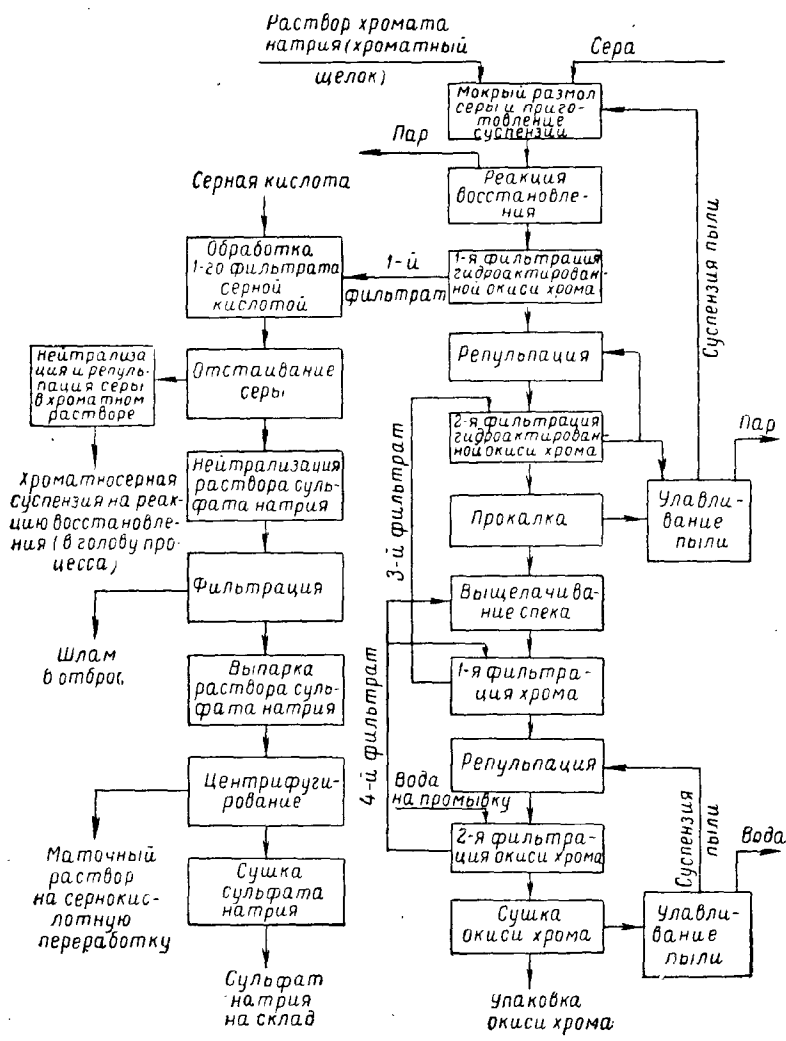


Рис. 16. Принципиальная схема производства окиси хрома хроматно-серным методом

катализатора хромового ангидрида [73]. Раствор подвергают электрохимическому окислению и после упарки выделяют сульфаты железа и алюминия. После дополнительного выпарива-

ния раствора при охлаждении выделяют кристаллы CrO_3 , которые могут служить как конечным продуктом, так и исходным сырьем для получения окиси хрома.

В США запатентован способ получения окиси хрома через хромистый хромил CrO_2Cl_2 [79]. Способ заключается в следующем: измельченная хромовая руда нагревается в печи до $1000\text{--}1150^\circ \text{K}$ и над ней пропускается хлор или парообразная соляная кислота, в результате чего образуются газообразные CrO_2Cl_2 и FeCl_3 , которые удается разделить при конденсации (температура кипения CrO_2Cl_2 449°K , температура кипения FeCl_3 588°K). Жидкий хромистый хромил при высокой температуре разлагается на окись хрома и хлор, который возвращается для повторного использования.

Имеется указание [80] на способ получения окиси хрома методом разложения хромата натрия азотной кислотой. В этом процессе в качестве побочного продукта получается натриевая селитра.

За последнее время проводится все большее число исследований по выделению хрома из хромовых руд хлорным методом. Основой процесса служит хлорирование хромовых руд при высоких температурах с отгонкой хлоридов хрома, железа, алюминия и последующей их отдельной конденсацией [81]. Большая разность температур кипения получаемых продуктов хлорирования позволяет получить достаточно чистые от посторонних примесей хлориды хрома. Хлориды хрома могут быть либо использованы для получения металлического хрома путем электролиза в расплавленных или водных средах или непосредственным восстановлением (например, магнием, водородом), либо переработаны в окись хрома. Процесс осуществляют обычно в шахтных печах. В качестве восстановителя может быть использован каменный уголь, древесный уголь или кокс. При хлорировании хромовой руды в интервале $1200\text{--}1300^\circ \text{K}$ и введении восстановителя до 17% от веса руды извлечение хрома может быть достигнуто 100%, а при содержании железа не более 0,45% и магния не более 0,25% извлечение хрома составляет 86% [81].

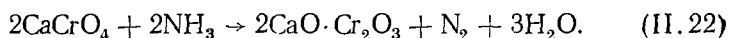
Хлорный хром может быть получен также путем хлорирования феррохрома [89].

Большой интерес для металлургии хрома представляет продукт селективного хлорирования хромовой руды [84], проводимого при недостатке восстановителя. Каменный уголь или какой-либо другой углеродистый восстановитель задается в шихту в количестве, необходимом только для восстановления окислов железа хромовой руды. Окомкованная шихта подвергается хлорированию при $1100\text{--}1150^\circ \text{K}$, в результате чего железо удаляется в виде FeCl_3 . Для получения более чистого по содержанию железа продукта количество восстановителя дол-

жно быть несколько больше теоретически необходимого, но при этом неизбежны частичные потери хрома.

Для получения металлического хрома можно использовать также хромит кальция, который может быть получен путем термического разложения хромата кальция при 1300—1350° К. Однако в промышленных условиях осуществление этого процесса сопряжено с определенными трудностями из-за налипания получаемого продукта на стенки печи.

Восстановление хромата натрия до дикальцийхромита при нагревании может быть осуществлено газообразным аммиаком [83] по реакции

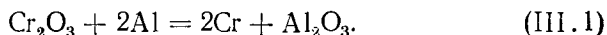


Присутствующая в получаемом продукте окись кальция может оказаться полезной, так как она снижает температуру плавления шлака при производстве металлического хрома.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ ХРОМА

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ХРОМА АЛЮМИНИЕМ

Реакция восстановления окиси хрома алюминием с получением металлического хрома описывается следующим уравнением:

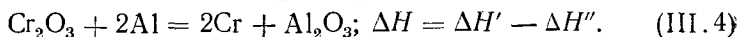
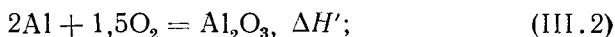


Система, определяемая уравнением (III.1), является трехкомпонентной (хром, кислород и алюминий) и состоит из двух фаз — металлической и шлаковой, поэтому в соответствии с правилом фаз состояние равновесия в этой системе при постоянном давлении определяется двумя независимыми переменными: температурой процесса и концентрацией одного из входящих в систему веществ; концентрации остальных веществ зависят от этих величин.

Влияние температуры процесса на состояние равновесия реакции восстановления окиси хрома алюминием определяется принципом смещения равновесия Ле-Шателье, являющимся качественным выражением второго закона термодинамики. Согласно этому принципу, при внешнем воздействии на находящуюся в равновесии термодинамическую систему последняя переходит в новое состояние равновесия, при котором ослабляется внешнее воздействие. Так как алюминотермическое восстановление окиси хрома протекает с выделением тепла, то повышение температуры вызывает уменьшение полноты протекания восстановления окиси хрома. Поэтому внепечное производство металлического хрома алюминотермическим методом следует проводить при минимально возможных (по условиям протекания технологического процесса) температурах.

Тепловой эффект реакции восстановления окиси хрома алюминием может быть определен в соответствии с законом Гесса алгебраическим суммированием изменения теплосодержаний

при протекании реакций образования окиси хрома и глинозема из элементов:



Анализ большого ряда экспериментальных работ по определению величины теплового эффекта образования окиси хрома из металлического хрома и кислорода имеется в монографии Гельда и Есина [27], которые приводят в качестве наиболее вероятного значения теплового эффекта реакции образования окиси хрома в стандартных условиях величину $\Delta H_{298} = -1\,125\,800 \pm 2500$ дж/г-моль. По данным Кубашевского и Эванса [25], тепловой эффект этой реакции равен $-1\,128\,300 \pm 10\,500$ дж/г-моль. Елютин и др. [1] принимают величину $-1\,130\,000$ дж/г-моль. Таким образом, величины теплового эффекта образования окиси хрома по данным различных исследователей весьма близки между собой. В дальнейших расчетах тепловой эффект реакции (III.4) принимается равным $-1\,141\,500$ дж/г-моль [29].

Тепловой эффект образования глинозема из алюминия и кислорода при протекании реакции в стандартных условиях, по данным авторов [1, 25], может быть принят равным $-1\,676\,500$ дж/г-моль. Согласно [84] точность определения этой величины составляет 12 560 дж.

Следовательно, тепловой эффект алуминотермического восстановления окиси хрома в соответствии с уравнением (III.4) равен:

$$\Delta H_{298} = -1676500 + 1141500 = -535000 \text{ дж/г-моль.}$$

В случае восстановления окиси хрома алюминием при температурах, значительно превосходящих 298°K , необходимо учитывать изменение теплового эффекта с температурой, которое определяется уравнением

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (C_{pAl_2O_3} + 2C_{pCr} - C_{pCr_2O_3} - 2C_{pAl}) dT, \quad (III.5)$$

где C_p — атомные (молекулярные) теплоемкости соответствующих веществ.

Зависимости атомной теплоемкости хрома и алюминия от температуры процесса приведены в гл. I. Температурная зависимость молекулярной теплоемкости окиси хрома и глинозема в твердом состоянии определяется следующими уравнениями [25]:

$$C_{pCr_2O_3(\text{тв})} = 119,45 + 9,81 \cdot 10^{-3}T - 15,642 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/град} \cdot \text{г-моль}, \quad (III.6)$$

$$C_{P_{Al_2O_3(тв)}} = 103,00 + 25,12 \cdot 10^{-3}T - 29,3 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/град} \cdot \text{г-моль.} \quad (\text{III.7})$$

Теплоемкость жидкого глинозема равна

$$C_{P_{Al_2O_3(ж)}} = 144,8 \text{ дж/град} \cdot \text{г-моль.} \quad (\text{III.8})$$

В связи с отсутствием экспериментальных данных о теплоемкости окиси хрома в жидком состоянии, ее можно оценить, исходя из того, что в точке плавления теплоемкости твердых и жидких веществ близки между собой и что температурным изменением теплоемкости жидкости можно пренебречь. Тогда

$$C_{P_{Cr_2O_3(ж)}} = 141,9 \text{ дж/град} \cdot \text{г-моль.} \quad (\text{III.9})$$

Рассчитаем изменение теплосодержания систем при протекании алюминотермического восстановления окиси хрома для температур 932° К (точка плавления алюминия), 2133° К (точка плавления хрома), 2303° К (точка плавления глинозема), 2473° К (точка плавления технической окиси хрома, содержащей 98,5% Cr₂O₃) и 2523° К.

При 932° К величина ΔC_P реакции равна:

$$\Delta C_{P_{932}} = -11,85 + 8,71 \cdot 10^{-3}T - 17,35 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/г-моль.} \quad (\text{III.10})$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta H_{932} &= \Delta H_{298} + \int_{298}^{932} (-11,85 + 8,71 \cdot 10^{-3}T - 17,35 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= -535000 - 7725 = -542985 \text{ дж/г-моль Cr}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Так как при 932° К происходит плавление алюминия, то величина ΔH_T в этой точке скачкообразно изменяется на величину 2L_{Al}, т. е.

$$\begin{aligned} \Delta H_{ж} &= \Delta H_{тв} - 2L_{Al} = -542985 - 2 \cdot 10500 = \\ &= -563725 \text{ дж/г-моль Cr}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

При температуре плавления металлического хрома ΔC_P равно:

$$\begin{aligned} \Delta C_{P_{2133}} &= C_{P_{Al_2O_3(тв)}} + 2C_{P_{Cr(тв)}} - C_{P_{Cr_2O_3(тв)}} - 2C_{P_{Al(ж)}} = \\ &= -30,27 + 35,67 \cdot 10^{-3}T - 17,35 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/г-моль Cr}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Следовательно, ΔH₂₁₃₃ равно:

$$\begin{aligned} \Delta H_{2133} &= \Delta H_{932} + \int_{932}^{2133} (-30,27 + 35,67 \cdot 10^{-3}T - 17,35 \cdot 10^5 T^{-2}) dT + \\ &+ 2L_{Cr} = -563725 + 28900 + 30560 = 504265 \text{ дж/г-моль Cr}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Для 2303° К

$$\Delta C_{P_{2303}} = C_{P_{Al_2O_3 (ТВ)}} + 2C_{P_{Cr (ж)}} - C_{P_{Cr_2O_3 (ТВ)}} - 2C_{P_{Al (ж)}} =$$

$$= 6,15 + 15,90 \cdot 10^{-3}T - 13,666 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.15)$$

$$\Delta H_{2303} = \Delta H_{2133} + \int_{2133}^{2303} (6,15 + 15,90 \cdot 10^{-3}T - 13,666 \cdot 10^5 T^{-2}) dT +$$

$$+ L_{Al_2O_3} = -504265 + 8030 + 108800 = -387375 \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.16)$$

Для 2473° К

$$\Delta C_{P_{2473}} = C_{P_{Al_2O_3 (ж)}} + 2C_{P_{Cr (ж)}} - C_{P_{Cr_2O_3 (ТВ)}} - 2C_{P_{Al (ж)}} =$$

$$= 64,02 - 9,21 \cdot 10^{-3}T + 15,642 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.17)$$

$$\Delta H_{2473} = \Delta H_{2303} + \int_{2303}^{2473} (64,02 - 9,21 \cdot 10^{-3}T + 15,642 \cdot 10^5 T^{-2}) dT -$$

$$- L_{Cr_2O_3} = -387375 - 6465 - 125600 =$$

$$= -519440 \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.18)$$

Для 2523° К

$$\Delta C_{P_{2523}} = C_{P_{Al_2O_3 (ж)}} + 2C_{P_{Cr (ж)}} - C_{P_{Cr_2O_3 (ж)}} - 2C_{P_{Al (ж)}} =$$

$$= 41,53 \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.19)$$

$$\Delta H_{2523} = -519440 + 41,53(2523 - 2473) =$$

$$= -517364 \text{ дж/г-моль } Cr_2O_3. \quad (III.20)$$

Несколько иные результаты получаются при использовании табличных данных [29, 84] (табл. 10).

Таким образом, вычисленная величина теплового эффекта алюминотермического восстановления окиси хрома при любых температурах отличается от теплового эффекта реакции при стандартных условиях не более, чем на 34 кдж/г-моль Cr_2O_3 , или на 6%.

Оценка погрешности, допускаемой при расчете величины ΔH_T , показывает, что значения ΔH_{298} реакций образования окиси хрома и глинозема из элементов определены с точностью, соизмеримой с расчетной величиной температурного изменения теплового эффекта реакции (III.4). Вторым источником ошибки, допускаемой при расчете, является погрешность, возникающая при использовании величин молярных и атомных теплоемкостей. Так, точность температурных зависимостей теплоемкостей окиси хрома и глинозема, равная 2%, гарантируется [25] лишь до температур соответственно 1800° К и 1700° К.

Анализируя изменение величины ΔH_T с температурой (при величине ΔH_{298} порядка десятков и сотен тысяч калорий), Ка-

рапетьянц [85] показал, что в этом случае ошибки, связанные с допущением $\Delta H = \text{const}$, могут оказаться гораздо меньше экстраполяции на очень высокие температуры полного уравнения $\Delta H = f(T)$, полученного на основании низкотемпературных значений теплоемкостей. Поэтому расчет ΔH_T с использованием температурных зависимостей твердых Al_2O_3 и Cr_2O_3 при температурах, превышающих $1700\text{--}1800^\circ\text{K}$, может дать погрешность, также соизмеримую (или даже большую) по сравнению с величиной ΔH_{298} .

Еще выше ошибка, связанная с использованием величин теплоемкостей жидких веществ, точность определения которых колеблется в пределах от 3 до 10—15%.

Таким образом, в связи с относительно невысокой абсолютной величиной температурного изменения теплового эффекта реакции алюминотермического восстановления окиси хрома погрешность, допускаемая при расчете с использованием табличных величин теплоемкостей, может оказаться выше, чем при использовании величины ΔH_{298} для любых температур. Поэтому в тепловых расчетах процесса алюминотермического восстановления окиси хрома целесообразно принимать, что $\Delta H_T = \sim \Delta H_{298}$ (с учетом теплоты плавления веществ).

Термодинамическая вероятность протекания химической реакции при постоянном давлении определяется изменением величины изобарного потенциала ΔZ^0 в ходе реакции: чем выше отрицательное значение величины ΔZ^0 при протекании реакции в определенном направлении, тем более вероятно осуществление этой реакции. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала реакций алюминотермического восстановления графически выражается прямой линией (или кривой, близкой к прямой). В связи с экзотермичностью алюминотермических процессов абсолютное значение величины ΔZ_T^0 уменьшается с ростом температуры. В точках плавления как реагентов, так и продуктов реакций наклон кривой $\Delta Z_T^0 = f(T)$ изменяется, так как изменяется значение $\Delta S = \frac{d(\Delta Z)}{dT}$. При плавлении величина $\Delta S > 0$, поэтому плавление продуктов реакции уменьшает наклон кривой $\Delta Z_T^0 = f(T)$; при плавлении реагентов наклон кривой возрастает.

Таблица 10

Тепловой эффект реакции алюминотермического восстановления окиси хрома, кДж/моль Cr_2O_3

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T
298,15	—535	1700	—551,4
500	—538,8	1900	—547,6
700	—539,7	2100	—542,6
900	—540,5	2300	—501,2
1100	—560,6	2500	—522,9
1300	—558,5	2700	—520
1500	—551	—	—

Следует отметить, что зависимость $\Delta Z_{\zeta}^{\circ} = f(T)$ для реакций с большой величиной теплового эффекта имеет весьма небольшой наклон, так как в этом случае $\Delta H \gg T\Delta S$. На этом же основании в ряде случаев оказывается возможным с достаточной для практических расчетов точностью пренебречь изломом кривой в точке плавления вещества (см. например, [1]).

Зависимость изменения изобарного потенциала от температуры проведения алюминотермического восстановления окиси хрома выражается уравнением

$$\Delta Z_T^{\circ} = -479260 + 0,565T, \text{ дж/моль } \text{Cr}_2\text{O}_3. \quad (\text{III. 21})$$

Расчеты изменения изобарного потенциала по уравнению (III.21) в интервале температур 1500—3000° К дают следующие результаты:

$T, ^{\circ}\text{K}$,	1500	1750	2000	2250
ΔZ_T° , кдж/г-моль . . .	-478,43	-478,26	-478,13	-478,01
$T, ^{\circ}\text{K}$	2500	2750	3000	
ΔZ_T° , кдж/г-моль . . .	-477,84	-477,71	-477,55	

Как следует из приведенных расчетов, величина ΔZ_T° незначительно изменяется с ростом температуры процесса и во всем рассматриваемом интервале колеблется от -478,43 до -477,55 кдж/г-моль Cr_2O_3 . Высокое значение изменения величины изобарного потенциала качественно свидетельствует о термодинамической вероятности протекания алюминотермического восстановления окиси хрома с достаточной полнотой.

Количественный расчет равновесного состава веществ при протекании реакции (III.1) проводится по уравнению константы равновесия реакции, определяемому законом действующих масс:

$$K_P = \frac{a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{Al}}^2}, \quad (\text{III. 22})$$

где a — активность соответствующих веществ.

Зависимость величины константы равновесия от температуры характеризуется уравнением

$$\lg K_P = - \frac{\Delta Z^{\circ}}{19,155T}. \quad (\text{III. 23})$$

Ниже приведены результаты расчетов константы равновесия реакции восстановления окиси хрома алюминием в интервале температур 1500—3000° К.

При проведении приближенных расчетов в уравнении (III.22) активности веществ можно заменить их молярными долями, тогда:

$$K_P = \frac{N_{\text{Cr}}^2 \cdot N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Al}}^2}, \quad (\text{III. 24})$$

где $N = \frac{n_i}{\sum n}$ — молярная доля, т. е. отношение числа молей данного вещества n_i к общему числу молей $\sum n$ всех веществ, находящихся в данной фазе.

Замена активностей молярными долями веществ, участвующих или образующихся в процессе реакции, широко практикуется при проведении приближенных термодинамических расчетов в тех случаях, когда отсутствуют экспериментально определенные величины активностей [1, 27 и др.]. Допускаемая при такой замене ошибка оказывается тем значительнее, чем больше реальные металлические и шлаковые фазы отличаются от идеальных растворов. В работе [25] показано, что закон Рауля (т. е. $a_i = N_i$) оказывается справедливым для веществ, имеющих высокую концентрацию в бинарных системах. Область концентраций, для которых закон Рауля является справедливым, по данным Кубашевского и Эванса значительно изменяется для различных систем; при этом верхний предел этой области в ряде случаев доходит до $N_A = 0,85$. При алюминотермическом восстановлении окиси хрома молярные доли глинозема и хрома значительно превышают 0,85. Так, при 10% (вес.) окиси хрома в шлаке молярная доля Cr_2O_3 составляет менее 0,07; еще ниже молярная доля Al в металлической фазе. Это дает основание предполагать, что для рассматриваемой системы (III.4) коэффициенты активности хрома и глинозема не будут существенно отличаться от единицы.

Более высокая величина ошибки возникает при использовании в уравнении (III.24) молярных долей алюминия и окиси хрома. В связи с невысоким содержанием алюминия и окиси хрома в расплаве обе фазы можно рассматривать как разбавленные бинарные растворы, для которых зависимость между активностью и молярной долей определяется уравнением Генри:

$$a_i = kN_i, \quad (III.25)$$

где k — постоянная величина.

Величина k может быть как больше, так и меньше единицы; при этом большее приближение к идеальным растворам ($k = 1$) имеет место в тех случаях, когда вещества, входящие в состав бинарной системы, обладают сходными электронными конфигурациями, близкими структурами кристаллической решетки и обладают неограниченной растворимостью и в твердом и в жидком состоянии с образованием полностью неупорядоченных растворов; например, вследствие близости свойств железа и хрома закон Рауля оказывается справедливым для любого состава бинарных сплавов этих элементов (см. рис. 10).

Близость свойств и строения кристаллической решетки окиси хрома и глинозема, обладающих неограниченной растворимостью при любых составах расплава, дают возможность пред-

полагать, что величина k и в этом случае будет близка к единице.

В области концентраций, практически наблюдаемых при алюминотермическом получении хрома, алюминий также неограниченно растворим как в жидком, так и в твердом хrome, однако различие в кристаллической структуре этих металлов может привести к отклонениям расчетной величины n_{Al} от фактического содержания алюминия в состоянии равновесия системы (III.4).

В алюминотермическом восстановлении окиси хрома по реакции (III.1) участвуют металлы одной валентности, поэтому в уравнении (III.24) молярные доли могут быть заменены числом молей каждого вещества, находящихся в равновесии:

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_{Cr}}{\Sigma n_{Me}}\right)^2 \left(\frac{n_{Al_2O_3}}{\Sigma n_{шл}}\right)}{\left(\frac{n_{Cr_2O_3}}{\Sigma n_{шл}}\right) \left(\frac{n_{Me}}{\Sigma n_{Me}}\right)^2} = \frac{n_{Cr}^2 \cdot n_{Al_2O_3}}{n_{Cr_2O_3} \cdot n_{Al}^2}. \quad (III.26)$$

В уравнении (III.26) имеются четыре неизвестных: n_{Cr} , $n_{Al_2O_3}$, n_{Al} и $n_{Cr_2O_3}$. Для определения равновесных содержаний веществ необходимы еще три уравнения, которые могут быть получены на основании взаимосвязи количеств веществ, входящих в систему. Например, количество грамм-атомов хрома в системе до и после реакции остается постоянным, поэтому, если в системе до реакции был один грамм-моль окиси хрома, то после реакции соотношение между восстановленным металлом и непрореагировавшей окисью хрома (с учетом того, что из каждого грамм-моля окиси хрома образуется два грамм-атома хрома) будет определяться уравнением

$$n_{Cr_2O_3} + \frac{n_{Cr}}{2} = 1, \quad (III.27)$$

откуда

$$n_{Cr} = 2(1 - n_{Cr_2O_3}). \quad (III.28)$$

Количество грамм-молей веществ, содержащих кислород, также остается постоянным до и после реакции вследствие постоянства количества кислорода в системе; следовательно,

$$n_{Cr_2O_3} + n_{Al_2O_3} = 1. \quad (III.29)$$

Поэтому можно записать

$$n_{Al_2O_3} = 1 - n_{Al_2O_3}. \quad (III.30)$$

Исходя из постоянства количества алюминия в системе, получим аналогично уравнению (III.28)

$$n_{Al} = 2(1 - n_{Al_2O_3}). \quad (III.31)$$

Решая совместно уравнения (III.30) и (III.31), находим

$$n_{Al} = 2 [1 - (1 - n_{Cr_2O_3})] = 2n_{Cr_2O_3}. \quad (III.32)$$

Подставим выражение для n_{Cr} ; $n_{Al_2O_3}$ и n_{Al} в уравнение (III.26):

$$K_P = \frac{4(1 - n_{Cr_2O_3})^2 \cdot (1 - n_{Cr_2O_3})}{4n_{Cr_2O_3}^2 \cdot n_{Cr_2O_3}} = \frac{(1 - n_{Cr_2O_3})^3}{n_{Cr_2O_3}^3}. \quad (III.33)$$

Так как реакция алюминотермического восстановления окиси хрома протекает достаточно полно, то $n_{Cr_2O_3} \ll 1$ и $1 - n_{Cr_2O_3} \approx 1$, следовательно, уравнение (III.31) можно записать следующим образом:

$$K_P = \frac{1}{n_{Cr_2O_3}^3}, \quad (III.34)$$

откуда

$$n_{Cr_2O_3} = \sqrt[3]{\frac{1}{K_P}}. \quad (III.35)$$

Используя уравнение (III.35) и уравнение связи веществ в состоянии равновесия (III.28), (III.30) и (III.32), можно оценить равновесный состав реакционной смеси для любой температуры процесса. Расчеты показывают, что во всем интервале температур от 1500 до 3000° К реакция (III.1) протекает практически полностью (теоретически извлечение хрома 99,9% при 1500° К и 99,8% при 3000° К) при остаточном содержании алюминия от 0,002 до 0,09%.

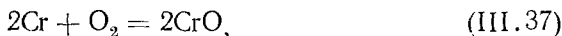
В соответствии с принципом постепенности превращений Байкова [27] высшие окислы сначала восстанавливаются до низших, а затем низшие окислы восстанавливаются до металла. Так как в системе хром — кислород имеется низший окисел CrO, то восстановление окиси хрома должно протекать по схеме $Cr_2O_3 \rightarrow CrO \rightarrow Cr$. Восстановление низших окислов протекает труднее, чем высших, поэтому реакция их восстановления в ряде случаев значительно снижает эффективность восстановительных процессов. Например, в случае восстановления ильменита алюминием выход титана не превышает 75—80% вследствие образования трудновосстановимого окисла TiO. Поэтому целесообразно рассмотреть термодинамические условия восстановления закиси хрома алюминием.

Тепловой эффект образования закиси хрома из элементов по расчетам Хитрика [86] равен — 347 500 дж/г-моль CrO. Принимая эту величину, найдем, что тепловой эффект восстановления закиси хрома до металла по уравнению



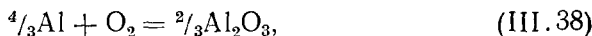
равен $\Delta H_{298} = -1\,674\,700 - 3(-347\,500) = -632\,200$ дж/г-моль Al_2O_3 .

На основании данных Хитрика и Майера Ростовцев [87] рекомендует для приближенных расчетов следующее уравнение зависимости изменения изобарного потенциала реакции образования закиси хрома от температуры:



$$\Delta Z_{\text{III.37}}^\circ = -716000 + 151T, \text{ дж/г-моль } \text{O}_2.$$

Решая уравнение (III.37) совместно с уравнением реакции образования глинозема



$$\Delta Z_{\text{III.38}}^\circ = -1078500 + 181,3T, \text{ дж/г-моль } \text{O}_2,$$

и уравнением реакции образования окиси хрома



$$\Delta Z_{\text{III.39}}^\circ = -747300 + 173,3T, \text{ дж/г-моль } \text{O}_2,$$

получаем зависимость изменения изобарного потенциала восстановления окиси хрома алюминием:

$$1) \ 3/2 [2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3 = 4/3\text{Cr} + \text{O}_2; -\Delta Z_{\text{III.39}}^\circ];$$

$$\frac{2\text{Cr} + \text{O}_2 = 2\text{CrO}; + \Delta Z_{\text{III.37}}^\circ}{\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{CrO} + 1/2\text{O}_2}; \quad (\text{III.40})$$

$$\Delta Z_{\text{III.40}}^\circ = \Delta Z_{\text{III.37}}^\circ - 3/2\Delta Z_{\text{III.39}}^\circ;$$

$$2) \ 2[\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{CrO} + 1/2\text{O}_2; \Delta Z_{\text{III.40}}^\circ];$$

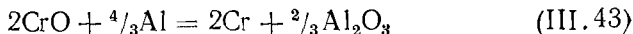
$$\frac{4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta Z_{\text{III.38}}^\circ}{2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4/3\text{Al} = 4\text{CrO} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3}; \quad (\text{III.41})$$

$$\Delta Z_{\text{III.41}}^\circ = 2\Delta Z_{\text{III.40}}^\circ + \Delta Z_{\text{III.38}}^\circ = 2\Delta Z_{\text{III.37}}^\circ + \Delta Z_{\text{III.38}}^\circ - 3\Delta Z_{\text{III.39}}^\circ.$$

Отсюда

$$\Delta Z_{\text{III.41}}^\circ = 2(-716000 + 151T) + (-1078500 + 181,3T) - 3(-747300 + 171,3T) = -269400 - 37,3T. \quad (\text{III.42})$$

Зависимость изменения изобарного потенциала от температуры для реакции восстановления закиси хрома алюминием



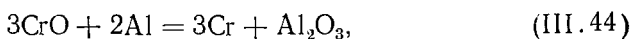
выражается уравнением

$$\Delta Z_{\text{III.43}}^\circ = \Delta Z_{\text{III.38}}^\circ - \Delta Z_{\text{III.37}}^\circ = -362600 + 30,6T, \text{ дж/г-моль } \text{O}_2.$$

На рис. 17 показаны графически зависимости изменений изобарного потенциала реакций (III.1), (III.41) и (III.43), откуда следует, что восстановление окиси хрома до металла, ми-

ную закись хрома CrO , вероятно лишь при температурах ниже 1425°K ; выше этой температуры восстановление происходит ступенчато по схеме $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO} \rightarrow \text{Cr}$, причем вероятность этой схемы восстановления значительно возрастает с ростом температуры. В отличие от TiO восстановление CrO сопровождается большой отрицательной величиной изменения изобарного потенциала, что свидетельствует о вероятности протекания реакции (III.43). Из сравнения величины ΔZ_T° для реакций восстановления окиси и закиси хрома можно качественно констатировать, что образование в процессе восстановительных реакций CrO снижает выход металла по сравнению с протеканием процесса по схеме $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}$.

Для приближенной количественной оценки равновесного состава металла и шлака обратимся к выражению для константы равновесия реакции



которое можно записать следующим образом:

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_{\text{Cr}}}{\Sigma n_{\text{Me}}}\right)^3}{\left(\frac{n_{\text{CrO}}}{\Sigma n_{\text{шл}}}\right)^3} \cdot \frac{\left(\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\Sigma n_{\text{шл}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{Al}}}{\Sigma n_{\text{Me}}}\right)^2} = \frac{n_{\text{Cr}}^3 \cdot n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \Sigma n_{\text{шл}}^2}{n_{\text{CrO}}^3 \cdot n_{\text{Al}}^2 \cdot \Sigma n_{\text{Me}}}. \quad (\text{III.45})$$

В уравнении (III.45) шесть неизвестных, следовательно, для его решения необходимо дополнительно 5 уравнений связи между неизвестными, которые можно записать следующим образом:

$$n_{\text{Cr}} = 3 - n_{\text{CrO}}, \quad (\text{III.46})$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - \frac{1}{3}n_{\text{CrO}}, \quad (\text{III.47})$$

$$n_{\text{Al}} = \frac{2}{3}n_{\text{CrO}}, \quad (\text{III.48})$$

$$\Sigma n_{\text{Me}} = n_{\text{Al}} + n_{\text{Cr}} = \frac{2}{3}n_{\text{CrO}} + 3 - n_{\text{CrO}} = 3 - \frac{1}{3}n_{\text{CrO}}, \quad (\text{III.49})$$

$$\Sigma n_{\text{шл}} = n_{\text{CrO}} + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = n_{\text{CrO}} + 1 - \frac{1}{3}n_{\text{CrO}} = 1 - \frac{2}{3}n_{\text{CrO}}. \quad (\text{III.50})$$

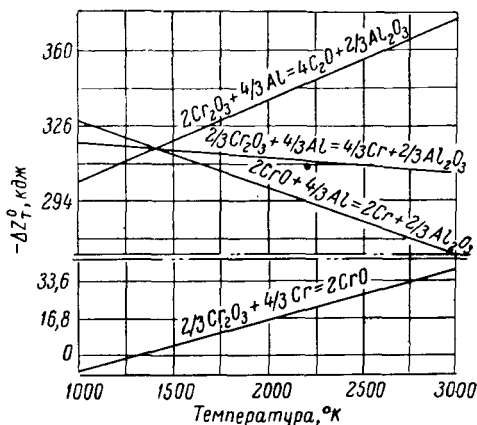


Рис. 17. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала реакций восстановления окислов хрома алюминием

Следовательно:

$$K_P = \frac{(3 - n_{CrO})^3 (1 - 1/3 n_{CrO}) (1 - 2/3 n_{CrO})^2}{n_{CrO}^3 (2/3 n_{CrO})^2 (3 - 1/3 n_{CrO})} \quad (III.51)$$

Полагая $n_{CrO} \ll 1$, получим:

$$K_P = \frac{20,2}{n_{CrO}^5} \quad \text{и} \quad n_{CrO} = \sqrt[5]{\frac{20,2}{K_P}}$$

В табл. 11 приведены результаты расчета величин K_P , n_{CrO} , выхода хрома и содержания алюминия в металле в состоянии равновесия при 2000, 2500 и 3000° К.

Таким образом, восстановление закиси хрома алюминием должно протекать значительно менее полно, чем восстановление окиси хрома, осо-

Таблица 12

Выход хрома и содержание алюминия в металле при алюминотермическом восстановлении окиси хрома

Таблица 11
Расчетные величины, характеризующие процесс восстановления закиси хрома алюминием

Температура °К	K_P	n_{CrO}	Выход хрома, %	Содержание алюминия, %
2000	$6,3 \cdot 10^{11}$	0,008	99,6	0,09
2500	$8,9 \cdot 10^8$	0,030	98,5	0,33
3000	$1,2 \cdot 10^7$	0,08	96,0	0,9

	Выход хрома, %	Содержание алюминия, %
Расчет для 2500° К по уравнению (III.1) . . .	99,8	0,07
Расчет для 2500° К по уравнению (III.44) . . .	98,7	0,45
Восстановление с нагревом шихты [3]	82,0	0,78
Восстановление с применением термитной добавки (NaNO ₃) . . .	88,7	2,05
Восстановление в электропечи с добавкой извести в шихту . . .	96,0	1,00

бенно при температурах 2500—3000° К. Так как в большинстве случаев алюминий является вредной примесью в металлическом хrome и его содержание не должно превышать 0,3—0,5%, то при промышленной выплавке металла, температура которой составляет 2500—2750° К, количество алюминия в шихте может быть меньше теоретически необходимого.

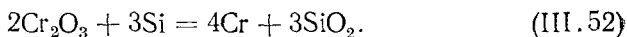
В табл. 12 приведены данные термодинамических расчетов выхода хрома и содержания в нем алюминия по реакциям (III.1) и (III.44) в сопоставлении с экспериментальными данными выплавки металлического хрома с теоретическим количеством алюминия в шихте при использовании различных вариантов алюминотермического процесса. Из приведенных в табл. 12 данных следует, что выход металла при практическом проведении алюминотермического процесса ниже, а содержа-

ние алюминия несколько выше, чем следует из приведенных расчетов, что связано с их приближенностью, а также с тем обстоятельством, что выход хрома и состав металлической и шлаковой фаз при практическом осуществлении процесса, особенно методом внепечной алюминотермии, могут существенно отличаться от равновесных из-за малого контакта между реагентами, высокой скорости охлаждения расплава, потерь металла в виде королек, остающихся в шлаке, и т. д.

При проведении алюминотермического восстановления металлического хрома (и других технически чистых металлов) такие широко распространенные в металлотермии ферросплавов и лигатур пути увеличения восстановимости металлов, как повышение количества восстановителя сверх расчетного или снижение активности восстановленного металла растворением его в другом, легковосстановимом металле (например, железе), являются неприемлемыми. Для таких процессов наиболее целесообразным является снижение активности образующегося глинозема путем введения в шлак основных окислов, связывающих глинозем, например извести. Введение извести в состав шлаков выгодно и в том отношении, что растворимость окислов хрома в известково-глиноземистых расплавах весьма ограничена, вследствие чего повышается активность окислов хрома, а следовательно, их восстановление протекает более полно. Этим объясняется значительно больший выход металла на плавках с добавками извести, приведенными в табл. 12, по сравнению с внепечной выплавкой, проводимой без больших количеств флюсов.

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ХРОМА КРЕМНИЕМ

Восстановление окиси хрома кремнием с получением металлического хрома осуществляется по реакции



В системе, определяемой уравнением (III.52), как и при алюминотермическом восстановлении окиси хрома, три компонента (хром, кислород и кремний) и две фазы. Следовательно, состояние равновесия при восстановлении окиси хрома кремнием также определяется двумя независимыми переменными: температурой процесса и концентрацией одного из веществ, входящих в систему.

Так как реакция (III.52) протекает с выделением тепла, ее полнота снижается по мере увеличения температуры процесса.

Тепловой эффект образования кремнезема (α -кварца) из элементов в стандартных условиях составляет $-911\,500$ дж/г-моль SiO_2 . Следовательно, тепловой эффект силикотермического восстановления окиси хрома ΔH_{298} равен:

$$\Delta H_{298} = 1,5(911\,500) - (-1141\,500) = -225\,750 \text{ дж/г-моль } \text{Cr}_2\text{O}_3.$$

Изменение величины теплового эффекта реакции с температурой определяется уравнением

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (1,5C_{P_{SiO_2}} + 2C_{P_{Cr}} + 1,5C_{P_{Si}} - C_{P_{Cr_2O_3}}) dT. \quad (III.53)$$

Температурная зависимость молярной теплоемкости кремнезема выражается уравнением [25]

$$C_{P_{SiO_2}} = 62,72 + 8,16 \cdot 10^{-3}T - 17,96 \cdot 10^{-5}T^{-2}, \text{ дж/г-моль.} \quad (III.54)$$

Температурная зависимость изменения изобарного потенциала ΔZ_T° реакции (III.52) при температурах производства металлического хрома по данным Елютина и др. [1] выражается уравнением

$$\Delta Z_T^\circ = -132850 + 14,74T, \text{ дж/г-моль } O_2. \quad (III.55)$$

Расчет величины ΔZ_T° в интервале температур 2000—3000° К дает следующие результаты:

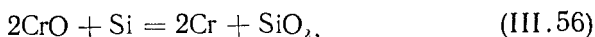
$T, ^\circ K$	2000	2500	3000
$\Delta Z_T^\circ, \text{ кдж/г-моль } Cr_2O_3$	—155,0	—144,0	—132,9

Из приведенных данных следует, что величина изменения изобарного потенциала силикотермического восстановления окиси хрома значительно ниже, чем при алюминотермическом восстановлении. Кроме того, значение ΔZ_T° в большей степени зависит от температуры: при повышении температуры процесса с 2000 до 3000° К абсолютная величина ΔZ_T° уменьшается с —155,0 до —132,9 кдж/г-моль Cr_2O_3 , т. е. почти на 15%, в то время как при алюминотермическом восстановлении величина ΔZ_T° в этом интервале температур остается практически неизменной. Это свидетельствует о том, что силикотермическое восстановление окиси хрома по реакции (III.52) протекает с меньшей полнотой, чем алюминотермическое, и что выход металла в большей степени зависит от температуры процесса.

Результаты термодинамической оценки равновесных содержаний веществ дают основания считать, что этот процесс может обеспечить получение металлического хрома со стандартным содержанием кремния (до 0,3%) лишь при значительном недостатке восстановителя в шихте: для 2000° К расчетный выход металла составляет 96% при содержании кремния в хrome около 3%, а при 2500° К выход металла падает до 88,5% при росте остаточного содержания кремния в металле до 12%.

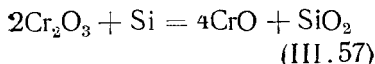
Силикотермическое восстановление окиси хрома, как и алюминотермическое, протекает по схеме $Cr_2O_3 \rightarrow CrO \rightarrow Cr$. Используя приведенные выше значения теплот образования кремнезема и закиси хрома из элементов, получим следующую величину

теплового эффекта силикотермического восстановления закиси хрома ΔH_{298} :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.56}} &= \Delta H_{\text{SiO}_2} - \Delta H_{\text{CrO}} = 911\,500 - 2(-347\,500) = \\ &= 216\,500 \text{ дж/г-моль SiO}_2. \end{aligned}$$

Величина теплового эффекта реакции



может быть определена следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.57}} &= 4\Delta H_{\text{CrO}} + \\ &+ \Delta H_{\text{SiO}_2} - 2\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \\ &= 4(-347\,500) + \\ &+ (911\,500) - 2(-1141\,500) = \\ &= 18\,500 \text{ дж/г-моль SiO}_2, \end{aligned}$$

т. е. восстановление окиси хрома кремнием с образованием закиси хрома протекает с весьма малым тепловым эффектом.

Зависимость изменения изобарного потенциала реакций (III.56) и (III.57) можно получить путем расчета, аналогичного ранее приведенному для алюмотермического восстановления по реакциям (III.41) и (III.43):

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{III.56}}^\circ &= \Delta Z_{\text{SiO}_2}^\circ - \Delta Z_{2\text{CrO}}^\circ = (-902\,100 + 199,8T) - (-716\,000 + \\ &+ 151T) = -44\,700 + 11,73T \text{ дж/г-моль SiO}_2; \quad (\text{III.58}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{III.57}} &= 2\Delta Z_{2\text{CrO}} + \Delta Z_{\text{SiO}_2} - 3\Delta Z_{2/3\text{Cr}_2\text{O}_3} = 2(-716\,000 + 151T) + \\ &+ (-902\,100 + 199,8T) - 3(-747\,300 + 173,3T) = \\ &= -91\,980 - 18,71T \text{ дж/г-моль SiO}_2 \quad (\text{III.59}) \end{aligned}$$

На рис. 18 графически показано изменение величины изобарного потенциала реакций (III.52), (III.56) и (III.57). Из данных рис. 18 следует, что при практических температурах процесса (2200—2700° К) восстановление окиси хрома кремнием протекает с образованием закиси хрома и последующим ее восстановлением, причем с ростом температуры вероятность такой схемы процесса возрастает.

Изменение изобарного потенциала при восстановлении закиси хрома меньше, чем при восстановлении его окиси, что свидетельствует о меньшей полноте протекания реакции (III.57), чем реакции (III.43).

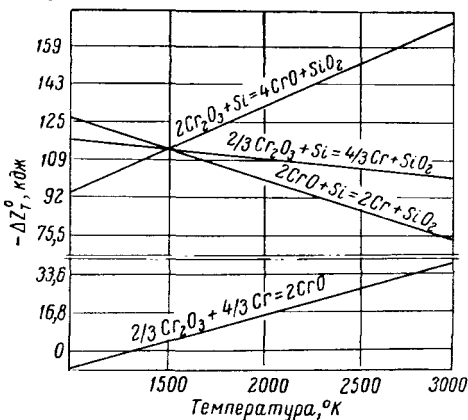
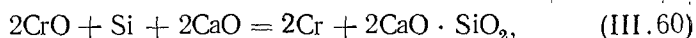


Рис. 18. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала реакций восстановления окислов хрома кремнием

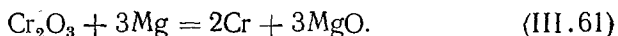
Таким образом, термодинамический анализ показывает, что восстановление окиси хрома кремнием должно протекать значительно менее полно, чем при алюминотермическом процессе, и сопровождается повышенным содержанием окислов хрома в шлаке и загрязнением металла кремнием. Поэтому силикотермическое получение металлического хрома следует осуществлять в присутствии извести, связывающей образующийся кремнезем в прочные соединения и сдвигающей равновесие реакций (III. 52) и (III. 56) вправо. Например, при введении извести в количествах, обеспечивающих связывание всего образующегося кремнезема в соединение $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, протекание силикотермического восстановления закиси хрома определяется следующей реакцией:



$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{III. 60}}^{\circ} &= \Delta Z_{\text{III. 57}}^{\circ} + \Delta Z_{2\text{CaOSiO}_2}^{\circ} = -91\,980 - 18,71T + \\ &+ (-144\,400 - 13,98T) = -236\,430 - 32,70T, \text{ дж/моль } \text{SiO}_2. \end{aligned}$$

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ХРОМА И ХЛОРИДА ХРОМА МАГНИЕМ

Магнийтермическое восстановление окиси хрома с получением металлического хрома протекает в соответствии с реакцией



Тепловой эффект образования окиси магния из элементов в стандартных условиях равен $-602\,900 \text{ дж/моль } \text{MgO}$, следовательно, при протекании реакции (III. 61) выделяется тепла

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III. 61}} &= 3(-602\,900) - (-1141\,500) = \\ &= -667\,150 \text{ дж/моль } \text{Cr}_2\text{O}_3. \end{aligned}$$

Изменение изобарного потенциала реакции образования окиси магния, по данным Кубашевского и Эванса [25], определяется уравнением

$$\Delta Z_T^{\circ} = -608\,550 - 1,00T \lg T + 112,83T, \text{ дж/моль } \text{MgO}. \quad (\text{III. 62})$$

Решая уравнение (III. 62) совместно с уравнением температурной зависимости изменения изобарного потенциала реакции образования окиси хрома из элементов (III. 38), можно получить следующую зависимость величины $\Delta Z_{\text{III. 61}}^{\circ}$ от температуры:

$$\Delta Z_{\text{III. 61}}^{\circ} = -704\,600 - 3,00T \lg T + 84,78T, \text{ дж/моль } \text{Cr}_2\text{O}_3. \quad (\text{III. 63})$$

Расчет величины $\Delta Z_{\text{III. 61}}^{\circ}$ в интервале температур $2000-3000^{\circ} \text{K}$ по уравнению (III. 63) дает следующие результаты:

$T, ^{\circ}\text{K}$	2000	2500	3000
$\Delta Z_T^{\circ}, \text{ кдж/моль } \text{Cr}_2\text{O}_3$	-554,8	-518,3	-481,5

Таким образом, при магнийтермическом восстановлении окиси хрома выделяется несколько большее количество тепла, чем в алюминотермическом процессе; абсолютное значение изменения изобарного потенциала реакции (III. 61) заметно уменьшается с ростом температуры, приближаясь при 2500—3000° К к величине ΔZ_T алюминотермического процесса.

Несмотря на то что магнийтермическое восстановление окиси хрома протекает с большим тепловым эффектом, чем алюминотермическое, этот процесс сопровождается образованием настолько тугоплавких шлаков (температура плавления MgO 2910° К), что тепловой баланс процесса оказывается более напряженным, чем при алюминотермическом восстановлении. Высокая вязкость магнизальных шлаков вызывает значительные потери восстановленного металла в виде корольков. Вследствие этих причин, а также ряда других недостатков магнийтермии (например, низкой температуры кипения магния), получение металлического хрома путем восстановления его окиси магнием не нашло промышленного применения.

Магнийтермическое получение хрома является значительно более перспективным при использовании в качестве основного сырья не окиси, а хлорида хрома CrCl_2 , который восстанавливается магнием по реакции



Изменение изобарного потенциала при протекании реакции (III. 64) определяется уравнением

$$\Delta Z_{\text{III. 64}}^\circ = -262,260 - 21,06T \lg T + 102,49T, \text{ дж/моль Cr.} \quad (\text{III. 65})$$

Низкие температуры плавления хлоридов хрома (1088° К) и магния (947° К) позволяют проводить восстановление хрома при значительно меньших температурах, чем температуры металлтермического восстановления окислов.

Рассчитаем величину n_{CrCl_2} для 1000° К. Величина $\Delta Z_{\text{III. 64}}^\circ$ для этой температуры равна $-221\,230$ дж/моль CrCl_2 , $K_P = 3,5 \cdot 10^{11}$.

Решение уравнения константы равновесия реакции (III. 64)

$$K_P = \frac{n_{\text{Cr}} \cdot n_{\text{MgCl}_2}}{n_{\text{CrCl}_2} \cdot n_{\text{Mg}}} \quad (\text{III. 66})$$

совместно с уравнениями связи между веществами дает следующую зависимость величины n_{CrCl_2} от K_P :

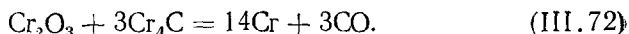
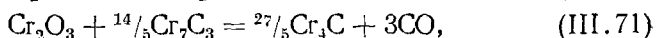
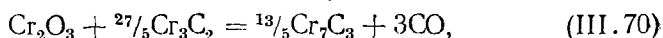
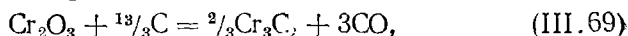
$$n_{\text{CrCl}_2} = \sqrt{\frac{1}{K_P}}, \quad (\text{III. 67})$$

откуда величина n_{CrCl_2} для 1000° К составляет $1,7 \cdot 10^{-6}$, т. е. магнийтермическое получение хрома из его хлорида происходит практически полностью. Результаты приведенного расчета хоро-

шо согласуются с данными работы [2], в которой сообщается, что при практическом осуществлении реакции (III.64) при 1073° К извлечение хрома из хлорида составило 100%.

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИ ХРОМА УГЛЕРОДОМ

Термодинамический анализ взаимодействия окиси хрома с углеродом приводится во многих работах. Так, например, термодинамика восстановления окиси хрома углеродом при атмосферном давлении детально рассмотрена в монографии Гельда и Есины [27], которые исследуют условия равновесия в системе $\text{Cr}_x\text{C}_{y(\text{ТВ})} - \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) - \text{Cr}_{\text{ТВ}} - \text{CO}_{\text{газ}} - \text{C}_{\text{ТВ}}$ при протекании следующих реакций (принимая, что карбид хрома Cr_{23}C_6 имеет формулу Cr_4C):



Системы, описываемые уравнениями (III.68) и (III.72), являются четырехфазными и трехкомпонентными (хром, углерод, кислород), поэтому в соответствии с правилом фаз они имеют одну независимую переменную, определяющую состояние равновесия.

В связи с тем что приведенные реакции являются эндотермическими, повышение температуры вызывает более полное протекание восстановительных процессов. Количественно температурная зависимость теплового эффекта реакций (III.68) — (III.72) определяется уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.68}} = & 801\,362 - 24,957T + 10,119 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ & - 29,89 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,315 \cdot 10^5T^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{III.73})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.69}} = & 740\,909 - 2,483 - 14,290 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ & - 16,20 \cdot 10^5T^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{III.74})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.70}} = & 855\,656 - 96,263T + 16,856 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ & - 72,867 \cdot 10^5T^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{III.75})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.71}} = & 939\,719 - 42,457T + 1,038 \cdot 10^{-3}T^2 - 20,64 \cdot 10^5T^{-1}, \\ & (\text{III.76}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{III.72}} = & 1023\,999 - 64,147T + 24,141 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ & - 27,38 \cdot 10^5T^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.77})$$

Изменение изобарного потенциала при протекании реакций (III. 68) — (III. 72) определяется по расчетам Гельда и Есина следующими зависимостями:

$$\Delta Z_{III.68}^{\circ} = 801\,362 + 24,95T \ln T - 10,119 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 14,95 \cdot 10^{-6}T^3 - 4,157 \cdot 10^5 T^{-1} - 717,28T, \quad (III.78)$$

$$\Delta Z_{III.69}^{\circ} = 740\,909 + 2,483T \ln T + 14,290 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 8,101 \cdot 10^5 T^{-1} - 579,54T, \quad (III.79)$$

$$\Delta Z_{III.70}^{\circ} = 855\,656 + 96,263T \ln T - 16,856 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 36,434 \cdot 10^5 T^{-1} - 1246,16T, \quad (III.80)$$

$$\Delta Z_{III.71}^{\circ} = 939\,719 + 42,45T \ln T - 1,038 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 10,320 \cdot 10^5 T^{-1} - 816,4T, \quad (III.81)$$

$$\Delta Z_{III.72}^{\circ} = 1023\,999 + 64,14T \ln T - 24,141 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 13,69 \cdot 10^5 T^{-1} - 953,79T. \quad (III.82)$$

Используя данные Елютина и др. [1], можно получить более простые выражения для расчета изменения изобарного потенциала при протекании реакций (III. 68) — (III. 72):

$$\Delta Z_{III.68} = 818\,561 - 540,77T, \quad (III.83)$$

$$\Delta Z_{III.69} = 762\,542 - 548,72T, \quad (III.84)$$

$$\Delta Z_{III.70} = 794\,872 - 527,41T, \quad (III.85)$$

$$\Delta Z_{III.71} = 929\,134 - 497,0T, \quad (III.86)$$

$$\Delta Z_{III.72} = 1043\,016 - 534,49T. \quad (III.87)$$

Графически зависимость изменения изобарного потенциала при протекании реакции (III.68) — (III.72) показана на рис. 19.

Величина равновесного парциального давления окиси углерода при протекании реакций (III. 68) — (III. 72) по расчетам Гельда и Есина выражается следующими полиномами:

$$\lg P_{CO(III.68)} = - \frac{13\,784}{T} + 1,75 \lg T + 3,5, \quad (III.88)$$

$$\lg P_{CO(III.69)} = - \frac{12\,700}{T} + 9,14, \quad (III.89)$$

$$\lg P_{CO(III.70)} = - \frac{13\,274}{T} + 8,818, \quad (III.90)$$

$$\lg P_{CO(III.71)} = - \frac{15\,505}{T} + 8,234, \quad (III.91)$$

$$\lg P_{CO(III.72)} = - \frac{17\,264}{T} + 8,75. \quad (III.92)$$

В табл. 13 приведены результаты определения $\lg P_{CO}$ по уравнениям (III.88) — (III.92) для 1500—2000° К.

Таблица 13

Значения $\lg P_{CO}$ реакций
(III.68) — (III.72)

Реакция	1500° К	1750° К	2000° К
(III.68)	-0,12	+1,29	+2,38
(III.69)	+0,67	+1,90	+2,79
(III.70)	-0,03	+1,23	+2,17
(III.71)	-2,14	-0,62	+0,48
(III.72)	-2,75	-1,10	+0,11

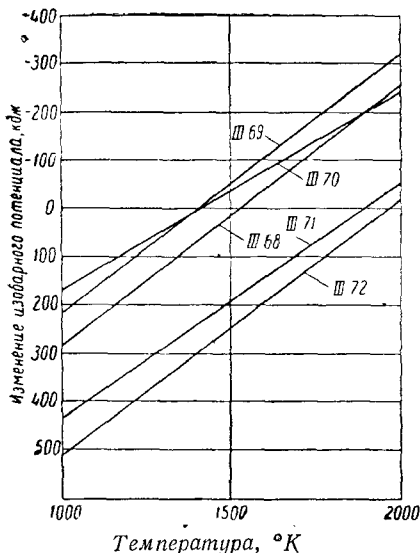


Рис. 19. Изменение изобарного потенциала реакций восстановления окиси хрома углеродом и карбидами хрома

рассмотрение термодинамических условий восстановления твердой окиси хрома углеродом позволяет сделать вывод о том, что при атмосферном давлении получение металлического хрома по реакции (III.68) не может быть осуществлено.

Изучение термодинамических условий восстановления жидкой окиси хрома углеродом осложняется отсутствием термодинамических характеристик для жидких Cr_2O_3 и карбидов хрома. Устойчивость карбидов Cr_7C_3 в расплаве Елютин и др. [88] рассчитывали следующим образом. Величину степени диссоциации карбида α вычисляли из уравнения константы равновесия реакции диссоциации

$$K_N = \frac{N_{Cr}^7 \cdot N_C^3}{N_{Cr_7C_3}}, \quad (III.93)$$

где N_{Cr} , N_C и $N_{Cr_7C_3}$ — молярные доли веществ в расплаве.

При диссоциации 1 моля Cr_7C_3 в системе будет находиться (1 — α) молей Cr_7C_3 , 7α молей Cr и 3α молей C.

Поэтому:

$$N_{Cr} = \frac{7\alpha}{1 + 9\alpha}, \quad (III.94)$$

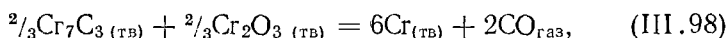
$$N_C = \frac{3\alpha}{1 + 9\alpha}, \quad (III.95)$$

$$N_{Cr_7C_3} = \frac{1 - \alpha}{1 + 9\alpha}. \quad (\text{III. 96})$$

Следовательно:

$$K_N = \frac{3^3 \cdot 7^7 \cdot \alpha^{10}}{(1 + 9\alpha)(2 - \alpha)}. \quad (\text{III. 97})$$

Решая уравнение (III. 97), авторы [88] получили следующие значения константы диссоциации Cr_7C_3 : $\alpha_{1700} = 6,4\%$ и $\alpha_{2000} = 7,5\%$, что свидетельствует о высокой прочности карбида хрома в расплаве. Так как теплота плавления карбида хрома Cr_7C_3 немногим отличается от теплоты плавления чистого хрома и численно сравнительно невелика, Гельд и Есин [27] в первом приближении полагают, что величина ΔH , полученная для реакции



распространяется и на взаимодействие жидкого Cr_7C_3 с получением жидкого хрома. Исходя из аналогичных предпосылок, можно допустить, что протекание восстановительных реакций (III. 68) — (III. 72) в жидкой фазе не вызовет значительного изменения термодинамических характеристик восстановления и практически единственным конденсированным продуктом реакции будет карбид хрома. Это положение подтверждается многими исследовательскими работами, обзор которых помещен, например, в монографии [27].

В соответствии с правилом Ле-Шателье равновесие реакций (III. 68) — (III. 72), протекающих с образованием газообразной окиси углерода, может быть сдвинуто вправо при проведении восстановления в вакууме. При этом, в присутствии окиси хрома при давлении, меньшем, чем равновесное, карбиды Cr_2C_3 , Cr_7C_3 и Cr_4C становятся неустойчивыми и восстанавливают окись хрома с получением металлического хрома. Исследование [89] восстановления окиси хрома углеродом в вакууме при 1570—1720° К показало, что при понижении давления в системе и при наличии в шихте свободной окиси хрома происходит последовательное обезуглероживание карбида Cr_7C_3 до карбида Cr_4C и далее до металлического хрома. Для протекания реакции обезуглероживания карбида Cr_4C при 1670° К необходимо [89], чтобы давление в системе было менее $1,3 \cdot 10^{-3}$ бар.

Таким образом, термодинамический анализ восстановления окиси хрома углеродом показывает, что если при атмосферном давлении наиболее вероятным является протекание реакции образования карбидов, то в вакууме принципиально возможно получение металлического хрома с низким содержанием углерода путем разложения карбидов избытком окиси хрома.

МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Металлотермией называется такая отрасль металлургического производства, в основе которой лежит реакция восстановления какого-либо металла из его кислородных или иных соединений другим, более активным металлом.

В ряде случаев тепло реакций металлотермического восстановления оказывается достаточным для самопроизвольного течения процесса и разделения образующегося металла и шлака без дополнительного подвода тепла извне. Такой процесс называется внепечным металлотермическим процессом. Отличительной особенностью внепечного металлотермического процесса является применение порошкообразных материалов, обеспечивающее высокие скорости протекания восстановительных реакций.

Если для самопроизвольного протекания восстановительных реакций и разделения металлической и шлаковой фаз требуется несколько большее количество тепла, чем выделяется в процессе протекания экзотермических реакций восстановления, то для осуществления таких процессов вне печи в состав шихты вводят гермитные добавки (т. е. окислы или иные соединения с необходимым количеством восстановителя), при металлотермическом восстановлении которых выделяется большее количество тепла по сравнению с восстанавливаемым окислом, или шихтовые материалы предварительно нагревают перед плавкой.

Среди внепечных металлотермических процессов наибольшее распространение получил алюминотермический способ производства. К числу основных преимуществ внепечной алюминотермии следует отнести возможность получения безуглеродистых сплавов при использовании чистых по углероду материалов, сравнительно небольшие капитальные затраты, необходимые для аппаратурного оформления процесса, возможность получения высоких температур процесса (до 2800°K) без подвода тепла извне и высокую восстановительную способность алюминия,

позволяющую получить этим методом технически чистые металлы и сплавы важнейших легирующих элементов.

В настоящее время разработано значительное количество технологических вариантов металлотермической плавки хрома как для внепечного процесса, так и для процесса с использованием электропечи.

1. ТЕПЛОВЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ВНЕПЕЧНОЙ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ

Основным условием проведения внепечной металлотермической плавки является равенство или превышение теплового эффекта экзотермических реакций $Q_{\text{экз}}$ над тем количеством тепла Q_p , которое требуется для расплавления продуктов реакции и нагрева жидкого расплава до температуры процесса, а также для компенсации тепловых потерь Q_n в период от начала плавки до окончания процесса формирования слитка металла. Если это условие не выполняется, самопроизвольный внепечной процесс оказывается невозможным или реакции протекают без разделения металлической и шлаковой фаз.

Таким образом, для определения возможности самопроизвольного протекания внепечного процесса с разделением металла и шлака необходимо определить величины Q_p и Q_n и сравнить их с тепловым эффектом реакции $Q_{\text{экз}}$.

Теплосодержание металла и шлака Q_p может быть определено по уравнению

$$Q_p = m_{\text{Me}} \left[\int_{298}^{T_{\text{пл. Me}}} C_{P_{\text{тв. Me}}} dT + l_{\text{пл. Me}} + C_{P_{\text{ж. Me}}} (T_{\text{пр}} - T_{\text{пл. Me}}) \right] + \\ + m_{\text{шл}} \left[\int_{298}^{T_{\text{пл. шл}}} C_{P_{\text{тв. шл}}} dT + l_{\text{пл. шл}} + C_{P_{\text{ж. шл}}} (T_{\text{пр}} - T_{\text{пл. шл}}) \right], \quad (\text{IV.1})$$

- где
- m_{Me} — масса металла, кг;
 - $C_{P_{\text{тв. Me}}}$ — теплоемкость твердого металла, $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$;
 - $C_{P_{\text{ж. Me}}}$ — теплоемкость жидкого металла, $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$;
 - $l_{\text{пл. Me}}$ — теплота плавления металла, дж/кг ;
 - $T_{\text{пл. Me}}$ — температура плавления металла, $^{\circ}\text{K}$;
 - $T_{\text{пр}}$ — температура процесса, $^{\circ}\text{K}$;
 - $m_{\text{шл}}$ — масса шлака, кг;
 - $C_{P_{\text{тв. шл}}}$ — теплоемкость твердого шлака, $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$;
 - $C_{P_{\text{ж. шл}}}$ — теплоемкость жидкого шлака, $\text{дж/кг} \cdot \text{град}$;
 - $T_{\text{пл. шл}}$ — температура плавления шлака, $^{\circ}\text{K}$;
 - $l_{\text{пл. шл}}$ — теплота плавления шлака, дж/кг .

Необходимые для проведения расчета величины C_p и $l_{\text{пл}}$ обычно имеются в справочной литературе. В случае их отсут-

вия можно воспользоваться некоторыми способами ориентировочной оценки, приведенными в работах [25, 85, 90] и др.

Из уравнения (IV. 1) следует, что величина Q_p в значительной степени зависит от температуры процесса $T_{пр}$. Основные факторы, определяющие уровень величины $T_{пр}$, рассмотрены в работе [91]. Для наиболее характерного случая алюминотермической плавки, когда $T_{пл.шл} > T_{пл.Ме}$, температура, необходимая для нормального протекания процесса, может быть определена по уравнению

$$T_{пр} = T_{пл.шл} + (250 \div 300). \quad (IV. 2)$$

Очевидно, что температура процесса $T_{пр}$ при постоянной величине $Q_{экс}$ будет увеличиваться по мере уменьшения тепловых потерь $Q_{п}$.

Как показано в работе [92], максимальная температура металлотермической плавки T_m (при отсутствии тепловых потерь) может быть рассчитана по уравнению, вытекающему из уравнения теплового баланса плавки:

$$T_m = \frac{Q_{экс} - Q_1 + C_{P_{Me'}} \cdot T_{пл.Ме'} + C_{P_{Me''O}} \cdot T_{пл.Ме''O}}{C_{P_{Me'}} + C_{P_{Me''O}}}, \quad (IV. 3)$$

где Q — сумма изменений теплосодержаний продуктов реакции до температуры плавления и теплот превращения и плавления, *кдж*;

$C_{P_{Me'}}$ — теплоемкость жидкого восстановленного металла, *кдж/г · град*;

$T_{пл.Ме'}$ — температура плавления восстановленного металла, °К;

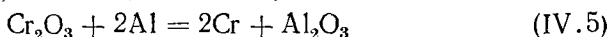
$C_{P_{Me''O}}$ — теплоемкость жидкого окисла металла-восстановителя, *кдж/г · град*;

$T_{пл.Ме''O}$ — температура плавления окисла металла-восстановителя, °К;

Расчеты температур процесса алюминотермического восстановления окислов железа, хрома, ванадия, никеля и некоторых других металлов позволяют установить в интервале температур 2300—3300° К следующую зависимость максимальной температуры процесса от величины теплового эффекта реакции восстановления $\delta H'$, отнесенной к 1 г-атому шихтовых материалов (в системе СИ):

$$T_m = 720 + 22,6\delta H'. \quad (IV. 4)$$

Рассмотрим тепловые условия восстановления окиси хрома алюминием. В результате протекания реакции



выделяется на 1 кг восстанавливаемой окиси хрома 3520 *кдж* тепла. Следовательно, при восстановлении 1 кг-моля (152 кг)

окси хрома тепловой эффект реакции (IV.5) будет равен

$$Q = 152 \cdot 3520 = 535\,000 \text{ кдж.}$$

При восстановлении 1 кг-моля окиси хрома образуется 1 кг-моль глинозема (102 кг) и 2 кг-моля хрома (104 кг). Определим то количество тепла, которое необходимо получить в процессе плавки для расплавления полученного хрома и глинозема, приняв температуру плавления хрома равной 2133° К и глинозема 2303° К.

Так как

$$\Delta H_{\text{Cr (ж)}} = \int_{298}^{2133} (24,45 + 9,88 \cdot 10^{-3}T - 3,68 \cdot 10^{-5}T^{-2})dT + 15\,280 \text{ дж/г-атом} \quad (\text{IV.6})$$

и

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (ж)}} = \int_{298}^{2303} (103,00 + 25,12 \cdot 10^{-3}T - 29,3 \cdot 10^{-5}T^{-2})dT + 108\,900 \text{ дж/г-моль}, \quad (\text{IV.7})$$

то теплосодержания жидкого хрома и жидкого глинозема в точках их плавления равны соответственно 1658 и 3806 кдж/кг. Следовательно, для нагрева до температуры плавления и перевода в жидкое состояние продуктов реакции (IV.5) необходимо тепла

$$1658 \cdot 104 + 3806 \cdot 102 = 560\,640 \text{ кдж.}$$

В то же время при протекании реакции восстановления выделяется всего 535000 кдж. Таким образом, при протекании реакции (IV.5) невозможно разделение металлической и шлаковой фаз. В реальных условиях при протекании алюминотермического восстановления окиси хрома тепловой баланс плавки еще более неблагоприятен, так как извлечение хрома не превышает 90%. В этом случае приход тепла снижается до $535000 \cdot 0,9 = 481500$ кдж, выход металла составляет 93,5 кг, в шлаке находится 91,7 кг глинозема и 15,2 кг окиси хрома (в связи с небольшим тепловым эффектом реакции $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}$ протекание этой реакции в расчете не учитывается).

Таким образом, для расплавления продуктов реакции (IV.5) при восстановлении окиси хрома на 90% потребуется следующее количество тепла (для упрощения принимаем температуру кристаллизации шлака равной точке плавления глинозема):

$$\Delta H_{\text{Cr}} = 1658 \cdot 93,5 = 121\,900 \text{ кдж,}$$

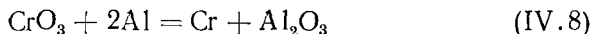
$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3806 \cdot 91,7 = 349\,000 \text{ кдж,}$$

$$\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \left[\int_{298}^{2323} (119,45 + 9,2 \cdot 10^{-3}T - 15,642 \cdot 10^{-5}T^{-2})dT + 126\,000 \right] \cdot \frac{15,2}{152} = 39\,800 \text{ кдж.}$$

Всего для расплавления продуктов реакции требуется 542200 кдж, т. е. на 50700 кдж больше, чем выделяется во время процесса.

Рассчитаем изменение теплового баланса выплавки металлического хрома при введении в шихту указанного выше состава хромового ангидрида в количестве 25% от веса окиси хрома (т. е. 38 кг на 1 кг-моль окиси хрома).

При протекании реакции



на 1 кг восстанавливаемого хромового ангидрида выделяется 10900 кдж тепла, следовательно, дополнительный приход тепла составит 414200 кдж.

В результате прогекания восстановительных реакций образуется 19,8 кг хрома и 38,7 кг глинозема.

Общий приход тепла в этом случае 895700 кдж; тепло, необходимое для расплавления продуктов реакции, определится следующим образом:

$\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ —	39800 кдж
$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — 909(91,7 + 38,7)	478100 кдж
ΔH_{Cr} — 396(93,5 + 19,8)	186360 кдж
Итого	704200 кдж

Следовательно, при введении хромового ангидрида в количестве 25% от веса окиси хрома продукты реакции (IV. 5) и (IV. 8) будут перегреты выше температуры плавления металла и шлака. Теоретическая температура процесса, рассчитанная по (IV.3), для этого случая будет равна примерно 3000° К.

Однако для практического проведения процесса необходимо, чтобы величина $Q_{\text{экз}}$ не только обеспечивала получение жидких продуктов реакции, но и компенсировала тепловые потери, имеющие место во время плавки. Уровень тепловых потерь в металлургическом процессе зависит от ряда факторов, таких как величина навески шихты [93], форма плавильного горна [94], способ ведения плавки [108] и т. д. При проведении процесса с нижним запалом, когда поверхность расплава на протяжении всей плавки закрыта слоем шихты, тепловые потери в окружающее пространство относительно невелики и основная доля тепловых потерь расходуется на аккумуляцию футеровкой плавильного горна. Например, исследование теплового баланса промышленной внепечной плавки в работе [96] дает следующее распределение тепловых потерь между отдельными статьями, %:

Аккумуляция футеровкой пода	17,7
» » стен	53,3
» чугушной шахтой	20,8
Потери лучеиспусканием и конвекцией	8,2

Так как потери тепла пропорциональны величине удельной теплоотдающей поверхности (т. е. поверхности, приходящейся на единицу объема расплава), то их уровень уменьшается с ростом навески шихты.

Многочисленные балансы металлургических процессов [88, 108, 98 и др.] показывают, что при проведении полупромышленной и промышленной выплавки с нижним запалом величина тепловых потерь $Q_{\text{п}}$ колеблется в относительно узких пределах и составляет 15—20% расходной части теплового баланса. Следовательно, самопроизвольное протекание внепечного процесса является возможным при выполнении условия [95]:

$$Q_{\text{экс}} \geq 1,2Q_{\text{р}} \quad (\text{IV. 9})$$

В связи с наличием тепловых потерь температура реального процесса оказывается ниже теоретической, определяемой уравнениями (IV. 3) и (IV. 4).

Так как температура процесса при прочих равных условиях существенно зависит от продолжительности плавки, Микеладзе и Цхведиани [99] предложили характеризовать тепловые свойства шихты отношением удельной теплоты процесса δH ко времени хода плавки τ :

$$\Delta g = \delta H : \tau \quad (\text{IV. 10})$$

Выражение зависимости температуры процесса от продолжительности плавки может быть получено путем выделения в тепловом коэффициенте Боголюбова g [100] тепловых потерь, пропорциональных времени хода плавки:

$$g = a + b\tau, \quad (\text{IV. 11})$$

где a — теплоемкость продуктов реакции;

b — тепловые потери в единицу времени;

τ — продолжительность плавки.

Величина тепловых потерь b существенно зависит от масштаба плавки, конфигурации плавильного горна, крупности шихтовых материалов, способа ведения плавки и т. д. Например, при проведении плавки с нижним запалом, когда колошник во время процесса закрыт слоем шихты, тепловые потери излучением значительно ниже, чем при верхнем запале, где основная доля потерь тепла относится к потерям в виде излучения с поверхности расплава.

Тепловые потери b , являясь усредненной величиной, зависят от продолжительности плавки, так как при понижении температуры процесса уменьшается величина тепловых потерь в единицу времени.

Реальная температура алюминотермического процесса лежит между максимальной температурой, определяемой уравнением (IV. 5), и температурой расплава, замеренной в момент окончания плавки, поэтому температурный режим плавки на-

более удобно характеризовать средней температурой $T_{\text{ср}}$, определяемой по уравнению

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{м}} + T_{\text{к}}}{2}, \quad (\text{IV.12})$$

где $T_{\text{м}}$ — максимальная температура процесса, определяемая расчетным путем из условия отсутствия тепловых потерь, °К;

$T_{\text{к}}$ — температура расплава в момент окончания плавки, °К.

Незначительные колебания в уровне тепловых потерь при проведении внепечной плавки позволили ряду авторов характеризовать тепловые условия плавки количеством тепла, отнесенным к 1 кг шихты [1, 101—104 и др.]. Наиболее подробно зависимость температуры процесса от количества тепла экзотермических реакций, происходящего на 1 кг шихты, изучена Боголюбовым [98, 100, 105], который экспериментально подтвердил наличие линейной зависимости между удельной теплотой алюминотермического восстановления окиси железа, отнесенной к 1 кг шихты, и температурой процесса (рис. 20).

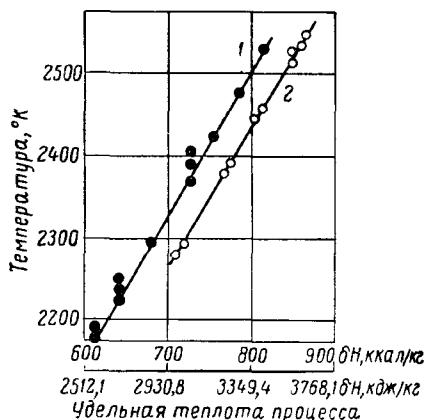


Рис. 20. Зависимость температуры от удельной теплоты алюминотермического процесса [98]:

1 — расчетные данные; 2 — калориметрические данные

Приведенные на рис. 20 кривые Боголюбов предложил использовать для оценки температуры алюминотермического восстановления не только окиси железа, но и других окислов. Распространение этой зависимости на другие алюминотермические процессы может дать удовлетворительные результаты только в том случае, когда удельные теплоемкости продуктов реакции близки к удельным теплоемкостям продуктов восстановления окиси железа алюминием; в противном случае расчет может иметь существенную погрешность. Например, представленная на рис. 20 зависимость может удовлетворительно характеризовать реакцию алюминотермического восстановления окиси хрома в связи с тем, что удельные теплоемкости хрома и железа являются близкими величинами, однако в случае использования при проведении этого процесса заметных количеств флюса или термитных добавок расчет оказывается неверным.

Значительно удобнее воспользоваться выражением удельной теплоты процесса, отнесенной не к 1 кг, а к 1 г-атому шихтовых

материалов. Согласно закону Дюлонга-Пти [106], атомные теплоемкости элементов (простых веществ) C_V близки между собой и при комнатной температуре составляют $25,1 \text{ дж/град} \cdot \text{г-атом}$. По данным Кубашевского и Эванса [25] для твердых тел при комнатной температуре величину $C_P - C_V$ можно принять равной $0,8-2,0 \text{ дж/град} \cdot \text{г-атом}$, а C_P равной $25,9-27,1 \text{ дж/град} \cdot \text{г-атом}$. Эта величина возрастает с температурой и при температуре первого фазового перехода (аллотропического превращения или плавления) C_P может быть принята для всех элементов примерно одинаковой и равной $30,35 \text{ дж/град} \cdot \text{г-атом}$. Те же значения C_P остаются справедливыми также и для неорганических соединений и интерметаллических фаз в том случае, если они образуют координационную решетку.

Теплоемкость расплавленных неорганических веществ почти не отличается от теплоемкости этих веществ в твердом состоянии, мало изменяется с ростом температуры и также может быть принята равной $30,35 \text{ дж/град} \cdot \text{г-атом}$.

В связи с близостью значений атомных теплоемкостей для различных веществ зависимость между температурой процесса и его удельной теплотой, отнесенной к 1 г-атому шихты, полученная при изучении какого-либо процесса (например, данные Боголюбова по железотермитному составу) может быть с достаточной степенью точности использована при рассмотрении других алюминотермических реакций.

Дубровин, впервые предложивший относить удельную теплоту процесса к 1 г-атому шихтовых материалов [107, 91], обработал экспериментальные данные, приведенные на рис. 20, и получил в системе СИ следующее выражение:

$$T_{\text{пр}} = 1420 + 10,75\delta H', \quad (\text{IV. 13})$$

где $T_{\text{пр}}$ — температура процесса, °К;

$\delta H'$ — удельная теплота процесса, кдж/г-атом .

Уравнение (IV. 13) значительно точнее, чем другие аналогичные уравнения (см., например, [98, 104]), и может быть рекомендовано для оценки температуры многих алюминотермических процессов.

Ниже приведена методика расчета удельной теплоты процесса для шихты, состоящей из 100 кг окиси хрома и 36 кг алюминия [108].

Сумма грамм-атомов хрома и кислорода в 100 кг окиси хрома равна:

$$n_1 = \frac{100 \cdot 1000 \cdot 5}{152} = 3289.$$

Число грамм-атомов алюминия в 36 кг алюминиевого порошка равно:

$$n_2 = \frac{36 \cdot 1000}{27} = 1333.$$

При извлечении хрома, равном 100%, в результате восстановительных реакций выделится 352000 кДж, следовательно, удельная теплота процесса будет равна:

$$\delta H = \frac{Q}{n_1 + n_2} + \frac{352\,000}{3289 + 1333} = 76,4 \text{ кДж/г} \cdot \text{атом.}$$

При проведении алюминотермического восстановления окиси хрома, как в большинстве других окислов, величина $Q_{\text{экс}}$ оказывается меньше, чем 1,2 Q_P , что требует восполнения тепла, недостающего для нормального протекания процесса. Наиболее распространенным способом повышения температуры внепечной плавки является применение термитных добавок. В табл. 14 приведены тепловые эффекты (кДж) реакций взаимодействия алюминия с некоторыми окислителями, используемыми в термитных добавках.

Таблица 14

Количество тепла, выделяющееся при реакции некоторых окислителей с алюминием

Уравнение реакции	Теплота реакции на 1 кг окислителя, кДж
$KClO_3 + 2Al = Al_2O_3 + KCl$	14030
$6NaNO_3 + 10Al = 5Al_2O_3 + 3Na_2O + 3N_2$	13380
$CrO_3 + 2Al = Al_2O_3 + Cr$	10900
$3BaO_2 + 2Al = Al_2O_3 + 3BaO$	2890

Существенным недостатком применения термитных добавок является повышение расхода восстановителя и увеличение кратности шлака. Так, в приведенном выше примере расход алюминия на 1 т восстановленного хрома вследствие введения в шихту хромового ангидрида возрастает на 17%. Еще больше заметно возрастание расхода восстановителя, если в шихту вводят добавки таких окислителей, как например натриевая селитра, которые, взаимодействуя с алюминием, не дают дополнительного металла. Увеличение кратности шлака при применении термитных добавок также отрицательно сказывается на показателях алюминотермической плавки, так как снижает извлечение хрома в ходе восстановительных реакций и увеличивает потери металла в шлаке в виде корольков.

Другим методом восполнения недостающего для внепечного процесса тепла является предварительный нагрев шихтовых материалов. Этот метод является более экономичным, так как он не требует дополнительных затрат алюминия.

В табл. 15 дано количество тепла, вносимого во внепечной процесс путем нагрева 152 кг окиси хрома и 48,7 кг алюминия, необходимого для ее восстановления на 90%.

Физическое тепло, вносимое путем нагрева 152 кг окиси хрома
и 48,7 кг алюминия, кДж

	270—370° К	370—470° К	470—570° К	570—670° К
$Q_{Cr_2O_3}$	10890	11640	12020	12230
Q_{Al}	4230	4480	4650	4810
$Q_{общ}$	15110	16120	16660	17040

При реакции 1 моля окиси хрома с алюминием для расплавления продуктов реакции не хватает 50700 кДж. Как следует из приведенных выше данных, это количество тепла может быть восполнено при нагреве шихтовых материалов примерно до 600° К.

В работе [91] было показано, что при расчете изменения теплосодержания шихт различных алюминиотермических процессов в результате нагрева шихтовых материалов можно с доста-

Таблица 16

Расчет изменения теплосодержания при подогреве металлотермических шихт

Состав шихты	Среднее изменение теплосодержания шихты при подогреве на 100° в интервале температур			
	298—570° К		298—770° К	
	кДж/г-атом	кДж/кг	кДж/г-атом	кДж/кг
$3Fe_3O_4 + 8Al$	2,562	81,60	2,755	88,13
$3FeO + 2Al$	2,554	75,99	2,742	81,64
$3V_2O_5 + 10Al$	2,366	90,02	2,466	94,41
$3Ta_2O_5 + 10Al$	2,194	42,71	2,282	44,38
$Fe_2O_3 + 2Al$	2,508	82,15	2,721	88,34
$MoO_3 + 2Al$	2,340	71,05	2,470	74,94
$Cr_2O_3 + 2Al$	2,378	80,39	2,449	79,55
$3Nb_2O_5 + 10Al$	2,227	65,31	2,366	69,08
$3TiO_2 + 4Al$	2,299	85,83	2,403	90,02
$WO_3 + 2Al$	2,303	48,36	2,382	51,92
Шихта алюминиотермической плавки ферротитана	2,407	80,30	—	—
Шихта силикотермической плавки ферромolibдена	2,311	68,66	—	—

точной для практических целей точно принимать, что подогрев на каждые 100° увеличивает удельную теплоту процесса на 2,36 кДж/г-атом (табл. 16).

2. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ВНЕПЕЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ ХРОМА АЛЮМИНИЕМ

Для оценки скорости алюминотермического восстановления окиси хрома могут быть использованы выражения, характеризующие скорость протекания реакций в конденсированных фазах [108]; при этом наиболее полно скорость алюминотермических реакций определяется поверхностным секундным расходом массы.

Для оценки скорости промышленной металлургической плавки вместо поверхностного секундного расхода массы целесообразно использовать такую характеристику, как скорость проплавления шихты, т. е. количество шихтовых материалов ($кг$).

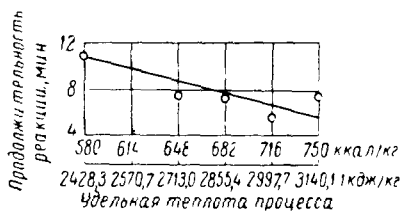


Рис. 21. Зависимость продолжительности реакций взаимодействия окиси хрома с алюминием от удельной теплоты процесса [31]

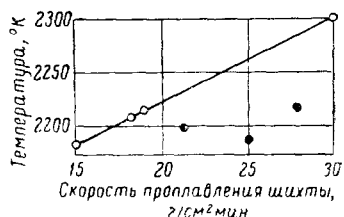


Рис. 22. Зависимость температуры процесса от продолжительности плавки металлического хрома (● — плавка проходила с частичным раскрытием колошника)

проплаваемое на $1 м^2$ колошника плазильной установки за $1 мин$. При проведении промышленной выплавки скорость проплавления шихты должна составлять в зависимости от физико-химических свойств компонентов шихты и продуктов плавки от 100 до $500 кг/м^2 \cdot мин$ («слокойно-термическая» группа по классификации Мурача [109]).

Основным фактором, определяющим скорость алюминотермического восстановления окиси хрома, является температура или пропорциональная ей величина удельной теплоты процесса. Зависимость скорости проплавления шихты металлического хрома от удельной теплоты процесса показана на рис. 21, откуда следует, что при повышении удельной теплоты процесса с 2428 до $3140 кДж/кг$ скорость восстановительных реакций возрастает почти в два раза.

Скорость проплавления алюминотермической шихты зависит от условий проведения плавки, в частности она различна при выплавке с верхним и нижним запалом. При проведении процесса с нижним запалом, когда на зеркало расплава на протяжении всей плавки непрерывно подается шихта, восстановительные

реакции протекают на границе раздела расплав — шихта. При этом чем выше скорость проплавления шихты, тем меньшая доля тепла расходуется на покрытие тепловых потерь и, следовательно, тем выше температура процесса. Это подтверждается приведенной на рис. 22 зависимостью температуры процесса от скорости проплавления шихты промышленной плавки металлического хрома с нижним запалом. Из данных рис. 22 следует, что даже частичное раскрытие колошника при проведении плавки с нижним запалом значительно снижает температуру процесса.

Металлотермическая плавка с верхним запалом, при которой перед началом процесса всю навеску шихты помещают в плавильный горн, характеризуется более высокими скоростями процесса, так как в этом случае в процессе плавки капли расплава, опускаясь под действием силы тяжести, проникают в толщу неплотной шихты, что значительно увеличивает поверхность протекания восстановительных реакций.

Скорость металлотермического процесса как с верхним, так и с нижним запалом зависит от степени уплотнения шихты. На рис. 23 показана зависимость скорости проплавления шихты при выплавке металлического хрома от степени ее уплотнения

перед плавкой. Как видно из рис. 23 (кривая 1), скорость проплавления по мере уплотнения шихты, близкой по составу к промышленной, падает с 72 до 27 $г/см^2 \cdot мин$, а затем несколько возрастает. Если резкое снижение скорости происходит в результате затруднения просачивания жидкого расплава в глубь шихты, то рост скорости при уплотнении выше 1,6 $г/см^3$ может быть объяснен увеличением контактной поверхности восстановителя с частицами окиси хрома.

Если металлотермические реакции проводятся при температурах, меньших чем температура плавления продуктов реакции (кривая 2), скорость проплавления шихты монотонно возрастает по мере ее уплотнения.

Исследование влияния брикетирования шихты на скорость алюминотермической плавки с нижним запалом показывает, что для этого способа выплавки уплотнение шихты способствует существенному ускорению реакций (в 2—3 раза) и более полному протеканию процессов восстановления и осаждения металла.

Одним из важнейших факторов, определяющих скорость протекания восстановительных реакций, является количество

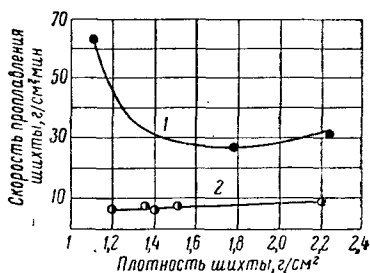


Рис. 23. Зависимость скорости проплавления шихты металлического хрома от уплотнения:

1 — 10,0 кг Cr_2O_3 , 3,9 кг Al, 0,76 кг $NaNO_3$; 2 — 1 кг Cr_2O_3 , 0,355 кг Al, 0,164 кг $NaNO_3$

алюминиевого порошка в шихте и его крупность. Реакции алюминиотермического восстановления окислов начинают протекать с заметной скоростью при температурах, превышающих точку плавления алюминия, но меньших, чем температура плавления большинства окислов. Обычно первой стадией взаимодействия жидкости с твердым телом является смачивание, поэтому можно полагать, что поверхностные явления должны играть большую роль в механизме восстановления окиси хрома алюминием.

Микрофотографии шлифов до и после выдержки при 1370° К иллюстрируют некоторые особенности начальных стадий алюминиотермического восстановления окиси хрома [110]. На рис. 24 показана уплотненная смесь окиси хрома и алюминиевого порошка до начала взаимодействия (плотность брикета около

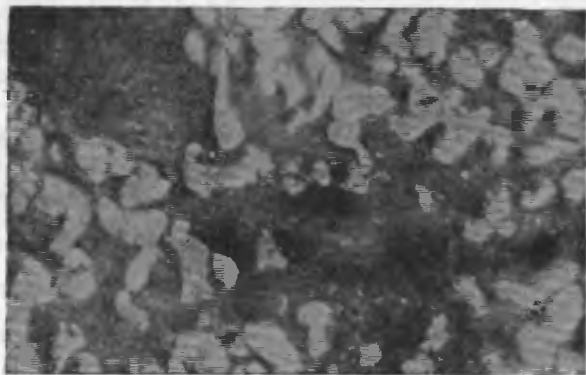


Рис. 24. Микрофотография уплотненной смеси окиси хрома с алюминием

2 г/см³). Аналогичный брикет был выдержан в инертной атмосфере при 1370° К в течение 10 мин (рис. 25). Из сопоставления рис. 24 и 25 следует, что в результате протекания реакций при указанной температуре на месте алюминиевых зерен в брикетах образовались пустоты. В то же время данные фазового анализа свидетельствуют о том, что в этих условиях восстановительные реакции получают значительное развитие: пространство между пустотами занято наряду с окисью хрома глиноземом и хромом, находящимся в виде мельчайших частиц, которые располагаются по всей реакционной зоне вокруг пустоты. Таким образом, из приведенных фотографий видно, что при выдержке при 1370° К жидкий алюминий мигрирует из первоначально занимаемого им объема, восстанавливая окись хрома до металла. Миграция алюминия осуществляется, видимо, вследствие сил смачивания, возникающих на границе алюминий — продукты реакции, и капиллярного распространения жидкого алюминия в пористой среде. Образовавшиеся пустоты по своим размерам близки к ве-

личине зерен алюминия, а часть пустот имеет несколько больший размер из-за коагуляции капель алюминия при их расплавлении. Это может свидетельствовать об отсутствии заметной диффузии кислорода окиси хрома к поверхности алюминия, так

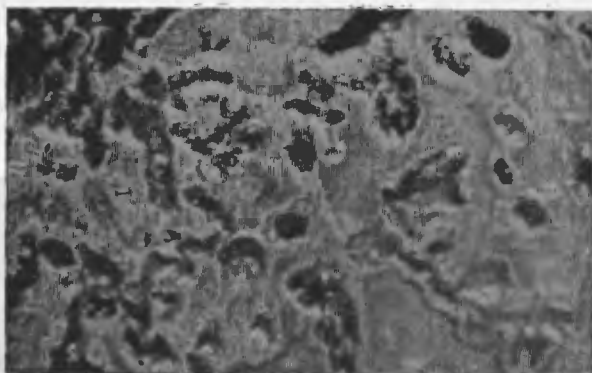


Рис. 25. Микрофотография смеси окиси хрома с алюминием после нагрева до 1370° К и 10-мин выдержки

как в этом случае размер пустот был бы меньше, чем первоначальный объем зерен восстановителя.

При промышленном производстве металлического хрома в результате экзотермических реакций температура процесса достигает величин, превышающих температуру плавления как продуктов реакции, так и окиси хрома. Кроме того, в связи с большими скоростями проплавления шихты время, в течение которого шихта нагревается до температур процесса, весьма мало. Поэтому картина процесса восстановления окиси хрома, представленная на рис. 25, характеризуя начальные стадии восстановительных реакций, безусловно, не может полностью отражать реального протекания алюминотермического процесса восстановления окиси хрома алюминием при 2500—2700° К.

В работах [111] и [112] показано, что размер капель металла, образующихся при алюминотермическом восстановлении окислов, пропорционален размеру алюминиевого порошка, применяемого в качестве восстановителя. На рис. 26 показана подобная зависимость для процесса алюминотермического восстановления окиси хрома.

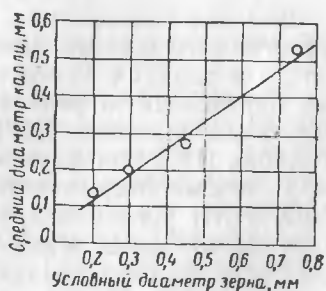


Рис. 26. Зависимость размера капли восстановленного металла от величины зерна алюминиевого порошка

Пропорциональность размера металлической капли диаметру зерна восстановителя свидетельствует о том, что в промышленных условиях основное значение для осуществления восстановительных реакций имеет взаимодействие алюминия на границе капли с жидкой окисью хрома или, в случае значительно-го развития взаимодействия жидкого восстановителя с твердыми окислами, коагуляция и обособление жидкой капли металла перед ее осаждением через расплавленный шлак происходит преимущественно в области сферы действия капли восстановителя (рис. 27).



Рис. 27. Коагуляция восстановленного хрома:
 а — 1770° К; б — 1870° К; в — 1970—2070° К

Высокие температуры, характерные для процессов алюминио-термического восстановления окиси хрома, позволяют предполагать, что наряду с протеканием реакций в конденсированных фазах определенную роль в механизме восстановления могут играть пары алюминия [113] или его субокислы [35]. Так, Беляев и Комкова [113] при изучении распространения фронта реакции ряда алюминиотермических смесей ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$; $\text{MnO}_2 + \text{Al}$) установили, что если при 1900—2100° К скорость восстановительных реакций не зависит от внешнего давления, то при более высоких температурах увеличение внешнего давления повышает скорость процесса в 3—5 раз; авторы [113] объясняют это адсорбцией паров алюминия на поверхности окисла перед началом восстановительных реакций.

В связи с тем что миграция алюминия, вступающего в реакцию с окисью хрома, происходит через поверхность жидкой капли восстановителя и реакции между жидким восстановителем и расплавом протекают на границе раздела фаз, скорость восстановительных процессов должна зависеть от поверхности алюминия, находящегося в шихте. К моменту протекания реакций с заметной скоростью алюминий находится в жидком состоянии, поэтому в качестве характеристики крупности алюминиевого по-

рошка и величины его поверхности целесообразно использовать величину удельной поверхности сферических частиц алюминия, вес зерна которых равен среднему весу зерен алюминиевого порошка [112].

На рис. 28 приведена зависимость скорости проплавления шихты от удельной поверхности алюминия S_{Al} при выплавке металлического хрома с использованием натриевой селитры (нижний запал) [108]. Как видно из рисунка, скорость процесса возрастает по мере увеличения удельной поверхности алюминия. Возрастание количества и, следовательно, общей поверхности алюминия, также приводит к существенному увеличению скорости проплавления шихты.

В широком интервале крупностей восстановителя скорость процесса пропорциональна величине удельной поверхности алюминия. При удельной поверхности восстановителя, равной для рассматриваемого случая около $60 \text{ см}^2/\text{г}$, характер зависимости скорости проплавления шихты от крупности алюминия меняется: повышенные тепловые потери при проведении плавки на крупном алюминиевом порошке вызывают более резкое снижение скорости проплавления при понижении величины S_{Al} , чем при выплавке на средних и мелких фракциях восстановителя; кроме того, следует учитывать, что по мере возрастания удельной поверхности алюминия увеличивается количество капель восстановителя в единице объема шихты и, следовательно, возрастает вероятность их коагуляции; это уменьшает эффективную поверхность мелких фракций восстановителя. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при удельной поверхности восстановителя, превышающей $60 \text{ см}^2/\text{г}$, наклон кривых практически не зависит от количества восстановителя, в то время как в области крупных частиц алюминия наблюдается резкое возрастание скорости проплавления при увеличении количества восстановителя в шихте.

Указанные выше зависимости являются качественно аналогичными при восстановлении окислов ниобия, железа и других металлов.

Полнота протекания реакции алюминотермического восстановления окиси хрома при осуществлении внелочного процесса зависит от большого количества факторов. Ранее было рассмот-

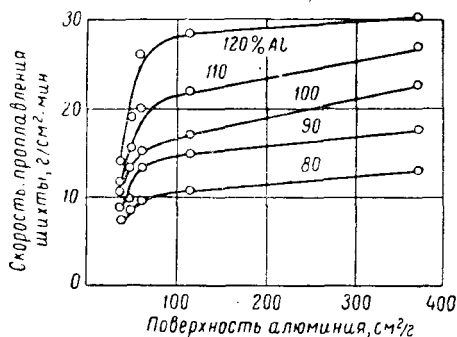


Рис. 28. Зависимость скорости проплавления шихты от величины удельной поверхности алюминия при различном количестве восстановителя в шихте

рено влияние температуры и удельной теплоты процесса на выход металла. Кроме того, полнота реакции определяется количеством восстановителя в шихте, его крупностью, величиной навески проплазменяемых материалов, способом ведения плавки и т. д. Обычно степень полноты алюминотермических реакций характеризуется величиной извлечения металла, т. е. отношением количества восстановленного элемента в слитке металла к общему его количеству в навеске шихтовых материалов.

На рис. 29 показана зависимость извлечения хрома от количества алюминия в шихте плавки металлического хрома. При содержании алюминия в шихте в количестве 95% от теоретически

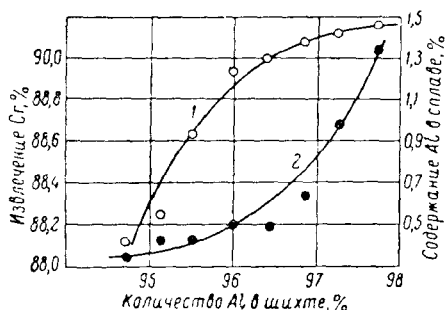


Рис. 29. Зависимость извлечения хрома (1) и содержания алюминия в металлическом хrome (2) от количества восстановителя в шихте (% от теоретически необходимого)

ски необходимого извлечение хрома составляет 88,3%, а содержание алюминия в металле 0,2%. При повышении количества восстановителя до 98% от теоретически необходимого извлечение хрома составляет 90,1%, однако содержание алюминия при этом возрастает до 1,35%. Таким образом, извлечение хрома и содержание алюминия в металле резко изменяются даже при небольших колебаниях количества восстановителя в шихте, что требует весьма

точного проведения расчета шихт и дозировки с точностью не менее 0,1%.

Шихту промышленной алюминотермической плавки, как правило, рассчитывают на получение металлического хрома с содержанием алюминия 0,5%, что соответствует 96% восстановителя от теоретически необходимого количества и извлечению хрома, равному 90%.

При изучении влияния крупности шихтовых материалов на показатели алюминотермической плавки было показано, что оптимальные условия для повышения извлечения восстанавливаемого металла создаются при равенстве размеров зерна восстанавливаемого окисла и алюминиевого порошка [112]. Это обстоятельство связано с тем, что большинство окислов, участвующих в процессах внепечной алюминотермии, имеют примерно одинаковый грамм-эквивалентный объем, превышающий объем грамм-эквивалента алюминия в 1,5—1,9 раза. Если допустить, что компоненты шихты имеют сферическую форму, то отношение диаметров эквивалентных количеств алюминия и восстанавливаемых окислов находится в пределах 0,8—0,9. Это соотношение становится еще более близким к единице, если учесть неко-

торую неполноту протекания восстановительных реакций внепечной алюминотермии.

Следовательно, при участии в реакции компонентов с примерно одинаковым размером частиц при тщательном смешении шихты соотношение между окислами и восстановителем в любой элементарной части шихты оказывается близким к стехиометрическому, что обеспечивает высокую полноту протекания реакций.

Повышение извлечения восстанавливаемого элемента при равенстве размера частиц окислов и алюминия подтверждается исследованиями [3, 114 и др.].

На рис. 30 показана зависимость извлечения хрома от крупности алюминия при различном количестве восстановителя в шихте. По мере повышения крупности алюминия (размер окиси хрома 200 меш) извлечение хрома снижается. Особенно резко сказывается влияние крупности восстановителя при его недостатке в шихте. По мере возрастания количества алюминия сверх теоретически необходимого возрастает его общая поверхность и влияние крупности зерна восстановителя на извлечение хрома уменьшается.

Таким образом, по мере приближения размера алюминиевого порошка к величине зерна окиси хрома выход металла увеличивается, однако при таких тонкоизмельченных материалах, каким является окись хрома, нецелесообразно стремиться к точному соблюдению размера компонентов шихты, так как переизмельчение шихтовых материалов увеличивает их вынос во время плавки и может явиться причиной чрезмерно бурного, с выбросами, хода плавки. Кроме того, получение мелких фракций алюминия связано с его дополнительными потерями, поэтому применение порошка алюминия крупностью менее 0,1 мм может привести к ухудшению технико-экономических показателей процесса.

3. ОСАЖДЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО МЕТАЛЛА

Технико-экономические показатели металлотермической плавки определяются не только полнотой протекания восстановительных реакций, но и степенью разделения металлической и шлаковой фаз, образующихся в результате реакций.

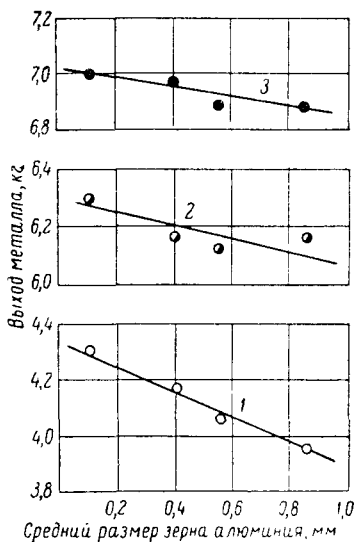


Рис. 30. Влияние крупности восстановителя на выход металла при выплавке металлического хрома:

1 — 80% от теоретически необходимого количества восстановителя;
2 — 100%; 3 — 120%

После протекания восстановительных реакций металл, образующийся в виде мелких капель, осаждается под действием силы тяжести через расплавленный шлак, формируя на подине плавильного горна слиток металлического хрома.

Скорость осаждения капли жидкого металла в вязкой среде отличается от скорости осаждения твердого шарика того же радиуса, определяемой уравнением Стокса. Причиной этого является наличие тангенциальной скорости частиц жидкой капли на границе раздела капля — среда [115]. В падающей капле возникает вихревое движение жидкости, вызывающее в нижней части капли перемещение частиц из середины капли к ее поверхности, а в верхней части — от поверхности к внутренним слоям.

Согласно общей теории движения жидких и твердых частиц в растворах электролита, развитой Фрумкиным и др. [116—118], при падении металлической капли через расплавленный шлак на границе металл — электролит возникает двойной электрический слой, наличие которого вызывает торможение движения жидкости внутри капли вследствие появления разности потенциалов между передней и задней ее частями. Общим уравнением движения жидкой капли в расплаве электролита, учитывающим как тангенциальное движение частиц внутри жидкой капли, так и влияние двойного электрического слоя, является уравнение, выведенное Фрумкиным и Левичем [117]:

$$V_p = V_0 \frac{3\eta + 3\eta' + \varepsilon^2 \chi^{-1}}{2\eta + 3\eta_1 + \varepsilon^2 \chi^{-1}}, \quad (\text{IV. 14})$$

где V_p — скорость равномерного движения жидкой капли в растворе электролита;

V_0 — скорость движения твердого шарика такого же радиуса;

η — вязкость электролита;

η' — вязкость металлической капли;

ε — заряд единицы поверхности капли, т. е. внутренней обкладки двойного электрического слоя;

χ — объемная электропроводность электролита.

Так как вязкость шлака значительно превышает вязкость металла, уравнение (IV.14) принимает для рассматриваемого случая следующий вид:

$$V_p = V_0 \frac{3\eta + \varepsilon^2 \chi^{-1}}{2\eta + \varepsilon^2 \chi^{-1}}. \quad (\text{IV. 15})$$

Если $\eta \gg \varepsilon^2 \chi^{-1}$, тангенциальное движение в капле практически не тормозится и уравнение (IV.15) переходит в следующее:

$$V_p = 1,5V_0. \quad (\text{IV. 16})$$

В том случае, когда $\eta \ll \varepsilon^2 \chi^{-1}$, вихревое движение частиц внутри капли полностью заторможено и капля опускается со скоростью твердого шарика V_0 .

Если величины $\varepsilon^2 \chi^{-1}$ и η соизмеримы, скорость движения жидкой капли металла в расплавленном шлаке меняется от V_0 до $1,5 V_0$, поэтому скорость осаждения капли целесообразно оценить как среднюю величину между V_0 и $1,5 V_0$, т. е.

$$V_p = \frac{V_0 + 1,5V_0}{2} = 1,25 \cdot 2/g \cdot \frac{r^2 g (\Delta\gamma)}{\eta} = 272,5 \frac{r^2 (\Delta\gamma)}{\eta}, \quad (\text{IV.17})$$

где r — радиус капли металла;

g — ускорение силы тяжести;

$\Delta\gamma$ — разность между плотностью металла и плотностью шлака;

η — вязкость шлака.

Как следует из уравнения (IV.17), скорость осаждения металла в жидком шлаке определяется такими факторами, как вязкость шлака, радиус металлической капли и плотность металла и шлака.

Вязкость шлака промышленной плавки металлического хрома (выплавка с применением натриевой селитры) приведена на рис. 31. С ростом температуры вязкость шлака уменьшается и составляет в интервале температур, при которых происходит осаждение металла $0,1—0,3 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$. Следовательно, в практических условиях в зависимости от температуры, при которой происходит осаждение металла, скорость формирования слитка металла, рассчитанная для $\eta = 0,2 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$, может изменяться в $1,5—2$ раза.

Значительно большее влияние на процесс осаждения восстановленного металла оказывают разность между плотностями металла и шлака $\Delta\gamma$ и размер осаждающихся капель. Если в процессе плавки образуются капли одинакового размера, уравнение (IV.17) переходит в следующее:

$$V_p = A \cdot \Delta\gamma. \quad (\text{IV.18})$$

При условии $\Delta\gamma = \text{const}$, т. е. если металлические капли имеют одинаковую плотность, зависимость скорости от радиуса определяется уравнением

$$V_p = Br^2. \quad (\text{IV.19})$$

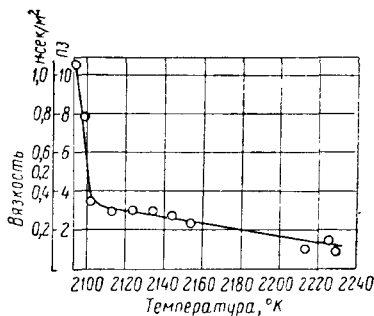


Рис. 31. Температурная зависимость вязкости шлака внепечной алюминотермической выплавки металлического хрома

При рассмотрении влияния величины $\Delta\gamma$ на скорость осаждения металла можно принять, что плотность шлака плавки металлического хрома, содержащего более 80% Al_2O_3 , незначительно отличается от плотности жидкого глинозема и может быть принята равной $3,0 \text{ г/см}^2$. Определение плотностей жидких расплавов хрома с алюминием проводилось в работе [119] методом иглы по уровню жидкого металла в предварительно отградуированном тигле при $1600\text{--}2100^\circ \text{ К}$. При этом плотность чистого алюминия оказалась равной при 1600° К $2,17 \text{ г/см}^3$ и при 2100° К $2,03 \text{ г/см}^3$, что близко к данным других авторов [29, 120, 121].

Результаты измерений плотности жидких расплавов хрома с алюминием приведены в табл. 17.

Из приведенных в таблице данных следует, что сплавы хрома с повышенным содержанием алюминия при температурах процесса имеют плотность или меньшую, или близкую к плотности образующегося шлака. В то же время, несмотря на то что в слитке металла содержание алюминия незначительно, химический состав капель металла, образующихся в процессе проплавления шихты, может меняться в довольно широких пределах.

Таблица 17

Плотности расплавов Cr — Al

Температура $^\circ\text{C}$	γ при 30,28% Cr	Температура $^\circ\text{C}$	γ при 39,88% Cr
1405	2,64	1440	2,86
1510	2,59	1570	2,75
1605	2,52	1640	2,69
1725	2,44	1660	2,67
1835	2,39	1690	2,65

Основной причиной различия в химическом составе образующихся капель расплава Cr—Al является неравномерность распределения алюминия в шихте, имеющая место даже при самом тщательном смешении. Особенно сильно сказывается неравномерность распределения алюминия на плотности капель расплава при его избытке в отдельных частях шихты (например, при дифференцированной шихте внепечной плавки или при электропечной плавке с частичным расплавлением окислов). Следует отметить, что самым существенным фактором, способствующим получению более равномерного состава капель металла, является применение мелких фракций алюминиевого порошка, так как с ростом величины зерна восстановителя резко возрастает вероятность его неполного использования и получения капли хрома с повышенным содержанием алюминия и плотностью, приближающейся к плотности шлака. В работе [122] показано, что остающиеся в шлаке корольки имеют значительно меньшую плотность, чем металл, осевший в слиток. Значительное содержание алюминия в корольках металлического хрома, остающихся в шлаке при недостаточном нагреве шихты, наблюдается, например, при плавке с предварительным нагревом шихтовых мате-

риалов (рис. 32). Еще большее влияние на скорость осаждения восстановленного металла имеет радиус капель, значение которого входит в уравнение Стокса во второй степени. Так, если при радиусе капли металлического хрома, равном 1 мм, скорость его падения в шлаке составляет 3,4 см/сек, то при $r = 0,3$ мм она снижается до 0,3 см/сек, а при $r = 0,1$ мм составляет всего 0,03 см/сек. Следовательно, для осаждения крупных капель металлического хрома ($r = 1$ мм) через слой шлака промышленной плавки высотой 60 см требуется около 20 сек, для средних капель ($r = 0,3$ мм) ~ 3,5 мин, а для мелких ($r = 0,1$ мм) около 3 ч.

Очевидно, что мелкие металлические капли могут переходить в слиток только в результате коагуляции с более крупными каплями, осаждающимися через расплавленный шлак с достаточными скоростями.

Вероятность коагуляции двух сферических частиц радиусом R и r , находящихся в вязкой среде и не имеющих направленного движения, определяется по Смолуховскому [123] следующим уравнением:

$$W = \frac{2}{3} \frac{kT(R+r)^2}{\eta} \quad (IV.20)$$

Наличие гравитационного падения капель значительно увеличивает вероятность коагуляции жидкого металла в расплавленном шлаке, так как в этом случае резко возрастает число столкновений капель различного радиуса.

Как было показано Мюллером [124], при наличии направленного движения вероятность коагуляции W_1 возрастает в отношении $\frac{ShC}{C}$, т. е.

$$W_1 = W \frac{ShC}{C}, \quad (IV.21)$$

где

$$C = \frac{V}{D} \left[r + R \left(\frac{r}{4} \cdot \frac{2R+r}{(R+r)^2} - \frac{3}{2} \lg \frac{R+r}{R} \right) \right]. \quad (IV.22)$$

В уравнении (IV.22):

$V = (V_R - V_r)$ — относительная скорость падения частиц;

$D = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} \right)$ — коэффициент диффузии.

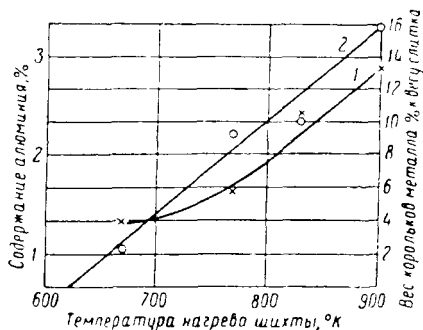


Рис. 32. Содержание алюминия (1) и вес королекв металлического хрома (2), переходящих в слиток, в зависимости от температуры нагрева шихты

Анализ уравнения (IV.21) показывает, что при точности определения скорости падения капли, равной $\pm 10\%$, влияние направленного движения частиц на их коагуляцию будет заметно лишь при условии $C \geq 0,8$ (рис. 33). При $C = 2,1$ скорость коагуляции возрастает вдвое по сравнению с коагуляцией, обусловленной броуновским движением частиц, которые находятся в

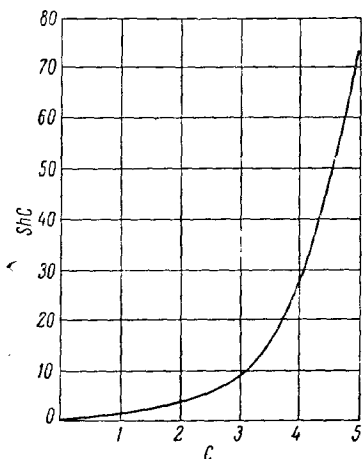


Рис. 33. Зависимость ShC от C

жидкости во взвешенном состоянии; при $C = 3,6$ скорость коагуляционных процессов увеличивается в 5 раз; при $C > 5$ коагулирующее влияние направленного движения капель оказывается настолько значительным, что коагуляцией, вызываемой тепловым движением капель, можно пренебречь.

Во время падения капли вокруг нее происходит гидродинамическое течение жидкости, снижающее коагуляционный эффект, так как часть мелких капель увлекается от траектории движения крупной капли металла. Согласно теории коагуляции Смолуховского — Миллера, минимальный размер капли, на которую гидродинамическое течение шлака не оказывает заметного влияния (т. е. выполняется условие $C < 0,8$), может быть

определен по уравнению

$$r_{\min} = \sqrt[4]{\frac{1,2kT}{\pi \cdot \gamma\eta}} \quad (IV. 23)$$

Ранее было показано, что размер капель металла, образующихся в результате протекания алюминотермического восстановления окиси хрома, определяется величиной зерна алюминиевого порошка, применяемого в качестве восстановителя. Примерный гранулометрический состав алюминиевого порошка приведен в табл. 18.

Таблица 18

Гранулометрический состав промышленного алюминиевого порошка

Фракция, мм	Вес, %	Фракция, мм	Вес, %
+1,9	0,25—1,82	—0,22+0,15	4,40—11,92
—1,9+1,1	1,90—4,50	—0,15+0,10	2,30—17,80
—1,1+0,9	5,75—14,60	—0,10+0,07	1,35—9,46
—0,9+0,5	13,20—37,05	—0,074	2,62—11,46
—0,5+0,22	27,15—37,70	—	—

Для упрощения дальнейших расчетов примем, что алюминиевый порошок является бидисперсным и состоит из 40% фракций крупностью 0,5 мм и 60% фракций крупностью 0,1 мм. Такая замена полидисперсной системы бидисперсной широко используется, например, в практике седиментометрического анализа [125], причем выводы, полученные для бидисперсной системы, могут количественно характеризовать близкие полидисперсные системы.

Количество крупных капель N , возникающих в процессе внепечной плавки на произвольно выбранной вертикали внутри расплава, можно оценить, сопоставляя сумму площадей максимального сечения зерен крупной фракции восстановителя и внутренней площади плавильного горна:

$$N = \frac{3G_k}{4\pi\gamma_{Al} \cdot R \cdot R_k^2}, \quad (IV.24)$$

где G_k — вес зерен крупной фракции алюминия в навеске шихты;

γ_{Al} — плотность алюминия;

R — радиус зерна крупной фракции алюминия;

R_k — внутренний радиус плавильного горна

Расчеты по уравнению (IV.24), показывают, что в процессе промышленной плавки металлического хрома на 3000 кг окиси хрома в расплаве на любой вертикали возникает примерно 300 крупных капель, осаждающихся через расплавленный шлак на определенном расстоянии друг от друга и коагулирующих с более мелкими каплями, находящимися в нижних слоях расплава. При этом для успешного протекания процесса коагуляции необходимо, чтобы размер мелких капель был больше, чем величина r_{min} , определяемая уравнением (IV.23). Подставляя в уравнение (IV.23) цифровые значения, получим для алюминиотермической плавки металлического хрома $r_{min} = 0,003$ мм.

При исследовании распределения корольков, остающихся в шлаке ферротитана, металлического хрома и других алюминиотермических сплавов, было установлено, что по всему сечению шлака статистически равномерно расположены мелкие корольки ($r_{ср} = 0,0015$ мм, $r_{max} = 0,02$ мм), которые за период осаждения металла не меняют заметным образом своего первоначального положения в расплаве. При промышленной выплавке металлического хрома подобные корольки занимают наибольший удельный вес в потерях металла в шлаке [108].

Эффективность коагуляции металлических капель при их столкновениях в расплавленном шлаке определяется поверхностными свойствами и в первую очередь межфазным натяжением на границе металл — шлак. Изменение изобарного потенциала системы dZ в процессе коагуляции выражается уравнением

$$dZ = \sigma_{1,2} \cdot dS, \quad (IV.25)$$

где $\sigma_{1,2}$ — межфазное натяжение;

dS — изменение поверхности раздела фаз.

Влияние межфазного натяжения на величину потерь металла в виде корольков, остающихся в шлаке, показано в работах [126, 127] и др. для процесса плавки медноникелевого штейна. Из этих работ следует, что межфазное натяжение в ряде случаев оказывает решающее влияние на величину потерь металла в корольках. Например, несмотря на увеличение вязкости шлака, близкого по составу к шлакам шахтной плавки окисленных никелевых руд, добавки кремнезема значительно уменьшают потери в корольках в связи с ростом межфазного натяжения.

На основании экспериментальных данных Ванюков и др. [129] следующим образом сформулировали факторы, определяющие поверхностное натяжение шлаковых силикатных расплавов и межфазное натяжение на границе шлак — штейн.

Поверхностное натяжение является функцией содержания кремнезема, т. е. содержания и степени сложности структуры кремнекислородных комплексных анионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$. При этом его величина будет тем выше, чем ниже кислотность шлакового расплава. Поверхностное натяжение возрастает с увеличением отношения заряда катиона к его радиусу. С ростом температуры поверхностное натяжение силикатных шлаков увеличивается.

Положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения обусловлен тем, что с ростом температуры происходит разукрупнение кремнекислородных комплексов в поверхностных слоях.

С повышением концентрации какого-либо катиона, присутствующего только в шлаке, поверхностное и межфазное натяжения возрастают (например, так влияют щелочноземельные элементы). Повышение содержания в шлаке катиона, содержащегося также и в штейне (например, Fe^{2+}), или анионов, вступающих во взаимодействие со штейном, снижает межфазное натяжение.

Влияние глинозема на поверхностное и межфазное натяжение аналогично влиянию кремнезема. В этом случае поверхностно активными являются ионы $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$, структура которых определяется содержанием глинозема в шлаке. Чем выше содержание глинозема, тем сложнее структура алюмокислородных анионов и тем больше их размеры, что вызывает ослабление сил межчастичного взаимодействия и снижение поверхностного натяжения.

Поверхностная активность глинозема в расплавах $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ была установлена авторами [119], которые нашли, что для расплава, содержащего 42,8% CaO , 48,1% Cr_2O_3 и 9,1% Al_2O_3 , поверхностное натяжение составляет 180 $\text{эрг}/\text{см}^2$, т. е. значительно ниже, чем для большинства шлаковых расплавов (400—600 $\text{эрг}/\text{см}^2$).

В настоящее время отсутствуют другие экспериментальные данные по определению межфазного натяжения на границе ме-

талл — шлак для алюминотермических процессов, однако равномерность распределения корольков металлического хрома по сечению шлака позволяет предположить, что мелкие капли металла достаточно полно коагулируют уже при прохождении первых крупных капель, так как в противном случае в шлаковом блоке наблюдалось бы закономерное увеличение корольков радиусом выше r_{\min} при переходе от нижних слоев шлака к верхним.

Из рассмотрения условий коагуляции и осаждения капель металлического хрома следует, что если бы химический состав всех восстановительных капель был близок к составу металла слитка, время, необходимое для формирования слитка на подине горна, по сути дела определялось бы временем осаждения крупных капель металла, полученных из последних порций проплавляемой шихты, и составляло бы не более 1—2 мин после окончания восстановительных реакций, однако в связи с наличием в расплаве капель с повышенным содержанием алюминия (особенно крупных) время осаждения металла оказывается несколько больше.

Время, необходимое для формирования слитка на подине плавильного горна, определяли на промышленных плавках ферротитана путем слива шлака через определенные промежутки времени, после чего находили извлечение титана в слиток и потери металла в корольках [128]. Как следует из полученной в работе зависимости извлечения титана от времени выдержки шлака над металлом, основная масса восстановленного металла опускается через расплавленный шлак примерно через 5—6 мин после окончания плавки.

Вязкость и плотность шлака, а также температура процесса при выплавке металлического хрома и ферротитана близки, а плотность хрома несколько выше плотности ферротитана, поэтому полученные в работе [128] результаты могут качественно характеризовать также время осаждения восстановленного металла при проведении промышленной плавки металлического хрома.

4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА ВНЕПЕЧНЫМ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Для выплавки металлического хрома применяется алюминиевый порошок, изготавливаемый из первичного алюминия (марки А00, А0 и А1), состав которого приведен в табл. 19.

Наиболее распространенным методом изготовления алюминиевого порошка является пульверизация жидкого металла сжатым воздухом при 970—1070° К. Схема установки для пульверизации алюминия приведена в работе [108]. Чушковый алюминий, из которого изготавливают порошок, расплавляется в отражательной печи, отапливаемой генераторным или природным газом, затем жидкий металл выпускают в чугунный котел емкостью до

Химический состав первичного алюминия, %

Марка	Al не менее	Примесей, не более				
		Fe	Si	Fe + Si	Cu	всего примесей
A00	99,7	0,16	0,16	0,26	0,01	0,30
A0	99,6	0,25	0,20	0,36	0,01	0,40
A1	99,5	0,30	0,30	0,45	0,01	0,50

2,5 т. Из котла жидкий металл под давлением 1,5—2,5 бар подается в распыливающую форсунку. На выходе из распыливающей форсунки струя металла разбивается на мелкие капли периферийным потоком воздуха, поступающего в форсунку под давлением 4,5—5,0 бар.

«Факел», состоящий из воздуха и алюминиевого порошка, вдувается в специальную камеру, где порошок охлаждается и осаждается в систему бункеров.

Производительность форсунки и качество алюминиевого порош-

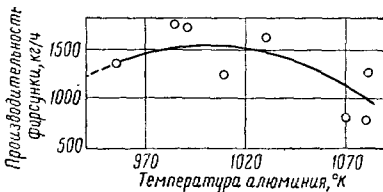


Рис. 34. Зависимость производительности форсунки от температуры первичного алюминия [129]

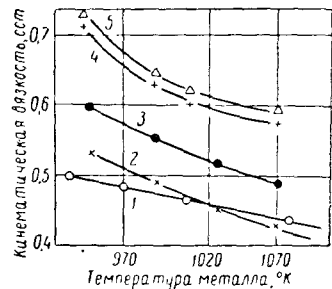


Рис. 35. Зависимость вязкости алюминия от температуры [130]: 1 — наиболее вероятные данные по вязкости чистого неокисленного алюминия; 2 — расчетные данные, полученные в предположении образования на поверхности расплава жесткой жидкой пленки, являющейся поверхностью трения; 3 — то же, при отсутствии трения на поверхности металла; 4 — выдержка в течение нескольких часов при 1070° К; 5 — более длительная выдержка при 1070° К

ка в основном зависят от следующих режимных параметров процесса пульверизации: температуры нагрева металла в котле, давления распылителя и его удельного расхода, давления металла в котле [129].

На рис. 34 показана зависимость производительности распыливающей форсунки от температуры жидкого алюминия в котле. Как следует из рисунка, оптимальным интервалом температур, при котором обеспечивается максимальная производительность пульверизации, является 980—1020° К. Снижение производительности форсунки при температурах ниже 980° К является следствием увеличения вязкости металла в интервале температур, близких к точке его плавления, что подтверждается

данными Швидковского [130], приведенными на рис. 35. Снижение производительности форсунки при нагреве выше 1020°K объясняется в работе [129] влиянием гидродинамического подпора факела распыленных частиц на вытекающую струю жидкого металла, возникающего при больших перегревах и мелком распыливании металла.

Из приведенной на рис. 36 зависимости гранулометрического состава порошка от температуры pulverизации следует, что увеличение температуры нагрева металла приводит к более мелкому распылению порошка. По мере увеличения температуры связь между молекулами алюминия ослабевает, что способствует

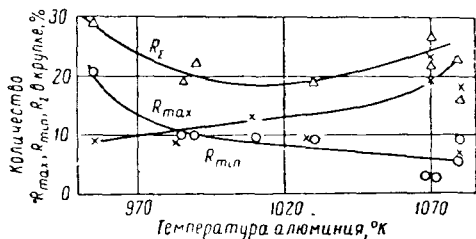


Рис. 36. Зависимость количества некондиционных фракций $R_{\text{н}}$, а также фракций величиной $R_{\text{max}} > 1$ мм и величиной $R_1 < 0,1$ мм от температуры первичного алюминия [129]

ет получению более тонких фракций металла. Наоборот, пониженная температура pulverизации приводит к получению более грубого порошка. Согласно техническим условиям на алюминиевый порошок, его гранулометрический состав должен удовлетворять следующим требованиям:

Фракция, мк	74	74—1100	1100—3000
Содержание, %	≤ 10	≥ 80	≤ 10

Как следует из рис. 36, оптимальный температурный интервал pulverизации тоже находится в пределах $980\text{—}1020^{\circ}\text{K}$: при этих температурах количество некондиционных фракций порошка является минимальным.

Количество распыливающего воздуха также влияет как на производительность форсунки, так и на качество получаемого порошка.

При малых удельных расходах распылителя наблюдается слипание расплавленной крупки, которая образует настывы на стенках бункеров камеры распыления; при чрезмерных удельных расходах распылителя выход некондиционных фракций также возрастает в связи с переохлаждением металла вплоть до застывания металла на внутренних стенках выходной части жид-

костного сопла (рис. 37). Максимальный выход жондционных фракций соответствует удельному расходу распыливающего воздуха 0,3—0,35 кг на 1 кг порошка.

С увеличением удельного расхода распылителя производительность форсунки уменьшается, причем, чем выше давление металла в котле, тем больше производительность пульверизации (рис. 38). Например, при давлении металла в котле 2,0 бар и удельном расходе распылителя 0,3 кг/кг производительность форсунки составляет 1150 кг/ч, а при 2,4 бар и таком же удельном расходе распылителя она равна 1480 кг/ч.

Значительное повышение производительности пульверизации мож-

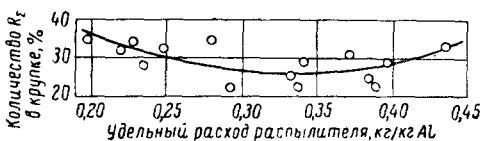


Рис. 37. Зависимость некондиционных фракций R_2 от удельного расхода распылителя [129]

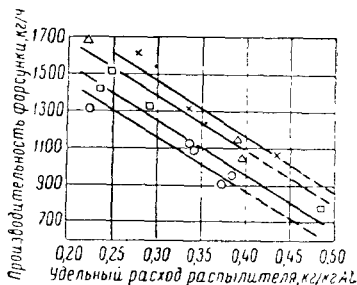


Рис. 38. Зависимость производительности форсунки от удельного расхода распылителя:
 ○ — 2 бар; □ — 2,2 бар;
 △ — 2,3 бар; × — 2,4 бар

но получить при использовании распыливающей форсунки конструкции ВНИИМТ [129] (рис. 39). В табл. 20 приведены режимные параметры и основные показатели работы форсунки ВНИИМТ.

Наилучшие показатели при работе на форсунке этой конструкции достигаются при следующих технологических параметрах:

Температура нагрева металла в котле, °К	980—1020
Давление металла в котле, бар	1,7—1,8
» распылителя, бар	4,7—4,9
Удельный расход распылителя, кг/кг	0,28

Таблица 20

Режимные параметры и основные результаты балансовой пульверизации с использованием форсунки ВНИИМТ

Производительность форсунки кг/ч	Давление в котле бар	Давление распылителя бар	Расход распылителя м ³ /ч	Удельный расход распылителя кг/кг	Температура металла °К
1895	2,02	5,95	380	0,258	1040
2800	2,19	6,13	398	0,183	1000
2700	1,75	6,74	453	0,218	1020
2720	1,86	6,79	444	0,210	1008
2430	1,89	6,87	442	0,235	1110
2720	2,06	6,78	434	0,205	1110

Качество порошка (% некондиционных фракций)			Скорость металла м/сек	Скорость аэромеси м/сек
R_{\max}	R_{\min}	R_{Σ}		
8,6	13,5	22,1	0,455	151,5
16,3	10,3	26,6	0,324	204,0
13,0	8,0	21,0	0,334	186,5
16,7	6,0	22,7	0,371	207,0
14,4	6,5	20,9	0,414	202,0
21,4	7,9	29,3	0,362	203,0

Примечание. Во всех опытах размер воздушной щели составлял 1,0 мм.

При работе на указанных параметрах производительность форсунки достигает 3000 кг/ч при удовлетворительном качестве алюминиевого порошка. Различные фракции алюминиевого порошка, получаемые в результате пульверизации, имеют примерно одинаковый химический состав (табл. 21).

В связи с тем что железо является вредной примесью в металлическом хrome, содержание его в алюминиевом порошке не должно превышать 0,5%.

Выбор веса слитка внепечной плавки металлического хрома зависит от величины производственной программы, имеющегося в цехе оборудования, грузоподъемности кранов и т. д. Исходя из указанных условий, целесообразно выбирать максимальный вес слитка, так как в этом случае улучшаются технико-экономические показатели процесса и использование производственных площадей.

Имеющиеся в металлическом хrome примеси расположены по сечению слитка достаточно равномерно, вследствие чего возможность повышения их ликвации не является фактором, сдерживающим увеличение веса слитка. По данным [2], вес плавки

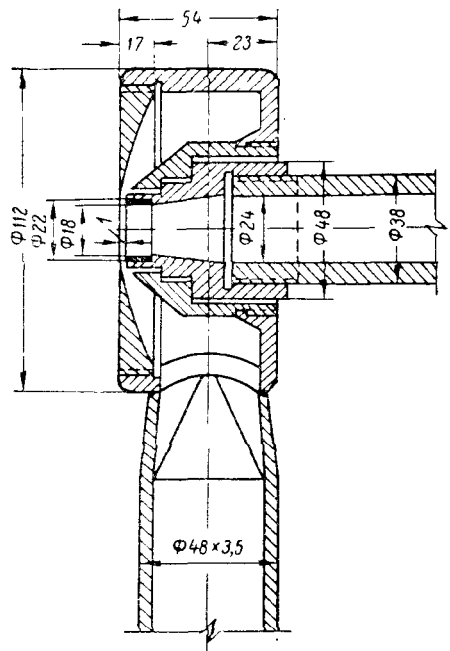


Рис. 39. Форсунка ВНИИМТ для распыливания жидкого алюминия

металлического хрома не должен превышать 300 кг вследствие трудности ручной разделки большого слитка. При использовании для дробления металла щековой дробилки ШДС-7 вес слитка может быть увеличен до 2500—3000 кг.

Расчет шихты металлического хрома не представляет практиче-

Таблица 22

Состав шихты промышленной плавки металлического хрома, кг

Содержание Cr_2O_3 , %	Окись хрома	Алюминиевый порошок	Натриевая селитра
98,0	3000	1141	240
98,1	3000	1141	240
98,2	3000	1142	240
98,3	3000	1143	240
98,4	3000	1144	240
98,5	3000	1144	240
98,6	3000	1145	240
98,7	3000	1146	240
98,8	3000	1147	240
98,9	3000	1148	240
99,0	3000	1149	240

Таблица 21

Содержание примесей в первичном алюминиевом порошке различных фракций, %

Фракция, мм	Si	Fe	N	O
<0,06	0,09	0,27	0,0007	0,090
0,06—0,10	0,09	0,09	0,0007	0,035
0,10—0,16	0,10	0,26	0,0007	0,017
0,16—0,20	0,10	0,24	Следы	0,019
0,20—0,31	0,10	0,25	»	0,025
0,31—0,40	0,09	0,23	0,0010	0,015
0,40—0,63	0,09	0,28	0,0010	0,028
0,63—1,00	0,09	0,28	Следы	0,023

ских трудностей и является аналогичным расчету шихты ферритана, приведенному в работе [108]. При расчете принимают следующие коэффициенты перехода элементов в сплав, %:

Cr	90	C	15
Si	50	P	20
Fe	99	S	65

При выплавке металлического хрома необходимо систематически контролировать содержание Cr_2O_3 в окиси хрома и корректировать состав шихты в соответствии с табл. 22.

Тепловой расчет шихты ведется на получение удельной теплоты, равной 83,7 кдж/г-атом, что соответствует температуре процесса в конце плавки 2500° К. Зависимость извлечения хрома от количества натриевой селитры в шихте (лабораторные плавки) показана на рис. 40. Из рисунка следует, что извлечение хрома весьма существенно колеблется при сравнительно небольших изменениях количества натриевой селитры. Это вызывается тем обстоятельством, что при проведении плавки при температурах ниже 2370—2470° К становятся заметными потери металла в шлаке в связи с высокими температурами кристаллизации металла и шлака; кроме того, при значительном повышении температуры процесса (свыше 2600° К) начинается заметное испарение хрома. Поэтому температуру процесса необходимо систематически контролировать, так как даже резкие коле-

бания температуры наружного воздуха вызывают необходимость корректировки состава шихты.

Выплавка металлического хрома с предварительным нагревом шихты описана в работе [2]. На рис. 41 показано влияние нагрева шихты на извлечение хрома и содержание алюминия в металле при выплавке лабораторных плавок металлического хрома. Для сравнения на рисунке показан пунктирной линией выход металла при проведении аналогичных плавок с добавлением натриевой селитры. Как следует из рисунка, повышение температуры шихты во всем исследованном интервале приводит к увеличению выхода металла с одновременным ростом в нем содержания алюминия. Это обстоятельство свидетельствует о том,

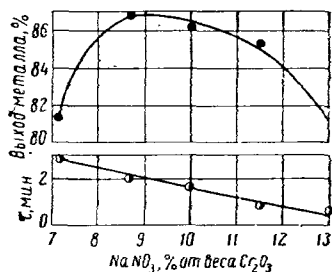


Рис. 40. Зависимость выхода металла и длительности плавки от количества натриевой селитры в шихте

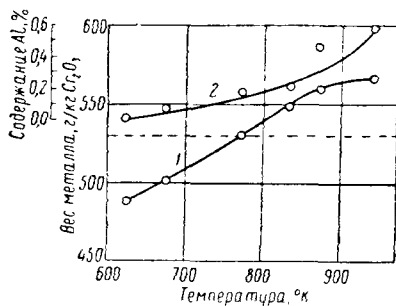


Рис. 41. Влияние нагрева шихты на выход металла (1) и содержание в нем алюминия (2) при выплавке металлического хрома

что нагрев шихты приводит не к более полному протеканию алюминотермического восстановления окиси хрома (в этом случае содержание алюминия в сплаве должно снижаться), а к сокращению потерь восстановленного металла в виде корольков, которые, как правило, имеют повышенное содержание алюминия [122].

Точное дозирование шихтовых материалов при проведении внепечной алюминотермической плавки является одним из необходимых условий получения качественного металла. Регламентирование содержания алюминия в сплавах требует применения дозирующих устройств, обеспечивающих точность взвешивания компонентов шихты не ниже 0,1%. Полная механизация процесса дозировки шихтовых материалов с необходимой для алюминотермического процесса точностью взвешивания может быть осуществлена при помощи системы бункеров, связанных шнековыми или иными механическими питателями с мерником, установленным на платформенных десятичных весах, а применение системы программного управления в блоке с автоматическим дозирующим и регистрирующими устройствами позволяет ис-

ключить необходимость присутствия человека на узле дозировки.

Принцип действия автоматического устройства основан на уравнивании калиброванных грузов тиревой колонки весов (рис. 42) с определенными порциями компонентов шихты, поступающих в мерник весов. При пуске автомата в работу обесточивается один из электромагнитов тиревой колонки и калиброванный груз опускается на фиксирующий конус, одновременно включается питатель соответствующего компонента шихты. По уравниванию калиброванного груза и компонента шихты, подающегося в мерник, командный аппарат выключает работающий питатель, обесточивает следующий электромагнит и включает питатель подачи следующего компонента шихты. После навески всех компонентов шихты включается исполнительный механизм открывания секторного затвора мерника и шихта пересыпается в смесительный барабан. Работа смесительного барабана блокируется с командным аппаратом автоматического устройства дозирования шихты.

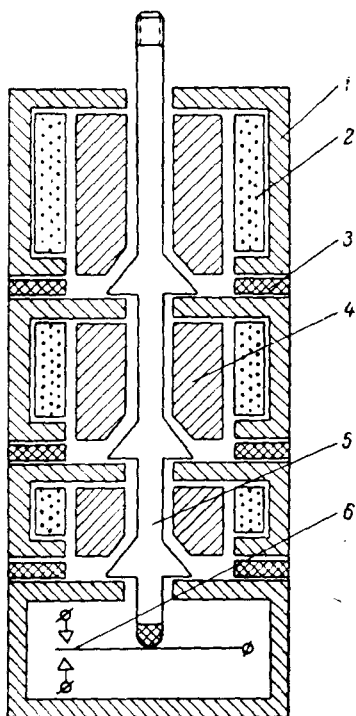


Рис. 42. Тиревая колонка автомата для дозировки шихты:

1 — ярмо электромагнита; 2 — обмотка электромагнита; 3 — прокладка из алюминия; 4 — калиброванный груз; 5 — шток с конусами; 6 — управляющие контакты

В связи с малой сыпучестью окиси хрома установки, в которых производится пересыпание окиси хрома, оборудуются вибраторами, предотвращающими зависание шихты.

Смешение шихтовых материалов производится в барабанном смесителе. Для обеспечения равномерного перемешивания материалов необходимо, чтобы объем смесительного барабана был заполнен не более, чем на одну треть. На внутренней поверхности барабана имеются наклонные лопасти, обеспечивающие перемещение смешиваемых материалов вдоль оси барабана. Время смешения шихтовых материалов составляет при весе шихты 5000—6000 кг 35—40 мин. Такое длительное смешение шихтовых материалов необходимо в связи с весьма низкой сыпучестью окиси хрома, малым размером ее частиц и недостаточным развитием рафинировочных процессов при протекании внепечной

98

алюминотермической плавки. Опыт работы наклонных реверсивных барабанов показывает, что при недостаточном времени смешения в передней части барабана шихта оказывается обогащенной алюминием, что приводит к получению некондиционного металла и к неполному извлечению хрома. В табл. 23 приведено

Таблица 23

Содержание алюминия в хrome, полученном из проб промышленной шихты, %

Время смешения мин	При 21% крупных фракций в порошке	При 12% крупных фракций в порошке
10	14,4	14,3
20	8,4	9,1
30	5,6	2,1
40	3,7	0,4

содержание алюминия в металле, полученном из проб шихты промышленной плавки металлического хрома, которые выгружались из барабана через различные промежутки времени.

Внепечная плавка металлического хрома производится в плавильном горне (рис. 43). Плавильный горн устанавливают на вагонетку, футерованную в один ряд на плашку шамотным кирпичом. На подину горна насыпают и уплотняют магнезитовый порошок слоем не менее 200 мм. Далее горн футеруют на высоту слит-

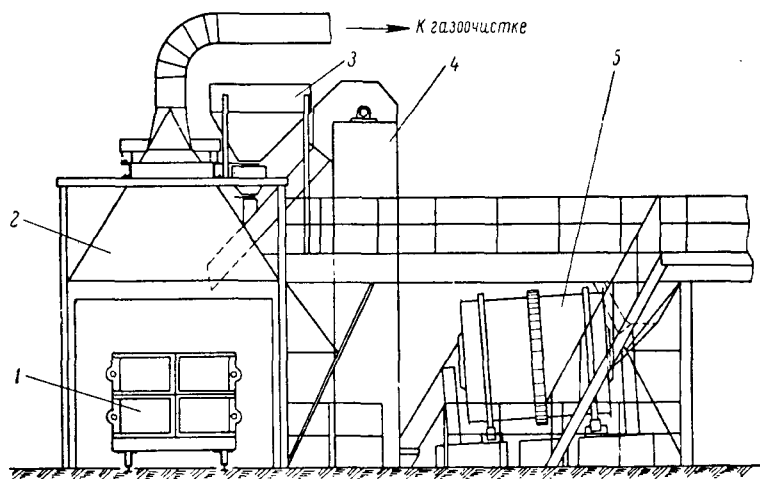


Рис. 43. Установка для внепечной выплавки металлического хрома на блок:

1 — плавильный горн; 2 — вытяжной зонг; 3 — дополнительный бункер; 4 — элеватор; 5 — смеситель

ка металла магнезитовым кирпичом толщиной 65 мм. Зазоры между магнезитовым кирпичом и стенками горна заполняют мелким магнезитовым порошком. Для лучшего отставания футеровки подины горна от слитка поверх магнезитового порошка

насыпают слой молотого шлака предыдущих плавков толщиной 20—30 мм. Шлак металлического хрома может использоваться для футеровки плавильного горна в качестве заменителя магнетитового порошка при выплавке как металлического хрома, так и других сплавов. Стенки плавильного горна, состоящие из 8 чугунных сегментов, крепятся на болтах с прокладкой стыков листовым асбестом. Диаметр плавильного горна в зависимости от навески шихты колеблется в пределах 1200—2000 мм, высота горна 800—1600 мм.

Плавильный горн может быть также футерован путем изготовления металлоприемника из жидкого шлака предыдущей плавки. При таком способе футеровки на дно плавильного горна сливают часть шлака предыдущей плавки, затем чугунным шаблоном прессуют форму, после застывания которой в горне проводится плавка. В этом случае металл имеет значительно более чистую поверхность, не требующую очистки при разделке слитка.

В последнее время успешно применяется новый способ футеровки плавильного горна методом нанесения на нагретую поверхность чугунной шахты огнеупорного раствора, состоящего из 95% молотого магнетитового порошка, 0,7% жидкого стекла и 4,3% огнеупорной глины. Смешанная в растворешалке водная суспензия огнеупорной обмазки наносится специальным пневматическим распыливающим устройством под давлением до 4 бар слоем 10—15 мм на внутреннюю поверхность шахты. После высыхания обмазки образуется плотный огнеупорный слой, который предохраняет чугунную шахту от воздействия расплавленного металла.

Этот способ футеровки плавильных горнов позволяет полностью механизировать процесс подготовки плавильного горна, значительно улучшить поверхность слитка и, кроме того, в связи с более интенсивным остыванием расплава значительно сокращает общий цикл плавки.

Плавка металлического хрома проводится в специальной плавильной камере, оборудованной надежной системой отсоса газов и пылеулавливания. Скорость проплавления шихты должна находиться в пределах 110—130 кг/м²·мин. Шихта, падающая с питателя, специальным устройством равномерно распределяется по колошнику, что обеспечивает проведение всей плавки с поверхностью расплава, закрытой шихтой. После окончания плавки отбирают пробу жидкого металла, в которой определяют содержание алюминия для контроля правильности расчета шихты и ведения технологического процесса. Внепечную алюминотермическую плавку металлического хрома целесообразно осуществлять, меняя состав шихты по ходу процесса [131]. Так как в начальный период плавки в холодном горне тепловые потери особенно велики, проплавление первых порций шихты (одна треть плавки) должно проводиться при более высокой удельной теплоте процесса; наоборот, после проплавления

ления половины шихты удельную теплоту процесса целесообразно понизить. Во второй половине плавки можно также несколько увеличить количество восстановителя в шихте, так как, проходя через большой слой шлака, капли восстановленного металла в некоторой степени рафинируются от алюминия, повышая общее извлечение хрома.

При проведении плавки на 3000 кг окиси хрома расплав выдерживают в горне в течение 6 ч, после чего шахту разболчивают и снимают с вагонетки. Расплав остывает на вагонетке еще 4 ч, затем металл и шлак специальными клещами переносят в разделочный пролет, металл отделяют от шлака и охлаждают в воде для ускорения остывания и облегчения дробления.

Таблица 24

Химический состав промышленных плавков металлического хрома, %

Cr	Si	Al	Fe	C	S
99,10	0,23	0,04	0,43	0,023	0,023
98,64	0,19	0,50	0,47	0,019	0,026
98,43	0,20	0,79	0,38	0,019	0,020
98,34	0,15	0,42	0,24	0,023	0,014
98,91	0,12	0,51	0,26	0,019	0,017
99,05	0,21	0,19	0,35	0,033	0,019
99,05	0,25	0,10	0,40	0,019	0,018
99,12	0,14	0,29	0,25	0,024	0,020
98,64	0,18	0,15	0,73	0,024	0,015
98,44	0,18	0,48	0,70	0,014	0,021

Таблица 25

Технико-экономические показатели внепечной плавки алюминотермического хрома

Материал	Расход на 1 т металла (97% Cr) кг
Окись хрома	1650
Алюминиевый порошок	630
Натриевая селитра	140
Магнетитовый кирпич	104
Магнетитовый порошок	200
Чугунные шахты	10

В табл. 24 приведены характерные химические составы внепечных промышленных плавков металлического хрома, а в табл. 25 — основные технико-экономические показатели внепечной плавки алюминотермического хрома.

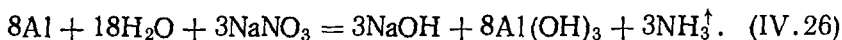
При предварительном нагреве шихтовых материалов исключается расход окислителя, а расход алюминиевого порошка снижается на 70—80 кг/т металла.

Существенное улучшение показателей выплавки металлического хрома может быть достигнуто при уплотнении шихты путем брикетирования или окатывания, позволяющем значительно уменьшить вынос шихтовых материалов во время шихтоподготовки и в процессе плавки. Кроме того, уплотнение шихты позволяет улучшить контакт реагентов, что также приводит к повышению полноты восстановительных реакций. Приведенное в работе [132] исследование влияния уплотнения на показатели выплавки хрома показывает, что выплавка на окатышах позволяет поднять извлечение хрома до 93—94%; при этом по мере умень-

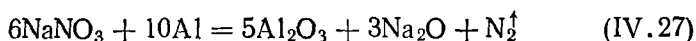
шения крупности зерна восстановителя выход металла повышается.

Так как шихта металлического хрома состоит из весьма тонких порошков, она может быть окучкована на тарельчатом грануляторе с получением окатышей размером 10—20 мм. Связкой для придания окатышам необходимой прочности может служить водный раствор либо натриевой селитры с небольшими добавками калиевого хромпика, либо одного калиевого хромпика.

Количество раствора составляет 2,5—3,0% от веса шихты. При смачивании шихты раствором селитры без калиевого хромпика вследствие сильнощелочной среды раствора, приводящей к удалению окисной пленки с поверхности зерен алюминиевого порошка, получает развитие взаимодействие алюминия с водой и селитрой с выделением аммиака:



Протекание реакции (IV. 26) приводит к ухудшению показателей выплавки, так как часть тепла от взаимодействия алюминия с селитрой выделяется не во время плавки, а при изготовлении окатышей. Кроме того, из сравнения реакции (IV. 26) с реакцией разложения селитры алюминием, протекающей при алюминотермическом процессе



следует, что в первом случае на единицу прореагировавшей селитры расходуется в 1,6 раза больше алюминия, чем при протекании реакции (IV. 27).

Предотвратить развитие реакции (IV. 26) можно введением некоторого количества калиевого хромпика, обладающего пассивирующими свойствами. В присутствии хромпика (1—2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 100 г воды) алюминиевый порошок не взаимодействует с чистой водой и водным раствором селитры (4%) как при комнатной температуре, так и при 100°С. Если без калиевого хромпика окисление алюминия достигает 10—15%, то добавление хромпика в количествах около 1% от веса воды полностью предотвращает протекание реакции (IV. 26).

Сушка окатышей производится при 300—350°К. Достигаемая при окатывании плотность шихты равна 2,5—3,0 г/см³. Прочность готовых окатышей составляет 8—20 кг/окатыш.

Скорость проплавления окатанной шихты значительно выше чем порошкообразной, что позволяет уменьшить навеску селитры в шихте примерно в два раза. Температура необходимого нагрева шихты при проведении плавки без термитных добавок снижается до 500—550°К вместо 650—700°К при использовании порошкообразной шихты.

В табл. 26 приведены данные по ликвации кремния, алюминия, железа, углерода, серы, фосфора и меди в слитке промыш-

ленной плавки алюминотермического хрома весом 2000 кг (диаметр слитка ~ 1350 мм, высота 200 мм). Средний химический состав исследованного металла следующий: 98,67% Cr, 0,18% Si, 0,60% Al, 0,35% Fe, 0,02% C, 0,016% S, 0,005% P, 0,005% Cu.

Сравнение составов проб металла, отобранных из различных мест слитка, показывает, что в алюминотермическом хrome отсутствует ярко выраженная ликвация примесей (разница в составе различных участков металла находится в пределах ошибки химического анализа).

Таблица 26

Ликвация примесей в алюминотермическом хrome, %

Место отбора пробы		Si	Al	Fe	C	S	P	Cu
по высоте	по радиусу							
Верх	Центр	0,21	0,60	0,37	0,019	0,021	0,005	0,004
	Средина	0,16	0,66	0,37	0,019	0,012	0,005	0,005
	Край	0,16	0,59	0,35	0,019	0,014	0,003	0,003
	Среднее значение:	0,18	0,59	0,36	0,019	0,016	0,004	0,004
Средина	Центр	0,17	0,54	0,37	0,023	0,010	0,002	0,005
	Средина	0,14	0,65	0,36	0,019	0,019	0,004	0,004
	Край	0,19	0,57	0,37	0,019	0,010	0,005	0,005
	Среднее значение:	0,17	0,59	0,37	0,020	0,013	0,004	0,005
Низ	Центр	0,14	0,60	0,35	0,019	0,010	0,005	0,004
	Средина	0,19	0,61	0,35	0,024	0,010	0,003	0,005
	Край	0,18	0,44	0,35	0,019	0,009	0,004	0,004
	Среднее значение:	0,17	0,55	0,35	0,021	0,010	0,004	0,004

Качество металлического хрома определяется не только примесями, указанными в табл. 26, но и содержанием газов — кислорода и азота. Основное количество кислорода, находящегося в хrome, связано или в виде окиси хрома, или в виде глинозема. На рис. 44 приведена зависимость содержания окиси хрома в металле от количества остаточного алюминия [133]. При содержании алюминия меньше 0,1% количество кислорода, связанного в окись хрома, в металле промышленной плавки составляет до 0,1%; при 0,2% Al эта величина снижается до 0,03—0,07%.

Количество глинозема в металле, как правило, не зависит от остаточного содержания алюминия и колеблется от 0,02 до 0,05%, т. е. при 0,5% Al в металле основное количество кислорода в хrome связано в виде глинозема.

Общее количество неметаллических включений, нерастворимых в соляной кислоте, в исследованных в работе [133] 30 промышленных плавках с содержанием алюминия в металле 0,3—0,8% колеблется от 0,10 до 0,5%; из них от 0,10 до 0,2% — 90% от всего количества плавков, от 0,20 до 0,30% — 6%, более 0,30% — 4%.

Микроскопическое исследование металлического хрома показывает, что значительная часть включений глинозема является запутавшимися шлаковыми частицами размером 0,01—1,0 мм.

Уменьшение количества этих неметаллических включений является наиболее доступным способом снижения содержания кислорода в металле (путем подбора оптимального состава шлака, увеличения времени выдержки, повышения стойкости огнеупоров и т. д.). Снижение содержания окиси хрома в металле возможно при повышении остаточного содержания алюминия, однако продукты раскисления в виде скелетных кристаллов внутри зерен хрома обнаруживаются даже при 6% Al.

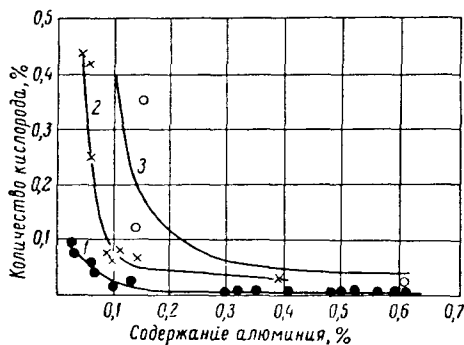


Рис. 44. Содержание в сплаве кислорода, связанного в Cr_2O_3 , в зависимости от содержания алюминия:

1 — промышленные плавки; 2 — полупромышленные плавки; 3 — лабораторные плавки

не позволяет снизить содержание азота в металле менее 0,15—0,20%, что делает его непригодным для использования в ряде ответственных сплавов. Замена натриевой селитры бертолетовой солью позволяет уменьшить содержание азота до 0,02—0,04%.

Дальнейшее снижение содержания азота в хrome может быть получено при проведении алюминотермической выплавки в вакууме.

Лабораторные опыты, проведенные в Челябинском НИИМ, показали, что при начальном разрежении $5 \cdot 10^{-4}$ бар можно получить хром с содержанием азота менее 0,01% [133].

5. ХАРАКТЕРИСТИКА ШЛАКОВ ВНЕПЕЧНОЙ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Химический состав шлаков некоторых характерных промышленных плавков металлического хрома приведен в табл. 27.

Как следует из таблицы, шлаки внепечной алюминотермической выплавки металлического хрома содержат 83—86% Al_2O_3 .

до 5,0% MgO + FeO + SiO₂, а также 10—11% Cr (в пересчете на Cr₂O₃), находящегося в шлаке как в виде окислов, так и в виде металлических королек. Кроме того, в шлаках находится 2—3% (Na + K)₂O.

Основной составляющей шлака, в значительной степени определяющей его физико-химические свойства, является окись алюминия. В настоящее время наиболее хорошо изучена одна из форм окиси алюминия — α -Al₂O₃, или корунд. Корунд — это единственная форма безводной окиси алюминия, встречающаяся в природе в виде бесцветных или окрашенных небольшими примесями других окислов кристаллов (рубин, сапфир). Эту форму окиси алюминия можно получить также искусственно. Чистый расплавленный глинозем и все виды гидратов окиси алюминия кристаллизуются в форме α -Al₂O₃ [134]; корунд образуется также при кристаллизации шлаков алюминотермической плавки [135].

Корунд кристаллизуется в тригональной системе и выделяется из расплава в виде изометрических кристаллов, представляющих собой комбинацию ромбоэдра с безапинакOIDом. Оптические свойства корунда: $N_o = 1,768$, $N_e = 1,760$ и $N_o - N_e = 0,008$. Кристаллическая решетка образована по принципу плотнейшей упаковки анионов [136]. Среднее расстояние между ионами алюминия и кислорода составляет 1,92 Å, а между ионами кислорода — 2,49 Å. Такая упаковка ионов обуславливает прочность структуры и связанные с этим высокие механические и термические свойства корунда. Твердость корунда — 9 единиц. Плотность корунда выше плотности алюминия как в твердом, так и в жидком состоянии. Расплавленный корунд обладает незначительной вязкостью и легко кристаллизуется [137]. При 2370° K вязкость окиси алюминия составляет 0,05 н · сек/м² [138].

Вторая модификация окиси алюминия, обнаруженная в алюминотермических шлаках, β -Al₂O₃, в природе не встречается, но может быть получена искусственно при медленном охлаждении расплавов в системах Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ и MgO—Al₂O₃—SiO₂. В работе [139] показано, что β -Al₂O₃ представляет собой химическое соединение окиси алюминия со щелочами типа R₂O · 12 Al₂O₃ или окислами щелочноземельных элементов типа RO · 6Al₂O₃. Филоненко [140], изучая высокоглиноземистую часть

Таблица 27

Химический состав шлаков внепечной выплавки металлического хрома, %

Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	CaO	MgO
10,95	84,20	0,30	0,20	0,9	2,9
11,16	83,99	0,62	0,40	0,60	3,43
10,84	83,76	0,48	0,57	0,75	3,43
11,05	83,76	0,48	0,35	0,60	3,63
10,07	86,20	0,14	1,00	0,51	0,86
10,94	84,40	0,55	1,38	0,45	1,11
10,07	85,04	0,44	0,77	0,75	1,41

систем $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, нашла, что устойчивыми соединениями в этой системе являются $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $2020 \pm 10^\circ \text{K}$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, плавящийся при $2120 \pm 10^\circ \text{K}$ инконгруэнтно с разложением на корунд и известь (рис. 45). Горюпов и Стукалова [141] показали возможность замещения натрия в решетке $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ кальцием, барием и стронцием. Исследованиями [139, 142] установлено, что окись алюминия в решетке $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ может замещаться полутораокисью алюминия. Лапин и др. [143] установили факт вхождения хрома и магния в решетку щелочного $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до $10,52 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ и $9,17 \text{ MgO}$). Машовец допускает в расплаве наличие анионов

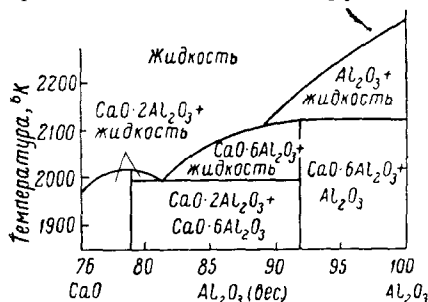
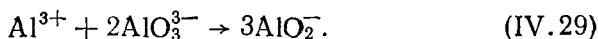
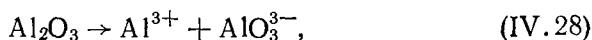
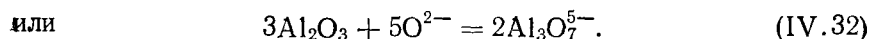
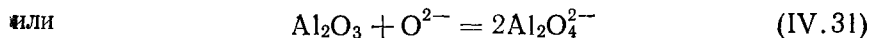
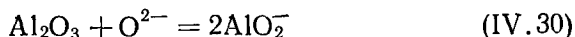


Рис. 45. Высокоглиноземистая часть диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

AlO_2^- или Al_2O_4^- и приводит следующую схему образования AlO_2^- , AlO_3^{3-} и $3\text{Al}_2\text{O}_3$ [144]:



Вайсбурд и Хейфец [145] считают, что растворение окиси алюминия в расплаве основных шлаков должно происходить по следующим схемам:



Есин и Лепинских [146] установили, что в расплавленных шлаках, имевших в своем составе 40% CaO , 9% MgO и от 4 до 50% Al_2O_3 (содержание окиси алюминия изменялось за счет SiO_2), присутствуют главным образом анионы SiO_4^{4-} и $\text{Al}_2\text{O}_7^{5-}$, а в шлаках, еще более богатых глиноземом — анионы O^{2-} .

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рис. 46), помимо уже упоминавшихся соединений $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$, имеются еще два соединения: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $\sim 1670^\circ \text{K}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, плавящийся при 1800°K инконгруэнтно с разложением на окись кальция и жидкость.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 47) обладает неограниченной растворимостью как в твердом, так и в жидком состоянии. Для состава 90% Al_2O_3 и 10% Cr_2O_3 точка солидуса равна 2350°K , точка ликвидуса 2330°K .

Большой интерес для производства металлического хрома алюминотермическим методом имеет то обстоятельство, что если система $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ характеризуется полной взаимной растворимостью, то растворимость окислов хрома в расплавах $CaO - Al_2O_3$ весьма ограничена. Очевидно, что введение определенных количеств извести в расплавы глинозема с окисью хрома должны приводить к повышению активности Cr_2O_3 в шлаке, а следовательно, и к более полному протеканию реакций алюминотермического восстановления хрома.

При одном из первых анализов [143] минералогического состава шлака внепечной плавки металлического хрома было установлено, что шлак состоит из крупных удлиненных резорбированных кристаллов корунда рубиново-красного цвета (52,1%), β -глинозема, обладающего заметным плеохроизмом в зеленых тонах (42,6%), и металлических включений (5,3%).

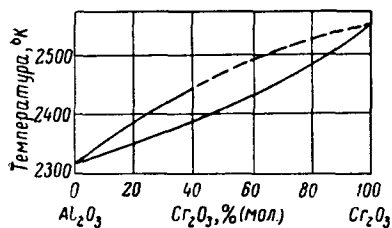


Рис. 47. Диаграмма состояния системы $Cr_2O_3 - Al_2O_3$

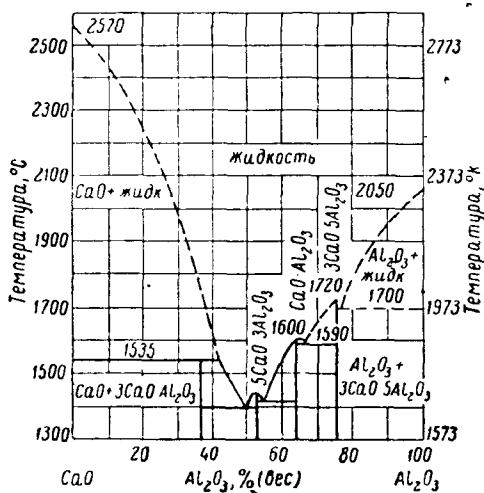


Рис. 46. Диаграмма состояния системы $CaO - Al_2O_3$

с помощью жидкости Клеричи был выведен корунд и две разновидности щелочного β -глинозема. Содержание окиси хрома в одной из них было 2,28%, а в другой 1,62% с соответствующим повышением светопреомления и плотности от 3,39 до 4,01 г/см³. Корунд содержал 3,96% Cr_2O_3 и относился к рубину, обладающему весьма высокой твердостью и представленному пластинчатыми

кристаллами размером до 1 см с плеохроизмом от слабо-розового (по N_e) до малиново-красного (по N_o). Преобладающее количество кристаллов корунда имело следующие показатели светопреомления: $N_o = 1,778$ и $N_e = 1,773$.

Значительный интерес представляет вопрос о формах существования окислов хрома в жидких шлаках алюминотермической плавки. Многочисленными исследованиями показано наличие двухвалентного хрома в металлических и шлаковых распла-

вах [147, 148 и др.]. Подробное изучение взаимодействия кислых шлаков с хромистыми сталями проведено в работе Кербера и др. [149]. Авторами установлен как факт образования двухвалентного хрома в кислых шлаках, так и его влияние на равновесие с металлом. Исследованиями Есина и Ватолина [150], а также Есина и Захарова [48] установлено присутствие двухвалентного хрома в достаточно основных шлаках. Из анализа перечисленных выше и других исследований, посвященных этому вопросу, вытекает, что образованию двухвалентного хрома в шлаках способствует высокая температура и раскисленность шлака, а также наличие контакта между шлаком и хромосодержащим металлом или другим восстановителем.

Высокие температуры внепечной алюминотермии, наличие контакта между опускающимися каплями восстановленного металла и шлаком и присутствие в шлаках анионов Al_xO_{2y} и O^{2-} создают весьма благоприятные условия для образования ионов двухвалентного хрома в высокоглиноземистых шлаках внепечной плавки металлического хрома.

Из приведенных ранее термодинамических расчетов следует, что при температуре выше $1370^\circ K$ протекание реакции восстановления окиси хрома алюминием до закиси хрома более вероятно, чем до металлического хрома; при этом с ростом температуры содержание CrO в продуктах реакции должно возрастать. При высоких температурах возможно также окисление металлического хрома его окисью, вероятность этого процесса также возрастает с ростом температуры (рис. 17).

При понижении температуры расплава в процессе охлаждения и кристаллизации шлака вероятность присутствия CrO в шлаке уменьшается, что может вызвать распад низших окислов, присутствующих в жидком расплаве, с образованием окиси хрома и металлического хрома.

Дубровин и Русаков [151] провели минералогические исследования ряда образцов шлаков лабораторных плавов с различным количеством восстановителя в шихте. При увеличении в 200—1000 раз в шлаках были обнаружены большие области определенным образом ориентированных густовкрапленных мелких включений металла ($d_{Me} < 0,01 \text{ мм}$), закономерно расположенных вдоль определенных кристаллографических направлений вмещающего минерала, что является одним из наиболее общих признаков продуктов распада.

С повышением содержания алюминия в шихте общее количество подобных включений уменьшалось, но даже при количестве алюминия в шихте, равном 102,5% от теоретического, имеется много мелких включений, закономерно ориентированных вдоль определенных кристаллографических направлений в зернах корунда и β -глинозема.

Проведение опытов при температуре процесса от 1670 до $2070^\circ K$ показало, что при температурах процесса 1870 — $1970^\circ K$

визуально наблюдаются следы расплавления продуктов реакции. Под микроскопом поле шлифа состоит из корунда и продуктов реакции распада (рис. 48), следовательно, в процессе восстановления окиси хрома алюминием шлаковая фаза имеет температуру солидуса не выше 1870—1970° К. Так как в системе



Рис. 48. Микроструктура продуктов реакции восстановления окиси хрома алюминием:
а — 1770° К; б — 1920° К ($\times 575$)

$Al_2O_3 - Cr_2O_3$ температура кристаллизации весьма высока (не ниже) 2320° К, появление жидкой фазы при более низких температурах также косвенно указывает на существование низших

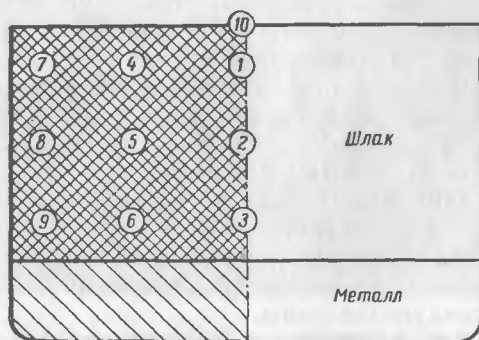


Рис. 49. Места отбора проб шлака выплавки металлического хрома для исследования фазового состава

окислов хрома, способных значительно снижать температуру плавления расплава.

Для выяснения минералогического состава и форм присутствия хрома в промышленном шлаке было проведено исследование [152] фазового состава проб, отобранных из различных участков шлака рядовой промышленной плавки (рис. 49). Все исследованные пробы характеризуются следующим фазовым

составом (в объемных процентах): щелочный β -глинозем ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) — 55—60%, корунд — 35—45%, хромовая шпинель — не выше 1%, металлическая фаза — 1—2%. Структура шлака — полнокристаллическая, пластичато-зернистая, в нижних участках приближающаяся к призматически-зернистой. Размер зерен корунда и β -глинозема до 10—20 мм.

Изменение минералогического состава шлака по сравнению с ранее приведенным является следствием совершенствования технологии производства за последние годы.

Окраска и светопреломление большинства зерен корунда и β -глинозема непостоянны даже в пределах одного кристалла. Центральные участки зерен почти бесцветны и, судя по светопреломлению, почти не содержат хрома (у корунда $N_o = 1,770$, у β -глинозема $N_o = 1,675$). Периферийные участки кристаллов обогащены окислами хрома, интенсивно окрашены в малиново-красный (корунд) и густо-зеленый (β -глинозем) цвета и имеют показатели светопреломления $N_o > 1,780$ для корунда и $N_o > 1,740$ для β -глинозема. Переходы от центральных участков к периферийным постепенные, зерна сохраняют монокристаллическое строение.

Наиболее интенсивно окрашены зерна корунда II генерации, количество которого достигает по объему до 5%. Корунд II генерации обычно окаймляет зерна корунда I генерации, иногда проникая в них по трещинам, реже наблюдается между кристаллами β -глинозема. Хромсодержащая шпинель находится либо в виде тонких прослоек внутри трещин спайности зерен β -глинозема, либо в промежутках между кристаллами корунда и β -глинозема. Шпинель присутствует обычно вместе с включениями металла, образуя с ними тесные срастания. В проходящем свете шпинель буровато-красная, изотропная, показатель светопреломления $N_o = 1,780$. Расположение в шлаке корунда II генерации и шпинели говорит о том, что они образуются на последних стадиях его кристаллизации.

Металлические включения, содержание которых в различных пробах колеблется от 2 до 4% (вес.), можно морфологически разделить на следующие типы:

1. Относительно крупные ($\sim 0,1$ мм) сферические включения, расположенные в промежутках между зернами корунда и β -глинозема, реже внутри зерен, преимущественно в верхних и боковых участках шлака. Правильная сферическая форма говорит о том, что они были твердыми к началу кристаллизации шлака. Повышенная твердость (300—600 кг/мм²) и хрупкость этих частиц объясняется, по-видимому, присутствием алюминия и других примесей.

2. Каплевидные включения со следами деформации от окружающих кристаллов размеров от 0,02 до 0,15 мм; расположены в промежутках между зернами корунда и β -глинозема; обладают высокой пластичностью и пониженной твердостью (160—

200 кг/мм²); в отличие от включений первого типа хорошо полируются и не выкрашиваются. Форма включений указывает на то, что к началу кристаллизации шлака они были либо жидкими, либо весьма пластичными.

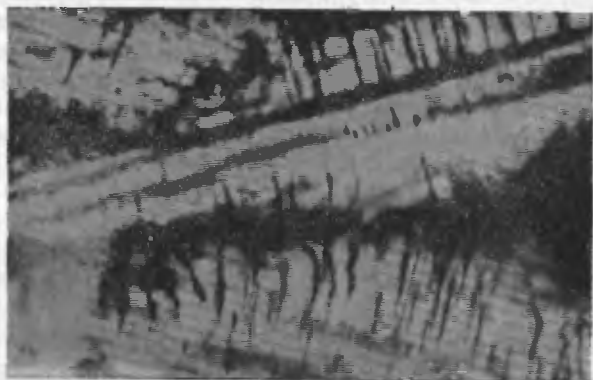


Рис. 50. Булавовидные включения металла в шлаках металлического хрома

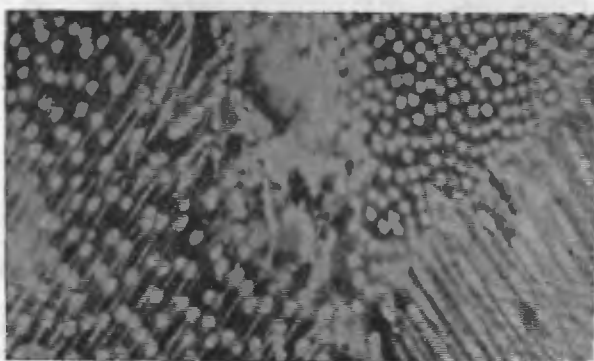


Рис. 51. Дендритовидные и глобулярные включения металла в шлаках металлического хрома

3. Пластинчатые включения, расположенные внутри трещин спайности зерен β -глинозема, как правило, совместно с хромовой шпинелью. Размер их не превышает 0,1 мм; в сечениях, совпадающих с плоскостью спайности, имеют округлую или неправильно извилистую форму.

4. Булавовидные включения в кристаллах корунда и β -глинозема (рис. 50), имеющие строго параллельную ориентировку перпендикулярно базисной грани (0001) вмещающего кристал-

ла; наблюдаются преимущественно в верхних и боковых, наиболее быстро охлаждаемых участках шлака, в меньших количествах присутствуют в центральных и нижних участках шлака (в зернах β -глинозема).

5. Дендритовидные глобулярные включения размером менее 0,01 мм; наблюдаются в нижних и центральных участках шлака внутри зерен корунда II генерации и в периферийных зонах некоторых зерен β -глинозема; образуют относительно крупные дендритные кристаллы, состоящие из большого количества ветвей, исходящих из одного центра (рис. 51). Различная форма включений на рис. 51 обусловлена разной ориентировкой дендритов по отношению к плоскости шлифа.

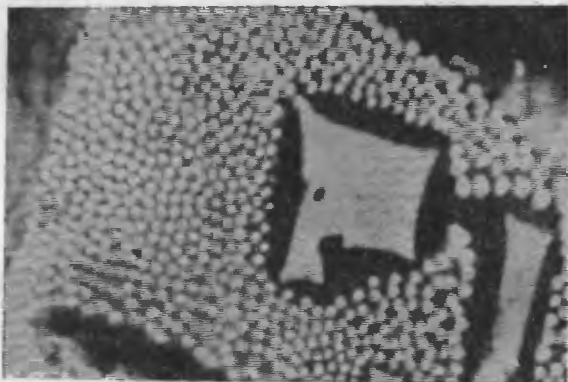


Рис. 52. Включения металла в шлаках металлического хрома

Если включения первого и второго типа можно объяснить неполным осаждением капель восстановленного металла, то строго закономерная ориентировка включений двух последних типов говорит о том, что их образование и кристаллизация происходили одновременно с кристаллизацией вмещающего минерала. Содержание окиси хрома в участках зерен с повышенным количеством включений металла закономерно возрастает, о чем свидетельствует повышение интенсивности окраски. Это позволяет считать, что подобные металлические включения, так же как и в лабораторных плавках, образуются в результате распада растворенной в жидком шлаке закиси хрома.

В процессе кристаллизации равновесие между различными ионами и атомами хрома, определяемое степенью раскисленности шлака, поддерживается вследствие распада низших окислов по реакции



При этом Cr^{3+} замещает Al^{3+} в решетках корунда и β -глинозема, а металлический хром выделяется в виде самостоятельной фазы. В медленно остывающих центральных участках шлака преобладают дендритные включения, а в боковых и верхних — булавовидные. Распад низших окислов является также причиной увеличения содержания окиси хрома в периферийных участках кристаллов; если бы в расплаве существовали только ионы Cr^{3+} , то наиболее богатыми были бы центральные участки зерен, так как Cr_2O_3 является наиболее тугоплавкой составляющей системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$.

Распад Cr^{2+} идет до самых последних стадий кристаллизации шлака. На рис. 52 видно, что включения металла образовались после кристаллизации идиоморфных зерен шпинели. Отсутствие в шпинели и в непосредственно окружающей ее зоне шлака металлических продуктов распада указывает на то, что в составе шпинели содержится Cr^{2+} .

Если принять, что в жидком шлаке хром присутствует только в виде Cr^{2+} , то после распада весовое отношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ должно составлять 0,342. Фактически отношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ в ряде образцов шлака промышленной выплавки приведено в табл. 28 (точки отбора проб даны на рис. 49).

Как следует из табл. 28, отношение $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,342$ характерно для быстроостывающих участков шлака с повышенным содержанием «запутавшихся» корольков. Низкие отношения $\text{Cr} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ (пробы 6, 8, 12) свидетельствуют о наличии в расплаве наряду с ионами Cr^{2+} ионов Cr^{3+} . Ниже приведено распределение хрома между отдельными составляющими исследованного шлака (в пересчете на металлический Cr), %:

Окислы хрома в корунде, β -глиноземе и шпинели	4,7—5,2
Хром, образовавшийся при распаде	2,0—2,5
Корольки металла	0,6—1,0

Таким образом, в шлаках алюминотермического процесса хром содержится не только в виде окиси, но и в виде металлического хрома.

Шлаки внепечного алюминотермического производства металлического хрома могут быть использованы для промышлен-

Таблица 28
Содержание Cr и Cr_2O_3 в шлаке, %
(вес.)

№ пробы	Cr	Cr_2O_3	$\text{Cr}:\text{Cr}_2\text{O}_3$
1	2,96	6,78	0,44
2	2,72	5,79	0,47
3	2,26	7,05	0,32
4	3,97	7,75	0,51
5	3,40	7,04	0,48
6	2,84	9,67	0,29
7	2,98	6,45	0,46
8	2,03	7,99	0,26
9	2,82	7,13	0,40
10	3,40	8,54	0,40
11*	0,10	3,36	—
12**	3,01	10,28	0,29

* Корунд из пробы 3.
** β -глинозем из пробы 3.

ных целей. По данным [153], огнеупорность этого шлака составляет около 2200°K , кажущаяся пористость — 2,2—9,6% и объемный вес 3,16—3,46 г/см³. Огнеупорные изделия, изготовленные из такого шлака с добавкой от 2 до 10% латненской глины ЛТ-1 и 0,3—3,0% сульфитно-спиртовой барды для связи, содержали 78% Al_2O_3 и 10—12% Cr_2O_3 при огнеупорности выше 2120°K . Температура начала деформации под нагрузкой для изделий без глиняной связки выше 1900°K , а на связке из 5—10% глины — выше 1770 — 1820°K . Такие изделия могут найти широкое применение в насадках регенераторов мартеновских печей, сталеразливочных ковшах и сводах электросталеплавильных печей.

Применение в верхних 8—12 рядах насадок генераторов 400-т мартеновских печей хромоглиноземистого кирпича, изготовленного из шлака металлического хрома, в сочетании с промывкой насадок водой под давлением 12—13 бар повышает их стойкость и эффективность работы мартеновских печей.

Шлак внепечной плавки металлического хрома хорошо рекомендовал себя также в случае небольших добавок (20 или 28%) к шихте ковшевого кирпича [154]. Износ кирпича с добавкой шлака оказался равным 4,2—4,4 мм на плавку, что почти в два раза меньше износа обычного ковшевого кирпича.

Большое распространение получили шлаки алюминотермического производства металлического хрома в качестве огнеупоров для футеровки плавильных горнов внепечной плавки, где они могут применяться в виде порошка, кирпича, блоков, изготавливаемых на высокоглиноземистом цементе, в жидком виде для заливки металлоприемника плавки и т. д.

Кроме того, высоко содержание корунда в шлаках металлического хрома позволяет использовать их в абразивном производстве при изготовлении шлифовальных кругов.

Помимо указанных выше направлений использования шлаков алюминотермического производства металлического хрома, необходимо отметить, что они являются ценным сырьем для электротермического производства комплексных раскислителей и восстановителей, применяемых в металлотермии. Так, на лабораторных плавках в трехфазной печи мощностью 100 квт из шлака, восстанавливаемого коксиком совместно с кварцитом, был получен металл следующего химического состава: 24—25% Cr, 32—35% Si, 30—36% Al, 4—8% Fe.

6. АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА В ЭЛЕКТРОПЕЧИ

Несмотря на широкое распространение внепечной алюминотермии, этому способу присущ ряд недостатков. К числу наиболее существенных недостатков следует отнести прежде всего крайне напряженный тепловой баланс плавки, в результате чего

не удается получить необходимый состав шлаков из-за невозможности введения заметных количеств флюса. По этим же причинам для нормального проведения процесса приходится применять значительные количества термитных добавок, удорожающих сплав.

Возможности алюминотермического процесса значительно расширяются при проведении плавки в электропечи, однако при этом необходимо предусматривать специальные условия, предохраняющие металл от насыщения углеродом.

Наиболее полно учитывает специфические особенности алюминотермии электропечной способ плавки с предварительным расплавлением части окислов, разработанный на Ключевском заводе ферросплавов и успешно применяемый для выплавки ряда сплавов [6, 155, 156]. Сущность этого способа заключается в том, что недостающее для нормального протекания процесса тепло восполняется физическим теплом, вносимым предварительно расплавленными окислами шихты.

Выплавка алюминотермических сплавов с предварительным расплавлением части окислов может быть осуществлена как в обычном алюминотермическом горне на блок, так и в электропечи сталеплавильного типа с выпуском металла и шлака. Перед началом процесса алюминотермического восстановления часть окислов без восстановителя, а также вся навеска флюсов, задаваемых на плавку (рудная часть шихты), расплавляются на подине печи или плавильного горна электрическими дугами. Затем печь отключают, электроды поднимают, а на поверхность расплава задают остальную часть окислов с порошкообразным восстановителем, рассчитанным на восстановление и твердых, и расплавленных окислов (восстановительная часть шихты). Количество тепла, необходимое для проведения алюминотермической плавки, и количество окислов, которое подлежит расплавлению, определяются из теплового баланса плавки.

Такая организация процесса позволяет вводить в состав шихты любое количество флюсов, необходимое для получения конечного шлака оптимального состава, что благоприятно сказывается как на проведении восстановительных реакций, так и на полноте осаждения получаемого металла.

Расплавление части окислов и флюсов электрическими дугами не только не ведет к повышению содержания углерода в металле, но и позволяет несколько снизить его количество по сравнению с внепечной плавкой вследствие окисления (в период расплавления) углерода, содержащегося в окислах и флюсах. Это обстоятельство особенно важно при введении в шихту больших количеств извести или при использовании хромсодержащих материалов с повышенным содержанием углерода. Помимо углерода, в процессе расплавления удаляется кристаллизационная влага и другие летучие примеси (фториды, хлориды

и т. д.), которые при внепечном процессе в значительной мереотягощают тепловой баланс плавки.

Так как восстановительная часть шихты содержит алюминий, необходимый для восстановления окислов хрома — твердых или находящихся в расплаве, то условия восстановления окислов при проплавлении этой части шихты на поверхности расплава весьма близки к условиям внепечной плавки с избытком восстановителя. Это способствует более полному восстановлению хрома по сравнению с внепечной плавкой, а также позволяет применять восстановитель повышенной крупности.

При опускании образовавшихся капель хрома с повышенным содержанием алюминия через слой расплавленных окислов диффузия окиси хрома к месту реакции значительно облегчается благодаря встречному движению капель металла. Протекание процесса рафинирования капли хрома от избыточного восстановителя может лимитироваться также диффузией алюминия к поверхности капли, однако известно, что скорость диффузии в расплавленных металлах при одинаковых температурных условиях значительно выше, чем в жидких шлаках; кроме того, алюминий в сплавах хрома является поверхностно активным металлом. Указанные обстоятельства способствуют достаточно полному рафинированию от избыточного алюминия капель хрома, опускающихся через расплав окислов.

Практика промышленной выплавки металлического хрома и ряда других алюминотермических сплавов с предварительным расплавлением части окислов и флюсов в электропечи показывает, что этот способ позволяет полностью избежать применения термитных добавок, повысить извлечение основного элемента и снизить расход алюминия, а также полностью механизировать выполнение всех производственных операций при организации выпуска металла и шлака.

Электропечной процесс выплавки металлического хрома на блок проводится в агрегате, изображенном на рис. 53. Мощность печи зависит от объема выпускаемой продукции и ряда других факторов. При работе на стационарной электропечи мощностью 750 кВт плавильным пространством печи служит чугунный разъемный горн, применяемый для внепечного производства металлического хрома, диаметром 1600 мм и высотой 1400 мм; горн установлен на специальной вагонетке. Внутренняя поверхность горна футеруют магнезитовым кирпичом. Пространство между кирпичом и стенками горна засыпают магнезитовым порошком. Подину набивают магнезитовым порошком, поверх которого подсыпают молотый шлак предыдущих плавков. Расплавление рудно-известковой смеси производится при линейном напряжении 69 в; электроды графитированные, диаметром 200 мм.

Перед началом плавки на подине плавильного горна проплавляется так называемая запальная часть шихты (10% об-

шей навески окиси хрома), состав которой не отличается от шихты внепечной плавки. После окончания восстановительных реакций на образовавшемся шлаке зажигаются дуги и проплавляется рудно-известковая часть шихты. Рудно-известковая смесь загружается в центре печи по наклонному лотку из бункера, расположенного над печью; по мере проплавления шихта сталкивается деревянными шестами в колодцы под электродами.

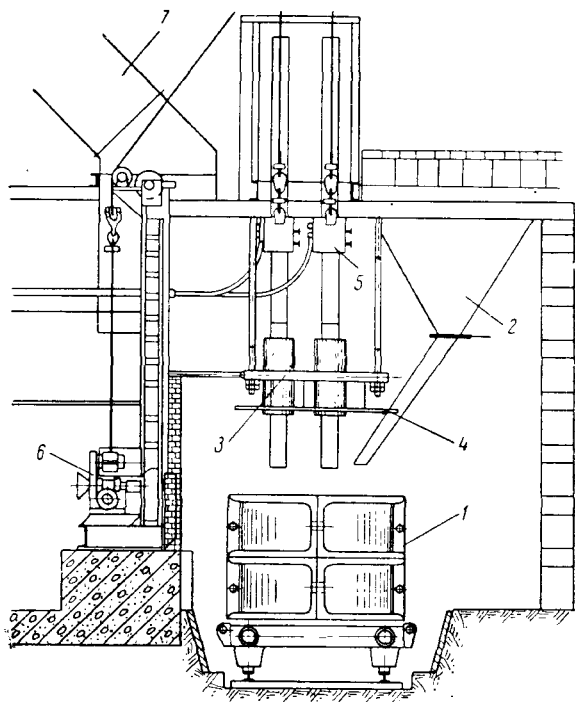


Рис. 53. Электродной агрегат для выплавки металлического хрома с предварительным расплавлением части окислов (выплавка на блок):

1 — плавильный горн; 2 — загрузочный бункер; 3 и 4 — теплоизоляционные экраны; 5 — электрододержатели; 6 — механизм подъема электродов; 7 — вытяжной зонт

Скорость проплавления контролируется расходом электроэнергии: на каждые 100 кг смеси расходуется 720 *кдж* электроэнергии.

После полного проплавления рудно-известковой части шихты в шихтовый бункер загружается смешанная восстановительная часть шихты и начинается ее проплавление на поверхности расплава. Для спокойного, без выбросов, хода восстановительного периода плавки необходимо, чтобы скорость проплавления шихты была в пределах 80—90 $\text{кг/м}^2 \cdot \text{мин}$.

При электропечной плавке на блок охлаждение и разделка металла проводятся так же, как и при проведении внепечного процесса.

Удельная теплота металлургического процесса с предварительным расплавлением окислов в электропечи, как и для одностадийного внепечного процесса, является одной из важнейших характеристик, определяющих тепловые условия протекания плавки.

Для определения возможности распространения на процессы металлургического восстановления, проводимые с расплавлением части окислов в электропечи, уравнения (IV.13), выведенного при исследовании внепечной плавки, были проведены плавки металлического хрома (на 30 кг окиси хрома) с различным количеством расплавляемых окислов и замерами температуры процесса.

Количество расплавляемой окиси хрома составляло для разных вариантов плавки 17,7, 33,3, 50,0 и 66,7% от общей навески окиси хрома в шихте.

При проведении всех вариантов плавки температура рудного расплава, замеренная термопарой ЦНИИЧМ-1, была примерно одинаковой и составляла $2220 \pm 20^\circ \text{K}$.

Теплосодержание расплавленной окиси хрома ($98,65\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) можно вычислить без учета имеющихся примесей, так как получаемая при этом ошибка находится в пределах точности проводимого расчета. Если температуру плавления технической окиси хрома приближенно принять равной температуре расплава, то теплосодержание 1 кг расплавленной окиси хрома будет равно:

$$q_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{152} \left[\int_{298}^{2220} (119,45 + 9,2 \cdot 10^{-3}T - 15,642 \cdot 10^{-5}T^{-2}) dT + 125600 \right] = 2579 \text{ кдж/кг.}$$

Коэффициент усвоения электроэнергии $K_э$ определяется по следующему уравнению:

$$K_э = \frac{\Delta H_T}{A \cdot \eta_э} \cdot 100\%, \quad (\text{IV.34})$$

где ΔH_T — теплосодержание расплава, кдж;

A — расход электроэнергии по счетчику, кдж;

$\eta_э$ — к. п. д. электропечи ($\eta_э = 0,88$).

В табл. 29 приведены результаты расчета коэффициента усвоения электроэнергии при различном количестве проплавленной окиси хрома.

Как следует из табл. 29, коэффициент усвоения электроэнергии не остается постоянным при проплавлении различных количеств окиси хрома: так как при проведении расплавления окиси

хрома в горне постоянного объема доля тепла, необходимого для нагрева футеровки, уменьшается с увеличением навески окиси хрома, то коэффициент усвоения электроэнергии с ростом навески возрастает.

Таблица 29

Коэффициент усвоения электроэнергии в период расплавления окиси хрома в электропечи

Величина	Варианты плавков			
	1	2	3	4
Расход электроэнергии A , <i>кдж</i>	57600	81000	104400	417000
Теплосодержание расплава ΔH_T , <i>кдж</i>	12890	25790	38690	51580
Коэффициент усвоения электроэнергии $K_{\text{э}}$, %	25,4	36,1	42,1	50,2

Удельная теплота процесса при проведении плавки с частичным расплавлением окислов может быть определена по уравнениям:

$$\delta H = \frac{Q_{\text{общ}}}{g_{\text{ш}}} = \frac{Q_{\text{экз}} + Q_{\text{расп}}}{g_{\text{ш}}}, \text{ кдж/кг-шихты.} \quad (\text{IV. 35})$$

$$\delta H' = \frac{Q_{\text{общ}}}{n_{\text{ш}}} = \frac{Q_{\text{экз}} + Q_{\text{расп}}}{n_{\text{ш}}}, \text{ кдж/г-атом,} \quad (\text{IV. 36})$$

где g — вес шихты, *кг*;

n — число грамм-атомов в общей навеске шихты;

$Q_{\text{экз}}$ — тепловой эффект восстановительных реакций, *кдж*;

$Q_{\text{расп}}$ — теплосодержание расплавленных окислов, *кдж*.

Расчеты удельной теплоты процесса по уравнениям (IV. 35) и (IV. 36), а также температуры процесса по уравнению (IV. 13) и уравнению Боголюбова

$$\delta H = g(T - 273), \text{ кдж/кг} \quad (\text{IV. 37})$$

приведены в табл. 30. Там же даны фактические температуры при проведении различных вариантов плавков, замеренные в момент окончания проплавления шихты.

Как следует из приведенных в табл. 30 данных, в интервале температур 2160—2330° К применение уравнений (IV. 13) и (IV. 37) для расчета температуры алюминотермического восстановления окиси хрома дает погрешность $\pm 4\%$, что является приемлемым для проведения практических расчетов.

Изменяя количество проплавления окиси хрома в электропечи можно в широких масштабах варьировать удельную теплоту процесса и температуру алюминотермического производства металлического хрома. При тепловом расчете шихты количество расплавленных окислов определяется тем недостающим

количеством тепла, которое необходимо восполнить для обеспечения оптимальной температуры (или пропорциональной ей удельной теплоты процесса).

Таблица 30

Влияние количества проплавляемой окиси хрома на удельную теплоту процесса

Величина	Варианты плавки			
	1	2	3	4
Тепло расплава, кдж	12890	25790	38690	51580
Общее тепло, кдж	109290	122190	135090	147980
δH , кдж/кг	2575	2760	3055	3350
Тепловой коэффициент g , кдж/г·град	1,42	1,47	1,51	1,55
$\delta H'$, кдж/г·атом	70,8	76,2	83,7	91,7
Температура, рассчитанная по (IV.37), °К	2080	2160	2300	2430
Температура, рассчитанная по (IV.13), °К	2180	2240	2320	2405
Фактическая температура, °К	2168	2223	2288	2333
Ошибка при расчете по (IV.37), %	-4	-3	+1	+4
Ошибка при расчете по (IV.13), %	+1	+1	+1	+3

Используя уравнение (IV.36), можно получить формулу для определения количества окислов, которое необходимо расплавить для нормального протекания процесса. Так как

$$Q_{\text{Физ}} = m \cdot \Delta H_{298}^{T_p}, \quad (\text{IV.38})$$

$$m = \frac{\sum n \delta H' - Q_{\text{экз}}}{\Delta H_{298}^{T_p}}, \quad (\text{IV.39})$$

где m — количество расплавляемых окислов, кг;

$\sum n$ — сумма грамм-атомов шихты;

$Q_{\text{экз}}$ — суммарная теплота экзотермических реакций, кдж;

T_p — температура расплавленных окислов, °К;

$\Delta H_{298}^{T_p}$ — изменение теплосодержания 1 кг расплавляемых окислов от 298° К до T_p .

При использовании уравнения (IV.35) получим формулу, аналогичную (IV.39):

$$m = \frac{\sum P \delta H - Q_{\text{экз}}}{\Delta H_{298}^{T_p}}. \quad (\text{IV.40})$$

Величина $\Delta H_{298}^{T_p}$ может быть определена по известной формуле

$$\Delta H_{298}^{T_p} = \int_{298}^{T_{\text{пер}}} C_p dT + L_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} C_p dT + L_{\text{пл}} + C_{p, \text{ж}} (T_p - T_{\text{пл}}), \quad (\text{IV.41})$$

где $T_{\text{пер}}$ — температура фазового перехода, °К.

При отсутствии необходимых для расчетов справочных данных можно воспользоваться некоторыми приближенными правилами определения изменения теплосодержания. Так, Гельд и др. [157] при определении теплосодержания алюминотермических шлаков показали хорошую сходимость экспериментальных и аддитивно вычисленных данных. Иванова [90] показала, что зависимость теплоемкости от температуры для многих неорганических соединений может быть выражена уравнением (в системе СИ)

$$C_p = 0,793n + 8,319 \frac{T}{T_{\text{пер}}} \quad (\text{IV.42})$$

где n — число атомов в молекуле.

При отсутствии данных по теплотам плавления можно использовать соотношение

$$\frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 0,002. \quad (\text{IV.43})$$

Более точно уравнение

$$L_{\text{пл}}^x = L_{\text{пл}}^a \cdot \frac{T_{\text{пл}}^x}{T_{\text{пл}}^a}, \quad (\text{IV.44})$$

где $L_{\text{пл}}^x$ — теплота плавления соединения;

$L_{\text{пл}}^a$ — теплота плавления соединения, близкого по свойствам.

При проведении описанной выше серии плавок было получено, что максимальные величины выхода металла и извлечения хрома наблюдаются при проплавлении 50% навески окиси хрома, что соответствует удельной теплоте процесса 83,7 кДж/г-атом (рис. 54). Очевидно, что в этом случае создаются наиболее благоприятные условия для полного восстановления хрома и осаждения образующегося металла через слой шлака.

При проплавлении 16,7 и 33,7% окиси хрома ($\delta H'$ соответственно равны 70,8 и 76,7 кДж/г-атом) тепла для нормального протекания процесса недостаточно, что приводит к повышенным потерям металла в шлаке в виде корольков и пониженной восстановимости окиси хрома. Это подтверждается ходом кривых изменения содержания окиси хрома в шлаке и алюминия в металле.

Излишне высокая удельная теплота процесса при проплавлении 66,7% навески окиси хрома также приводит к некоторому снижению выхода металла и извлечения хрома, что можно объяснить повышенным угаром хрома и алюминия. Ход кривой содержания алюминия в металле свидетельствует о том, что часть восстановителя во время плавки окисляется на колошнике, причем это окисление тем выше, чем больше удельная теплота процесса.

Необходимо отметить, что установленные зависимости выхода металла, извлечение хрома, содержания окиси хрома в шлаке и алюминия в металле справедливы лишь для крупнола-

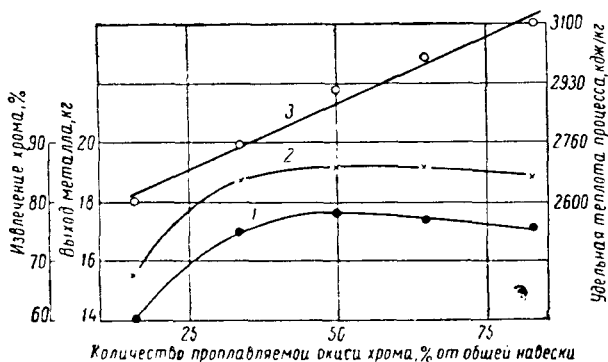


Рис. 54. Зависимость выхода металла (1), извлечения хрома (2) и расчетной удельной теплоты процесса (3) от количества проплавляемой окиси хрома (лабораторные плавки металлического хрома)

бораторной выплавки. При увеличении навески шихты и мощности печи удельные тепловые потери сокращаются, что вызывает уменьшение оптимального количества проплавляемой шихты.

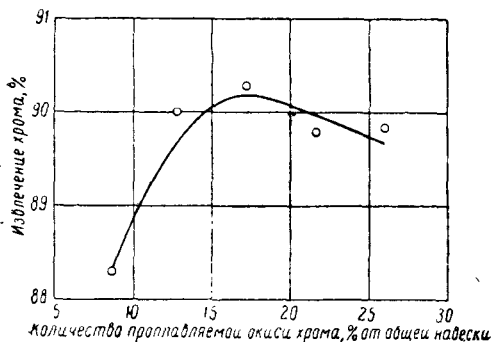


Рис. 55. Зависимость извлечения хрома от количества проплавляемой окиси хрома (промышленные плавки металлического хрома)

Как следует из рис. 55, при промышленной выплавке в печи мощностью 750 квт необходимое количество проплавляемой окиси хрома снижается до 17% от общей навески окиси хрома в шихте.

В связи с тем что восстановительная часть шихты при выплавке с предварительным расплавлением содержит значительный избыток алюминия (по сравнению с необходимым для восстановления нерасплавленной окиси хрома), крупность восстановителя практически не влияет на выход металла, что подтверждается приведенной на рис. 56 зависимостью выхода металла от величины зерна алюминиевого порошка. Это обстоятельство является весьма важным для практического проведения выплавки металлического хрома, так как поз-

воляет использовать такие фракции восстановления, которые при применении в шихте внепечной плавки значительно ухудшают показатели производства.

При силикотермическом получении ферросплавов и других сплавов в электропечах наиболее распространенным флюсом является известь. Введение в состав шихты извести приводит к образованию в расплавленных шлаках группировок катионов Ca^{2+} с кремнекислородными анионами $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, что понижает активность последних в шлаках и обуславливает более полное протекание восстановительных реакций. Работами [1, 4 и др.] показано, что при печном силикотермическом производстве металлического хрома, феррохрома и феррованадия содержание

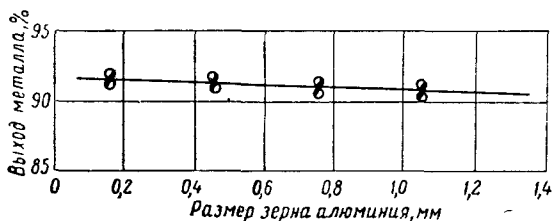


Рис. 56. Зависимость выхода металла от величины зерна алюминиевого порошка (выплавка металлического хрома с частичным расплавлением окислов)

кремния в получаемом сплаве и выход металла находятся в прямой зависимости от основности шлака.

При алюминотермическом восстановлении окислов основной составляющей шлака является окись алюминия. Рядом исследований [3, 108 и др.] установлено положительное влияние добавок извести в шихту алюминотермических внепечных процессов, например, ферротитана, ванадийалюминиевой лигатуры и т. д. Улучшение показателей алюминотермической плавки при введении извести является следствием таких факторов, как изменение термодинамических характеристик процесса в связи с образованием соединений в шлаке [1], резкое снижение вязкости [158] и температуры плавления, а также изменение поверхностного натяжения шлака. Улучшения показателей вследствие введения извести в шихту металлического хрома можно ожидать также в связи с весьма ограниченной растворимостью окиси хрома в расплавах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Влияние извести на выход металла, извлечение хрома и состав металла при проведении плавки с запальной частью шихты, как содержащей, так и не содержащей окиси хрома («известково-глиноземистый запал»), показано на рис. 57 (количество восстановителя в шихте 95% от теоретически необходимого).

Как следует из приведенных данных, характер зависимости выхода металла и извлечение хрома в обоих случаях остается одинаковым. Максимальное извлечение хрома достигается при количестве извести в шихте около 10% от веса окиси хрома, дальнейшее повышение извести вызывает понижение выхода металла и извлечения хрома. При использовании известково-глиноземистого запала извлечение хрома и содержание алюминия в металле значительно выше, чем при выплавке с хромовым запалом. Так, при 10% извести извлечение хрома составляет

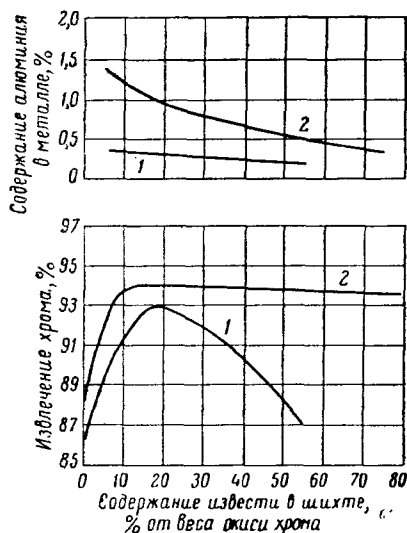


Рис. 57. Зависимость извлечения хрома и содержания в металле алюминия от количества извести в шихте для выплавки металлического хрома: 1 — хромовый запал; 2 — известково-глиноземистый запал

94%, содержание алюминия в металле около 1% (при хромовом запале соответственно 91,5 и 0,3%).

Возможной причиной уменьшения извлечения хрома при проведении плавки с хромовым запалом может явиться «растворение» в шлаке (в виде CrO) хрома, восстановленного при проплавлении запальной части шихты в процессе расплавления рудно-известковой смеси. Так, при исследовании тройной системы $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ Ольшанский и др. [159] обнаружили обширное поле сосуществования растворов хрома в Cr_2O_3 с понижением температуры плавления системы. Протекание реакции $2\text{Cr}^{3+} + \text{Cr} = 3\text{Cr}^{2+}$ в хромистых шлаках, контактирующих с феррохромом, было показано также Будниковым [160].

Равновесная концентрация CrO в шлаке, контактирующем с металлом, тем больше, чем выше содержание хрома в сплаве и чем ниже основность шлака, поэтому с увеличением содержания извести в шихте можно было ожидать снижения «растворения» хрома в шлаках. Однако, чем выше содержание извести в шихте, тем больше время проплавления рудно-известковой смеси и, следовательно, контакта жидкого металла со шлаком, что может способствовать увеличению количества «растворенного» хрома.

В табл. 31 приведен вес металла и содержание хрома в феррохроме, полученном при проплавлении запальной части шихты, в зависимости от времени прогрева расплава электрическими дугами.

Вес слитка безуглеродистого феррохрома с увеличением времени прогрева расплава первоначально возрастает, что может быть объяснено более полным осаждением восстановленного металла; при увеличении продолжительности прогрева до

Таблица 31

Влияние продолжительности прогрева расплава на вес металла и содержание в нем хрома (лабораторные плавки безуглеродистого феррохрома)

№ плавки	Продолжительность прогрева мин	Вес металла кг	Содержание хрома в металле %	Извлечение хрома, %
1	0	0,70	75,07	26,7
2	5	1,10	70,02	37,6
3	10	1,18	70,83	40,1
4	15	0,90	63,70	27,9

15 мин вес слитка начинает уменьшаться. Во всех плавках с прогревом отмечается значительное снижение содержания хрома в слитке металла.

Для определения возможного «растворения» металла в шлаке в процессе расплавления рудно-известковой смеси были проплавлены две внепечные плавки металлического хрома на 5 кг окиси хрома из шихты, состав которой соответствовал составу запальной части шихты электропечной плавки. Параллельно проплавлились два таких же запала, на которых велось расплавление рудно-известковой смеси, состоящей из 15 кг окиси хрома и 15 кг извести; затем отбирали закаленные пробы шлака. После охлаждения и разделки расплава определяли вес и состав полученного во всех четырех плавках металла (табл. 32).

Таблица 32

Изменение веса металла при проплавлении рудной части шихты

№ плавки	Вес металла кг	Вес шлака кг	Состав металла, %			
			Cr	Si	Al	Fe
196*	2,11	5,76	98,28	0,21	0,25	0,36
197*	2,46	4,91	97,60	0,28	0,80	0,38
198**	0,23	37,07	98,20	0,19	0,07	0,52
199**	0,63	35,50	97,77	0,55	0,60	0,52

* Без проплавления рудной части.
** С проплавлением рудной части.

Как следует из табл. 32, около 70% хрома, получаемого из запальной части шихты, «растворяется» в расплаве в процессе проплавления рудно-известковой смеси, что приводит к возра-

станию содержания двухвалентного хрома в закаленной шлаковой пробе с 0,4 до 2,6%. Так как восстановление CrO протекает труднее, чем окиси хрома, применение хромосодержащего запала может явиться причиной уменьшения извлечения хрома в слиток.

Снижение технико-экономических показателей при выплавке металлического хрома как на хромовом, так и на известково-глиноземистом запале при введении в шихту извести в количествах, превышающих 10% от веса окиси хрома, может быть

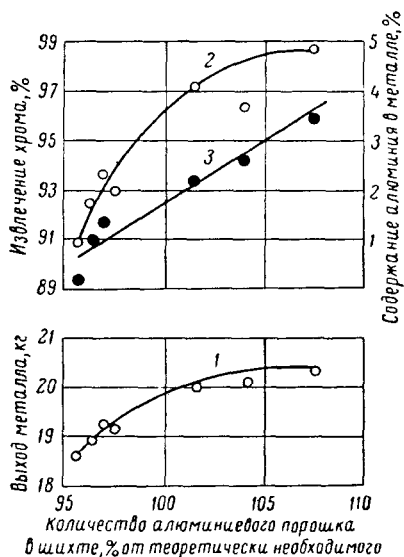


Рис. 58. Зависимость выхода металла (1), извлечения хрома (2) и содержания в нем алюминия (3) от количества восстановителя в шихте (известково-глиноземистый запал)

содержании алюминия в шихте 101,5% от теоретически необходимого и количестве извести 50% от веса окиси хрома достигается извлечение хрома до 95% при низком содержании алюминия в получаемом металле (табл. 33).

Материальный и тепловой балансы промышленной плавки металлического хрома с предварительным расплавлением части окиси хрома и всей навески извести при применении хромового запала приведены в работе [161]. Состав шихты исследованной плавки указан в табл. 34, из которой следует, что при промышленной выплавке металлического хрома с частичным расплавлением окислов в электропечи основное количество шихтовых материалов находится в восстановительной части шихты: в ней содержится 69,6% навески окиси хрома и свыше 70% общего

объяснено ухудшением условий восстановления окиси хрома вследствие снижения ее концентрации в расплаве при введении больших количеств извести, а также увеличением потерь металла в корольках в связи с возрастанием кратности шлака.

Повышенное содержание алюминия в корольках, остающихся в шлаке, вызывает уменьшение алюминия в металле с ростом количества извести в шихте (см. рис. 57).

Выплавка металлического хрома на известково-глиноземистом запале с различным количеством алюминия в шихте (рис. 58) показывает, что максимальное извлечение хрома (98,5%) достигается при количестве алюминия в шихте 107,5% от теоретически необходимого и содержании алюминия в металле 3,5%. При со-

веса шихты. В запальной части шихты находится 8,6% навески окиси хрома, в рудной — 21,6%.

Запальная часть содержит около 10% Al от общей навески в шихте.

Таблица 33

Выплавка металлического хрома с количеством извести 50% от веса окиси хрома

№ плавки	Состав шихты, кг			Состав металла, %						Выход металла, кг	Извлечение хрома, %
	окись хрома	алюминиевый порошок	известь	Cr	Si	Al	Fe	C	S		
125	30	10,85	15	98,37	0,24	0,56	0,63	0,027	0,009	19,29	95,2
115	30	10,85	15	98,10	0,10	0,66	0,70	0,034	0,015	19,30	95,0

Количество селитры в шихте составляет 0,7% от общей навески окиси хрома, тогда как в шихте внепечной промышленной плавки находится не менее 7,5—8,0% селитры от веса окиси хрома.

Таблица 34

Состав шихты промышленной плавки металлического хрома

Материал	Запальная часть шихты, кг	Рудная часть шихты, кг	Восстановительная часть шихты, кг	Всего кг
Окись хрома	200	500	1620	2320
Алюминиевый порошок	76	—	766	842
Известь	—	200	—	200
Натриевая селитра	16	—	—	16
Итого	292	700	2386	3378

В шихтовых материалах находилось следующее количество элементов: Cr—1558 кг, Si—8,5 кг, Fe—5,7 кг, C—0,7 кг, S—0,93 кг, P—0,46 кг.

В результате плавки получено 1456 кг металла следующего химического состава: 99,06% Cr, 0,24% Si, 0,24% Al, 0,41% Fe, 0,019% C, 0,10% N, 0,016% S и 0,007% P. Следовательно, в процессе восстановительных реакций в металл перешло 1450 кг хрома, 3,5 кг кремния, 3,5 кг алюминия, 0,6 кг железа, 0,28 кг углерода, 1,46 кг азота, 0,23 кг серы и 0,10 кг фосфора.

Таким образом, коэффициенты извлечения элементов при проведении плавки оказываются следующими:

$$I_{Cr} = \frac{1442 \cdot 100}{1563} = 92,5\%; \quad I_{Si} = \frac{3,5 \cdot 100}{8,5} = 41\%;$$

$$I_{Fe} = \frac{6 \cdot 100}{5,7} = 105\%; \quad I_C = \frac{0,28 \cdot 100}{0,7} = 40\%;$$

$$I_S = \frac{0,23 \cdot 100}{0,93} = 25\%; \quad I_P = \frac{0,10 \cdot 100}{0,46} = 22\%.$$

Содержание железа в металле в количествах, превышающих вес железа в шихтовых материалах, является следствием растворения магнезитовой футеровки и шлаковой подсыпки в процессе плавки (этим же обстоятельством вызывается повышенное содержание окиси магнезия и некоторых других окислов в шлаке).

На восстановление хрома, кремния и железа израсходовано алюминия:

$$Cr_2O_3 \rightarrow Cr \frac{1450 \cdot 27}{52} = 752 \text{ кг}$$

$$SiO_2 \rightarrow Si \frac{3,5 \cdot 108}{84} = 4,5 \text{ кг}$$

$$FeO \rightarrow Fe \frac{6,9 \cdot 54}{168} = 2,2 \text{ кг}$$

Всего . . . 758,7 кг.

Таким образом, на восстановление элементов, находящихся в слитке металла, израсходовано 92,55% от общего количества восстановителя, в том числе на восстановление хрома — 91,7%.

На разложение селитры израсходовано $16 \cdot \frac{270}{510} = 8,5$ кг, или 1,04% Al. При внепечной выплавке металлического хрома на разложение термитных добавок расходуется 10—12% восстановителя.

Исследование минералогического состава шлаков алюминиотермической плавки металлического хрома показывает, что в нем остаются металлические корольки, восстановленные во время алюминиотермических реакций, но не осевшие в слиток, в количестве $\sim 1,5\%$ от веса восстановленного металла; в связи с этим расход алюминия на восстановление металла необходимо увеличить на $758,7 \cdot 0,015 = 11,4$ кг.

Если предположить, что окись хрома, не восстановленная в процессе плавки до металла, восстанавливается до CrO (с последующим распадом при охлаждении на Cr₂O₃ и хром, остающийся в шлаке в виде мельчайших включений), то дополнительный расход алюминия на протекание восстановительных реакций составит

$$Cr_2O_3 \rightarrow Cr - 2320 \cdot 0,982 (1,0 - 0,925 - 0,015) \cdot \frac{54}{456} = 16,2 \text{ кг.}$$

В этом случае угар и вынос алюминия на колошнике в процессе проведения плавки составляет $820 - (758,7 + 11,4 + 16,2) = 25,2$ кг, или 3% от общего количества восстановителя, заданного на плавку.

В процессе плавки получено 1990 кг шлака, содержащего 10,19% Cr (в пересчете на Cr_2O_3), 0,6% SiO_2 , 0,09% FeO, 75,70% Al_2O_3 , 0,35% Na_2O , 8,35% CaO, 3,26% MgO.

Кратность шлака составляет $1990 : 1456 = 1,37$.

Помимо продуктов реакции, в образовании шлака участвует шлаковая подсыпка, которая практически полностью расплавляется в процессе плавки, и окись магния из футеровки, растворяющейся в образующемся шлаке. Всего переходит окиси магния из футеровки: $1990 \cdot 0,0326 - (2320 \cdot 0,003 + 200 \cdot 0,015 + 842 \cdot 0,0014 \cdot \frac{40}{24}) = 53$ кг.

В табл. 35 приведен материальный баланс исследованной плавки.

Таблица 35

Материальный баланс промышленной плавки металлического хрома

Задано	кг	%	Получено	кг	%
Окись хрома	2320	64,6	Металл	1456	40,8
Алюминий	842	23,6	Шлак	1990	55,4
Известь	200	5,6	Улет (алюминий и селитра)	34	1,0
Селитра	16	0,5	Потери	101	2,8
Подсыпка	150	4,2			
Из футеровки	53	1,5			
Итого	3581	100,0	Итого	3581	100,0

Как следует из табл. 35, проведение алюминотермического процесса производства металлического хрома в электропечи сопровождается повышенными потерями шихтовых материалов вследствие выноса дисперсной окиси хрома и мелких фракций алюминиевого порошка образующимися газами. Проведение материальных балансов внепечной алюминотермической выплавки металлического хрома также свидетельствует о больших потерях шихтовых материалов, доходящих до 3—3,5% от веса шихты.

Для улавливания ценных материалов, выносимых в процессе плавки, плавильные установки как внепечной, так и электропечной выплавки оборудуют системой газоотсоса и пылеулавливания, в которых концентрируются частицы шихтовых материалов в виде осадка серо-зеленого цвета, химический состав которого для промышленной выплавки приведен в табл. 36. В составе вентиляционного осадка, помимо шихтовых материалов, нахо-

дится 4,8—6,2% Cr, испаряющегося в процессе плавки. Около одной трети алюминия, выносимого с газами, окисляется до Al_2O_3 .

Таблица 36
Химический состав выноса плавков металлического хрома, %

Плавка	Cr ⁶⁺	Cr ₂ O ₃	Cr	Al	Al ₂ O ₃	FeO	C
Электродная	1,82	43,0	4,86	16,34	15,12	0,27	0,80
»	1,70	42,8	5,03	17,16	14,24	0,28	0,83
Внепечная	1,68	33,6	5,72	17,29	14,11	0,23	0,92
»	1,72	33,1	6,20	17,60	13,94	0,25	0,87

При переплаве вентиляционного осадка методом внепечной алюмотермической плавки с верхним запалом извлечение хрома составляет 89—95%, однако в этом случае не удается получить металл, соответствующий стандарту. В частности, на серии плавков с шихтой, состоящей из 1200 кг осадка, 192 кг алюминиевого порошка и 192 кг селитры, получен металл следующего химического состава: 90,8—97,2% Cr, 0,06—0,20% Si, 2,1—8,0% Al, 0,67—0,80% Fe, 0,08—0,11% C и 0,017—0,026% S. В связи с повышенным содержанием примесей (главным образом углерода) такой металл может быть использован лишь для переплава в шихте хромовых сплавов или металлического хрома низших марок. Не удается получить стандартного по углероду металла и при проплавлении осадка под дугами, так как в связи с наличием в нем алюминия в процессе проплавления образуется металл с повышенным содержанием углерода из-за контакта с графитированными электродами.

Для получения кондиционного металла из вентиляционных осадков применяется следующая технология электродной плавки. На обычном хромовом запале, рассчитанном на 200 кг стандартной окиси хрома, проплавляется рудная часть шихты, состоящая из 1500 кг осадка, 150—220 кг натриевой селитры и 150—200 кг извести. Проплавление осадка совместно с натриевой селитрой приводит к окислению алюминия и препятствует металлообразованию в этот период плавки. После проплавления на поверхность расплава задается восстановительная часть шихты (1220 кг окиси хрома и 570 кг алюминия).

Извлечение хрома на промышленных плавках с использованием вентиляционного осадка составляет 88—89%, что позволяет повысить общее извлечение хрома на 0,5—0,8% (по сравнению с выплавкой без переплава вентиляционных осадков).

Химический состав металла промышленных плавков, выплавленных по этой технологии, следующий: 98,2—98% Cr, 0,2—0,3% Si, 0,08—0,20% Al, 0,01—0,04% C, 0,65—0,84% Fe, 0,08—0,026% S.

В общем виде тепловой баланс металлургической плавки с частичным расплавлением окислов в электропечи может быть записан следующим уравнением:

$$Q_{\text{экз}} + Q_{\text{эл}} = m_1 \cdot \Delta H_1 + m_2 \cdot \Delta H_2 + Q_{\text{п}}, \quad (\text{IV. 45})$$

где $Q_{\text{экз}}$ — сумма тепловых эффектов экзотермических реакций, *кдж*;

$Q_{\text{эл}}$ — тепло, вносимое электрическими дугами, *кдж*;

m_1 и ΔH_1 — масса и теплосодержание 1 кг металла;

m_2 и ΔH_2 — масса и теплосодержание 1 кг шлака;

$Q_{\text{п}}$ — тепловые потери, сопровождающие процесс, *кдж*.

При исследовании теплового баланса плавки для измерения температур отдельных элементов плавильного горна по ходу плавки в теле шахты горна были просверлены специальные отверстия и стационарно установлены 7 термопар и термометр сопротивления (рис. 59). Характер изменения температур в отдельных точках горна по периодам плавки показан на рис. 60.

Продолжительность плавки была равна 1 ч 44 мин, в том числе проплавление запальной части — 3 мин, расплавление рудной части (работа под током) 1 ч 27 мин и проплавление восстановительной части — 14 мин.

Расход электроэнергии на плавку составил 3661 *мгдж* (по счетчику).

Температура расплава в момент окончания проплавления рудной части шихты и температура процесса в момент окончания восстановительных реакций оказались равными:

Термопара	$T_{\text{расплава}}, ^\circ\text{К}$	$T_{\text{процесса}}, ^\circ\text{К}$
W — Mo	2140	2370
W — Re	2120	2320

Приходная часть теплового баланса определяется суммированием тепла экзотермических реакций и тепла, вносимого электроэнергией, по каждому периоду плавки:

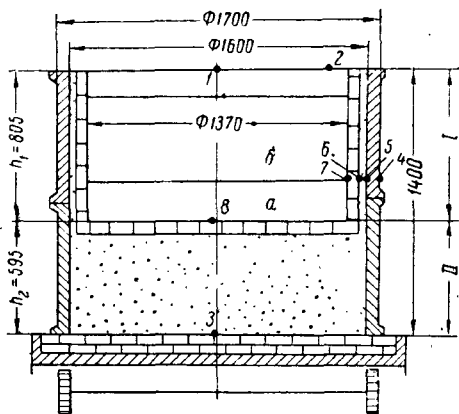


Рис. 59. Схема расположения точек замера температуры в плавильном горне: а — зона металла; б — зона шлака; I и II — тепловые пояса; 1, 2 и 6 — платиноплатинородневые термопары; 3, 5 — хромель-алюмелевые термопары; 4 — термометр сопротивления; 7, 8 — вольфрам-молибденовые термопары

а. Вносит тепла запальная часть шихты, кДж:

$$\begin{aligned} \text{NaNO}_3 + \text{Al} & \dots 13480 \cdot 16 \cdot 0,98 = 219790; \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} & \dots 3596 \cdot 200 \cdot 0,982 \cdot 0,925 = 649837; \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO} & \dots 821 \cdot 200 \cdot 0,982 \cdot 0,075 = 12100; \\ \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr} & \dots 6824 \cdot 200 \cdot 0,002 = 2730; \\ \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} & \dots 4074 \cdot 200 \cdot 0,005 \cdot 0,5 = 2039; \\ \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} & \dots 4003 \cdot 200 \cdot 0,0015 \cdot 0,99 = 1189. \end{aligned}$$

Всего запальная часть вносит 887 685 кДж.

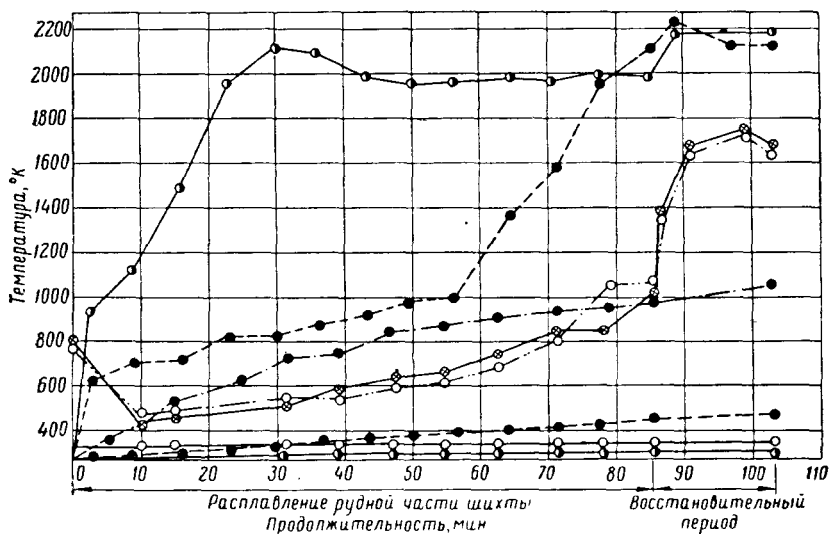


Рис. 60. Изменение температур в точках замера (см. рис. 59) в период расплавления рудной части шихты и в восстановительный период

б. Вносит тепла электроэнергия в период расплавления окислов:

$$3\ 661\ 000 \times 0,88 = 3\ 221\ 680 \text{ кДж},$$

где 0,88 — к. п. д. электропечной установки.

в. Вносит тепла восстановительная часть шихты, кДж:

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr} & \dots 3596 \cdot 2120 \cdot 0,982 \cdot 0,925 = 6\ 888\ 274; \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO} & \dots 821 \cdot 2120 \cdot 0,982 \cdot 0,075 = 128\ 116; \\ \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr} & \dots 6824 \cdot 2120 \cdot 0,002 = 28\ 973; \\ \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} & \dots 4074 \cdot 2120 \cdot 0,005 \cdot 0,5 = 21\ 633; \\ \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} & \dots 4003 \cdot 2120 \cdot 0,0015 \cdot 0,99 = 4212. \end{aligned}$$

Принимая, что при растворении азота в хrome образуется нитрид Cr_2N , теплота образования которого равна $105,9 \text{ кДж/г-моль}$, найдем, что при растворении $1,46 \text{ кг}$ азота выделится тепла

$$105\,926 \cdot \frac{1,46}{14} = 11\,053 \text{ кДж.}$$

Всего восстановительная часть шихты вносит $7\,082\,261 \text{ кДж}$.

Общий приход тепла составляет $11\,191\,626 \text{ кДж}$.

Расходная часть теплового баланса состоит из теплосодержания металла Q_{Me} , теплосодержания шлака $Q_{шл}$ и тепловых потерь $Q_{п}$. Теплосодержание жидкого хрома при 2373°К составляет 1793 кДж/кг , тогда теплосодержание металла равно:

$$Q_{Me} = 1456 \cdot 1793 = 2\,611\,516 \text{ кДж.}$$

Теплосодержание шлака в точке его плавления можно приближенно оценить по уравнению Серебренникова и др. [106], откуда $q_{шл-тв} = 2144 \text{ кДж/кг}$. Теплоту плавления шлака определяем аддитивно по теплотам плавления окиси хрома, глинозема, окиси магния и окиси кальция; остальными примесями пренебрегаем. В этом случае теплота плавления 1 кг шлака равна:

$$Q_{шл.пл} = 125\,600 \cdot 0,1019 + 108\,900 \cdot 0,757 + 77\,500 \cdot 0,0326 + \frac{75\,400 \cdot 0,0326}{60} = 997 \text{ кДж/кг.}$$

Принимая среднюю теплоемкость шлака равной $0,355 \text{ кал/град}$, находим изменение теплосодержания жидкого шлака в интервале температур $2238\text{—}2373^\circ \text{К}$:

$$q_{шл.ж} = 1,486 (2373 - 2238) = 201 \text{ кДж/кг.}$$

Следовательно, теплосодержание жидкого шлака равно:

$$Q_{шл} = 1990 (2144 + 1017 + 201) = 6\,690\,000 \text{ кДж.}$$

Тепловые потери, определяемые по разности между приходом тепла и теплосодержанием металла и шлака, равны:

$$Q_{п} = 11\,191\,626 - (2\,611\,516 + 6\,690\,000) = 1\,890\,110 \text{ кДж.}$$

Тепловые потери распределяются между отдельными их статьями следующим образом.

а. Период расплавления рудной части шихты:

Аккумуляция тепла:	
засыпкой стен	351691 кДж
» » пода	10995 »
чугунной шахтой	56070 »
Потери лучеиспусканием и конвекцией колошника	498 »

Потери тепла электродами весьма трудно поддаются непосредственному измерению. По данным тепловых балансов элект-

росталеуплавильных печей, приведенных О कोरोковым [162], в электродах, шинах и кабелях теряется примерно 10% подводимого электрическими дугами тепла. Если принять ту же величину потерь для рассматриваемого случая, получим, что потери тепла электродами составляют 322 400 кдж.

Таким образом, общие тепловые потери в период расплавления рудной части шихты равны 741 654 кдж.

Весьма небольшие потери лучеиспусканием и конвекцией с колошника являются следствием проплавления рудной части шихты с закрытым колошником, что становится возможным при введении извести в состав проплавляемой смеси.

б. Восстановительный период:

Аккумуляция тепла:	
засыпкой стен	25192 кдж
» пода	11627 »
чугунной шахтой	181636 »
Излучение колошника	265443 »
Потери лучеиспусканием и конвекцией поверх- ностью шахты	959 »
Итого	484857 кдж

Из сопоставления тепловых потерь в период расплавления рудной части шихты и в восстановительный период следует, что почти 70% тепла, необходимого для нагрева футеровки, аккумулируется в процессе расплавления рудной части шихты; это значительно сокращает тепловые потери в восстановительный период и улучшает условия протекания восстановительных реакций.

Расчет теплосодержания жидкого расплава, состоящего из 200 кг извести и 500 кг окиси хрома, дает для 2143° К величину 1 914 197 кдж. Следовательно, коэффициент использования тепла электроэнергии равен:

$$K_3 = \frac{1914197 \cdot 100}{3221680} = 59,4\%.$$

Таким образом, в период расплавления рудно-известковой смеси тепловые потери составляют 40,6%.

Тепловые потери в восстановительный период могут быть оценены следующим образом:

приход тепла — 7 073 678 кдж;

расход тепла в этом периоде равен увеличению теплосодержания расплава, т. е. = (2 611 516 + 6 690 000) — (1 914 197 + + 884 956) = 6 502 363 кдж.

Следовательно, тепловые потери в этот период составляют 571 315 кдж, т. е. около 8%. Небольшие тепловые потери при протекании восстановительных реакций не только способствуют более полному восстановлению хрома, но и обуславливают сокра-

шение скорости охлаждения расплава, а следовательно, уменьшение потерь металла в виде королек, остающихся в шлаке.

Определим удельную теплоту промышленной плавки металлического хрома $\delta H'$:

$$\delta H' = \frac{7\,958\,634 + 1\,914\,197}{114\,827} = 86,0 \text{ кДж/г-атом.}$$

Следовательно, расчетная температура равна $T = 10,75 \cdot 86,0 + 1420 = 2345^\circ \text{K}$. Таким образом, полученная расчетом температура процесса хорошо согласуется с замеренной в конце плавки (2370°K).

В табл. 37 приведено сравнение показателей выплавки металлического хрома внепечной алюминотермии и выплавки с частичным расплавлением окислов в электропечи.

Таблица 37

Показатели внепечной и электропечной плавки металлического хрома

Наименование	Единица измерения	Внепечная плавка	Печная плавка
Расход окиси хрома	кг/т	1650	1560
» алюминия	кг/т	630	569
» электроэнергии	Мдж/т	—	2160
» извести	кг/т	—	128
» селитры	кг/т	140	1,1
Извлечение хрома	%	87,5	92,5
Тепло, вносимое расплавом	кДж/кг шихты	—	542,2
» разложения селитры	кДж/кг шихты	739,0	62,4

Из приведенной таблицы следует, что технико-экономические показатели процесса печной выплавки значительно выше, чем внепечной. Значительная экономия окиси хрома и алюминия полностью перекрывает дополнительный расход электроэнергии и извести. Из таблицы также следует, что для нормального протекания процесса выплавки металлического хрома алюминотермическим методом при применении термитных добавок следует вносить тепла больше, чем при расплавлении части окислов, так как в этом случае плавка ведется в нагретом горне.

Хотя плавка с частичным расплавлением окислов в электропечи значительно эффективнее, чем внепечная, проведение электропечного процесса на блок имеет ряд существенных недостатков, снижающих технико-экономические показатели выплавки.

Важнейшие недостатки процесса плавки на блок:

1. Малая производительность плавильных горнов, задалживаемых на проведение одной плавки в течение 10—20 ч, что обуславливает весьма низкие показатели использования площадей плавильного цеха.

2. Большое количество операций, требующих ручного труда (сборка и разборка плавильного горна, чистка металла от шлака и огнеупоров). Большой удельный вес этих операций в общем производственном цикле плавки приводит к тому, что степень механизации труда плавильной бригады не превышает 55—75%.

3. Необходимость в большинстве случаев отделения приварившихся к слитку огнеупоров, что вызывает дополнительные потери металла, составляющие 0,5—2,0% от веса слитка.

4. Значительный расход тепла на нагрев футеровки (так как каждая плавка проводится во вновь собираемом горне).

5. Большой расход огнеупорного кирпича, который, как правило, оказывается пригодным для проведения лишь одной плавки.

Внедрению выпуска металла и шлака после окончания плавки обычно препятствуют такие факторы, как высокая температура кристаллизации алюминотермических шлаков, необходимость выдержки расплава для разделения металлической и шлаковой фаз, низкая стойкость футеровки и т. д. Поэтому имеющиеся в литературе сведения о непрерывной алюминотермической плавке (например [103]) относятся главным образом к сравнительно низкотемпературным процессам.

Исследование возможности выпуска металлического хрома при проведении внепечной плавки [163] показало, что при обычном составе шлака на стенках горна образуются значительные настывы шлака, металл отделяется от шлака хуже, чем при плавке на блок, а часть его застывает на подине горна. Извлечение хрома на серии плавок составило 84,6%; в четырех плавках было повышенное содержание алюминия (0,9—3,3%), содержание кремния, железа, углерода и серы было на уровне промышленной выплавки.

Основной причиной низкого извлечения хрома были повышенные потери металла в корольках (суммарное содержание хрома в шлаке в пересчете на Cr_2O_3 доходило до 17,4%; около половины этого хрома находилось в виде металла).

Наибольший эффект был получен при введении извести на подину раскаленного горна после окончания предыдущей плавки в комбинации с дачей ее на поверхность расплава после проплавления шихты. При этом известь, находящаяся на подине горна, растворяется в образующемся шлаке и облегчает осаждение восстановленного металла, а дополнительная обработка поверхностных слоев шлака способствует уменьшению количества настывей.

При использовании такой технологической схемы извлечение хрома составило 89,4%, что несколько выше, чем при проведении плавки на блок. В процессе плавки и выпуска известь полностью растворялась в шлаке. После слива расплава на стенках горна образовывался лишь небольшой слой гарниссажа, однако на подине оставался металл, который извлекался после окончания

компания при разборке горна (около 10% от веса металла, получаемого за кампанию).

Возможности организации выпуска металла и шлака значительно расширяются при проведении плавки с предварительным расплавлением флюсов и части окислов в электропечи. Полупромышленные плавки металлического хрома с частичным расплавлением окислов и выпуском металла и шлака проводились [163] в дуговой сталеплавильной печи со сводом типа ДСН-0,5 с мощностью трансформатора 400 квт при диаметре графитированных электродов 150 мм и линейном напряжении 110 в. Футеровка подины проводилась из слоя листового асбеста (5 мм), засыпки из молотого шлака внепечной плавки металлического хрома (5 мм), шамотного кирпича (113 мм), магнезитового кирпича (230 мм) и набойки из магнезитового порошка с жидким стеклом (50—75 мм). Общая высота футеровки подины составляла 403—428 мм. Стены электропечи выкладывали слоем асбеста толщиной 5 мм, затем шел слой магнезитовой засыпки (10 мм), шамотный кирпич (65 мм) и магнезитовый кирпич (230 мм). Общая толщина футеровки стен составляла 310 мм.

Арки окна и выпускного отверстия, а также свод печи футеровали хромомagneзитовым кирпичом. Помимо трех отверстий для электродов, в своде имелось еще одно отверстие для загрузки шихты. Желоб печи футеровали шамотным кирпичом с обмазкой молотым шлаком металлического хрома на жидком стекле.

Всего было проведено 30 полупромышленных плавок (4 кампании). Первая плавка каждой кампании проводилась в неразогретой печи, поэтому зажигание дуг в этих плавках осуществлялось после проплавления запальной смеси на жидком шлаке. В последующих плавках кампании зажигание электрических дуг велось на шлаке, остающемся в печи после выпуска предыдущей плавки. Шихту полупромышленных плавок рассчитывали на 300 кг окиси хрома (из них в первой плавке кампании 50 кг расходовалось на запальную часть шихты). В рудно-известковую часть шихты давали 100 кг окиси хрома и 75 кг извести. Тепловой режим и технологическая схема проведения плавки были такими же, что и при выплавке на блок. В конце плавки шлак програвался электрическими дугами и часть его выпускалась в чугунную коническую изложницу, в которой металлическим шаблоном прессовалась горячая шлаковая форма

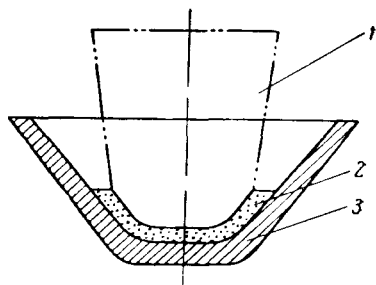


Рис. 61. Изготовление жидкой шлаковой формы для приема металла:

1 — чугунный шаблон; 2 — жидкий шлак; 3 — чугунная изложница

(рис. 61), что исключало соприкосновение жидкого хрома с чугунной изложницей и ее разъедание.

В первой кампании металл и шлак удалялись из печи достаточно полно, однако в последующих кампаниях часть металла оставалась в печи в результате сильного разрушения магнезитовой набойки, особенно, в последних плавках каждой кампании. Как показали проведенные полупромышленные плавки, принятая схема футеровки печи может обеспечить нормальный выпуск не более 6—8 плавков. Слиток, отливаемый в горячей шлаковой форме, имел плотное строение и чистую гладкую поверхность, что совершенно исключало необходимость дополнительной его очистки. В табл. 38 приведены средние показатели выплавки по каждой кампании, а в табл. 39 — химический состав металла, расход электроэнергии и вес металла и шлака на плавках одной из кампаний.

Таблица 38

Средние технико-экономические показатели полупромышленной выплавки хрома с выпуском металла и шлака

№ кампании	Число плавков в кампании	Состав шихты на 1 плавку, кг			Извлечение хрома, %	Расход алюминия, кг/т	Расход электроэнергии, мкдж/т	Использование алюминия, %
		окись хрома	алюминевый порошок	известь				
I	6	300	110—116	75	92,4	596	5616	90
II	9	300	114	75	95,6	570	5112	90
III	7	300	112	75	92,7	586	5724	90
IV	8	300	112	75	92,7	585	4860	90

Таблица 39

Результаты полупромышленной выплавки металлического хрома с выпуском металла и шлака (кампания IV)

№ плавки	Время плавки, мин	Расход электроэнергии, мкдж	Вес металла, кг	Вес шлака, кг	Состав металла, %					
					Cr	Si	Al	Fe	C	S
198	3—06	1987	110	334	97,71	0,43	0,78	0,68	0,054	0,018
199	1—19	886	241	276	96,86	0,32	1,04	0,54	0,044	0,014
200	1—14	756	198	303	96,98	0,35	0,63	0,60	0,044	0,022
201	1—15	799	188	306	97,47	0,32	0,35	0,64	0,034	0,019
202	1—13	842	195	315	97,79	0,22	0,15	0,64	0,049	0,020
203	1—11	734	197	309	98,69	0,40	0,15	0,69	0,039	0,019
204	1—09	734	187	318	98,90	0,34	0,17	0,59	0,029	0,022
205	1—11	756	199	335	98,03	0,37	0,42	0,64	0,073	0,022
Извлечено из печи			22	50	98,20	0,96	0,21	0,38	0,048	0,020

Из 30 проведенных плавов выпавшие по алюминию получены в пяти случаях, повышенное содержание углерода — в шести. Причиной увеличения содержания углерода в ряде плавов является неполный выход металла из печи и его контакт с электродами во время зажигания электрических дуг. В связи с низкой стойкостью магнезитовой набойки в ряде случаев (5 плавов) содержание кремния оказалось выше пределов стандарта. Содержание серы в металле было несколько ниже, чем при проведении внепечной алюминотермической плавки.

Максимальное извлечение хрома получено при даче на 300 кг окиси хрома 116 кг алюминиевого порошка, однако при этом металл содержал до 1% Al. Стандартный по содержанию алюминия металл был получен при количестве алюминиевого порошка, равном 112 кг. В этом случае извлечение хрома составляло 92,7%, хотя расход алюминия был на 10—15 кг выше, чем при проведении плавки на блок, вследствие повышенного угара алюминия.

Проведенными полупромышленными плавками показана возможность алюминотермического производства металлического хрома без последующей очистки поверхности слитка при выпуске металла в ошлакованный чугунный приемник. Технико-экономические показатели полупромышленной выплавки по принятой технологии близки к показателям промышленной электропечной плавки на блок и значительно превосходят показатели внепечного процесса. Даже при весьма небольшой стойкости футеровки печи, вызываемой разрушением магнезитовой набойки, проведение процесса с выпуском металла и шлака значительно уменьшает расход огнеупорных материалов по сравнению с плавкой на блок.

В целях дальнейшего совершенствования технологии алюминотермической плавки металлического хрома необходима разработка мероприятий по повышению стойкости футеровки, особенно набойки подины, что приведет не только к резкому снижению расхода огнеупоров и повышению производительности электропечи, но и к снижению содержания в металле таких вредных примесей, как железо, кремний и углерод.

7. СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Наряду с алюминотермическим процессом в настоящее время широко используется силикотермическое производство металлического хрома, позволяющее в ряде случаев получить металл необходимого качества, но с меньшими затратами на производство, главным образом благодаря снижению стоимости восстановителя.

Стоимость одной тонны алюминиевого порошка, изготовленного из алюминия марки А-0, составляет около 525 руб., в то

время как цена порошка кристаллического кремния наиболее качественной марки Кр0 не превышает 350 руб. за тонну, т. е. одно и то же количество восстановителя при силикотермическом восстановлении обходится на одну треть дешевле, чем при алюминотермии. Кроме того, практически при том же атомном весе, что и у алюминия, кремний, являясь четырехвалентным элементом, связывает (в расчете на 1 кг восстановителя) на одну треть больше кислорода, поэтому силикотермический процесс протекает при меньшем расходе восстановителя. Таким образом, стоимость восстановителя в процессах силикотермического восстановления снижается по сравнению с алюминотермией практически в два раза.

Резкое уменьшение стоимости восстановителя при силикотермической плавке делает этот процесс экономически целесообразным даже при некотором снижении извлечения хрома на плавке или при дополнительном расходе электроэнергии при выплавке в электропечи.

В то же время термодинамический анализ реакции силикотермического восстановления окиси хрома показывает, что при использовании в процессе выплавки извести и основности получаемого шлака около двух, полнота восстановления окиси хрома кремнием приближается к уровню наиболее распространенного внепечного алюминотермического процесса без применения заметных количеств флюсов.

Химический состав и стоимость кристаллического кремния различных марок приведены в табл. 40.

Таблица 40

Химический состав кристаллического кремния, %

Марка	Si не менее	Примеси, не более				Стоимость 1 т руб.
		Fe	Al	Cd	всего примесей	
Кр0	99,0	0,5	0,5	0,5	1,0	340
Кр1	98,0	0,7	0,8	0,5	2,0	335
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0	330
Кр3	95,5	1,5	1,5	1,5	4,5	305

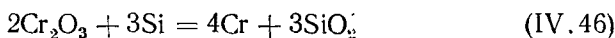
Алюминий и кальций, содержащиеся в кремнии в небольших количествах, не являются вредными при использовании кристаллического кремния в качестве восстановителя окиси хрома, так как эти элементы участвуют в восстановительных процессах, являясь более активными металлами, чем кремний. Содержание железа в кристаллическом кремнии марки Кр0 близко к его содержанию в алюминиевом порошке, изготовленном из первичных сортов алюминия. В связи с тем что расход кремния ниже,

чем алюминия, применение кремния марки Кр1 по количеству вносимого железа равноценно применению алюминиевого порошка, содержащего 0,5% Fe.

При использовании кристаллического кремния необходимо учитывать наличие в нем углерода, который не оговаривается ГОСТом. По данным [164], содержание углерода в кремнии может колебаться в пределах 0,05—0,25%, в связи с чем каждую плавку кремния необходимо контролировать на содержание углерода перед использованием в качестве восстановителя окиси хрома.

Кристаллический кремний является хрупким материалом, поэтому приготовление кремниевого порошка не вызывает затруднений.

При силикотермическом восстановлении окиси хрома по реакции



ΔH_{298} равно —225750 кДж/моль Cr_2O_3 , или 1485 кДж на 1 кг окиси хрома, что соответствует удельной теплоте процесса 35 кДж/г-атом.

Так как восстановимость окиси хрома не превышает 85%, то при протекании реакции (IV. 46) в реальных условиях выделяется $225750 \cdot 0,85 = 191890$ кДж/моль Cr_2O_3 , что соответствует удельной теплоте процесса 30 кДж/г-атом.

Приняв, что при температуре процесса теплосодержание жидкого хрома составляет 1658 кДж/кг, жидкой окиси хрома 2620 кДж/кг, и жидкого кремнезема 1465 кДж/кг, найдем необходимое количество тепла для нагрева и расплавления продуктов реакции восстановления 1 кг-моля окиси хрома кремнием:

$$Q = 1658 \cdot 104 \cdot 0,85 + 1450 \cdot 90 \cdot 0,85 + \\ + 2620 \cdot 152 \cdot 0,15 = 316\,900 \text{ кДж.}$$

Таким образом, при силикотермическом восстановлении окиси хрома выделяется всего 60% того тепла, которое требуется для расплавления продуктов реакции (IV.46), даже без учета тепла, необходимого для введения в состав шихты извести.

Количество хромового ангидрида, которое необходимо ввести в шихту силикотермической плавки хрома для нормального протекания процесса, может быть определено по уравнению [108]

$$g_{\text{CrO}_3} = \frac{\Delta H (g_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + g_{\text{Si}} + g_{\text{CaO}}) - Q_{\text{фркт}}}{q_{\text{CrO}_3} - \Delta H (1 + g_{\text{Si}})} \quad (\text{IV. 47})$$

где g_{CrO_3} — вес хромового ангидрида, кг;

$g_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ — вес окиси хрома, кг;

g_{Si} — вес кремния, необходимого для восстановления окиси хрома, кг;

g_{CaO} — вес извести в шихте, кг;

g_{Si} — вес кремния, необходимого для восстановления 1 кг хромового ангидрида, кг;

δH — оптимальная величина удельной теплоты процесса, кДж/кг;

$Q_{\text{факт}}$ — количество тепла, выделяющееся при восстановлении окиси хрома, кДж;

q_{CrO_3} — количество тепла, выделяющееся при восстановлении 1 кг хромового ангидрида, кг.

Подставляя в уравнение (IV.47) цифровые значения, получим

$$g_{CrO_3} = \frac{2500(100 + 23,5 + 83) - 191\,890}{7350 - 2500(1 + 0,42)} \approx 90 \text{ кг.}$$

Таким образом, введение термитных добавок для получения оптимальной теплоты процесса резко увеличивает расход восстановителя на единицу хрома и является практически неприемлемым. Также неприемлемым оказывается и предварительный подогрев шихты. Поэтому силикотермическое производство металлического хрома осуществляется только электропечным способом.

Одним из возможных вариантов электропечной технологии получения металлического хрома силикотермическим восстановлением окиси хрома является выплавка металла с предварительным расплавлением части окислов в электропечи. В этом случае при достаточном количестве расплавленных окислов оказывается возможным провести самопроизвольное восстановление окиси хрома кремнием при отключенной печи, что значительно уменьшает вероятность науглероживания металла электродами в процессе восстановительных реакций. При такой организации процесса проведение восстановительного периода плавки при включенной печи также снижает вероятность повышения углерода в металле, так как в зоне электрических дуг образуется не металлический хром, а силикохром с высоким содержанием кремния.

Таблица 41

Химический состав шихтовых материалов силикотермической выплавки металлического хрома, %

Материал	Cr_2O_3	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	C	S
Окись хрома	99,1	0,36	0,08	—	—	—	0,03	0,03
Известь	—	0,25	0,22	92,2	6,33	0,6	0,27	—
Кристаллический кремний	—	Fe 0,38	Si 99,25	Ca 0,04	—	Al 0,33	—	—

Ниже приведен краткий расчет шихты, удельной теплоты процесса и температуры силикотермического восстановления окиси хрома с предварительным расплавлением части окислов в электропечи.

При расчете шихты, проводимом на 100 кг окиси хрома, принято, что восстановимость хрома равна 85%, железа — 95%; основность шлака принята равной 1,75. Состав металла: Cr — 98% и Si — 1%. Использование кремния принимается равным 90%. Состав шихтовых материалов приведен в табл. 41.

Для восстановления окиси хрома и закиси железа, содержащихся в шихтовых материалах, и перехода в металл потребуется кремния

$$\frac{100 \cdot 0,9 \cdot 0,991 \cdot 84}{304 \cdot 0,9925} + \frac{100 \cdot 0,95 \cdot 0,036}{144 \cdot 0,9925} + \\ + \frac{100 \cdot 0,9 \cdot 0,991}{34 \cdot 0,98 \cdot 0,9925} \cdot 0,01 \approx 24 \text{ кг.}$$

Для получения в шлаке отношения $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO} = 1,75$ необходимо извести

$$\frac{(25,2 - 0,6) \cdot 60 \cdot 100 \cdot 1,75}{28(92,2 + 6,33)} \approx 95 \text{ кг.}$$

Минимально возможное количество окиси хрома в восстановительной части шихты определяется из условия получения в восстановительный период плавки силикохрома достаточной плотности. Чтобы образующийся силикохром имел плотность большую, чем плотность рудно-известкового расплава, необходимо, чтобы содержание кремния в нем не превышало 50%.

Для получения силикохрома с 50% Si в восстановительной части шихты необходимо иметь отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Si} = 1,4$ (с учетом некоторого угара кремния на колошнике), следовательно, минимальное количество окиси хрома в восстановительной части шихты составляет $1,4 \cdot 24 \approx 35 \text{ кг.}$

Таким образом, рудно-известковая часть шихты должна состоять из 65 кг окиси хрома и 95 кг извести, восстановительная — из 35 кг окиси хрома и 26,7 кг кремния (с учетом угара).

В результате проплавления рудно-известковой смеси приведенного состава образуется 160 кг расплава со следующим содержанием компонентов: Cr_2O_3 — 40,6%, CaO — 55,6%, MgO — 3,8%. На основании экспериментальных замеров температура расплава может быть принята равной 2070° К.

Теплосодержание этого расплава можно определить аддитивным сложением теплосодержаний его компонентов, откуда

$$\Delta H_{\text{распл}} = 160 [(1882,0 + 1344) \cdot 0,556 + (1517,3 + 825) \cdot 0,406 + \\ + (2157,9 + 1934 \cdot 0,038)] = 464\,000 \text{ кдж.}$$

Число грамм-атомов для шихты приведенного выше состава равно 7650; следовательно, удельная теплота процесса составляет

$$\delta H' = \frac{1485 \cdot 100 \cdot 0,85 + 464\,000}{7650} = 77,5 \text{ кДж/г-атом.}$$

Расчетная температура процесса при использовании уравнения (IV.4) равна:

$$T_{\text{пр}} = 10,75 \cdot 77,5 + 1420 = 2250^\circ \text{ К.}$$

При таком температурном режиме силикотермического процесса возможно самопроизвольное протекание восстановительного процесса при отключенной печи с достаточно полным разложением металла и шлака.

В табл. 42 приведены результаты силикотермической выплавки металлического хрома с предварительным расплавлением в электропечи навески извести и 65% окиси хрома [165].

Таблица 42

Результаты выплавки металлического хрома с частичным расплавлением окислов

№ плавки	Извлечение хрома %	Использование кремния %	Состав металла, %						Расход электроэнергии кДж/т
			Cr	Si	Al	Fe	C	S	
1	81,0	89,0	96,92	1,11	0,02	1,14	0,05	0,005	15500
2	83,5	92,5	97,25	1,18	0,02	0,98	0,05	0,009	14800
3	84,0	89,9	98,44	0,36	0,03	0,95	0,038	0,025	17200
4	86,5	90,5	98,02	0,74	0,02	0,86	0,029	0,007	16600

Плавки 1 и 2 проводились с проплавлением восстановительной части при отключенной печи, на плавках 3 и 4 восстановительный период плавки проводился под током. Температура шлака, замеренная вольфрам-молибденовой термопарой в конце процесса, оказалась равной для плавки 1 2200° К и для плавки 2 2190° К , что близко к расчетной величине. Сравнение результатов плавки, проведенных по обоим технологическим вариантам, показывает, что при проведении плавки 1 и 2 тепла экзотермических реакций и расплава очевидно несколько не хватало, в связи с чем восстановительные реакции прошли менее полно (извлечение хрома примерно на 3% меньше) при повышенном содержании кремния в металле. Из приведенных данных следует также, что при получении под дугами высококремнистого силикохрома (плавки 3 и 4) дополнительно науглероживания расплава не наблюдается. Использование кремния при обоих технологических вариантах находится в пределах 90%. Содержание серы в металле оказывается значительно меньшим, чем при внешнем алюминотермическом процессе.

В приведенных плавках содержание железа составляет около 1%. Следует отметить, что доля отдельных компонентов шихты в насыщении металлического хрома железом составляет: окись хрома — 50%, известь — 35%, кремний — 15%. Таким образом, известь, применяемую при силикотермическом получении металлического хрома, необходимо контролировать на содержание FeO, так как она является одним из основных источников загрязнения металла железом.

Таблица 43

Влияние количества извести в шихте на показатели силикотермического производства металлического хрома

№ плавки	Вес извести в шихте кг.	Основность шлака (расчетная)	Расход электроэнергии мдж/т	Вес металла кг	Извлечение хрома %	Использование кремния %
1	16,5	1,0	12300	16,49	75,8	89,5
2	18,5	1,1	11700	16,67	79,5	90,5
3	24,5	1,5	13100	16,98	82,0	90,4
4	27,5	1,65	17000	17,13	83,5	90,7
5	30,5	1,8	16200	17,29	84,2	93,2
6	33,5	2,0	12400	17,37	85,2	91,5
7	36,5	2,2	16600	16,84	84,0	89,2

Продолжение табл. 43

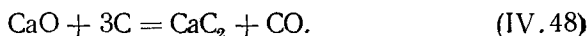
% плавки	Состав металла, %					Состав шлака, %					
	Cr	Si	Fe	C	S	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃
1	95,80	2,59	0,98	0,024	0,037	7,93	37,30	37,96	9,18	0,48	4,57
2	96,42	2,20	0,90	0,043	0,029	11,46	35,10	42,25	7,75	0,48	4,20
3	97,52	0,88	1,01	0,028	0,024	7,34	32,65	49,66	6,42	0,32	3,34
4	98,44	0,36	0,95	0,038	0,025	6,30	32,85	49,40	7,28	1,40	3,67
5	98,20	0,59	1,16	0,048	0,020	7,83	28,55	47,58	10,71	0,56	4,37
6	98,16	0,38	1,30	0,086	0,009	4,96	29,90	55,64	8,28	0,08	2,58
7	98,60	0,13	1,15	0,083	0,016	5,43	28,25	50,57	6,40	0,50	9,45

Результаты исследования влияния основности шлака на технико-экономические показатели силикотермического получения хрома сведены в табл. 43, из которой следует, что оптимальной расчетной основностью шлака является величина 1,9—2,0. При понижении расчетной основности шлака до 1,0 извлечение хрома снижается с 85,2 до 78,5%. При основности шлака выше 2,0 извлечение хрома и выход металла также начинают уменьшаться, так как дальнейшие добавки извести не улучшают условия протекания процесса, а лишь приводят к увеличению потерь ме-

талла в корольках. Изменение основности шлака вызывает закономерное изменение в металле таких примесей, как кремний, железо, углерод и сера. По мере увеличения расчетного отношения $(CaO + MgO) : SiO_2$ создаются более благоприятные условия для реакции (IV.46), а также для обессеривания металла, в результате чего содержание кремния и серы в металле снижается. На содержание кремния, кроме того, видимо, влияет и увеличение кратности шлака (в связи с увеличением количества высококремнистого металла, остающегося в шлаке в виде корольков). Содержание железа в металле возрастает пропорционально увеличению количества извести вследствие роста общего количества FeO в шлаке.

Присутствие в шлаке глинозема является следствием растворения засыпки, изготовленной из молотого шлака алюминиотермической плавки.

Содержание углерода в металле увеличивается с ростом основности шлака. Как показано в работе [166], при выплавке безуглеродистого феррохрома силикотермическим методом две трети углерода, содержащегося в металле, вносятся потоком угольных частиц, образующихся в результате анодного распыления материала электродов. Эти угольные частицы воспринимаются шлаком по реакции



Образование карбида кальция является основной причиной переноса углерода электродов через шлак в металл. Развитие реакции (IV.48), а следовательно, и степень науглероживания сплава, при прочих равных условиях определяется основностью шлака. Минимальное науглероживание металла в исследованных в работе [166] пределах наблюдалось при отношении $CaO : SiO_2$, равном 1,4—1,6. Для получения безуглеродистого феррохрома с содержанием углерода до 0,06% необходимо, чтобы кратность шлака не превышала 1,8.

При плавке металлического хрома силикотермическим методом состав шлака близок к составу шлака плавки безуглеродистого феррохрома, поэтому рост содержания углерода в металле по мере увеличения основности шлака также является следствием указанных в работе [166] факторов.

Существенное влияние на показатели силикотермической плавки оказывает крупность восстановителя (рис. 62). Если при электропечном алюминиотермическом получении металлического хрома крупность восстановителя практически не влияет на извлечение хрома, то при восстановлении окиси хрома кремнием извлечение хрома в зависимости от крупности порошка меняется в широких пределах: от 79 до 85%. Максимальное извлечение хрома достигается при использовании кристаллического кремния размером 0,5—1,0 мм, что, видимо, свидетельствует о некотором различии в протекании силикотермического и алюминиотермиче-

ского процесса, где максимальное извлечение наблюдается при размере зерна восстановителя, близком к крупности восстанавливаемого окисла.

Исследованием не установлено какое-либо закономерное изменение состава металла при использовании восстановителя различной крупности.

Средние технико-экономические показатели серии плавов, выплавленных по описанной технологии, оказались следующими [165]: извлечение хрома — 84%; расход кристаллического кремния — 450 кг/т; расход электроэнергии — 16600 мкдж/т; степень использования кремния — 90%.

Извлечение хрома при этом варианте силикотермического восстановления оказалось ниже, чем в алюминотермических процессах, однако несмотря на это, а также на дополнительный расход электроэнергии (по сравнению с печным процессом), благодаря снижению расходов на восстановитель получен существенный экономический эффект. Кратность шлака составила около 2,5. Состав металлического хрома был следующим: 96,92—98,44% Cr, 0,36—1,18% Si, 0,86—1,16% Fe, 0,029—0,050% C, 0,005—0,025% S.

Производство металлического хрома электросиликотермическим способом путем проплавки под дугами шихты, состоящей из технической окиси хрома, извести и кристаллического кремния (или безжелезистого силикохрома), было исследовано в работе Карсанова и др. [164].

На основании 16 кампаний плавов с использованием в качестве восстановителя кристаллического кремния авторы [164] получили зависимости некоторых характеристик процесса от количества кремния в шихте, представленные на рис. 63 как функции содержания кремния в металле. Как следует из рис. 63, извлечение хрома из окиси возрастает по мере увеличения количества восстановителя до 91%, что соответствует содержанию кремния в металле примерно 1,2%. Дальнейшее увеличение количества восстановителя практически не сказывается на величине I_{Cr} . Аналогичная зависимость наблюдается и при анализе изменения содержания окиси хрома в шлаке. Минимальный расход восстановителя и максимальное использование кремния наблюдается при количестве восстановителя, соответствующем

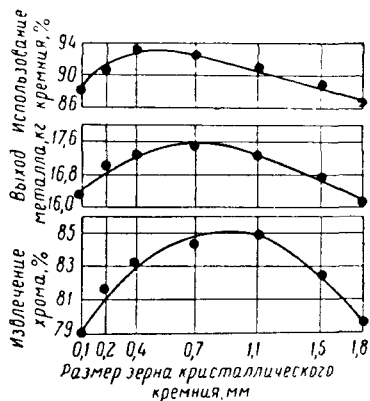


Рис. 62. Зависимость извлечения хрома, выхода металла и использования восстановителя от величины зерна кристаллического кремния

содержанию кремния в металле 0,8—1,2%. Исследование влияния количества извести в шихте показало, что наилучшие показатели обеспечиваются при основности шлака ($\text{CaO} + \text{MgO}$) : $\text{SiO}_2 = 1,8 - 1,9$. По данным [164], те же закономерности наблюдаются и при восстановлении окиси хрома безжелезистым силикохромом.

Выплавка металлического хрома с использованием в качестве восстановителя кристаллического кремния не позволила авторам [164] получить металл с низким содержанием углерода, поэтому более детально им

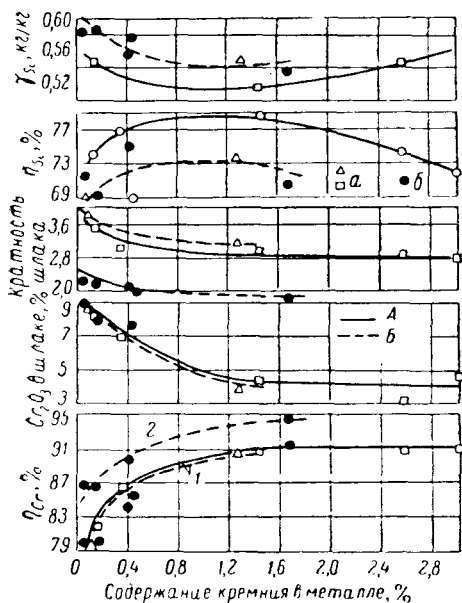


Рис. 63. Влияние содержания кремния в металле на показатели плавки металлического хрома с кристаллическим кремнием (а) и 50%-ным безжелезистым силикохромом (б) [164]:

А — основность шлака ($\text{CaO} + \text{MgO}$) : $\text{SiO}_2 = 1,9$; Б — основность около 2,1; η_{Cr} — извлечение хрома (1 — из окиси, 2 — из шихты); η_{Si} — использование кремния, γ_{Si} — удельный расход кремния

использованием в качестве восстановителя кристаллического кремния не позволила авторам [164] получить металл с низким содержанием углерода, поэтому более детально ими исследовалась двухстадийная выплавка хрома путем получения безжелезистого силикохрома восстановлением окиси хрома в присутствии кварца или кварцита углеродом с последующим использованием силикохрома в качестве восстановителя окиси хрома. Исследование зависимости содержания углерода в силикохrome от содержания кремния (рис. 64) показало, что при 45% Si в металле содержание углерода в силикохrome при 1870° К составляет 0,03%, в связи с чем выплавку силикохрома проводили на получение сплава, содержащего около 50% Si.

Лабораторные плавки силикохрома показали, что даже в условиях

крупнолабораторной печи можно успешно получать безжелезистый силикохром с низким содержанием углерода непрерывным процессом с закрытым колошником. Так как для плавки используются весьма чистые материалы, то процесс оказывается практически бесшлаковым. Подобная технология была опробована в промышленных условиях. Безжелезистый силикохром выплавляли в стационарной трехфазной дуговой печи при напряжении 65 в и силе тока 6530 а. Техническую окись хрома брикетировали с предварительным увлажнением на вальцевом прессе

Брикеты крупностью 5—30 мм имели следующее количество примесей: 0,26% FeO, 0,20% SiO₂, 0,036% С и 5,5% влаги. Кварц использовали такой же крупности и следующего химического состава: 98,5% SiO₂, 0,43% CaO, 0,43% Al₂O₃, 0,23% Fe₂O₃, 0,03% MgO и 0,003% P.

В качестве восстановителя использовали древесный уголь и нефтяной кокс крупностью 2—25 мм.

Всего за кампанию было получено около 6 т силикохрома со средним содержанием хрома 48,88% и кремния 49,98%. Содержание углерода уменьшалось в процессе отстаивания жидкого металла в копильнике в связи с всплыванием карбидных включений и составляло в слитке силикохрома 0,01—0,03%. Расход электроэнергии на 1 т силикохрома составлял 33700 мкдж, извлечение хрома — 94%, кремния — 77%.

Плавку металлического хрома проводили при напряжении 210 в и силе тока 2065 а. Окись хрома перед плавкой окомковывали на тарельчатом грануляторе с добавкой воды, содержание которой в готовых окатышах составляло в среднем 8,9%. Перед набором нагрузки на подину загружали 70—80% восстановителя, необходимого для одной плавки. За одну плавку проплавливали две навески шихты по 400 кг окиси хрома с соответствующим количеством извести.

После проплавления первой порции шихты выпускали шлак, загружали в печь остальной восстановитель и проплавливали вторую порцию шихты, после чего выпускали металл. Содержание примесей в полученном хrome было следующим: 0,2—1,0% Si, до 1% Fe, около 0,01% S, 0,01% P, 0,05—0,10% С. При работе на кристаллическом кремнии содержание углерода повышалось до 0,09—0,22%. Извлечение хрома из окиси хрома составляло 90%, использование кремния 85%, расход электроэнергии 15000 мкдж.

Сквозное извлечение хрома из окиси хрома на основании приведенных в работе [164] данных может быть подсчитано следующим образом.

В процессе выплавки металлического хрома проплавливалось 800 кг окиси хрома, на восстановление которой при извлечении

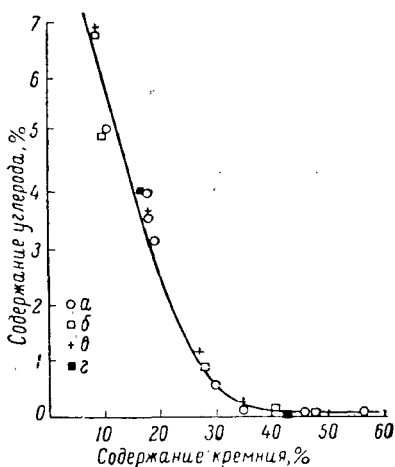


Рис. 64. Зависимость содержания углерода в безжелезистом силикохроме от содержания кремния при 1870° К [164]:

а — тигель из Al₂O₃; б — из BeO; в — из ZrO₂; г — из MgO

хрома 90% и использовании кремния 85% требовалось силикохрома (50% Si).

$$\frac{800 \cdot 0,9 \cdot 84}{304 \cdot 0,85 \cdot 0,5} = 460 \text{ кг.}$$

Следовательно, в металл переходило хрома из силикохрома 230 кг и из окиси хрома $\frac{800 \cdot 0,9 \cdot 104}{152} = 492$ кг. Суммарное извлечение хрома из его окиси в процессе равно:

$$I_{Cr} = \frac{492 \cdot 0,9 + 230 \cdot 0,94}{492 + 230} = 91,2\%.$$

Расход силикохрома на 1 т металла равен $460 : (230 + 492) = 640$ кг.

Суммарный расход электроэнергии на 1 т металлического хрома составляет $15\,000 + 33\,700 \cdot 0,64 = 36\,600$ мдж.

Таким образом, при силикотермическом производстве металлического хрома с использованием безжелезистого силикохрома извлечение хрома близко к показателям алюминотермической плавки, в связи с чем расход окиси хрома на тонну металла ниже, чем при выплавке с предварительным расплавлением части окислов; однако значительно больший расход электроэнергии (36 600 мдж против 16 600 мдж) приводит к тому, что получение металлического хрома с использованием безжелезистого силикохрома оказывается по затратам на 1 т металла близким к плавке с предварительным расплавлением части окислов в электропечи.

Сведения об одностадийном промышленном производстве металлического хрома в электропечи путем восстановления окиси хрома кристаллическим кремнием приведены в работе [4], согласно которой шихта промышленной плавки состоит из окиси хрома, кристаллического кремния, извести и плавикового шпата. Предварительно смешанные шихтовые материалы загружают в закрытую электропечь через шлаковое окно на некотором расстоянии от электродов, чтобы избежать контакта с ними и науглероживания металла. Шихтовая смесь подается в печь равномерно, по мере ее проплавления.

Одним из наиболее существенных факторов, обеспечивающих получение металлического хрома с низким содержанием углерода, в работе [4] считается напряжение на концах электродов; в качестве оптимального значения приводится величина напряжения 200—240 в как для однофазных печей с двумя электродами, так и для трехфазных печей. При этих значениях напряжения обеспечивается достаточно высокая дуга, снижающая науглероживание металла. Плавка ведется на основных шлаках с получением отношения $CaO : SiO_2 = 1,75$. Небольшие количества плавикового шпата добавляются для увеличения

жидкоподвижности шлака. Получаемый шлак хрупок и легко рассыпается при охлаждении.

По мере накопления расплава в печи шлак периодически сливается. После получения нужного количества металла на подине печи удаляют остатки шлака и металл разливают в изложницы. В некоторых случаях изложницы изготовляют со сплошным металлическим дном и огнеупорными стенками. После охлаждения металл чистят в дробеструйном аппарате и дробят до кусков необходимой величины. В работе [4] приведен следующий химический состав металлического хрома двух стандартных сортов:

1. Хром — не менее 97%, железо — до 1%, углерод — до 0,5%.
2. Хром — 97—99%, кремний — до 1%, углерод — до 0,2%.

Таким образом, данные работы [4] близки к результатам Карсанова и др. [164], получивших при восстановлении окиси хрома кристаллическим кремнием металлический хром с содержанием углерода 0,09—0,22%.

Из приведенных выше данных следует, что наиболее чистый по углероду силикотермический хром получается при выплавке с предварительным расплавлением части окиси хрома совместно с известью.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Электрохимическое производство металлического хрома путем электролиза водных растворов его соединений осуществляется уже более тридцати лет. Одним из первых вариантов электрохимической технологии является электролиз растворов хромовой кислоты. Раствор хромовой кислоты, применяемый в качестве электролита, готовится из хромового ангидрида с небольшими количествами серной кислоты. Результаты исследования основных технологических факторов на показатели процесса электролитического получения хрома из растворов хромовой кислоты приведены, например, в работе Сиоридзе [7].

Исследования, проведенные Сиоридзе, показывают, что при электролизе хромовой кислоты температура процесса должна поддерживаться в очень узких пределах $-23-25^{\circ}\text{C}$ ($296-298^{\circ}\text{K}$), так как повышение температуры, например, до 30°C снижает выход по току с $35-38\%$ до $21-25\%$ при возрастании расхода электроэнергии более чем в 2,5 раза.

Концентрация хромового электролита должна находиться в пределах $250-350\text{ г/л}$. Если при этих концентрациях хромового ангидрида выход по току меняется незначительно, то повышение концентрации Cr_2O_3 до 450 г/л приводит к заметному уменьшению выхода хрома по току.

При концентрации хромового ангидрида в электролите 350 г/л , плотности тока $2700-3000\text{ а/м}^2$ и температуре электролита $24-25^{\circ}\text{C}$ концентрация сульфат-ионов может меняться в пределах $2,5-4,5\text{ г/л}$ без существенного влияния на показатели процесса. При содержании ионов SO_4 свыше 5 г/л снижается выход по току; при концентрации сульфат-ионов ниже 2 г/л металлический хром не осаждается на катоде. При возрастании

продолжительности электролиза выход хрома по току уменьшается (табл. 44).

При электролизе металлического хрома в оптимальных условиях в электролизере конструкции Сиоридзе получены следующие расходные коэффициенты на 1 т металла: хромовый ангидрид — 2,1—2,2 т, электроэнергия 162000—180000 мкдж, свинец для анодов — 7,5 кг.

Таблица 44

Влияние продолжительности электролиза
на выход хрома по току
(плотность тока 3000 а/м²)

Концентрация, г/л		Выход по току, %. при продолжительности электролиза, ч		
хромового ангидрида	сульфат-ионов	24	48	72
350	3,5	38,8	33,8	30,0
350	3,5	33,4	32,4	—
250	2,5	35,7	34,2	—
250	2,5	38,0	37,2	—
450	4,5	29,7	29,2	26,3

По данным Марвина Юди [4], лучшие результаты по электроосаждению могут быть получены при следующем составе электролита и условиях проведения процесса:

Хромовый ангидрид, г/л	250
SO ₄ ²⁻ (в виде серной кислоты), г/л	2,5—3,0
Плотность электролита, г/см ³	1,175
Температура, °С	25
Плотность тока, а/дм ²	28
Расстояние между электродами, мм	62
Напряжение, в	5—6
Материал анода и ванны	Свинец
Материал катода	Алюминий

При полупромышленном производстве электролитического хрома [8] электролиз проводится в ваннах при силе тока 600—800 а (рис. 65). Анодом служит свинцовая водоохлаждаемая ванна, катодом — водоохлаждаемая труба из нержавеющей стали типа Х18Н10Т. Процесс проводится при следующих параметрах:

Концентрация хромового ангидрида, г/л	300—350
Концентрация сульфат-ионов, г/л	3—7
Ребочее напряжение, в	7—8
Плотность тока на катоде, а/дм ²	66—80
Температура электролита, °С	36—38

Выделяющийся из электролита металл покрывает катод чешуйчатым покровом, который удаляют обстукиванием катода молотком один раз в 2—3 ч. Промытый водой и просушенный хром подвергают очистке от свинца в водном растворе химически чис-

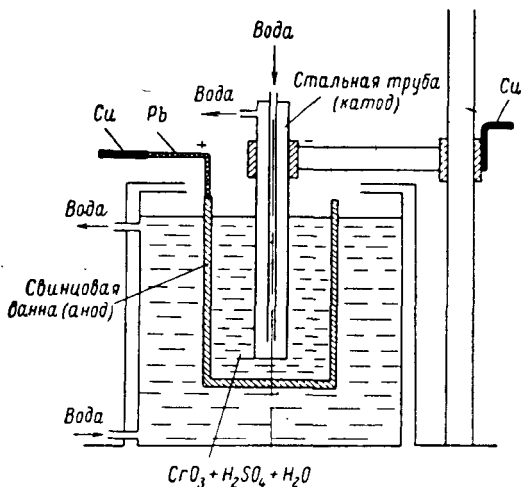


Рис. 65. Схема электролитной ванны [8]

той азотной кислотой при 70—75° С в течение 30—40 мин. Состав электролитического хрома, полученного электролизом хромовой кислоты, приведен в табл. 45.

Салли [2] приводит следующий типичный состав электролитического хрома полупромышленного производства: 0,05% Fe, 0,026% S, менее 0,01% Si и 0,007% N.

Таблица 45

Состав электролитического хрома, %

С	Si	Mn	S	P	Fe	Ni	Al	O	H	N
0,02	0,03	Следы	0,008	0,001	0,08	Следы	Следы	0,341	0,050	0,012
0,02	0,03	»	0,005	0,001	0,11	»	»	0,298	0,054	0,050
0,02	0,01	—	0,008	0,001	0,02	—	—	0,382	0,059	—

Для снижения содержания кислорода, серы, углерода, свинца и других примесей электролитический хром подвергают рафинированию в токе очищенного водорода при 1570° К. Схема установки для очистки водорода и рафинирования хрома, описанной в работе [8], показана на рис. 66. Рафинирование хрома проводится в вертикальных трубчатых электрических печах с футеровкой из шамотного кирпича. Внутренний диаметр рабочего прост-

ранства печи 70 мм, рабочая длина 500 мм. Загрузка печи хромом составляет 5,5—6 кг, длительность рафинировки хрома 60 ч. Содержание примесей в рафинированном хrome находится в следующих пределах: 0,002% O, 0,015% N, 0,0001% H, 0,022% Si, 0,055% Fe, 0,0013% Pb, $<1 \cdot 10^{-4}$ Sn, $<1 \cdot 10^{-4}$ Sb, $<1 \cdot 10^{-4}$ Bi, $<1 \cdot 10^{-4}$ Cd.

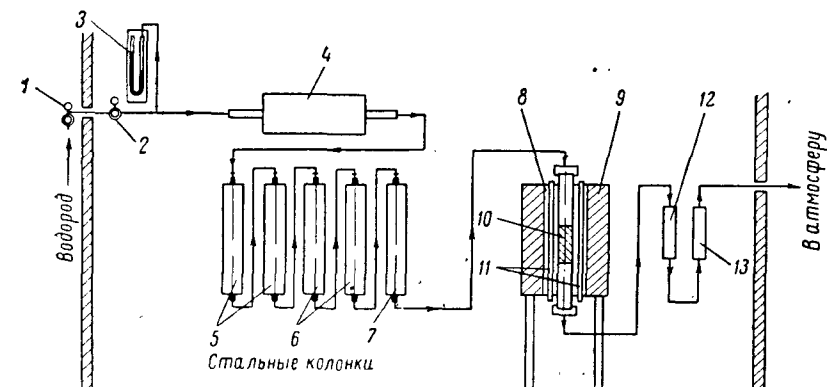


Рис. 66. Схема установки для очистки водорода и рафинирования хрома [8]:
 1 — пробковый кран; 2 — редуктор; 3 — ртутный манометр; 4 — печь с платинированным асбестом; 5 — силикагель; 6 — фосфорный ангидрид; 7 — асбестовая вата; 8 — силтиковая печь для рафинирования хрома; 9 — огнеупорная кладка; 10 — хром; 11 — силтиковые стержни; 12 — фильтр; 13 — ротаметр

В работе [8] приведены следующие технико-экономические показатели полупромышленного производства рафинированного хрома:

Расход хромового ангидрида, т/т:	
на электролитический хром	2,2
на рафинированный хром	2,3
Расход серной кислоты, кг/т	15
» азотной кислоты, т/т	0,32
» водорода, м ³ /т	6340
» электроэнергии, мдж/т	277200
Выход хрома по току, %	32,2

В табл. 46 приведена калькуляция себестоимости 1 т электролитического хрома.

Из таблицы следует, что вследствие высокой стоимости хромового ангидрида и других материалов, используемых при электролизе, а также значительных энергетических и трудовых затрат цена тонны электролитического хрома оказывается очень высокой. По данным [4], производство электролитического хрома из растворов хромовой кислоты в Соединенных Штатах Америки (предприятиями Объединенной корпорации углерода и карбида) в 1950—1956 гг. не превышало 200 кг в месяц.

В качестве более дешевого хромового сырья для производства электролитического хрома могут быть использованы хромово-аммонийные квасцы, получаемые непосредственно из руд и концентратов, а также из высокоуглеродистого феррохрома путем кислотного выщелачивания [4, 2] или путем анодного растворения феррохрома с последующим переводом в хромоаммонийные квасцы [167].

Таблица 46

Себестоимость 1 т электролитического хрома [18]

Статьи расхода	Расход на 1 т металла, руб.	
	электролитический хром	рафинированный хром
Хромовый ангидрид	869	896
Вспомогательные материалы	739	2239
Износ малоценного инвентаря	100	302
Электроэнергия	857	2595
Заработная плата производственных рабочих	1590	4816
Текущий ремонт и содержание основных средств	440	1333
Прочие цеховые расходы	1443	4386
Общезаводские расходы	698	2115
Заводская себестоимость	6737	18681
Внепроизводственные расходы	—	498
Полная себестоимость	6737	18730

Раствор хромовых квасцов, приготовленный из хромовой руды с 38—48% Cr_2O_3 , содержит следующие количества примесей (г/л): железа 0,17, алюминия — 0,05—0,20, свинца — 0,02—0,03, магния — 0,1, ванадия — 0,005, никеля — 0,001, окиси кремния — 0,03. В случае применения питающего раствора из квасцов, изготовленных из феррохрома, содержание примесей в нем следующее (г/л): железа — 0,1—0,3, алюминия — 0,01, свинца — 0,02, титана — 0,02, ванадия — 0,18, марганца — 0,003, меди — 0,003, никеля — 0,006, молибдена — 0,005, окиси кремния — 0,05.

В этом процессе электролит представляет собой раствор сульфатов трехвалентного и двухвалентного хрома и сульфата аммония. Питающим раствором является водный раствор хромово-аммонийных квасцов, который подается в катодную камеру двухкамерного электролизера.

Электролиз растворов квасцов трехвалентного хрома имеет ряд преимуществ перед получением хрома из хромовой кислоты [4]: на восстановление единицы металла расходуется в два раза меньше электроэнергии; оказывается возможным значительно повысить выход хрома по току, что приводит к суммарному снижению расхода электроэнергии в 4—6 раз по сравнению с элект-

тролизом хромовой кислоты. Однако в этом случае необходим электролизер более сложной конструкции; кроме того, требуется тщательный контроль за технологическими параметрами процесса, так как хромовые квасцы содержат значительно большее, чем хромовая кислота, количество примесей, что сужает область условий, при которых возможно эффективное осаждение качественного металла.

Выход металла по току и качество хрома при электролизе растворов хромовых квасцов зависят от таких факторов, как температура католита, скорость его циркуляции, плотность тока, подготовка катода, величина рН электролита, концентрация хрома, сульфата аммония и отношение концентраций $Cr^{2+} : Cr^{3+}$.

Ниже приведены типичные условия электроосаждения хрома из хромовоаммонийных солей [4]:

Площадь погруженной части катода, $дм^2$	67,5
Материал катода	Нержавеющая сталь или алюминий
Материал анода	Свинец с 1% Ag
Плотность тока на катоде, $а/дм^2$	9
Рабочее напряжение, в	4,2—4,3
Температура ванны, °К	331—333
Время осаждения, ч	96
Выход по току, %	60
Расход электроэнергии, $мгдж/кг$ хрома	39,6

При плотности тока $11,0 а/дм^2$ производительность ванны возрастает на 50 %, однако расход электроэнергии увеличивается до $45,72 мгдж/кг$ хрома.

Расходные коэффициенты на получение 1 т металлического хрома описанным методом следующие [2], т:

Хромовый концентрат (41, 45% Cr_2O_3)	3,720
Серная кислота (93% H_2SO_4)	5,027
Известняк	3,318
Известь	1,660
Сернокислый аммоний	0,325
Сернокислый натрий	0,137
Сквозное извлечение хрома составляет	95%
Расход электроэнергии	45000 $мгдж$

При тщательном соблюдении технологических параметров электролитического хром, полученный электролизом растворов хромовых квасцов, имеет следующее количество примесей: 0,15—0,32% O (0,4—1,0% Cr_2O_3), до 0,03% S, 0,1—0,4% Fe. Спектральным анализом обнаружены следы кальция, магния, алюминия, кремния, свинца и меди [2].

Количество получаемого этим методом хрома до последних лет было также невелико. В США, например, в пятидесятых годах его производствo (на опытном заводе Горного бюро США) не превышало 25 кг в сутки. В работе Кароселла и Меттлера дается описание первой промышленной установки США для полу-

чения металлического хрома электролизом серноокислых растворов производительностью 2000 т в год [168].

Количество примесей в электролитическом хrome может быть значительно снижено при проведении предварительной очистки хромовых растворов.

В работе [169] показана возможность глубокой очистки солей трехвалентного хрома методом осадочно-адсорбционной хроматографии, основанном на использовании малорастворимых реагентов-комплексобразователей, способных давать с катионами примесей устойчивые комплексы, и на адсорбции этих комплексов на пористых сорбентах. В качестве реагента-комплексобразователя использовали железистосинеродистый калий, образующий труднорастворимые осадки с катионами большого ряда тяжелых элементов и не реагирующий с ионами трехвалентного хрома. Сорбентом служил активированный уголь (примерно в 10-кратном количестве от веса примесей металлов).

Проведенные опыты показали, что глубокая очистка раствора от примесей железа ($<0,005 \text{ мг/л}$) достигается в том случае, если железистосинеродистый калий добавляется в количестве, теоретически необходимом для получения комплекса $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Дальнейшее увеличение количества реагента не дает эффекта. В работе [169] также показано, что этот метод обеспечивает глубокую очистку раствора от кобальта, меди и никеля — до остаточной концентрации $10^{-5} - 10^{-4} \%$.

Глубокая очистка металлического хрома может быть достигнута путем йодидного рафинирования, позволяющего получать пластичный хром при комнатной температуре [56, 33, 170 и др.]. Конструкция установки и исследования процесса йодидного рафинирования электролитического хрома приведены, например, в работах Емельянова и др. [33, 171, 172]. В аппарате, использованном Емельяновым и др., применялась колба из прозрачного кварца диаметром 45—60 мм и длиной 700—800 мм; накаливание нити осуществлялось индукционным нагревом (рис. 67). Внутри колбы находилась спираль из вольфрамовой или молибденовой проволоки диаметром 2—4 мм (4—6 витков), к концам которой присоединяли тонкую вольфрамовую нить накала диаметром 0,05 мм. Часть колбы, в которой находилась спираль, обогревалась специальной печью. Внутри колбы помещали навеску электролитического хрома (200—250 г). В трубке, подключенной к вакуумной системе, находилась ампула с 5—6 г йода. После откачивания воздуха в течение нескольких часов при 1070—1170° К до $1 \cdot 10^{-7}$ бар колба (с ампулой) отпаивалась от вакуумной системы и охлаждалась. Затем ампула с йодом разбивалась и йод перегонялся в колбу путем кратковременных нагревов трубки, после чего трубка с ампулой отпаивалась. Вся установка помещалась в большую трубчатую печь с окном, через которое оптическим пирометром измерялась температура нити.

Исследованиями [33] установлено, что наименьшая темпера-

тура, при которой начинался процесс образования йодидов хрома, составляла 1020°K . Выше 1220°K колбу не нагревали, чтобы избежать просачивания атмосферных газов. Термическое разложение йодидов хрома на накаливаемой нити начиналось при 1270°K и продолжалось до 1470°K . Во время рафинирования температура колбы поддерживалась равной $1070\text{--}1120^{\circ}\text{K}$, нити — $1370\text{--}1420^{\circ}\text{K}$. В процессе йодидного рафинирования образуются, по крайней мере, два йодида — CrJ_2 и CrJ_3 , поэтому про-

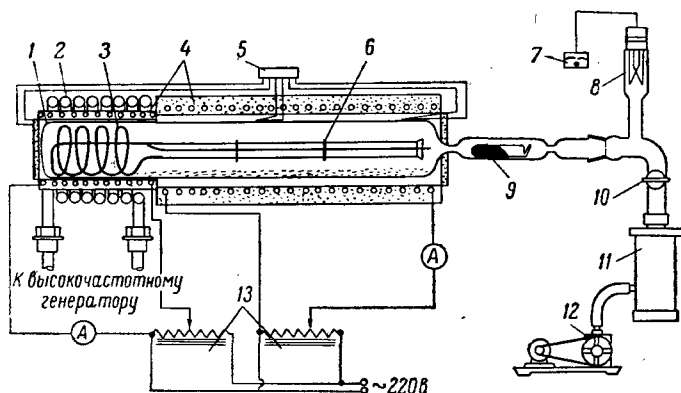
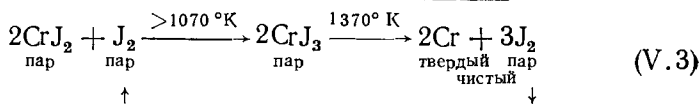
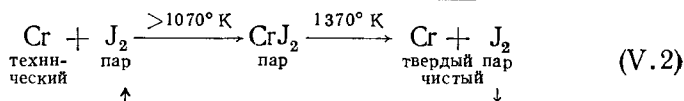
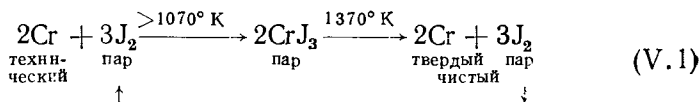


Рис. 67. Схема аппарата для йодидного рафинирования хрома [172]:

- 1 — кварцевая колба; 2 — индуктор высокочастотного генератора; 3 — спираль из толстой вольфрамовой или молибденовой проволоки; 4 — печь; 5 — гальванометр; 6 — фарфоровые изоляторы, поддерживающие нить накала; 7 — вакуумметр; 8 — малометрическая лампа; 9 — ампула с йодом; 10 — кран; 11 — диффузионный насос; 12 — форвакуумный насос; 13 — лабораторные автотрансформаторы

цессы очистки хрома, протекающие в колбе, можно описать следующими уравнениями [33]:



Длительность процесса рафинирования составляет 15—20 ч. В табл. 47 приведены данные химического анализа на содержание примесей в исходном электролитическом и полученном Емельяновым и др. йодидном хrome.

Содержание примесей в хrome, % (вес.)

Примеси	До очистки		После очистки		
	До очистки	После очистки	Примеси	До очистки	После очистки
Железо	0,035	0,03	Висмут	0,00008	0,000035
Медь	0,065	0,003	Кадмий	0,00045	0,0004
Кремний	0,04	Следы	Азот	0,04	0,003
Титан	0,04	»	Кислород	0,03	0,0012
Алюминий	0,02	0,02	Водород	0,004	0,00045
Свинец	0,0017	0,0017	Углерод	0,03	0,006

Как видно из таблицы, электролитический хром при йодидном рафинировании очищается от кремния, титана, меди, железа, азота, кислорода, водорода и углерода, в то время как содержание алюминия, свинца, висмута и кадмия остается после рафинирования практически на том же уровне. В рафинированном металле полностью отсутствовали марганец, никель, ванадий, молибден, вольфрам, мышьяк, сурьма и бор (в исходном металле эти примеси не определяли). Металлический хром после йодидного рафинирования пластичен в литом состоянии (удлинение при растяжении 9—16%).

Таблица 48

Химический состав хрома, очищенного возгонкой, %

Примеси	Алюминотермический хром		Электрический хром	
	исходный	очищенный	исходный	очищенный
O	0,13—0,15* 0,163—0,141**	0,05—0,057* 0,0418**	0,034—0,037* 0,0152**	0,01—0,022**
N	0,13—0,16 0,202—0,290	0,04* 0,0349**	0,01—0,03* 0,0139—0,0153**	0,005—0,016*
H	<0,01		0,005—0,006	0,001
C	0,09—0,13	0,08—0,055	0,018—0,025	0,01
Si	0,33—0,79 0,45—0,51**	0,24—0,28 0,14—0,23***	0,043—0,05	0,01—0,042
S	0,02—0,02	0,003	0,01—0,004	—
Fe	0,61—0,82 0,78—0,9***	0,57—0,43 0,72—0,45	0,03—0,057	0,01—0,022
Mn	0,01—0,015 0,006***	0,004 0,007—0,005***	0,003—0,08	~0,001
Al	0,69—0,30	0,048—0,08	0,01—0,02	0,016
Ni	0,09—0,01***	0,003—0,05***	0,001—0,002	0,002
Ti	0,015—0,02*** 0,09—0,01	0,002—0,02*** 0,007	0,006—0,0008 0,007—0,004	0,002 0,001—0,003
Cu	0,27***	0,06***		

* Анализ проводили химическим методом.
** Методом вакуум-плавки.
*** Спектральным методом.

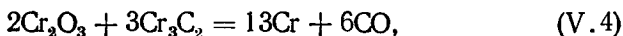
Агеев и Трапезников [173] использовали другой способ получения чистого хрома — возгонку в вакууме в атмосфере паров хрома при 1730—1830° К. Очистке подвергался как электролитический, так и алюминотермический хром (табл. 48).

2. КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Рассмотрение термодинамических условий восстановления окиси хрома углеродом показывает, что в вакууме этим методом может быть получен металлический хром с низким содержанием углерода. Изучению условий протекания карботермического восстановления окиси хрома и взаимодействию карбидов хрома с его окисью посвящено значительное количество экспериментальных работ [174—178 и др.].

В работе [11] установлено, что восстановление окиси хрома углеродом начинается в вакууме при 970° К. При 1370° К и давлении $1,2 \cdot 10^{-2}$ бар металл содержал 6,3% С, при повышении температуры до 1730° К содержание углерода понижалось до 0,38%, а при плавке в атмосфере гелия — до 0,09%. В последнем случае содержание хрома в металле составляло 97%; остальное приходилось на связанный с хромом кислород. Восстановительные процессы при 1730° К сопровождались высоким испарением хрома.

Самсонов и Косолапова [177], исследовавшие протекание в вакууме реакции



нашли, что при стехиометрическом составе шихты при 1920° К в продуктах реакции находилось 95,8% Cr, 0,7% карбида хрома и 3,5% окиси хрома. При содержании окиси хрома в шихте в количестве 90% от стехиометрического и 1870° К содержание хрома повышалось до 98,1%. Окись хрома в продуктах реакции отсутствовала; количество карбида Cr_7C_3 составляло 1,89% (0,17% С).

Зависимость содержания углерода и кислорода в продуктах восстановления окиси хрома древесным углем от количества восстановителя в шихте исследовалось Карсановым и др. [179] (рис. 68). Приведенные на рис. 68 кривые относятся к температуре 1670° К и остаточному давлению в системе $(0,7—1,3) \cdot 10^{-4}$ бар. В этих условиях при содержании углерода в металле 0,02—0,03% содержание кислорода составляет 0,8—1,0%. Дальнейшее уменьшение количества кислорода в металлическом хrome возможно лишь в случае резкого повышения содержания углерода.

На рис. 69 показана зависимость содержания углерода и кислорода в металле от продолжительности выдержки шихты, состоящей из 100 г окиси хрома и 24,5 г пекового кокса, при

1670° К. Из рис. 69 следует, что в течение первых 3—4 ч восстанавливается около 90% окиси хрома, а для снижения содержания углерода до 0,03% требуется выдержка в течение 10—12 ч. После пятичасовой выдержки рентгеновский анализ не обнаруживает других фаз, кроме α -раствора хрома.

Опыты Карсанова и др. показали, также, что при протекании процессов восстановления испаряются заметные количества хрома (при 1420° К улет составляет 2—5% в течение первых 6—8 ч и более 16% при выдержке, равной 20 ч).

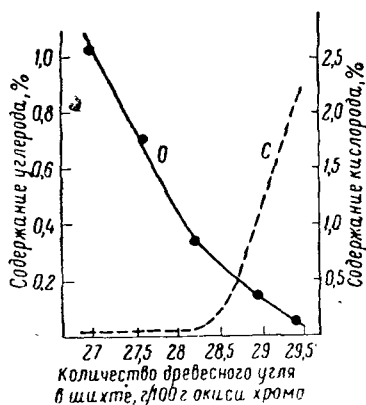


Рис. 68. Зависимость содержания углерода и кислорода в металле от количества древесного угля в шихте (1670° К) [179]

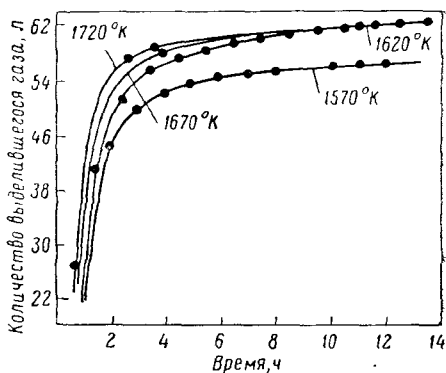


Рис. 69. Влияние температуры на скорость восстановления окиси хрома углеродом [179]

На основании исследования процесса карботермического восстановления окиси хрома Карсановым и др. [179] был предложен двухстадийный процесс, в котором на первой стадии происходит восстановление окиси хрома углеродом при обычном давлении, а на второй — обезуглероживание полученного продукта избытком окиси хрома в вакууме. Проведенные опыты показали, что в результате восстановления окиси хрома углеродом при 1570—1670° К, атмосферном давлении и составе шихты, обеспечивающем получение на второй стадии безуглеродистого хрома, образуется продукт, содержащий 6—6,5% С и до 8% О. Продолжительность этой стадии не более 2 ч, включая 1 ч разогрева шихты до заданной температуры. Полученный продукт измельчают, брикетируют, а затем в вакуумной печи доводят содержание кислорода в металле до 0,5%, а углерода до 0,02—0,03%.

Такая организация процесса значительно сокращает время, необходимое для протекания реакций, и на 80% уменьшает количество окиси углерода, откачиваемой вакуумной системой, что имеет большое практическое значение.

В табл. 49 проведено сравнение состава карботермического хрома с алюминотермическим и электролитическим [179].

Таблица 49

Содержание примесей в металлическом хrome, %

Хром	Fe	Al	Si	Cu
Алюминотермический	0,03—0,6	0,2—0,6	0,1—0,3	0,03—0,06
Электролитический . . .	0,001—0,01	—	—	≤0,001
Полученный восстановлением окиси хрома древесным углем	0,02—0,1	Следы	0,4—0,06	—

Продолжение табл. 49

Хром	C	S	O	N
Алюминотермический .	0,02—0,03	0,01—0,03	0,1—0,2	0,05—0,3
Электролитический . .	0,02—0,03	0,02—0,03	0,3—1,0	0,05—0,15
Полученный восстановлением окиси хрома древесным углем	0,02—0,03	≤0,01	0,5—1,0	0,01—0,1

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ ХРОМА МАГНИЕМ

Технологическая схема и конструкция реактора для магнийтермического восстановления хлорида хрома описана в работе [13]. Эта технологическая схема предусматривает проведение электролиза расплавленного хлористого магния, образующегося в процессе восстановления металлического хрома, что позволяет извлекать и повторно использовать как хлор, так и магний (рис. 70).

Реактор и вакуумный муфель для восстановления хлорида хрома магнием показаны на рис. 71. Установка состоит из железного тигля, футерованного порошком поваренной соли, высушенной при 770° К. Тигель с навеской шихты помещают в муфель из жаропрочной стали, верхняя часть которого находится в электрической печи сопротивления.

Температурный режим нагрева и проведения восстановительной реакции выбирали таким образом, чтобы обмазка из хлористого натрия не расплавлялась; это обеспечивало при использовании чистого хлорида хрома отсутствие железа в металлическом хrome. Шихта состояла из смеси хлорного хрома, хлористого натрия и магниевой стружки. Перед началом процесса верхняя часть реактора нагревалась в печи до 570° К; затем из системы откачивали воздух, заполняли ее гелием и продолжали нагрев до 1070° К. При этой температуре давалась выдержка в течение 2 ч,

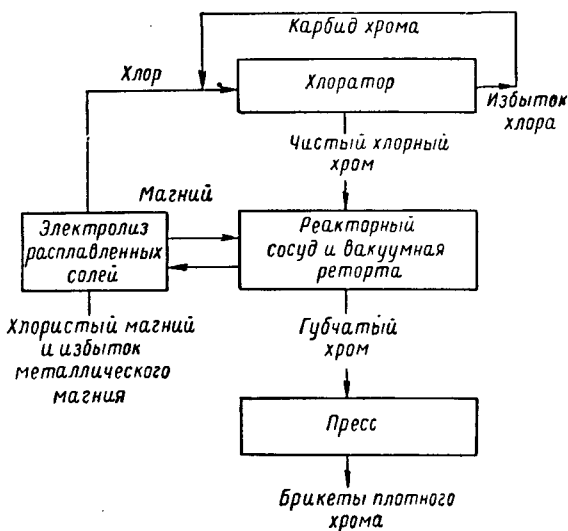


Рис. 70. Технологическая схема магнийтермического производства хрома из его хлорида [2]

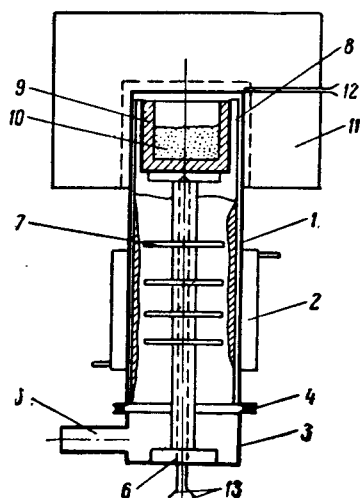


Рис. 71. Реактор и вакуумный муфель для восстановления хлорида хрома магнием [13]:

1 — муфель из жаропрочной стали; 2 — водяное охлаждение; 3 — донная часть; 4 — резиновое уплотнение; 5 — выпускной канал; 6 — опора из нержавеющей стали; 7 — преграждающие насадки; 8 — железный тигель; 9 — обмазка из поваренной соли; 10 — садка; 11 — электропечь; 12 и 13 — термопары

необходимая для завершения восстановительных реакций. После охлаждения до 770°K из системы откачивали гелий до остаточного давления $1 \cdot 10^{-6}$ бар и снова нагревали и выдерживали при 1070°K . В этих условиях оказывалось возможным провести практически полную возгонку хлоридов натрия и магния. Общее время процесса составляло 4 ч. Металлический хром получался в виде тонкого порошка, содержащего 99,4% Cr, следы хлоридов и некоторое количество кислорода.

Гильберт и др. [180] приводят следующий типичный состав металлического хрома, полученного восстановлением его хлорида магнием: 1,1% Mg (в виде MgO), 0,81% Cr₂O₃, 0,039% хлорида хрома, 0,01% Fe и менее 0,01% суммы Al + Ca + Ni + Si + Ti + Zr. Содержание окиси магния может быть уменьшено до 0,05% путем обработки металла в 30%-ной азотной кислоте.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Металлотермическое производство металлического хрома характеризуется весьма большой материалоемкостью вследствие высокой стоимости материалов, расходуемых на плавку, особенно окиси хрома. При внепечном алюминотермическом способе производства доля шихтовых материалов в себестоимости металла составляет около 95%, в том числе удельный вес окиси хрома — 73% [181].

Таким образом, стоимость окиси хрома, расходуемой на выплавку, является наиболее важным фактором среди показателей, формирующих себестоимость металлического хрома.

В настоящее время действуют следующие отпускные цены на окись хрома различных марок:

Марка	OX1	OX2	OXЭ	OXВ	ОХМ
Цена, руб/т	920	860	700	665	665

Для производства металлического хрома используется окись хрома трех последних марок, главным образом марки ОХМ.

В последние годы производство окиси хрома развивается очень интенсивно как в количественном, так и в качественном отношении. Так, в период с 1950 по 1956 гг. производство окиси хрома возросло в 10 раз. Если к началу семилетки выпуск хромовых соединений (хромата и бихромата натрия) составлял на душу населения в СССР 200 г (в США — 650 г), то за семилетку выпуск хромовой продукции возрастет в 3,6 раза, в результате чего Советский Союз вплотную приблизится к США по этому показателю [182].

За этот же период проведено значительное совершенствование технологических процессов, позволяющее резко сократить затраты на производство окиси хрома. Так, по данным Крапивнера и Поляка [182], уточненные расчеты себестоимости окиси хрома, получаемой различными методами, дают следующие результаты, руб/т:

Окись хрома, получаемая из хромового ангидрида и бихромата калия	565
Окись хрома, получаемая из бихромата аммония	562
Окись хрома, получаемая с применением в качестве восстановителя хлористого аммония	566
Окись хрома, получаемая из бихромата калия по схеме, усовершенствованной УНИХИМ	531
Окись хрома, получаемая из нитратного маточника	426

Таким образом, стоимость окиси хрома, получаемой из нитратного маточника на 239 руб. ниже, чем отпускная цена окиси хрома марки ОХМ. Если принять транспортные расходы равными 6 руб/т, то стоимость окиси хрома при ее получении из нитратного маточника в расчете на одну тонну металлического хрома составит 713 руб., что приводит к снижению себестоимости металла на 26%.

Ниже приведена оценка себестоимости 1 т металлургического хрома при различных способах его получения. Во всех расчетах стоимость 1 т окиси хрома принята равной 432 руб.

1. ВНЕПЕЧНАЯ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЛАВКА

В табл. 50 приведена калькуляция себестоимости 1 т металлического хрома, полученного внепечным алюминотермическим способом на порошкообразной шихте с применением натриевой селитры. Себестоимость внепечного алюминотермического хрома

Таблица 50

Калькуляция себестоимости 1 т металлического хрома, полученного внепечным алюминотермическим методом с применением натриевой селитры

Статьи расхода	Количество т	Цена руб.	Сумма руб.	% к итогу
Окись хрома	1,650	432,00	712,80	64,3
Алюминиевый порошок (первичный)	0,624	525,62	327,99	29,0
Натриевая селитра	0,129	73,71	9,51	0,8
Магнезитовый кирпич	0,104	38,13	3,97	0,3
Магнезитовый порошок	0,140	15,32	2,14	0,2
Основная зарплата	—	—	10,13	0,7
Энергетические затраты	—	—	2,03	0,2
Амортизация	—	—	2,38	0,2
Сменное оборудование, инструмент и малоценный инвентарь	—	—	2,07	0,2
Текущий ремонт и содержание основных средств	—	—	7,88	0,7
Цеховые расходы	—	—	20,61	1,8
Общезаводские расходы	—	—	22,32	2,0
Внепроизводственные расходы	—	—	7,21	0,6
Итого	—	—	1131,13	100,0

может быть существенно уменьшена по сравнению с данными табл. 50 при внедрении некоторых усовершенствований технологического процесса. Например, переход на выплавку алюминотермического хрома внепечным методом с предварительным нагревом шихты, позволяющим полностью отказаться от применения термитных добавок, увеличивает расходы по переделу (дополнительные затраты на нагрев шихтовых материалов) на 9—10 руб/т, в то время как сумма экономии от снижения расхода алюминия составляет 34,6 руб/т, а стоимость натриевой селитры — 9,5 руб/т. Следовательно, суммарная экономия от внедрения технологии выплавки с предварительным нагревом шихты составляет не менее 34 руб/т металла.

Приведенная в табл. 50 себестоимость металлического хрома составлена без учета возможной реализации шлака. Даже при использовании шлака только для нужд огнеупорной промышленности (цена шлака 10,1 руб/т) снижение затрат на 1 т металлического хрома при кратности шлака 1,37 составляет 14 руб.

Снижению затрат на производство внепечного алюминотермического хрома может способствовать также проведение организационно-технических мероприятий по уменьшению стоимости передела. Например, в сумму основной зарплаты производственных рабочих в табл. 50 включена стоимость ручной очистки и выборки металлической крошки. После внедрения очистки слитка в дробеструйном аппарате и механизированного отделения крошки от шлака и огнеупоров затраты на выполнение этих работ (с учетом увеличения энергетических затрат и амортизации) сокращаются примерно на 3,5 руб/т.

Таким образом, с учетом внедрения только указанных выше мероприятий и снижения стоимости окиси хрома, затраты на производство внепечного алюминотермического хрома могут быть приняты равными примерно 1080 руб/т.

Значительное снижение стоимости металлического хрома можно получить при проведении плавки на окатанной шихте. В этом случае извлечение хрома увеличивается на 3—4% по сравнению с плавкой на порошкообразной шихте; количество селитры даже при проведении плавки без подогрева шихты снижается до 41,5 кг/т хрома; расход калиевого хромпика при окатывании составляет 28 кг/т [183]. С учетом затрат на окатывание шихты себестоимость алюминотермического хрома составляет 1065 руб, т. е. почти на 6%, ниже чем указано в табл. 50.

2. ЭЛЕКТРОПЕЧНАЯ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЛАВКА

При производстве алюминотермического хрома в электропечи с предварительным расплавлением части окислов и при работе без выпуска металла и шлака, основное технологическое оборудование (кроме электропечей), планировка цеха и штаты произ-

водственных рабочих и обслуживающего персонала остаются примерно теми же, что и при внепечном производстве. Поэтому затраты по таким статьям, как стоимость огнеупоров, основная зарплата производственных рабочих, энергетические (кроме технологической электроэнергии) и амортизационные затраты, стоимость сменного оборудования, инструмента и малоценного инвентаря, затраты на текущий ремонт и содержание основных средств, цеховые, общезаводские и внепроизводственные расходы можно принять на уровне, приведенном в табл. 50, т. е. 77 руб. 24 коп. на 1 т металла. В табл. 51 приведена калькуляция себестоимости алюминотермического хрома при выплавке с частичным расплавлением окислов в электропечи (без окатывания шихты) [183].

Таблица 51

Калькуляция себестоимости 1 т металлического хрома, полученного электропечным алюминотермическим методом (на блок)

Статьи расхода	Количество	Цена руб.	Сумма руб.	% к итогу
Окись хрома, т	1,564	432,00	675,68	63,6
Алюминиевый порошок (первичный), т	0,5663	525,62	297,66	28,0
Натриевая селитра, т	0,0208	73,71	0,80	0,1
Известь, т	0,1345	15,60	2,10	0,2
Технологическая электроэнергия, мдж	2470	0,0028	6,92	0,6
Электроды, т	0,008	333,33	2,67	0,3
Прочие затраты	—	—	77,24	7,2
Итого			1063,07	100,0

Таким образом, при выплавке металлического хрома в электропечи стоимость металла по сравнению с лучшими показателями внепечной плавки на порошкообразной шихте уменьшается примерно на 15 руб. При этом следует иметь в виду, что организация электропечного процесса значительно проще, чем промышленное осуществление нагрева шихты в больших объемах, связанное с необходимостью тщательной герметизации нагревательной печи, возможностью воспламенения шихты в процессе нагревания и т. д.

При организации электропечного процесса с выпуском металла и шлака сокращается расход электроэнергии (около 30% тепла, получаемого от электрических дуг, при плавке на блок расходуется на нагрев футеровки), снижается расход огнеупоров, исключается необходимость в применении запальной части шихты, снижающей общие экономические показатели процесса, значительно снижаются трудовые затраты на подготовке шихты и особенно на разделке и упаковке сплава. Как показывают ориентировочные расчеты, в результате влияния указанных причин себе-

стоимость 1 т металлического хрома при выплавке с разливкой металла и шлака оказывается равной 1050—1055 руб., в том числе затраты, объединенные в табл. 51 в одну статью «Прочие затраты» уменьшаются примерно до 65 руб.

При проведении электропечной плавки на окатанной шихте с выпуском металла и шлака себестоимость тонны металлического хрома составит не выше 1025—1030 руб.

3. ЭЛЕКТРОПЕЧНАЯ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЛАВКА

Для экономической оценки силикотермической плавки величина прочих расходов может быть принята на уровне электропечной алюминотермической выплавки с выпуском металла и шлака, т. е. 65 руб/т.

Таблица 52

Калькуляция себестоимости 1 т металлического хрома, полученного силикотермическим способом с предварительным расплавлением части окислов в электропечи

Статья расхода	Количество	Цена руб.	Сумма руб.	% к итогу
Окись хрома, т	1,705	432,00	736,59	70,9
Кристаллический кремний, т	0,450	350,00	157,50	15,2
Технологическая электроэнергия, мдж	16600	0,0028	46,48	4,5
Электроды, т	0,100	333,33	33,33	3,2
Прочие расходы			65,00	6,2
Итого	—	—	1038,90	100,0

Как следует из приведенной в табл. 52 калькуляции себестоимости металлического хрома при выплавке с предварительным расплавлением части окислов в электропечи, несмотря на увеличение расхода окиси хрома по сравнению с электропечной алюминотермической плавкой и значительно больший расход электроэнергии, стоимость металлического хрома в этом процессе оказывается близкой к алюминотермическому благодаря резкому уменьшению стоимости восстановителя.

Необходимо отметить, что приведенное в работе [165] и принятое для расчета извлечение хрома (84%) несколько ниже, чем следует ожидать при массовом производстве металлического хрома указанным методом. При извлечении хрома 87—88% себестоимость металла оказывается равной около 1015 руб.

Данные работы [164] недостаточны для расчета себестоимости металлического хрома, получаемого путем восстановления окиси хрома безжелезистым силикохромом. Ориентировочная

оценка показывает, что при этом способе производства себестоимость металла находится в пределах 960—1000 руб/т.

Таким образом, экономическая оценка различных металлургических способов производства металлического хрома показывает, что наиболее высокая себестоимость у внепечного алюминотермического хрома. При алюминотермическом производстве в электропечи без изменения состава получаемого металла оказывается возможным снизить затраты на производство 1 т металла до 1030 руб.

Силикотермическое производство металлического хрома с предварительным расплавлением части окислов в электропечи позволяет получить еще более низкую себестоимость металла, однако в этом случае металлический хром содержит до 0,05% С и повышенное по сравнению с алюминотермическим содержание кремния и железа. В том случае, когда в металлическом хrome возможно повышение углерода до 0,1%, железа и кремния до 1%, наиболее экономичным способом производства такого металла является силикотермическое восстановление окиси хрома безжелезистым силикохромом.

В литературе отсутствуют данные, позволяющие провести экономическую оценку электролитического производства металлического хрома. Ранее приводилась калькуляция себестоимости электролитического хрома, однако она не является характерной в связи с малым объемом и специфическими условиями производства.

Расчеты Бабенко и др. [184] для промышленного цеха годовой производительностью 3000 т неочищенного электролитического хрома, получаемого путем электролиза хромовой кислоты, показывают, что при производстве хромового ангидрида химическим способом себестоимость хрома на 23% превышает себестоимость внепечного металла (с применением натриевой селитры), а при получении хромового ангидрида анодным растворением феррохрома превышение себестоимости электролитического хрома над алюминотермическим доходит до 66%.

По ориентировочным данным Крапивнера и Поляка [182], себестоимость металлического хрома, полученного электролизом хлорного хрома, должна составлять 987 руб., а при электролизе сульфата хрома — 701 руб. Эти данные получены авторами [180], исходя из стоимости электроэнергии 0,00143 руб/мдж.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦЫ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И ИЗМЕНЕНИЙ ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ ХРОМА, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

[29]

(1 дж = 4,1868 кал)

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 <small>ккал/моль</small>	ΔZ_T^0 <small>ккал/моль</small>	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 <small>ккал/моль</small>	ΔZ_T^0 <small>ккал/моль</small>
Cr_2O_3					
298,15	—272,650 ($\pm 0,350$)	—253,150 ($\pm 0,500$)	1800	—270,500	—160,250
298,15	—272,550	—253,150	1900	—270,600	—154,100
400	—272,250	—246,550	2000	—270,700	—147,900
500	—271,850	—240,200	2100	—270,800	—141,700
600	—271,500	—233,900	2171	—270,900	—137,300
700	—271,200	—227,650	2171	—280,900	—137,300
800	—270,850	—221,450	2200	—280,800	—135,400
900	—270,650	—215,250	2300	—280,400	—128,800
1000	—270,450	—209,150	2400	—280,000	—122,200
1100	—270,300	—203,000	2500	—279,600	—115,600
1200	—270,150	—196,900	2600	—279,200	—108,900
1300	—270,100	—190,800	2700	—278,800	—102,300
1400	—270,100	—184,700	2800	—278,400	—95,700
1500	—270,150	—178,600	2900	—278,000	—89,100
1600	—270,200	—172,450	2938	—277,800	—86,600
1700	—270,300	—166,400	2938	—440,400	—86,600
			3000	—440,000	—77,900
CrO_2					
298,15	—139,400 ($\pm 0,500$)	—126,900 ($\pm 1,000$)	1900	—139,400	—59,600
400	—139,400	—122,400	2000	—139,400	—55,400
500	—139,400	—118,400	2100	—139,400	—51,200
600	—139,400	—114,400	2171	—139,400	—48,200
700	—139,400	—109,900	2171	—144,400	—48,200
800	—139,400	—105,900	2200	—144,300	—46,900
900	—139,400	—101,400	2300	—144,000	—42,500
			2400	—143,800	—38,000

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔZ_T^0 ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔZ_T^0 ккал/моль
1000	-139,400	-97,400	2500	-143,500	-33,600
1100	-139,400	-93,200	2600	-143,300	-29,200
1200	-139,400	-89,000	2700	-143,000	-24,700
1300	-139,400	-84,800	2800	-142,800	-20,300
1400	-139,400	-80,600	2900	-142,500	-15,900
1500	-139,400	-76,400	2938	-142,500	-14,200
1600	-139,400	-72,200	2938	-223,800	-14,200
1700	-139,400	-68,000	3000	-223,400	-9,800
1800	-139,400	-63,800			

 CrO_3

298, 15	-140,000 ($\pm 3,000$)	-121,000 ($\pm 3,500$)	1800	-114,500	-39,500
400	-139,000	-114,500	1900	-113,000	-34,200
471	-139,000	-110,000	2000	-111,500	-28,900
471	-135,000	-110,000	2100	-110,000	-23,500
500	-134,500	-108,500	2171	-109,000	-20,000
600	-133,000	-103,000	2171	-114,000	-20,000
700	-131,500	-98,000	2200	-113,500	-19,000
800	-130,000	-92,500	2300	-111,500	-14,500
900	-128,500	-87,500	2400	-110,500	-10,000
1000	-127,000	-82,000	2500	-108,000	-6,000
1100	-125,500	-76,500	2600	-106,500	-1,500
1200	-124,000	-71,500	2700	-105,000	+3,000
1300	-122,500	-66,000	2800	-103,000	+7,500
1400	-120,500	-60,500	2900	-101,500	+11,500
1500	-119,000	-55,500	2938	-101,000	+13,000
1600	-117,500	-50,000	2938	-182,500	+13,000
1700	-116,000	-45,000	3000	-180,500	+17,000

 Al_2O

298, 15	-33,500 ($\pm 7,000$)	-42,500 ($\pm 2,500$)	1700	-46,500	-69,500
400	-34,500	-45,000	1800	-47,100	-70,500
500	-35,000	-48,000	1900	-47,000	-72,000
600	-35,500	-50,500	2000	-47,500	-73,500
700	-36,000	-53,000	2100	-48,000	-75,000
800	-37,000	-55,000	2200	-48,500	-76,500
900	-36,500	-57,500	2300	-49,000	-78,000
931,7	-37,500	-58,000	2400	-49,500	-79,500
931,7	-43,000	-58,000	2500	-50,000	-81,000
1000	-43,000	-59,000	2600	-50,500	-82,500
1100	-43,500	-60,500	2700	-51,000	-84,000
1200	-44,000	-62,000	2740	-51,200	-84,600
1300	-44,500	-63,500	2740	-192,600	-84,600
1400	-45,000	-65,000	2800	-192,100	-82,200
1500	-45,500	-66,500	2900	-191,200	-78,300
1600	-46,000	-68,000	3000	-190,300	-74,400

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔZ_T^0 ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔZ_T^0 ккал/моль
AlO					
298,15	+10,000 ($\pm 5,000$)	+4,000 ($\pm 2,500$)	1700	+4,000	-19,500
400	+9,500	+1,500	1800	+3,500	-21,000
500	+9,500	-500	1900	+3,500	-22,000
600	+9,000	-2,000	2000	+3,000	-23,500
700	+9,000	-4,000	2100	+3,000	-25,000
800	+8,500	-6,000	2200	+2,500	-26,500
900	+8,500	-8,000	2300	+2,500	-27,500
931,7	+8,500	-8,500	2400	+2,000	-29,000
931,7	+6,000	-8,500	2500	+2,000	-30,500
1000	+5,500	-9,500	2600	+1,500	-32,000
1100	+5,500	-11,000	2700	+1,500	-33,000
1200	+5,000	-12,500	2740	+1,300	-33,600
1300	+5,000	-14,000	2740	-69,400	-33,600
1400	+4,500	-15,000	2800	-69,200	-32,800
1500	+4,500	-16,500	2900	-68,800	-31,500
1600	+4,000	-18,000	3000	-68,400	-30,200
Al₂O₃					
298,15	-400,400 (± 300)	-378,100 (± 400)	1800	-401,700	-262,900
400	-400,500	-370,400	1900	-401,400	-255,200
500	-400,500	-362,900	2000	-401,000	-247,500
600	-400,300	-355,400	2100	-400,700	-239,800
700	-400,100	-348,000	2200	-400,400	-232,200
800	-399,900	-340,500	2300	-400,100	-224,600
900	-399,700	-333,100	2303	-400,100	-224,300
931,7	-399,700	-330,800	2303	-374,100	-224,300
931,7	-404,800	-330,800	2400	-373,800	-218,000
1000	-404,600	-325,300	2500	-373,500	-211,500
1100	-404,200	-317,400	2600	-373,300	-205,100
1200	-403,900	-309,600	2700	-373,000	-198,600
1300	-403,500	-301,700	2740	-372,900	-196,000
1400	-403,100	-293,900	2740	-372,900	-196,000
1500	-402,700	-286,100	2800	-514,300	-196,000
1600	-402,400	-278,400	2800	-513,900	-189,100
1700	-402,000	-270,600	2900	-513,200	-177,500
			3000	-512,600	-165,900
SiO					
298,15	-21,400 ($\pm 2,000$)	-27,800 ($\pm 2,000$)	1000	-22,600	-42,200
400	-21,600	-30,000	1100	-22,800	-44,100
500	-21,700	-32,100	1200	-23,100	-46,000
600	-21,900	-34,200	1300	-23,300	-47,900
700	-22,000	-36,200	1400	-23,500	-49,800
800	-22,200	-38,200	1500	-23,700	-51,700
900	-22,400	-40,200	1600	-23,900	-53,600
			1686	-24,100	-55,100

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° ккал/моль	ΔZ_T° ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_T° ккал/моль	ΔZ_T° ккал/моль
1686	-36,200	-55,100	2400	-37,500	-62,900
1700	-36,200	-55,400	2500	-37,700	-63,900
1800	-36,400	-56,400	2600	-37,900	-65,000
1900	-36,600	-57,500	2700	-38,100	-66,100
2000	-36,800	-58,600	2800	-38,300	-67,100
2100	-37,000	-59,700	2900	-38,600	-68,100
2200	-37,200	-60,800	3000	-38,800	-69,100
2300	-37,300	-61,800			
SiO_2					
298,15	-209,750 ($\pm 1,000$)	-196,800 ($\pm 1,000$)	1686	-219,100	-138,500
400	-209,800	-192,400	1700	-219,100	-138,000
500	-209,700	-188,000	1800	-218,800	-133,200
600	-209,600	-183,700	1883	-218,600	-129,200
700	-209,300	-179,500	1883	-216,600	-129,200
800	-209,100	-175,200	1900	-216,400	-128,500
848	-208,900	-173,100	2000	-215,400	-123,900
848	-208,600	-173,100	2100	-214,400	-119,200
900	-208,500	-171,000	2200	-213,500	-114,800
1000	-208,400	-166,800	2300	-212,500	-110,300
1100	-208,200	-162,700	2400	-211,500	-105,900
1200	-208,000	-158,500	2500	-210,600	-101,500
1300	-207,800	-154,400	2600	-209,600	-97,200
1400	-207,600	-150,300	2700	-208,600	-92,900
1500	-207,400	-146,200	2800	-207,700	-88,600
1600	-207,200	-142,100	2900	-206,800	-84,400
1686	-207,000	-138,500	3000	-205,800	-80,200

ЛИТЕРАТУРА

1. Елютин В. П. и др. Производство ферросплавов. Металлургиздат, 1957.
2. Салли А. Хром. Metallurgizdat, 1958.
3. Дуррер Р. и Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. Металлургиздат, 1956.
4. Udy M. Chromium, London, 1953.
5. Игнатенко Г. Ф. Выплавка сплавов алюминотермическим методом в электропечи. Труды НТО ЧМ, т. XXXII, 1963.
6. Игнатенко Г. Ф. и др. Выплавка металлического хрома в дуговой печи алюминотермическим методом. Сталь, 1962, № 2.
7. Сиоридзе Г. Я. Исследование процесса получения металлического хрома электролизом хромового ангидрида на полупромышленной установке. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
8. Панин Н. Ф. Производство металлического хрома на экспериментальном заводе ЦНИИЧМ. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
9. Орлова С. Е. и др. Получение хрома электролизом растворов полихроматов и хлорного хрома. Исследования по жаропрочным сплавам, т. VII, Изд. АН СССР, 1961.
10. Зосимович Д. П. и др. Электролитическое получение хрома из феррохрома. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
11. Kroll W., Schlechten A. Trans. electrochem. Soc., 93, 1948, p. 247.
12. Карсанов Г. В., Орлова С. И. Получение металлического хрома электролизом и восстановление окиси хрома углеродом в вакууме. Труды НТО ЧМ, т. XVI, 1960.
13. Kroll W., Hergert W. a. Carmody M. U. S. Bur. Min. Rep., № 4752, December, 1950.
14. Rohlf W. Z. Metallkunde, 16, 1924, S. 275.
15. Поляк А. М. и Марон Ф. С. Способ получения металлического хрома непосредственно из хромитовых руд. Авт. свид. № 108072, 1962.
16. РЖХ, № 10, 1960, 39386.
17. Metal. Industry, № 16, 1957, p. 309.
18. Панасюк И. О. Хром и его сплавы, НТО МП, М., 1959.
19. White J., Cameron A. Phis. Rev., 79, 1948, p. 991.
20. Григорьев А. Г. и др. Ж. неорг. хим., 1959, № 9.

21. Васютинский Б. М. и др. К вопросу о структуре хрома при температурах 700—1700° С. Физика металлов и металловедение, вып. 5, Свердловск, 1961, № 12.
22. Bloom D., Grant N. J. Metals, 1951, 3, p. 11.
23. Abrahamson E., Grant N. J. Metals, 1956, 8, p. 975.
24. Хансен М. и Андерко К. Структура двойных сплавов. Металлургия, 1962.
25. Кубашевский О. и Эванс Э. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
26. Самсонов Г. В. Исследование свойств тугоплавких соединений в связи с их использованием в составе жаропрочных сплавов. Исследование по жаропрочным сплавам. т. VII. Изд. АН СССР, М., 1961.
27. Гельд П. В. и Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Металлургия, 1957.
28. Ольшанский Я. Н. и Шлепов В. К. Система Cr—Cr₂O₃, ДАН СССР, т. 91, 1953, № 3.
29. J. F. Elliott, M. Gleiser. Thermochemistry for Steelmaking, London, 1960.
30. Speiser R., Johnston H. a. Blockburn P. J. Amer. chem., Soc., 72, 1950, p. 4142.
31. Guldbransen E. a. Andrew K. J. Electrochem., Soc. 99, 1952, p. 402.
32. Несмеянов А. И. и Дё Дык Ман. Измерение давления пара твердого хрома методом радиоактивных индикаторов. ДАН СССР, т. 131, 1960, № 6.
33. Емельянов В. С. и др. Усовершенствованный метод получения йодидного хрома и его свойства. Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. 1. М., 1959.
34. Справочник металлурга по цветным металлам под ред. Н. Н. Мурача. Металлургия, 1953.
35. Беляев А. И. и Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. Металлургия, 1959.
36. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем, т. I, Физматгиз, 1959.
37. Вигдорович В. Н. и др. Исследование растворимости хрома, молибдена и вольфрама методом микротвердости. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 2.
38. Щедровицкий Я. С. Высококремнистые ферросплавы. Металлургия, 1961.
39. Гусева Л. П., Овечкин Б. Н. Исследование сплавов хрома с кремнием, богатых кремнием. Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 6.
40. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. Металлургия, 1963.
41. Трусова В. П. и др. Об области гомогенности дисилицида хрома и его электрических свойствах, Ж. неорг. хим., № 5, 1960.
42. Есин О. А. и Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Металлургия, 1962.
43. Григорьева В. В. и Клименко В. Н. Свойства карбидов хрома и металлокерамических сплавов на их основе. Исследования жаропрочных сплавов, т. IV. Изд. АН СССР, М., 1959.
44. Smith W. Trans. AIME, 209, 1957, p. 47.
45. Wartenberg H. u. Reusch H. Z. inorg. u. allgem. Chemie, 1932, p. 207.
46. Hilty D., Rassbach a. Grafts W. J. Iron and Steel Inst., 180, 1955, p. 116.

47. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. Изд. АН СССР, М., 1962.
48. Есин О. А. и Захаров И. Н. Определение растворимости окислов в железистых шлаках. Изв. вузов. Черная металлургия, 1959, № 10.
49. Ария С. М. и др. Двуокись хрома — получение, свойства, энтальпия образования. Ж. общ. хим., № 23, 1953.
50. Schwartz R., Fankuchen J. Ward R. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1676.
51. Oberhoffen P., Essen H. Stahl und Eisen, 47, 1927, S. 2021.
52. Roe W., Fishel W. Trans. Amer. Soc. Metals, 44, 1952, p. 1030.
53. Корнилов И. И., Михеев В. С. Изучение превращения α -твердого раствора системы железо—хром методом скорости превращения. ДАН, т. 68, 1949, № 3.
54. Михеев В. С. Превращение твердого раствора системы железо—хром. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1949, № 19.
55. Lihl F. Zeitschrift f. Metallkunde, № 6, 1955, S. 434.
56. Мейкат П. и др. Металлургическая оценка йодидного хрома. Проблемы современной металлургии, 1956, № 3.
57. Мозговой В. С., Самарин А. М. Растворимость азота в жидком хrome и в расплавах хрома и кремния. Изв. АН СССР, 1950, № 10.
58. Мозговой В. С., Самарин А. М. Растворимость азота в жидком хrome и расплавах хрома и кремния. ДАН СССР, т. 74, 1950, № 4.
59. Умбер и Элиот. Растворимость азота в жидких сплавах. Проблемы современной металлургии, 1961, № 1 (55).
60. Королев М. Л. Структура и свойства азотистого хрома и феррохрома. Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 10.
61. Перепелкин В. П. и Боголюбов В. А. Высокоазотистые легирующие сплавы. Сталь, 1960, № 9.
62. Кириченко Н. Д. и др. Производство высокоазотистого феррохрома. Труды НТО ЧМ, т. XXXII, М., 1963.
63. Ферранте и др. Электролитический хром высокой чистоты. Проблемы современной металлургии. 1961, № 3 (57).
64. Брусаков Ю. И. О свойствах электролитического хрома. Труды Ленинградского политехнического института. 1953, № 6.
65. Конев В. Н. и др. К вопросу о структуре сульфидов хрома. Физика металлов и металловедение, т. IX, 1960, № 3.
66. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
67. Татариннов П. М. Хромиты, вып. 15, Госгеолиздат, 1946.
68. Болдырев А. К. Курс описательной минералогии, вып. 3, Госгеолиздат, 1935.
69. Бетехтин А. Г. и др. Методика поисков, разведок, опробования и подсчета запасов месторождений хромистого железняка. Госгеолиздат, 1941.
70. Соколов Г. А. Труды института геологических наук, Изд. АН СССР, вып. 97, 1948.
71. Кадарметов Х. Н. Металлургическая характеристика Актюбинских хромовых руд. Труды Челябинского НИИМ, вып. 2, Челябинск, 1960.
72. Логинов В. П. и др. Хромитоносность Кимперсайского ультраосновного массива на Южном Урале. Хромиты СССР, т. II, Изд. АН СССР, 1940.
73. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
74. Полякова Е. М. и др. Получение хромата кальция. Информация ЦИИИ ЧМ, № 40 (562), 1959.
75. Богачев Г. Н. Производство хромовых соединений. Химическая наука и промышленность, т. 2, 1957, № 6.

76. Поляк А. М. и др. Труды УНИИХИМ, вып. IV, 1957.
77. Поляк А. М. Состояние и перспективы производства соединений хрома. ЖВХО, т. VII, 1962, № 1.
78. Поляк А. М. и др. Авт. свид. № 119178.
79. Патент США № 2263623.
80. Авербух Т. Д. Получение окиси хрома методом разложения хромата натрия азотной кислотой. Информация ЦИИЧМ, № 40 (562), 1959.
81. Магидсон И. А. и др. Получение хлорного хрома хлорированием руд. Информации ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
82. Девятковская Л. И., Вильнянский Я. Е. Получение хлорного хрома хлорированием феррохрома. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
83. Поляк А. М., Серебренникова М. Т. Получение хромита кальция. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.
84. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под редакцией акад. В. П. Глушко. Изд. АН СССР, 1962.
85. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
86. Хитрик С. И. Труды Днепропетровского металлургического института, вып. 28, Металлургиздат, 1952.
87. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. Металлургиздат, 1956.
88. Елютин В. П. и др. Ферросплавы. Металлургиздат, 1951.
89. Карсанов Г. В. и др. Вопросы вакуумной металлургии хрома. Исследование по жаропрочным сплавам, т. VII. Изд. АН СССР, 1961, № 1.
90. Иванова Л. И. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых веществ. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 4, 1961.
91. Дубровин А. С. и Плинер Ю. Л. Температура внепечного алюминотермического процесса. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1962, № 12.
92. Плинер Ю. Л. и Сучильников С. И. К вопросу о факторах, определяющих температуру внепечной алюминотермической плавки. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, № 11.
93. Плинер Ю. Л. Влияние нагрева шихты и электроподогрева жидких шлаков на показатели алюминотермической плавки ферротитана. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1958, № 1.
94. Плинер Ю. Л. Тепловые условия проведения алюминотермической плавки. Труды НТО ЧМ, т. XVI, М., 1961.
95. Плинер Ю. Л. и Игнагенко Г. Ф. О выборе технологической схемы алюминотермического процесса. Труды Ключевского завода ферросплавов. Изд. «Металлургия», 1965.
96. Сучильников С. И. и Мелихов В. В. Тепловой баланс алюминотермической плавки ферротитана. Сталь, 1959, № 5.
97. Боголюбов В. А. Алюминотермический процесс. Труды НТО ЧМ, т. XVI, М., 1961.
98. Боголюбов В. А. К теории алюминотермического процесса. Сталь, 1952, № 1.
99. Микеладзе Г. Ш. и Цхведиани Р. Н. Восстановление молибденового концентрата силикоалюминием. Труды института металла и горного дела, т. VII, Изд. АН Груз.ССР, Тбилиси, 1956.
100. Боголюбов В. А. Зависимость температуры алюминотермического процесса от удельной теплоты. Сталь, 1957, № 6.
101. Мурач Н. Н. Расчет металлургических шихт. Сталь, 1947, № 4.
102. Погодин С. Д. и Зеликман А. Н. Сплавы никеля с ниобием. Металлург, 1939, № 1.

103. Мурач Н. Н. и Верятин У. Д. Внепечная металлотермия. Металлургиздат, 1956
104. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. Госхимиздат, 1953.
105. Боголюбов В. А. Аллюминотермический процесс. Труды НТО ЧМ, т. XVI, М., 1961.
106. Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1951.
107. Дубровин А. С. О температуре металлотермических процессов, Труды Челябинского НИИМ, вып. 2, Челябинск, 1960.
108. Плинер Ю. Л. и др. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. Металлургиздат, 1963.
109. Самсонов Г. В. и Чистяков Ю. Д. Металлотермические методы в химии и металлургии. Успехи химии, т. 25, вып. 10, 1956.
110. Плинер Ю. Л. и Дубровин А. С. О скорости процесса внепечного аллюминотермического восстановления. Ж. прикл. хим., 1964, № 2.
111. Плинер Ю. Л. и Сучильников С. И. Оценка скорости падения капель ферротитана в расплавленном шлаке. ДАН СССР, т. 135, 1960, № 5.
112. Плинер Ю. Л. и др. Влияние крупности компонентов на протекание внепечного аллюминотермического процесса. Труды Челябинского НИИМ, Челябинск, 1963.
113. Беляев А. Ф. и Комкова Л. Д. Зависимость скорости горения термитов от давления. Ж. физ. хим., т. 24, вып. 2, 1950.
114. Снежко П. Ф. и Кумыш И. С. Влияние окислительного обжига и ситового состава титановых концентратов на извлечение титана. Сталь, 1958, № 9.
115. Богоцкая И. А. и Фрумкин А. Н. Скорость падения капель ртути в вязкой среде, ДАН ССР, т. 55, 1947, № 2.
116. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. АН СССР, 1952.
117. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. Движение твердых и жидких частиц в растворах электролита. Ж. физ. хим., т. 21, вып. 8, 1947.
118. Богоцкая И. А., Фрумкин А. Н. Потенциалы падающих капель. Ж. физ. хим., т. 21, вып. 8, 1947.
119. Мусихин В. И. и др. Измерение плотностей и поверхностного натяжения некоторых шлаковых расплавов. Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 3.
120. Kubaschewski. Trans. Farad. Soc., 45, № 10, 1949, p. 933.
121. Antop K. Beitr. Giss., Techn. Wiss., 1961, 3, № 1, p. 57.
122. Плинер Ю. Л. Влияние нагрева шихты и электроподогрева жидких шлаков на показатели аллюминотермической выплавки ферротитана. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1958, № 1.
123. Smoluchowski M. Zeitschrift f. phis. Chemie, 92, 1918, S. 129.
124. Müller H. Kolloidchem. Beihefte, 27, 1928, S. 226.
125. Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. Изд. АН СССР, 1952.
126. Ванюков В. А. и др. Поверхностные явления и потери металла со шлаками. Сборник трудов МИЦМиЗ, № 26, Металлургиздат, 1957.
127. Ванюков А. В. и Уткин Н. И. О поверхностном натяжении шлаковых расплавов. Сборник трудов МИЦМиЗ, № 26, Металлургиздат, 1957.
128. Плинер Ю. Л. и Лаппо С. И. Осаждение восстановленного металла в процессе выплавки ферротитана. Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 3.

129. Стрижов Г. Ф. и др. Исследование процесса распыливания алюминиевой крупки. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института металлургической теплотехники. Металлургиздат, 1963, № 9.

130. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. ГНТТЛ, 1955.

131. Игнатенко Г. Ф. и др. Пути улучшения технико-экономических показателей выплавки металлического хрома. Труды конференции по усовершенствованию технологии производства хромовых и фтористых солей. Госхимиздат, 1959.

132. Дубровин А. С. и др. Выплавка хрома и феррониобия на уплотненной шихте. Труды Ключевского завода ферросплавов. Изд. «Металлургия», 1965.

133. Дубровин А. С. и др. Кислород и азот в алюминотермическом хrome. Труды Ключевского завода ферросплавов. Изд. «Металлургия», 1965.

134. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Изд. 4-е, Metallurgizdat, 1954.

135. Белянкин Д. С. и др. Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952.

136. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.

137. Лайнер А. И. Производство глинозема. Metallurgizdat, 1961.

138. Kozakivitsch P. Rev. de metallurgie, 1960, № 2, S. 57.

139. Белянкин Д. С. и др. К минералогии β -глинозема, ДАН СССР, т. 55, 1947, № 6.

140. Филоненко Н. Е. Гексаалюминат извести в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, ДАН СССР, т. 14, 1949, № 4.

141. Горопов Н. А. и Стукалова М. М. Замещение натрия в кристаллах β -глинозема кальцием, стронцием и барием. ДАН СССР, т. 27, 1940, № 9.

142. Филоненко Н. Е. О некоторых высокоглиноземистых минералах в блоке электрокорунда, ДАН СССР, т. 48, 1945, № 6.

143. Лапин В. В. и др. О шпинели, корунде (рубин) и своеобразном β -глиноземе в алюминотермических шлаках. Труды института геологии рудных месторождений, петрографии минералогии и геохимии, вып. 30, Изд. АН СССР, 1958.

144. Машовец В. П. Электрометаллургия алюминия, Metallurgizdat, 1938.

145. Вайсбурд С. Е. и Хейфец В. П. Ионная модель железосодержащего силикатного расплава и коэффициент активности железа в жидких шлаках. Изв. вузов. Черная металлургия, 1959, № 5.

146. Есин О. А., Лепинских Б. И. О состоянии глинозема в расплавленных шлаках. ДАН СССР, т. 91, 1953, № 5.

147. Крамаров А. Д. Физико-химические процессы производства стали. Metallurgizdat, 1954.

148. Карнаухов М. М. Металлургия стали. Metallurgizdat, 1934.

149. Körber F. u. Oelsen W. Mitt. K. W. Inst. Eisenf., 17, 1935, S. 1439.

150. Есин О. А. и Ватолин Н. А. Изучение свойств жидких железохромистых сплавов методом электродвижущих сил. Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 8.

151. Дубровин А. С. и Русаков Л. Н. Низшие окислы хрома в шлаках внепечного алюминотермического процесса. Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 1.

152. Русаков Л. Н. и др. Распределение хрома в шлаках внепечной алюминотермии. Труды Челябинского НИИМ, Челябинск, 1963.

153. Бран В. А. и др. Высокоглиноземистые огнеупоры из шлаков производства металлического хрома. Огнеупоры, 1957, № 2.
154. Шапошникова А. А. и др. Производство и испытание ковшевого кирпича с добавкой хромоглиноземистого шлака. Огнеупоры, 1961, № 1.
155. Игнатенко Г. Ф. и др. Эффективный способ выплавки алюминотермических сплавов. Промышленно-экономический бюллетень. Свердловского СНХ, 1960, № 3
156. Сучильников С. И. и др. Разработка технологии выплавки алюминотермического хрома в электропечи. Изв. вузов, Черная металлургия, 1962, № 3.
157. Кренцисс Р. П. и др. Исследование теплосодержаний и теплоемкостей шлаков и сплавов алюминотермических производств при высоких температурах. Изв. вузов, Черная металлургия, 1961, № 1.
158. Сучильников С. И. и Плинер Ю. Л. Изучение вязкости шлаков алюминотермической плавки ферротитана. Сталь, 1961, № 11.
159. Ольшанский Я. И. и др. ДАН СССР, т. 96, 1959.
160. Будников П. П. и Леудельгрюн Е. А. Berichte Deutsch Chem. Gesellschaft, 13, 1932, S. 521.
161. Игнатъев В. С. и др. Материальный и тепловой баланс плавки металлического хрома в электропечи. Изв. вузов, Черная металлургия, 1962, № 2.
162. Окорочков Н. В. Электроплавильные печи черной металлургии. Металлургияиздат, 1950.
163. Лаппо С. И. и др. Алюминотермическая плавка металлического хрома и безуглеродистого феррохрома с выпуском металла и шлака. Труды Ключевского завода ферросплавов, Изд. «Металлургия», 1965.
164. Карсанов Г. В. и др. Получение металлического хрома электро-силикотермическим методом. Сталь, 1962, № 2.
165. Игнатенко Г. Ф. и др. Силикотермическое производство металлического хрома с частичным расплавлением окислов шихты. Сталь, 1963, № 3.
166. Саранкин В. А. и Хитрик С. И. Источники углерода при выплавке безуглеродистого феррохрома в дуговых печах. Труды Днепропетровского металлургического института, вып. 51, 1963.
167. Агладзе Р. Н., Ионаташвили Т. В. Получение хромовых солей и электролитического хрома из феррохрома. Информация ЦИИИ ЧМ, № 40 (562), 1959.
168. Carosella M. C., Mettler J. D. Metal. progress, 1956, № 6. p. 51—56.
169. Музыка И. Д., Молодцова В. А. Глубокая очистка солей трехвалентного хрома от примесей. Информация ЦИИИЧМ, № 40 (562), 1959.
170. Гумарев А. С. и Панюшин Л. А. Исследование взаимодействия хрома и паров йода. Ж. прикл. хим., 1962, № 5.
171. Емельянов В. С. и др. Йодидный метод рафинирования хрома. Металлургия и металловедение чистых металлов. Атомиздат, 1960.
172. Емельянов В. С. и др. Получение чистого хрома методом йодидного рафинирования. Информация ЦИИИ ЧМ, № 40 (562), 1959.
173. Агеев Н. В. и Трапезников В. А. О получении чистого хрома. Исследования по жаропрочным сплавам, т. IV. Изд. АН СССР, 1959.
174. Вертман А. А. и Самарин А. М. Сб. «Применение вакуума в металлургии». Изд. АН СССР, 1958.
175. Есин Ю. О. и Гельд П. В. Прямое восстановление окиси хрома. Ж. прикл. хим., 1958, т. XXXI, № 9.
176. Bauckloh V. u. Henke G. Z. anorg. Chemie, 234, 1937, S. 304.

177. Самсонов Г. В. и Косолапова Т. Я. Взаимодействие окиси хрома и карбида хрома с образованием металлического хрома. Ж. прикл. хим., т. XXXIV, 1961, № 12.

178. Чандра Шекар В. и др. Исследование процесса вакуумтермического восстановления окиси хрома углеродом. Сб. «Применение вакуума в металлургии», Металлургиздат, 1963.

179. Карсанов Г. В. и др. Получение металлического хрома восстановлением окиси хрома углеродом в вакууме. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.

180. Gilbert H. L., Johanson H. A. and Nelson R. G. U. S. Bur. Min. Rep., № 4905, September, 1952.

181. Плинер Ю. Л. и др. Экономика ферросплавного производства. Изд. «Металлургия», 1964.

182. Крапивнер С. А., Поляк А. М. Технико-экономическая оценка новых видов химических полупродуктов для получения металлического хрома. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.

183. Игнатенко Г. Ф. и др. Пути снижения себестоимости металлического хрома. Труды Ключевского завода ферросплавов, Изд. «Металлургия», 1965.

184. Бабенко В. Т. и др. Проектные решения и технико-экономическая оценка различных способов производства металлического хрома. Информация ЦИИН ЧМ, № 40 (562), 1959.

*ПЛИНЕР ЮРИИ ЛЬВОВИЧ
ИГНАТЕНКО ГЕННАДИИ ФЕДОРОВИЧ
ЛАППО СТАНИСЛАВ ИВАНОВИЧ*

Редактор издательства *С. И. Венецкий*
Технический редактор *Н. А. Коровина*
Обложка художника *Г. А. Жегина*

* *

Сдано в производство 22/X 1964 г.
Подписано в печать 18/I 1965 г.
Бумага $60 \times 90^{1/16}$ — 5,75 бум. л. = 11,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 11,36
Заказ 800 Изд. № 811/4077
Т-01219 Тираж 1717 Цена 57 коп.
Сводный темплан по металлургии
на 1965 г. № 62

* *

Издательство «Металлургия»
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Московская типография № 12
Главполиграфпрома Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати
Цветной бульвар, 30

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
39	Табл. 9, 2 графа справа	(в пересчете на Fe)	(в пересчете на FeO)
47	3 св.	$C_{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ж})}}$	$C_{P_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})}}$
69	2 сн.	$\frac{2383}{298}$	$\frac{2323}{298}$
84	Ф-ла (IV.14)	$V_p = V_0 \frac{3\eta + 3\eta' + \varepsilon^2 \cdot \chi^{-1}}{2\eta^0 + 3\eta_1^0 + \varepsilon^2 \cdot \chi^{-1}}$	$V_p = V_0 \frac{3\eta + 3\eta_1 + \varepsilon^2 \cdot \chi^{-1}}{2\eta + 3\eta_1 + \varepsilon^2 \cdot \chi^{-1}}$
141	Ф-ла (IV.47)	+ g_{CaO}	+ g_{CaO}
153	6 св.	18000	180000

Заказ 600

Опечатки, отмеченные в этой таблице, исправлены в тексте