

ТЕХНИКА ҒЫЛЫМДАРЫ
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

МРНТИ 53.31.21

ТЕРМОДИНАМИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ХРОМОВОГО СЫРЬЯ

А.Е. ШОТАНОВ¹, С.А. АЛИМБАЕВ²

¹ *ТОО «Научно-исследовательский инжиниринговый центр ERG»*

² *«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Түйіндеме. Жұмыста табиғи хромитті құрайтын оксидтерді мүмкін болатын тотықсыздандыру реакцияларын термодинамикалық талдауы ұсынылған. Кемпірсай массивінің хром шикізатының химиялық құрамының деректері бойынша табиғи хромиттің фазалық құрамы есептелген. Феррохромит пен магнохромитті көміртегімен тотықсыздандыру реакциялары үшін Гиббс энергиясының өзгеруінің температуралық тәуелділігі анықталды, бұл ретте табиғи хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ үш шпинельден тұратын қатты ерітінді ретінде қарастырылады. Хромиттен түрлі реакциялар бойынша темір мен хромның бастапқы термодинамикалық тотықсыздану температуралары бағаланған. Хромиттен темір мен хромның тотықсыздануы термодинамикалық тұрғыда бос феррохромит және магнохромитпен салыстырғанда қиынырақ болып келетіні көрсетілген.

Түйін сөздер: табиғи хромит, тотықсыздану, көміртегі, термодинамикалық талдау.

Аннотация. В работе представлен термодинамический анализ возможных реакций восстановления оксидов, из которых состоит природный хромит. Рассчитан фазовый состав природного хромита по данным химического состава хромового сырья Кемпирсайского массива. Определены температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций восстановления феррохромита и магнохромита углеродом, при этом природный хромит рассматривается как твердый раствор состоящей из трех шпинелей $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Оценены термодинамические температуры начала восстановления железа и хрома по различным реакциям из хромита с образованием свободных продуктов реакции. Показано, что восстановление железа и хрома из хромита термодинамический затруднено относительно свободных феррохромита и магнохромита.

Ключевые слова: природный хромит, восстановление, углерод, термодинамический анализ.

Abstract. The paper presents a thermodynamic analysis of possible reactions of reduction of oxides, of which natural chromite consists. The phase composition of natural chromite is calculated according to the chemical composition of chrome raw materials of Kempirsay massif. Temperature dependences of Gibbs energy change for ferrochromite and magnochromite reduction reactions by carbon are determined, natural chromite is considered as a solid solution consisting of three spinels $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Thermodynamic temperatures of the beginning of reduction of iron and chromium by various reactions from chromite with formation of free reaction products are estimated. It is shown that the recovery of iron and chromium from chromite is thermodynamically difficult with respect to free ferrochromite and magnochromite.

Key words: nature chromite, reduction, carbon, thermodynamic analysis.

Тенденция развития ферросплавной отрасли последнего десятилетия показывает, что мировые производители феррохрома переходят на технологию выплавки феррохрома с предварительным подогревом или восстановлением хромового сырья. Технология предвосстановления хромового сырья при выплавке высокоуглеродистого феррохрома позволит уменьшить удельный расход электроэнергии, сократить время плавки тем самым увеличить производительность плавильной печи. Технологии предвосстановления уже реализована в промышленных условиях в ЮАР и Китае, где освоен Premus процесс. На стадии твердофазного восстановления достигнута степень восстановления железа около 90 %, хрома около 50 %, при этом по сравнению с традиционной технологией удельный расход электроэнергии на тонну феррохрома уменьшается с 3,9 на 2,4 МВт/т. [1].

Хромовая руда состоит из зерен хромшпинелида (общая формула $(Fe, Mg)[Cr, Al, Fe]_2O_4$) сцементированные серпентином (нерудная силикатная составляющая). В хромовых рудах встречаются различные массовые соотношения между рудным и нерудным составляющими. В зависимости от месторождения в широких пределах меняется содержание оксидов как в хромшпинелиде, так и в силикатном минерале $(Mg, Fe, Al)_{4-6}[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_8$ [2]. К примеру хромовые руды Бушвельдского массива (ЮАР) по химическому составу отличаются от руд Кемпирсайского массива (Казахстан), при этом обращают внимание на соотношения Cr/Fe и MgO/Al_2O_3 . В среднем соотношения Cr/Fe и MgO/Al_2O_3 для руд ЮАР составляет 2,0 и 1,0, а для руд Казахстана 3,5 и 2,5 соответственно. Химический и фазовый состав компонентов хромового сырья играют ключевую роль при разработке и/или применения готовой технологии предвосстановления. А термодинамический анализ восстановления железа и хрома из природного хромового сырья важным инструментом на этом пути. В таблице 1 представлен химический состав хромового концентрата Донского ГОКа (Казахстан).

Таблица 1 . Химический состав хромового концентрата, масс. %

Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	FeO^*	CaO	MgO	P_2O_5	S	ППП	Сумма
52,00	6,16	7,91	12,38	0,17	18,79	0,005	0,033	2,44	99,90

* - FeO рассчитывался из общего содержания Fe

Хромит является комплексным оксидом со структурой шпинели. В общем виде шпинель представляется как соединение двух оксидов и записывается по формуле $Me^{+2}O \cdot Me^{+3}_2O_3$ (или $Me^{+2}Me^{+3}_2O_4$). Кристаллическая решетка шпинели кубическая гранцентрированная (ГЦК) по узлам которой расположены анионы кислорода O^{2-} , а в образованных пустотах между анионами кислорода располагаются двух- и трехвалентные

катионы. В нормальной шпинели двухвалентные катионы находятся в тетраэдрических порах, а трехвалентные в октаэдрических порах. В нашем случае в хромите двухвалентными катионами являются ионы Fe^{2+} и Mg^{2+} , трехвалентные катионы представлены ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} . Известно, что магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$, феррохромит $FeO \cdot Cr_2O_3$, магнохромит $MgO \cdot Cr_2O_3$ и алюмомагниева шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ легко растворяются друг в друге [3]. Таким образом, хромшпинели в общем виде записываются формулой $(Fe^{2+}, Mg^{2+})[Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}]_2O_4$.

Термодинамика восстановления хромита

Как было показано выше, хромит в составе хромового сырья можно представить, как твердый раствор из четырех шпинелей $FeO \cdot Fe_2O_3$, $FeO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$. В работе [4] отмечается, что магнетит легко восстанавливается углеродом относительно феррохромита и магнохромита, и предлагают хромит рассматривать как твердый раствор состоящей как бы из трех компонентов $FeO \cdot Cr_2O_3 - MgO \cdot Cr_2O_3 - MgO \cdot Al_2O_3$ (псевдотрехкомпонентный). Тем самым, упрощается сложная четырехкомпонентная система $FeO - Cr_2O_3 - MgO - Al_2O_3$.

Термодинамический анализ реакции восстановления предполагает определение равновесного состава системы, а также часто оценивается термодинамическая температура начала восстановления $T_{н.в.}$. Эта характеристика позволяет оценивать реакционную способность участников реакции, а также температуру выше которой термодинамически возможно прохождение процесса восстановления, и определяется из условия $\Delta G_T = 0$. В литературе в основном приводится стандартная температура начала восстановления $T_{н.в.}^\circ$, определяемая из условия $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = 0$. В таблице 2 приведены температурные зависимости изменения энергии Гиббса для возможных реакций восстановления компонентов хромита углеродом (графит) и их расчетные значения температур начала восстановления [5].

Таблица 2. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для возможных реакций восстановления компонентов хромита углеродом (графит) и их расчетные значения температур начала восстановления [5]

Реакция	ΔG_T° , Дж	$T_{н.в.}^\circ$, °C
$FeO \cdot Cr_2O_3 + C = Fe + Cr_2O_3 + CO$	$205426 - 162,305 \cdot T$	993
$3FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe_3C + 3Cr_2O_3 + 3CO$	$645334 - 514,965 \cdot T$	980
$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$	$984630 - 679,41 \cdot T$	1176
$21FeO \cdot Cr_2O_3 + 109C = 7Fe_3C + 6Cr_7C_3 + 84CO$	$19958686 - 14687,52 \cdot T$	1086
$MgO \cdot Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + MgO + 3CO$	$821347 - 524,055 \cdot T$	1294
$7MgO \cdot Cr_2O_3 + 27C = 2Cr_7C_3 + 7MgO + 21CO$	$5442117 - 3742,905 \cdot T$	1181

Температуры начала восстановления оксидов, приведенные в таблице 2, рассчитаны для свободных феррохромита и магнохромита. В хромите эти фазы растворены, поэтому температуры начала восстановления данных оксидов в рамках рассматриваемых реакций будут выше. В данной работе попробуем оценить насколько увеличиться эта температура для каждой реакции, применительно к хромиту Кемпирсайского массива.

Химический состав хромита в составе хромового концентрата (см. таблицу 1) приведен в таблице 3. В работе [1] определяли соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в хромовом сырье методом Мёссбауэровской спектроскопии, и по их данным в хромите Кемпирсайского массива это отношение составляет 7,33. Конечно, это соотношение может варьироваться

Таблица 3 – Химический состав хромита Кемпирсайского массива, масс. %

Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	ППП	Сумма
62	0.69	9.65	13.34	0.15	13.90	0.005	0.033	0.12	99.88

* - FeO рассчитывался из общего содержания Fe

между разными рудными телами одного месторождения, но для расчета фазового состава нашего хромита используем это значение. Рассчитанный фазовый состав хромита, а также с исключением из него магнетита приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Фазовый состав хромита, мольн. доли

FeO·Fe ₂ O ₃	FeO·Cr ₂ O ₃	MgO·Cr ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	Сумма
0.022	0.296	0.498	0.184	1.000
-	0.302	0.510	0.188	1.000

Доля магнетита в составе хромита Кемпирсайского массива незначительна, поэтому рассмотрение хромита без магнетита в нашем случае более правомерно [4].

Согласно работам [6,7] отмечается, что хромит удовлетворительно описывается теорией регулярных растворов, и приводятся следующие формулы:

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha_{12} \cdot N_2^2 + \alpha_{13} \cdot N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \cdot N_2 \cdot N_3 \quad (1)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i \quad (2)$$

где γ_i , α_{i-j} и N_i обозначают коэффициент активности компонента i , энергию смешения между компонентами i и j в бинарной системе $i-j$, и мольную долю компонента i соответственно. Энергия смешения между парами были определены экспериментально:

$$\alpha_{12}(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) = - 12800 \text{ Дж} \quad (3)$$

$$\alpha_{13}(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = - 92000 \text{ Дж} \quad (4)$$

$$\alpha_{23}(\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = - 30000 \text{ Дж} \quad (5)$$

Так как, феррохромит восстанавливается раньше чем магnoxромит, то магnoxромит будет восстанавливаться из бинарного раствора $MgO \cdot Cr_2O_3 - MgO \cdot Al_2O_3$. Тогда изменение энергии Гиббса для реакции $FeO \cdot Cr_2O_3 + C = Fe + Cr_2O_3 + CO$ где феррохромит находится в растворе, а продукты реакции в свободном состоянии вычисляется по следующему выражению:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T - RT \ln \gamma_{FeO \cdot Cr_2O_3} - RT \ln N_{FeO \cdot Cr_2O_3} \quad (6)$$

Аналогичным образом можно записать выражение изменения энергии Гиббса для остальных реакций с учетом стехиометрических коэффициентов, а также используя выражения (1-5) рассчитывается энергия Гиббса. Результаты расчетов температурной зависимости изменения энергии Гиббса и начала температуры восстановления феррохромита и магnoxромита в составе хромита приведены в таблице 5.

Таблица 5. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса и начала температуры восстановления феррохромита и магnoxромита в составе хромита Кемпирсайского массива

Реакция	ΔG_T , Дж	$T_{н.в.}$, °C	$T_{н.в.} - T^\circ_{н.в.}$, °C
$FeO \cdot Cr_2O_3 + C = Fe + Cr_2O_3 + CO$	$219179 - 152,355 \cdot T$	1166	173
$3FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe_3C + 3Cr_2O_3 + 3CO$	$686592 - 485,116 \cdot T$	1142	162
$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$	$998383 - 669,46 \cdot T$	1218	42
$21FeO \cdot Cr_2O_3 + 109C = 7Fe_3C + 6Cr_7C_3 + 84CO$	$20247494 - 14478,57 \cdot T$	1125	40
$MgO \cdot Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + MgO + 3CO$	$823523 - 513,154 \cdot T$	1332	38
$7MgO \cdot Cr_2O_3 + 27C = 2Cr_7C_3 + 7MgO + 21CO$	$5457351 - 3666,599 \cdot T$	1215	34

В данной работе были определены температурные зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_T основных реакций восстановления железа и хрома из реального хромита Кемпирсайского массива. Показано, количественно насколько увеличивается термодинамическая температура начала реакций восстановления. В действительности, нужно учесть, что в реальных хромитах железо, хром и их карбиды восстанавливаются в раствор железа, а это должно снижать температуру начала восстановления.

Список использованной литературы

- McCullough S., Hockaday S., Johnson C. and Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples // Proceedings of INFACON XII, Helsinki, Finland, June 2010, pp. 249-262 (материалы конференции)
- Чухров Ф.В. Слоистые силикаты со сложными тетраэдрическими радикалами // Минералы: Справочник. Слоистые силикаты (сметиты, хлориты, смешаннослойные). – М.: Наука, 1992. – Т. 4, вып. 2. – 661 с. (справочник)

3. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ: Монография // Москва: Стройиздат, 1971. – 487 с. (книги)
4. Hino M., Higuchi K., Nagasaka T. and Ban-ya S. Thermodynamic Estimation on the Reduction Behavior of Iron-Chromium Ore with Carbon // Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, vol. 29B, pp. 351-360. (статья журнала)
5. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Сенин А.В., Толканов О.А. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография // Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с. (книги)
6. Hino M., Higuchi K., Nagasaka T. and Ban-ya S. Phase Equilibria and Activities of the Constituents in $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ Spinel Solid Solution Saturated with Cr_2O_3 // Iron Steel Inst. Jpn. Int., 1994, vol. 34, pp. 739-45. (статья журнала)
7. Hino M., Higuchi K., Nagasaka T. and Ban-ya S. Phase Equilibria and Thermodynamics of $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel Structure Solid Solution Saturated with $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ // Iron Steel Inst. Jpn. Int., 1995, vol. 35, pp. 851-858. (статья журнала)

ҒТАМР 61.35.01

АСФАЛЬТ ДАЙЫНДАУ КЕЗІНДЕ АЛЮМОСИЛИКАТТЫ ҚОЛДАНУДЫ ЗЕРТТЕУ

З.Т. АНУАРБЕКОВА, А.М. ДОСТАЕВА, Д.Ғ. ШОМЫТОВА

Қарағанды Мемлекеттік Техникалық Университеті, Қарағанды, Қазақстан

Аңдатпа. Бұл мақалада асфальт-бетон төсемдерінің құрылысы үшін шөгінді қабатты алюмосиликат жыныстарының минералды ұнтақтарынан тұратын асфальт-тұтқырды зерттеу қарастырылған. Алюмосиликат шикізаттарының негізінде түрлендірілген және түрлендірілмеген минералды ұнтақтарды пайдаланып, асфальт-тұтқырдың ұтымды құрамы жасалды. Асфальт-тұтқырды шығару үшін шөгінді қабатты алюмосиликат жыныстарынан модифициланған минералды ұнтақтарды өндіру технологиясы ұсынылған.

Түйін сөздер: алюмосиликат, асфальт, қоспа, битум, асфальт-тұтқыр, массивті материал.

Аннотация. В данной статье представлены исследования асфальтовяжущих с применением порошков из алюмосиликатных пород осадочной толщи для строительства асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог. Разработаны составы асфальтовяжущего с применением модифицированных и немодифицированных минеральных порошков на основе алюмосиликатного сырья. Предложена технология производства модифицированных минеральных порошков из алюмосиликатных пород осадочной толщи для получения асфальтовяжущих.

Ключевые слова: алюмосиликат, асфальт, смесь, битум, асфальтовяжущий, массивный материал.

Abstract. This article presents a study of asphalt binders with the use of mineral powders of aluminosilicate rocks of sedimentary strata for the construction of asphalt concrete pavement surfaces. Rational compositions of asphalt binder with the use of modified and unmodified mineral powders based on aluminosilicate raw materials have been