

Хром кендерін металдандырушы күйдіру кезінде Cr-C-O жүйесі бойынша хромды тотықсыздандыру үрдісіне термодинамикалық талдау жүргізу

¹МАХАМБЕТОВ Ерболат Нысаналыұлы, PhD, зертхана меңгерушісі, mahambetovyerbolat@gmail.com,

¹ШАБАНОВ Ербол Жақсылықұлы, PhD, ғылыми қызметкер, ye.shabanov@gmail.com,

^{1*}ТӨЛЕУҚАДЫР Руслан Төлеужанұлы, магистр, кіші ғылыми қызметкер, rus.toleukadyr@gmail.com,

¹СӘУЛЕБЕК Жалғас Қасықырбекұлы, магистр, 1 дәрежелі инженер, zhaga1998@gmail.com,

²ҚУАТБАЙ Ербол Қуатбайұлы, магистр, лектор, kazakh_84@mail.ru,

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қазақстан, Қарағанды, Ермеков көшесі, 63,

²«Қарағанды индустриялық университеті» КеАҚ, Қазақстан, Теміртау, Республика даңғылы, 30,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Жұмыстың мақсаты хром кенін күйдірудің оңтайлы температуралық режимін және хромның тотығуын қамтамасыз ететін қатты көміртегінің шығынын анықтау болып табылады. Хромды тотықсыздандыру үрдісі кеннен хромды қатты көміртегімен тотықсыздандыру арқылы модельдік элементар жүйеде зерттелді. Cr-C-O жүйесінде тотығу-тотықсыздану жағдайларының аймақтары және онда тотықсыздану, өтпелі және тотығу аймақтарының шекаралары анықталды. Тотықсыздану үрдісін жүзеге асыру үшін қажетті температура $n = 1, 2, 3, 4$ және 5 моль кезінде 1100-1900 K температура диапазонында $Cr_2O_3 + nC$ жүйесінің тепе-теңдік құрамдарын есептеу арқылы анықталды.

Кілт сөздер: хром кені, қатты көміртек, металдандыратын күйдіру, термодинамика, күлділігі төмен көмір, көмір, бағдарламалық кешен, карботермиялық тотықсыздану, фаза, газ, конденсацияланған.

Кіріспе

Хром кендерінің оксидтерінен металдардың алдын ала қатты фазалы тотықсыздануы көміртекті феррохром өндіру технологияларын дамытудың салыстырмалы түрде жаңа бағыты болып табылады. Алдын ала металдандырылған материалдарды пайдалану электр энергиясының меншікті шығынын едәуір азайтуға, қымбат тотықсыздандырғыштардың (кокс және антрацит) шығынын азайтуға, пештердің өнімділігін арттыруға, өңдеуге кондиционирленбеген материалдарды қолдануға мүмкіндік береді. Дегенмен, қатты фазаны алдын ала тотықсыздандыруды дұрыс ұйымдастыру үшін көміртектің кен оксидтерімен әрекеттесу процестері және қатты күйдегі хром-темір қорытпасының түзілу механизмі туралы нақты түсініктер болуы керек.

Зерттеу әдістемесі

Хромды тотықсыздандырудың карботермиялық талдауын жасау үшін HSC Chemistry бағдарламалық кешені арқылы компьютерлік жүйеде жүзеге асырылатын металлургиялық процестерді толық термодинамикалық модельдеу (TTM) әдісі қолданылды. HSC Chemistry кешенді бағдарламасының дерекқоры SGTE бойынша негізделді

және жаңартылады. HSC Chemistry бағдарламалық кешеніндегі есептеулердегі қателік 4-6%-дан аспайды, бұл өте қолайлы.

Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Хромды тотықсыздандыру процесі кеннің қатты көміртегісінен хромды тотықсыздандыру арқылы модельдік элементар жүйеде зерттелді. 1 моль Cr_2O_3 оксиді түріндегі қоспаның бастапқы құрамын және n және m ($Cr_2O_3 + nC + mO$) параметрлері бойынша сәйкесінше өзгертін көміртегі мен оттегінің моль санын белгілеу арқылы қалыптасқан Cr-C-O [1-4] элементтік құрамы бар модельдік элементар жүйедегі есептеулер. Температура аралығы 1100-1900 K. Термодинамикалық таңдалған температура диапазоны үшін көрсетілген элементтерден түзілетін заттардың мүмкін мөлшері 15-20 болды. Маңызды заттар ретінде газ фазасы (CO , CO_2) және конденсацияланған фаза (C , Cr , Cr_4C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_2O_3) болды.

Cr-C-O жүйесіндегі процестерді зерттеу кезінде келесі міндеттер шешілді: хромның толық тотықсыздануын қамтамасыз ететін көміртектің температурасы мен мөлшерін анықтау; тотығу және тотықсыздану процестері өтетін аймақтардың шекараларына сәйкес келетін жүйенің то-

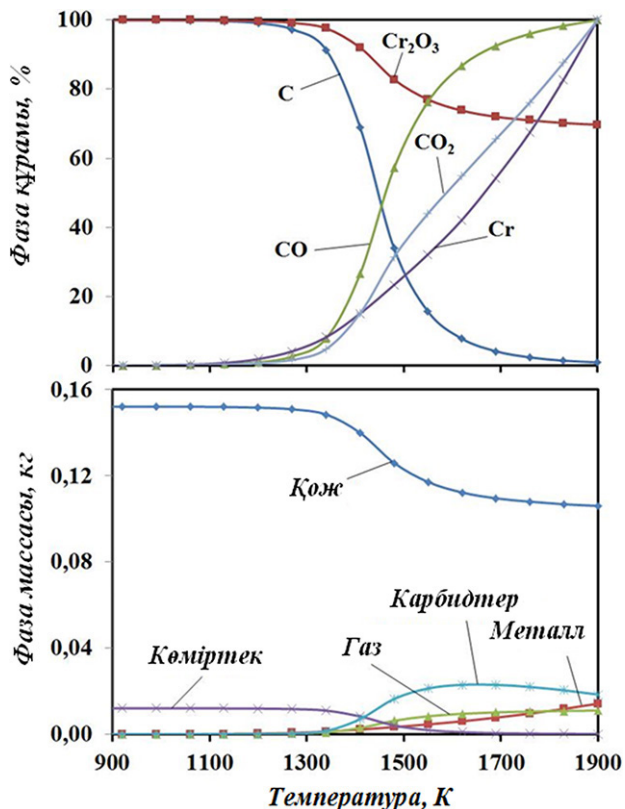
тығу потенциалын сипаттайтын a^* көрсеткішінің мәндерін анықтау. Есептеулерде индикатор қолданылды, $a^* = m/N$, жүйедегі оттегі мөлшерінің көміртегі мөлшеріне қатынасына тең. Тотықсыздану процесін жүзеге асыру үшін қажетті температура $n = 1, 2, 3, 4$ және 5 мольдегі $500-1900$ К температура диапазонында $Cr_2O_3 + nC$ жүйесінің тепе-теңдік құрамдарын есептеу арқылы анықталды.

Көміртектің бұл мөлшері стехиометрия бойынша бір моль Cr_2O_3 оксидінің толық тотықсыздануын анықтау үшін қажет. 1-5 суреттерде хромның тотықсыздану процесінің параметрлерінің $N = 1, 2, 3, 4$ және 5 моль мөлшерінде көміртегі бар температураға тәуелділігі келтірілген. Толық тотықсыздану процестері $t > 1073$ К кезінде жүретінін көруге болады, жүйеде хром оксидтері мүлдем жоқ.

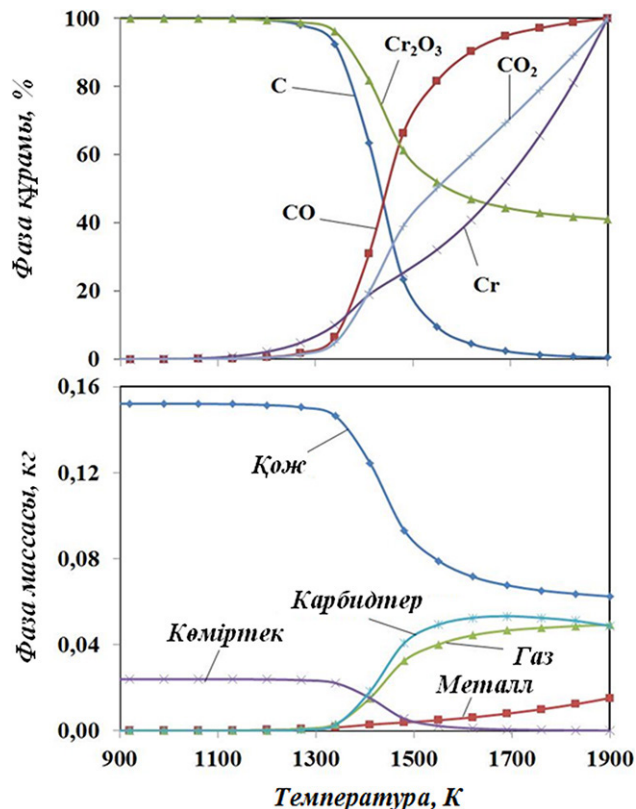
Cr-C-O жүйесіндегі тотығу және тотықсыздану процестерінің ағым аймақтарының шекараларына сәйкес келетін a^* көрсеткішінің мәндері m параметрі мен $N = 5$ моль жүйесіндегі көміртегі мөлшері өзгерген кезде $T = 1600$ К температураға арналған қоспаның тепе-теңдік құрамдарын дәйекті есептеу арқылы анықталды. Тотықсыздандырғыштың артық мөлшері тотықсыздандыру аймағын бөлу үшін қажет. Нөлден 8-ге дейінгі m параметрінің өзгеру аралығы жүйеде бос отте-

гі болған кезде артық көміртектің тотықсыздану жағдайынан тотығу жағдайына дейінгі модельдік жүйенің әрекетін зерттеуге мүмкіндік берді. 6-суретте газ және конденсацияланған фаза компоненттерінің абсолютті құрамының және газ фазасындағы оттегінің $lg(X_{O_2})$ моль үлесінің логарифмінің a^* параметрге тәуелділігі келтірілген.

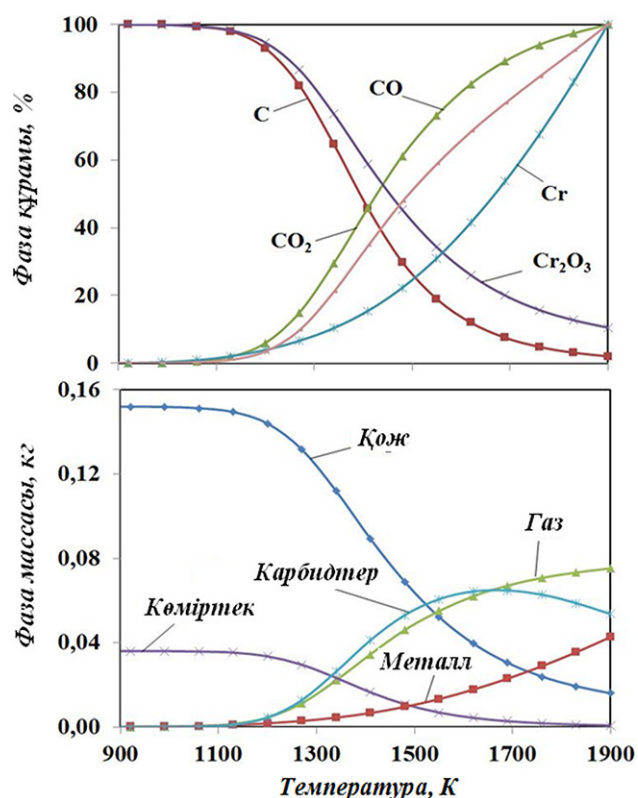
Есептеу нәтижелерін талдау үш аймақтың болуын көрсетті. Бірінші аймақ – тотықсыздандыру, $a^* < 1,2$ мәндерінде пайда болады және екі аймақтан тұрады. Бірінші аймақ конденсацияланған фазада хром карбидінің болуымен сипатталады, екінші аймақта көміртегі жоқ, ал конденсацияланған фаза таза темірден тұрады. Тотықсыздану аймағының бірінші аймағында газ фазасы толығымен CO-дан тұрады, содан кейін оның мөлшері 80%-ға дейін төмендейді. Бұл мән тотықсыздану және өтпелі аймақтардың шекарасына сәйкес келеді ($a^* = 1,2$). Өтпелі аймақ тотықсызданған хром концентрациясының (хром карбиді) толық жойылғанға дейін төмендеуімен және конденсацияланған фазадағы Cr_2O_3 мөлшерінің өсуімен сипатталады. 6-суреттен бұл аймақ газ фазасындағы CO мен CO_2 тұрақты қатынасына сәйкес келетінін көруге болады. a^* көрсеткішінің мәні 0-ден 1,2-ге дейін өзгереді. $a^* = 1,2$ кезінде конденсацияланған фазада және жүйе тотығу аймағына өтеді. Тотығу аймағының бірінші



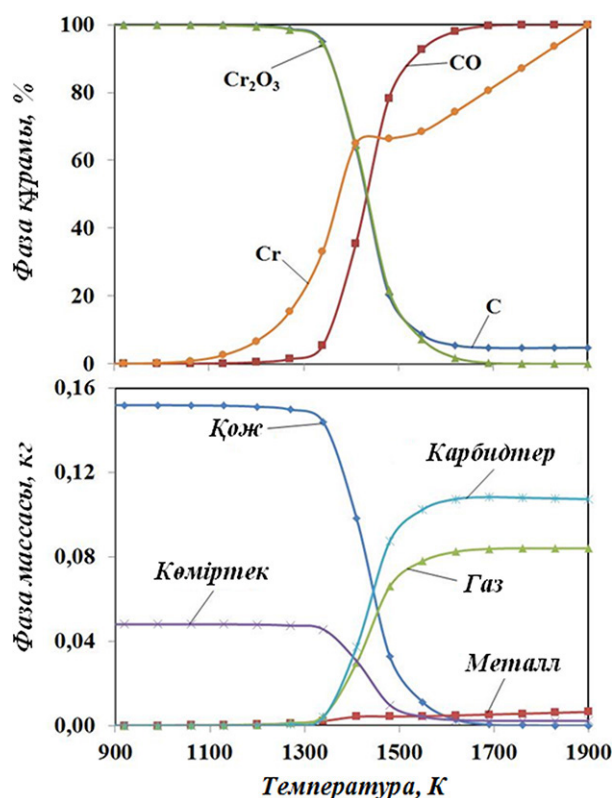
1-сурет – $C_{тв} = 1$ моль кезінде Cr-C-O жүйесіндегі конденсацияланған және газ фазаларының құрамы мен массасының температураға тәуелділігі



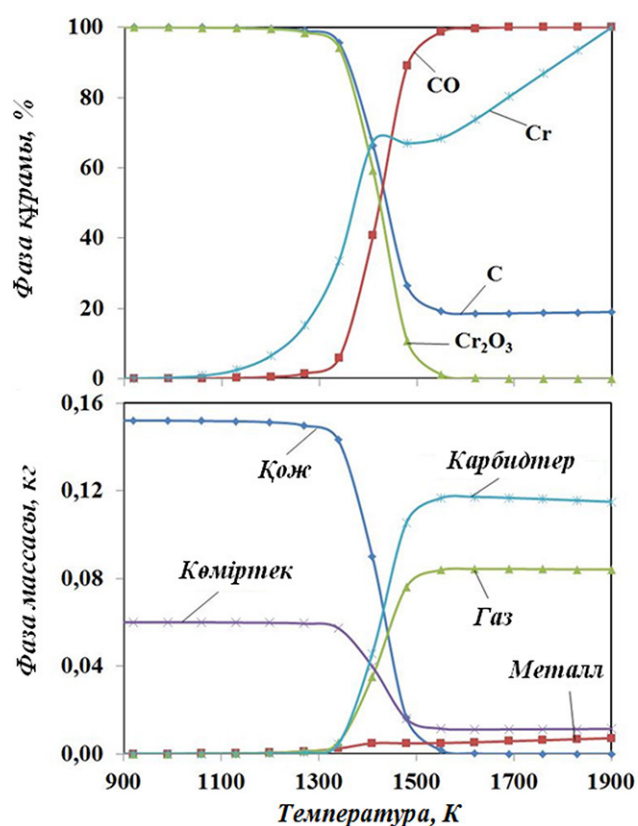
2-сурет – $C_{тв} = 2$ моль кезінде Cr-C-O жүйесіндегі конденсацияланған және газ фазаларының құрамы мен массасының температураға тәуелділігі



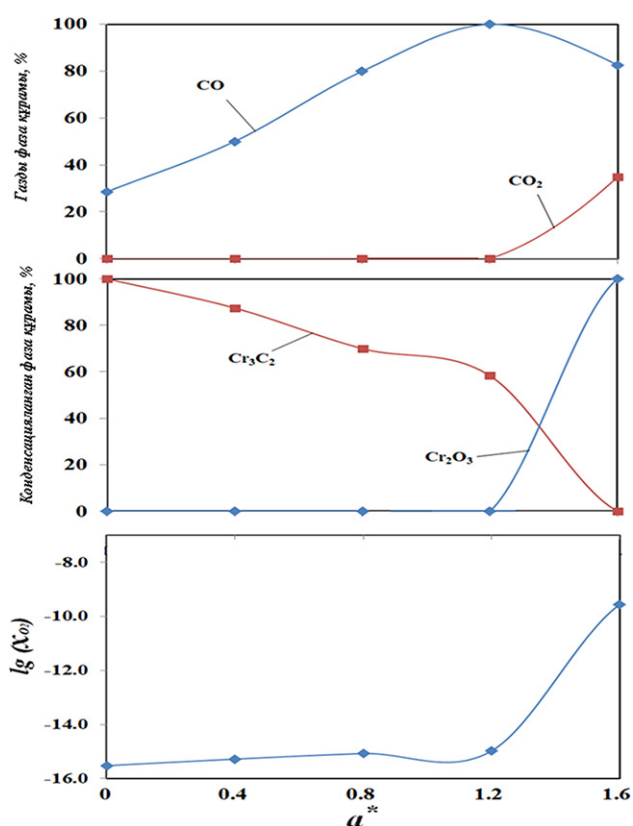
3-сурет – $C_{тв} = 3$ моль кезінде Cr-C-O жүйесіндегі конденсацияланған және газ фазаларының құрамы мен массасының температураға тәуелділігі



4-сурет – $C_{тв} = 4$ моль кезінде Cr-C-O жүйесіндегі конденсацияланған және газ фазаларының құрамы мен массасының температураға тәуелділігі



5-сурет – $C_{тв} = 5$ моль кезінде Cr-C-O жүйесіндегі конденсацияланған және газ фазаларының құрамы мен массасының температураға тәуелділігі



6-сурет – Конденсацияланған, газ фазаларының құрамының және газ фазасындағы оттегінің моль үлесінің логарифмінің 1600 K температурадағы a^* параметріне тәуелділігі

аймағы газдағы СО концентрациясының толық жойылғанға дейін одан әрі төмендеуімен сипатталады, конденсацияланған фаза 100% Cr_2O_3 . Тотығу аймағының келесі өтпелі аймағында $0,8 < a^* < 1,2$ кезінде Cr_2O_3 пайда болуы нәтижесінде Cr_3C_2 мөлшері төмендейді. Жүйе конденсацияланған фазада Cr_2O_3 оксидінің және газ фазасында бос оттегінің болуымен сипатталатын келесі аймаққа өтеді. Облыстардың шекаралары екі аймақ бөлінген $\lg(x_{\text{O}_2}) = f(a^*)$ графигінде айқын көрінеді. Бірінші аймақ ұлғаюымен байланысты СО мазмұны, содан кейін СО-ның CO_2 -ға толық айналуымен төмендеуі, екінші аймақ – бос оттегінің пайда болуымен. Сондай-ақ, хром қосылыстары арасындағы екі фазалы тепе-теңдікке сәйкес келетін $\lg(x_{\text{O}_2})$ қисығындағы 0,4-тен 1,2-ге дейінгі ерекше тоқтауларды атап өткен жөн. Осылайша, хром мен оның төменгі оксидтерінің тотығуында оттегі шығынының жоғарылауы тек тотығу фазасының азаюына әкеледі, ал атмосфераның оттегі потенциалы тұрақты болып қалады [5-8]. Осылайша, Cr-C-O жүйесіндегі тотығу-тотықсыздану жағдайларын зерттеу нәтижесінде тотықсыздану, өтпелі және тотығу аймақтарының шекаралары және

оларға сәйкес a^* мәндері анықталды. Хромды тотықсыздандырудың ең жақсы шарттары $a^* < 0,4$ мәнге сәйкес келеді.

Қорытынды

«HSC Chemistry» және «Terra» бағдарламалық кешендерін пайдалана отырып термодинамикалық модельдеу нәтижесінде хромды тотықсыздандыру үшін қатты көміртектің оңтайлы шығыны анықталды. Термодинамикалық мәліметтерге сүйене отырып, хром кенін металдандыру үшін оңтайлы температура аралығы және көміртегі шығынының қажетті мөлшері анықталды. Хром кенін металдандыру үшін оңтайлы температура аралығы 1 моль Cr_2O_3 үшін 3 моль қатты көміртекті тұтыну кезінде 1500-1600 К аралығында болады. Мақала ИРН АР14871610 «Көміртегімен термиялық тотықсыздандырылған хром шикізатын қолдану арқылы жоғары көміртекті феррохромды балқыту технологиясының ғылыми негіздерін жасау және сынақтан өткізу» грантын іске асыру шеңберінде орындалды (жетекшісі Е.Ж. Шабанов).

Зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырады (грант № АР14871610).

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А., Ходосов И.Е. Разработка основ энергоэффективных процессов металлизации с использованием термодинамического моделирования // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2016. Том 59. № 4. С. 237-244.
2. Zhang Yang Eling, Liu Yang, Wei Wen Ejie. Carbothermal reduction process of the Fe-Cr-O system // International journal of minerals, metallurgy and materials. 2013. 20. No. 10. Pp. 931-940.
3. Салина В.А., Жучков В.И., Заякин О.В. Изучение процессов получения сплавов системы Fe-Si-Ni-Cr методом термодинамического моделирования // Расплавы. 2019. № 1. С. 62-66.
4. Bondarenko I., Serzhanova N., Kuldeev Y., Sadykov N., Tastanova A. Beneficiation of chrome slurry tailings at donskey mining and beneficiation plant (DMBP) jsc to produce hard pellets // Metalurgija. 2022. Vol. 61. No. 3-4, pp. 767-770.
5. Mohan R., Deevakar L., Sivakumar V. Towards holistic technology solution to chromite ore processing residue (COPR) challenge; global issue: review and analysis // International Journal of Environmental Science and Technology. 2022. Vol 19, No. 1, pp. 665-676.
6. Nobuhiko T., Hatanaka A., Kaku H., Kurihara K., Saitoh G. Development of iron-making Technology // Nippon Steel Technical Report. 2012. No. 101. Pp. 79-88.
7. Ying Yi Zhang, Yuan Hong Qi, Zong Shu Zou, Yun Gang Li. Development Prospect of Rotary Hearth Furnace Process in China // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 746, pp. 533-553.
8. Dinelt V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke. Coke and Chemistry. 2011, vol. 54, no. 5, pp. 165-168.

Проведение термодинамического анализа процесса восстановления хрома по системе Cr-C-O при металлизации хромовых руд

¹**МАХАМБЕТОВ Ерболат Нысаналыұлы**, PhD, зав. лабораторией, mahambetovyerbolat@gmail.com,

¹**ШАБАНОВ Ербол Жақсылықұлы**, PhD, научный сотрудник, ye.shabanov@gmail.com,

^{1*}**ТӨЛЕУҚАДЫР Руслан Төлеужанұлы**, магистр, младший научный сотрудник, rus.toleukadyr@gmail.com,

¹**СӘУЛЕБЕК Жалғас Қасықырбекұлы**, магистр, инженер 1 категории, zhaga1998@gmail.com,

²**ҚУАТБАЙ Ербол Қуатбайұлы**, магистр, лектор, kazakh_84@mail.ru,

¹Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, Казахстан, Караганда, ул. Ермакова, 63,

²НАО «Карагандинский индустриальный университет», Казахстан, Темиртау, пр. Республики, 30,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью работы является определение оптимального температурного режима обжига хромовой руды и расхода твердого углерода, который обеспечивает восстановление хрома. Процесс восстановления хрома исследовали на модельной элементарной системе путём восстановления хрома из руды твёрдым углеродом. Были выявлены области окислительно-восстановительных условий в системе Cr-C-O, выявлены границы восстановительной, переходной и окислительных областей. Температуру, необходимую для реализации процесса восстановления, определяли путём расчётов равновесных составов системы $Cr_2O_3 + nC$ в диапазоне температур 1100-1900 К при $n = 1, 2, 3, 4$ и 5 моля.

Ключевые слова: хромовая руда, твердый углерод, металлизирующий обжиг, термодинамика, низкозольный уголь, программный комплекс, карботермическое восстановление, фаза, газовая, конденсированная.

Thermodynamic Analysis of the Chromium Reduction Process Using the Cr-C-O System During Metallization of Chromium Ores

¹MAKHAMBETOV Yerbolat, PhD, Head of Laboratory, mahambetovyerbolat@gmail.com,

¹SHABANOV Yerbol, PhD, Researcher, ye.shabanov@gmail.com,

¹*TOLEUKADYR Ruslan, Master, Junior Researcher, rus.toleukadyr@gmail.com,

¹SAULEBEK Zhalgas, Master, category 1 engineer, zhaga1998@gmail.com,

²KUATBAY Yerbol, Master, Lecturer, kazakh_84@mail.ru,

¹Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Kazakhstan, Karaganda, Ermekov Street, 63,

²NCJSC «Karaganda Industrial University», Kazakhstan, Temirtau, Republic Avenue, 30,

*corresponding author.

Abstract. The aim of the work is to determine the optimal temperature regime for firing chromium ore and the consumption of solid carbon, which ensures the recovery of chromium. The process of chromium reduction was investigated on a model elementary system by reducing chromium from ore with solid carbon. The areas of redox conditions in the Cr-C-O system were identified, the boundaries of the reduction, transition and oxidative regions were revealed. The temperature required for the recovery process was determined by calculating the equilibrium compositions of the $Cr_2O_3 + nC$ system in the temperature range 1100-1900 K at $n = 1, 2, 3, 4$ and 5 moles.

Keywords: chrome ore, solid carbon, metallizing firing, thermodynamics, low-ash coal, software package, carbothermic recovery, phase, gas, condensed.

REFERENCES

1. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Development of the fundamentals of energy-efficient metallization processes using thermodynamic modeling (Razrabotka osnov energoeffektivnykh processov metallizatsii s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya) // Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Chernaya metallurgiya. 2016. Vol. 59. No. 4. Pp. 237-244. [In Rus.].
2. Zhang Yang Eling, Liu Yang, Wei Wen Ejie. Carbothermal reduction process of the Fe-Cr-O system // International journal of minerals, metallurgy and materials. 2013. 20. No. 10. Pp. 931-940.
3. Salina V.A., Zhuchkova V.I., Zayakin O.V. Study of the processes of obtaining alloys of the Fe-Si-Ni-Cr system by thermodynamic modeling (Izuchenie processov polucheniya splavov sistemy Fe-Si-Ni-Cr metodom termodinamicheskogo modelirovaniya) // Rasplavy. 2019. No 1. Pp. 62-66. [In Rus.].
4. Bondarenko I., Serzhanova N., Kuldeev Y., Sadykov N., Tastanova A. Beneficiation of chrome slurry tailings at donskoy mining and beneficiation plant (DMBP) jsc to produce hard pellets // Metalurgija. 2022. Vol. 61. No. 3-4, pp. 767-770.
5. Mohan R., Deevakar L., Sivakumar V. Towards holistic technology solution to chromite ore processing residue (COPR) challenge; global issue: review and analysis // International Journal of Environmental Science and Technology. 2022. Vol. 19, No. 1, pp. 665-676.
6. Nobuhiko T., Hatanaka A., Kaku H., Kurihara K., Saitoh G. Development of iron-making Technology // Nippon Steel Technical Report. 2012. No. 101. Pp. 79-88.
7. Ying Yi Zhang, Yuan Hong Qi, Zong Shu Zou, Yun Gang Li. Development Prospect of Rotary Hearth Furnace Process in China // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 746, pp. 533-553.
8. Dinel't V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke. Coke and Chemistry. 2011, vol. 54, no. 5, pp. 165-168. [In Rus.].