

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Металлургия и технологии обработки материалов»

**Т. М. Заяц**

# **НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И МАТЕРИАЛЫ В МЕТАЛЛУРГИИ**

**ПОСОБИЕ**

**для студентов специальности  
1-42 01 01 «Металлургическое производство  
и материалобработка (по направлениям)»  
дневной и заочной форм обучения**

**Гомель 2018**

УДК 669.1(075.8)  
ББК 34.32я73  
3-40

*Рекомендовано научно-методическим советом  
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 10 от 05.12.2017 г.)*

Рецензенты: гл. инженер ОАО «Гомельский литейный завод «ЦЕНТРОЛИТ»  
*В. М. Матюшенко;*  
декан механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого  
канд. техн. наук, доц. *И. Б. Одарченко*

**Заяц, Т. М.**

3-40

Новые процессы и материалы в металлургии : пособие для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)» днев. и заоч. форм обучения / Т. М. Заяц. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2018. – 58 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены вопросы внедоменного производства железа, классификация процессов и характеристика получаемой продукции, представлены технологические схемы и конструктивное оформление процессов. Также рассмотрены процессы получения металлических проршков, композиционных материалов, получение металлов в аморфном состоянии.

Для студентов специальности 1-42 01 01 «Металлургическое производство и материалобработка (по направлениям)» дневной и заочной форм обучения.

**УДК 669.1(075.8)  
ББК 34.32я73**

© Учреждение образования «Гомельский  
государственный технический университет  
имени П. О. Сухого», 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

1 ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА.....	4
1.1 Степень восстановления и металлизации.....	4
1.2 Общая характеристика продукции.....	7
1.3 Вторичное окисление и пирофорность, методы борьбы с ними.....	9
2 ПРОИЗВОДСТВО ГУБЧАТОГО ЖЕЛЕЗА.....	13
2.1 Производство губчатого железа в шахтных печах.....	13
2.2 Производство губчатого железа во вращающихся трубчатых печах.....	19
2.3 Производство губчатого железа в периодически действующих ретортах.....	22
2.4 Производство губчатого железа в реакторах с кипящим слоем.....	24
3 ПОЛУЧЕНИЕ КРИЧНОГО МЕТАЛЛА.....	27
4 ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА.....	30
4.1 Классификация процессов внедоменного получения жидкого металла.....	30
4.2 Одностадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление-плавление».....	32
4.3 Двухстадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление - плавление».....	36
4.5 Одностадийные процессы, осуществляемые по схеме «плавление-восстановление».....	39
5 НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	45
5.1 Производство металлических порошков и их свойства.....	45
5.2 Композиционные материалы.....	48
5.3 Механическое легирование.....	52
5.4 Получение аморфных металлических сплавов.....	55
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	58

# 1 ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

## 1.1 Степень восстановления и металлизации.

При восстановлении оксида железа последовательно по ступеням отнимаются следующие количества кислорода:



Таким образом, наибольшая доля кислорода удаляется на заключительной стадии восстановления  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ .

Задачей процесса восстановления является полное или частичное удаление кислорода из рудного сырья, т. е. получение всего или большей части железа в металлическом виде. Для характеристики получаемого продукта наиболее часто применяют следующие два показателя: степень восстановления и степень металлизации.

Степень восстановления (или степень восстановления по кислороду) представляет отношение количества отнятого в процессе восстановления кислорода к количеству его в исходном сырье, т. е. характеризует полноту восстановления (речь идет о кислороде окислов железа без учета содержания его в окислах пустой породы, которые в низкотемпературном процессе обычно не восстанавливаются):

$$\varphi_{\text{к}} = \frac{O_{\text{удал}}}{O_{\text{Feисх}}} \cdot 100 = \frac{O_{\text{Feисх}} - O_{\text{Feкон}}}{O_{\text{Feисх}}} \cdot 100\% , (1)$$

где  $O_{\text{удал}}$  — масса удаленного при восстановлении кислорода;  
 $O_{\text{Fe исх}}$  и  $O_{\text{Fe кон}}$  — масса кислорода, связанного в оксидах железа, в исходной руде и в восстановленном продукте соответственно.

Величиной степени восстановления по кислороду пользуются при проведении исследований по восстановимости. В этих исследованиях обычно определяют содержание железа в исходной руде, массу исходного образца, а в ходе опыта или в конце его — количество удаленного кислорода (путем поглощения отходящих газов), изменение массы образца или содержание железа в продукте. В зависимости от методики исследования расчет  $\varphi_{\text{к}}$  можно вести по уравнению (1) или по следующей формуле:

$$\varphi_K = \frac{A}{Fe_{исх}} \left( 1 - \frac{b}{a} - \frac{\Pi}{100} \right) = \frac{A}{Fe_{исх}} \left( 1 - \frac{Fe_{исх}}{Fe_{кон}} - \frac{\Pi}{100} \right), \quad (2)$$

где  $A$  — коэффициент пересчета, равный 23333 при восстановлении  $Fe_2O_3$  и 26180 при восстановлении  $Fe_3O_4$ ;

$a$  — масса исходного образца руды;

$b$  — масса образца после восстановления;

$Fe_{исх}$  — содержание железа в исходной руде, %;

$Fe_{кон}$  — содержание  $Fe_{общ}$  в продукте восстановления, %;

$\Pi$  — потери при прокаливании, %.

При определении восстановимости по весовой методике содержание общего железа в восстановленном образце можно вычислять по формуле

$$Fe_{кон} = \frac{a}{b} \cdot Fe_{исх} \% , \quad (3)$$

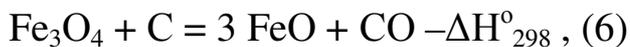
Степень металлизации (или степень восстановления по железу) — отношение процентных содержаний железа металлического и железа общего в продукте — представляет собой долю полностью восстановленного железа в продукте. Ее можно вычислять непосредственно по данным химического анализа продукта:

$$\varphi_{мет} = \frac{Fe_{мет.прод}}{Fe_{общ.прод}} , \quad (4)$$

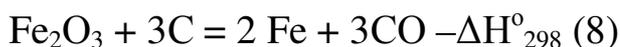
Степень восстановления  $\varphi_K$  равна степени металлизации в тех редко встречающихся на практике случаях, когда или исходным оксидом является  $FeO$ , или остаточный оксид в рудном образце тот же, что и исходный (т. е. образец гематитовой руды после восстановления состоит только из металлического железа и гематита, образец магнетитовой руды — из металлического железа и магнетита). В общем же степень восстановления по кислороду выше степени металлизации, особенно при малом содержании в восстановленном материале металлического железа.

Углерод обладает большим сродством к кислороду, особенно при высоких температурах, когда прочность его низшего окисла с повышением температуры всё более возрастает.

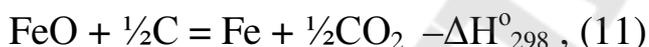
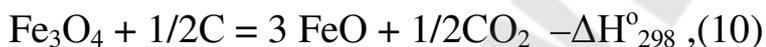
Под прямым восстановлением подразумевают восстановление углеродом при 900–1000°C и выше (происходит газификация твёрдого углерода), когда образуется окись углерода:



или



При более низких температурах наряду с оксидом углерода газообразным продуктом реакции восстановления является также двуокись углерода, образующаяся по реакциям:



Во всех случаях реакция восстановления углеродом эндотермическая и требует подвода тепла извне.

При восстановлении твёрдым углеродом процесс восстановления в большей степени происходит через газовую фазу. В общем виде процесс восстановления складывается из следующих взаимосвязанных и обусловленных стадий:

1. внешняя диффузия газа-восстановителя из газового потока к наружной поверхности восстанавливаемого образца и отвод газовых продуктов восстановления газовым потоком, омывающим образец;

2. внутренняя диффузия молекул восстановительного газа внутрь образца сквозь поры в слой продуктов восстановления к реакционной поверхности; диффузия газовых продуктов реакции изнутри образца к его наружной поверхности;

3. адсорбция молекул газа-восстановителя на поверхности пор, химическая реакция восстановления, перестройка кристаллической решётки высших окислов в низшие или востита в железо; десорбция

молекул  $H_2O$  или  $CO_2$  с реакционной поверхности и переход их в газовую фазу.

Ниже дана общая качественная характеристика отдельных стадий.

1. Внешняя диффузия или внешняя массопередача в общем случае определяется конвективной диффузией, включающей молекулярную диффузию и непосредственный подвод газа-восстановителя конвекцией благодаря наличию скорости потока.

2. Внутренняя диффузия, или внутренняя массопередача газа в образце, осуществляется тремя параллельными путями: обычная диффузия в порах крупного размера; капиллярная диффузия в малых порах, диаметр которых меньше длины свободного пробега молекул; поверхностная диффузия адсорбированных молекул газа по поверхности пор.

3. Адсорбционно-каталитический характер восстановления окислов металлов проявляется в том, что взаимодействуют молекулы газа-восстановителя, адсорбированные на межфазной поверхности исходных окислов и продуктов восстановления.

Свою роль в механизме восстановления играет и диффузия ионов в кристаллической решётке: ионов металла вглубь восстанавливаемого слоя окисла и ионов кислорода – к реакционной поверхности. По аналогии с процессами окисления железа и образования окалина можно считать, что в закисном (вюститном) слое основное значение имеет диффузия катионов железа по вакансиям (дыркам) в сторону магнетитового слоя, которая сопровождается одновременным движением электронов в обратном направлении; в окисном слое передвигаются ионы кислорода. Реакция восстановления сопровождается перестройкой кристаллических решёток, происходит кристаллохимическое превращение.

## **1.2 Общая характеристика продукции**

Губчатым железом называют продукт, который получают в результате восстановления железорудного материала без его плавления при температуре менее  $1000-1200^\circ C$ . В зависимости от вида исходного сырья губчатое железо представляет собой пористые куски восстановленной руды (редко агломерата) или окатыши, а в некоторых случаях - металлический порошок. Поскольку при

восстановлении объемные изменения материала сравнительно невелики, плотность губчатого железа меньше плотности сырья, а пористость велика. Обычно кажущаяся плотность кускового губчатого железа 2000 - 4000 кг/м<sup>3</sup>, а пористость 50—80%.

Сильно развитая поверхность и высокая сообщающаяся пористость губчатого железа вызывают его повышенную окисляемость при хранении и транспортировке в неблагоприятных атмосферных условиях. Брикетирование уменьшает окисляемость.

Химический состав губчатого железа определяется в основном составом сырья. По сравнению с ломом оно значительно чище по содержанию примесей цветных металлов. Содержание пустой породы в нем выше, чем в исходной руде, пропорционально степени восстановления. Обычно сырьем служат богатые руды или концентраты, поэтому губчатое железо не подвергают дополнительной очистке и оно содержит все примеси пустой породы сырья. При получении губчатого железа из бедного сырья его подвергают обогащению магнитной сепарацией.

Губчатое железо используют для плавки стали (главным образом в электропечах), цементации меди (осаждения ее из сернокислых растворов) и получения железного порошка.

Металлизованной шихтой называют частично восстановленное железорудное сырье, применяемое в доменной печи и в кислородных конвертерах для охлаждения плавки (взамен руды и лома). Степень восстановления металлизованной шихты обычно не превышает 80%, в то время как для губчатого железа она чаще всего не бывает ниже 90%.

Кричное железо производят в трубчатых вращающихся печах из бедных железных и железо-никелевых руд восстановлением их при 1100-1200° С. Оно представляет собой довольно мелкие (крупностью 1-15 мм) металлические частицы с механическими примесями и включениями шлака. Количество шлаковых примесей в зависимости от схемы измельчения и магнитной сепарации промежуточного продукта составляет 10-25%.

Чугун или углеродистый полупродукт получают во вращающихся печах или в электропечах, прямо связанных с печью восстановления, где восстановителем является твердое топливо.

Чугун, полученный внедоменными методами, не отличается от обычного доменного; в ряде случаев получают полупродукт с меньшим содержанием некоторых примесей, чем в чугуне. Передел

чугуна и полупродукта на сталь производится в известных сталеплавильных агрегатах без затруднений, а в случае полупродукта – с несколько меньшими затратами, чем передел доменного чугуна.

### **1.3 Вторичное окисление и пирофорность, методы борьбы с ними.**

Свежий твердый металлизированный продукт обладает склонностью к вторичному окислению. Причем это свойство проявляет себя тем в большей степени, чем ниже температура восстановления шихты. В результате вторичное окисление представляет особую опасность для губчатого железа.

Окисление свежевосстановленного губчатого железа может развиваться очень бурно. Выделение тепла при окислении и разогрев массы металлизированного материала приводит к самовозгоранию губчатого железа. Склонность к самовозгоранию называют пирофорностью.

Вторичное окисление связано с наличием избыточной энергии массы металлизированного материала, которая главным образом связана с большой величиной поверхности кусков и, следовательно, высокой величиной поверхностной энергии. Большая величина поверхностной энергии характерна для дисперсного материала, например свежеполученного железного порошка, или измельченного угля (в этом случае высокая поверхностная энергия обусловлена малой величиной частиц материала), или губчатого железа (высокая поверхностная энергия обусловлена высокой пористостью кусков металлизированного материала); причина самовозгорания этих разных систем одна и та же.

Увеличение температуры восстановления с 400 до 1000 °С приводит к снижению свободной поверхности кусков губчатого железа на 2,5-3 порядка с соответствующим ростом температуры самовозгорания. В связи с этим охлаждение губчатого железа в воде или на воздухе неприемлемо. Даже если самовозгорания не происходит, снижается степень металлизации продукта. Так, охлаждение губчатого железа на воздухе приводит к снижению степени металлизации с 97 до 85% и технико-экономических результатов сталеплавильного процесса.

При низкотемпературном окислении свежевосстановленного железа при <570 °С почти вся окалина состоит из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и только

сверху образуется тонкий слой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом скорость окисления преимущественно связана со скоростью роста слоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; при  $> 570$  °С основной окисленный слой состоит из  $\text{FeO}$  и только тонкий наружный слой - из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Гематит и магнетит являются плотными фазами, их диффузионная проницаемость по сравнению с  $\text{FeO}$  незначительна, поэтому пленки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  хорошо защищают металл от дальнейшего развития процесса окисления. Многочисленные опыты показали, что толщина слоя оксида пропорциональна времени в степени 0,5.

Окисление губчатого железа в смеси кислорода и азота, как правило, протекает в две стадии (первая стадия имеет значительно более высокие скорости, чем вторая). Если в смеси  $<1\%$   $\text{O}_2$ , образуется очень тонкий слой оксидов (толщиной менее 1 нм), то степень вторичного окисления не превышает 1 %.

При доле кислорода в газовой смеси  $> 1\%$  степень окисления растет с увеличением содержания кислорода. При этом конечная степень вторичного окисления зависит от суммарной поверхности пор и их распределения по размерам.

Более интенсивно проходят процессы взаимодействия кислорода с железом в присутствии воды (процесс коррозии).

Склонность губчатого железа к окислению определяется его реакционной способностью, которая измеряется количеством прореагировавшего кислорода с 1 т окатышей за сутки. Этим показателем пользуются все фирмы, производящие металлизированное сырье.

Реакционная способность металлизированных окатышей зависит также и от температуры, при которой происходит окисление железа. Так, восстановленное водородом при 500 °С губчатое железо загорается на воздухе через несколько секунд, восстановленное губчатое железо при 680 °С до степени металлизации  $<85\%$  загорается на открытом складе через 6-8 ч, а при степени металлизации  $>90\%$  оно хранится очень долго. При температуре восстановления  $>880$  °С окатыши со степенью металлизации 80% не загораются даже политые водой.

Скорость окисления металлизированного продукта зависит от температуры, при которой он хранится. Если по каким-то причинам (воздействие влаги, внешний источник тепла) металлизированные окатыши, восстановленные при низкой температуре, нагреются до

100-110 °С, то при хранении их температура постепенно снизится и самовозгорания не произойдет. Для окатышей, восстановленных при более высокой температуре, эта величина составит 130- 150 °С. Если окатыши нагреть до 200 °С, то со временем температура их начинает резко повышаться ( $> 1000$  °С), что приводит к свариванию и плавлению материала.

В атмосфере водяного пара максимальные скорости окисления соответствуют температурному интервалу 300-350 °С. Для низкотемпературного окисления характерно, что оксиды железа не образуют сплошного поверхностного слоя и фактически не препятствуют дальнейшему развитию процесса окисления.

Таким образом, для локализации окисления в тонком поверхностном слое необходимо спекание металлизированной гранулы с резким снижением поверхности и свободной поверхностной энергии или спекание слоя свежесформованного оксида на поверхности гранулы.

Таким образом, способы защиты губчатого железа от вторичного окисления в сухом состоянии и в присутствии влаги также должны быть различными (в силу различия механизмов окисления). Их можно условно разделить по технологическим приемам, благодаря которым достигается снижение активности губчатого железа.

1. Окислительная пассивация. В результате медленного окисления на сухом воздухе активность губчатого железа может снижаться максимально в 100 раз, а в результате пассивации слабоокислительными газами при повышенных температурах - в 1000-5000 раз. Однако это не предохраняет от вторичного окисления при попадании влаги. Это обусловлено высокой дефектностью и неоднородностью образованной пленки, которая гидратируется, приобретает рыхлую структуру и уже не может служить защитой от электрохимической коррозии.

2. Высокотемпературный нагрев в инертной или восстановительной атмосфере, позволяющий снизить величину удельной поверхности. Для этой цели целесообразно использование отдельного агрегата, что требует дополнительных капиталовложений и энергозатрат.

Наиболее эффективным способом реализации данного предложения является восстановление окатышей при повышенных температурах. Серьезным препятствием этому служит спекание

металлизированных окатышей в процессе восстановления. Однако с этим отрицательным явлением можно успешно бороться с помощью офлюсования окатышей, нанесения на них минеральных покрытий (мел, цемент и др.), которые позволяют поднять температуру восстановления до 900-1000 °С.

3. Снижение общей пористости брикетированием в холодном или горячем состоянии. Брикетирование металлизированных окатышей (мелочи) без связующего в холодном состоянии незначительно снижает реакционную способность (в 1,2 - 1,5 раза); брикетирование же в горячем состоянии снижает реакционную способность в 100 раз. Развитие этого способа сдерживается отсутствием достаточно производительного прессового оборудования, а также трудностями в обеспечении нормальной экологической обстановки на выгрузке.

4. Нанесение синтетических покрытий, препятствующих проникновению влаги внутрь окатышей. Эта технология весьма дорогая и при разрушении окатышей не исключает попадание влаги на незащищенный излом.

5. Обработка губчатого железа различными химическими реагентами.

Из приведенных данных следует, что проблема защиты губчатого железа от вторичного окисления во всем мире пока практически не решена и что все же из имеющихся способов наиболее эффективным является способ восстановления окатышей при высоких температурах (>900 °С), позволяющий не только резко снизить активность губчатого железа, но и значительно повысить технико-экономические показатели шахтных печей.

## 2 ПРОИЗВОДСТВО ГУБЧАТОГО ЖЕЛЕЗА

### 2.1 Производство губчатого железа в шахтных печах

Основными процессами, протекающими в шахтной печи, являются теплообмен между газом-теплоносителем и восстанавливаемым материалом, восстановление оксидов железа и динамическое взаимодействие между опускающейся шихтой и поднимающимся газом. Кроме этого, на показатели работы шахтной печи оказывают влияние разрушение железорудных материалов в процессе нагрева и восстановления, науглероживание и спекание губчатого железа.

К наиболее известным процессам металлизации в шахтных печах относятся способы Мидрекс и Армко (США), Пурофер (ФРГ), ХиЛ-III (Мексика).

#### **Процесс Мидрекс**

Наиболее отработанным и широко распространенным процессом является процесс Мидрекс.

Способ разработан фирмой Мидленд Росс (США) и представляет процесс получения губчатого железа в шахтной печи с помощью конвертированного природного газа.

В состав каждого модуля входят: шахтная печь металлизации; реформер (реактор конверсии природного газа); система производства инертного газа; система аспирации. Система водного хозяйства, свеча, помещение пульта управления и электроснабжение являются общими для каждой пары модулей. Принципиальная схема модуля металлизации Мидрекс показана на рис. 2.1.

Шахтная печь для металлизации (рис. 2.2) состоит из загрузочного (промежуточного) бункера; верхнего динамического затвора с загрузочным распределителем и загрузочными трубами; зоны восстановления; промежуточной зоны; зоны охлаждения; огнеупорной футеровки; постоянно действующих питателей; нижнего динамического затвора и маятникового питателя (для выгрузки готового продукта).

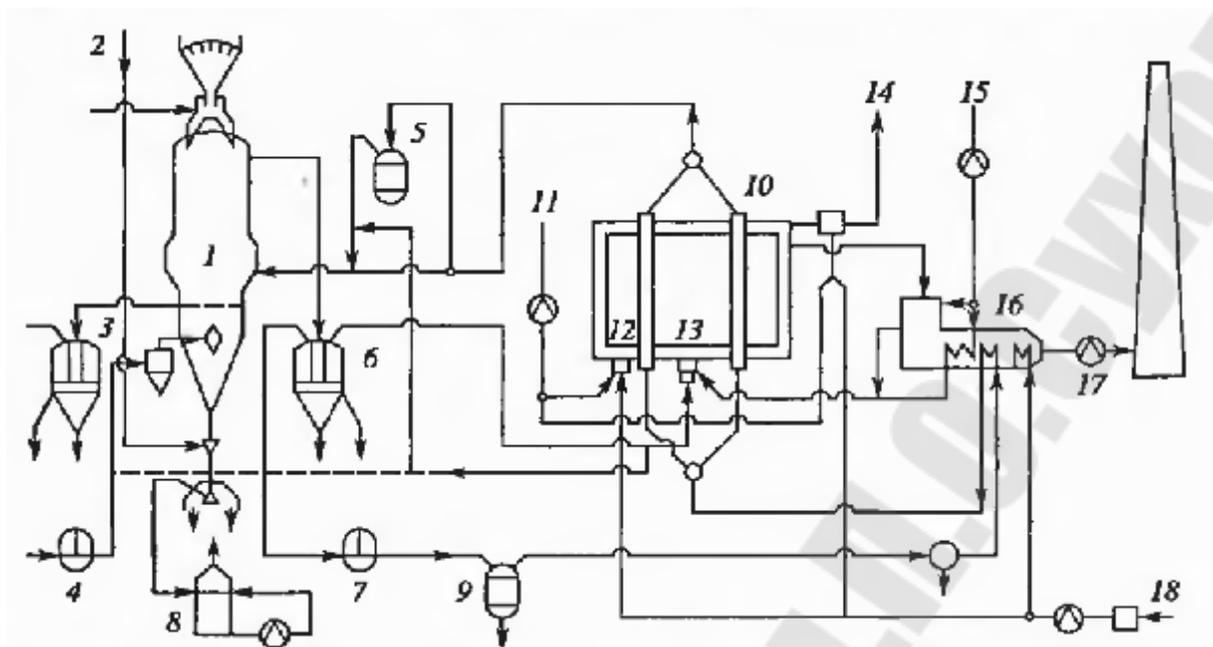


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема модуля металлизации Мидрекс:

1 - шахтная печь; 2 - инертный затворный газ; 3 - скруббер охлаждающего газа; 4 - компрессор охлаждающего газа; 5 - охладитель конвертированного газа; 6 - скруббер колошникового газа; 7 - каплеуловитель; 8 - скруббер для улавливания пыли на выгрузке из шахтной печи; 9 - концевой холодильник технологического газа; 10 - реформер; 11 - вентилятор подачи вспомогательного воздуха; 12 - вспомогательные горелки реформера; 13 - главные горелки реформера; 14 - инертный газ на осушку; 15 - вентилятор подачи основного воздуха; 16 - рекуператор; 17 - эксгаустер; 18 - природный газ.

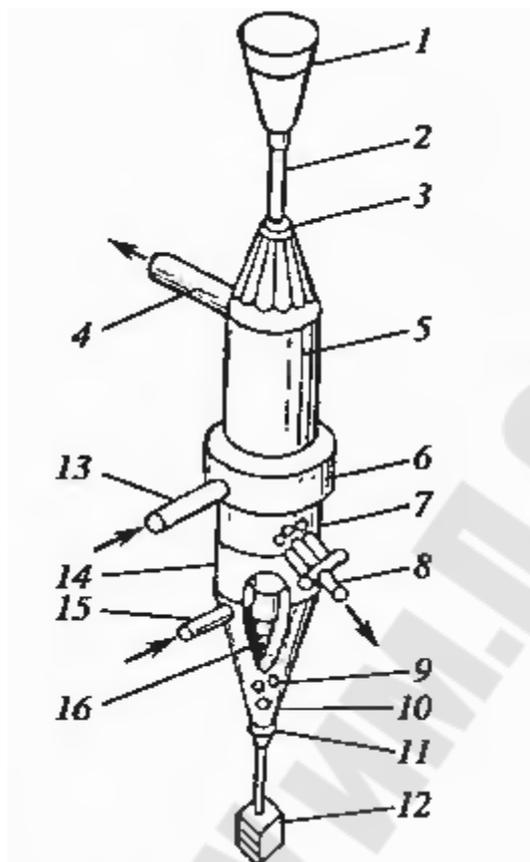


Рисунок 2.2 – Общий вид шахтной печи металлизации:

1 - бункер загрузки печи; 2 - верхний динамический затвор; 3 - распределитель окисленных окатышей; 4 - выход колошникового газа; 5 - зона восстановления; 6 - коллектор восстановительного газа; 7 - верхний постоянно действующий питатель; 8 - выход охлаждающего газа; 9, 10 - средний и нижний постоянно действующие питатели; 11 - нижний динамический затвор печи; 12 - устройство для выгрузки окатышей из печи; 13 - вход восстановительного газа; 14 - зона охлаждения; 15 - вход охлаждающего газа; 16 - распределитель охлаждающего газа.

Цилиндрический загрузочный бункер емкостью  $\sim 60 \text{ м}^3$  с конической нижней частью, к фланцам которого прикреплен шибер, обеспечивает прием и непрерывное течение материала в верхний динамический затвор. Система загрузки окисленных окатышей имеет следующие узлы: верхний плоский шибер (с гидравлическим приводом); загрузочные трубы; распределитель подвода затворного газа и загружаемого материала; труботочки. В загрузочной трубе создается динамический затвор между шибером и распределителем

загружаемого материала благодаря потоку затворного газа, подаваемого в распределитель. Из распределителя материал поступает по 12 трубам через свод в печь.

Зона восстановления объемом  $\sim 200 \text{ м}^3$  занимает пространство от уровня фурм, через которые вдувается восстановительный газ, до уровня засыпи под сводом печи. Восстановительный газ поступает в зону восстановления по кольцевому каналу через фурменные блоки, расположенные равномерно по всей окружности печи и направляющие восстановительный газ наклонно вниз в слой материала.

Зоны восстановления и охлаждения разделены между собой промежуточной зоной, имеющей примерно такой же диаметр ( $D$ ), как и зона восстановления, а высота ее составляет примерно  $0,5D$ . Внизу промежуточной зоны, непосредственно над каналами для отвода охлаждающего газа, расположены верхние постоянно действующие питатели, представляющие собой три водоохлаждаемых пустотелых вала, на которых закреплены сегментные диски из жаропрочной и износостойкой стали.

Зона охлаждения занимает объем ( $\sim 120 \text{ м}^3$ ) между уровнем каналов отвода охлаждающего газа и нижним динамическим затвором и состоит из верхней цилиндрической (футерованной) и конической (нефутерованной) частей. Охлаждающий газ поступает в зону охлаждения через соответствующий распределитель, который разделяет общий поток охлаждающего газа на отдельные кольцевые потоки, направленные вниз. В зоне охлаждения расположены также средние и нижние постоянно действующие питатели, которые благодаря их возвратно-вращательному движению обеспечивают равномерный сход столба шихтовых материалов.

Система динамического затвора на выгрузке металлизированного продукта из печи имеет следующие элементы: камеру подвода затворного газа, трубу выдачи металлизированного продукта, нижний плоский шибер с гидроприводом и погружную трубу,ходящую до корпуса маятникового питателя.

Через эту систему металлизированный продукт из зоны охлаждения подается на маятниковый питатель, который выдает этот продукт на конвейер.

Цилиндрическая часть шахтной печи футерована радиальными кирпичами из плотного шамота с минимальным содержанием оксидов железа и щелочных металлов. Между шамотом и кожухом печи

расположен теплоизоляционный слой из огнеупорного легковесного бетона. Фурменные блоки выполнены из высокочистого спеченного муллита, имеющего высокую термостойкость. Свод печи футерован легковесным огнеупорным бетоном и жаропрочным стальным листом.

В шахтной печи окисленные окатыши под действием силы тяжести проходят зоны восстановления и охлаждения и выгружаются из печи в виде металлизированного продукта маятниковым питателем, с помощью которого можно регулировать скорость опускания столба шихты, а следовательно, время пребывания материалов в печи, степень металлизации и производительность установки. Металлизированные окатыши, охлажденные до 40-50 °С и выгруженные из печи, подвергаются грохочению с отсевом мелочи < 3 мм и спеков крупнее 40 мм.

Одновременно горячий восстановительный газ, вдуваемый через фурмы примерно на середине высоты шахтной печи при температуре ~ 760 °С и абсолютном давлении ~ 0,2 МПа, движется навстречу потоку окатышей в верх печи, откуда выходит в виде колошникового газа с температурой 350-450 °С при абсолютном давлении ~ 0,13 МПа. Выход горючих газов из печи предотвращается с помощью газовых динамических затворов, уплотняющих загрузочное и выгрузочное устройство, в которые вдувается инертный (затворный) газ под таким давлением, которое обеспечивает движение этого газа только вниз в труботечках при загрузке окисленных окатышей и только вверх – при разгрузке металлизированных окатышей. Инертный газ представляет собой отходящие из реформера осушенные дымовые газы, содержание кислорода в которых поддерживают в пределах 0,5-1,0%.

Колошниковый газ с температурой 350-450 °С и запыленностью 300 мг/м<sup>3</sup> охлаждается до 50 °С, очищается от пыли в скруббере на 99% и разделяется на два потока: технологический (для конверсии), насыщенный водяными парами, с температурой 68-76 °С и топливный (для отопления реформера), обезвоженный, с температурой 40-55 °С.

В скруббере из газа удаляется часть водяных паров (содержание влаги снижается с 21 до 10%). Из скруббера ~ 2/3 очищенного колошникового газа под давлением 0,12-0,13 МПа подается на конверсию (технологический газ), а 1/3 используется в качестве

топлива в реформере (топливный газ). Для повышения теплотворной способности топливный газ охлаждается еще на 10 С.

Технологический газ поступает на компрессоры, где происходит его сжатие до 0,22 МПа, при этом температура его поднимается до 75-77 °С, и за счет впрыскиваемой в компрессор воды содержание влаги в газе повышается с 10 до 17%. Компрессором технологический газ подается в холодильник, где при помощи воды достигается заданная температура, а следовательно, и заданная влажность газа, которая определяет содержание водорода в конвертированном газе. После прохождения через каплеотделитель технологический газ поступает в смеситель, где смешивается с нагретым до 150 °С природным газом.

Смесь технологического и природного газа предварительно нагревается в рекуператоре до 400 °С и направляется на конверсию в реформер, состоящий из 288 реакционных труб с никелевым катализатором и отапливаемый смесью топливного (избыточного колошниковога газа) и природного газом. При конверсии происходит увеличение объема газов примерно на 30%. Термокаталитическая конверсия природного газа протекает с участием в реакциях углекислоты и водяных паров технологического газа, при этом на катализаторе устанавливается равновесие реакции водяного газа.

Температура в межтрубном пространстве реформера составляет 1000-1100 °С, а выходящего из него конвертированного газа – 920-900 °С. Для регулирования температуры восстановительного газа предусмотрена возможность отвода части горячего газа (до 25%) в специальный холодильник, после чего холодный газ (35-40 °С) с содержанием влаги 3,4-3,6% подмешивается к конвертированному. Объем одновременно находящегося в системе газа составляет ~ 1200 м<sup>3</sup>.

Охлаждение металлизированных окатышей осуществляется газом, состоящим из смеси восстановительного и дымовых газов и циркулирующим по самостоятельному газовому контуру. Давление охлаждающего газа несколько меньше, чем восстановительного, что препятствует его проникновению в зону восстановления. Однако, между зонами восстановления и охлаждения всегда происходит небольшой газообмен, определяемый по расходу затворного газа и устанавливаемому соотношению давлений в циклах технологического и охлаждающего газом. Горячий запыленный охлаждающий газ выходит из печи с температурой 400-500 °С через отводящие каналы и поступает в скруббер, а затем компрессором под

давлением 0,2 МПа подается после каплеотделения через распределитель снова в зону охлаждения с температурой ~ 40 °С. Общий объем системы ~ 800 м<sup>3</sup>.

## **2.2 Производство губчатого железа во вращающихся трубчатых печах**

Вращающиеся печи получили применение в промышленном масштабе для металлизации железорудных материалов главным образом потому, что позволяют перерабатывать различные руды по химическому и фракционному составу (руды, окатыши, концентраты, пыли, шламы и др.), а в качестве топлива и восстановителя применять коксовую мелочь и уголь всех марок.

Вместе с железорудным сырьем в печь загружают уголь в качестве восстановителя, известняк или доломит в качестве десульфуратора. Восстановитель загружают в печь в количестве, превышающем теоретически необходимое для удаления кислорода руды (часть избыточного восстановителя используется как топливо и для защиты металлического железа от вторичного окисления).

Поскольку процесс восстановления оксидов железа твердым углеродом эндотермичен, вращающиеся печи отапливаются путем сжигания над слоем шихты газообразного, жидкого или твердого топлива в горелке, расположенной в разгрузочном торце печи, или в горелках, расположенных на корпусе по длине печи. При этом сжигание топлива в обоих случаях проводится с недостатком воздуха. Остальной воздух, необходимый для сгорания топлива и дожигания оксида углерода, выделяющегося из шихты при восстановлении, вдувается через фурмы, расположенные на корпусе печи, что позволяет регулировать температуру по ее длине. В зависимости от свойств железорудных материалов и золы топлива-восстановителя (опасность насталеобразования) температура нагрева шихты составляет 1000-1100 °С.

По длине вращающуюся печь можно разделить на зоны нагрева и восстановления. Степень восстановления наиболее быстро растет в середине и замедляется к концу печи. К концу процесса восстановления, когда образование оксида углерода уменьшается, создаются условия, способствующие проникновению в шихту окислительных газов. В связи с этим напыляемый на поверхность шихты в конце печи избыточный восстановитель предохраняет

металлизированный продукт от окисления этими газами. Степень заполнения шихтой печи (сегмент) составляет обычно 10-20%.

Для достижения высокой производительности вращающейся печи необходимо применять топливо, отличающееся хорошей реакционной способностью, так как реакция газификации углерода  $C + CO_2 = 2CO$  является определяющей в процессе восстановления оксидов железа твердым углеродом.

Потребность углерода на восстановление составляет ~ 40-45% от общего расхода углерода в печи, 25-30% углерода сгорает, а оставшийся выгружается из печи вместе с металлизированным продуктом, защищая его от окисления. Общий расход восстановителя составляет 50-60% массы железорудного материала.

Большую роль на производительность печи оказывает теплопередача от газов к слою шихты. Тепло от газового потока передается шихте и футеровке.

По мере повышения температуры к концу печи (зона восстановления) решающую роль в теплообмене начинает играть излучение, с помощью которого передается максимальное количество тепла (> 90%). В интенсивно работающих печах теплоотдача в зонах с высокой температурой достигает 175-230 тыс. Вт/(м<sup>2</sup>·К). В этом случае возрастает температура отходящих газов (до 800-1000 °С) и для утилизации их тепла используют предварительный нагрев железорудной части сырья (обычно на конвейерных машинах или в шахтных подогревателях). В результате этого повышается тепловой КПД всей установки, значительно снижается расход топлива и одновременно возрастает удельная производительность печи.

Наибольшее распространение получили способы СЛ-РН и Крупп. На рис. 2.3 показана схема процесса СЛ-РН.

Процесс СЛ-РН разработан фирмой «Lurgi» осуществляется на комбинированной установке, включающей два агрегата, – вращающуюся трубчатую печь и вращающийся трубчатый холодильник.

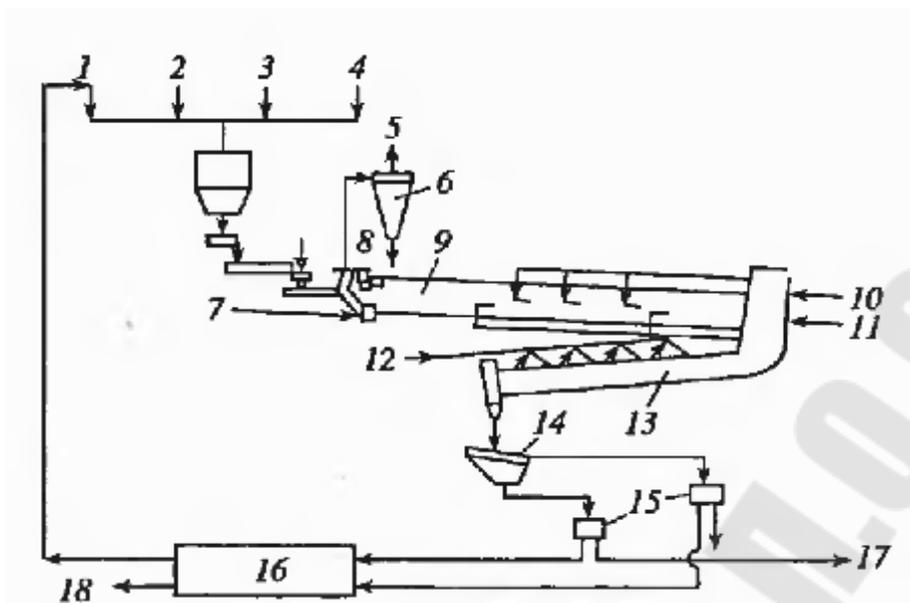


Рисунок 2.3 – Технологическая схема процесса SL/RN:

1 - оборотный уголь; 2 - руда; 3 - известняк; 4 - уголь; 5 - дымовые газы; 6 - газоочистка; 7 - воздух; 8 - пыль; 9 - вращающаяся печь; 10 - природный газ или мазут; 11 — воздух; 12—вода; 13 — холодильник; 14 - грохот; 15-магнитный сепаратор; 16-грохот и воздушный сепаратор; 17- ГЖ; 18 - хвосты в отвал.

Вместе с железорудным сырьем во вращающуюся печь загружают уголь и известняк или доломит (в качестве десульфуратора). Степень заполнения рабочего пространства печи шихтой составляет 10-20%. Количество восстановителя более чем вдвое превышает стехиометрически необходимое для восстановления оксидов железа. Избыток восстановителя используется в качестве топлива (25-30% от всего углерода), а также предохраняет получаемое ГЖ при разгрузке от окисления. Для обеспечения процесса теплом во вращающейся печи используются расположенные в разгрузочном конце и на корпусе печи горелки, отапливаемые газообразным, жидким или пылеугольным топливом, которое сжигается с недостатком воздуха. Для дожигания СО и регулирования температуры в рабочем пространстве печи по ее длине через фурмы, расположенные на корпусе печи, вдувается воздух. В зависимости от состава используемых железорудных материалов шихту в печи нагревают до температуры 1000-1100 °С. Выход газа во вращающихся печах составляет 3000-3500 м<sup>3</sup>/т ГЖ, а температура продукта на выходе из печи 800-1000 °С. Для снижения расхода топлива на

процесс тепло отходящих газов используют для подогрева железорудной части шихты на конвейерных машинах или в шахтных подогревателях.

### **2.3 Производство губчатого железа в периодически действующих ретортах**

Металлизация железорудного сырья в ретортах осуществляется с применением горячего восстановительного газа. В отличие от шахтной печи, где происходит противоточный процесс, в ретортах восстановление протекает в неподвижном слое шихтовых материалов, что обуславливает некоторые особенности тепло- и массообмена и газодинамики слоя.

Впервые этот процесс был реализован в 1957 году фирмой «Охалата и Ламина» (ХиЛ) в Монтеррее (Мексика) и является одним из наиболее освоенных в промышленном масштабе процессов металлизации. Характерная особенность процесса ХиЛ – его периодичность. Восстановление железорудных материалов (руды и окатышей) проводится в ретортах периодического действия (рис. 2.4).

Технология процесса заключается в восстановлении газом неподвижного слоя руды или окатышей при давлении ~0,49 МПа и температуре слоя 870-1040 °С. Нагрев руды и покрытие тепловых затрат на процесс проводят за счет физического тепла восстановительного газа, нагреваемого до 980-1240 °С.

Восстановительный газ получают паровой каталитической конверсией. Конвертированный газ проходит через котел-утилизатор и скруббер. Полученный в котле-утилизаторе пар используется для конверсии природного газа и производства электроэнергии, которая питает все насосы и компрессоры установки. Охлажденный и осушенный восстановительный газ поступает в реторту, где происходит охлаждение, окончательное восстановление и науглероживание (до 2% С) губчатого железа.

Выходящей из реторты для охлаждения губки газ охлаждается с целью удаления водяных паров, образовавшихся при окончательном восстановлении материала, подогревается в рекуператоре до 710-820°С, а затем до 980-1240 °С в специальных устройствах путем сжигания части газа воздухом, предварительно нагретым в таком же рекуператоре, и до тех температур, что и газ. Горячий

восстановительный газ подается в реторту, где происходит нагрев и предварительное (первичное) восстановление материала.

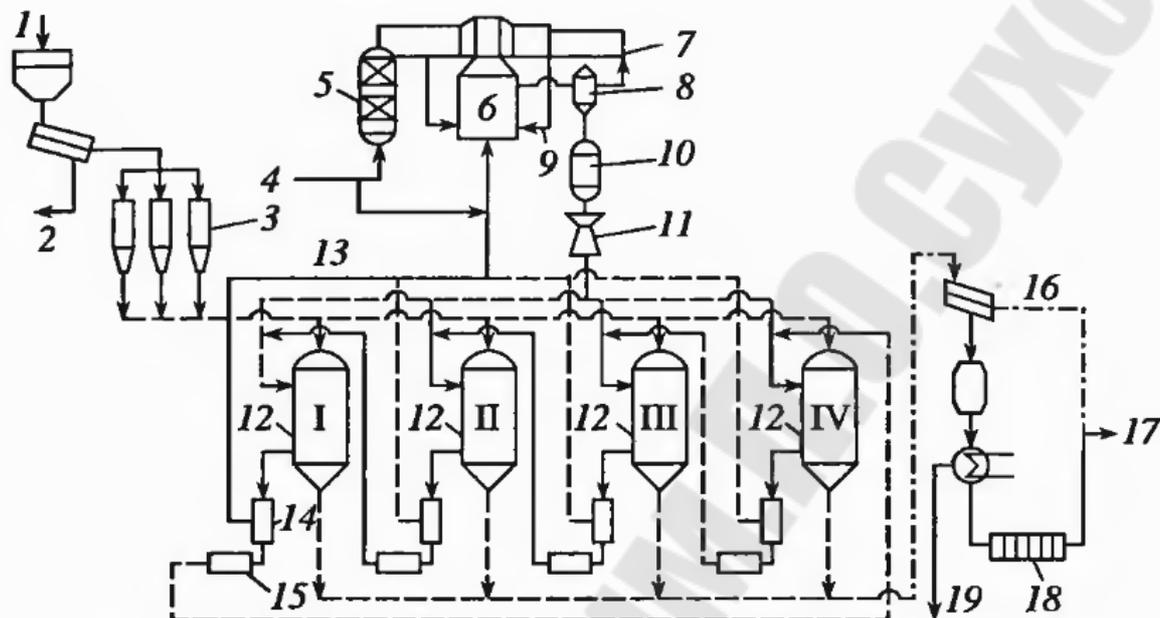


Рисунок 2.4 – Схема установки для производства губчатого железа процессом ХиЛ-I:

1 - кусковая руда; 2 - рудная мелочь на агломерацию; 3 - сортированная кусковая руда; 4 - природный газ; 5 - очистка природного газа от серы; 6 - реформер; 7 - паровой барабан; 8 - питательная вода котла; 9 - водяной пар; 10 - воздушный охладитель и водоотделитель; 11 - градирня; 12 - реторты (I-IV); 13 - колошниковый газ; 14 - водоотделитель; 15—подогреватель; 16 - кусковая руда; 17 - губчатое железо; 18 - брикетирование мелочи губчатого железа; 19 - немагнитная фракция

Отходящий из реторты для предварительного восстановления газ охлаждается с целью удаления образовавшихся водяных паров, повторно нагревается и подается в следующую реторту, в которой происходит вторичное (окончательное) восстановление материала. Отходящий газ из этой реторты используется в качестве топлива в смеси с природным газом для покрытия тепловых потребностей процесса (отопление газо- и воздухонагревателей, установки конверсии и др.).

Загрузка реторты проводится через бункер, установленный над каждой ретортой и равный ее емкости. По окончании цикла губка

выгружается через днище реторты на сборный конвейер, затем проходит магнитный сепаратор и подается в смесительные бункера (для усреднения химического состава), откуда в контейнерах транспортируется к электропечам. Таким образом, при работе установки каждая из четырех реторт находится на одной из описанных четырех стадий технологического цикла.

Отличительной чертой процесса ХиЛ является невысокая степень использования газа и неравномерность степени металлизации по высоте слоя (от 80-82 до 92-94%)..

## **2.4 Производство губчатого железа в реакторах с кипящим слоем.**

Восстановление мелкой руды или концентрата в кипящем слое осуществляется в реакторе, представляющем собой футерованный цилиндр, разделенный на несколько камер с помощью горизонтальных подин. Обычно верхняя камера используется для сушки и нагрева материала, а последующие камеры являются реакционными. Основные элементы реактора – газораспределительные и переточные устройства. Для равномерного распределения газа по сечению реактора применяют решетки и диафрагмы, причем решетки обеспечивают лучшее распределение газа и изготавливаются металлическими, керамическими и из жаростойкого бетона.

Переточное устройство, обеспечивая непрерывные перемещения материалов в многокамерных реакторах, выполняется в виде переливных труб (цилиндрические, конические, с внутренним и внешним расположением). При высокотемпературном восстановлении в кипящем слое лучше всего служат электронные переточные устройства принудительного действия, которые обеспечивают точную дозировку транспортируемой шихты.

Как правило, в процессах кипящего слоя исходная руда подвергается сушке, измельчению, восстановлению и горячему брикетированию восстановленного материала. Восстановление осуществляется при  $< 700-760$  °С, так как выше этой температуры начинается слипание частиц губчатого железа. Крупность руды обычно находится в пределах 5-0 мм. Степень металлизации материала регулируют в пределах от 70 до 95—98%. В качестве

восстановительного газа применяют газ, получаемый обычно паровой конверсией природного газа и содержащий от 74 до 95-98% водорода.

Наряду с рядом преимуществ (интенсивное перемешивание твердой фазы, выравнивание температур и концентраций в слое, высокие значения коэффициентов теплопередачи) процессы с кипящим слоем, имеют ограниченные возможности интенсификации вследствие того что расход газа зависит от гидродинамических характеристик слоя, и его увеличение при сохранении фракционного состава и прочих равных условий приводит к нарушению однородности кипящего слоя и значительному пылевывосу.

Недостатком процессов восстановления в кипящем слое является слипание частиц, нарушающее стабильность кипящего слоя. Склонность частиц к слипанию начинается при достижении степени металлизации 25-30% и заметно развивается при 50-60%. Чем выше температура восстановления, тем выше склонность к слипанию. Слипание уменьшается при наличии на контактной поверхности оксидов железа, пустой породы, при использовании крупнозернистой руды или окатышей, увеличении скоростей газа, восстановлении руды в смеси с неспекающимися материалами, создании на поверхности частиц предохранительной пленки в виде карбидов железа или сажистого углерода. Наиболее эффективным способом борьбы со слипанием является применение крупнозернистых материалов: использование сырья фракцией  $> 4$  мм, температура процесса может быть поднята до  $900^{\circ}\text{C}$  с достижением степени металлизации до 97%.

Однако это связано с повышением расхода газа и пониженной степенью его использования, что является само по себе недостатком процессов кипящего слоя вследствие низкой температуры восстановления и невозможности организации противотока. При восстановлении водородом степень использования его не превышает 5-10% (температура восстановления  $480-540^{\circ}\text{C}$ ), поэтому восстановление целесообразно проводить в двух- или трехподовых реакторах с использованием рециркуляции газа.

### **Процесс Fior**

Упрощенная технологическая схема процесса Fior (рис. 2.5) включает 4 реактора со взвешенным слоем, из которых один используется только для нагрева руды, а остальные три - для ее восстановления с использованием принципа противоточного массообмена. Восстановительный газ получают путем очистки от  $\text{CO}_2$

и  $H_2O$  отходящего газа из первого восстановительного реактора, компримируют его и добавляют к нему водород. После нагрева до заданной температуры восстановительный газ поступает в последний восстановительный реактор, где завершается процесс восстановления оксидов железа и образуется ГЖ. Горячее ГЖ брикетируют, подвергают грохочению и охлаждают.

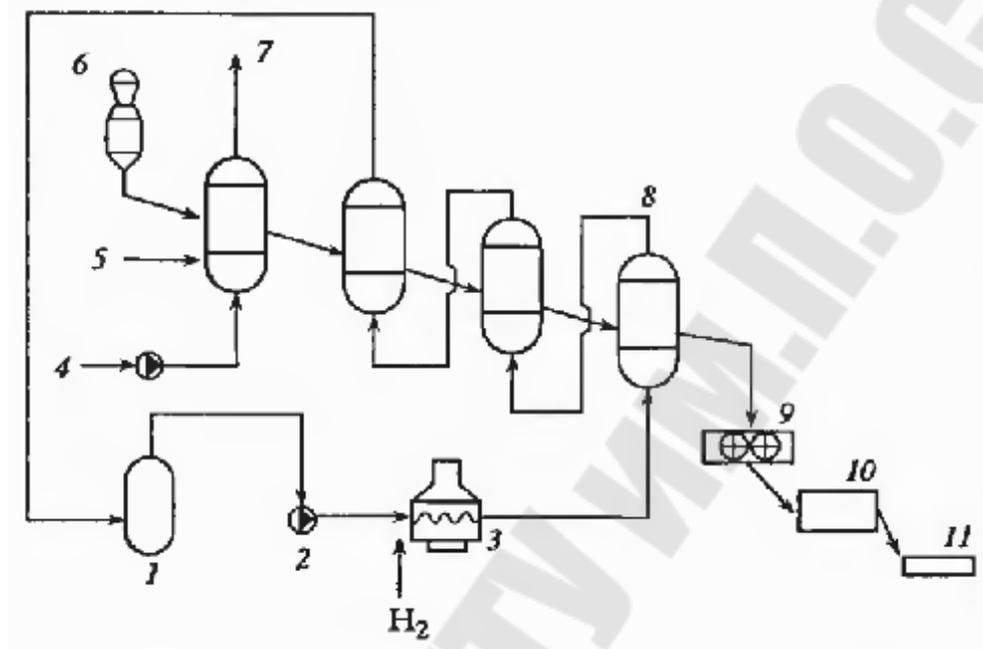


Рисунок 2.5 – Технологическая схема процесса Fior

1 - скруббер; 2 - компрессор; 3 - нагреватель восстановительного газа; 4 - воздух; 5 - природный газ; 6 - железная руда; 7 - отходящий газ; 8 - восстановительные реакторы; 9 - брикет-прессы; 10 - барабанный грохот; 11 – охладитель

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ КРИЧНОГО МЕТАЛЛА

Кричный процесс проводится во вращающихся печах, в которые загружают смесь руды, твердого восстановителя и в случае необходимости флюса. Печи отапливаются горелкой с разгрузочного торца. На некоторых печах (большой длины) устанавливаются фурмы с вентиляторами на кожухе, подающие воздух для дожигания образующейся окиси углерода. По мере продвижения шихты происходят ее сушка, нагрев и восстановление окислов железа. В отличие от процессов получения губчатого железа кричный процесс заканчивается при более высокой температуре - до  $1350^{\circ}\text{C}$  в зоне крицеобразования. Здесь пустая порода частично расплавляется, образуя вязкий тестообразный шлак, в котором включены частицы железа, укрупняющиеся при вращении печи. Выходящий из печи полупродукт охлаждается водой, дробится и измельчается (при этом измельчается в основном шлак), подвергается расसेву и магнитной сепарации (рис. 3.1).

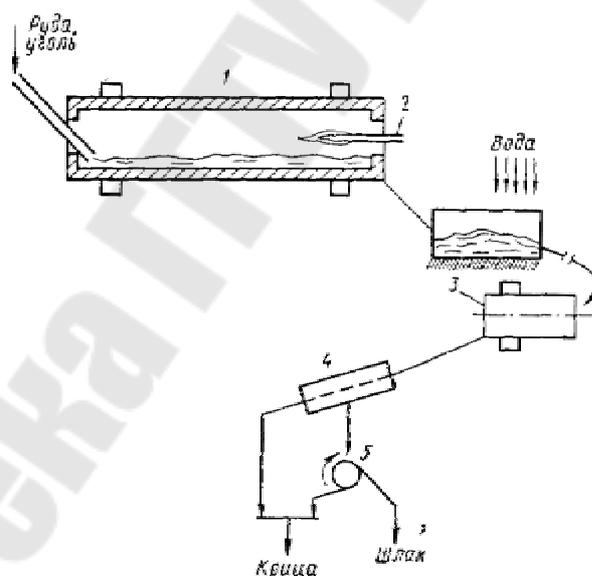


Рисунок 3.1 Схема кричного процесса:

1 - вращающаяся печь; 2 - горелка; 3 - шаровая мельница; 4 - грохот; 5 - магнитный сепаратор

Для производства крицы используют печи длиной от 60 до 110 м с наружным диаметром от 3,6 до 4,6 м производительностью от 80 до 350 т кричного железа в сутки. Восстановителем могут быть

различные виды углей - некоксующиеся, антрациты, буроугольный кокс и полукокс, а также коксовая мелочь - крупностью до 3-5 мм. В процессе используют бедные труднообогатимые руды - бурые железняки, гематитовые кварциты и бедные комплексные (хромоникелевые) руды, а также железосодержащие отходы (пиритные огарки). Содержание железа в руде колеблется от 10% до 40%; обычное содержание железа 25-35%. Использование богатых руд исключается, так как для протекания процесса необходимо большое количество шлака. В зависимости от содержания железа расход руды обычно составляет 3-5 т/т крицы.

Жестких требований к составу пустой руды кричный процесс не предъявляет, однако качество крицы (ее крупность, плотность, способность к отделению от шлака) зависит от состава образующегося в печи шлака, и в некоторых случаях в шихту добавляют флюсы или составляют ее из разных руд для получения шлака оптимального состава. Назначение кричного шлака - способствовать укрупнению частиц железа и выносить крицу из печи. Полнота извлечения железа, количество шлаковых включений в продукте, чистота отделения крицы от шлака при дроблении и магнитной сепарации также зависят от свойств шлака. Шлак должен быть достаточно вязким для того, чтобы при вращении печи он во всей массе мог перемешиваться и тем самым создавать возможность для контактирования и сваривания частичек железа. При жидкоподвижном шлаке могут происходить нарушения процесса - образование крупных металлических кусков и металлических настелей. Оптимальная вязкость кричного шлака 1000-2000 пз; диапазон температур, в которых шлак имеет тестообразную консистенцию, должен быть широк. Этим требованиям удовлетворяют шлаки, содержащие 50-60%  $\text{SiO}_2$ , 10-20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15-25% ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ). Общий расход тепла в кричном процессе велик и составляет 8-10 млн. ккал/т крицы. Это объясняется необходимостью иметь большое количество шлака в печи, а также значительными потерями тепла с отходящим газом. В приходе тепла основная доля (примерно 80%) падает на восстановитель.

Крица представляет частицы железа крупностью до 10 мм округлой формы с включениями шлака. Крица содержит 80-90% Fe, до 1% C, значительные количества серы и фосфора (в зависимости от содержания их в шихте) и используется в основном в доменных печах. В

Из печей полупродукт (тестообразная расплавленная масса шлака с вкрапленными в нее частицами восстановленного железа) по наклонным разгрузочным желобам, которые поливают водой, попадает в открытые закрома, где охлаждается водой. Охлажденный полупродукт дробится в щековой дробилке и измельчается в шаровых реверсивных мельницах. Продукт, выгружаемый из шаровых мельниц во время реверса, является готовой крицей и магнитной сепарации не подвергается. Отделение металла от измельченного шлака производится в одну стадию на барабанных магнитных сепараторах, на которые поступает полупродукт крупностью менее 8 мм. Шлак используется для изготовления шлакоблоков, крица - в доменной печи для выплавки легированного литейного чугуна.

В крицу переходит 85-95% Fe, 90-95% Ni, 20% Cr, 20% Mn, 85% P и 20-25% S.

Во вращающихся печах периодически образуются шихтовые настывы в зоне перехода материалов из сыпучего в тестообразное состояние. Причинами образования настывов являются недостаточное восстановление оксидов железа в сыпучем состоянии, неоднородность шихтовых материалов по температуре начала размягчения, колебания температур по длине печи. Удаление шихтовых настывов производится путем их сплавления примерно через каждые семь суток. На сплавление настывов требуется 10-12 ч. Металлические настывы образуются в зоне крицеобразования при чрезмерно жидкоподвижных шлаках, из которых крица выпадает на дно ванны, а также вследствие избытка углерода в кричной зоне, что приводит к науглероживанию крицы и снижению температуры ее плавления. Расплавленный металл проникает в швы футеровки и застывает в них, образуя настывы. Металлические настывы наблюдаются довольно редко.

Недостатками кричного процесса являются большой расход тепла, низкая производительность печей и невысокая стойкость футеровки в кричной зоне. В применении к железным рудам этот процесс не имеет перспектив развития в связи с его неэкономичностью. Однако он может иметь определенное значение для переработки титансодержащих железных руд и железистых песков, а также окисленных никелевых руд.

## 4 ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

### 4.1 Классификация процессов внедоменного получения жидкого металла.

Внедоменные процессы получения жидкого металла непосредственно из железорудных материалов очень многообразны по типу агрегатов, используемых восстановителей и получаемых продуктов, поэтому можно с различных позиций их и классифицировать.

Прежде всего, целесообразно разделить все предложенные технологические схемы внедоменного получения жидкого металла на две группы: многоступенчатые процессы, которые предусматривают две и более стадий на пути переработки железорудных материалов в жидкий металл, и одностадийные – процессы, осуществляемые в одном агрегате.

Многоступенчатые процессы включают стадии нагрева и восстановления железорудных материалов, плавления и рафинирования получаемого металла. Все эти стадии могут осуществляться в агрегатах различного типа, работающих в одной технологической цепи. Например, для нагрева и частичного восстановления железорудных материалов могут быть применены шахтные или вращающиеся печи, реакторы кипящего слоя, циклонные камеры, конвейерные машины или другие агрегаты, а для окончательного восстановления, плавления и рафинирования металла - электропечи (сопротивления, индукционные, дуговые, плазменные), отражательные печи и другие.

Разделение во времени и пространстве стадий восстановления и плавления железорудных материалов, осуществляемых при различных температурах, является основным преимуществом многоступенчатых процессов, так как позволяет повысить стойкость огнеупорной футеровки агрегатов, избежать нежелательного явления - настылеобразования и слипания материалов. Многостадийность процесса позволяет также повысить эффективность использования тепловой и химической энергии газов, отходящих из агрегатов последующих ступеней. Отдельные стадии и процесс в целом поддаются регулированию и управлению.

Недостатком многоступенчатых процессов является взаимозависимость работы отдельных агрегатов, сравнительно низкие температуры на стадии предварительного восстановления, уровень которых ограничивается температурой начала плавления восстанавливаемых железорудных материалов. Это исключает возможность существенного повышения скорости восстановления и, следовательно, производительности многоступенчатого процесса в целом.

В связи с многообразием агрегатов, которые могут применяться на стадии предварительного восстановления, многоступенчатые процессы целесообразно сгруппировать по видам этих агрегатов: процессы с использованием вращающихся шахтных печей, циклонных камер и т. д.

Характерные для многоступенчатых способов недостатки можно устранить организацией высокотемпературного процесса прямого получения жидкого металла в одну стадию. В этом случае в одном агрегате совмещаются стадии нагрева, восстановления, плавления и рафинирования металла. Восстановление железорудных материалов можно осуществлять при неограниченно высоких температурах, что благоприятно сказывается на кинетических параметрах процесса и производительности агрегата.

Недостатком одностадийных процессов является то, что при высоких температурах практически невозможно разделить во времени процессы восстановления и плавления железорудных материалов. Это предопределяет наличие жидких расплавов, содержащих оксиды железа, агрессивно воздействующих на огнеупорную футеровку агрегатов. При реализации одностадийных процессов проблематичным является также вопрос получения металла строго заданного состава, его регулирования.

Несмотря на эти недостатки, одностадийные высокотемпературные восстановительные процессы представляют наибольший интерес для решения задач бескоксовой металлургии. По условиям протекания восстановительных процессов и типу применяемых агрегатов на стадии предварительного восстановления железорудных материалов многоступенчатые процессы мало чем отличаются от рассмотренных ранее способов получения губчатого железа.

Одностадийные способы прямого получения жидкого металла условно можно разделить на два вида. Первый вид, когда

восстановление железорудных материалов протекает в твердой фазе с последующим плавлением и довосстановлением окислов железа из расплава (т. е. по схеме восстановление – плавление). Второй вид, когда восстановление оксидов железа осуществляется из расплава железорудных материалов (т. е. по схеме плавление – восстановление).

#### 4.2 Одностадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление-плавление»

Процессы подобного типа можно осуществлять в различных агрегатах. Существует ряд предложений по использованию для этих целей трубчатых вращающихся печей, имеющих в разгрузочном конце высокотемпературную зону для плавления восстановленных железорудных материалов. Схема установки для прямого получения жидкого металла с использованием вращающихся печей представлена на рис. 4.1. В качестве рудного сырья можно использовать железную руду или окучкованные железорудные материалы. Восстановителем может служить уголь, коксовая мелочь, полукокс.

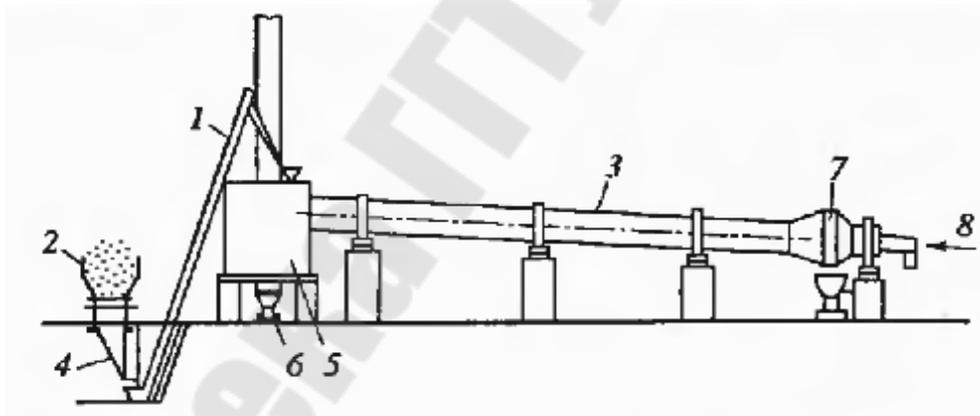


Рисунок 4.1 – Схема установки с применением трубчатых вращающихся печей (способ Азинкур):

1 - элеватор; 2 - исходная шихта; 3 - вращающаяся печь; 4 - вибропитатель; 5 - пылеуловитель; 6 - сборник пыли; 7 - зона горения топлива и плавления материалов; 8 - горелка

С помощью горелок, установленных в плавильной зоне вращающейся печи, проводится плавление поступающих сюда восстановительных материалов. Высокотемпературные газы из зоны

плавления движутся во вращающейся печи навстречу шихте и нагревают ее. Восстановление осуществляется твердым углеродом шихты. Конечным продуктом является чугун. Благодаря повышению температуры в разгрузочном узле печи удельная производительность таких процессов составляет 0,6—0,9 т/(м<sup>3</sup>·сут), что в 1,5-2 раза выше, чем при получении губчатого железа во вращающихся трубчатых печах.

Преимуществами одностадийных способов получения жидкого металла в трубчатых вращающихся печах являются возможность использования неподготовленного железорудного сырья, возможность удаления большого количества серы и фосфора при применении высокоосновных шлаков и получения чугуна с низким содержанием кремния и марганца, простота схемы. Недостатком процесса является необходимость дальнейшей переработки получаемого продукта в сталь. Процессы по схеме восстановления - плавление в одну стадию могут осуществляться в агрегатах и другого типа.

В связи с этим особый интерес представляют одностадийные процессы, в которых восстановление в твердой фазе протекает в среде с максимальным тепловыделением. Роль среды может выполнять жидкий шлак или высокотемпературный факел. Однако в этом случае требуется специальная подготовка шихты, так как ввод железорудных материалов в высокотемпературную среду приводит к преждевременному их расплавлению, образованию железистого шлака, что вызывает износ огнеупорной футеровки агрегата. Применение тонкоизмельченных рудно-угольных смесей, а тем более брикетов или окатышей из них, позволяет осуществить восстановление в твердой фазе без плавления реагентов и продуктов восстановления, несмотря на высокую температуру среды.

Примером осуществления такого способа одностадийного получения жидкого металла является процесс во вращающемся конвертере, получивший название Доред-процесс. Процесс основан на восстановлении измельченной руды или концентрата коксовой мелочью в шлаке при высоких температурах. Шлак в данном случае выполняет функции реакционной среды-теплоносителя. Образующийся при восстановлении монооксид углерода дожигается в конвертере над поверхностью шлака в токе кислорода, что является источником тепла в этом процессе.

Схема процесса представлена на рис. 4.2. Процесс периодический и ведется следующим образом. Во вращающийся конвертер загружается в небольшом количестве коксовая мелочь (или другой твердый восстановитель), которая нагревается до 1300-1350 °С. Затем в конвертер подают измельченную руду, коксик и при необходимости флюс. При дожигании образующегося при восстановлении монооксида углерода температура материалов повышается, происходит восстановление оксидов железа углеродом кокса, плавление с образованием шлака и чугуна.

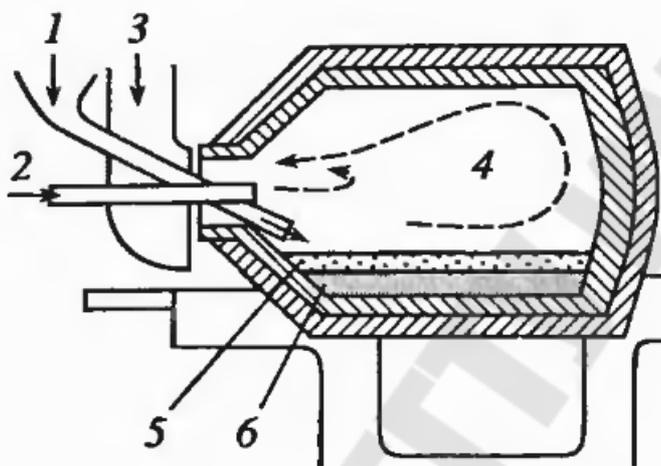


Рисунок 4.2 – Схема вращающегося конвертера для производства чугуна процессом Доред:

1 - смесь руды и угля; 2 - кислород; 3 - отходящие газы; 4 - горение оксида углерода; 5 - реакционный слой (шлак); 6 - чугун

Вращение конвертера улучшает в нем тепло- и массообменные процессы. Чугун скапливается под слоем шлака, чем предохраняет его воздействие на футеровку вращающегося конвертера. По мере накопления чугуна и шлака проводят их выпуск, после чего цикл повторяется.

К преимуществу Доред-процесса относится возможность регулирования содержания в чугуне Si, Mn, P путем изменения температуры и состава основного шлака. Удельная производительность Доред-процесса в 3-4 раза превышает

производительность трубчатых вращающихся печей для получения чугуна.

К недостаткам следует отнести высокое содержание серы в чугуне (до 0,2%), переходящей из топлива, что требует дополнительной десульфурации чугуна вне печи, а также относительно большие потери железа со шлаком (3-5%) и необходимость использования в большом количестве (420—720 м<sup>3</sup>/т чугуна) технического кислорода. Замена кислорода воздухом не допускается, так как потребность процесса в тепле покрывается только путем дожигания СО.

Восстановление рудоугольных смесей может осуществляться также в агрегатах циклонного типа (процесс Циклосталь). Схема такого процесса представлена на рис. 4.3. Тонкоизмельченная руда, известь и уголь тангенциально вдуваются в верхнюю часть циклона струей нагретого рециркулирующего восстановительного газа и кислорода. Также тангенциально в нижнюю часть циклона дополнительно вводится кислород или воздух в количестве, обеспечивающем неполное горение твердого топлива (до СО). При этом создаются условия для восстановления железной руды в циклоне.

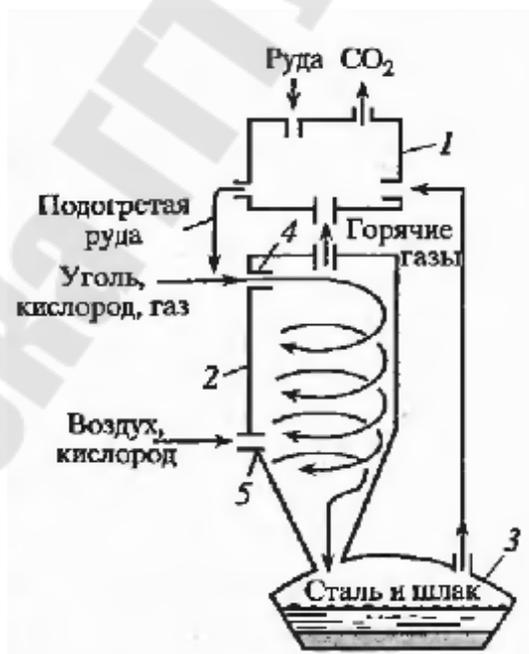


Рисунок 4.3 – Схема процесса Циклосталь:

1 - реактор с кипящим слоем; 2 - циклон; 3 - плавильный горн, камера осаждения; 4 - газовая горелка; 5 - вспомогательная горелка

Для предварительного подогрева руды и флюса может применяться реактор с кипящим слоем с использованием газа, отходящего из циклона и плавильного горна. Мелкие частицы руды, восстанавливаясь, расплавляются, капли чугуна и шлака, укрупняясь, выпадают из столба газа и собираются в плавильном горне.

Преимуществом циклонных процессов является возможность применения пылеватых руд и концентратов, достижения высокой производительности агрегата. Недостатком – сложность регулировки температурного режима в различных участках объема циклона, что может сопровождаться преждевременным плавлением частиц железорудного материала, образованием железистых шлаков, снижающих срок службы огнеупоров циклона и плавильного горна.

### **4.3 Двухстадийные способы, осуществляемые по схеме «восстановление - плавление»**

#### **Процесс Согех**

В процессе Согех восстановителем и источником тепла является уголь. Установка (рис. 4.4) имеет два расположенных друг над другом реактора: нижний плавильный реактор, в котором также регенерируется восстановительный газ, и верхний восстановительный реактор - шахтная печь, в которой получают губчатое железо. Плавильный реактор является основным агрегатом установки. Он представляет собой угольный газификатор с вихревым слоем. Загружаемый в реактор уголь (0-50 мм) горит в нижней части реактора, где расположен пояс кислородных фурм, в кипящем слое в токе вдуваемого кислорода, при этом температура достигает 2500 °С.

Рабочее пространство реактора-газификатора можно разделить на несколько зон (рис. 4.5).

Верхняя часть плавильного газификатора выполнена в виде камеры «успокоения». В этой зоне из вихревого слоя осаждаются мелкие частицы твердого топлива, чем предотвращается их вынос газовым потоком. Здесь же осуществляется газификация твердого топлива. Образующийся газ, содержащий 90-95% CO и H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO ~ 0,3) и 1-5% CO<sub>2</sub>, а также немного азота, разбавляется охлажденным газом того же состава и после очистки с температурой 800-900 °С вдувается в шахту, обеспечивая в ней степень металлизации рудных материалов до 93%. Через эту зону проходит поток загружаемых сверху шихтовых материалов и угля. Ниже верхней зоны в угольном

слое происходит испарение влаги, пиролиз угля и начинается довосстановление металлизированной шихты.

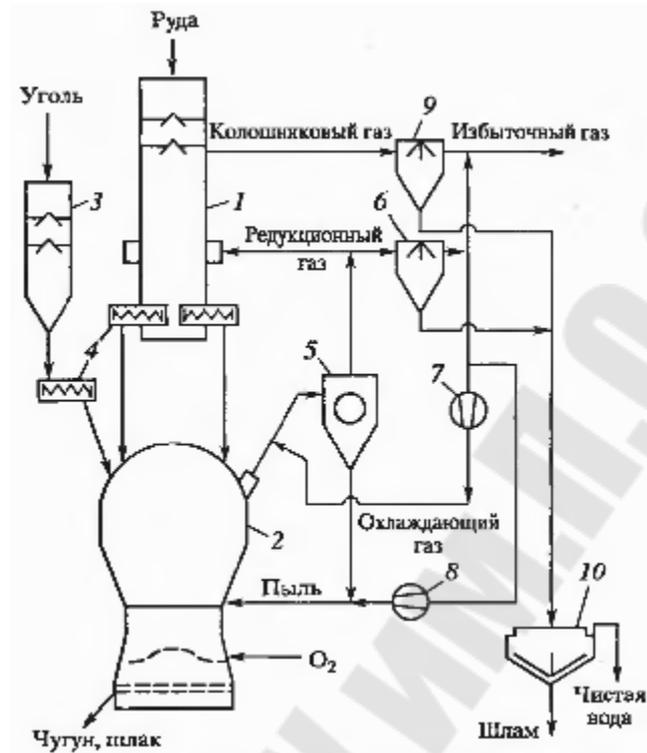


Рисунок 4.4 – Схема установки прямого получения жидкого металла по способу Согех:

1 - восстановительная шахтная печь; 2 - плавильный газификатор; 3 - бункер для угля; 4 - шнеки; 5 - циклон; 6 - холодильник; 7 - нагнетатель охлаждающего газа; 8 - нагнетатель рабочего газа; 9 - скруббер колошниковых газов; 10 - сгуститель

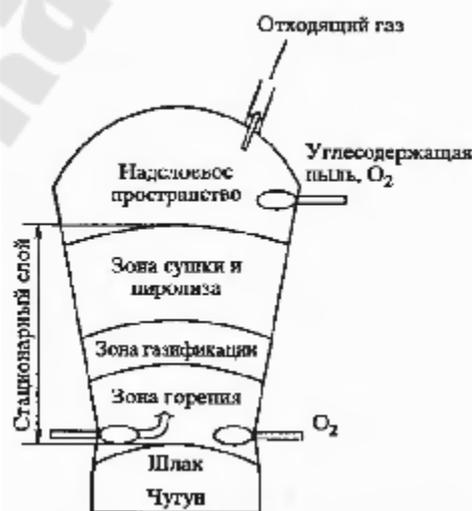


Рисунок 4.5 – Схема рабочего пространства реактора-газификатора Согех

Затем расположена зона, где протекает только незначительная газификация угля остаточными количествами влаги и  $\text{CO}_2$ . Здесь происходит плавление шихты и завершается восстановление железа из расплава.

Науглероживание железа начинается в верхней восстановительной шахте и завершается в нижнем реакторе-газификаторе.

Плавление металла происходит в нижнем конце вихревого слоя вблизи кислородных форсунок. При этом образуется чугун, содержащий до 4% C, 0,4-2,5% Si и 0,02-0,1% S. Содержание фосфора зависит от состава угля и рудного материала. Температура жидкого чугуна и шлака составляет 1450-1550 °C. Удельная потребность в кислороде составляет 500-600 м<sup>3</sup>/т чугуна. Потребность в угле зависит от его качества и равна 950-1050 кг/т чугуна.

Избыточный газ после шахтной печи (35-45% CO, 35-45%  $\text{CO}_2$ , 15-20%  $\text{H}_2$ , 1-3%  $\text{N}_2$ , 1-4%  $\text{CH}_4$ ) с теплотворной способностью 6,7-8,0 МДж/м<sup>3</sup> может использоваться для собственных нужд завода/

Уловленная в циклонах пыль из газа, содержащая уголь и железо, вдувается в реактор-газификатор, что снижает расход материалов на процесс. Кроме этого, применение мелкой железной руды (в количестве 10-12% от всей металлошихты), которая загружается в плавильную печь-газификатор через загрузочные устройства для угля, приводит к сокращению расхода топлива и кислорода на процесс.

Однако этот процесс тоже не решает проблемы бескоксовой металлургии. Получаемый полупродукт (чугун) требует дальнейшего передела в сталь. Производительность процесса в целом ограничивается производительностью шахтной восстановительной печи (для получения степени металлизации рудных материалов 90-93% требуется их пребывание в печи ~ 7-9 ч).

Принципиальным недостатком этих и других аналогичных процессов является зависимость производительности агрегата от скорости восстановления железорудных материалов в твердой фазе, которая, в свою очередь, определяется температурным уровнем процесса. Существенное повышение температур в рассмотренных агрегатах невозможно из-за слипания материалов и насталеобразования.

Недостатком технологии Согех является также необходимость окускования пылеватых руд. Использование шахтной печи требует кусковой руды, окатышей или агломерата, что связано со значительными затратами. Процессом Согех нельзя перерабатывать также пылевидные металлургические отходы. Кроме того, установка Согех – достаточно сложный агрегат: необходимы системы охлаждения и сухой очистки от пыли газов, выходящих из реактора-газификатора и направляемых в шахтную печь; требуются две отдельные системы шихтоподачи (для угля и железосодержащей шихты) и система перегрузки губчатого железа в реактор-газификатор; необходима надежная герметизация, так как процесс осуществляется под давлением. Для вдувания в реактор-газификатор вместе с кислородом твердых добавок (пыль собственного производства, угольные частицы и пылеватая руда) применяется сложная пневматическая система. Процесс Согех реализуется в двух отдельных агрегатах, согласование работы которых усложняет эксплуатацию.

#### **4.5 Одностадийные процессы, осуществляемые по схеме «плавление-восстановление».**

Процессы этого типа включают предварительное плавление железорудных материалов с последующим восстановлением оксидов железа из расплава. В качестве восстановителя могут быть использованы газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), твердый углерод, вдуваемый в расплав, или углерод, растворенный в металлической ванне. Основной предпосылкой для разработки таких процессов являлось стремление увеличить скорость восстановления оксидов железа, а, следовательно, и производительность процессов прямого получения жидкого металла.

Однако сложность технологической разработки процессов такого типа, отсутствие огнеупорных материалов, способных надежно работать при воздействии на них агрессивных железистых шлаков, препятствовали опробованию большинства предложенных технологий в промышленных условиях.

**Процесс Ромелт** - одностадийный процесс жидкофазного восстановления неподготовленных железосодержащих материалов с использованием в качестве восстановителя энергетических углей осуществляется в плавильно-восстановительной печи прямоугольного

сечения (рис. 4.6), работающей с небольшим разрежением в рабочем пространстве, исключая выбросы газов в атмосферу.

В плавильно-восстановительной печи Ромелт имеют место все четыре укрупненные зоны, характерные для одностадийных процессов жидкофазного восстановления и кратко описанные выше, а именно: металлическая ванна, шлаковая барботируемая ванна, зона дожигания и зона свободного пространства в верхней части плавильно-восстановительной печи. Разработчики процесса Ромелт разделяют шлаковую ванну на три зоны в соответствии с особенностью протекающих в них процессов и выделяют таким образом в плавильно-восстановительной печи 5 зон, не считая зоны свободного подкупольного пространства печи.

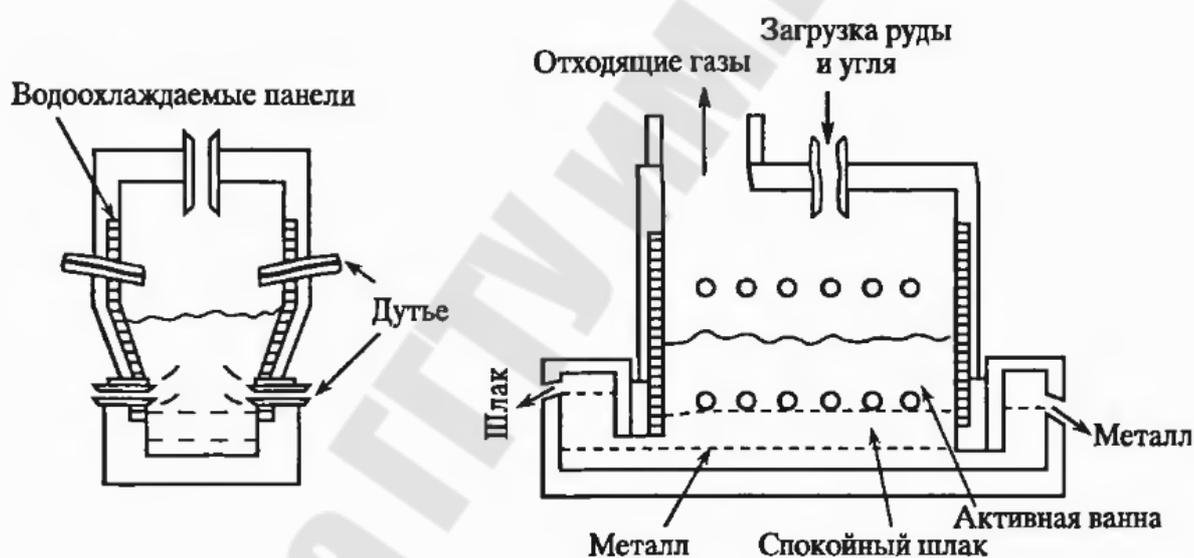
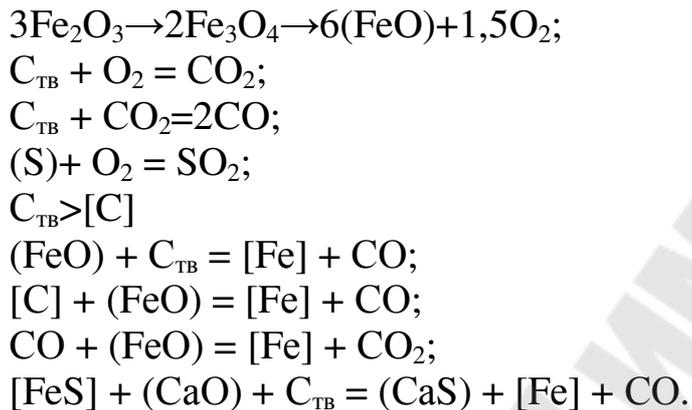


Рисунок 4.6 – Схема агрегата РОМЕЛТ (а) и вид сбоку (б)

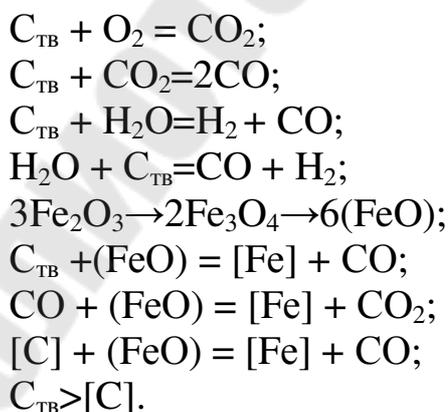
1. Зона спокойного металла (температура 1350-1400 °С) в горне печи, где происходит накопление металла и окончательно формируется его состав в реакциях между чугуном и расположенным на нем слоем относительно спокойного шлака.

2. Зона спокойного шлака (температура 1400-1450 °С) подуровнем барботажных фурм. В этой зоне происходит коалесценция капель металла, их стекание через слой шлака в металлическую ванну и реакции между шлаком и металлом, формирующие окончательный состав чугуна.

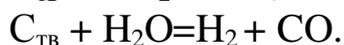
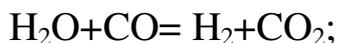
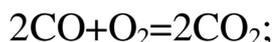
3. Нижняя часть зоны барботируемого слоя шлака с температурой 1450-1500 °С, расположенная непосредственно над барботажными фурмами. В этой зоне идут многочисленные теплообменные и физико-химические процессы, а именно: горение частиц твердого топлива, диссоциация гематита, плавление частиц руды, растворение углерода в металле, восстановление оксидов железа из жидкого шлака углеродом, окисление серы из шлака кислородом и десульфурация металла шлаком:



4. Верхняя часть барботируемого слоя шлака с температурой 1500-1550 °С (поверхностный слой). В этом слое происходят: пиролиз и деструкция угольных частиц, выделение и разложение летучих веществ угля, испарение и разложение влаги, газификация углерода и частичное его окисление, образование частичек полукокса, диссоциация гематита, расплавление железорудных материалов и флюса и переход их в шлаковую фазу. Здесь восстанавливаются оксиды железа и идет реакция науглероживания чугуна. Из этой зоны происходят интенсивные выплески шлака вверх, в зону дожигания. Основные химические реакции в этой зоне следующие:



5. Зона дожигания (1750-1850 °С). В этой зоне выделяется основное количество тепла в результате окисления CO до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O и идет интенсивная теплопередача от газовой фазы шлаку за счет конвективного теплообмена и излучения. В этой зоне происходит также частичное окисление мелких частиц угля, выносимых потоком газа:



В плавильно-восстановительной печи Ромелт над зоной дожигания существует относительно высокое свободное подкупольное пространство, в котором происходит погашение энергии взлетающих капель шлака, снижение скорости выделяющегося дыма, за счет которого уменьшается вынос мелочи загружаемых материалов с отходящим газом.

Получаемый чугун по содержанию углерода и серы мало отличается от доменного чугуна, но практически не содержит кремния и других трудновосстановимых элементов. Содержание фосфора в чугуне Ромелт зависит от содержания закиси железа в шлаке, которое варьируется в пределах 1,5-3,0%. Фосфор в процессе Ромелт частично (на 20-30%) переходит в шлак.

Основными концептуальными характеристиками промышленного модуля Ромелт, обеспечивающими оптимальные условия для выплавки металла в печи и максимальное использование избыточного тепла отходящих газов, являются:

- барботирование жидкой шлаковой ванны струями кислородовоздушной смеси;
- дожигание выходящих из жидкой ванны плавильно-восстановительной печи газов кислородом;
- водяное охлаждение стен шлакового пояса;
- неконцентрированная непрерывная загрузка материалов в плавильно-восстановительную печь.

Модули (рис.4.7) предусматривают применение получаемого чугуна как непосредственно в сталеплавильном цехе, так и в качестве товарного чушкового чугуна. Побочным продуктом процесса является гранулированный шлак и энергетический пар. В состав модулей входят следующие основные агрегаты и системы:

- плавильно-восстановительная печь Ромелт;
- высокотемпературный подогреватель ковшей;
- установка припечной грануляции шлака;
- котел-утилизатор;
- система деминерализации воды;
- система испарительного охлаждения;
- бункера для хранения материалов и система подачи материалов к бункерам;
- система газоочистки.

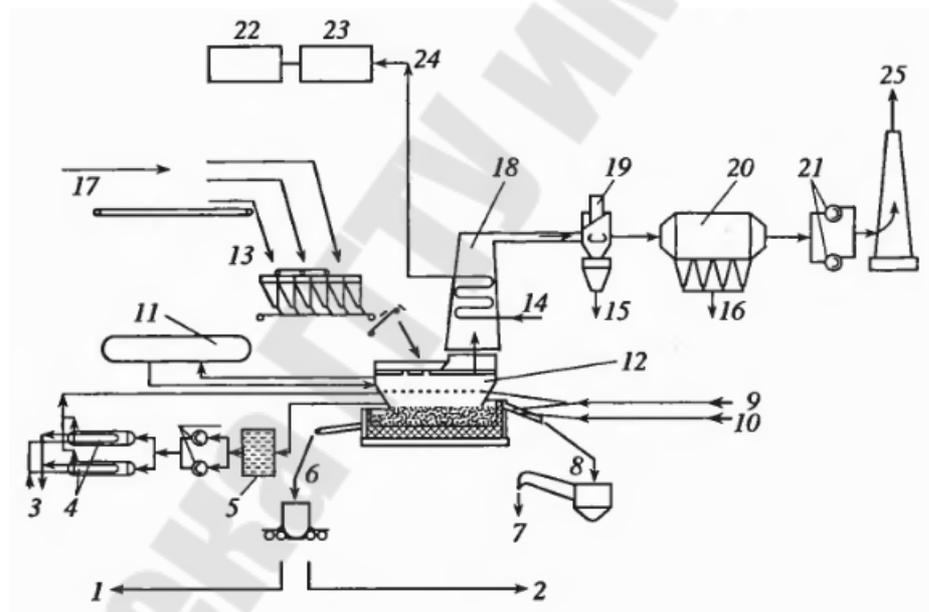


Рисунок 4.7 - Технологическая схема промышленного модуля РОМЕЛТ:

1 - в кислородно-конвертерный и электросталегшавильный цехи; 2 - на разливочную машину; 3 - техническая вода; 4 - вода к водяному теплообменнику; 5 - резервуар потребляемой воды; 6 - чугун; 7 - гранулированный шлак; 8 - шлак; 9 - кислород; 10 - сжатый воздух; 11 - бак-сепаратор испарительной системы охлаждения; 12 - печь РОМЕЛТ; 13 - шихтовые бункера; 14 - деминерализованная

вода; 15 - грубая пыль; 16 - тонкая пыль; 17 - со склада: шламы, уголь, известняк; 18 - теплообменник-парогенератор; 19 - циклон-пылеуловитель; 20 - электрофильтры; 21 - вентилятор; 22 - электрогенератор; 23 - паровая турбина; 24 - пар; 25 - дымовые газы

## 5 НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 5.1 Производство металлических порошков и их свойства

Порошковой металлургией называют область науки и техники, охватывающую производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками. Ее важными отличительными чертами являются получение веществ в порошкообразном состоянии и проведение операции нагрева (спекания) заготовок из порошков при температуре ниже точки плавления соответствующего металла или, в случае смеси разнородных порошков, ниже температуры плавления наименее тугоплавкого компонента основы. Таким образом, последовательное осуществление в едином цикле операций получения порошка и превращения его в изделие составляет суть порошковой металлургии. Среди имеющихся разнообразных способов обработки металлов порошковая металлургия занимает свое особое место, так как позволяет не только производить изделия различных форм и назначений, но и создавать принципиально новые материалы, получить которые иным путем крайне трудно или вообще невозможно.

Типовая технологическая схема производства заготовок и изделий методом порошковой металлургии включает четыре основные операции: 1) получение порошка исходного материала, 2) формование заготовки из него 3) спекание ее, 4) окончательную обработку (регулирование структуры, калибрование, механическую и химико-термическую обработки).

#### **Классификация методов получения порошков**

Способы получения порошков весьма разнообразны, что позволяет широко варьировать их свойства. Это, в свою очередь, делает возможным придание изделиям из порошка требуемых физических, механических и других специальных свойств. Кроме того, метод изготовления порошка в значительной мере определяет его качество и себестоимость.

Способы получения порошков делятся на механические и физико-химические.

Механические методы обеспечивают превращение исходного материала в порошок без заметного изменения его химического

состава. Чаще всего используют измельчение твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов.

К физико-химическим методам относят технологические процессы производства порошков, связанные с физико-химическими превращениями исходного сырья. В результате получаемый порошок по химическому составу существенно отличается от исходного материала.

### **Механические методы получения порошков**

Основным механическим методом получения порошков относятся:

#### **1. Дробление и размол твердых материалов.**

Измельчение стружки, обрезков и компактных материалов проводят в шаровых, вихревых, молотковых и других мельницах, к.п.д. которых сравнительно невелик. Получают порошки Fe, Cu, Mn, латуни, бронзы, хрома, алюминия, сталей.

#### **2. Диспергирование расплава.**

Струю расплавленного металла диспергируют механическим способом (воздействием центробежных сил и др.) или действуя на нее потоком энергоносителя (газа или жидкости). Получают порошки алюминия, свинца, цинка, бронзы, латуни, железа, чугуна, стали.

#### **3. Грануляция расплава.**

Порошок образуется при сливании расплавленного металла в жидкость (например, в воду). Получают крупные порошки железа, меди, свинца, олова, цинка.

#### **4. Обработка твердых (компактных) металлов резанием.**

При станочной обработке литых металлов или сплавов подбирают такой режим резания, который обеспечивает образование частиц, а не стружки. Получают порошки стали, латуни, бронзы, магния.

Среди методов измельчения твердых материалов наибольшее распространение получили обработка металлов резанием с образованием мелкой стружки или опилок, измельчение металла в шаровых, вихревых, молотковых и других мельницах, ультразвуковое диспергирование.

### **Физико-химические способы получения порошков:**

#### **1. Химическое восстановление:**

а - восстановление происходит из оксидов и других твердых соединений металлов.

Восстановителями служат газы (водород, конвертированный природный газ и др.), твердый углерод (кокс, сажа и др.) и металлы (натрий, кальций и др.). Исходным сырьем являются окисленные руды, рудные концентраты, отходы и побочные продукты металлургического производства (например, прокатная окалина), а также различные химические соединения металлов.

Таким путем получают порошки Fe, Cu, Ni, Co, W, Mo, Ti, Ta, Zr, U и других металлов и их сплавов, а также соединений с неметаллами (карбиды, бориды и др.)

б - химическое восстановление различных соединений металлов из водных растворов.

Этот способ также является одним из самых экономичных способов, позволяющий получать высококачественные металлические порошки. Восстановитель – водород или оксид углерода. Исходное сырье – сернокислые или аммиачные растворы солей соответствующих металлов.

в - химическое восстановление газообразных соединений металлов.

Порошки металлов высокой чистоты можно получить из низкокипящих хлоридов и фторидов вольфрама, молибдена, рения, ниобия или тантала.

2. Электролиз водных растворов или расплавленных солей различных металлов.

На катоде под действием электрического тока осаждают из водных растворов или расплавов солей чистые порошки практически любых металлов. Стоимость порошков высока из-за больших затрат электроэнергии и сравнительно низкой производительности электролизеров. Таким путем получают из водных растворов – порошки Cu, Ni, Fe, Ag, а из расплавленных сред – порошки Ta, Ti, Zr, Fe.

3. Диссоциация карбониллов.

Карбонилами называют соединения элементов с CO общей формулы  $Me_a(CO)_c$ . Карбонилы являются легколетучими, образуются при сравнительно небольших температурах и при нагревании легко разлагаются.

В промышленных масштабах диссоциацией карбониллов производят порошки Ni, Fe, Co, Cr, Mo, W и некоторых металлов платиновой группы.

4. Термодиффузионное насыщение.

Чередующиеся слои или смесь порошков разнородных металлов нагревают до температуры, обеспечивающей их активное взаимодействие. Получают порошки латуни, сплавов на основе хрома, высоколегированных сталей.

#### 5. Испарение и конденсация.

Для получения порошка металл испаряют и затем конденсируют его пары на холодной поверхности. Порошок является тонкодисперсным, но содержит большое количество оксидов. Получают порошки Zn, Cd и других металлов с невысокой температурой испарения.

#### 6. Межкристаллитная коррозия.

В компактном (литом) металле или сплаве при помощи химического травителя разрушают межкристаллитные прослойки. Получают порошки коррозионностойких и хромоникелевых сталей.

### 5.2 Композиционные материалы

К композиционным материалам (КМ) относят не встречающиеся в природе материалы, которые обладают следующей совокупностью признаков: состоят из двух или более компонентов, различающихся по своему химическому составу или структуре и разделенных выраженной границей; имеют новые свойства, отличающиеся от свойств составляющих их компонентов, при этом свойства определяются каждым из компонентов; неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе; состав, форма и распределение компонентов “запроектированы” заранее.

КМ являются синтетическими материалами, конструируемыми с целью реализации заданных свойств, применительно к функциональному назначению детали либо конструкции. Как правило, материал формируется в процессе изготовления детали.

По топологическому признаку “связности” один из компонентов, образующих сложный массив, называют “матрицей”. Другие же компоненты, упрочняющие или армирующие матрицу, могут быть либо в виде “несвязных”, изолированных друг от друга частиц, нитей, волокон, пластин, либо в виде связной конструкции, подобной “сетке” арматуры в железобетонной конструкции.

Композиционные армированные материалы можно классифицировать по следующим признакам:

- материалу компонентов;

- типу арматуры и ее ориентации;
- способу получения композиции и изделий из них;
- по назначению.

1. В зависимости от материала матрицы (материаловедческий принцип) все КМ можно разбить на три группы:

- композиции с металлической матрицей (металлические композиционные материалы МКМ);
- композиции с полимерной матрицей (полимерные композиционные материалы ПКМ);
- композиции с керамической матрицей (керамические композиционные материалы ККМ);
- дисперсионно упрочненные сплавы.

Полимерные КМ обычно называют по материалу армирующих волокон. ПКМ, армированные стеклянными волокнами называют стеклопластиками (стекловолокнитами), металлическими - металлопластиками (металловолокнитами), органическими - органопластиками (органоволокнитами), борными - боропластиками (бороволокнитами), углеродными - углепластиками (углеволокнитами), асбестовыми - асбопластиками (асбоволокнитами) и т.д.

2. По ориентации и типу арматуры (конструкционный принцип) все КМ можно разбить на две группы - изотропные и анизотропные.

Изотропными называют материалы, имеющие одинаковые свойства во всех направлениях.

Анизотропными называют материалы, свойства которых зависят от направления. К таким КМ относят материалы, волокна которых ориентированы в определенных направлениях - однонаправленные, слоистые и трехмерно армированные. По форме армирующие волокна разделяют на три основные группы:

- нульмерные, наполнители, имеющие в трех направлениях одинаково малые размеры одного порядка;
- одномерные наполнители, имеющие малые размеры в двух направлениях и значительно превосходящий их размер в третьем измерении (волокна);
- двумерные, наполнители, имеющие два размера, соизмеримые с размером композиционного материала, значительно превосходящий третий (пластины, ткань).

Анизотропия конструкционных материалов конструкционна: ее специально закладывают в конструкционные материалы для изготовления конструкций, где она наиболее желательна. В отличие от такой анизотропии существует технологическая анизотропия, возникающая при пластической деформации изотропных материалов (металлов), и физическая анизотропия, присущая кристаллам в связи с особенностями строения их кристаллической решетки.

В технике обычно используют анизотропные конструкционные материалы с определенной симметрией свойств. При изучении их физико-механических характеристик реальный, как правило, весьма неоднородный, материал представляют как некоторую идеализированную сплошную однородную среду с симметрией строения и свойств.

3. По способу получения (технологический принцип) полимерные конструкционные материалы можно разделить на:

- литейные;
- прессованные;
- намоточные.

Металлические КМ по этому способу делят на:

- литейные;
- деформируемые.

Литейные получают, пропитывая арматуру расплавленным матричным сплавом, либо применяя направленную кристаллизацию

4. По назначению (эксплуатационный принцип) КМ можно разбить на материалы:

– общеконструкционного назначения (для различного рода несущих конструкций самолетов, ракет, судов, автомобилей, двигателей, сосудов высокого давления, предметов широкого потребления и др.);

– жаропрочные (для лопаток турбин, камер сгорания и других изделий, работающих при повышенных температурах);

– термостойкие (для изделий, работающих в условиях резких теплосмен, например для облицовки каналов МГД-генераторов);

– фрикционные и антифрикционные (подшипники скольжения, шестерни и др.);

– ударопрочные (броня самолетов, танков и т.п.);

– теплозащитные и КМ со специальными свойствами (электрическими, магнитными, ядерными и др.).

В настоящее время наиболее широкое применение находят композиты на основе полимерных матриц. Они достаточно полно изучены и позволяют по достаточно простой технологии изготавливать крупногабаритные детали и конструкции сложной формы. Среди этой группы первое место по объему использования (95%) занимают стеклопластики. Они обладают высокими прочностными характеристиками, в несколько раз большей по сравнению с металлами стойкостью к усталостным напряжениям и трещинообразованию, а также к коррозионному воздействию при значительном снижении массы деталей, что позволяет резко сократить затраты на производство, обслуживание и ремонт изделий.

В сочетании с достаточно низкой стоимостью эти преимущества предопределили широкое использование стеклопластиков в судостроении, строительстве, транспортном машиностроении, электротехнике, приборостроении и других областях техники для изготовления различных емкостей и трубопроводов.

Углепластики и органопластики наряду со всеми положительными свойствами стеклопластиков имеют в полтора раза меньшую удельную массу, в 3 - 4 раза большую жесткость и более высокую прочность. Но, в связи со значительно более высокой стоимостью, они в настоящее время используются главным образом в аэрокосмической, оборонной промышленности, в автомобилестроении. С удешевлением углеродных волокон и, особенно с развитием производства дешевых пековых волокон применение этих композитов значительно расширяется. То же относится к материалам типа угле-род-углерод, которые в настоящее время применяются только в аэрокосмической технике, где используется их механическая прочность при высоких температурах в сочетании с низкой массой, а также в медицине для протезирования костно-опорного аппарата в связи с их прочностью, жесткостью и хорошей биологической совместимостью. При дальнейшем снижении стоимости их можно будет применять в машиностроении, автомобилестроении, приборостроении и т.д.

Из КМ на основе металлических матриц в настоящее время находят применение алюминий, армированный борными или углеродными волокнами, эвтектические композиты на основе никелевых сплавов. Исследования в области металлических композиционных материалов по темпам и объему финансирования значительно опережают аналогичные работы по полимерным

композитам. То же относится к КМ на основе керамики, несмотря на то, что в настоящее время их использование крайне ограничено, кроме стеклобетонов. В использовании КМ на основе металлов и особенно керамики перспективным является их применение при высоких температурах, что дает возможность значительно повысить рабочие температуры двигательных установок и тем самым резко повысить их экономичность.

### 5.3 Механическое легирование

Механическое легирование является уникальным процессом производства соединений разнородных составляющих в форме порошка. Этот процесс заключается в смешивании элементов сплава с требуемой дисперсной фазой при использовании специальных высокоэнергетических шаровых мельниц – атриторов. Продуктом процесса является композиционный порошок, состоящий из однородной смеси всех компонентов. Механическое легирование значительно расширяет возможности получения несмешивающихся комбинаций металлов и, соответственно, сплавов с необычными свойствами. Например, этот процесс используется для производства порошковых композиционных жаропрочных сплавов на основе никеля и железа, которые одновременно включают легирующие добавки для упрочнения твердого раствора, дисперсионного твердения и дисперсного упрочнения оксидами, что делает их особенно жаропрочными.

Основными особенностями механического легирования являются высокая энергия, подводимая в атриторе к частицам порошка, а также сухое измельчение. Эти особенности способствуют холодной сварке частиц, что является главным аспектом механического легирования.

#### Сущность процесса

В основе механического легирования лежит явление, представляющий собой повторяющееся межчастичное сваривание ("холодная сварка") и расслаивание вблизи поверхностей шаров при их интенсивном сталкивании до тех пор, пока достигается стабильное состояние которое может быть гетерогенной смесью или, в предельном случае, твердым раствором.

Стабильное состояние характеризуется почти одинаковым размером частиц и насыщением среднего уровня твердости композиционных частиц.

Сваривание легирующих элементов с частицами порошка основного металла приводит к образованию композитных частиц, а затем к образованию частиц с однородной структурой. Порошки, захватываемые трением при столкновениях шаров, подвергаются деформации сжатием. Напряжение деформации внутри композитных частиц возрастает до момента разрушения. Цикл сваривания и разрушения повторяется. Легирование считается законченным, когда толщина отдельных слоев легирующих компонентов уменьшается до значения, при котором они перестают быть оптически разрешимыми. Для быстрого гомогенного легирования параметры обработки должны обеспечивать достаточно интенсивное воздействие на порошок, определяемое быстрым увеличением его микротвердости до насыщения.

Холодная сварка – широко известный метод соединения металлов, в состоянии обеспечивать металлическую связь, качество которой зависит, главным образом, от отношения температуры сварки к температуре плавления. Поэтому металлы с низкой температурой плавления, подобные алюминию, легко соединяются холодной сваркой. Холодная сварка металлов с более высокой температурой плавления, подобных никелю или железу реализуется труднее. Величина подводимой энергии при этом в 5-20 раз больше, чем для сварки алюминия или свинца. Подвод таких высоких энергий, как правило, не может быть осуществлен в обычных шаровых мельницах, и поэтому для механического легирования сплавов с высокой температурой плавления возникает потребность в мельницах высокой мощности типа аттриторов.

Аттритор представляет собой шаровую мельницу, состоящую из охлаждаемой водой вертикальной емкости с герметичной крышкой, установленный по оси емкости уплотненный вал (мешалку), приводимый во вращение от электродвигателя. Вращающаяся мешалка перемешивает шары, доводя их кинетическую энергию до высокого уровня, достаточного для получения эффекта механического легирования.

В качестве мелющих тел используются термообработанные шары из высокоуглеродистой хромистой стали, обычно применяемые в шарикоподшипниках. Другие материалы для шаров, такие как

нержавеющая сталь и карбид вольфрама, имеют ограниченное применение.

Механическое легирование в атриторе может осуществляться в широком диапазоне частот вращения. Однако слишком низкая частота вращения сопровождается чрезмерным увеличением времени процесса, а слишком высокая – хотя и может сократить время обработки – обычно приводит к чрезмерному нагреву, уменьшению количества производимого порошка, быстрому износу уплотнений и, самое важное, к загрязнению порошка железом из-за намола от стальных измельчающих шаров.

#### Области применения механического легирования

Механическое легирование применяют для получения широкого спектра многофазных сплавов. Дисперсно-упрочненные жаропрочные сплавы на основе никеля, железа и алюминия, получаемые этим методом, начали занимать ведущее место среди промышленно выпускаемых материалов. Выпускаются также дисперсно-упрочненные сплавы на основе меди.

Каким бы ни был состав сплава, и тем более для дисперсно-упрочненных материалов, преимущества механического легирования проявляются в полной мере только в том случае, когда последующие компактирование, термомеханическая и термическая обработки тщательно оптимизированы.

С помощью механического легирования можно создавать эффективные новые материалы. Примером является механически легированная дисперсионно-твердеющая нержавеющая сталь, механические свойства которой заметно превосходят свойства этой стали, полученной литьем.

Механическое легирование успешно используется для производства высококачественных электрических контактов, например композиции Cu–15Ru. Рутений отличается множеством привлекательных электрических свойств и значительно менее дорог по сравнению с золотом и другими металлами платиновой группы. Таким образом, он является более предпочтительным материалом для применения в электрических контактах. Однако чистый рутений очень хрупок для придания ему нужной формы и не сплавляется с обычными материалами, из которых изготавливают электрические контакты, типа золота и серебра. Так как эти два элемента взаимно нерастворимы, механическое легирование является едва ли не единственным способом такой неравновесной структуры, в которой

15% (по массе) Ru распределены в виде дисперсных частиц в медной матрице. В таком материале твердые, тугоплавкие и имеющие высокую проводимость частицы рутения функционируют как точки электрического контакта, в то время как несущая медная матрица обеспечивает электрическую проводимость.

#### **5.4 Получение аморфных металлических сплавов**

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости. Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Наряду с высокой магнитной мягкостью (уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах), эти материалы проявляют исключительно высокую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а удельное электросопротивление в 3-4 раза выше, для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы (B, C, Si, P, S). Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80% (ат.) одного или нескольких переходных металлов и 20% неметаллов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных сплавов близок к формуле  $M_{80}X_{20}$ , где M - один или несколько переходных металлов, а X - один или несколько аморфизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает

приведенной формуле: Fe70Cr10P15B5, Fe40Ni40S14B6, Fe80P13B7 и др. Аморфизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую стабильность аморфных сплавов оказывает наибольшее влияние кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них проходят структурная релаксация, «расстекловывание» и кристаллизация. Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой заданной для каждого сплава рабочей температуры.

Методы получения аморфных металлов

Сверхвысокие скорости охлаждения для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения не ниже 106 К/с. Известны методы:

- катапультирования капли на холодную пластину,
- распыление струи газом или жидкостью,
- центрифугирование капли или струи,
- расплавление тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом тепла массой основного металла,
- сверхбыстрое охлаждение из газовой среды и др.

Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

Получение ленты. Наиболее эффективными способами промышленного производства аморфной ленты являются охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхностях вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью.

Получение проволоки. Для получения тонкой аморфной проволоки используют разные методы вытягивания волокон из расплава.

Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава

- протягивание расплава через охлаждающую жидкость (экструзия расплава),
- вытягивание нити из вращающегося барабана,
- вытягивание расплава в стеклянном капилляре.

#### Свойства и применение аморфных сплавов

Уникальный характер металлических стекол проявляется в физико-механических и химических свойствах. Отсутствие собственной кристаллам периодичности в структуре оказывается причиной высокой прочности, магнитомягкого поведения, крайне низких акустических потерь и высокого электросопротивления. Процессы усталостного разрушения и намагничивания в металлических стеклах и кристаллических металлах во многом схожи. Химическая однородность обуславливает высокую коррозионную стойкость некоторых металлических стекол в кислых средах, а также растворах, содержащих ионы хлора. Почти неограниченная взаимная растворимость элементов в стеклообразном состоянии представляет большой интерес для изучения процессов электронного переноса при низких температурах.

Вследствие металлического характера связи многие свойства металлических стекол значительно отличаются от свойств неметаллических стекол. К ним относятся вязкий характер разрушения, высокие электро- и теплопроводность, оптические характеристики.

Плотность аморфных сплавов лишь на 1-2% меньше плотности соответствующих кристаллических тел. Металлические стекла имеют плотноупакованную структуру, сильно отличающуюся от более рыхлой структуры неметаллических стекол с направленными связями.

Аморфные металлы являются высокопрочными материалами. Наряду с высокой прочностью они характеризуются хорошей пластичностью при сжатии (до 50%) и изгибе. При комнатной температуре аморфные сплавы подвергаются холодной прокатке в тонкую фольгу.

Аморфные сплавы являются высокопрочным материалом с высокими упруго-пластическими характеристиками, имеющими очень малое деформационное упрочнение.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Юсфин Ю.С. Новые процессы получения металла / Ю.С. Юсфин, А.А. Гиммельфарб, Н.Ф. Пашков. – Москва: Metallurgy, 1994 г. – 319 с.
2. Князев В.Ф. Besкоксовая металлургия железа/ В.Ф. Князев, А.И Гиммельфорб, А.М. Неменов.– Москва: Metallurgy, 1972. – 272 с.
3. Юсфин Ю.С. Metallurgy железа/Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. Москва: ИКЦ Академкнига, 2007 – 464 с.
4. Новые материалы. Колл. Авторов. Под научной редакцией Ю.С.Карабасова. –М: МИСИС. – 2002 – 736 с.
5. Metallические порошки и порошковые материалы/ Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов и др. Под ред. Ю. В. Левинского. М: ЭКОМЕТ, 2005. - 520 с.
6. Аморфные металлы/ Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Под ред. проф. Ц. Масумото. – Пер. с японского. – М.: Metallurgy, 1987. – 328 с.

**Заяц Татьяна Михайловна**

**НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И МАТЕРИАЛЫ  
В МЕТАЛЛУРГИИ**

**Пособие**

**для студентов специальности**

**1-42 01 01 «Металлургическое производство  
и материалобработка (по направлениям)»  
дневной и заочной форм обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку  
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного  
учебно-методического документа 27.06.18.

Пер. № 1Е.

<http://www.gstu.by>