

PGS, TS. NGÔ TRÍ PHÚC
TS. NGUYỄN SƠN LÂM

Công nghệ sản xuất **ferro** (HỢP KIM SẮT)

ferro ferro ferro ferro ferro



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

PGS.TS. NGÔ TRÍ PHÚC – TS. NGUYỄN SƠN LÂM

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERRO

(HỢP KIM SẮT)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

Lời nói đầu

Ferro (hợp kim sắt) là nguyên liệu quan trọng của luyện thép và gang đúc. Từ sản xuất những loại thép thông thường đến những loại thép hợp kim, thép chuyên dùng, thép đặc biệt đều không thể thiếu được ferro. Giá thành của nguyên liệu ferro chiếm một tỷ lệ lớn trong giá thành của sản xuất các loại thép hợp kim cao. Chính vì thế kế hoạch phát triển công nghiệp luyện thép của nhiều quốc gia đều có tính đến sự phát triển của sản xuất ferro, thậm chí có quốc gia đưa sản xuất một số loại ferro và hợp kim thành mặt hàng chiến lược của họ trong hội nhập kinh tế quốc tế.

Từ cuối thế kỷ 20 công nghệ sản xuất ferro đã có nhiều tiến bộ lớn, rất có hiệu quả. Hình thành các lưu trình liên hợp khép kín, ứng dụng lò thổi, lò điện một chiều, lò plasma, kỹ thuật chân không v.v. vào tinh luyện đã nâng cao chất lượng, tạo ra nhiều loại ferro và hợp kim mới, giảm giá thành sản xuất, không chế giải quyết được môi trường luyện kim v.v.

Giáo trình này được biên soạn trong chương trình và kế hoạch của Bộ môn Luyện kim đen và nhà trường nhằm cải tiến và hội nhập quốc tế về đào tạo đại học. Nội dung nhấn mạnh cơ bản, hiện đại và thiết thực. Cuốn sách được dùng làm giáo trình và tài liệu tham khảo cho nghiên cứu sinh, cán bộ kỹ thuật ở nhà máy và các ngành hữu quan khác sử dụng đến ferro.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Bộ môn Luyện kim đen và các bạn đồng nghiệp đã hết sức giúp đỡ, tạo mọi điều kiện để hoàn thành giáo trình này. Mặc dù tác giả đã cố gắng hết sức mình nhưng không thể tránh khỏi nhiều sai sót. Rất mong nhận được những ý kiến đóng góp, hiệu chỉnh quý báu của các bạn đồng nghiệp và độc giả xa gần trong toàn quốc.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu.....	3
------------------	---

PHẦN MỘT NGUYÊN LÝ LUYỆN FERRO

Chương 1: Khái quát.....	13
1.1. Phân loại và sử dụng	14
1.2. Các phương pháp sản xuất ferro.....	15
1.2.1. Căn cứ theo thiết bị	15
1.2.2. Căn cứ vào đặc điểm công nghệ.....	19
1.2.3. Căn cứ vào nguồn gốc của nhiệt lượng	19
Chương 2: Nguyên lý luyện ferro.....	21
2.1. Nguyên lý chung	21
2.2. Phương pháp hoàn nguyên nhiệt cacbon.....	23
2.2.1. Hoàn nguyên oxit kim loại bằng cacbon rắn và khí CO	23
2.2.2. Phản ứng hoàn nguyên trong hệ phức	27
2.3. Phương pháp tinh luyện.....	30
2.4. Phương pháp hoàn nguyên nhiệt kim	31
2.5. Luyện chân không và nitơ hoá	33
2.5.1. Luyện chân không	33
2.5.2. Nitơ hoá ferro	36

PHẦN HAI THIẾT BỊ, THIẾT KẾ XUỐNG VÀ XỬ LÝ SỬ DỤNG LẠI PHẾ THẢI

Chương 1: Thiết bị.....	41
1.1. Lò điện hoàn nguyên.....	41
1.1.1. Hệ thống cấp điện và thiết bị cao áp.....	44
1.1.2. Tính và lựa chọn các tham số về mạch điện	45

1.1.3. Thiết bị cơ khí	54
1.1.4. Điện cực và sử dụng điện cực	57
1.1.5. Thân lò	72
1.2. Lò điện tinh luyện	81
1.3. Lò cao luyện ferro	83
1.4. Lò thổi luyện ferro	85
1.5. Lò chân không	87
1.6. Lò ống nhiệt kim	87
1.7. Thiết bị đúc	91
1.7.1. Máy đúc	91
1.7.2. Thùng chứa và khuôn đúc	92
Chương 2: Thiết kế xưởng	101
2.1. Bố trí mặt bằng xưởng sản xuất ferro	101
2.1.1. Khái niệm về thiết kế xưởng	101
2.1.2. Khu vực nguyên liệu (dãy nhà liệu)	102
2.1.3. Khu vực đặt lò và máy biến áp	107
2.1.4. Khu vực đúc	108
2.1.5. Khu vực làm nguội xỉ và phun nước (xử lý xỉ)	109
2.1.6. Công đoạn sản phẩm	110
2.2. Bố trí mặt bằng xưởng tinh luyện ferro	110
2.2.1. Tổ hợp xưởng sản xuất	111
2.2.2. Gian lò	112
2.2.3. Gian liệu	113
2.2.4. Gian đúc	113
2.2.5. Gian thành phẩm	115
2.3. Các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật chủ yếu của lò điện sản xuất ferro	116
Chương 3: Xử lý và sử dụng lại phế thải	127
3.1. Xử lý và sử dụng lại phế thải rắn	127
3.1.1. Thu hồi trực tiếp	127
3.1.2. Làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng	129
3.1.3. Dùng làm cát đúc	129

3.1.4. Dùng làm nguyên liệu cho xây dựng và phân hoá học	130
3.2. Xử lý và sử dụng chất thải khí	131
3.2.1. Làm sạch khói và thu hồi nhiệt lượng	131
3.2.2. Sử dụng lại bụi khói	132
3.3. Xử lý và sử dụng lại nước thải	133

PHẦN BA

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERRO

Chương 1: Công nghệ sản xuất ferrosilic (FeSi).....	135
1.1. Ký hiệu và sử dụng.....	135
1.2. Tính chất hóa lý của silic và hợp chất của nó	137
1.3. Nguyên liệu sản xuất FeSi	141
1.4. Phản ứng luyện FeSi.....	144
1.4.1. Các phản ứng chủ yếu	144
1.4.2. Nhiệt độ các vùng phản ứng và tình trạng của các phản ứng	147
1.5. Công nghệ luyện FeSi	149
1.6. Tính phối liệu cân bằng nguyên liệu và nhiệt	155
1.6.1. Tính phối liệu.....	155
1.6.2. Tính cân bằng liệu.....	161
1.6.3. Tính cân bằng nhiệt.....	162
1.6.4. Cách tính phối liệu nhanh.....	167
1.7. Tinh luyện FeSi	168
1.7.1. Phương pháp oxy hoá xỉ hợp thành	169
1.7.2. Tinh luyện bằng clorua hoá.....	171
1.8. Những tiến bộ kỹ thuật trong sản xuất FeSi.....	172
Chương 2: Công nghệ sản xuất hợp kim silicocanxi	175
2.1. Ký hiệu và công dụng	175
2.2. Tính chất hoá lý của canxi và hợp chất của nó.....	176
2.3. Nguyên liệu và phương pháp sản xuất	178
2.4. Phản ứng hoá lý trong quá trình luyện.....	179
2.5. Công nghệ sản xuất hợp kim SiCa	180
2.6. Các hiện tượng lò không bình thường	182

Chương 3 : Công nghệ sản xuất ferromangan (FeMn)	185
3.1. Ký hiệu và sử dụng.....	185
3.2. Tính chất hoá lý của Mn và hợp chất của mangan	188
3.3. Quặng mangan	191
3.4. Luyện ferromangan cacbon cao (FeMnC)	196
3.4.1. Phương pháp sản xuất.....	196
3.4.2. Nguyên liệu	196
3.4.3. Nguyên lý sản xuất	197
3.4.4. Công nghệ luyện.....	201
3.4.5. Tính phối liệu	203
3.5. Công nghệ luyện hợp kim silicomangan	206
3.6. Công nghệ luyện FeMn chứa cacbon vừa và thấp (Tinh luyện FeMn)	214
3.6.1. Phương pháp nhiệt điện silic	214
3.6.2. Phương pháp thùng trộn (tinh luyện ngoài lò)	223
3.6.3. Phương pháp liên hợp lò điện – lò điện.....	228
3.6.4. Phương pháp lò điện – lò thổi.....	229
Chương 4: Công nghệ sản xuất ferrochrom (FeCr)	239
4.1. Ký hiệu và sử dụng.....	239
4.2. Tính chất hoá lý của crom và hợp chất của crom.....	241
4.3. Quặng crom.....	244
4.4. Công nghệ sản xuất FeCrC và FeCr tái chế.....	246
4.4.1. Phản ứng chính của công nghệ.....	246
4.4.2. Tính phối liệu	251
4.4.3. Công nghệ sản xuất	254
4.5. Công nghệ luyện hợp kim silicocrom (SiCr).....	258
4.5.1. Phương pháp luyện không xỉ	260
4.5.2. Phương pháp luyện có xỉ	262
4.6. Luyện ferrochrom cacbon thấp và cực thấp bằng phương pháp nhiệt điện silic	264
4.6.1. Nguyên liệu	264
4.6.2. Nguyên lý	266
4.6.3. Vận hành	268
4.6.4. Tính phối liệu	271

4.7. Các phương pháp tinh luyện khác	273
4.7.1. Phương pháp thổi luyện khử cacbon trong FeCrC cao	273
4.7.2. Phương pháp liên hoàn (chất nóng) để sản xuất FeCrC cực thấp	275
4.7.3. Phương pháp khử C thể rắn trong chân không	277
4.7.4. Sản xuất FeCr C cực thấp có chứa nitơ	280
Chương 5: Luyện ferrovonfram (FeW)	281
5.1. Ký hiệu mác ferro và công dụng	281
5.2. Tính chất hoá lý và hợp chất của vonfram	282
5.3. Quặng vonfram	283
5.4. Luyện FeW	285
5.4.1. Phương pháp sản xuất	285
5.4.2. Nguyên lý sản xuất	285
5.4.3. Sản xuất ferrovonfram	286
Chương 6: Luyện ferromolipden (FeMo)	293
6.1. Ký hiệu mác ferro và công dụng	293
6.2. Tính chất vật lý hoá học của molipden và hợp chất của nó	294
6.3. Quặng molipden và xử lý quặng molipden	296
6.4. Luyện FeMo	299
6.4.1. Các phương pháp luyện FeMo	299
6.4.2. Nguyên lý luyện FeMo	299
6.4.3. Luyện FeMo bằng phương pháp nhiệt silic	301
6.5. Tính phối liệu của phương pháp nhiệt silic	305
Chương 7 : Luyện ferrotitan (FeTi)	311
7.1. Ký hiệu và sử dụng	311
7.2. Tính chất hoá lý của titan và hợp chất của titan	311
7.3. Nguyên liệu luyện ferrotitan	314
7.4. Nguyên lý luyện FeTi	315
7.4.1. Hoàn nguyên bằng cacbon	315
7.4.2. Hoàn nguyên bằng silic	315
7.4.3. Hoàn nguyên bằng nhôm	316
7.5. Công nghệ luyện FeTi bằng phương pháp nhiệt nhôm	317

7.5.1. Tính phối liệu	317
7.5.2. Quy trình thao tác.....	326
7.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến chỉ tiêu luyện FeTi.....	326
7.7. Luyện FeTi trong lò điện và chế tạo nhôm hạt	328
7.7.1. Luyện FeTi trong lò điện.....	328
7.7.2. Sản xuất nhôm hạt bằng phương pháp bụi mù hoá.....	330
Chương 8: Sản xuất ferrovanadi (FeV).....	331
8.1. Ký hiệu và sử dụng.....	331
8.2. Tính chất lý hoá của vanadi và hợp chất của vanadi	332
8.3. Khoáng vật chứa vanadi và quặng vanadi	334
8.4. Điều chế khoáng vật V_2O_5	335
8.4.1. Phương pháp điều chế và sản phẩm	335
8.4.2. Điều chế xỉ vanadi.....	337
8.4.3. Nung thiêu muối natri oxit của xỉ vanadi.....	338
8.4.4. Ngâm thủy phân	339
8.4.5. Lắng và phân giải nước oxit vanadi.....	340
8.4.6. Nóng chảy V_2O_5	340
8.5. Nguyên lý luyện ferrovanadi.....	341
8.6. Phương pháp nhiệt điện silic	342
8.6.1. Lưu trình sản xuất và tiêu chuẩn xỉ vanadi	342
8.6.2. Luyện FeV bằng phương pháp nhiệt điện silic.....	343
8.7. Phương pháp nhiệt nhôm và dùng xỉ luyện trực tiếp.....	348
8.7.1. Phương pháp nhiệt nhôm.....	348
8.7.2. Dùng xỉ vanadi trực tiếp luyện FeV	349
8.7.3. Luyện FeV từ xỉ giàu	350
Chương 9: Luyện ferrobo (FeB).....	353
9.1. Ký hiệu và công dụng.....	353
9.2. Tính chất hoá lý của bo và hợp chất của bo	354
9.3. Nguyên liệu sản xuất FeB	356
9.4. Nguyên lý luyện FeB.....	356
9.5. Công nghệ sản xuất FeB bằng phương pháp nhiệt nhôm	357

9.6. Luyện FeB trong lò điện và phương pháp luyện tích cực	359
9.6.1. Luyện ferrobo trong lò điện	359
9.6.2. Luyện theo phương pháp tích cực	360
9.7. Luyện hợp kim nikenbo và crombo	360
9.7.1. Luyện hợp kim nikenbo ngoài lò	360
9.7.2. Luyện hợp kim nikenbo trong lò điện	361
9.7.3. Luyện hợp kim crombo	361
Chương 10: Luyện ferroniobi (Fe Nb).....	363
10.1. Ký hiệu và công dụng.....	363
10.2. Tính chất hoá lý của niobi và hợp kim của nó	363
10.3. Khoáng vật chứa niobi và quặng niobi.....	365
10.4. Công nghệ luyện ferroniobi.....	366
10.4.1. Nguyên lý	366
10.4.2. Quá trình luyện.....	367
10.4.3. Thu hồi lại niobi trong xỉ và sản xuất hợp kim FeMnNb.....	368
Chương 11: Luyện ferrophotpho (FeP).....	371
11.1. Thành phần và công dụng	371
11.2. Tính chất hoá lý của photpho và hợp chất của nó.	371
11.3. Luyện ferrophotpho.....	373
11.3.1. Nguyên liệu để luyện	373
11.3.2. Tính phối liệu	373
11.3.3. Nguyên lý luyện FeP.....	375
11.3.4. Quá trình công nghệ sản xuất ferrophotpho.....	375
11.4. Thu hồi photpho và chế tạo axit photphoric	377
Chương 12: Luyện ferrozircon (FeZr).....	379
12.1. Ký hiệu và công dụng.....	379
12.2. Tính chất hoá lý và hợp chất của zircon	381
12.3. Nguyên lý luyện ferrozircon	382
12.4. Quặng zircon	383
12.5. Sản xuất hợp kim chứa zircon	383
12.5.1. Luyện trong lò điện.....	383

12.5.2. Luyện bằng phương pháp tích lại dẫn	384
12.5.3. Giới thiệu tóm tắt phương pháp sản xuất hợp kim zircon của Liên Xô (cũ) trước đây	384
Chương 13: Hợp kim ferro đất hiếm	387
13.1. Ký hiệu và công dụng.....	387
13.2. Nguyên tố đất hiếm và tính chất hoá lý của hợp kim đất hiếm.....	389
13.2.1. Tính chất hoá lý của các nguyên tố đất hiếm.....	389
13.2.2. Tính chất vật lý của hợp chất đất hiếm.....	389
13.3. Nguyên liệu chính để luyện hợp kim ferro đất hiếm.....	391
13.4. Luyện hợp kim ferro đất hiếm.....	391
13.4.1. Nguyên lý luyện hợp kim ferro đất hiếm	391
13.4.2. Công nghệ luyện hợp kim ferro đất hiếm.....	392
13.4.3. Tính phối liệu cho sản xuất ferrosilic đất hiếm.....	394
13.4.4. Khái quát phương pháp luyện hợp kim ferrosilic đất hiếm bằng chất hoàn nguyên cacbon và luyện hợp kim ferrosilic magie đất hiếm.....	395
Phụ lục	
Phụ lục 1: Các đơn vị tính toán chuyển đổi và một số đại lượng vật lý quan trọng.....	397
Phụ lục 2: Biến thiên năng lượng tự do ở điều kiện chuẩn của một số phản ứng hoá học	407
Phụ lục 3: Tiêu chuẩn ferro của một số nước	410
Tài liệu tham khảo	439

PHẦN MỘT

NGUYÊN LÝ LUYỆN FERRO

Chương 1

KHÁI QUÁT

Ferro là hợp kim của một hay nhiều nguyên tố kim loại hoặc phi kim loại với sắt, nên còn gọi là hợp kim sắt. Ví dụ: ferromangan (FeMn) là hợp kim của mangan và sắt, ferrosilic (FeSi) là hợp kim của silic và sắt. Ferro còn có một khái niệm mở rộng bao gồm cả hợp kim của một số nguyên tố không có sắt, đây là sản phẩm trung gian để tinh luyện ferro hoặc để khử oxy của nước thép. Ví dụ: hợp kim silicocanxi (CaSi) là hợp kim của silic và canxi.

Ferro là nguyên liệu quan trọng của luyện thép và sản xuất thép đúc. Nó là nguyên liệu khử oxy và hợp kim hoá để cải thiện tính năng cơ học và hoá lý, nâng cao chất lượng của vật liệu gang thép. Không thể sản xuất thép hợp kim mà không có ferro, cho nên sản xuất ferro có quan hệ rất mật thiết với sản xuất thép. Tốc độ phát triển ferro đồng hành với tốc độ phát triển của luyện thép. Ví dụ: từ đầu thế kỷ 20 đến hết thế kỷ 20, sản lượng thép trên thế giới luôn tăng trưởng kéo theo sản lượng ferro không chỉ tăng trưởng về số lượng mà tỷ lệ sử dụng ferro cho một đơn vị tấn thép cũng tăng trưởng (bảng 1-1).

Bảng 1-1. Mức tăng trưởng sản lượng ferro của thế giới trong thế kỷ 20

Thập kỷ Hạng mục	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Sản lượng thép (10^6 tấn)	28	66	75	96	143	190	341	595	750	770	820
Sản lượng ferro (10^6 tấn)	0,17	0,46	0,68	1,06	1,86	2,85	5,80	11,9	18,75	25,5	40,6
Tỷ lệ sử dụng ferro (%)	0,60	0,70	0,90	1,10	1,30	1,50	1,70	2,0	3,0	5,0	5,5

Cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp quan trọng như cơ khí chế tạo, công nghiệp quốc phòng, công nghiệp vũ trụ, công nghiệp giao thông, đóng tàu, chế tạo ô tô, máy kéo... cũng đòi hỏi phải phát triển kịp với sản xuất thép hợp kim chất lượng. Vì vậy, sản xuất ferro là một khâu quan trọng của nguyên liệu cho luyện thép.

Ở nước ta sản xuất ferro bắt đầu từ năm 1977 khi ra đời xưởng Hợp kim Sắt - Công ty Gang thép Thái Nguyên. Đến nay, xưởng có 5 lò điện hoàn nguyên: 560 kVA, 1100 kVA, 1800 kVA, 3200 kVA, 3500 kVA. Sản phẩm chủ yếu là FeMn, FeSi, FeCr, đất đèn và gang đúc. Nhà máy hợp kim sắt Nhà Bè - Công ty Thép miền Nam có hai lò 2000 kVA và một lò 1000 kVA sản xuất FeSi, đất đèn. Gần đây, ở Tỉnh Túc - Cao Bằng mới đưa vào sản xuất FeMn lò điện 500 kVA. Công ty thép bê tông Ninh Bình cũng xây dựng lò điện để sản xuất FeCr và FeMn. Công ty cơ khí Đông Anh cũng sản xuất thử FeCr, FeMn, FeSi và một số địa phương khác như Cao Bằng cũng có kế hoạch xây lò sản xuất ferro. Nhìn chung, ngành sản xuất ferro của ta còn ở quy mô nhỏ, thiết bị hết sức lạc hậu, chấp vá, chất lượng sản phẩm kém, giá thành cao, chưa đáp ứng được nhu cầu thị trường.

1.1. PHÂN LOẠI VÀ SỬ DỤNG

Phân loại ferro theo nguyên tố hợp kim với sắt, ví dụ: ferro-silic (FeSi), ferromangan (FeMn), ferrocrom (FeCr), ferromolipden (FeMo), ferrovonfram (FeW), ferrotitan (FeTi), ferrovanadi (FeV), ferrophotpho (FeP), ...

Mỗi loại ferro lại có nhiều mức, thí dụ: FeSi có FeSi₄₅, FeSi₇₅, FeSi₉₀, ...; FeMn có FeMn cacbon cao, FeMn cacbon trung bình, FeMn cacbon thấp ...

Ferro có nhiều chủng loại nhưng nhiều nhất là ba loại FeMn, FeCr và FeSi, chiếm tới trên 90% tổng sản lượng ferro sản xuất ra.

Sử dụng ferro trong luyện thép chủ yếu là để khử oxy và hợp kim hoá.

Luyện thép là một quá trình oxy hoá nên trong quá trình luyện thép phải cung cấp oxy để khử bỏ tạp chất có trong liệu kim loại. Khi nhiệm vụ khử tạp chất hoàn thành thì phải khử oxy dư thừa trong nước thép để có được thỏi thép (phôi thép) đạt yêu cầu, đảm bảo chất lượng của vật liệu thép. Chất khử oxy thường dùng trong luyện thép là FeSi, FeMn, SiMn, CaSi, Al, ...

Chất hợp kim hoá là những hợp kim có nguyên tố kim loại hoặc phi kim loại cần thiết cho vào nước thép để tạo ra thành phần hoá học của nước thép đúng với yêu cầu quy định. Các chất hợp kim hoá là các loại ferro như: FeSi, FeMn, FeCr, FeW, FeV, FeTi, FeMo, FeNb, FeB, Ni, ... Như ta đã biết hàm lượng các nguyên tố hợp kim có trong thép quyết định đặc tính của loại thép. Ví dụ: cho vào thép một lượng Si = 3 ÷ 5% có thể giảm từ trễ và tổn thất từ, tăng điện trở của thép - gọi là thép hợp kim silic dùng trong công nghiệp điện. Cho vào thép một số nguyên tố Mn, Cr, Si, ... có thể làm tăng

giới hạn bền, giới hạn đàn hồi, thay đổi nhiệt độ chảy của thép và còn có thể tăng khả năng chống oxy hoá ở nhiệt độ cao. Những loại thép hợp kim chịu mài mòn rất nổi tiếng như thép chứa 13% Mn, gang trắng 15% Cr. Thép hợp kim thấp (chứa 1,6% Mn, 0,25% Mo và 0,06% Nb) có độ bền khá cao, tính hàn rất tốt, dùng để sản xuất đường ống dẫn khí cho vùng cực Bắc giá lạnh.

Nguyên tố hợp kim Nb cho vào thép không gỉ austenit Cr-Ni, thép Cr, thép Cr-Mn và một số thép khác tạo thành NbC hạn chế được sự phân hủy của austenit và tiết cacbit của Cr ở vùng tinh giới, nguyên nhân gây nên ăn mòn tinh giới và biến giòn của thép làm việc ở nhiệt độ 700 - 910K. Hợp kim của Nb với Ni, Co, Cr, W, Mo, Ti, Al được dùng để chế tạo động cơ phản lực, tên lửa, tuabin khí ... Nb là nguyên tố hợp kim của vật liệu kim loại chế tạo vỏ lò phản ứng hạt nhân. Thép gió (thép cắt gọt tốc độ cao) chứa $C = 0,70 \div 0,80\%$, $W = 17,5 \div 19,0\%$, $V = 1,0 \div 1,4\%$ giữ được tính cứng ở nhiệt độ cao, khi nhiệt độ tới 500 - 600°C độ cứng vẫn không giảm nên được dùng để chế tạo các loại mũi dao, mũi khoan ... làm việc với tốc độ cao.

Ferro còn được sử dụng nhiều trong công nghệ đúc để cải thiện tính đúc và tính cơ học của vật đúc.

FeSi còn là nguyên liệu dùng làm chất hoàn nguyên để sản xuất FeMo, FeV... và SiCr sản xuất FeCr chứa cacbon thấp các loại, SiMn để sản xuất FeMn chứa cacbon thấp các loại.

Ngoài ra, ferro còn được dùng làm chất phụ gia cho luyện kim màu, làm chất huyền phù trong tuyển khoáng (bột FeSi) và công nghiệp hoá chất.

1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT FERRO

Có nhiều phương pháp sản xuất ferro, nhưng có thể kể ra các phương pháp chính dưới đây.

1.2.1. Căn cứ theo thiết bị

Căn cứ theo thiết bị có phương pháp lò cao, lò điện, ngoài lò, lò thổi và lò chân không.

1. Phương pháp lò cao

Phương pháp sản xuất ferro trong lò cao giống như sản xuất gang trong lò cao. Hiện nay phương pháp lò cao chủ yếu sản xuất FeMn cacbon (chỉ FeMn chứa cacbon cao). Nguyên liệu sản xuất FeMn cacbon trong lò cao là quặng mangan, than cốc và chất trợ dung, cùng với thổi không khí hoặc không khí giàu oxy để đốt nhiên liệu. Chất liệu từ đỉnh lò, thổi không khí nóng từ mắt gió phía dưới đốt cháy than cốc tạo ra khí hoàn nguyên nhiệt độ cao hoàn nguyên quặng. Kim loại và xỉ nóng chảy tích tụ ở đáy, định

kỳ tháo ra phân biệt qua lỗ ferro và lỗ xỉ. Sản xuất theo quá trình liên tục, liệu chất phía trên, sản phẩm và xỉ ra phía dưới.

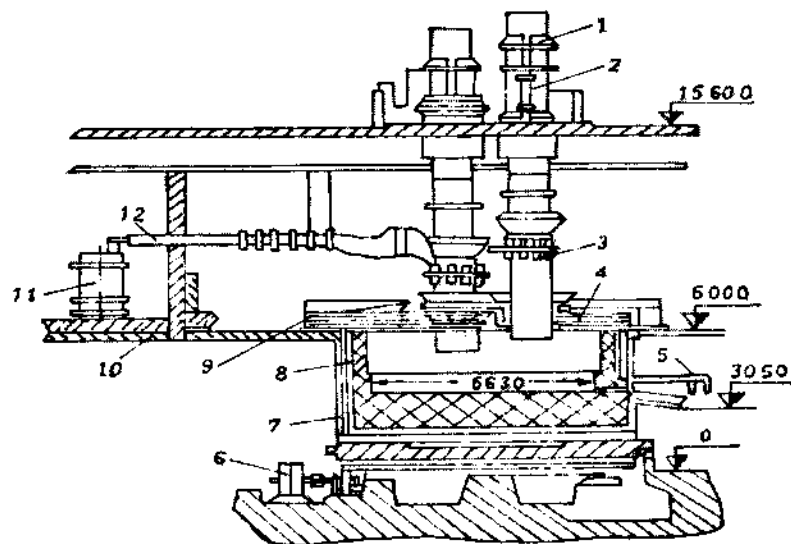
Phương pháp lò cao cho sản lượng cao, giá thành hạ, nhưng vì nhiệt độ lò không cao nên nhiều oxit khó hoàn nguyên không thể hoàn nguyên triệt để, do đó có nhiều loại ferro không thể sản xuất bằng lò cao mà phải sản xuất bằng lò điện.

2. Phương pháp lò điện

Phương pháp lò điện là phương pháp sản xuất ferro chủ yếu hiện nay, chiếm trên 70% sản lượng ferro. Lò điện bao gồm: lò điện hoàn nguyên (lò hồ quang phủ kín hoặc còn gọi là lò nhiệt quặng) và lò điện tinh luyện (lò điện hồ quang hở).

1) Lò điện hoàn nguyên

Nguyên liệu (quặng, chất hoàn nguyên và chất trợ dung) trộn đều rồi chất vào từ miệng lò, điện cực vùi sâu trong lớp liệu. Nhiệt sản sinh ra bao gồm nhiệt hồ quang và nhiệt điện trở do dòng điện đi qua lớp liệu. Xỉ và kim loại nóng chảy tập trung ở đáy lò, định kỳ tháo ra qua các lỗ phía dưới. Đây cũng là một quá trình sản xuất liên tục. Sản phẩm chủ yếu của lò điện hoàn nguyên là các loại ferro: FeSi, hợp kim CaSi, FeMn cacbon, FeCr cacbon, hợp kim SiCr, SiMn, ...



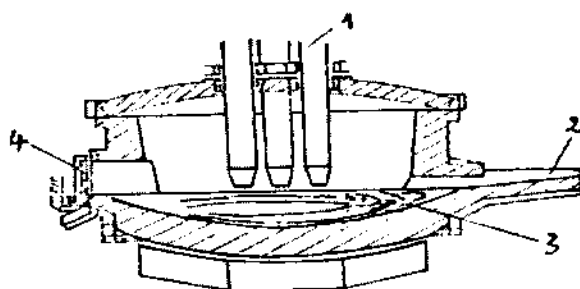
Hình 1-1. Lò điện hoàn nguyên

- 1- Cơ cấu lò xo thủy lực; 2- Cơ cấu truyền động thủy lực; 3- Má đồng dẫn điện;
- 4- Nắp lò làm nguội bằng nước; 5- Máy khoan lỗ; 6- Cơ cấu quay nổi lò;
- 7- Nổi lò; 8- áo lò; 9- Hệ thống hút khí lò; 10- Hệ thống nước làm nguội;
- 11- Máy biến áp; 12- Mạch ngắn.

2) Lò điện tinh luyện

Đặc điểm công nghệ lò điện tinh luyện là dùng Si hoặc hợp kim của Si làm chất hoàn nguyên để sản xuất ferro chứa cacbon thấp và trung bình. Nguồn nhiệt bao gồm nhiệt của hồ quang và nhiệt hóa học của phản ứng khử bởi silic.

Liệu lò được chất vào qua cửa lò hoặc đỉnh lò, quá trình luyện chia ra các giai đoạn: nhóm hồ quang, chất liệu, nóng chảy, tinh luyện và ra ferro. Xác định thời gian luyện căn cứ vào hàm lượng silic còn lại trong ferro; Quá trình sản xuất từng mẻ không liên tục. Sản phẩm chủ yếu là FeMn chứa cacbon trung bình và thấp, FeCr chứa cacbon trung bình, thấp và cực thấp, FeV...



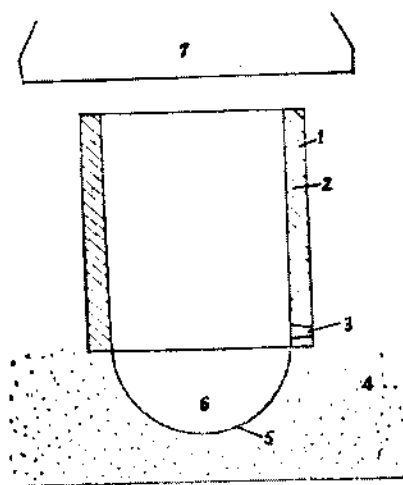
Hình 1-2. Lò điện tinh luyện có nắp.

1- Điện cực; 2- Cửa lò; 3- Máng ra ferro; 4- Nồi lò

3. Phương pháp tinh luyện ngoài lò

Dùng silic, nhôm hoặc hợp kim Al-Mg làm chất hoàn nguyên, nhiệt hoá học của phản ứng hoàn nguyên đủ cung cấp cho quá trình luyện. Lò hình ống như ở hình 1-3. Nguyên liệu là tinh quặng, chất hoàn nguyên, chất trợ dung, chất phát nhiệt (môi phản ứng), phoi thép và quặng sắt. Trước khi luyện, liệu phải được đập nhỏ, sấy khô, phối trộn đều rồi chất vào lò, cho chất phát nhiệt vào môi lửa, dựa vào nhiệt hoá học của phản ứng oxy hoá - hoàn nguyên đủ cho quá trình luyện.

Phương pháp tinh luyện ngoài lò chủ yếu là để sản xuất: FeMo, FeTi, FeB, FeNb, FeV, kim loại Cr ...

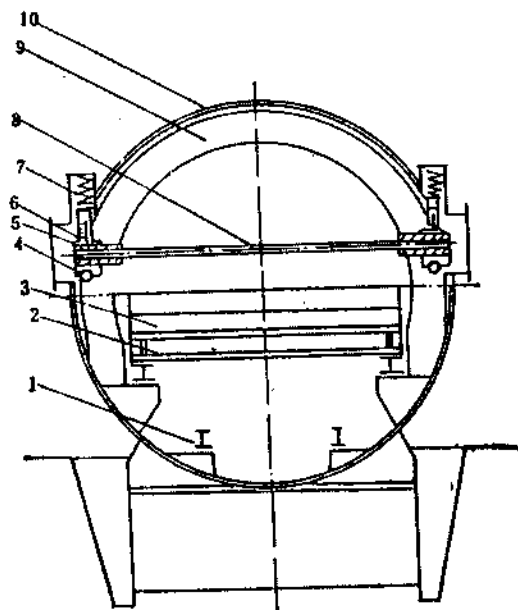


Hình 1-3. Lò hình ống

1 - Vỏ lò; 2 - Gạch chịu lửa; 3 - Lỗ xỉ;
4 - Nền cát; 5 - Đáy lò hình cung;
6 - Kim loại; 7 - Chụp thoát khói.

4. Phương pháp lò điện trở chân không

Phương pháp này chủ yếu để luyện FeCr cacbon cực thấp và hợp kim có chứa nitơ. Lò điện trở chân không như ở hình 1-4.



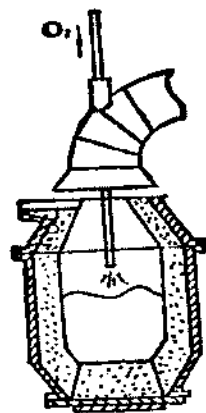
Hình 1-4. Lò điện trở chân không.

- 1- Đường ray nâng hạ; 2- Vành đỡ liệu; 3- Gạch chịu lửa trên vành đỡ liệu;
4- Má đồng và ống dẫn điện; 5- Ống ôm điện cực; 6- Bánh vít lệch tâm;
7- Lò xo ép chặt; 8- Thanh điện cực; 9- Áo lò; 10- Vỏ lò

Khi luyện, người ta ép nguyên liệu thành bánh chất vào lò. Dựa vào nhiệt điện trở của dòng điện đi qua điện cực, đồng thời hút chân không. Phản ứng khử cacbon sẽ tiến hành ở trạng thái rắn, sản xuất từng mẻ một, không liên tục.

5. Phương pháp lò thổi oxy

Phương pháp sản xuất ferro bằng lò thổi oxy có nhiều ưu điểm: Vốn đầu tư thấp, giá thành hạ, sản lượng cao, tiêu hao điện ít. Hiện nay đang dùng để sản xuất FeCr chứa cacbon trung bình và thấp, FeMn chứa cacbon trung bình. Dựa vào phương thức thổi oxy có thổi sục, thổi đỉnh, thổi đáy và thổi phức hợp. Xu hướng dùng thổi phức hợp (đỉnh + đáy) đang được nhiều nước chú ý phát triển.



Hình 1-5. Lò thổi đỉnh.

Nguyên liệu là ferro cacbon ở thể lỏng cùng với khí oxy nguyên chất, chất làm nguội, chất tạo xỉ. Nạp ferro lỏng vào lò, dùng vòi phun phun khí oxy ở áp lực cao tiến hành thổi luyện. Dựa vào nhiệt hoá học của phản ứng khử cacbon. Quá trình luyện giống như luyện thép lò thổi, căn cứ vào tình trạng thay đổi ngọn lửa thoát ra từ miệng lò, lượng tiêu hao oxy để phán đoán điểm cuối. Sản xuất từng mẻ một.

1.2.2. Căn cứ vào đặc điểm công nghệ

Căn cứ vào đặc điểm phân ra: kiểu liên tục và kiểu gián đoạn; phương pháp có trợ dung và phương pháp không trợ dung.

1. Phương pháp sản xuất liên tục

Một mặt căn cứ vào tình trạng mặt liệu tụt xuống mà chất hỗn hợp liệu rắn vào, mặt khác căn cứ vào lượng ferro và xỉ tích tụ ở đáy lò mà định kỳ tháo ra. Trong suốt quá trình luyện, hồ quang luôn vùi sâu trong lớp liệu rắn, công suất cấp điện vào lò hầu như không thay đổi.

Phương pháp luyện liên tục này thường sử dụng để luyện FeCr cacbon, FeMn cacbon, hợp kim SiCr, SiMn ...

2. Phương pháp sản xuất gián đoạn

Liệu được chất một lần vào lò hoặc theo từng đợt. Quá trình luyện chia ra các giai đoạn: nấu chảy và tinh luyện. Ở giai đoạn nấu chảy điện cực vùi sâu trong liệu lò, còn ở giai đoạn tinh luyện thì hồ quang lộ hẳn trên mặt. Tinh luyện xong, ra ferro và xỉ. Sau đó chất liệu luyện tiếp mẻ sau. Do các giai đoạn luyện khác nhau nên công suất chuyển tải vào lò ở các giai đoạn luyện cũng khác nhau. Phương pháp này dùng để luyện FeMn cacbon vừa và thấp, FeCr cacbon vừa, thấp và cực thấp ...

3. Luyện không trợ dung

Thường chỉ dùng cacbon làm chất hoàn nguyên, quá trình luyện không cho liệu tạo xỉ để điều chỉnh thành phần và tính chất xỉ. Thí dụ luyện FeSi.

4. Luyện có trợ dung

Dùng cacbon, silic hoặc kim loại khác làm chất khử, trong quá trình luyện phải cho liệu tạo xỉ vào để điều chỉnh thành phần hoàn nguyên và tính chất xỉ. Thí dụ luyện các loại FeMn, FeCr...

1.2.3. Căn cứ vào nguồn nhiệt lượng

Căn cứ vào nguồn nhiệt chia ra: phương pháp nhiệt cacbon, phương pháp nhiệt điện, phương pháp nhiệt kim và phương pháp nhiệt điện silic.

1. Phương pháp nhiệt cacbon

Nguồn nhiệt cung cấp cho quá trình luyện chủ yếu là do đốt cháy than cốc, đồng thời dùng than cốc làm chất hoàn nguyên để hoàn nguyên oxit của quặng như phương pháp lò cao.

2. Phương pháp nhiệt điện

Nguồn nhiệt chủ yếu trong quá trình luyện do điện năng cung cấp, dùng cacbon làm chất hoàn nguyên để hoàn nguyên oxit của quặng như phương pháp sản xuất liên tục trong lò điện hồ quang phủ kín.

3. Phương pháp nhiệt điện silic

Dùng silic làm chất hoàn nguyên để hoàn nguyên oxit của quặng, nhiệt lượng của phương pháp này một phần do nhiệt hoá học của oxy hoá silic còn phần lớn do điện năng cung cấp. Sản xuất tiến hành trong lò điện hồ quang hở luyện gián đoạn từng mẻ.

4. Phương pháp nhiệt kim

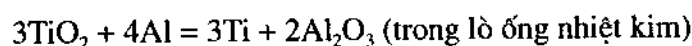
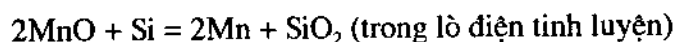
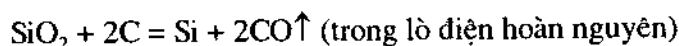
Nguồn nhiệt chủ yếu cung cấp cho quá trình luyện là nhiệt hóa học của phản ứng hoàn nguyên như silic hoặc nhôm hoàn nguyên tinh quặng. Sản xuất ngoài lò hay trong lò ống.

Chương 2

NGUYÊN LÝ LUYỆN FERRO

2.1. NGUYÊN LÝ CHUNG

Đặc điểm của phản ứng hoá học luyện ferro là dùng chất hoàn nguyên để hoàn nguyên oxit của một nguyên tố có trong quặng để thu nguyên tố đó. Ví dụ: luyện ferrosilic, ferromangan cacbon vừa và thấp, ferrotitan... Các phản ứng thực hiện trong quá trình luyện như sau:

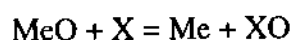


SiO_2 , MnO , TiO_2 là oxit có trong quặng.

C, Si, Al là chất khử (chất hoàn nguyên).

Si, Mn, Ti là nguyên tố cần thu được. Những nguyên tố này kết hợp với sắt tạo thành hợp kim sắt (ferro).

Phương trình tổng quát của ba dạng phương trình trên như sau:



MeO - oxit hữu ích có trong quặng;

X - chất khử.

Như vậy, chỉ khi X có ái lực hoá học với oxy lớn hơn ái lực hoá học của Me với oxy, hay nói một cách khác là áp suất phân ly của XO nhỏ hơn áp suất phân ly của MeO thì phản ứng trên mới có thể tiến hành được.

Giả sử oxit của các phản ứng trên tồn tại độc lập thì ta có thể viết phản ứng oxy hoá khử trên thành hai phản ứng oxy hoá:



$$\Delta G_{\text{MeO}}^0 = -RT \ln [1/(R_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}] = RT \ln (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$



$$\Delta G_{\text{MeO}}^0 = RT \ln (P_{\text{O}_2})_{\text{XO}}$$

Như vậy: $\frac{1}{2}[(2) - (1)]$



$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2} (\Delta G^\circ_{\text{XO}} - \Delta G^\circ_{\text{MeO}})$$

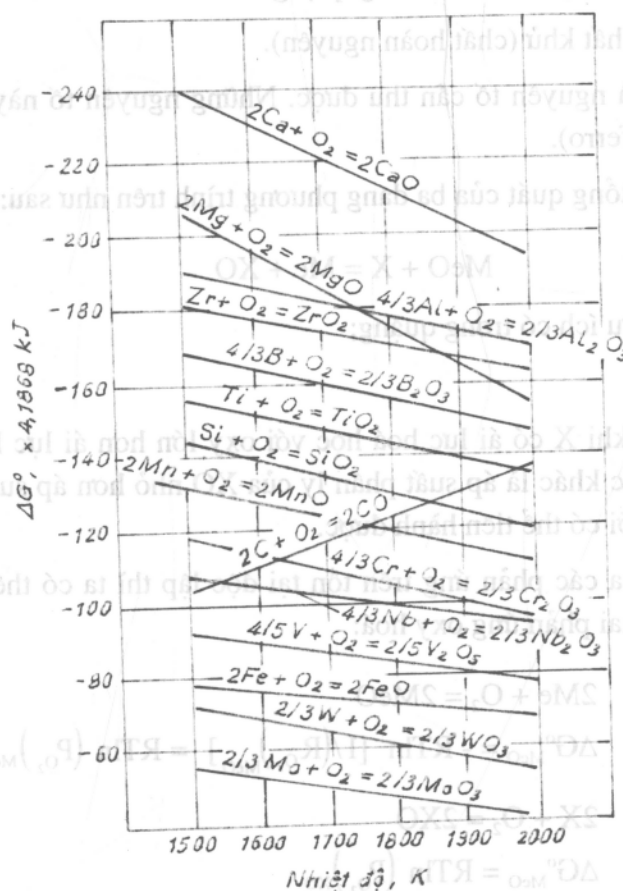
$$= \frac{1}{2} RT [\ln(P_{\text{O}_2})_{\text{XO}} - \ln(P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}]$$

Căn cứ vào định luật nhiệt động học thứ 2, điều kiện cần để tiến hành được phản ứng hoàn nguyên trên là $\Delta G^\circ < 0$. Tức là:

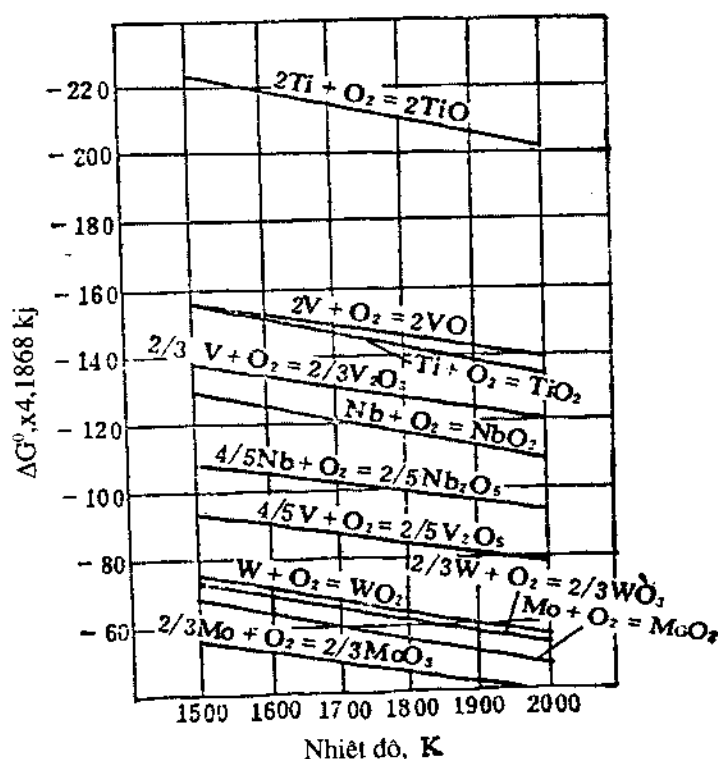
$$\Delta G^\circ_{\text{XO}} < \Delta G^\circ_{\text{MeO}} \quad \text{hoặc} \quad (P_{\text{O}_2})_{\text{XO}} < (P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$$

Bởi vậy, có thể căn cứ vào áp suất phân ly hoặc năng lượng tự do để lựa chọn chất hoàn nguyên (chất khử) cho phù hợp.

Quan hệ giữa năng lượng tự do với nhiệt độ của các oxit như trên hình 2-1a và 2-1b.



Hình 2-1a



Hình 2-1b

1) Tính ổn định của các oxit xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

CaO, MgO, Al₂O₃, ZrO₃, B₂O₃, TiO₂, SiO₂, MnO, Cr₂O₃, Nb₂O₃, V₂O₅, FeO, WO₃, MoO₃.

2) Tính ổn định của các oxit hầu như đều giảm khi nhiệt độ tăng, trừ CO thì ngược lại, cho nên chỉ cần ở nhiệt độ đủ cao là hầu như có thể dùng cacbon để hoàn nguyên bất kỳ oxit nào.

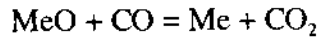
3) Tính ổn định của oxit có hoá trị cao thấp hơn tính ổn định của oxit đó có hoá trị thấp. Hiệu quả hoàn nguyên của một nguyên tố được quyết định bởi tính ổn định của oxit hoá trị thấp của nguyên tố đó, nên khi lựa chọn chất khử cần lưu ý đến điểm này.

2.2. Phương pháp hoàn nguyên nhiệt cacbon

2.2.1. Hoàn nguyên oxit kim loại bằng cacbon rắn và khí CO

Cacbon là chất khử chủ yếu và dùng rộng rãi nhất trong luyện ferro.

Quá trình thực hiện phản ứng hoàn nguyên oxit kim loại khi dùng cacbon rắn hoàn nguyên thông qua CO như sau:



Khi MeO và Me là những pha tồn tại độc lập thì hằng số cân bằng K_p của phản ứng trên là:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = (\% \text{CO}_2) / (\% \text{CO})$$

$$\text{Vì } (\% \text{CO}_2) + (\% \text{CO}) = 100 \text{ cho nên } (\% \text{CO}) = 100 / (K_p + 1).$$

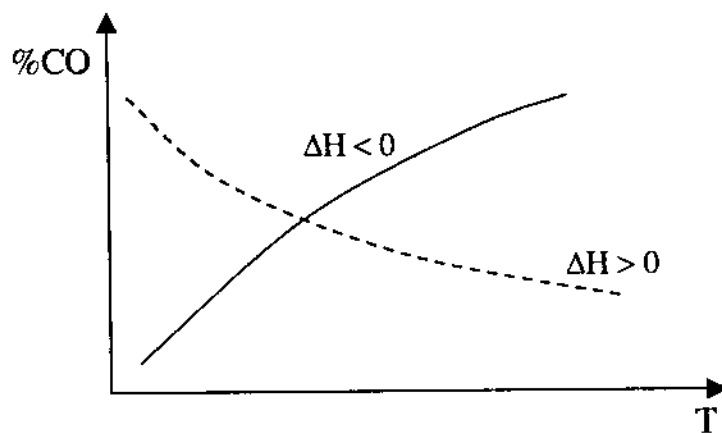
Công thức trên cho ta biết lúc cân bằng thành phần (%CO) trong pha khí chỉ có liên quan với nhiệt độ và ở mỗi nhiệt độ có một thành phần %CO cân bằng nhất định. Nồng độ cân bằng đó của CO chính là nồng độ (%CO) tối thiểu cần phải có để hoàn nguyên một MeO ở một nhiệt độ nhất định.

Nồng độ cân bằng (%CO) của các oxit khác nhau theo nhiệt độ xem ở bảng 2.1.

Bảng 2-1. Hàm lượng (%CO) cân bằng của hai phản ứng hoàn nguyên FeO và MnO.

FeO + CO = Fe + CO ₂			MnO + CO = Mn + CO ₂		
Nhiệt độ, K	%CO ₂	%CO	Nhiệt độ, K	%CO ₂	%CO
1073	34,7	65,3	1400	0,003	99,997
1273	28,4	71,6	1700	0,015	99,985
1573	22,9	77,1	2000	0,050	99,950

Như vậy, ta có thể nhận ra, ái lực giữa kim loại và oxy càng lớn thì nồng độ %CO cân bằng càng cao. Quan hệ giữa thành phần %CO cân bằng với nhiệt độ khi hoàn nguyên oxit kim loại như trên hình 2-2. Hướng thay đổi của phản ứng quyết định vào dấu của hiệu ứng nhiệt phản ứng.



Hình 2-2. Quan hệ % CO cân bằng theo nhiệt độ T

Ở một nhiệt độ nhất định, phản ứng có thể tiến hành được hay không là do %CO trong pha khí có lớn hơn %CO cân bằng hay không. Tất nhiên, nếu như miễn mà thành phần pha khí nằm ở phía trên của đường biểu diễn, tức là $(\%CO) > (\%CO)_{cb}$ thì phản ứng $MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$ xảy ra, MeO bị hoàn nguyên; còn ngược lại nếu như miễn của thành phần pha khí nằm phía dưới của đường biểu diễn, tức là $(\%CO) < (\%CO)_{cb}$ thì phản ứng $Me + CO_2 \rightarrow MeO + CO$ xảy ra, Me bị oxy hoá. Vì vậy cũng có thể gọi vùng nằm trên đường biểu diễn là khu vực ổn định của Me, còn vùng nằm phía dưới đường biểu diễn là khu vực ổn định của MeO.

Khi có sự tồn tại của cacbon rắn, hoàn nguyên oxit kim loại như sau:

MeO bị CO hoàn nguyên:



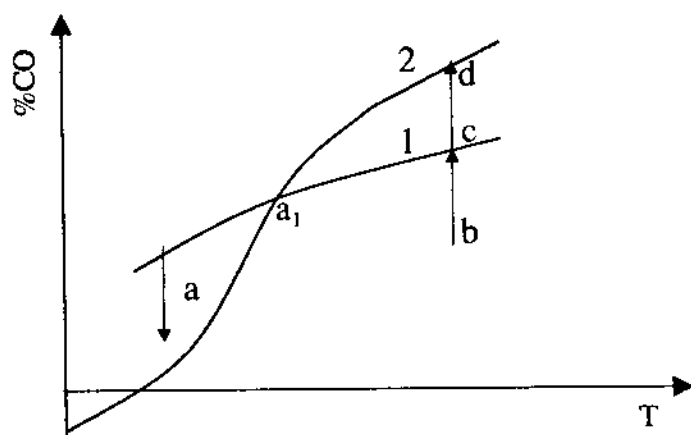
Nếu có cacbon rắn tồn tại sẽ bị CO_2 oxy hoá:



CO tạo thành lại hoàn nguyên MeO, kết quả (1) + (2) sẽ là:



Các phản ứng trên chỉ có hai phản ứng là độc lập, phản ứng (3) là kết quả tổng hợp của phản ứng (1) và (2). Quan hệ giữa thành phần cân bằng (%CO) với nhiệt độ xem ở hình 2-3.



Hình 2-3. Quan hệ của thành phần cân bằng %CO trong pha khí với nhiệt độ T

1- Là đường biểu diễn phản ứng 1; 2- Là đường biểu diễn phản ứng 2

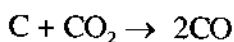
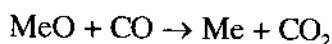
Ở đây cần nhấn mạnh là áp suất tổng $P = P_{CO} + P_{CO_2}$ không ảnh hưởng đến vị trí của đường biểu diễn (1) vì trước và sau khi xảy ra phản ứng $MeO + CO = Me + CO_2$ thể tích không thay đổi, nhưng lại ảnh hưởng đến vị trí của đường biểu diễn (2) vì sau khi phản ứng $CO_2 + C = 2CO$ thể tích tăng lên. Như vậy, áp suất tổng tăng không có lợi cho phản ứng tiến hành theo chiều thuận, tức là phản ứng sau khi đạt đến cân bằng thì (%CO) sẽ giảm. Hai đường biểu diễn (1) và (2) giao nhau tại điểm a_1 khi $P = P_{CO} + P_{CO_2}$

= 1 at (101 kPa), thành phần và nhiệt độ tại điểm a_1 chính là thành phần và nhiệt độ ở trạng thái cân bằng 1 at (101 kPa). Tại điểm, nhiệt độ thấp hơn a_1 , $(\%CO)_{cb}$ của phản ứng (2) thấp hơn phản ứng (1). Như vậy, thực tế cacbon rắn không thể hoàn nguyên được MeO, ngược lại tại điểm nhiệt độ lớn hơn a_1 thì $(\%CO)_{cb}$ của phản ứng (2) cao hơn phản ứng (1) nên MeO bị C rắn hoàn nguyên hoàn toàn.

Ở điều kiện như điểm b, sẽ tiến hành các phản ứng sau:



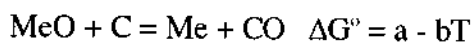
Khi %CO tăng lên đến thành phần ở điểm c, phản ứng (1) nằm ở trạng thái cân bằng, phản ứng (2) vẫn tiếp tục tiến hành. Nằm giữa c và d thì các phản ứng sau tiến hành đồng thời:



Kết quả là $MeO + C = Me + CO$.

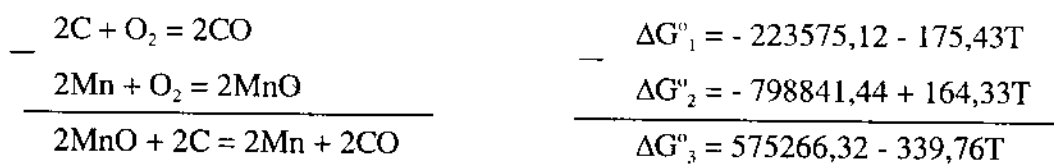
Phản ứng này sẽ tiến hành đến khi hoàn nguyên hết MeO, cho tới trạng thái cân bằng ở điểm d. Ta có thể thấy, nhiệt độ ở điểm a_1 là nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên lý thuyết tương ứng với áp suất khi dùng cacbon rắn hoàn nguyên oxit kim loại.

Nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên lý thuyết khi dùng cacbon rắn hoàn nguyên cũng có thể tính bằng sự biến đổi năng lượng tự do ΔG của phản ứng:



Khi $\Delta G^\circ = 0$, $T = a/b$, T tức là nhiệt độ khi C bắt đầu hoàn nguyên MeO ở áp suất $P_{CO} = 1$ at (101 kPa).

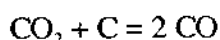
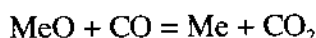
Tính độ biến thiên năng lượng tự do ở trạng thái tiêu chuẩn của một phản ứng hoàn nguyên có thể tính từ năng lượng tự do tiêu chuẩn được tạo thành của oxit. Ví dụ: tìm nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên của $MnO + C = Mn + CO$:



$$T_{bd} = 575266,32/339,76 = 1693K (1420^\circ C)$$

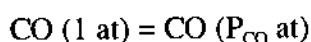
Rất dễ nhìn ra được trong giản đồ quan hệ nhiệt độ và năng lượng tự do tạo thành oxit, điểm giao nhau của đường biểu diễn CO và MeO chính là nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên (T_{bd}) khi $P_{CO} = 101$ kPa.

Bằng phương pháp này tính được nhiệt độ bắt đầu phản ứng khi áp suất $P_{CO} = 1 \text{ at}$ (101 kPa) của các phản ứng hoàn nguyên đã nêu trên đây:



Nhiệt độ bắt đầu phản ứng quyết định bởi ở vào giao điểm đường biểu diễn cân bằng của pha khí có trong điều kiện: $P = P_{CO} + P_{CO_2} = 101 \text{ kPa}$. Đối với các oxit khó hoàn nguyên thì P_{CO_2} có thể bỏ qua, $P = P_{CO}$. Kết quả hai cách tính trên đều như nhau.

Nếu muốn tính T_{bd} của một phản ứng khi P_{CO} không bằng 1 at (101 kPa) cần tính sự thay đổi năng lượng tự do của quá trình phản ứng sau:



Ví dụ: tính T_{bd} của phản ứng C hoàn nguyên MnO ở điều kiện 0,1 at:



Khi $\Delta G_5^\circ = 0$ thì $T_{bd} = 287633,16/189,05 = 1521K$.

Như vậy, ta có thể thấy nhiệt độ bắt đầu của phản ứng hoàn nguyên dùng C làm chất khử sẽ giảm khi giảm áp suất, hay nói cách khác là khi giảm áp suất thì năng lực hoàn nguyên của C sẽ tăng lên.

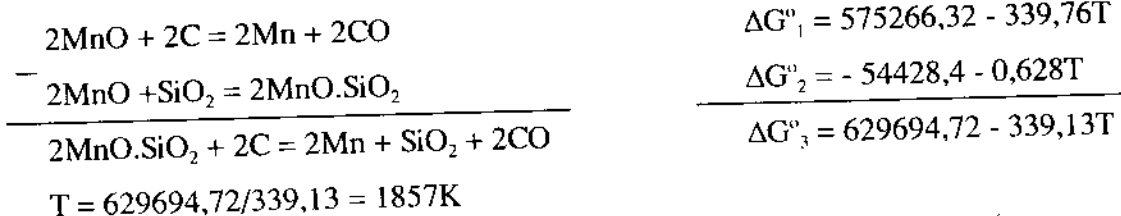
2.2.2. Phản ứng hoàn nguyên trong hệ phức

Ở trên đã trình bày các chất tham gia phản ứng đều là thuần chất MeO và Me. Nhưng trong thực tế sản xuất, các oxit bị hoàn nguyên có thể là trong một hợp chất phức, ví dụ: $2FeO.SiO_2$, $2MnO.SiO_2$, ... Kim loại được hoàn nguyên lại hoà tan vào một kim loại khác như Si, Mn hòa tan trong Fe. Kim loại được hoàn nguyên lại kết hợp với một nguyên tố khác tạo thành hợp chất như FeSi, Mn_3C ...

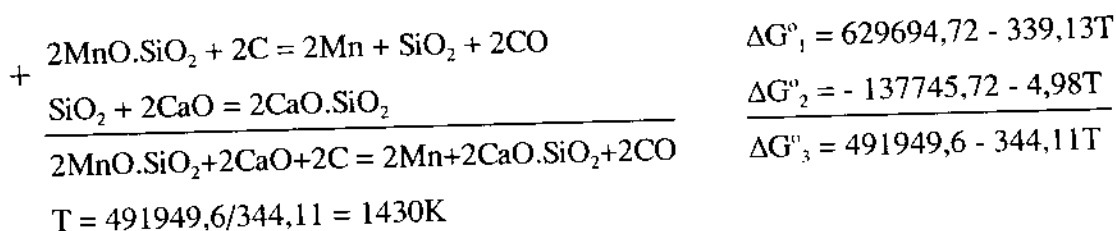
Lợi dụng những đặc điểm trên của phản ứng hoàn nguyên, có thể tạo ra được điều kiện có lợi cho phản ứng. Điều đó chính là tạo ra khả năng bị hoàn nguyên của nguyên tố ta cần thu được.

1. Hoàn nguyên oxit kim loại của một hợp chất phức

Ví dụ: tính nhiệt độ cần thiết hoàn nguyên hợp chất $2MnO.SiO_2$ để thu được Mn bằng C.



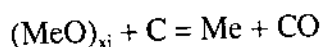
So sánh với nhiệt độ cần thiết để bắt đầu hoàn nguyên MnO (1693K) thì hoàn nguyên hợp chất $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ khó hơn, cho nên cần nhiệt độ cao hơn. Song nếu cho thêm CaO vào hợp chất $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, do CaO kết với SiO_2 hình thành $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ thì lại dễ hoàn nguyên.



Như vậy ta thấy luyện FeMn cacbon trong lò điện hoàn nguyên cần cho vôi vào tạo xỉ kiềm.

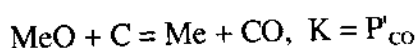
2. Hoàn nguyên oxit kim loại trong xỉ lỏng

Phản ứng hoàn nguyên oxit kim loại trong xỉ lỏng như sau:



Giả thiết dung dịch xỉ là dung dịch lý tưởng thì $K = P_{\text{CO}}/N_{(\text{MeO})}$.

Nếu (MeO) tồn tại độc lập, phản ứng hoàn nguyên sẽ là:



Khi ở cùng một nhiệt độ thì hằng số cân bằng K của hai phương trình trên bằng nhau:

$$P'_{\text{CO}} = P_{\text{CO}}/N_{(\text{MeO})}$$

Do $N_{(\text{MeO})} < 1$ nên $P'_{\text{CO}} > P_{\text{CO}}$.

Khi ở cùng một nhiệt độ, nếu MeO tồn tại trong một pha độc lập hay tồn tại trong một dung dịch xỉ lỏng thì áp suất riêng phần của CO cân bằng ở trạng thái đầu lớn hơn trạng thái sau, hay nói cách khác: nếu muốn đạt được một áp suất riêng phần CO lúc cân bằng như nhau (1 at) thì nhiệt độ cần thiết cho trạng thái đầu phải thấp hơn trạng thái sau. Như vậy, ta có thể thấy hoàn nguyên MeO trong dung dịch xỉ lỏng khó hơn tồn tại trong một pha độc lập.

3. Nguyên tố bị hoàn nguyên kết hợp với một nguyên tố khác tạo ra một dung dịch

Trong luyện ferro, hầu như oxit sắt bị hoàn nguyên trước rồi mới đến các oxit khác vì oxit sắt có tính ổn định thấp hơn, ví như MnO , SiO_2 , ... Cho nên hoàn nguyên Mn và Si là tiến hành trong sự tồn tại của dung môi kim loại Fe. Nguyên tố bị hoàn nguyên sẽ kết hợp với Fe hình thành một dung dịch như vậy hoàn nguyên nguyên tố đó sẽ thuận lợi hơn.

Ví dụ, dùng C hoàn nguyên MnO thành kim loại Mn nguyên chất thì nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên là 1693K, nhưng nếu có Fe tồn tại, Fe sẽ kết hợp với Mn hình thành một dung dịch thì nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên sẽ thấp hơn. Dung dịch của Fe và Mn có thể coi là một dung dịch lý tưởng và có thể tính được nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên như sau:

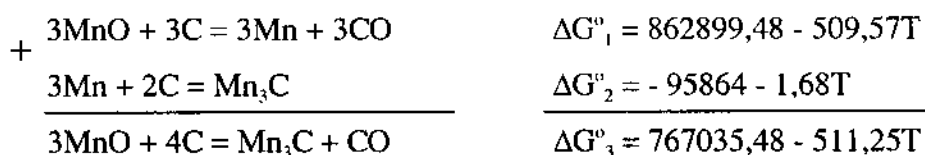
$$\begin{array}{ll}
 \text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO} & \Delta G_1^\circ = 287633,16 - 169,9T \\
 + \text{Mn} = [\text{Mn}] & \Delta G_2^\circ = RT \ln(N_{\text{Mn}}) \\
 \hline
 \text{MnO} + \text{C} = [\text{Mn}] + \text{CO} & \Delta G_3^\circ = 287633,16 - 169,9T + 8,3T \ln(N_{\text{Mn}}) \\
 \Delta G_3^\circ = 0 \text{ thì } T = 287633,162 / [169,9 - 8,3 \ln(N_{\text{Mn}})]
 \end{array}$$

Kết quả tính như sau:

N_{Mn}	1	0,1	0,01	0,001
T (K)	1693	1521	1381	1265

4. Nguyên tố được hoàn nguyên tạo thành một hợp chất với một nguyên tố khác

Nguyên tố được hoàn nguyên tạo thành một hợp chất với một nguyên tố khác có lợi cho sự hoàn nguyên. Ví dụ: C hoàn nguyên MnO tạo thành hợp chất Mn_3C , chẳng hạn.



$$T = 767035,48 / 511,25 = 1500\text{K}.$$

Tóm lại, căn cứ vào những phân tích trên ta có thể kết luận như sau:

1- Oxit cần hoàn nguyên nếu tồn tại ở dạng một hợp chất phức hoặc một dung dịch với nhiều oxit khác thì khó hoàn nguyên hơn.

2- Nguyên tố cần hoàn nguyên nếu kết hợp với Fe hoặc nguyên tố khác thành dung dịch hoặc hợp chất thì dễ hoàn nguyên hơn.

Trong thực tế sản xuất, các nhân tố trên đều đồng thời xảy ra và có tác dụng đồng thời đến quá trình sản xuất.

2.3. PHƯƠNG PHÁP TÍNH LUYỆN

Để luyện được ferro chứa C trung bình, thấp và cực thấp (như FeMn, FeCr) dùng cho luyện thép hợp kim C thấp, người ta phải tiến hành tinh luyện bằng khử C của ferro chứa C cao hoặc khử Si trong hợp kim trung gian có Si chứa C thấp. Thông thường tinh luyện tiến hành trong lò thổi oxy hoặc lò điện hồ quang.

1. Phương pháp để khử C trong lò thổi oxy như nguyên lý luyện thép lò thổi.

Phản ứng khử C:



Hằng số cân bằng của phản ứng: $K_p = P_{CO} / ([C] \cdot \{O\})$

Vì sự tồn tại của C trong ferro ở dạng hợp chất cacbit: Mn_3C , Cr_7C_3 , $(Cr.Fe)_3C$... Chất oxy hoá thường dùng để khử C là oxy nguyên chất hoặc oxy của oxit.

Dùng khí oxy nguyên chất là thổi oxy trực tiếp vào nồi lò chứa kim loại lỏng.

Trong quá trình thổi luyện, tỏa ra một lượng nhiệt hoá học rất lớn, đủ để nâng cao nhiệt độ kim loại và không cần bổ sung thêm một lượng nhiệt nào khác. Như hình 2-1a, ta có thể thấy mối quan hệ giữa ΔG° và nhiệt độ của phản ứng oxy hoá các nguyên tố Mn, Cr, Fe, Si, Ở bất cứ nhiệt độ nào ΔG° đều nhỏ hơn 0. Lượng biến đổi - ΔG° giảm khi nhiệt độ tăng, ngược với C là khi nhiệt độ tăng thì biến đổi - ΔG° cũng tăng. Khi nhiệt độ vượt đến một giới hạn nào đó, trị số âm của ΔG° của phản ứng tạo thành CO sẽ lớn hơn trị số âm của ΔG° của phản ứng tạo thành oxit kim loại; Như vậy có nghĩa là tạo thành CO sẽ xảy ra trước khi tạo thành oxit kim loại. Cùng với sự tăng nhiệt độ kim loại trong nồi lò thì C trong ferro sẽ bị oxy hóa, hàm lượng [C] giảm đạt đến mức độ yêu cầu của tinh luyện. Phản ứng khử C phải nhất thiết tiến hành ở nhiệt độ cao. Sản phẩm của phản ứng là khí CO nhanh chóng thoát ra khỏi nồi lò, điều này làm cho phản ứng tiến hành thuận lợi.

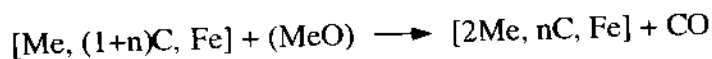
Ví dụ, đường cong biểu diễn của phản ứng oxy hoá C cắt đường cong biểu diễn của phản ứng oxy hoá Cr tại điểm có nhiệt độ 1620°C, của phản ứng oxy hoá Mn tại điểm có nhiệt độ 1750°C. Như vậy, muốn khử được C trong FeMn bằng thổi oxy thì nhiệt độ kim loại lỏng phải lớn hơn 1750°C, trong FeCr nhiệt độ kim loại lỏng phải lớn hơn 1620°C. Thổi oxy khử C tinh luyện FeCr dễ hơn tinh luyện FeMn.

Phương pháp tinh luyện bằng lò thổi oxy không phải cấp nhiệt vì nhiệt hoá học của phản ứng oxy hoá cacbon đủ lớn để nâng nhiệt kim loại lỏng, thậm chí còn phải sử dụng thêm chất làm nguội là quặng, hoặc chất tạo xỉ (khử P, S ...) để giảm nhiệt độ kim

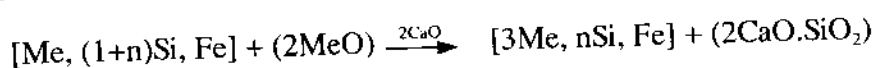
loại lỏng, nhằm giảm sự bốc hơi kim loại quý, kéo dài tuổi thọ lò và tăng thu hồi nguyên tố hợp kim ...

2. Phương pháp tinh luyện trong lò hồ quang là sử dụng hợp kim trung gian của silic chứa ít cacbon như SiMn, SiCr để dùng Si hoàn nguyên oxit trong tinh quặng (thường có dùng thêm CaO tạo xỉ) thu được sản phẩm là ferro chứa nguyên tố hợp kim (Mn, Cr) tăng lên, ít cacbon và hết silic. Phản ứng chuyển hoá của hai phương pháp trên có thể tóm tắt như sau:

Phản ứng tinh luyện ferro chứa C cao:



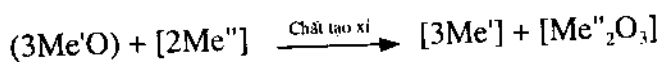
Phản ứng tinh luyện hợp kim trung gian chứa Si:



2.4. PHƯƠNG PHÁP HOÀN NGUYÊN NHIỆT KIM

Đây là phương pháp dùng kim loại có ái lực hoá học với oxy lớn hơn để hoàn nguyên oxit của kim loại có ái lực hoá học với oxy nhỏ hơn nên gọi là phương pháp hoàn nguyên bằng kim loại. Phương pháp này lợi dụng nhiệt hoá học của kim loại bị oxy hoá nên có tên gọi là phương pháp nhiệt kim. Trong sản xuất ferro thường dùng là phương pháp nhiệt silic và nhiệt nhôm.

Phản ứng dùng kim loại hoàn nguyên oxit trong quặng có thể tổng quát như sau:



Trong phản ứng trên, nếu như sự khác biệt về ái lực với oxy của kim loại bị hoàn nguyên Me' và kim loại hoàn nguyên Me''' càng lớn thì phản ứng càng dễ tiến hành. Ở đây cần nhấn mạnh là chất tạo xỉ có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình phản ứng. $\text{Me}''_2\text{O}_3$ sinh ra cần phải kết hợp thành dung dịch của xỉ, nên yêu cầu độ hòa tan của oxit kim loại bị hoàn nguyên $\text{Me}'\text{O}$ trong xỉ phải nhỏ.

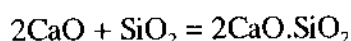
Dùng phương pháp hoàn nguyên nhiệt kim, vì trong quá trình luyện kim nhiệt hoá học tỏa ra rất lớn đủ để chảy lỏng kim loại và xỉ nên không cần thiết phải cấp nhiệt từ bên ngoài mà có thể tiến hành luyện kim ở ngoài lò luyện nên còn gọi là phương pháp luyện ngoài lò.

Như vậy, phương pháp hoàn nguyên nhiệt kim có thể luyện được ngoài lò còn phải tùy thuộc vào nhiệt hoá học sinh ra của một đơn vị liệu lò. Nhiều tác giả trên thế giới đã tính và đưa ra kết luận sau: Điều kiện để luyện ngoài lò bằng nhiệt nhôm là lượng nhiệt tỏa ra của một đơn vị liệu lò không nhỏ hơn 2310 kJ/kg, còn nhiệt silic là 2100 kJ/kg. Sở dĩ nhiệt lượng cho một đơn vị liệu lò bằng phương pháp nhiệt silic nhỏ hơn nhiệt nhôm là do tỷ nhiệt của SiO_2 thấp hơn tỷ nhiệt của Al_2O_3 .

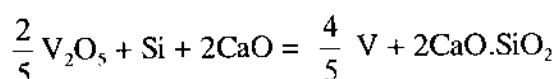
Phương pháp nhiệt silic luyện FeMo, nhiệt nhôm luyện FeTi đều luyện ngoài lò.

Silic rẻ hơn nhôm nên dùng nhiệt Si trong sản xuất ferro chiếm một vị trí rất quan trọng.

Điều cần nhấn mạnh là CaO ảnh hưởng rất lớn đến phương pháp nhiệt silic. Ví dụ: từ giản đồ năng lượng tự do tạo thành các oxit có thể thấy dùng Si rất khó hoàn nguyên oxit vanadi (V_2O_5), nhưng dùng thêm CaO thì hoàn toàn có thể dùng phương pháp nhiệt silic để hoàn nguyên V_2O_5 luyện FeV. Bởi vì khi dùng CaO sẽ xảy ra phản ứng sau:



Năng lượng tự do tạo thành muối silicat canxi $2CaO.SiO_2$ là $\Delta G^\circ = -146538 \text{ J}$.



$$\Delta G^\circ = -472564,12 + 75,24T$$

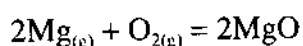
Như vậy, hoàn toàn có thể dùng Si hoàn nguyên được V_2O_5 .

Khi cần phán đoán khả năng một kim loại này có thể hoàn nguyên được một oxit của kim loại khác còn phải tính đến ảnh hưởng sự chuyển pha của chúng. Đặc biệt là ảnh hưởng của điều kiện chân không.

Trong điều kiện thông thường, MgO rất ổn định, áp suất phân ly nhỏ hơn áp suất phân ly của SiO_2 , dùng Si không thể hoàn nguyên được MgO. Nhưng tính đến nhiệt độ sôi của Mg rất thấp (1107°C), khi nhiệt độ nâng cao vượt quá nhiệt độ sôi của Mg thì tính ổn định của MgO sẽ giảm xuống rất nhanh. Nhiệt độ đạt đến 2500°C , áp suất phân ly của MgO sẽ bằng áp suất phân ly của SiO_2 .

Nếu phản ứng tiến hành trong điều kiện chân không, nhiệt độ của phản ứng Si hoàn nguyên MgO (2773K) còn có thể giảm xuống rất nhiều.

Đối với phản ứng:

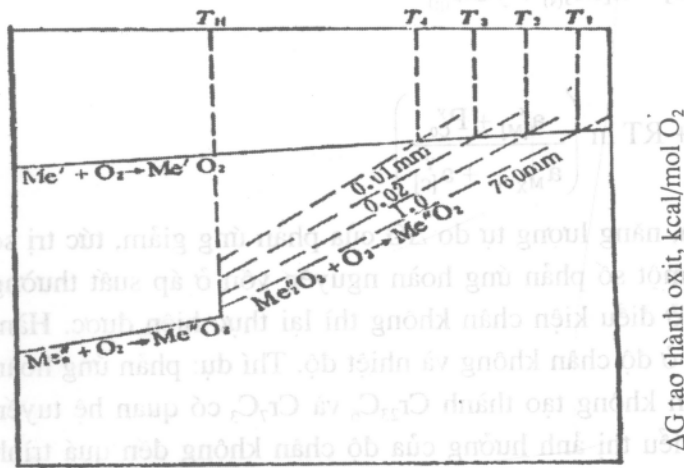


$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln(P_{O_2} \cdot P_{Mg}^2)$$

Trong điều kiện chân không, ΔG tăng lên tức tính ổn định của MgO giảm. Ví dụ: ở áp suất khoảng $6,6661 - 2,6664 \text{ Pa}$ hoàn nguyên MgO bằng Si chỉ cần nhiệt độ cao hơn $1160 - 1170^\circ\text{C}$ là đủ để thực hiện phản ứng.

Tác động của chân không ngoài việc giảm nhiệt độ cần thiết để Si hoàn nguyên MgO mà còn có thể hạn chế khả năng Mg bị tái oxy hoá sau khi đã bị hoàn nguyên, làm cho Mg được hoàn nguyên nhanh chóng rời khỏi vùng phản ứng vào bình kết tinh, xúc tiến nhanh phản ứng.

Hình 2-4 cho thấy ảnh hưởng của độ chân không đến năng lượng tự do của oxit tạo thành.



Hình 2-4. Ảnh hưởng của độ chân không đến năng lượng tự do của oxit tạo thành

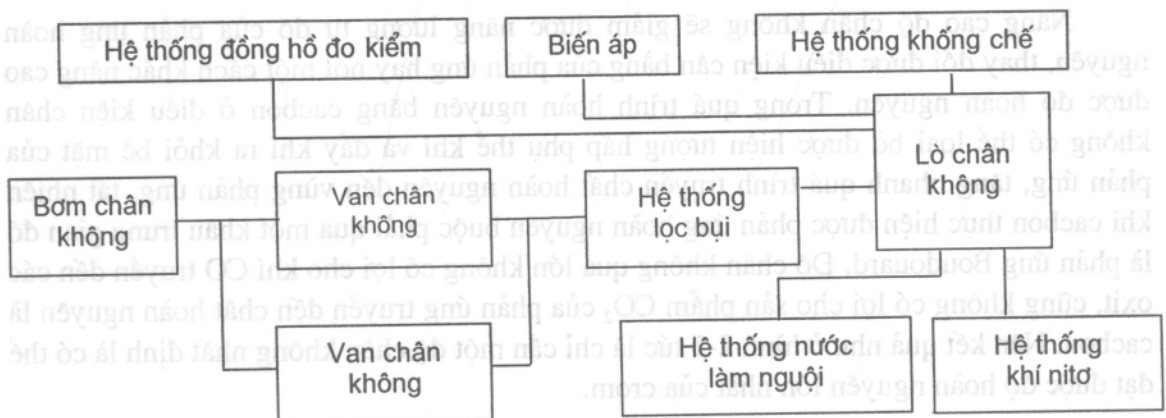
2.5. LUYỆN CHÂN KHÔNG VÀ NITƠ HOÁ

Luyện chân không bao gồm tinh luyện chân không ferro lỏng như sản xuất FeCr cacbon cực thấp, tinh luyện chân không ferro ở thể rắn ... nitơ hoá bao gồm xử lý nitơ hoá kim loại và nitơ hoá ferro của các loại FeMn, FeCr, FeSi, FeV ...

Luyện chân không và nitơ hoá thường tiến hành trong lò điện trở chân không. Lò cảm ứng và lò nhiệt điện trở cũng có thể dùng cho quá trình thấm nitơ và công nghệ nitơ hoá.

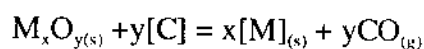
2.5.1. Luyện chân không

Lưu trình luyện chân không bao gồm hệ thống cung cấp điện, lò chân không, hệ thống chân không, hệ thống bảo vệ, hệ thống dụng cụ đo, hệ thống khống chế ... Cấu thành lưu trình như sau:



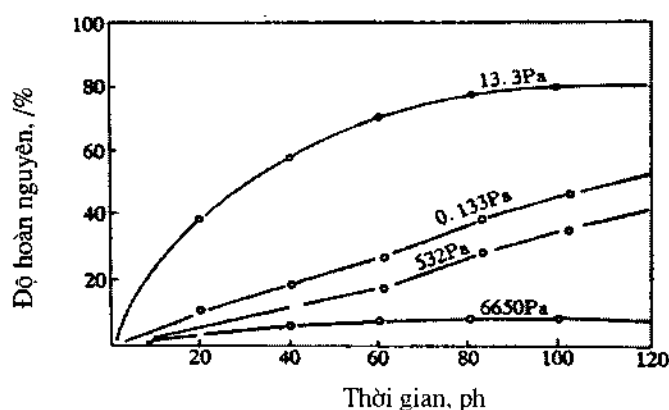
Phương pháp hoàn nguyên chân không.

Oxit của các kim loại Fe, Cr, V ... phản ứng với cacbon rắn:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{[M]}^x + P_{CO}^y}{a_{M_xO_y} + a_{[C]}^y} \right)$$

Khi độ chân không tăng lên, năng lượng tự do ΔG của phản ứng giảm, tức trị số ΔG càng âm, như vậy khiến cho một số phản ứng hoàn nguyên vốn ở áp suất thường không thể tiến hành được, nhưng ở điều kiện chân không thì lại thực hiện được. Hàm lượng C trong kim loại quyết định ở độ chân không và nhiệt độ. Thí dụ: phản ứng hoàn nguyên Cr_2O_3 trong điều kiện chân không tạo thành $Cr_{23}C_6$ và Cr_7C_3 có quan hệ tuyến tính giữa $\lg P_{CO}$ và $1/T$. Hình 2-5 biểu thị ảnh hưởng của độ chân không đến quá trình hoàn nguyên oxit crom.



Hình 2- 5. Ảnh hưởng của độ chân không đến độ hoàn nguyên của crom khi ở nhiệt độ 1200°C

Nâng cao độ chân không sẽ giảm được năng lượng tự do của phản ứng hoàn nguyên, thay đổi được điều kiện cân bằng của phản ứng hay nói một cách khác nâng cao được độ hoàn nguyên. Trong quá trình hoàn nguyên bằng cacbon ở điều kiện chân không có thể loại bỏ được hiện tượng hấp phụ thể khí và đẩy khí ra khỏi bề mặt của phản ứng, tăng nhanh quá trình truyền chất hoàn nguyên đến vùng phản ứng, tất nhiên khi cacbon thực hiện được phản ứng hoàn nguyên buộc phải qua một khâu trung gian đó là phản ứng Boudouard. Độ chân không quá lớn không có lợi cho khí CO truyền đến các oxit, cũng không có lợi cho sản phẩm CO_2 của phản ứng truyền đến chất hoàn nguyên là cacbon. Nên kết quả như ở hình 2-5 tức là chỉ cần một độ chân không nhất định là có thể đạt được độ hoàn nguyên lớn nhất của crom.

Động học của khử cacbon chân không có thể chia thành hai giai đoạn: động học của phản ứng hoá học và động học khuếch tán.

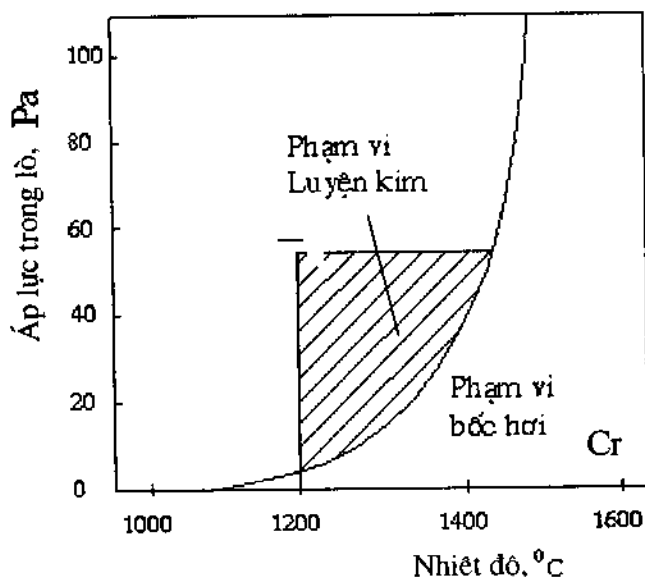
Phản ứng khử cacbon ở pha rắn giữa oxit và cacbit của crom tiến hành ở vùng hai pha. Khi phản ứng tiến hành thì pha mới (dung dịch đặc Fe-Cr) hình thành và lớn lên trên bề mặt phân pha và bề mặt phân pha luôn chuyển động lên phía trên. Nguyên tử cacbon khuếch tán qua pha mới tới mặt phản ứng. Giai đoạn đầu của phản ứng tức là vùng khởi nguồn, tâm mầm hình thành pha mới là khâu mang tính hạn chế của phản ứng. Pha mới hình thành sẽ phá vỡ tính đối xứng của mạng tinh thể tạo ra một sự đột biến có tác dụng xúc tác cho phản ứng, làm tốc độ phản ứng tăng nhanh. Cuối quá trình khử cacbon tốc độ khuếch tán quyết định đến tốc độ của phản ứng. Độ hạt mang tính quyết định của phản ứng khử cacbon thể rắn. Các nhà khoa học Nga^[1] nghiên cứu cacbon hoàn nguyên oxit crom đã cho kết quả về quan hệ giữa tốc độ phản ứng và đường kính hạt d của chất hoàn nguyên:

$$v = m \cdot d^n$$

m - hằng số tỷ lệ;

n - hệ số chỉ số, giai đoạn động học $n = 0,2$, giai đoạn khuếch tán $n = 0,3$.

Sự bốc hơi của crom trong quá trình hoàn nguyên chân không là không thể tránh khỏi. Nhiệt độ càng cao thì áp suất bốc hơi của crom càng lớn. Độ chân không quá cao hoặc nhiệt độ quá cao thì tổn thất do bốc hơi tăng lên. Hugh đã xác định phạm vi áp suất và nhiệt độ của cacbon hoàn nguyên oxit crom trong chân không như ở hình 2-6.



Hình 2-6. Phạm vi nhiệt độ và áp suất của nhiệt cacbon hoàn nguyên oxit crom trong chân không.

^[1] Шекар А. Вергман А. А. Самарин А. М. Ваккумная Техника металлургии. Москва : издательство металлургии, 1963: 174-184.

2.5.2 Nito hoá ferro

Rất nhiều hợp chất của nito (nitrit) như nitritbo, nitrittitan, nitrit nhôm, nitritsilic... là những vật liệu mới của lĩnh vực khoa học công nghệ cao. Do vậy đây là một công nghệ đang được phát triển nhanh trong lĩnh vực sản xuất ferro chứa nito dùng làm nguyên liệu cho sản xuất hợp kim nito. Nito trong nito hoá ferro ở trạng thái rắn tồn tại ở hình thái nitrit kim loại hoặc nitrit phức hợp, còn nito trong ferro lỏng tồn tại ở trạng thái chất tan.

Tính ổn định của một số nitrit nguyên tố hợp kim xem ở hình 2-7. Từ đây ta có thể thấy tính ổn định của nitrit nguyên tố hợp kim thay đổi theo nhiệt độ, ở nhiệt độ càng cao thì tính ổn định của nitrit càng kém.

Nitrit kim loại chia ra thành hai loại: nitrit trạng thái lỏng và nitrit trạng thái rắn. Thấm nito vào ferro lỏng dùng nguyên liệu là khí nito và tiến hành trong lò cảm ứng.

Thông thường thấm nito vào thể lỏng chỉ có thể thu được sản phẩm có hàm lượng nito thấp. Thấm nito thể rắn trong lò điện chân không hoặc lò cảm ứng chân không dùng nguyên liệu để thấm là khí nito, sản phẩm có độ xốp cao nên khi sử dụng bị hạn chế. Để có được sản phẩm đặc chắc phải đưa nóng chảy, tất nhiên như vậy hàm lượng nito sau nóng chảy giảm xuống rất nhiều.

Động học quá trình nito hoá.

Khâu hạn chế của quá trình nito hoá là sự khuếch tán thể tích của nito trong hạt kim loại. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nito hoá là nhiệt độ, áp suất pha khí, thành phần hợp kim và độ thuần khiết của khí thấm...

Tốc độ khuếch tán của khí nito trong pha rắn có liên quan đến áp suất riêng phần nito theo công thức sau:

$$v = k \cdot A \cdot p_{N_2}$$

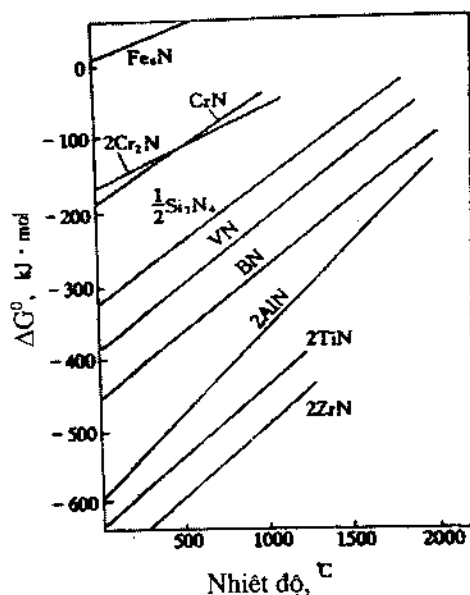
trong đó:

p_{N_2} - áp suất riêng phần của khí nito;

k - hệ số khuếch tán của nito;

A - diện tích bề mặt tiếp xúc của pha rắn.

Áp suất riêng phần của nito càng cao thì tốc độ khuếch tán của nito vào kim loại rắn càng lớn. Thổi khí trơ vào nồi lò làm thay đổi áp suất riêng phần của nito có thể khống chế một cách có hiệu quả tốc độ phản ứng nito hoá.



Hình 2-7. Quan hệ giữa tính ổn định của nitrit với nhiệt độ

Phản ứng nitơ hoá của phương pháp thiêu kết là phản ứng hai pha khí - rắn. Khâu hạn chế đến tốc độ phản ứng là sự khuếch tán của nitơ đến bề mặt hạt kim loại, sự hấp phụ của khí nitơ trên bề mặt hạt kim loại, sự khuếch tán của nitơ qua lớp sản phẩm nitơ hoá và phản ứng nitơ hoá. Quá trình nitơ hoá có thể chia làm hai giai đoạn:

Giai đoạn đầu phản ứng tuân theo quy luật sau:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = kt$$

trong đó:

k - hằng số tốc độ phản ứng nitơ hoá;

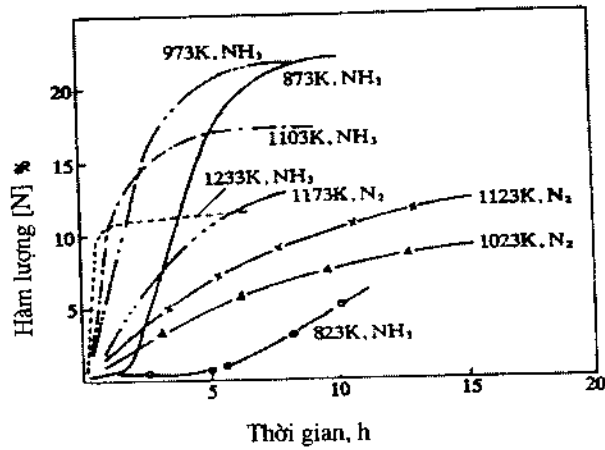
R - số phần vật chất tham gia phản ứng;

t - thời gian.

Trong thời kỳ đầu của phản ứng, mặt biên giới của phản ứng là khâu có tính hạn chế, khi phản ứng tiến hành được một thời gian thì nitơ hoá lại tiến hành theo quy luật:

$$R^m = k^n t + C$$

trong đó: C , m , n đều là hằng số thực nghiệm, ở điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp thì $C = 0$. Trở lực khuếch tán tăng lên theo lớp sản phẩm càng dày lên. Khâu hạn chế của quá trình sẽ là độ khuếch tán qua lớp sản phẩm.



Hình 2-8. Mối quan hệ giữa tốc độ, nhiệt độ và thời gian nitơ hoá FeCr với các chất thấm khác nhau

Amoniac là hợp kim kém ổn định ở nhiệt độ cao thì thế của nitơ hoá rất cao, do vậy dùng NH₃ làm chất thấm nitơ thì tốc độ phản ứng cao hơn nhiều so với dùng khí nitơ. Và có thể thu được sản phẩm có hàm lượng nitơ rất cao.

Dùng NH₃ để nitơ hoá FeMn có thể thu được FeMn chứa nitơ rất cao. Hình 2-8 là kết quả thực nghiệm nghiên cứu tốc độ và lượng thấm nitơ vào FeCr khi dùng các chất thấm nitơ hóa khác nhau và ở các nhiệt độ khác nhau. Giai đoạn đầu của thấm nitơ tồn tại một thời gian "môi" rất rõ rệt. Nhiệt độ càng cao thì thời gian "môi" càng ngắn. Nguyên nhân có thời gian này có thể là do thời khắc tạo mầm của sản phẩm hoặc lúc khử bỏ các loại khí bị hấp phụ gây nên.

PHẦN HAI

THIẾT BỊ, THIẾT KẾ XƯỞNG VÀ XỬ LÝ SỬ DỤNG LẠI PHẾ THẢI

Luyện ferro có nhiều phương pháp nhưng quy nạp lại có hai phương pháp: phương pháp nhiệt và phương pháp ướt (thuỷ luyện).

Phương pháp nhiệt bao gồm: lò điện, lò cao, lò thổi, lò chân không, lò ống (nhiệt kim) và thùng khuấy trộn ferro lỏng. Trong đó chủ yếu là lò điện, lò cao và lò ống nhiệt kim.

Phương pháp ướt bao gồm: phương pháp điện phân, ngoài thu trực tiếp được sản phẩm điện phân ra, còn là các chế phẩm trung gian (như V_2O_5 , Cr_2O_3 ...). Những chế phẩm trung gian này có thể dùng làm nguyên liệu sản xuất ferro trong lò điện hoặc chất phụ gia kim loại.

Tùy theo công nghệ sản xuất chọn thiết bị sản xuất cho phù hợp. Chọn thiết bị lò và xác định số lò căn cứ vào sản lượng của thiết kế, công nghệ sản xuất, năng lực sản xuất và hệ số tác nghiệp của thiết bị...

Thiết bị bao gồm: thiết bị chính và thiết bị phụ như: thiết bị thao tác chuyển dịch nắp lò, thiết bị đúc, thiết bị nâng hạ, thiết bị vận chuyển liệu lò, thiết bị nghiền đập liệu, thiết bị cấp liệu, thiết bị sàng phân cấp liệu, thiết bị sấy và thiêu kết, thiết bị phân tách dung dịch liệu và đất chay, thiết bị vận chuyển thể lỏng...

Ở giáo trình này chỉ giới thiệu thiết bị chính còn các thiết bị phụ xin tham khảo các tài liệu và sổ tay thiết bị có liên quan.

Thiết bị chính chủ yếu :

1. Lò điện luyện ferro bao gồm lò điện hoàn nguyên (còn gọi là lò điện hồ quang phủ kín, lò nhiệt quặng) và lò điện tinh luyện.

2. Lò cao luyện ferro;

3. Lò thổi tinh luyện;

4. Lò chân không tinh luyện;

5. Lò ống luyện theo phương pháp nhiệt kim;

6. Thiết bị đúc sản phẩm.

Hiện nay trên 90% sản lượng ferro các loại được sản xuất bằng lò điện, nên giáo trình này tập trung giới thiệu lò điện hoàn nguyên.

Chương 1

THIẾT BỊ

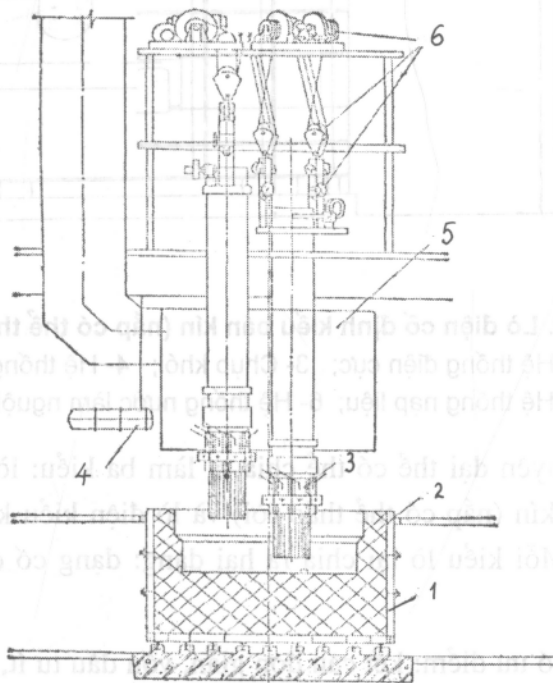
Lò điện luyện ferro là một trong những thiết bị chính để sản xuất ferro và chất phụ gia hợp kim (như các loại sản phẩm trung gian SiMn; SiCr...)

Lò điện luyện ferro chia ra làm hai loại dựa theo phương pháp sản xuất: lò điện hoàn nguyên và lò điện tinh luyện.

Lò điện hoàn nguyên là lò hồ quang phủ kín tiến hành luyện hoàn nguyên, nguyên liệu gồm quặng, chất hoàn nguyên và chất phụ gia. Đặc điểm của sản xuất là nạp liệu liên tục, ra ferro từng đợt. Hiện nay để thu hồi nhiệt thải, cải thiện điều kiện lao động và bảo vệ môi trường người ta đã từng bước sử dụng lò điện kiểu kín hoặc bán kín thay cho kiểu hở (không nắp).

Lò điện tinh luyện là lò điện hồ quang hở nguyên liệu là quặng, liệu hợp kim trung gian (kiềm chất hoàn nguyên) và chất phụ gia. Đặc điểm của sản xuất là nạp liệu luyện từng mẻ và ra ferro cũng từng mẻ.

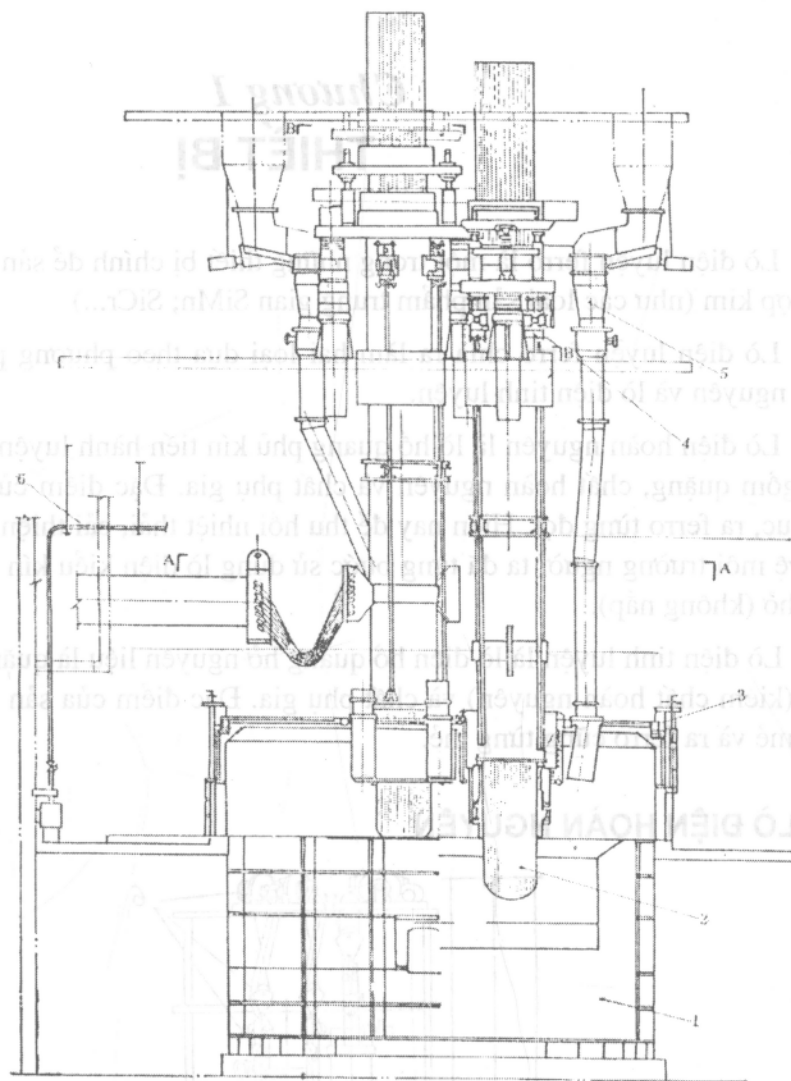
1.1. LÒ ĐIỆN HOÀN NGUYÊN



Hình 1-1. Lò điện cố định kiểu hở (không nắp).

1- Vỏ lò; 2- Áo lò, 3- Ống điện cực cấp điện; 4- Mạch ngăn;

5- Chụp khói; 6- Hệ thống treo điện cực



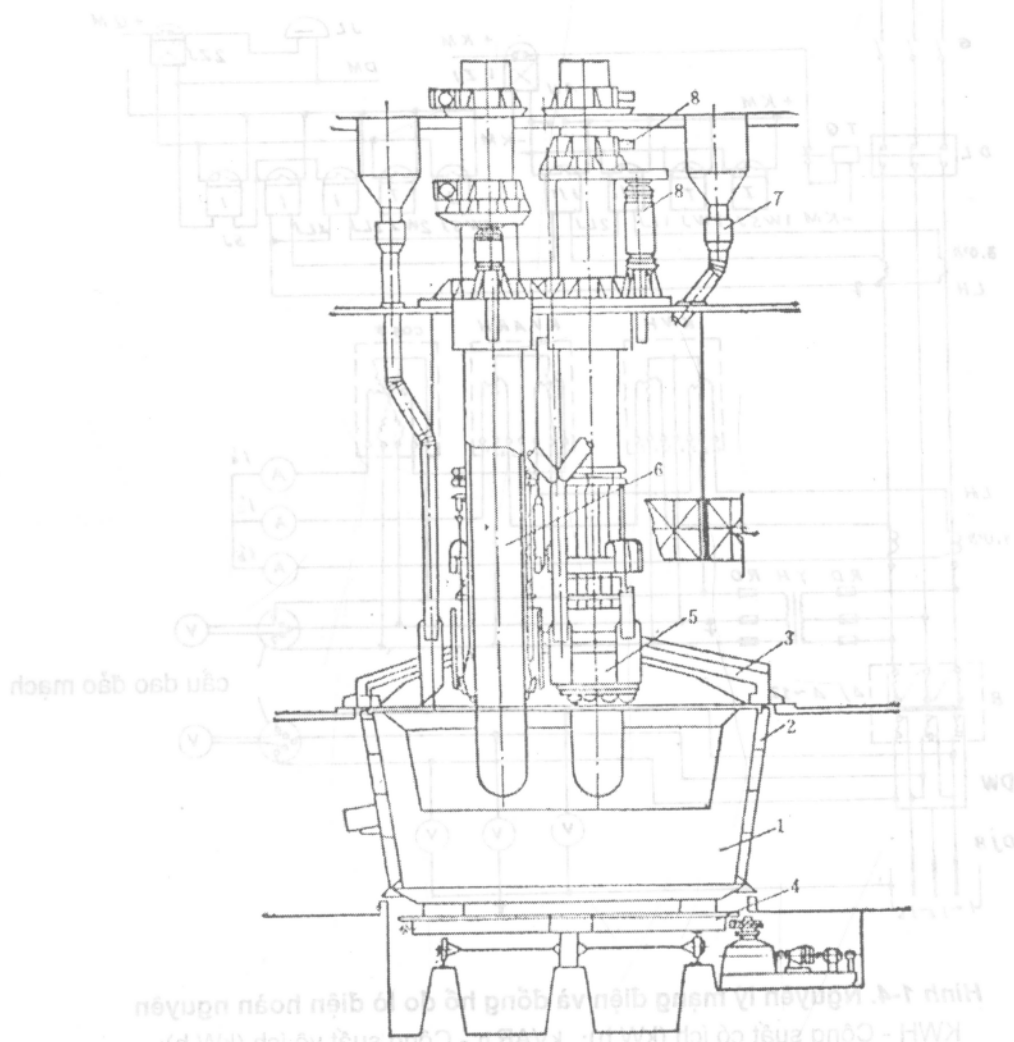
Hình 1-2. Lò điện cố định kiểu bán kín (nắp có thể tháo rời)

- 1- Thân lò; 2- Hệ thống điện cực; 3- Chụp khói; 4- Hệ thống ép thủy lực;
5- Hệ thống nạp liệu; 6- Hệ thống nước làm nguội.

Lò điện hoàn nguyên đại thể có thể chia ra làm ba kiểu: lò điện kiểu hở (không nắp), lò điện kiểu bán kín (nắp có thể tháo rời) và lò điện kiểu kín (có nắp). Xem các hình 1-1, 1-2 và 1-3. Mỗi kiểu lò lại chia ra hai dạng: dạng cố định và dạng nghiêng (quay được).

Lò điện kiểu hở có ưu điểm: kết cấu đơn giản, vốn đầu tư ít, dễ duy tu bảo dưỡng, thao tác thủ công thuận lợi... Nhưng điều kiện lao động rất kém, không thể thu hồi khí lò, ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Lò điện kiểu kín thì ngược lại: điều kiện làm việc tốt, có thể thu hồi được khí than của lò... Nhưng kết cấu lò tương đối phức tạp, không dễ

duy tu lò, yêu cầu nguyên liệu tương đối chặt chẽ, chi phí đầu tư tương đối cao, tất nhiên có một số sản phẩm không thể sản xuất ở lò điện kiểu kín được. Để giảm thiểu công việc xử lý làm sạch khí thải, bảo vệ môi trường, thu hồi nhiệt khí thải, hiện nay đang có xu hướng dùng lò điện kiểu bán kín, chụp khói thấp.



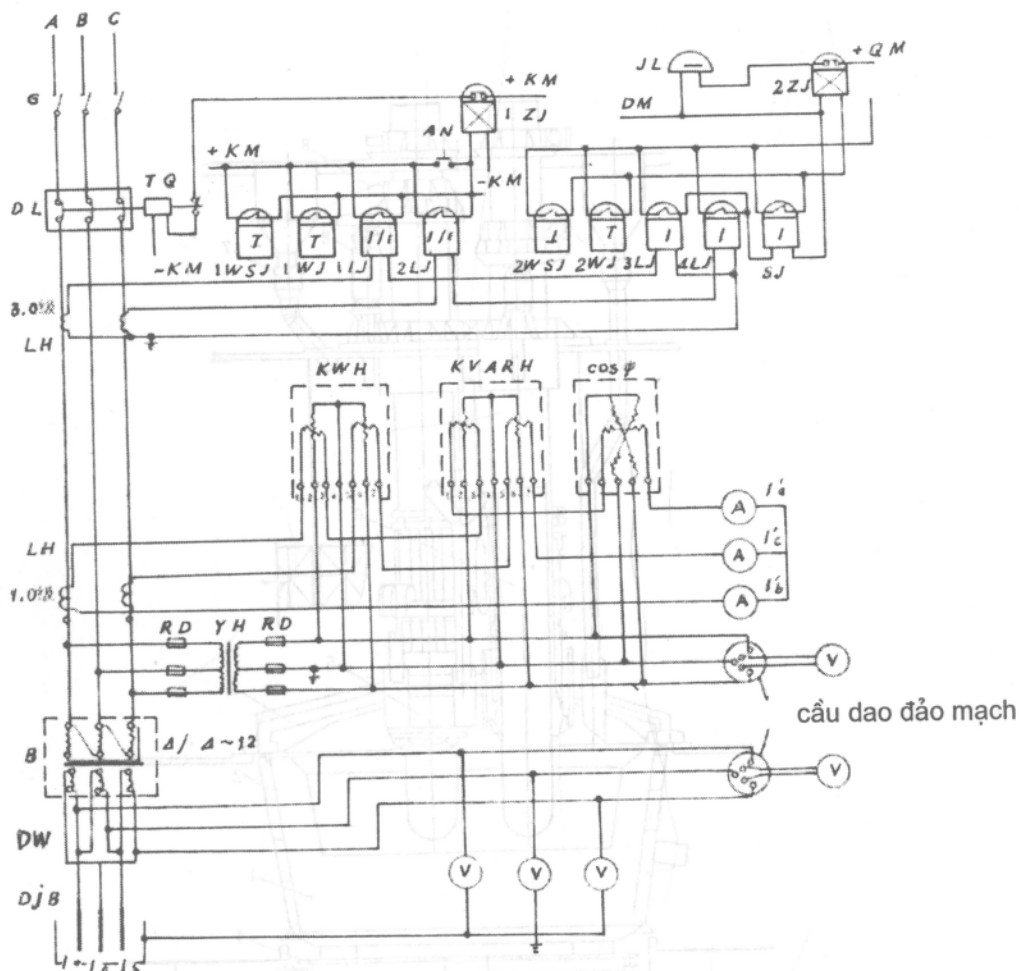
Hình 1-3. Lò điện hồ quang kiểu kín (có nắp)

- 1- Áo lò; 2- Vỏ lò; 3 - Nắp lò 4- Cơ cấu quay lò; 5- Hộp ôm điện cực;
6- Điện cực; 7- Hệ thống nạp liệu; 8- Cơ cấu ép thủy lực dùng để nâng hạ điện cực.

Ở nước ta các nhà máy sản xuất ferro hiện nay đều dùng lò điện kiểu hở và công suất nhỏ. Sau này tập trung sản xuất quy mô lớn nên nghiên cứu dùng kiểu bán kín hoặc kín.

1.1.1. Hệ thống cấp điện và thiết bị cao áp

1. Yêu cầu của hệ thống cấp điện



Hình 1-4. Nguyên lý mạng điện và đồng hồ đo lò điện hoàn nguyên

KWH - Công suất có ích (kW.h); KVARh - Công suất vô ích (kW.h);
 Cosφ - Hệ số công suất; WSJ - Role wast; WJ - Role nhiệt; LJ - Role dòng;
 SJ - Role thời gian; ZJ - Role trung gian; JL - Chuông báo.

Yêu cầu cấp điện cho lò điện hoàn nguyên luyện ferro trước hết phải là cấp điện ổn định. Cấp điện ổn định có nghĩa là : số lượng, thời gian, chất lượng của cấp điện phải thoả mãn dung lượng sử dụng theo yêu cầu định mức của biến áp, đủ dung lượng điện cần thiết cho động lực, trong quá trình luyện phụ tải ít bị dao động, thời gian cấp điện liên tục cả ngày cả tháng cả năm không bị cắt điện. Điện áp và tần số điện phải ổn định, dao động không vượt quá 5%. Nếu không rất khó duy trì được sản xuất bình thường để thu được hiệu quả kinh tế cao, nhất là đối với sản xuất SiCa cấp điện phải rất ổn định.

Một yêu cầu nữa là cấp điện phải an toàn. Các role bảo vệ, đồng hồ đo, cầu dao... của mạch điện phải thiết kế hợp lý, chính xác, đầy đủ. Chất lượng thiết bị cũng như công việc duy tu bảo dưỡng thiết bị phải tốt mới đảm bảo cho cấp điện an toàn. Hình 1- 4 trình bày nguyên lý mạng điện và đồng hồ đo của lò điện hoàn nguyên.

2. Thiết bị điện cao áp

Cấp điện cho lò điện xường ferro là từ mạng điện cao áp 6 - 10 kV hoặc 35 - 110 kV qua thiết bị biến áp để được nguồn điện có điện áp thấp mà dòng điện cao phù hợp với yêu cầu sản xuất của ferro.

Mạch điện chính cấp điện cho lò bao gồm: Mạng điện cao áp → Cấp điện cao áp → Dòng điện chủ → Cầu dao cách ly (G) → Cầu dao ngắt cao áp (DL) → Máy biến áp lò (B) → Mạch ngắn thứ cấp (DW) → Điện lực (DJB) cấp điện vào lò.

1) Cầu dao cách ly cao áp: Sử dụng khi kiểm tra thiết bị của lò, ngắt điện từ nguồn cao áp với mạch điện của lò đảm bảo an toàn để kiểm tra sửa chữa hệ thống điện của lò. Cầu dao cách ly cao áp đặt trong một tủ riêng có hệ thống chống sét.

2) Cầu dao ngắt cao áp: Đây là thiết bị quan trọng của cơ cấu nối với nguồn điện cao áp. Chức năng chủ yếu là để ngắt dòng phụ tải và ngắt dòng đoản mạch. Khi thiết bị gặp sự cố đoản mạch, cầu dao này nối với cầu chì, cầu chì nhanh chóng cắt ngay dòng điện tránh sự cố lớn làm cháy thiết bị.

Cầu dao ngắt cao áp có nhiều loại, hiện nay thường dùng nhiều là cầu dao dầu cao áp và cầu dao chân không cao áp. Ngoài phần động lực chính cấp điện cho lò, xường còn có hệ thống điện riêng ở biến áp khác cho chiếu sáng, khống chế thao tác lò và vận hành sản xuất.

1.1.2. Tính và lựa chọn các thông số mạch điện

1. Xác định công suất máy biến áp

Xác định công suất máy biến áp để thỏa mãn các yêu cầu của công nghệ. Công suất biến áp phụ thuộc vào dung tích lò nên có thể dùng công suất máy biến áp thay cho dung tích lò. Các thông số khác đều phải căn cứ vào công suất máy biến áp. Một trong các phương pháp tính như sau:

Máy biến áp có hai loại dùng gió tự nhiên làm nguội và dùng dầu cưỡng bức làm nguội. Dung tích lò nhỏ nên dùng loại gió tự nhiên còn dung tích lò lớn nên dùng loại dầu làm nguội. Dùng dầu cưỡng bức làm nguội càng phát huy tốt tác dụng của máy biến áp. Hiện nay phổ biến là dùng máy biến áp 3 pha, có nhiều cấp điều chỉnh điện áp để có thể luyện được nhiều loại ferro. Đối với lò điện lớn hơn 12.500 kVA thì lại dùng ba máy biến áp một pha với nhiều cấp điều chỉnh điện áp.

Tính công suất biến áp có nhiều cách, thí dụ như các công thức thường dùng sau:

$$1) \quad P = \frac{Q.w}{24T.\cos\varphi.K_1.K_2.K_3} \quad (1.1)$$

P - dung lượng định mức của máy biến áp (kVA);

Q - sản lượng năm của thiết kế (t/năm);

w - lượng điện cần cho 1 tấn sản phẩm (kW.h/t);

$\cos\varphi$ - hệ số công suất của lò, căn cứ vào thực tế sản xuất và dung tích lò mà chọn, thông thường đối với lò 9000 ~ 12.500 kVA chọn $\cos\varphi$ khoảng 0,9, lò 1800 kVA chọn $\cos\varphi$ khoảng 0,91 ~ 0,92;

K_1 - hệ số dao động của nguồn điện, trong phạm vi 0,95-1,0, đối với điều kiện Việt Nam hiện nay nên chọn thấp hơn;

K_2 - hệ số lợi dụng công suất của máy biến áp trong phạm vi 0,93-1,0, đối với máy biến áp lớn lấy giới hạn dưới, máy biến áp nhỏ hơn có thể cao một chút;

K_3 - hệ số lợi dụng thời gian của máy biến áp, khoảng 0,91- 0,95;

T - số ngày làm việc trong năm. Căn cứ vào sản phẩm, dung tích lò, công nghệ thao tác và trình độ quản lý mà chọn. Thông thường đối với lò hở lấy khoảng 330 - 345 ngày /năm, lò kín 325 - 330 ngày/ năm.

$$2) \quad P = \frac{Q.w.\eta}{8760.a_1.a_2.a_3.a_4.a_5} \quad (1.2)$$

Q- sản lượng năm theo thiết kế, tấn;

w - lượng điện tiêu hao cho 1 đơn vị sản phẩm kW.h/t;

η - hiệu suất điện của lò, dao động trong khoảng 0,85 – 0,9;

a_1 - hệ số thời gian tu sửa định kỳ khoảng 0,985;

a_2 - hệ số lợi dụng thời gian trung tu, khoảng 0,98;

a_3 - hệ số lợi dụng thời gian đại tu, khoảng 0,96;

a_4 - hệ số lợi dụng dung lượng thiết bị, khoảng 0,95;

a_5 - hệ số cấp điện của mạng như K_1 của công thức trên;

8760 - số giờ làm việc định mức trong năm (365 x 24).

$$3) \quad P = \frac{G \cdot w}{K \cdot \cos \varphi} \quad (1.3)$$

G - năng lực sản xuất của lò t/h;

w - tiêu hao điện cho 1 đơn vị sản phẩm;

K - hệ số lợi dụng của máy biến áp 0,8 - 0,9;

Tức là $K = K_1 \cdot K_2$

K_1 - hệ số lợi dụng công suất của máy biến áp:

$$K_1 = \frac{\text{phụ tải bình quân } (P_{tb})}{\text{phụ tải định mức } (P_H)} = 0,9 \sim 0,95$$

K_2 - hệ số lợi dụng thời gian của máy biến áp, tức là tỷ số số giờ làm việc thực tế trong năm N và số giờ trong năm (8000 giờ). Trong điều kiện làm việc bình thường $K_2 = N/800 = 0,8 - 0,95$. Đối với vùng thời tiết thay đổi luôn, nên tính theo thực tế K_2 có thể nhỏ hơn 0,8.

2. Xác định cường độ dòng và điện áp làm việc

Dòng điện trong lò đi theo hai mạch, mạch chính: điện cực - hồ quang - liệu nóng chảy + xỉ - kim loại - liệu nóng chảy + xỉ - điện cực; và mạch phụ: điện cực - liệu lò - điện cực.

Cường độ dòng đi qua mạch phụ tỷ lệ thuận với điện áp giữa các điện cực và tỷ lệ nghịch với điện trở của liệu lò. Điện trở của liệu liên quan đến tính chất và thành phần hợp thành liệu lò. Dòng điện đi qua lớp liệu chủ yếu là ở phía dưới lớp liệu.

Nếu công suất cấp vào lò không đổi, nâng cao điện áp thứ cấp tức là kéo dài hồ quang điện, điện cực bị nâng lên, tuy có tăng hiệu suất điện và hệ số công suất nhưng vùng nhiệt độ cao chuyển dịch lên phía trên làm tăng tổn thất nhiệt qua miệng lò. Như vậy nhiệt độ lò sẽ hạ thấp, kim loại bốc hơi tăng, vùng nổi lò thu nhỏ, tình trạng lò trở nên xấu, khó thao tác.

Điện áp thứ cấp quá thấp: hiệu suất điện và công suất chuyển tải vào lò thấp, điện cực cắm ngập sâu, điện trở của lớp liệu tăng lên, dòng điện đi qua mạch phụ quá nhỏ, tốc độ nóng chảy và hoàn nguyên chậm lại, nổi lò thu nhỏ. Bởi vậy cho nên xác định điện áp làm việc (điện áp thứ cấp) và cường độ dòng điện là rất quan trọng. Công thức để tính điện áp làm việc V_2 :

$$V_2 = K \cdot P_s^{1/3} \text{ [V]}$$

K - hệ số điện áp lấy 6,0 - 7,5;

P_s - dung lượng hay công suất định mức của máy biến áp.

Cách xác định cấp điện áp làm việc: cấp điện áp lớn nhất $1,15 - 1,10V_2$, cấp thấp nhất là $0,75 - 0,85V_2$. Mỗi cấp cách nhau 0,95 lần. Đối với lò nhỏ và vừa, số cấp điện áp khoảng 5 - 8 cấp là đủ.

Tính cường độ dòng điện thứ cấp:

$$I_2 = \frac{P_s \cdot 10^3}{\sqrt{3} \cdot V_2} \text{ [A]}$$

Sau khi chọn được điện áp và dòng điện thứ cấp còn phải qua kiểm chứng thực tế. Tốt nhất đối với một lò điện nên luyện được nhiều loại ferro. Khi tính V_2 và I_2 phải tính cho có thể luyện một số loại ferro.

3. Xác định đường kính điện cực

Đường kính điện cực là một thông số cơ bản về hình học của lò. Nếu chọn đường kính điện cực quá lớn lúc nâng hạ điện cực làm cho điện trở thay đổi liên tục, ảnh hưởng trực tiếp đến chiều sâu cắm ngập điện cực và đến sự phân bố nhiệt thực tế trong lò. Thể tích cột liệu cần gia nhiệt tăng lên, mật độ công suất của một đơn vị thể tích thu nhỏ lại khiến cho nhiệt độ lò hạ thấp. Ngược lại đường kính điện cực quá nhỏ, điện cực có thể cắm ngập sâu trong liệu, phải điều chỉnh điện trở làm việc của điện cực dẫn đến tiêu hao điện cực nhiều, bản thân điện cực lại khó thiêu kết tốt. Khi tính và chọn đường kính điện cực cần phân tích cụ thể các điều kiện thực tế sản xuất.

Cách tốt nhất là căn cứ theo kinh nghiệm dựa vào mật độ dòng điện trên mặt cắt ngang của điện cực. Công suất có ích tỷ lệ thuận với bình phương đường kính điện cực. Khi lò lớn điện cực to thì hiện tượng hiệu ứng bề mặt và hiệu ứng xung quanh càng trở nên rõ rệt. Do vậy cần phải nghiệm lại hệ số phụ tải của điện cực. Ngoài ra vỏ thép ngoài của điện cực là vấn đề cần được nghiên cứu vì khi hồ điện cực chưa thiêu kết tốt, điện trở rất lớn thì vỏ thép dẫn điện là chính. Kích thước cụ thể xác định như sau:

1) Chiều dày tối thiểu của vỏ thép (T):

$$T = 0,008d + 0,8, \text{ mm}$$

d - đường kính điện cực, cm.

2) Số gân phía trong vỏ thép (N):

$$N = 0,08d \quad (\text{quy tròn})$$

3) Chiều cao của tấm gân (W):

$$W = (0,23 - 0,30) d, \text{ cm.}$$

4) Nghiệm lại, mật độ dòng điện của vỏ điện cực không vượt quá 5 - 6 A/mm² (giả thiết toàn bộ dòng điện đi qua vỏ điện cực và có mật độ dòng hợp lý nhất).

Công thức thực nghiệm:

$$I = 0,02d^{1,7} \text{ thích hợp với điện cực có đường kính } 20 - 100 \text{ cm};$$

$$I = 0,0315d^{1,6} \text{ thích hợp với điện cực có đường kính } 80 - 150 \text{ cm};$$

$$I = \frac{C}{0,5 K} d^{1,5} \text{ thích hợp với các điện cực có đường kính } 100 - 300 \text{ cm}.$$

I - dòng đi qua điện cực, A;

d - đường kính điện cực, cm;

C - hệ số phụ tải của điện cực;

K - hệ số tổn thất phụ của dòng xoay chiều qua điện cực.

Lò điện càng lớn đường kính điện cực tương ứng cũng tăng lên, nhưng mật độ dòng lại giảm nhỏ vì chịu ảnh hưởng của hiệu ứng bề mặt và giới hạn chênh nhiệt độ trong và ngoài. Đường kính điện cực quá lớn, tuy có giảm hiệu suất nhiệt của lò nhưng đồng thời lại giảm cả hệ số công suất, cho nên nhiều nhà thiết kế dùng biện pháp tăng chiều dày của vỏ thép để cho mật độ dòng đều nhau, có lợi cho dùng cơ cấu nâng hạ điện cực bằng thủy lực và công thức tính chiều dày lớp vỏ thép là:

$$T = 0,03 d + 0,8, \text{ mm}.$$

Còn số gân và chiều cao của gân như trên. Chiều dày của gân không quá 3 mm là thích hợp. Nghiệm lại mật độ dòng của vỏ điện cực với dòng chuyển tải lớn nhất của vỏ điện cực là:

$$I = 0,006d^2$$

d - đường kính điện cực, cm.

Đường kính điện cực:

$$d = \sqrt{\frac{4I}{\pi \cdot \delta}}$$

I - dòng thứ cấp, A;

δ - mật độ dòng qua điện cực A/cm².

4. Xác định đường kính vòng tròn qua tâm 3 điện cực

Đường kính vòng tròn qua tâm 3 điện cực là một thông số rất quan trọng, xác định hợp lý sẽ cho các chỉ tiêu luyện tốt. Kích thước vòng tròn qua tâm 3 điện cực liên quan đến đường kính lòng lò, điện áp thứ cấp (V₂) và thể tích nôi lò. Chọn được đường kính

vòng tròn qua tâm 3 điện cực thích hợp có thể mở rộng vùng phản ứng, làm cho sự phân bố nhiệt hợp lý, lợi dụng được nhiệt, hiệu quả luyện sẽ cao. Nếu vòng tròn qua tâm 3 điện cực quá nhỏ, nhiệt tập trung ở giữa lò làm cho liệu giữa các điện cực xuống rất chậm, điện cực khó hạ xuống làm tổn thất nhiệt tăng; nôi lò thu nhỏ lại làm cho tình trạng lò xấu đi. Ngược lại, vòng tròn qua tâm 3 điện cực quá lớn, nhiệt ở giữa lò không đủ hoặc tạo thành "3 nôi" dưới 3 điện cực cách nhau cũng làm cho nôi lò thu nhỏ, tình trạng chạy lò xấu đi.

Công thức để tính vòng tròn qua tâm 3 điện cực D_1 :

$$D_1 = \sqrt{\frac{4P_s}{\pi \cdot p_1}} = \alpha \cdot d$$

P_s - công suất định mức của lò, kVA;

p_1 - công suất của một đơn vị diện tích trong vòng tròn qua tâm 3 điện cực kVA/m².

Ngoài ra, xác định vòng tròn qua tâm 3 điện cực còn phải tính đến sự hợp lý tiện lợi cho lắp đặt điện cực và cơ cấu nạp liệu.

5. Xác định các thông số khác

Xác định các thông số khác về lò điện hoàn nguyên theo các công thức trong bảng 1-1.

Bảng 1-1

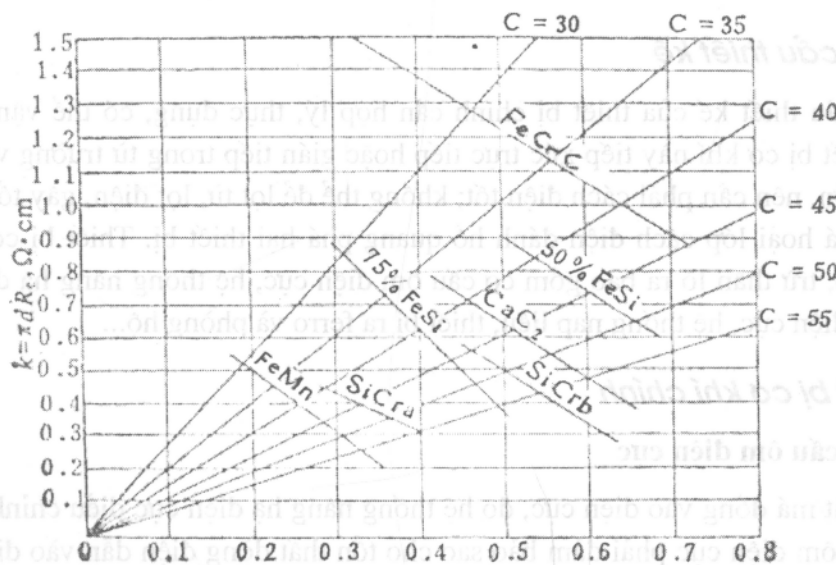
Thứ tự	Công thức tính	Đơn vị
1	Công suất tải vào nôi lò P_c	kW
2	Tính công suất lò điện theo chủng loại sản phẩm: Điện trở biên K Mật độ công suất qua tiết diện của điện cực φ Hệ số dòng C	$\Omega \cdot \text{cm}$ kW/cm ²
3	Đường kính điện cực $d = \sqrt{\frac{4P_c}{3\pi \cdot \varphi}} = 0,65147 \frac{P_c^{\frac{1}{2}}}{\varphi^{\frac{1}{2}}}$	cm
4	Điện trở của nôi lò nóng chảy: $R_c = \frac{K}{\pi d} = 0,488603K \frac{\varphi^{\frac{1}{2}}}{P_c^{\frac{1}{2}}}$ $K = 2467,40 \frac{\varphi}{C^2}$	Ω $\Omega \cdot \text{cm}$

Thứ tự	Công thức tính	Đơn vị
5	Dòng điện thứ cấp: $I_2 = \sqrt{\frac{1000P_c}{3R_c}} = C_d^{3/2}$ $C_d = 49,673 \sqrt{\frac{\varphi}{K}} \text{ (50 Hz)}$	A
6	Chọn điện trở R_L (Phần điện trở của máy biến áp, mạch ngắn, vật dẫn, má đồng và phần điện cực phía trên lớp liệu)	Ω
7	Tổng điện trở $R = R_c + R_L$	Ω
8	Tổng điện kháng $X = 0,4 \cdot 10^{-5} d + 3,4 \cdot 10^{-5} d^{1/2} (50 \text{ Hz})$	Ω
9	Điện áp làm việc (thứ cấp): $U_2 = \sqrt{3} \cdot I_2 \sqrt{R^2 + X^2}$	V
10	Điện áp pha: $U_\phi = \frac{U_2}{\sqrt{3}}$	V
11	Điện áp pha hữu ích: $U_n = U_\phi R_c/2$	V
12	Dung lượng biến áp (công suất định mức) : $P_s = \frac{\sqrt{3} \cdot U_2 \cdot I_2}{1000}$	kVA
13	Hiệu suất điện: $\eta = \frac{R_c}{R}$	
14	Hệ số công suất : $\cos \varphi = \frac{R}{\sqrt{R^2 + X^2}}$	kVA
15	Công suất hữu ích : $P_R = P_s \cos \varphi$ (tạo công)	kW
16	Kiểm lại công suất tạo công: $P_R = P_c + P_L$ Công suất vào nồi lò nóng chảy: $P_C = \frac{3I_2^2 \cdot R_c}{1000}$ Công suất tiêu hao hữu ích: $P_L = \frac{3I_2^2 \cdot R_L}{1000}$	kW
17	Công suất không tạo công (vô ích): $P_x = \frac{3I_2^2 \cdot X}{1000}$	kW

Thứ tự	Công thức tính	Đơn vị
18	Mật độ dòng trong điện cực: $j = \frac{I_2}{\pi d^2/4}$	A/cm ²
19	Tỷ số dòng và áp: $\frac{I_2}{U_2}$	
20	Đường kính vòng tròn qua tâm 3 điện cực: $D_1 = \alpha . D$	cm
21	Đường kính thân lò: $D_2 = \gamma . D$	cm
22	Chiều cao thân lò: $H = \beta . D$	cm
23	Công suất trên một đơn vị diện tích vòng tròn qua tâm 3 điện cực: $P_1 = \frac{P_R}{\frac{10^{-4}}{4} \pi . D_1^2}$	kW/m ²
24	Công suất của một đơn vị diện tích lòng lò: $P_2 = \frac{P_R}{\frac{10^{-4} . \pi}{4} D_2^2}$	kW/m ²
25	Công suất của một đơn vị thể tích lòng lò: $P_V = \frac{P_R}{\frac{10^{-6} . \pi}{4} D_2^2 . H}$	kW/m ³
26	Lượng điện tiêu hao để luyện 1 đơn vị sản phẩm: A	kW.h/t
27	Sản lượng ngày: $G = \frac{24 . P_R}{A}$	t/d

Ghi chú :

- 1) Xác định trị số của K, φ , C ở thứ tự 2 theo hình 1-5;
- 2) Xác định X ở thứ tự 8 : $X = 0,4 . 10^{-5} d + 3,4 . 10^{-5} d^{1/2}$ đối với biến áp trên 45,000 kVA là hơi cao, do đó đối với lò 20000 ~ 45000 kVA là thích hợp, lò trên 45000 kVA xác định X theo bảng 1-2;
- 3) R_L ở thứ tự 6 và X tính theo kinh nghiệm bảng 1-2.
- 4) Các hệ số α , β , γ của thứ tự 20, 21, 22 như bảng 1-3.



Hình 1-5. Để xác định K -φ-C theo quan hệ giữa K-φ-C

Bảng 1-2

Dung lượng biến áp, kVA	20.000 - 45.000	45.000 – 75.000
X, Ω		0,00095 - 0,00102
R _L , Ω	0,0001	0,0001

Bảng 1-3

Sản phẩm	α	β	γ
FeMn cacbon	2,9	6,7	2,5 - 2,8
Hợp kim SiMn	2,9	6,7	2,5 - 2,8
FeSi ₇₅	2,45	5,66	1,9 - 2,1
FeSi ₅₀	2,55	5,90	
FeCr cacbon	2,55	5,90	2,5 – 2,8
Hợp kim SiCr một bước	2,54	6,0	2,5 – 2,8
Hợp kim SiCr hai bước	2,45	5,66	1,9 - 2,1
Gang	3,1	7,15	
Cacbit	2,7	6,25	

1.1.3. Thiết bị cơ khí

1. Yêu cầu thiết kế

Yêu cầu thiết kế của thiết bị chính cần hợp lý, thực dụng, có thể vận hành bình thường. Thiết bị cơ khí này tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp trong từ trường và cường độ dòng điện lớn, nên cần phải cách điện tốt; không thể để lọt từ, lọt điện, gây tổn thất điện, thậm chí phá hoại lớp cách điện đánh hồ quang phá hại thiết bị. Thiết bị cơ khí tương đối phức tạp, trừ thân lò ra bao gồm cơ cấu ôm điện cực, hệ thống nâng hạ điện cực, cơ cấu ép dìm điện cực, hệ thống nạp liệu, thiết bị ra ferro và phòng hộ...

2. Thiết bị cơ khí chính

1) Cơ cấu ôm điện cực

Ép chặt má đồng vào điện cực, do hệ thống nâng hạ điện cực điều chỉnh vị trí điện cực. Cơ cấu ôm điện cực phải đảm bảo sao cho tổn thất dòng điện dẫn vào điện cực nhỏ nhất, đồng thời thuận lợi cho việc hạ tụt điện cực, để kiểm tra và sửa chữa. Cơ cấu bao gồm: má đồng, vòng ôm, chốt ép chặt...

Kết cấu của má đồng cần thích ứng với yêu cầu thiêu kết điện cực, chiều cao phải thoả mãn yêu cầu điện tích dẫn điện, thông thường chiều cao má đồng bằng đường kính điện cực. Má đồng là bộ phận cấp điện quan trọng nhất cũng đồng thời là khâu yếu nhất của lò điện. Má đồng và cơ cấu ép chặt không chỉ có nhiệm vụ truyền dẫn dòng điện cho điện cực mà còn đảm bảo giữ chặt điện cực. Khi thiêu kết điện cực, má đồng cũng là một công cụ điều chỉnh độ cao vùng thiêu kết hồ điện cực. Điện trở tiếp xúc giữa má đồng và điện cực:

$$r_k = \frac{\rho \sqrt{\pi T}}{2} \frac{1}{\sqrt{p \cdot n}} = \frac{\epsilon}{\sqrt{p \cdot n}}$$

r_k - điện trở tiếp xúc, Ω ;

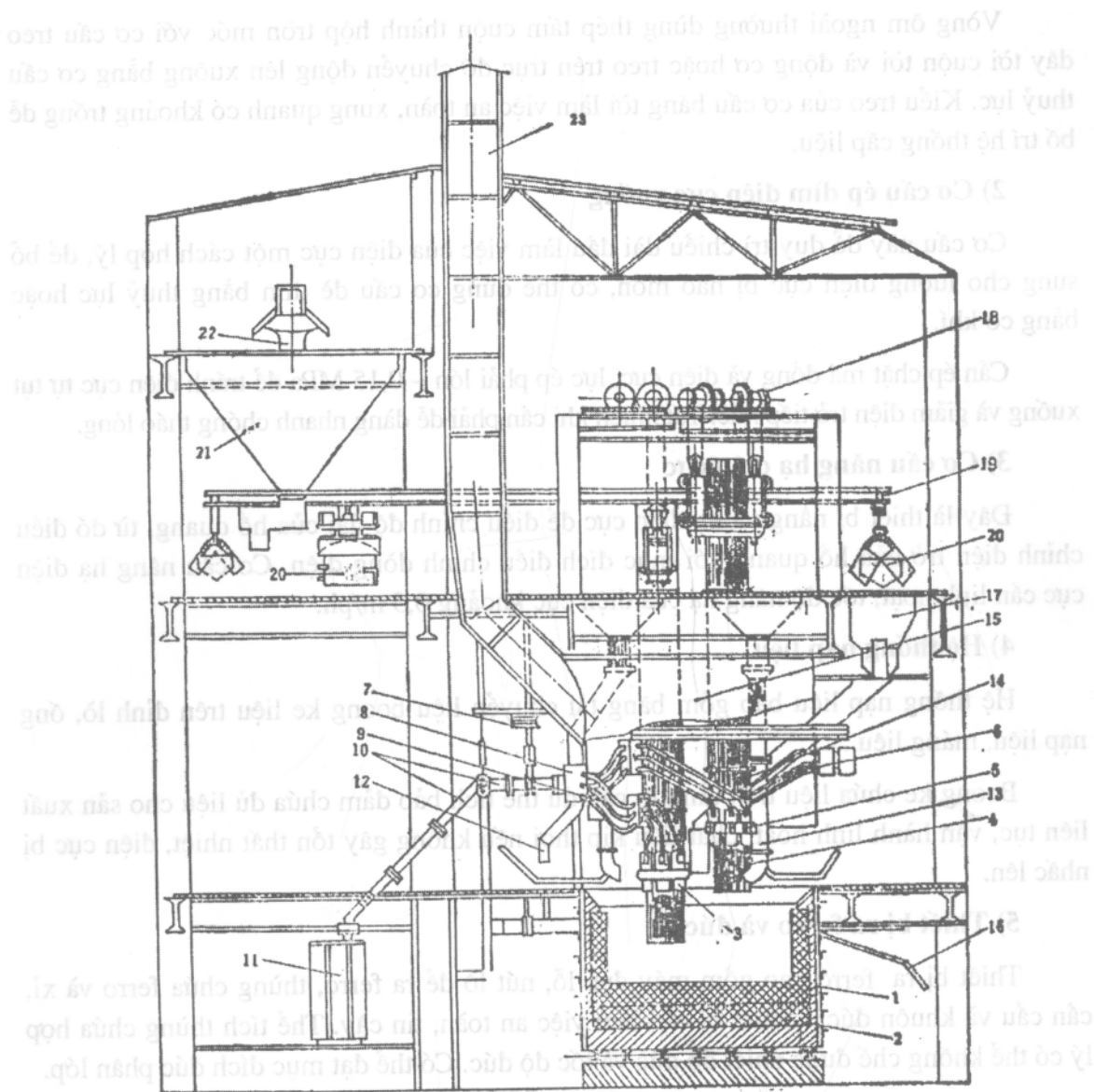
ρ - điện trở suất của vật dẫn, $\Omega \cdot \text{cm}$;

T - giới hạn độ bền của vật liệu dẫn điện, đối với đồng 0,1 MPa;

p - áp lực tiếp xúc $\sim 0,1$ MPa;

n - số điểm tiếp xúc giữa điện cực với vật dẫn.

Điện trở tiếp xúc phụ thuộc vào tính chất vật lý của tổ hợp vật dẫn. Hệ số dẫn điện của tổ hợp vật dẫn càng cao thì vật liệu dẫn điện càng mềm, tức là điện trở tiếp xúc càng nhỏ. Thực tiễn má đồng thường dùng là đồng vàng, đồng tím hoặc hợp kim đồng thanh có chứa crom.



Hình 1-6. Mặt cắt ngang xưởng lò điện hoàn nguyên cố định không nắp

- 1- Vỏ; 2- Gạch cacbon; 3- Má ô; 4- Điện cực; 5- Vòng ôm điện cực; 6- Ống đồng dẫn điện; 7- Tấm nối dây điện dịch chuyển; 8- Tấm nối dây điện cố định; 9- Cáp mềm, 10- Thanh dẫn; 11- Biến áp lò; 12, 13- Ống nạp liệu; 14- Ống kẹp; 15- Chụp khói; 16- Máy đốt thông lỗ tháo; 17- Boong ke liệu đỉnh lò; 18- Cơ cấu nâng hạ điện cực; 19- Đường ray; 20- Xe liệu; 21- Boong ke liệu; 22- Xe liệu di động; 23- Ống khói.

Các nêm chốt chặt tiếp xúc với điện cực cần có đệm tấm đồng vàng hoặc thép không gỉ không nhiễm từ, cách từ để ngắt mạch từ, giảm tổn thất sinh ra dòng cảm ứng và tổn thất nhiễm từ. Lò nhỏ có thể dùng cơ cấu ôm điện cực kiểu đầu kim hoặc kiểu đinh ốc vít chặt...

Vòng ôm ngoài thường dùng thép tấm cuộn thành hộp tròn móc với cơ cấu treo dây tời cuộn tời và động cơ hoặc treo trên trục đỡ chuyển động lên xuống bằng cơ cấu thủy lực. Kiểu treo của cơ cấu bằng tời làm việc an toàn, xung quanh có khoảng trống để bố trí hệ thống cấp liệu.

2) Cơ cấu ép dìm điện cực xuống

Cơ cấu này để duy trì chiều dài đầu làm việc của điện cực một cách hợp lý, để bổ sung cho lượng điện cực bị hao mòn, có thể dùng cơ cấu dìm bằng thủy lực hoặc bằng cơ khí.

Cần ép chặt má đồng và điện cực, lực ép phải lớn $\sim 0,15$ MPa để tránh điện cực tự tụt xuống và giảm điện trở tiếp xúc. Tất nhiên khi cần phải dễ dàng nhanh chóng tháo lỏng.

3) Cơ cấu nâng hạ điện cực

Đây là thiết bị nâng và hạ điện cực để điều chỉnh độ dài của hồ quang, từ đó điều chỉnh điện trở của hồ quang với mục đích điều chỉnh dòng điện. Cơ cấu nâng hạ điện cực cần linh hoạt, tốc độ nâng hạ của điện cực khoảng 0,5 m/ph.

4) Hệ thống nạp liệu

Hệ thống nạp liệu bao gồm băng tải chuyển liệu boong ke liệu trên đỉnh lò, ống nạp liệu, máng liệu...

Boong ke chứa liệu trên đỉnh lò cần đủ thể tích bảo đảm chứa đủ liệu cho sản xuất liên tục, vận hành linh hoạt, chất liệu kịp thời nếu không gây tổn thất nhiệt, điện cực bị nhấc lên.

5) Thiết bị ra ferro và đúc

Thiết bị ra ferro bao gồm máy đục lỗ, nút lỗ để ra ferro, thùng chứa ferro và xỉ, cần cẩu và khuôn đúc... Thiết bị cần làm việc an toàn, tin cậy. Thể tích thùng chứa hợp lý có thể khống chế được nhiệt độ đúc và tốc độ đúc. Có thể đạt mục đích đúc phân lớp.

6) Thiết bị phòng hộ

Để đảm bảo cho người làm việc tránh được nguy hiểm của khí than, bụi, hơi kim loại, nhiệt độ bức xạ. Khói phải qua chụp dẫn hết vào hệ thống lọc bụi và ống khói thải ra ngoài. Ống khói đủ lực hút, tránh để khói lan toả khắp dàn thao tác. Thải khói ra không tốt ảnh hưởng xấu đến điều kiện lao động. Phía dưới chụp khói và nắp phải cách điện tốt để tránh tổn thất do sinh ra dòng điện cảm ứng.

7) Hệ thống nước làm nguội

Hệ thống nước làm nguội vận hành bình thường là rất quan trọng. Vòng ôm, má đồng, ống dẫn điện... đều cần có nước làm nguội. Nước làm nguội phải đủ áp lực đẩy duy trì tốc độ chảy trong cơ cấu cần được làm nguội, nhiệt độ nước ra không nên để cao quá 55°C , nhiệt độ cao dễ sinh ra tích cặn nước bám quanh ống làm tắc đường ống, mất nước, cháy thiết bị. Độ cứng của nước làm nguội cần thấp. Nếu độ cứng cao quá 10 độ

tiêu chuẩn của Đức (mg/l) cần phải xử lý làm mềm nước. Thường xử lý theo kiểu trao đổi ion hoặc thủy từ để khử đi ion Mg^{++} và Ca^{++} . Toàn đường ống cấp nước cần lắp đồng hồ đo áp lực đảm bảo lớn hơn 0,2 MPa để nước chảy được thông.

1.1.4. Điện cực và sử dụng điện cực

1. Phân loại, tính năng và sử dụng

1) Yêu cầu đối với điện cực

1) Tính dẫn điện tốt, điện trở nhỏ để giảm tổn thất điện và giảm điện áp trong mạch ngắn đồng thời nâng cao điện áp hữu ích và công suất nồi lò.

2) Nhiệt độ chảy cao.

3) Hệ số giãn nở thấp, không biến dạng khi nhiệt độ thay đổi đột ngột và không sản sinh ra những vết nứt tế vi dẫn đến tăng điện trở khi nhiệt độ thay đổi gây nên nội ứng suất.

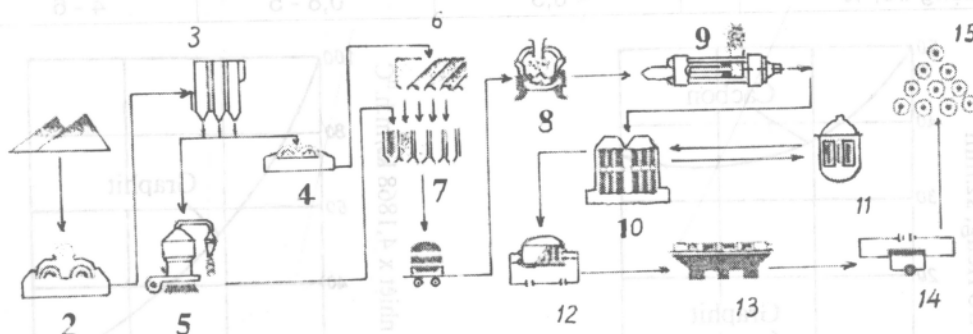
4) Có đủ độ bền cơ học ở nhiệt độ cao.

5) Tạp chất ít và không làm bẩn sản phẩm ferro.

2) Phân loại

Dựa vào công nghệ chế tạo điện cực: chia thành ba loại:

Điện cực cacbon, điện cực graphit và điện cực tự thiêu kết. Điện cực cacbon dùng nguyên liệu là than không khối ít tro, cốc luyện kim, cốc dầu mỏ... (pitch coke, petroleum coke). Phối liệu theo một tỷ lệ nhất định trộn đều rồi cho chất dính kết là dầu cốc than mỡ và dầu cốc dầu mỏ. Khuấy trộn ở nhiệt độ thích hợp rồi ép hình, cuối cùng là cho vào nung thiêu kết thành sản phẩm điện cực cacbon.



Hình 1-7. Lưu trình sản xuất điện cực graphit.

- 1- Bãi để nguyên liệu khô; 2- Máy nghiền đập nhỏ; 3- Nung liệu; 4- Máy đập thô;
5- Máy nghiền; 6- Sàng phân loại; 7- Phối liệu; 8- Máy trộn; 9- Máy đùn ép; 10- Thiêu kết;
11- Ủ đều; 12- Graphit hoá; 13- Máy gia công; 14- Kiểm tra; 15- Thành phẩm.

Điện cực graphit dùng nguyên liệu là các loại cốc dầu mỡ và cốc than mỡ (pitch coke, petroleum coke) ép thành điện cực cacbon, sau đó graphit hoá ở nhiệt độ 2273 – 2773 K trong lò điện trở tạo thành điện cực graphit. Lưu trình sản xuất như ở hình 1-7.

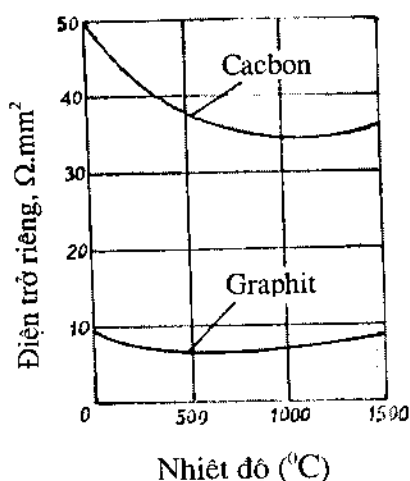
Điện cực tự thiêu dùng nguyên liệu là than không khói, than cốc, hắc ín (pitch) và dầu cốc than mỡ trộn theo một phối liệu đã định, nung ở một nhiệt độ được xác định tạo thành hồ liệu điện cực. Cho hồ liệu điện cực vào ống bằng thép tấm cuộn tròn gọi là vỏ điện cực đã lắp sẵn trong lò điện. Sau đó qua quá trình thiêu kết cốc hoá. Điện cực này sử dụng liên tục (vừa sử dụng, vừa thiêu kết, vừa nạp hồ liệu điện cực và ống thép cứ nối dài thêm). Điện cực tự thiêu không chỉ vì công nghệ chế tạo đơn giản, giá thành thấp mà còn thích hợp với tính chất của sản xuất ferro trong lò hoàn nguyên nên được sử dụng rộng rãi.

3) Tính năng

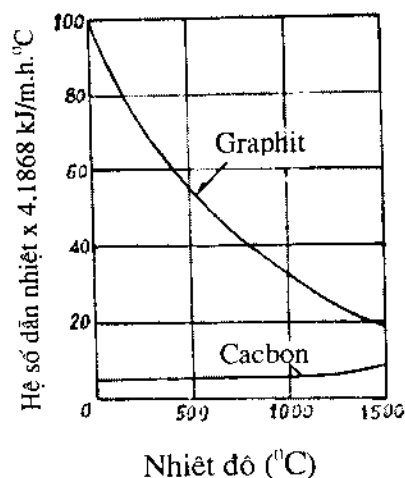
Tính năng của ba loại điện cực như bảng 1-4.

Bảng 1-4

Tính năng	Điện cực graphit	Điện cực cacbon	Điện cực tự thiêu
Tỷ trọng giả, g/cm ³	1,55 - 1,70	1,50 - 1,60	1,45 - 1,55
Tỷ trọng thật, g/cm ³	2,21 - 2,25	1,95 - 2,15	1,85 - 1,95
Độ xốp, %	24 - 30	20 - 28	< 20
Điện trở theo đơn vị chiều dài, $\Omega \cdot \text{cm}$	6 - 12.10 ⁻⁴	21 - 50.10 ⁻⁴	55 - 80.10 ⁻⁴
Hệ số giãn dài (293-1273) K	1,5 - 2,8.10 ⁻⁶ /K	3,0 - 3,8.10 ⁻⁶ /K	5.10 ⁻⁶ /K
Hệ số dẫn nhiệt (293K) kJ/m.h.°C	418 - 670	25,1 - 104,7	25,1 - 418
Độ bền nén, kgf/cm ²	200 - 450	200 - 220	250 - 350
Độ bền uốn, kgf/cm ²	65 - 250	~60	50 - 100
Độ bền kéo, kgf/cm	35 - 175	~25	30 - 50
Hàm lượng tro, %	< 0,5	0,8 - 5	4 - 6



Hình 1-8. Sự thay đổi điện trở riêng theo nhiệt độ



Hình 1-9. Sự thay đổi hệ số dẫn nhiệt theo nhiệt độ

Trong sản xuất, điều mong muốn là có được điện cực mà điện trở và hệ số giãn dài nhỏ và hệ số dẫn nhiệt, dẫn điện, cường độ kéo, cường độ nén lớn. Từ bảng trên cho ta thấy điện cực graphit là tốt nhất. Khi nhiệt độ tăng thì các tính năng cũng thay đổi theo. Điện trở là thông số quan trọng số một. Hình 1-8 và hình 1-9 trình bày quan hệ giữa điện trở và độ dẫn nhiệt với nhiệt độ của điện cực cacbon và điện cực graphit.

Điện cực tự thiêu là điện cực tinh thể cacbon không đồng đều nên tính năng kém điện cực cacbon một chút.

Mặc dù điện cực tự thiêu có nhiều tính năng kém hai loại điện cực graphit và cacbon, nhưng có thể tăng đường kính điện cực để bù lại thì lại phù hợp với yêu cầu của lò điện hoàn nguyên, vì đường kính điện cực lớn, mật độ dòng điện thấp. Trên thực tế công nghệ chế tạo điện cực graphit có đường kính lớn rất khó. Điện cực graphit có đường kính lớn nhất đến nay chỉ tới 600 ~ 700 mm, còn điện cực tự thiêu thì có thể chế tạo lớn hơn nhiều để thỏa mãn yêu cầu của luyện ferro. Ngoài ra, giá thành của điện cực tự thiêu thấp hơn nên được sử dụng rộng rãi trong sản xuất ferro.

4) Sử dụng

Điện cực tự thiêu dùng rộng rãi trong sản xuất ferro như luyện FeSi, hợp kim SiCr, SiMn, SiCa, FeW và FeMn, FeCr chứa cacbon các loại. Điện cực tự thiêu để làm tăng cacbon và sắt vào sản phẩm (do có vỏ thép) cho nên khi sản xuất ferro chứa cacbon cực thấp như FeCr, chứa ít Fe như silic kết tinh và kim loại Mn thì phải dùng điện cực cacbon hoặc điện cực graphit.

2. Chế tạo điện cực tự thiêu

1) Cấu tạo của điện cực tự thiêu

Điện cực tự thiêu có vỏ ngoài bằng thép tấm cuộn tròn hàn rãnh tạo thành ống trong chất hồ điện cực và ở nhiệt độ cao tự thiêu kết. Như vậy điện cực tự thiêu không có khớp nối như điện cực graphit (chiếm tới 15 - 20% điện cực), đường kính lớn, công nghệ sản xuất đơn giản, giá thành thấp.

1) Chế tạo và tác dụng của vỏ thép

Vỏ điện cực là ống thép hàn rãnh, vừa làm "khuôn" của hồ điện cực thiêu kết vừa có thể nâng cao độ bền của điện cực. Khi điện cực chưa thiêu kết nó còn chuyển tải một phần dòng điện. Để nâng cao hơn độ bền cơ và chuyển tải dòng điện, phía trong ống có hàn thêm các gân phân bố đều theo chiều dài ống. Mỗi gân còn cắt chẻ ra nhiều đầu như trên hình 1-10, các gân này có tác dụng tăng diện tích tiếp xúc giữa vỏ và hồ điện cực. Bởi vì điện cực nằm trong khoảng má ôm giữ điện cực là chưa thiêu kết, chỉ ở phía dưới mới thiêu kết xong; phần chưa thiêu kết dẫn điện rất kém nên có thêm gân tăng được độ dẫn điện của điện cực, đồng thời có nhiều gân sẽ tăng thêm độ bền cơ học cho điện cực. Diện tích gân ngang dọc theo ống làm tăng diện tích tiếp xúc giữa hồ điện cực với vỏ

ngoài, làm điện cực khít chặt hơn. Tất nhiên chiều cao của gân cũng như số gân phụ thuộc vào đường kính điện cực và chiều dày tấm thép (bảng 1-5).

Bảng 1-5

Đường kính điện cực (mm)	Chiều dày của tấm thép (mm)	Số lượng gân (mm)	Chiều cao gân (mm)
200 - 300	0,6 - 1,0	2 - 3	45 - 60
300 - 600	1,0 - 1,25	3 - 5	60 - 150
600 - 900	1,25 - 1,50	5 - 7	150 - 200
900 - 1200	1,50 - 2,0	7 - 9	200 - 260
1200 - 1500	2,0 - 2,5	9 - 16	260 - 350

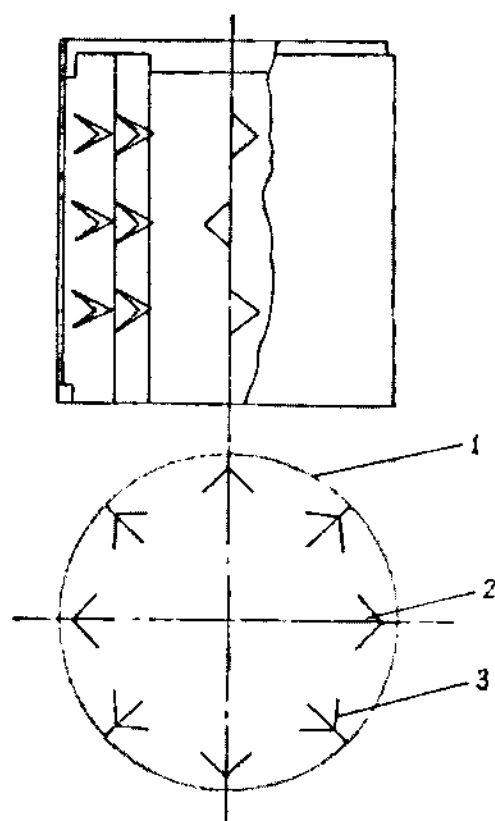
Cách nối vỏ điện cực: Mỗi vỏ ống đường kính đầu trên lớn hơn đường kính đầu dưới một chút, như vậy ống sau có thể đút ngáp vào ống trước, rồi hàn lại. Nhưng đối với điện cực có đường kính lớn thì không cần như vậy, đường kính hai đầu bằng nhau, mà chỉ cần phía trong mỗi đầu hàn tấp một miếng thép rộng khoảng 20 - 30 mm chừa ra 50 - 70 mm để cắm ngáp vào nhau rồi hàn lại là được. Vỏ điện cực có đường kính lớn phải hàn liên tục, các vành gân phải cách đều nhau. Vỏ ống phải đảm bảo đúng kỹ thuật về độ tròn và kích thước, dùng thép tấm cacbon chưa bị han gỉ.

2) Hồ điện cực

a. Nguyên liệu

Nguyên liệu chế tạo hồ điện cực bao gồm cacbon thể rắn và chất dính kết. Chất lượng hồ điện cực có liên quan đến thành phần phối liệu và công nghệ thiêu kết.

Nguyên liệu cacbon rắn là than không khói, cốc luyện kim, cốc dầu mỏ và nhựa đường với điện cực graphit phế thải đập vụn. Than không khói đặc chắc, chứa cacbon cao, chất bốc ít, giá thành hạ. Dùng than không khói có thể nâng cao tính dẫn nhiệt và dẫn điện của điện cực. Chất dính kết có hắc ín (pitch) và dầu luyện than cốc (dầu cốc),



Hình 1-10. Vỏ thép điện cực tự thiêu
1- Vỏ thép ; 2- Gân ; 3- Chẽ 3 nhánh.

dùng dầu cốc để điều chỉnh điểm biến mềm; khi thiêu kết chất dính kết trong hồ điện cực sẽ phân huỷ giải phóng chất bốc, còn lại cacbon phân bố đều bao chắc quanh các cục than, có tác dụng làm cho điện cực trở thành một khối rắn chắc- kết cốc.

b. Yêu cầu đối với nguyên liệu

Than không khói: Hàm lượng tro dưới 8%, chất bốc dưới 5%, S thấp. Trước khi dùng cần nung cách ly với không khí ở nhiệt độ 1473K kéo dài 13 - 24 h trong lò đứng hoặc thùng quay để khử hết chất bốc, tăng tính ổn định nhiệt tăng độ dẫn điện và độ bền cơ.

Than cốc: Hàm lượng tro dưới 14%, trước khi đưa vào sử dụng phải nung ở nhiệt độ thấp và sấy khô. Cốc hắc ín là sản phẩm do chưng cất dầu cốc ở nhiệt độ cao hoặc kéo dài thời gian cốc hoá.

Cốc dầu mỏ là cặn dầu thu được qua cốc hoá. Hai loại cốc hắc ín và cốc dầu mỏ yêu cầu hàm lượng tro dưới 1%, hàm lượng chất bốc trong cốc hắc ín dưới 1%, còn cốc dầu mỏ < 7%. Trước khi sử dụng đều phải nung thiêu.

Chất dính kết: Hắc ín là sản phẩm của chưng cất dầu cốc. Dựa vào nhiệt độ biến mềm khác nhau mà chia hắc ín ra làm hắc ín cứng, hắc ín trung bình và hắc ín mềm. Sản xuất hồ điện cực thường dùng các loại hắc ín trung bình có nhiệt độ biến mềm vào khoảng 338 - 348K, cacbon tự do 18 - 25%, chất bốc 55 - 70%, tro dưới 0,5%, nước dưới 5%. Dầu cốc là sản phẩm dạng lỏng của chưng cất than mỡ chuyển từ màu nâu đến màu đen. Yêu cầu nước dưới 4%, tro dưới 0,15%, cacbon tự do dưới 10%. Hắc ín và dầu cốc đều phải khử nước rồi mới sử dụng.

c. Yêu cầu đối với hồ điện cực

Phối liệu hồ điện cực là tính tỷ lệ các loại vật liệu ở thể rắn, độ hạt, nhiệt độ biến mềm của chất kết dính và số lượng dùng.

Hồ điện cực: loại trên 50% than không khói, độ cục than không khói dưới 20 mm chiếm 45 - 85%, còn lại là than cốc dưới 0,75 mm. Để tăng tính dẫn nhiệt dẫn điện nên thêm điện cực graphit đập nhỏ 0 - 8 mm, có hàm lượng tro dưới 1%. Trong phối liệu, cục nhỏ nên chiếm đa phần (50 - 60%) mục đích là để được điện cực tự thiêu có độ bền cao, đặc chắc và tính dẫn điện tốt.

Nhiệt độ biến mềm của chất dính kết ảnh hưởng đến quá trình thiêu kết điện cực, nhiệt độ biến mềm cao, khó thiêu kết, nhưng nếu thấp quá thiêu kết quá sớm. Không chế nhiệt độ biến mềm hồ điện cực khoảng 330K - 338K. Lượng chất dính kết thông thường chiếm khoảng 20 - 24%, nếu quá ít chất dính kết, điện cực thiêu kết quá sớm, còn nếu quá nhiều điện cực khó thiêu kết, hạt than rắn và chất dính kết phân lớp tạo nên sự co ngót trong điện cực.

Một số phối liệu hồ điện cực và tính năng của điện cực tự thiêu xem ở bảng 1-6 và 1-7.

Bảng 1-6**Phối liệu hồ điện cực tự thiêu**

Nguyên liệu		Loại tiêu chuẩn	Loại phi tiêu chuẩn
Liệu rắn	Than không khói	$59 \pm 3\%$	$50 \pm 2\%$
	Cốc luyện kim	$41 \pm 3\%$	
	Cốc dầu và cốc hắc ín		$33 \pm 2\%$
	Graphit đập		$17 \pm 2\%$
Chất dính kết	Hắc ín (nhiệt độ biến mềm 238K) Hắc ín hoặc dầu cốc (biến mềm $328K \pm 2$)	$22 \pm 2\%$	$22 \pm 2\%$

Bảng 1-7**Tính năng điện cực tự thiêu**

Loại	Tỷ trọng thật, g/cm ³	Tỷ trọng giả, g/cm ³	Độ xốp, %	Độ bền kéo, kgf/cm ²	Điện trở riêng, Ω.mm ² /m
Tiêu chuẩn	1,80 - 1,90	1,40 - 1,55	16 - 22	300 - 450	70 - 85
Phi tiêu chuẩn	1,90 - 1,93	1,45	23,7 - 24,4	229 - 249	57,4 - 58,8

d. Quá trình sản xuất hồ điện cực:

Trước tiên cho cacbon rắn vào thùng trộn, trộn khô 15 - 25 phút sau đó cho chất dính kết (hắc ín và dầu cốc) trộn tiếp 40 phút. Trộn làm cho bề mặt của từng hạt liệu rắn bám đều chất dính kết và dính lại với nhau tạo thành hồ liệu điện cực. Thùng trộn có sử dụng khí nóng và các nguồn nhiệt khác để nung nóng, đảm bảo nhiệt độ trộn khoảng 393 - 403K. Hồ điện cực đã trộn tốt cho vào máy tạo hình ép bánh, làm nguội xong tạo thành từng khối (cục) hồ điện cực. Chất đóng, cho vào kho và chuyển đến nơi sử dụng. Chú ý tránh nước mưa và bụi bặm cũng như tạp chất dính vào làm giảm chất lượng hồ điện cực.

2) Thiêu kết điện cực**1) Nguồn nhiệt để thiêu kết điện cực tự thiêu**

Trong quá trình luyện, điện cực bị tiêu hao phải hạ xuống dần dần, nhiệt độ hồ điện cực cũng nâng cao dần dần và chất bốc thoát ra, điện cực thiêu kết. Có ba nguồn nhiệt cung cấp cho quá trình thiêu kết.

1) Nhiệt điện trở của điện cực do dòng điện đi qua điện cực:

$$Q = 1,005 I^2 R.t$$

Q- nhiệt điện trở, J;

I- dòng điện đi qua điện cực gây phát nhiệt, A;

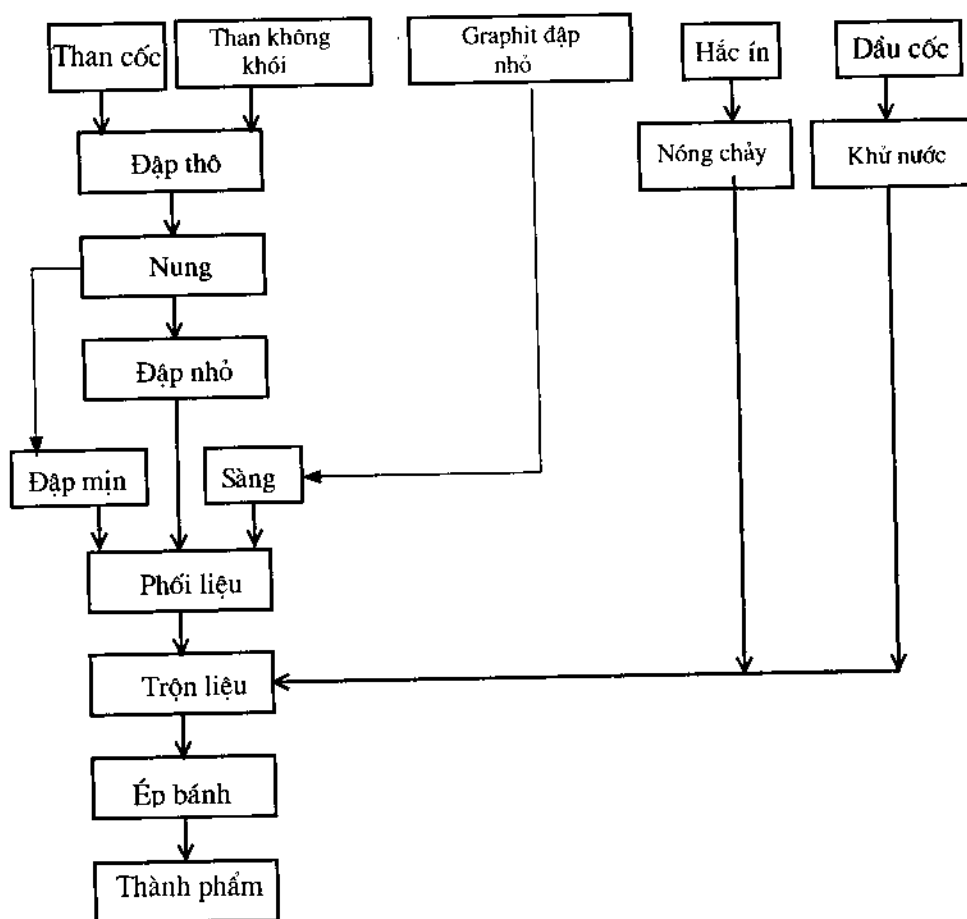
R - điện trở của điện cực, Ω ;

t - thời gian, s.

Dòng điện sinh ra nhiệt điện trở tiêu tốn khoảng 3-5 % tổng dòng điện vào lò.

2) Nhiệt truyền dẫn từ đầu điện cực đi lên, làm cho hồ điện cực đi xuống được gia nhiệt.

3) Bức xạ nhiệt từ miệng lò và nhiệt của dòng khí thải truyền vào.



Hình 1-11. Lưu trình sản xuất hồ điện cực.

Điện cực tự thiêu kết chủ yếu dựa vào nguồn nhiệt điện trở của điện cực. Đối với lò kín có nắp thì hầu như không có nguồn nhiệt thứ ba. Cho nên nên dùng cốc dầu mỡ, cốc hắc ín và điện cực graphit đập vụn tạo thành liệu có tính dẫn nhiệt, dẫn điện tốt và cần khống chế nhiệt độ biến mềm của hồ điện cực thấp để tăng tốc độ thiêu kết.

2) Thiêu kết điện cực tự thiêu

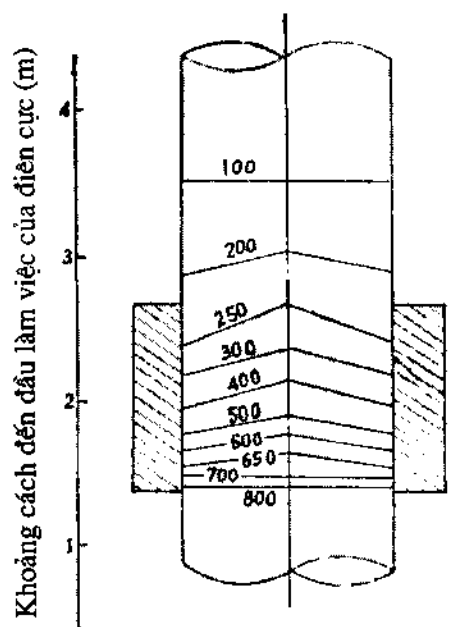
Quá trình thiêu kết điện cực là một quá trình nâng nhiệt, chất dính kết phân giải thoát chất bốc ra ngoài. Sự phân bố nhiệt độ trong quá trình thiêu kết như trên hình 1-12. Có thể chia ra làm ba giai đoạn:

Giai đoạn 1: Nhiệt độ tăng từ nhiệt độ phòng đến 473K - Hồ điện cực bắt đầu chảy mềm cho đến khi toàn bộ là một dung dịch sệt. Nước và hợp chất có điểm sôi thấp bắt đầu bốc hơi.

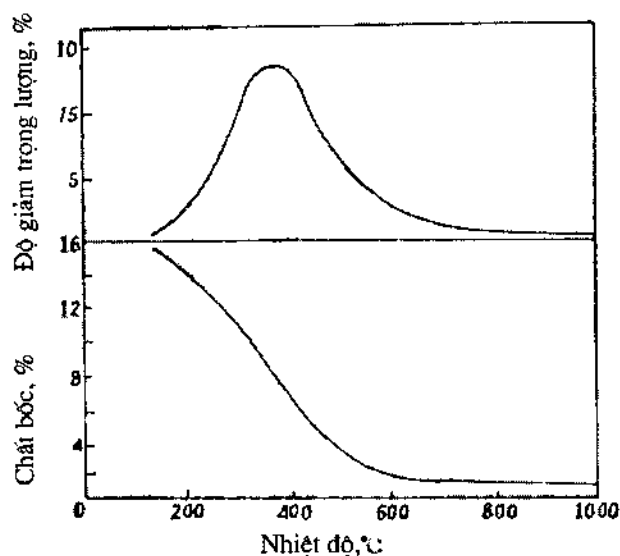
Giai đoạn 2: Nhiệt độ từ 473K - 873K - Toàn bộ chất bốc phân giải thoát khí và chất bốc ở nhiệt độ 673K phân giải mãnh liệt, hồ điện cực từ dẻo dần dần thành cứng.

Giai đoạn 3: Nhiệt độ từ 873 - 1073K. Chất bốc còn lại sau cùng tiếp tục bốc hết. Qua 4 đến 8 h phần điện cực ra khỏi má ôm đồng cơ bản kết thúc quá trình thiêu kết.

Chất bốc của hồ điện cực thoát ra ngoài bằng hai đường khe hở giữa điện cực và lớp vỏ thép tạo ra trong quá trình thiêu kết, ở nhiệt độ thấp thoát ra qua đầu hở phía trên của điện cực.



Hình 1-12. Phân bố nhiệt độ trên mặt cắt dọc của điện cực



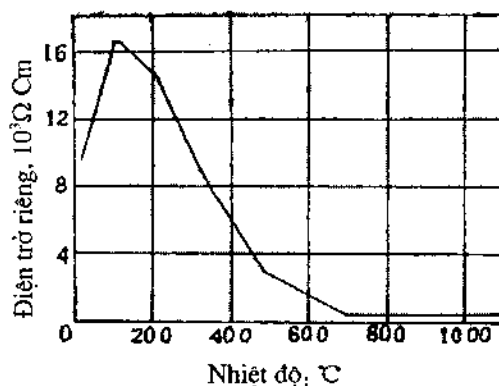
Hình 1-13. Quan hệ giữa nhiệt độ, chất bốc và độ giảm trọng lượng trong quá trình thiêu kết

3) Sự thay đổi tính chất hoá lý trong quá trình thiêu kết điện cực

a) Mối quan hệ giữa hàm lượng chất bốc, sự giảm trọng lượng và nhiệt độ hồ điện cực trong quá trình thiêu kết như trên hình 1-13. Hàm lượng chất bốc giảm dần dần theo sự tăng lên của nhiệt độ.

b) Điện trở của hồ điện cực ở nhiệt độ thấp rất lớn và giảm dần trong quá trình thiêu kết khi nhiệt độ tăng lên (hình 1-14).

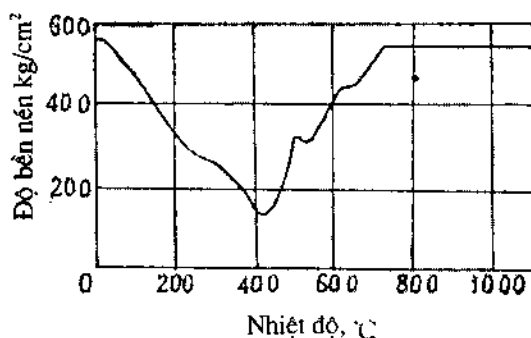
Khi nhiệt độ dưới 373 K, hắc ín nóng chảy điện trở của hồ điện cực tăng dần, đến nhiệt độ 373K - 973K thì điện trở lại giảm xuống rất nhanh, khi nhiệt độ tiếp tục tăng điện trở vẫn giảm nhưng chậm lại. Đến 1173K điện trở là $82 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$, 1273K điện trở là $65 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$, 1473K điện trở là $55 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$. Từ đây phần lớn dòng điện đi qua điện cực đã thiêu kết xong ở phía dưới má đồng để vào lò. Nơi má đồng tiếp xúc với phần điện cực chưa thiêu kết xong thì phần lớn dòng điện đi theo vỏ thép của điện cực vào lò. Chính thế rất có thể gây ra sự cố là dòng điện đánh thủng vỏ thép làm chảy hồ điện cực ra ngoài.



Hình 1-14. Quan hệ giữa điện trở riêng của điện cực tự thiêu với nhiệt độ

c) Độ bền của điện cực trong quá trình thiêu kết tăng lên dần (hình 1-15); nhiệt độ dưới 673K điện cực biến mềm độ bền cơ giảm, khi nhiệt độ từ 673 - 973K thì độ bền cơ học của điện cực tăng dần đến giá trị cao nhất và đến 1473K thì hầu như không đổi.

Tốc độ thiêu kết của điện cực ảnh hưởng nhiều đến chất lượng điện cực. Tính năng vật lý thay đổi theo tốc độ gia nhiệt của điện cực như ở bảng 1-8. Tốc độ thiêu kết quá nhanh, độ xốp tăng lên, tính dẫn nhiệt, dẫn điện và độ bền cơ đều giảm.



Hình 1-15. Sự thay đổi độ bền cơ của điện cực trong toàn bộ quá trình thiêu kết

Ảnh hưởng của tốc độ thiêu kết đến các tính năng của điện cực

Tốc độ nâng nhiệt, K/h	Tỷ trọng giả, g/cm ³	Điện trở, $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	Độ xốp, %	Độ bền nén, kgf/cm ²
15	1,516	22,57	60,91	557
25	1,495	23,47	64,70	515
50	1,479	24,46	65,80	510
100	1,436	26,66	77,28	416
200	1,419	27,53	78,24	400

3) Nối và hạ điện cực

1) Nối dài vỏ điện cực

Trong quá trình luyện, điện cực không ngừng bị tiêu hao phải hạ xuống nên phải kịp thời nối dài vỏ điện cực để điền liệu hồ điện cực vào. Vỏ thép trước khi nối phải kiểm tra, nếu méo phải nắn tròn lại, nếu biến dạng quá nhiều, long các vết hàn và gỉ nghiêm trọng thì không được dùng. Lúc lắp, vỏ mới cắm ngáp vào đầu vỏ đang dùng đảm bảo thẳng tắp, các gân trong hoàn toàn khớp vào nhau. Nên dùng hàn hơi để hàn nối vỏ lại với nhau, cần hàn kín và chắc. Trước tiên hàn đều 4 điểm xung quanh. Nếu điện cực có đai thì phải hàn đai đều vào hai vỏ.

2) Chất hồ điện cực

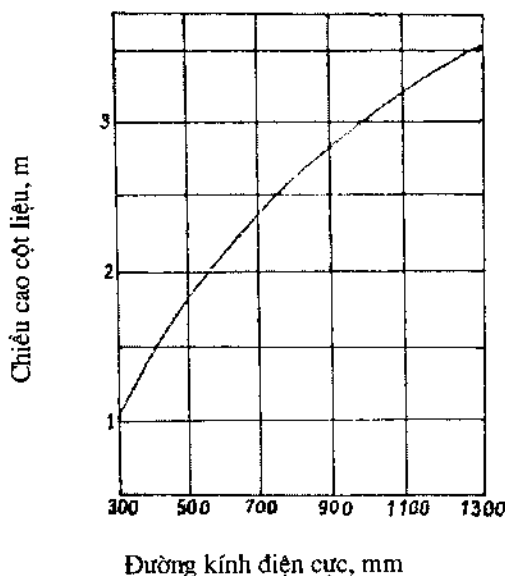
Trước lúc chất hồ điện cực cần đập nhỏ để kích thước cực liệu không lớn hơn khoảng cách giữa các gân, nếu không sẽ bị treo liệu. Cần quy định số lượng hồ điện cực chất vào mỗi lần, không chế chiều cao cột liệu có liên quan đến dung lượng lò, đường kính điện cực, điều kiện làm việc, tính chất của liệu lò và thời tiết xung quanh, nhưng chủ yếu quyết định bởi đường kính điện cực, hình 1-16 cho thấy mối quan hệ này. Không chế chiều cao cột liệu liên quan đến độ đặc chắc và độ bền cơ của điện cực tự thiêu.

Không chế cột liệu quá cao hạt liệu thô và nhỏ của hồ điện cực dễ bị phân tầng tách riêng hoặc áp lực quá lớn làm hỏng vỏ điện cực; ngược lại cột liệu quá thấp áp lực biên nhỏ điền đầy không khít khó được điện cực đặc chắc, nghiêm trọng có thể làm cho lớp thiêu kết trên không dính được với lớp dưới. Mỗi lần chất xong nên lấy miếng gỗ che để bụi khỏi bay vào.

3) Hạ điện cực

Để đảm bảo đầu điện cực làm việc có một chiều dài nhất định thì tốc độ thiêu kết và tốc độ tiêu hao phải bằng nhau, trong từng khoảng thời gian nhất định phải hạ điện cực để điện cực làm việc trong điều kiện bình thường. Trên thực tế không như vậy, luôn xảy ra một nguyên nhân nào đó, thí dụ điện cực vùi vào lớp liệu quá nông không thể cứ

theo thời gian quy định mới hạ điện cực hoặc ngược lại điện cực vùi vào liệu quá sâu, điện cực thiêu kết không kịp để gây ra thùng vỏ chảy hồ điện cực ra ngoài. Bởi vậy cho nên không thể xem thường ảnh hưởng của thao tác công nghệ luyện đến sự thiêu kết của điện cực. Cần phải đảm bảo thao tác luyện bình thường để tạo điều kiện cho điện cực trong trạng thái làm việc bình thường, tức là định kỳ hạ điện cực. Thông thường lò hở (không nắp) không có cơ cấu ấn điện cực thì cứ 8 đến 12 h lại hạ điện cực 200 mm, còn có cơ cấu ấn điện cực và lò kín (có nắp) thì cứ 4 đến 6h hạ điện cực 100 mm. Cũng có lúc đối với lò kín quy định cứ mỗi giờ hạ điện cực 1 lần 20 mm mà không giảm phụ tải.



Hình 1-16. Quan hệ giữa chiều cao cột liệu với đường kính điện cực

Do nguyên nhân của thao tác có thể làm thay đổi đoạn làm việc của điện cực, cần phải kịp thời điều chỉnh tình trạng lò, nhanh chóng khôi phục đầu của điện cực làm việc bình thường hoặc có thể điều chỉnh lượng gió làm nguội khổng chế tốc độ thiêu kết để thay đổi thời gian hạ điện cực và chiều dài điện cực.

Tình trạng lò bình thường mà điện cực thiêu kết xong quá sớm hoặc chưa thiêu kết xong thì lại phải thay đổi phương án phối liệu hồ điện cực. Thông thường tiến hành hạ điện cực sau khi ra ferro để tránh chuyển dịch điện cực lên xuống lúc luyện làm ảnh hưởng quá trình sản xuất bình thường, cũng như lúc tháo xỉ và ferro.

Lúc hạ điện cực cần giảm phụ tải 20 - 25% để tránh phát hồ quang trong điện cực gây sự cố gây điện cực. Do cơ cấu hộp giữ điện cực khác nhau, phương pháp hạ điện cực cũng khác nhau.

Khi hạ điện cực có lúc phát hiện điện cực chưa thiêu kết xong, thấy bốc khói chứng tỏ có thể chất dính kết quá nhiều hoặc một nguyên nhân nào khác, nên giảm chiều dài làm việc của điện cực hoặc kéo dài thêm thời gian hạ điện cực hoặc giảm lượng gió làm nguội.

Có lúc thiêu kết kết thúc quá sớm, điện cực và má đồng không thể ép chặt vào nhau sinh ra hiện tượng đánh hồ quang. Nguyên nhân là do để thời gian hạ điện cực quá dài, má đồng và vỏ điện cực không tiếp xúc tốt như vậy lại phải tăng lượng gió làm nguội.

4) Sự cố và cách xử lý

Sự cố thường xảy ra đối với điện cực là: treo liệu hồ điện cực, chảy hồ điện cực, nứt gãy mềm và nứt gãy cứng.

a. Treo liệu hồ điện cực

Liệu do cực lớn quá tạo ra trong bản thân cột liệu những khoảng trống tương đối lớn gọi là treo liệu. Nguyên nhân có thể là nhiệt độ phía trên cột liệu thấp, hồ điện cực không thể nóng chảy để chảy xuống dưới, cực liệu lớn hoặc liệu bị kẹp chặt giữa hai thanh gân. ở các nước xứ lạnh thường xảy ra trong mùa đông lúc khai lò mới. Phần lớn gặp ở lò kín (có nắp) hoặc cột liệu quá cao.

Cần xử lý kịp thời để tránh làm cháy má đồng hoặc vỏ thép, trầm trọng điện cực có thể bị đứt. Biện pháp xử lý như sau:

+ Dùng thanh gỗ gõ mạnh vào xung quanh điện cực làm cho liệu tụt xuống (đối với lò kín).

+ Dùng gió thổi làm nguội để liệu nóng chảy phía trên tụt xuống (đối với lò hở).

+ Dùng xà beng chọc mạnh vào cột liệu ở đầu trên điện cực.

+ Thận trọng đối với lò kín. Phải ngừng điện, đục thủng chỗ treo liệu di chuyển liệu mới vào hoặc gia nhiệt cho liệu chảy xuống tự diễn đầy xong rồi hàn kín lại.

b. Chảy hồ điện cực

Hồ điện cực lỏng chảy qua vỏ thép bị chọc thủng. Nguyên nhân có thể:

+ Chất lượng vỏ thép không tốt, rãnh hàn bị nứt.

+ Má đồng và vỏ thép chỉ tiếp xúc từng phần nên bị đánh hồ quang chọc thủng vỏ thép.

+ Khi hạ điện cực không giảm phụ tải hoặc vì khi điện cực tụt xuống quá dài làm vỏ điện cực chịu phụ tải quá lớn mà bị chọc thủng.

Phương pháp xử lý

Sự cố thường xảy ra sau khi hạ điện cực không lâu. Nên lập tức tắt điện, mở to quạt gió tìm cho ra nơi chảy liệu. Khi lỗ thủng không lớn, hồ điện cực chảy không

nhiều, dùng dây amiang nút chặt lỗ thủng đó lại và dịch má đồng đến ép chặt lỗ thủng, cấp điện từ từ nâng nhiệt. Nếu lỗ quá lớn không có cách nào nút được đành phải để hồ điện cực chảy hết, hàn chỗ thủng lại, đồng thời dịch ép chặt vào má đồng. Sau đó bù số hồ điện cực chảy ra, thiêu kết lại.

c. Nứt gãy mềm

Nơi điện cực chưa thiêu kết tốt sinh ra nứt vỡ gọi là nứt mềm. Nguyên nhân giống như chảy hồ điện cực nhưng điện cực bị hỏng trầm trọng hơn chảy hồ điện cực, có khi cũng vì má đồng ép không chặt vào vỏ điện cực làm cho điện cực đứt rơi xuống tạo thành nứt gãy mềm.

Khi xảy ra nứt gãy mềm, lập tức tắt điện, đồng thời thổi gió hết công suất. Nếu hồ điện cực chảy ra không nhiều có thể phải dùng biện pháp hàn chỗ vỡ xong rồi dịch chuyển chỗ vỡ vào phía trong má đồng ép chặt, dùng điện áp thấp thiêu kết pha đó. Sau khi thiêu kết xong nhắc điện cực lên, cấp điện bình thường, cách này thường mất nhiều thời gian hàng chục giờ đồng hồ. Nếu không thể ép nối được phải lấy đầu đứt bỏ đi, làm mới, thiêu kết lại pha điện cực đó.

d. Nứt gãy cứng

Điện cực đã thiêu kết tốt làm việc bình thường lại bị nứt gãy gọi là nứt gãy cứng. Nguyên nhân có thể:

- + Có tạp chất lẫn trong hồ điện cực hoặc quá trình thiêu kết các hạt liệu to nhỏ phân lớp hạ thấp độ bền của điện cực.
- + Phối liệu hồ điện cực không thoả đáng.
- + Chất lượng liệu không tốt, tính ổn định nóng lạnh đột ngột kém khi điện cực lên xuống không đều nhau sinh ra ứng suất làm cho điện cực bị nứt gãy.

Xử lý: Lập tức ngắt điện nếu đầu đứt quá dài, nên lấy ra. Căn cứ vào tình trạng thiêu kết của điện cực và chiều dài từ má đồng trở xuống, hạ điện cực sau đó dùng biện pháp thiêu kết pha chết. Nếu đoạn đứt ngắn khó lấy ra, nhất là đối với lò kín, có thể ép đầu gãy đó chìm xuống liệu nóng chảy để tự thiêu huỷ, hạ điện cực, cấp điện từ từ nâng phụ tải thiêu kết phần gãy. Sau khi ngắt điện thường xuất hiện đứt gãy cứng. Có thể kiểm tra xem cách phối liệu hồ điện cực, tăng tỷ lệ liệu có tính dẫn điện tốt. Thực tế đã chứng minh tăng thích đáng tỷ lệ điện cực graphit đập vụn có thể thu được hiệu quả khá tốt.

5) Tiêu hao điện cực

Hạ thấp lượng tiêu hao điện cực là một công việc rất có ý nghĩa. Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến lượng tiêu hao điện cực như chủng loại và chất lượng điện cực, mật độ dòng của điện cực, chủng loại sản phẩm, công nghệ luyện và trình độ thao tác... Tăng lượng tiêu hao điện cực cũng thường tăng lượng tiêu hao điện cực. Bảng 1-9 đưa ra lượng tiêu hao điện cực cho các chủng loại sản phẩm.

Bảng 1-9**Lượng tiêu hao điện cực cho các loại sản phẩm**

Sản phẩm	Loại điện cực	Lượng tiêu hao, kg/t	Ghi chú
FeSi ₇₅	tự thiêu	50-60	
FeSi ₄₅	tự thiêu	35-40	
Si kết tinh	graphit	80-90	
SiCa	tự thiêu	200-250	
FeMn cacbon	tự thiêu	30-35	Có trợ dung
FeMn cacbon	tự thiêu	15 - 20	Không trợ dung
SiMn (Si cao)	tự thiêu	65 - 70	
SiMn	tự thiêu	30 - 40	
FeMnC vừa, thấp	tự thiêu	25 - 30	
FeMnC vừa, thấp	graphit	20 - 25	
Kim loại Mn	graphit	30 - 35	
FeCr cacbon	tự thiêu	20 - 25	
SiCr	tự thiêu	40 - 45	
FeCr C vừa, thấp	tự thiêu	35 - 40	
FeCr C vừa, thấp	graphit	15 - 25	
FeCr C vừa, cực thấp	graphit	15 - 20	Nhiệt điện silic
FeCr C vừa, cực thấp	graphit	5	Chân không
FeW	tự thiêu	50 - 55	
FeV	graphit	25 - 35	
FeP	graphit	5 - 10	
Xỉ Mn cao	tự thiêu	8 - 10	
Xỉ Mn cao	graphit	6 - 8	

3. Sử dụng điện cực rỗng

Để nâng cao hiệu quả kinh tế, năm 1960 Công ty liên hợp than điện cực New York (Mỹ) đã chế tạo và cho ra đời điện cực tự thiêu rỗng, từ đó đã phát triển thêm một bước công nghệ sản xuất ferro trong lò điện hoàn nguyên. Lưu trình sản xuất ferro của lò điện hoàn nguyên kín bằng điện cực rỗng như ở hình 1-17.

còn một phần chất ngoài. Khi chất khử thiếu có thể cho trực tiếp chất khử qua ống giữa này, cột liệu ở trong sẽ có tác dụng bịt kín và qua ống có thể thổi khí vào để không chế phản ứng, nếu cần cũng có thể cho thoát khí lò ra để ổn định hồ quang.

Trong sản xuất tinh thể silic và hợp kim SiAl (Silumin) có chế tạo một loại điện cực tự thiêu ít dùng vỏ thép như hình 1-18. Đây là một loại điện cực tự thiêu mới về cấu tạo.

Dùng máy ép thuỷ lực ép liệu xuống khuôn tạo điện cực kiểu như xilanh dẫn điện có nước làm nguội 2. Để tránh cực điện cực lúc tạo hình trong khuôn có thể bị rơi xuống, dùng dây gân 5 cốc hoá nằm trong điện cực liên kết giữ lại. Dòng điện qua cấp mềm 6 cấp điện vào khuôn tạo điện cực. Phương pháp này đã đơn giản hoá quá trình nạp liệu hồ điện cực, có thể không chế trực tiếp nhiệt độ của các vùng hồ điện cực, giảm đáng kể một lượng thép tấm phải dùng. Do vậy phương pháp này đang được thực nghiệm sản xuất lớn để sản xuất các kim loại và hợp kim cần ít sắt.

1.1.5. Thân lò

1. Kích thước thân lò

Kích thước lò không những có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả luyện, mà còn có liên quan đến chủng loại sản phẩm, máy biến áp, yêu cầu thao tác và mức độ cơ khí hoá. Lựa chọn kích thước nội hình lò là phải làm sao để đảm bảo điện trở mà dòng điện đi qua điện cực - liệu lò - tường lò hoặc đáy lò lớn hơn điện trở mà dòng điện đi qua điện cực - liệu lò - điện cực.

Dòng điện phải đi qua lò có đường kính lớn do diện tích bề mặt của lò lớn lượng tản nhiệt lớn, tổn điện, tổn nhiều chất hoàn nguyên và tạo ra nhiều vùng liệu chết. Kết quả là sản xuất không thuận lợi, nhiệt độ tháo ferro thấp, ra ferro khó khăn.

Khoảng cách giữa tường lò và điện cực gần nhau quá, tuổi thọ thành lò ngắn, làm tăng dòng điện đi qua điện cực - liệu lò - tường lò. Vùng phản ứng gần tường lò quá, tổn thất nhiệt tăng và tình trạng sản xuất của lò xấu đi. Khi lựa chọn chiều cao nội hình lò cần phải đảm bảo một khoảng cách giữa đầu điện cực và đáy lò nhất định, chiều cao lớp liệu hợp lý. Chiều cao lòng lò thích hợp có thể giảm sự bốc hơi và tổn thất các nguyên tố hợp kim, lợi dụng được nhiệt năng một cách có hiệu quả, làm cho lớp liệu ở phía trên được sấy nóng tốt nhất.

Chiều cao lòng lò không đủ, lớp liệu mỏng, nhiệt độ miệng lò cao, nhiệt thải khí lò mang đi không được lợi dụng đầy đủ, tổn thất nhiệt nhiều, nghiêm trọng sẽ gây ra sự cố hồ hồ quang làm tổn thất nhiệt và kim loại tăng lên, khó duy trì được quá trình làm việc bình thường của lò.

1) Đường kính trong lòng lò :

$$d_0 = k.D_1$$

D_1 - đường kính vòng tròn qua tâm 3 điện cực.

Đối với lò luyện $\text{FeS}_{4,5}$ và SiCr lấy $k = 2,3 \sim 2,5$; luyện $\text{FeS}_{7,5}$, FeSi_{90} lấy $k = 2,0 \sim 2,2$; FeCr , FeW lấy $k = 2,8 \sim 3,0$.

2) Khoảng cách giữa tường lò và điện cực

Khoảng cách này không thể nhỏ hơn 80% đường kính điện cực.

3) Chiều cao lồng lò

Chiều cao lồng lò có liên quan đến chiều dày lớp liệu, lớp liệu dày có thể giảm bốc hơi kim loại và lợi dụng được nhiệt, giảm tiêu hao năng lượng.

$$H = 2,0 \sim 3,0 d$$

d - đường kính điện cực.

Công suất trên một đơn vị diện tích đáy lò là $470 - 530 \text{ kVA/m}^2$. Công suất trên một đơn vị thể tích lồng lò là $210 - 230 \text{ kVA/m}^3$ (lò gián đoạn $310 - 350 \text{ kVA/m}^3$).

2. Áo lò (thể xây và đầm)

Áo lò làm việc trong điều kiện nhiệt độ cao chịu sự tấn thực và bào mòn cơ học của liệu lò, khí thải, ferro và xỉ nóng chảy. Cần thiết phải chọn vật liệu chịu lửa chất lượng cao, kỹ thuật xây đầm sây tốt, chú ý bảo dưỡng lúc vận hành.

1) Vật liệu chịu lửa

a. Chúng loại vật liệu chịu lửa

+ Vật liệu chịu lửa: gạch silic (gạch đinat), gạch samot, gạch cacbuasilic, gạch graphit, gạch cao nhôm, gạch manhezi, gạch cacbon, cám cốc luyện kim, hồ điện cực, chế phẩm zircon (Zircon) ZrSiO_4 , Zercony (Zerconia) ZnO_2 , bột samot...

+ Vật liệu cách nhiệt: tấm và dây amiang, diatonit, samot xốp, xỉ xốp, diatomit samot...

+ Tính năng cơ lý và thành phần vật liệu chịu lửa xây lớp cách nhiệt như ở bảng 1-10.

b. Yêu cầu đối với vật liệu xây áo lò

+ Yêu cầu khi làm việc ở nhiệt độ cao thể tích và hình dạng thể xây không thay đổi nhiều.

+ Có độ bền nhất định.

+ Có tính ổn định hoá học, chống được sự ăn mòn hoá học của xỉ.

+ Có tính dẫn nhiệt và dẫn điện thấp.

+ Có tính năng chống oxy hoá tốt.

+ Kích thước và hình dạng ngoài của viên gạch đúng tiêu chuẩn quy định.

+ Vật liệu sử dụng phải sạch không dính bùn, dính bụi...

Xây áo lò điện thường dùng các loại vật liệu chịu lửa là: gạch cacbon, gạch manhezi, gạch samot chịu lửa... Yêu cầu xây lớp cách nhiệt như trong bảng 1-11.

Gạch cacbon: Nguyên liệu là than cốc và than gầy nghiền nhỏ ép thành gạch có quy cách mặt cắt $400 \times 400 \text{ mm}^2$ (cho phép sai số ± 30) chiều dài 800 - 1600 mm (cho phép sai số ± 5) độ bền loại tốt nhất 250 kg/cm^2 , loại 1: 200 kg/cm^2 , loại 2: 180 kg/cm^2 . Ưu điểm dùng gạch cacbon là chịu được nhiệt độ cao, chịu được nóng lạnh đột ngột tốt, độ bền nén cao, tính ổn định tốt đặc biệt là tính ổn định về thể tích. Hệ số giãn nở ở 237-1173K là $5,2 \cdot 10^{-6} - 5,8 \cdot 10^{-6}$; chống ăn mòn của xỉ tốt. Tất nhiên nhược điểm chính của gạch cacbon là dễ bị oxy hoá, ở nhiệt độ 773K đã bắt đầu oxy hoá. Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ oxy hoá càng nhanh. Bởi vậy, gạch cacbon ở nhiệt độ cao không thể tiếp xúc với không khí, hơi nước. Hệ số dẫn nhiệt cũng cao cho nên khả năng cách nhiệt của gạch cacbon kém.

Gạch manhezi: Thành phần chủ yếu là oxit magie, độ chịu lửa trên 2273K, tính kiềm nhưng điểm biến mềm có tải trọng tương đối thấp, chịu nóng lạnh đột ngột tương đối kém.

Gạch samot: Chứa $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ trên 30%. Dùng liệu chín trộn với chất dính kết là vật liệu samot hoá mềm ép thành gạch, sau đó nung thiêu kết. Gạch samot là vật liệu chịu lửa tính axit yếu, chống được sự phá hoại của xỉ axit, khả năng chống phá hoại của xỉ bazơ kém; tính ổn định nhiệt tốt, nhiệt độ biến mềm có tải trọng thấp hơn nhiệt độ chịu lửa một chút, chỉ khoảng 1623K. Khoảng cách nhiệt độ bắt đầu biến mềm có tải trọng đến lúc bị phá huỷ hoàn toàn rất lớn. Gạch samot không thể sử dụng ở nhiệt độ cao.

2) Xây áo lò

Kỹ thuật xây áo lò có ảnh hưởng rất lớn đến tuổi thọ của lò. Có hai loại áo lò sử dụng trong lò điện hoàn nguyên là gạch cacbon và gạch manhezi.

a) Chuẩn bị: Chuẩn bị đầy đủ các loại vật liệu, kiểm tra chất lượng một cách chặt chẽ. Gia công viên gạch như ở hình 1-20a. Gia công bề mặt của viên gạch thành hình thang. Hai mặt bên của viên gạch gia công thành 3 đường rãnh, chiều rộng của rãnh 40 - 50 mm (hình 1-20b). Lỗ tháo ferro xây bằng gạch manhezi cũng gia công thành rãnh tháo 2 viên như hình 1-20c và 4 viên như hình 1-20d. Kiểm tra vỏ lò, hình dạng phải hoàn chỉnh, kích thước chính đạt yêu cầu, lò đặt ngang bằng, chuẩn tâm lò và tâm vòng tròn tâm 3 điện cực.

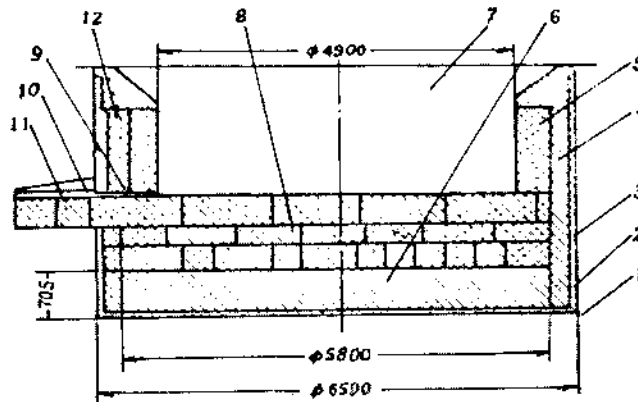
Bảng 1-10

Tính Năng	Hạng mục	Độ chịu lửa, K	Nhiệt độ bắt đầu biến mềm có tải trọng, 2 kg/cm ² K	Cường độ nén, kg/cm ²	Tỷ trọng, t/m ³	Thành phần chính, %	Chống được xỉ		Chịu nóng lạnh đột ngột
							kiềm	axít	
Tên	Vật liệu								
	Gạch dinat	1963 - 1983	1893 - 1913	175 - 200	1,8 - 2,0	SiO ₂ > 94,5	xấu	tốt	được
	Gạch samot	1883 - 2003	1523 - 1573	125 - 150	1,8 - 1,9	Al ₂ O ₃ ~ 30 - 45 SiO ₂ ~ 50 - 65	xấu	được	được
	Gạch cao nhôm	2023 - 2063	1693 - 1773	400	0,4 - 1,00	Al ₂ O ₃ ~ 48 - 75	tốt	được	tốt
	Gạch manhezi	2273	1773	350 - 400	2,6	CaO ~ 3,0 MgO ~ 85	tốt	xấu	xấu
	Gạch crom manhezi	2123	1743 - 1793	150 - 200	2,6	Cr ₂ O ₃ ~ 8-12 MgO ~ 48-55	tốt	xấu	được
	Gạch cacbon	> 2273	2073	250	1,55 - 1,65	C > 92	được	được	tốt
	Gạch Cacbuasilic	> 2273	1923 - 2073	500	2,4	SiC ~ 82,5-96,0	xấu	xấu	tốt
	Bột cốc	dễ oxy hoá	3773 bốc hơi		0,6 - 0,8	C > 9,5		được	tốt

Tính năng của các loại vật liệu chịu lửa xây lớp cách nhiệt

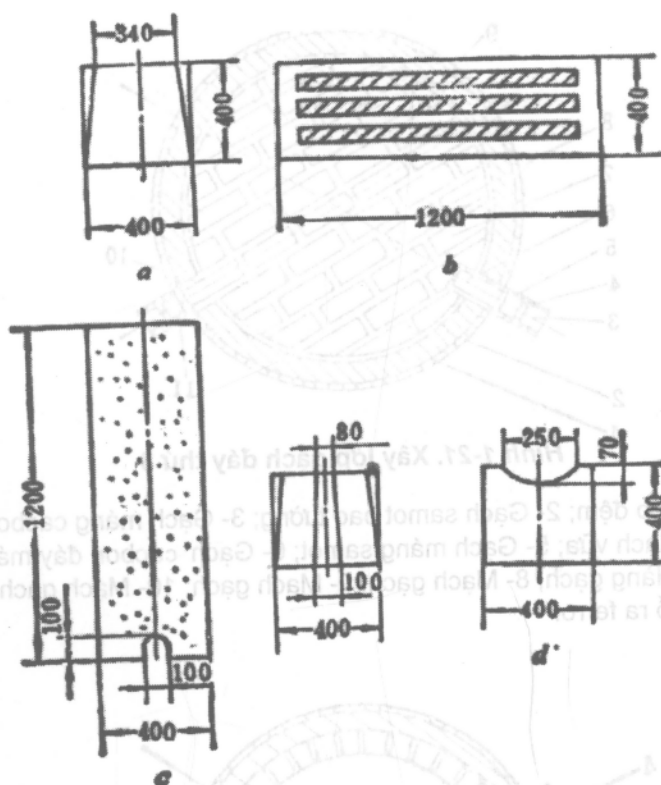
Tên vật liệu	Tỷ trọng, g/cm ³	Nhiệt độ làm việc cho phép, K	Hệ số dẫn nhiệt, kJ/m.h.K
Gạch điatomit	0,6	1173	$0,523 + 1,130 \times 10^{-3}T$
Điatomit xốp	0,5	1173	$0,398 + 0,837 \times 10^{-3}T$
Samot nhẹ	0,4	1173	$0,293 + 0,795 \times 10^{-3}T$
Sợi amiang	0,34	773	$0,314 + 0,837 \times 10^{-3}T$
Xỉ bông	0,3 – 0,4	773	$0,251 + 0,628 \times 10^{-3}T$
Sợi thủy tinh	0,3	1023	$0,251 + 0,565 \times 10^{-3}T$
Amiang tấm	0,25	973	$0,134 + 0,921 \times 10^{-3}T$
Amiang dây	0,9 – 1,0	773	$0,586 + 0,628 \times 10^{-3}T$
Ciment amiang	0,8	573	$0,264 + 1,130 \times 10^{-3}T$
Điatomit	0,55	1173	$0,335 + 0,87 \times 10^{-3}T$
Amiang điatomit	0,32	1073	0,306

Xây áo lò hình 1-19.



Hình 1-19. Mặt cắt dọc áo lò xây gạch cacbon

- 1- Vỏ; 2- Amiang ; 3- Lớp đàn hồi ; 4- Lớp gạch samot ; 5- Gạch cacbon ;
 6- Gạch samot xây đáy ; 7- Thân lò ; 8- Lớp gạch cacbon đáy ; 9- Lỗ ra ferro ;
 10- Máng chảy ferro ; 11- Gạch cacbon máng chảy ferro ; 12- Lớp đệm.

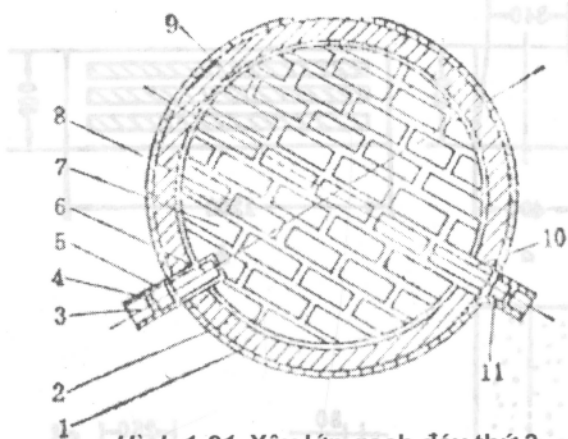


Hình 1-20. Gia công gạch cacbon

a- Gạch xây tường ; b- Gạch xây đáy ; c- Lỗ ra ferro ; d- Máng chảy ferro.

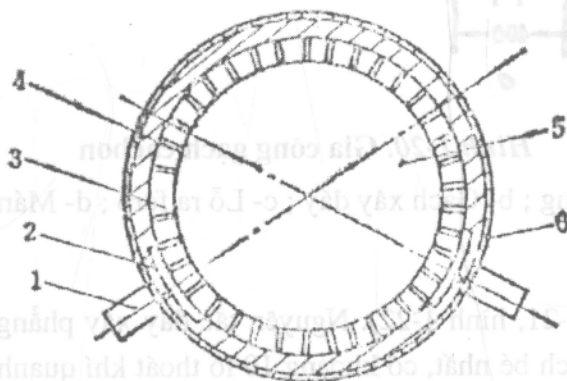
b) Xây lò (hình 1-21, hình 1-22). Nguyên tắc đáy xây phẳng sai số không quá 5 mm, tường đứng khe gạch bé nhất, có khoảng 10 lỗ thoát khí quanh tường lò. Các mạch gạch không được trùng nhau, như vậy các lớp gạch đáy xây chéo nhau khoảng 120° . Ngoài cùng là lớp amiang (sát vỏ), sau đó đến lớp gạch samot, trong cùng mới là gạch cacbon. Giữa lớp gạch cacbon và samot là samot amiang, vừa là hồ điện cực hoặc vừa samot tạo thành một khe đệm dày 20 – 80 mm có tác dụng đàn hồi. Các mạch gạch phải liền kín vừa. Có thể xây khô hoặc xây ướt. Trên miệng lò là lớp gạch samot vát ra phía ngoài. Thông thường tường xây gạch hình, còn các lớp đáy xếp từ tâm xếp ra quanh vòng tròn đáy, chặt bỏ phần dư phía ngoài đánh dấu thứ tự từng lớp để xây khỏi nhầm. Khó nhất là xây gạch lỗ tháo ferro chú ý phải xây chắc bằng vật liệu có chất lượng cao.

Xây áo lò bao gồm xây áo lò bằng gạch cacbon, gạch manhezi, xây nắp lò, xây lỗ ra Ferro. Tháo dỡ lò cũ xây lò mới đều có những đặc điểm riêng và trong thực tiễn sản xuất đã có những quy trình chặt chẽ, có thể tham khảo khi cần.



Hình 1-21. Xây lớp gạch đáy thứ 3

- 1- Lớp đệm; 2- Gạch samot bao tường; 3- Gạch máng cacbon ra ferro;
- 4- Mạch vữa; 5- Gạch máng samot; 6- Gạch cacbon đáy máng;
- 7- Hàng gạch; 8- Mạch gạch; 9- Mạch gạch; 10- Mạch gạch;
- 11- Lỗ ra ferro.



Hình 1-22. Gạch Cacbon xây tường

- 1- Máng chảy ferro ; 2- Lớp mạch giữa tường samot và đáy cacbon ;
- 3- Gạch cacbon xây tường lò ; 4- Mạch gạch cacbon ; 5- Thân lò ;
- 6- Lớp đệm đàn hồi.

3) Sấy lò

Lò xây xong, trước khi đưa vào sử dụng phải sấy và thiêu kết. Mục đích sấy khô và thiêu kết áo lò là tạo thành một khối, bảo đảm tốt cho yêu cầu luyện ferro. Chất lượng sấy có liên quan chặt chẽ đến tuổi thọ của lò khi đưa vào sử dụng, ảnh hưởng đến toàn bộ quá trình sản xuất của lò.

Sấy lò phải tuân theo một thời gian biểu chặt chẽ, thời gian sấy lò quyết định bởi dung tích lò lớn hoặc nhỏ, chủng loại áo lò, sản phẩm ferro và phương pháp sấy.

Toàn bộ quá trình sấy lò chia làm hai giai đoạn: giai đoạn một là sấy củi, sấy dầu hoặc sấy than. Mục đích thiêu kết điện cực làm cho điện cực có thể chuyển tải được một dòng điện nhất định và khử bỏ hơi ẩm và khí trong áo lò. Giai đoạn hai là sấy điện, mục đích là thiêu kết thêm một bước sấy khô điện cực và đưa nhiệt độ áo lò lên một mức nhất định, áo lò được thiêu kết đạt yêu cầu của nấu luyện.

a. Công việc chuẩn bị:

Trước tiên kiểm tra thiết bị: hệ thống dẫn điện, hệ thống cấp nước, hệ thống treo điện cực, hệ thống phối liệu, hệ thống nâng hạ điện cực, hệ thống nén điện cực, hệ thống treo và vận chuyển. Đối với lò kín còn phải kiểm tra hệ thống bịt kín, hệ thống lọc bụi. Đồng thời phải theo quy trình sản xuất thử máy, toàn bộ đều bình thường thì mới tiến hành sấy lò.

Để đảm bảo khi khai lò không để đầu điện cực dính chặt vào đáy lò cần kê đệm một lớp gạch samot (~ 65 mm) và đặt nhẹ đầu điện cực lên đó. Trước tiên chất hồ điện cực đã được đập nhỏ 50 ~ 100 mm vào ống vỏ điện cực, cao khoảng 3500 mm để thiêu kết. Dịch vị trí má ôm điện cực đến giới hạn trên đoạn làm việc của điện cực để đảm bảo thiêu kết xong đủ chiều dài điện cực làm việc. Trong quá trình thiêu kết có một lượng lớn chất bốc thoát ra, để tạo điều kiện thuận lợi cho chất bốc thoát ra nên tăng nhanh tốc độ thiêu kết điện cực, để tránh điện cực có thể bị nứt do khí thoát ra không đều nên dùng thanh thép $\Phi 3 \sim 5$ mm sẫm một ít lỗ khí ở đầu trên của điện cực. Đối với lỗ tháo ferro nên cắm vào một ống thép hình côn trong nhỏ, ngoài to, điền đầy bột than cốc, hai đầu bịt kín bằng vữa chịu lửa, có lúc để tiện thông gió tạm thời không bịt kín lỗ.

b. Sấy lò:

Để tránh đáy lò bị oxy hoá nếu là gạch cacbon, nên phủ một lớp bột cốc (0 ~ 3 mm) dày khoảng 100 mm trên toàn bộ đáy lò.

Sấy củi: Chất củi vào lò, dùng dầu để nhóm lửa, điều chỉnh cháy từ từ không cho chiều cao của ngọn lửa vượt quá miệng lò. Lượng củi chất vào lò phải tính sao cho đủ sấy nóng điện cực, thời gian sấy nóng điện cực bằng ngọn lửa chiếm tới 1/2 - 1/3 toàn bộ thời gian sấy lò. Sau đó cho lửa cháy to, cháy toàn bộ củi một cách mãnh liệt, lúc này ngọn lửa có thể cao đến mép vòng ôm điện cực, chú ý quan sát sấy điện cực. Sấy củi là một phương pháp cũ phải dùng đến nhiều củi, thí dụ để sấy một lò 10.000 kVA phải dùng tới 50 - 70 tấn củi, thời gian kéo dài 72 giờ (khoảng 3 ngày đêm) nên giá thành cao, lao động cực nhọc.

Sấy dầu: Dùng vòi phun dầu áp lực thấp (kiểu vòi phun RK - 40 chẳng hạn), nhiên liệu là dầu mazut hoặc dầu FO. Áp lực phun khoảng 2- 6 kg/cm² cùng với áp lực không khí nén khoảng 6 kg/cm² mù hoá, đốt cháy. Sau khi nhóm lửa, phun nhỏ lửa, ngọn lửa từ

dưới lên trên, không phun thẳng vào điện cực mà luôn di động vị trí vòi phun, để đảm bảo hình thành một lớp vỏ tương đối cứng bao quanh điện cực. Khi đốt dầu để tránh tổn thất nhiệt nên che miệng lò bằng amiang tẩm.

Phương pháp sấy dầu tốc độ thiêu kết nhanh, thời gian ngắn, thí dụ lò 10.000 kVA chỉ khoảng 32- 48 h tức là 1 ngày rưỡi đến 2 ngày. Sấy xong không cần phải dọn sạch bụi. Lượng dầu sấy cho lò 20000 kVA vào khoảng 60 tấn. Chất lượng sấy điện cực có thể không đều nhau nên cần có thiết bị chuyên dùng, đây là phương pháp sấy có triển vọng nhất cho những lò kiểu kín.

Sấy than: Đây là cách sấy hiện đang được sử dụng phổ biến. Nhiên liệu dùng là than cốc luyện kim cực lớn. Trước tiên xây gạch hoặc hàn thành khung thép kiểu "ghì lò", chắt củi vào đó trên đống than cốc. Dùng dầu nhóm lửa, trước dùng lửa nhỏ thiêu kết điện cực, sau đó than cháy to dần kết hợp thiêu kết điện cực. Quá trình than cháy cho tiếp dần dần than cốc đến lúc lửa cháy to mãnh liệt. Cần theo dõi việc sấy điện cực. Để trợ giúp than cháy tốt có thể thổi gió vào lò hoặc có thể dùng khí nén thổi qua khe ghi từ dưới giúp cho cháy nhanh. Thời gian sấy bằng than tương đối dài, thí dụ lò 10.000 kVA sấy lò kéo dài tới 72 - 96 h, lò 20.000 kVA kéo dài tới 72 - 120 h tức là 3 - 5 ngày đêm. Lượng than cốc dùng tương đối nhiều, lò 10.000 kVA tới 25 - 30 tấn, lò 20.000 kVA tới 30 - 35 tấn, nhưng dùng than cốc để thiêu kết thì nhiệt độ điện cực tăng lên tương đối đều, hiệu quả tốt.

Nhiệm vụ chính của giai đoạn đầu là nung thiêu điện cực, vì thế giai đoạn này phải quan sát chặt chẽ chiều cao hồ điện cực, tình trạng điện cực nóng chảy, hình dạng vỏ ngoài và lượng khí bốc ra của điện cực. Trong quá trình sấy, chiều cao hồ điện cực không đổi, thông qua thổi gió và cấp nước làm nguội để đảm bảo hồ điện cực ở phía trên hoàn toàn không nóng chảy. Ngoài ra phải để cho lượng khí bốc của hồ điện cực thoát ra được hết mới đảm bảo chất lượng thiêu kết, không xuất hiện xóp trong thân điện cực. Nên kéo dài thời gian thiêu kết giai đoạn này. Tất nhiên giai đoạn này không được chuyển dịch điện cực.

Kết quả nung sấy điện cực phải đạt được: Vỏ ngoài điện cực vẫn màu trắng tro, tối mà không đỏ hoặc hơi hung hung đỏ, bốc một chút khói, dùng que sắt tròn nhọn chọc thủng lỗ có cảm giác mềm và đàn hồi nhưng không có hồ điện cực lỏng chảy ra là được. Ngược lại nhìn vỏ điện cực vẫn đen, khói bốc lên dày đặc, đâm que nhọn vào cảm giác mềm và không đàn hồi, có hồ điện cực chảy ra thì phải tiếp tục kéo dài thêm thời gian nung sấy.

Sau khi sấy thiêu xong, nhanh chóng đào tháo đổ hết bụi tro xỉ than còn lại trong lò ra. Đặt lại 3 điện cực, đảm bảo có chiều dài làm việc hợp lý, khoảng 2,2 – 2,4 m. Đối với lò nhỏ loại 1800 kVA chỉ để đoạn làm việc 1,6 – 1,8 m.

Trước khi cấp điện sấy thiêu tiếp phải kiểm lại toàn bộ thiết bị theo đúng quy trình đưa chúng vào trạng thái làm việc bình thường. Đáy lò cũng phủ một lớp than cốc cục dày 200 mm để tránh oxy hoá đáy lò tạo thành mạch dẫn. Trước tiên cấp điện ở điện áp thấp để dễ phát hồ quang. Khi nhóm hồ quang có thể dùng điện áp cao một chút, đợi cho hồ quang ổn định chuyển nấc sấy thiêu ở cấp điện áp thấp, sau đó tăng dần điện áp.

Lúc sấy thiêu bằng điện, để ổn định được hồ quang duy trì công suất định mức. Căn cứ vào tình trạng cụ thể chất xung quanh 3 điện cực và chất thêm than cốc vào lò, đồng thời tận lực không động đến điện cực. Điều chỉnh phụ tải 3 điện cực đều nhau, không nên đơn phương tăng công suất một pha nào đó, để tránh suất hiện sự cố chảy hồ điện cực. Nếu phụ tải vào điện cực cấp không đủ, không thể hạ thấp điện cực xuống được thì phải đào bới bỏ đi lớp tro cốc ở lớp dưới, tăng thêm cốc mới để duy trì phụ tải định mức, nếu phát hiện có một pha nào đó bốc khói đen dữ dội thì nên giảm phụ tải ở cực đó hoặc tắt điện. Đầu điện cực bị mòn tương đối nhanh không thể không hạ điện cực cần tắt điện rồi mới hạ điện cực, đồng thời luôn quan sát tình hình thiêu kết điện cực.

Trong toàn bộ quá trình thiêu kết cần nghiêm khắc theo dõi các thiết bị do điện để điều chỉnh sao cho nhiệt độ áo lò tăng lên dần dần và gia nhiệt đều. Công suất lớn nhất trước khi kết thúc sấy điện thường khoảng $1/3 - 1/2$ công suất định mức của máy biến thế.

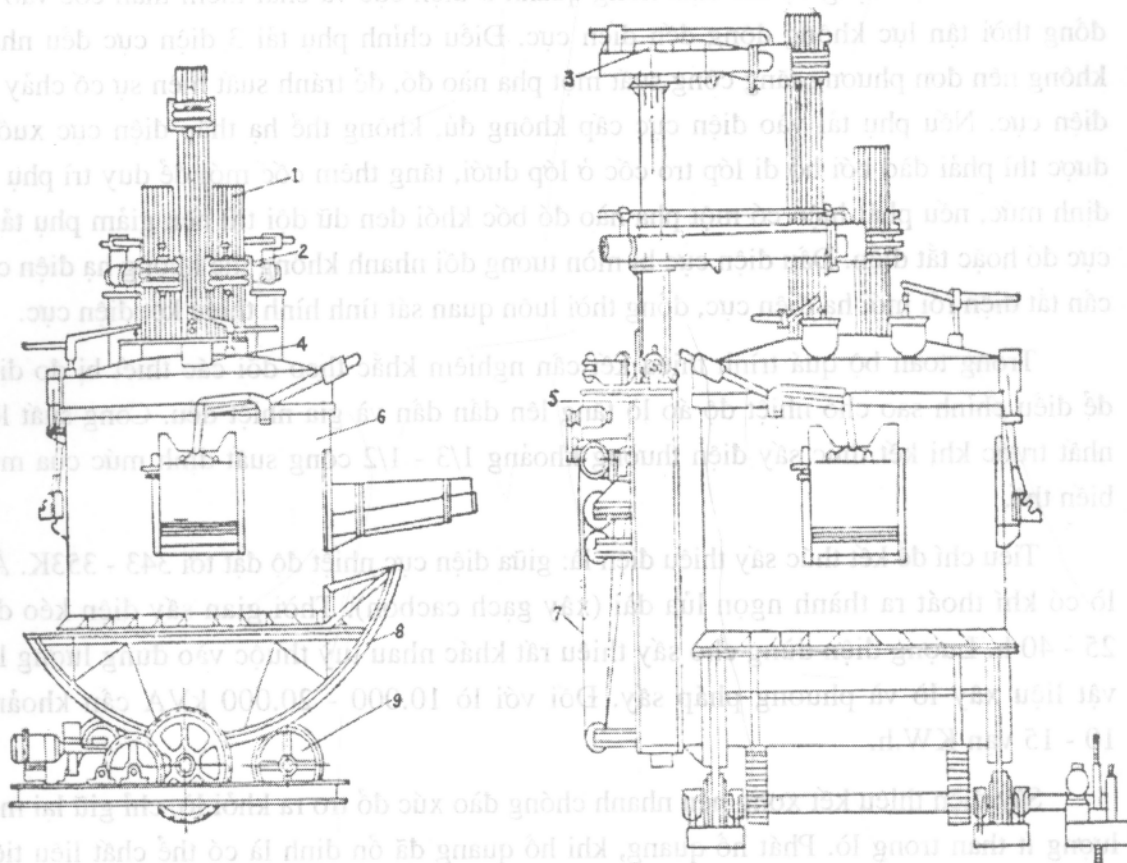
Tiêu chí để kết thúc sấy thiêu điện là: giữa điện cực nhiệt độ đạt tới 343 - 353K. Áo lò có khí thoát ra thành ngọn lửa dài (xây gạch cacbon). Thời gian sấy điện kéo dài 25 - 40 h. Lượng điện dùng cho sấy thiêu rất khác nhau tùy thuộc vào dung lượng lò, vật liệu xây lò và phương pháp sấy. Đối với lò 10.000 - 20.000 kVA cần khoảng 10 - 15 vạn KW.h.

Sấy điện thiêu kết xong nên nhanh chóng đào xúc đổ tro ra khỏi lò, chỉ giữ lại một lượng ít than trong lò. Phát hồ quang, khi hồ quang đã ổn định là có thể chất liệu tiến hành luyện ferro.

1.2. LÒ ĐIỆN TÍNH LUYỆN

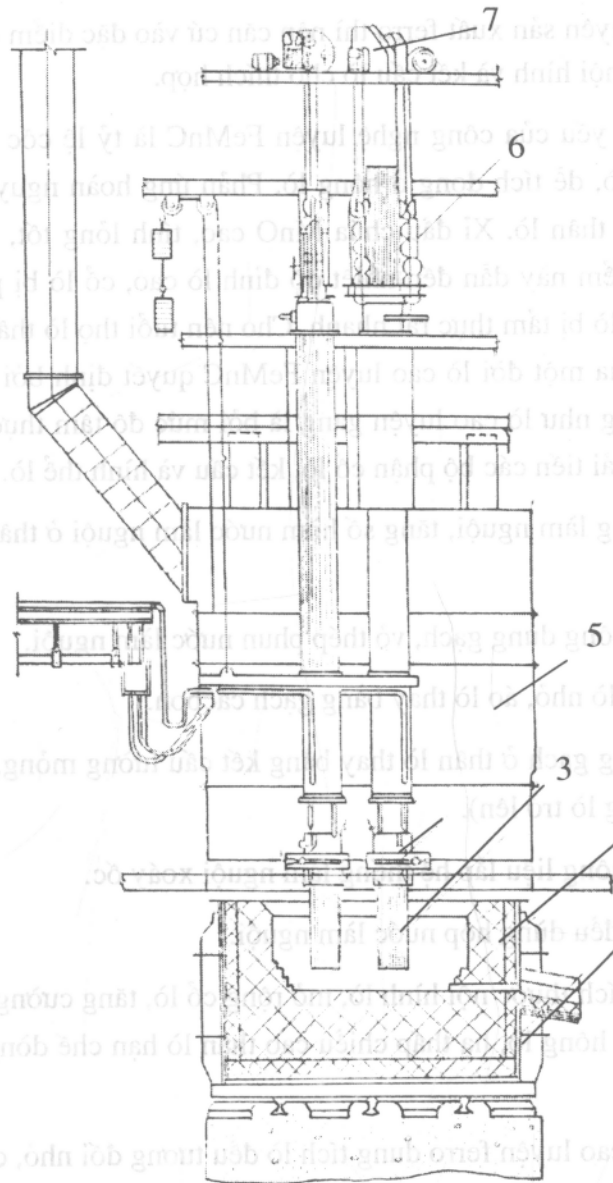
Lò điện tính luyện dùng để sản xuất ferrocrom cacbon vừa, thấp và cực thấp. Luyện ferromangan cacbon vừa và thấp và kim loại mangan... Lò tính luyện có thể chia ra làm hai loại: không nắp và có nắp. Loại có nắp có thể nghiêng lò được như ở hình 1-23. Loại không có nắp cố định như ở hình 1-24. Lò không nắp tương tự như lò điện hoàn nguyên, còn có nắp thì như lò điện hồ quang luyện thép, có thể dùng lò điện hồ quang luyện thép thông thường cải tạo một chút là thành lò tính luyện ferro.

Tiêu hao điện cho luyện một đơn vị sản phẩm thấp hơn nhiều so với lò điện hoàn nguyên. Thường dung lượng lò điện tinh luyện tương đối nhỏ, chỉ dưới 10.000 kVA. Lò tinh luyện có nắp có thể dùng điện cực graphit hoặc điện cực cacbon. Còn lò điện không nắp cố định thì phần lớn dùng điện cực tự thiêu. Áo lò tính kiềm đa phần xây bằng gạch manhezi.



Hình 1-23. Lò điện tinh luyện có nắp và nghiêng được

- 1- Điện cực ; 2- Hộp ôm điện cực ; 3- Cánh tay nâng hạ điện cực ;
4- Miệng nạp liệu ; 5- Giá đỡ nâng hạ điện cực ; 6- Lò ; 7- Dây cân bằng
đọc điện cực ; 8- Giá đỡ hình cung ; 9- Cơ cấu nghiêng lò.



Hình 1-24. Lò điện tinh luyện cố định miệng hở (không nắp)

- 1- Vỏ lò ; 2- Áo lò ; 3- Điện cực ; 4- Hộp ôm điện cực ;
5- Chụp khói ; 6- Cơ cấu treo điện cực ; 7- Tời kéo điện cực.

1.3. LÒ CAO LUYỆN FERRO

Lò cao cũng là một trong những thiết bị quan trọng dùng để sản xuất ferro. Hiện nay phần nhiều dùng lò cao để luyện ferromangan cacbon cao, ngoài ra gang kính chứa mangan nhỏ hơn 25%, ferrosilic chứa silic dưới 15%. Đối với một số lò cao luyện gang

khi chuyển sang chuyên sản xuất ferro thì nên căn cứ vào đặc điểm của công nghệ luyện ferro mà cải tiến về nội hình và kết cấu lò cho thích hợp.

Đặc điểm chủ yếu của công nghệ luyện FeMnC là tỷ lệ cốc cao, phụ tải nhẹ, dễ phát triển ở quanh lò, dễ tích đọng ở hông lò. Phản ứng hoàn nguyên oxit mangan cần nhiệt độ cao ở phần thân lò. Xi đầu chứa MnO cao, tính lỏng tốt, tẩm thực áo lò trầm trọng. Những đặc điểm này dẫn đến nhiệt độ đỉnh lò cao, cổ lò bị phá hoại trầm trọng, gạch phía dưới thân lò bị tẩm thực rất nhanh. Cho nên tuổi thọ lò thấp nói chung chỉ 3 - 5 năm. Tuổi thọ của một đời lò cao luyện FeMnC quyết định bởi mức độ phá hoại từ thân lò trở lên, không như lò cao luyện gang là bởi mức độ tẩm thực ở đáy lò. Vì thế lò cao luyện ferro cần cải tiến các bộ phận cổ lò, kết cấu và hình thể lò. Chủ yếu là:

- + Tăng cường làm nguội, tăng số hòm nước làm nguội ở thân lò, dùng hộp nước làm nguội ở cổ lò.
- + Thân lò không dùng gạch, vỏ thép phun nước làm nguội.
- + Dung tích lò nhỏ, áo lò thay bằng gạch cacbon.
- + Giảm lượng gạch ở thân lò thay bằng kết cấu tường mỏng, sử dụng tường làm nguội bề mặt (từ hông lò trở lên).
- + Bề mặt chuồng liệu lắp hệ thống làm nguội xoáy ốc.
- + Toàn thân đều dùng hộp nước làm nguội.
- + Thay đổi kích thước nội hình lò, mở rộng cổ lò, tăng cường kích thước chuồng liệu, nâng độ cao của hông lò, hạ thấp chiều cao thân lò hạn chế dòng khí biên, hạ nhiệt độ đỉnh lò...

Nhìn chung lò cao luyện ferro dung tích lò đều tương đối nhỏ, chỉ khoảng 300 m³, cá biệt mới có lò dung tích khoảng 1000 m³.

Tính sản lượng lò cao luyện ferromangan:

$$P = V \cdot K = V \cdot I / C$$

P- năng lực sản xuất ngày đêm (t/ngày)

V- thể tích hữu ích của lò cao m³;

K- hệ số lợi dụng hữu ích của lò cao t/m³.ngày ;

I- cường độ luyện than cốc/m³.ngày ;

C- tỷ lệ sử dụng than/ferro $C = 650 / Q \cdot Mn_q \cdot \eta_{Mn}$

650 - lượng Mn có trong 1 tấn ferromangan chuẩn;

Q- nhiệt phụ tải của than cốc;

Mn_q- hàm lượng Mn bình quân trong quặng;

η_{Mn} - suất thu hồi Mn.

Sản lượng năm = Sản lượng ngày x Số ngày làm việc trong năm.

Cần phải chỉ ra rằng: có rất nhiều nhân tố ảnh hưởng đến sản xuất ferro trong lò cao. Dùng tinh quặng nâng cao phẩm vị quặng, tăng tỷ lệ sử dụng liệu chín, tăng áp suất đỉnh lò, chọn cường độ luyện thích hợp, nâng cao nhiệt độ gió, dùng gió giàu oxy ... đều có thể hạ thấp tỷ lệ cốc, tăng hệ số lợi dụng lò cao, tăng sản lượng.

Một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật chính trong sản xuất ferromangan ở lò cao của Trung Quốc.

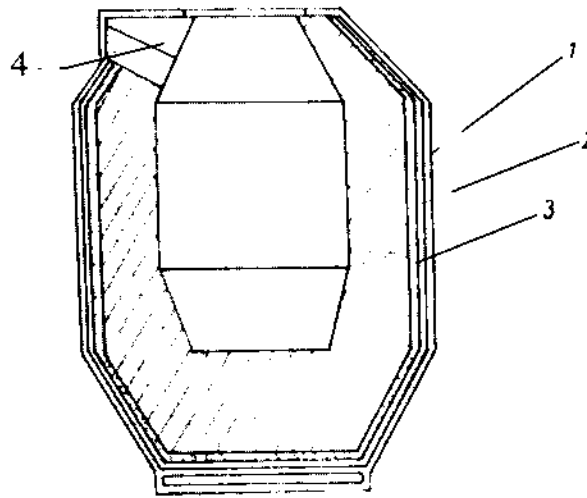
Bảng 1-12

Dung tích lò, m ³	Sản lượng ngày bình quân, t	Hệ số sản phẩm hợp cách, %	Hệ số lợi dụng, t/m ³ .đ ngày	Cường độ luyện, t/m ³ .đ ngày	Nhiệt độ gió nóng, °C	Áp lực gió, kPa (kg/cm ²)	Lượng gió, m ³ /min
100	54 - 58	> 99,5	0,43 - 0,65	0,85 - 1,2	950 - 1000	58,8 - 68,0 (0,6 - 0,7)	225 - 240
255	100 - 118	> 99,5	0,40 - 0,45	0,90 - 1,0	950 - 1050	78,5 - 88,3 (0,8 - 0,9)	500 - 580

Phẩm vị Mn vào lò, %	Suất thu hồi Mn, %	Tỷ lệ xỉ/ferro, t/t	(MnO) trong xỉ, %	Tiêu hao quặng mangan cho đơn vị sản phẩm, kg/t	Tỷ lệ cốc/ferro, kg/t	Tiêu hao vôi cho đơn vị sản phẩm, kg/t
29 - 32	70 - 72	2,4 - 2,8	10 - 11	2500 - 3000	2300 - 2500	1500 - 1700
29 - 32	75 - 80	2,0 - 2,5	9 - 10	2500 - 3000	2100 - 2300	1500 - 1700

1.4 LÒ THỐI LUYỆN FERRO

Dùng lò thổi tinh luyện ferro có nhiều ưu điểm vốn : đầu tư ít, giá thành hạ, năng lực sản xuất cao. Hiện nay rất nhiều nước đã sử dụng phương pháp này để tinh luyện ferro.



Hình 1-25. Lò thổi đỉnh

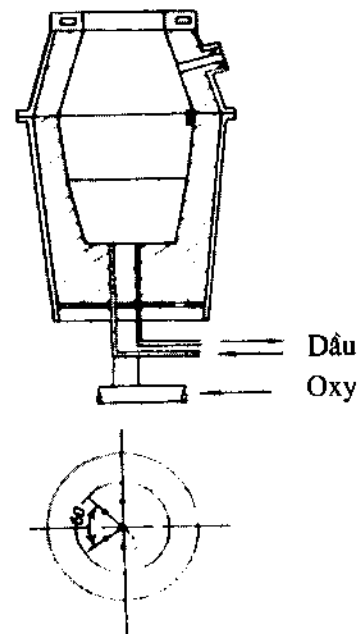
- 1- Amiăng ; 2- Lớp đệm manhezit ; 3- Gạch manhezit ;
4- Lớp đệm manhezit

Nguyên liệu để tinh luyện ferro trong lò thổi là ferrocacbon lỏng. Trong quá trình thổi luyện dựa vào nhiệt lượng của phản ứng oxy hoá cacbon nâng cao nhiệt độ lò, tăng nhanh tốc độ oxy hoá cacbon để đạt mục đích tinh luyện. Đây là phương pháp sản xuất FeCr cacbon vừa và thấp, FeMn cacbon vừa và thấp và FeNi...

Cải tạo lò thổi luyện thép một chút là có thể sử dụng tinh luyện ferro. Thổi luyện ferro có thổi đỉnh, thổi sườn, gần đây xuất hiện loại thổi kết hợp đỉnh và đáy. Một số loại hình lò thổi như ở hình 1-25, 1-26. Phần lớn lò thổi dùng để sản xuất tinh luyện ferro đều có dung lượng nhỏ. Lò lớn nhất chỉ có 6 tấn.

Năng lực sản xuất của lò thổi:

Sản lượng năm = Lượng sản xuất mỗi mẻ x Số mẻ trong ngày x Số ngày làm việc bình quân trong năm.



Hình 1-26. Lò thổi đáy

1.5. LÒ CHÂN KHÔNG

Dùng phương pháp chân không khử cacbon thể rắn để luyện FeCr cacbon cực thấp. Công nghệ có thể tóm tắt như sau:

Đập nhỏ FeCr cacbon nghiền thành bột, sau đó trộn với một lượng chất oxy hoá thích hợp, ép bánh sấy khô chất vào lò chân không tiến hành tinh luyện. Trong lò chân không nhiệt độ cao, cacbon của cacbit crom cũng như của cacbit sắt phản ứng với oxy của chất oxy hoá thành CO, sản phẩm CO không ngừng được hút đi, nên phản ứng bắt đầu từ nhiệt độ còn thấp ngay từ khi liệu còn ở thể rắn và như vậy có thể khử được hết cacbon thu được bột FeCr chứa cacbon cực thấp. So sánh với phương pháp nhiệt luyện silic, phương pháp chân không khử cacbon thể rắn đơn giản, tiêu hao nhiên liệu ít, điều kiện lao động tốt, có thể thu được FeCr chứa cacbon cực thấp. Hiện nay lò chân không lớn có thể nạp liệu được tới 6 tấn. Dung lượng lò chân không sản xuất FeCr cực thấp và trung bình khoảng 6000 kVA.

Lò chân không 6000 kVA là một lò hình ống dài 15 m đường kính 3,6 m vỏ là thép tấm nổi hơi dày 18 mm. Vòm trên xây bằng gạch hình cao nhôm. Vỏ lò có hai lớp, giữa có nước làm nguội. Ngang thân lò là bộ phận gia nhiệt lắp 12 thanh điện cực graphit đường kính 90 mm. Hai đầu má ôm (có nước làm nguội) kẹp chặt với ống dẫn điện bằng đồng, ống đồng này có nối với cáp mềm và máy biến áp cấp điện cho lò.

Máy biến áp cũng có nhiều cấp điện áp để thoả mãn các yêu cầu công nghệ sản xuất. Một máy biến áp có thể cấp điện cho hai lò luân phiên nhau làm việc liên tục. Cấu tạo lò chân không như ở hình 1-4 ở Phần Một.

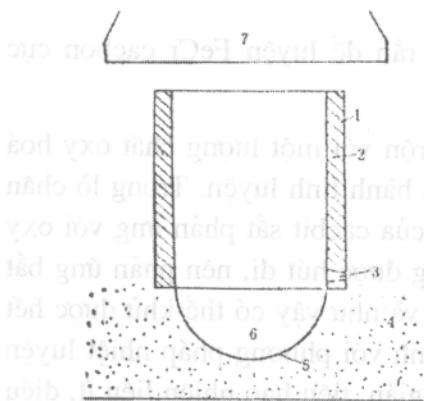
Hệ thống hút chân không là một tổ hợp bơm chân không mắc nối tiếp nhau. Khí thải nhiệt độ cao cho đi qua thùng làm nguội và lọc bụi, sau đó dùng bơm hút đẩy ra ngoài không khí. Giữa lò và bơm có lắp van để có thể khoá khí thải ngăn cách hệ thống chân không với lò. Thiết bị hút khí thải có thể dùng hệ thống phun hơi nước kết cấu đơn giản và dễ bảo dưỡng.

Phía trên lò có các lỗ quan sát tình trạng liệu trong lò ở các vị trí khác nhau và các van nhiệt, áp lực kế tự động ghi chép nhiệt độ và áp suất trong lò.

1.6. LÒ ỐNG NHIỆT KIM

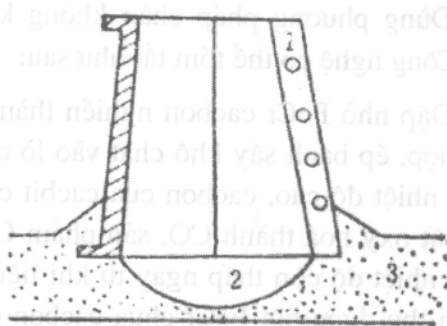
Phương pháp nhiệt kim còn gọi là phương pháp "tinh luyện ngoài lò". Đây là phương pháp mà nhiệt hoá học của phản ứng hoàn nguyên đủ cung cấp nóng chảy kim loại và xỉ, phản ứng tự động tiến hành. Kim loại hoàn nguyên từ oxit của nó tích tụ lại thành từng cục lớn, tạp chất bị oxy hoá đi vào xỉ.

Phương pháp nhiệt kim luyện trong thùng phản ứng hình ống (còn gọi là lò thùng). Thùng phản ứng có hai loại: cố định và di động. Lò nhiệt kim luyện FeMo và FeTi như trên hình 1-27 và 1-28, còn các loại khác như trên hình 1-29 ÷ 1-33.



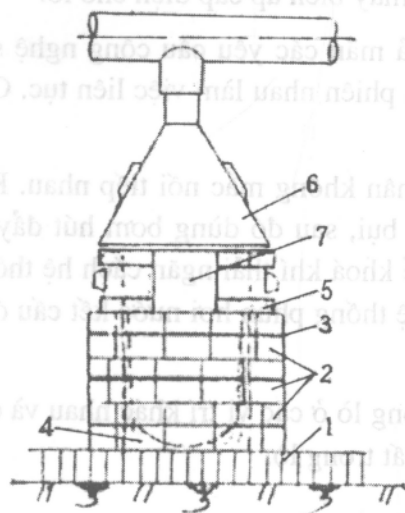
Hình 1-27. Mô hình lò luyện FeMo

- 1- Vỏ lò ; 2- Áo gạch samot ; 3- Lỗ tháo xỉ ;
4- Nền cát ; 5- Mặt hình cung nổi lò ;
6- Nồi chứa kim loại ; 7- Chụp khói.



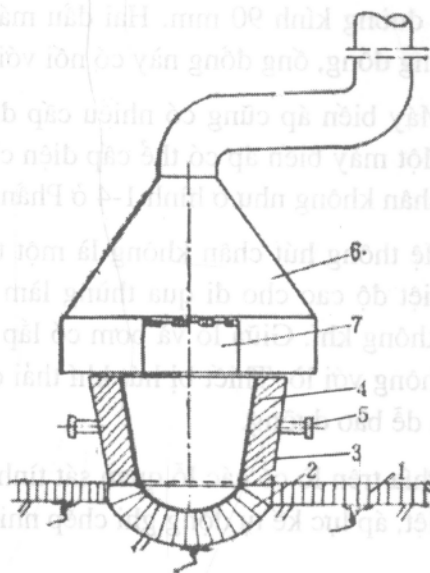
Hình 1-28. Mô hình lò ống luyện FeTi

- 1- Lò ống hình tròn ; 2- Nồi chứa kim loại ;
3- Nền cát.



Hình 1-29. Lò xây gạch samot

- 1- Lớp gạch manhezit ; 2- Lớp gạch
samot ; 3- Đai kẹp ; 4- Đáy bằng vật liệu
samot ; 5- Tấm dè hình quạt ; 6- Chụp khói
có thể tháo rời ; 7- Cửa nạp liệu.



Hình 1-30. Lò phía trên có thể tháo rời

- 1- Lớp gạch manhezit ; 2- Lớp gạch
đáy manhezit ; 3- Lớp thiêu kết ;
4- Sạn manhezit ; 5- Tai thân lò dùng
cho cầu ; 6- Chụp khói có thể tháo
rời ; 7- Cửa nạp liệu.

11-1 Lò luyện ferro hình ống trong xây gạch chịu lửa samot cũng như lò luyện FeTi.
 Các thông số như sau:

Cách tính số lượng hố cát và lò ống.

Công thức để tính số hố cát và lò ống sản xuất FeMo:

$$N = \frac{W \cdot n_1}{24} \cdot K$$

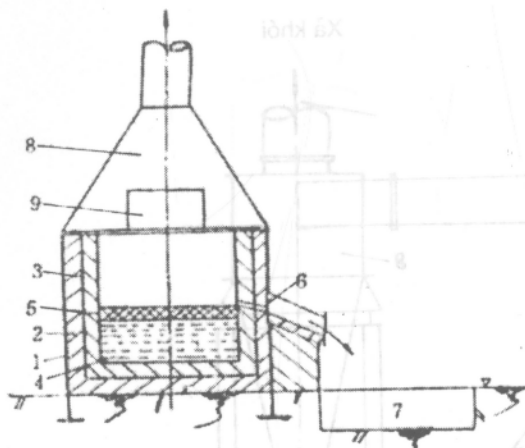
N - số lò ống và hố cát, cái ;

W - thời gian cần thiết để luyện của hố cát và lò ống, h ;

n_1 - số mẻ luyện trong một ngày đêm ;

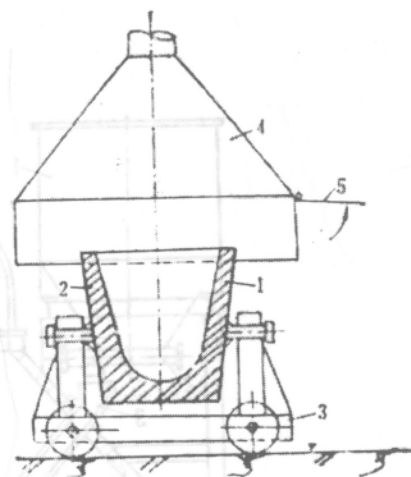
K - hệ số không cân bằng, thường chọn khoảng $1,5 \div 2,0$.

Cấu tạo lò ống xem ở hình 1-31 và 1-32.



Hình 1-31. Lò kiểu cố định

- 1- Vỏ thép cố định ; 2- Áo gạch samot ;
 3- Áo gạch manhezit ; 4- Kim loại ; 5- Xỉ Lưu ;
 6- Lỗ tháo xỉ ; 7- Hố xỉ ; 8- Chụp khói ;
 9- Cửa nạp liệu ;



Hình 1-32. Lò có thể di rời

- 1- Vỏ lò có thể lật ngược ;
 2- Lớp đệm manhezit ; 3- Xe chở ;
 4- Chụp khói ; 5- Bộ phận chụp khói
 có thể tháo rời

Bảng 1-13

Thiết bị luyện FeMo (ferromolipden)

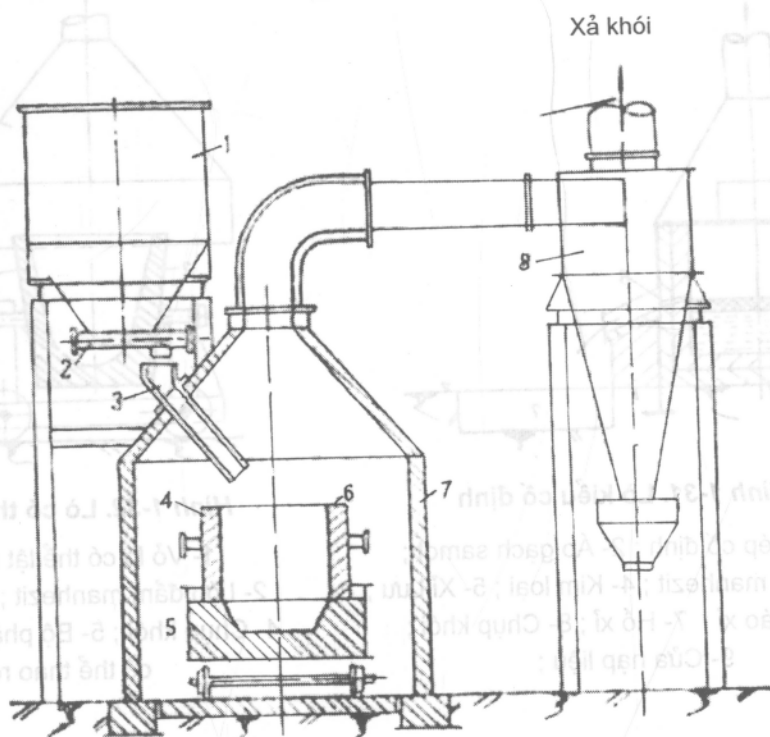
Thứ tự	Đường kính lò, mm	Chiều cao, mm	Đường kính trong, mm	Khoảng cách đáy và mép dưới lỗ ra ferro, mm	Kích thước lỗ tháo xỉ rộng x cao, mm	Khoảng cách giữa đầu lò và chụp khói, mm
1	1970	1600	1740	100	100 x 100	200
2	1970	2000	1740			

Bảng 1-14

Thiết bị luyện FeTi

Dung lượng mỗi mẻ liệu, kg	Chiều cao, mm	Đường kính miệng trên, mm	Đường kính miệng dưới, mm	Khoảng cách từ chân đến lỗ xỉ, mm	Đường kính lỗ xỉ, mm	Chiều dày vỏ kim loại, mm	Tổng trọng lượng, t	Tuổi thọ mẻ
80	1500	1710	1890	680	80	trên 60 dưới 90	6,4	30 - 40

Các kích thước của lò, thông số điện và các tham số của các loại lò luyện ferro cũng như toàn bộ các phần phụ đến nay hầu như các quốc gia đã tiêu chuẩn hoá nên có thể tham khảo các sổ tay thiết kế về ferro có liên quan.



Hình 1-33. Lò tự hành

- 1- Bócng ke liệu ; 2- Máy trộn liệu kiểu xoắn ; 3- Máng liệu ;
 4- Thân lò trong xây gạch ; 5- Lớp gạch đáy ; 6- Áo lò manhezit ;
 7- Buồng xây gạch ; 8- Hệ thống lọc bụi.

1.7. THIẾT BỊ ĐÚC

Ferro lỏng tháo ra khỏi lò luyện phải làm đông đặc tạo khối (cục), tức là đúc sản phẩm để đóng thùng. Cục ferro phải phù hợp với yêu cầu người sử dụng, ngoài yêu cầu về kích thước điều rất quan trọng là thành phần hoá học của mọi cục phải đồng đều. Có nhiều cách đúc như đúc khuôn cát, đúc khuôn kim loại, đúc máy và tạc hạt... Một số nhà máy sản xuất FeMnC và SiMn đã tháo ferro cho chảy trực tiếp vào các khuôn (hố) cát mà không cần phải dùng thùng rót và khuôn đúc, nhưng như vậy điều kiện lao động rất khắc nghiệt, chất lượng bề mặt của sản phẩm rất kém, cần phải xử lý lại và khuôn cát chỉ dùng được một lần. Đúc vào khuôn kim loại là dùng cho sản xuất các loại ferro, chất lượng sản phẩm tốt, thu hồi sản phẩm cao. Có thể đặt các khuôn đúc trên xe vận chuyển đưa đến trước lò rồi rót trực tiếp, cách này dùng khá phổ biến ở một số lò có sản lượng nhỏ, nhưng điều kiện lao động cũng không được tốt và khó xử lý khuôn hỏng. Lò có sản lượng lớn đang có xu thế sử dụng máy đúc. Dùng máy đúc điều kiện lao động tương đối tốt, trình độ cơ khí cao, khuôn dễ gia công chế tạo. Tất nhiên chất lượng đúc không được như đúc khuôn, bắn ra nhiều ferro, phải mất công bảo dưỡng thiết bị và thời gian đúc kéo dài. Công nghệ tạo cục (hạt hoá) đơn giản, tiết kiệm, nên đang có xu thế phát triển loại thiết bị này ở nhiều nước.

1.7.1. Máy đúc

Thông số kỹ thuật chủ yếu của máy đúc như ở bảng 1-15, bảng 1-16 và hình 1-34.

Bảng 1-15

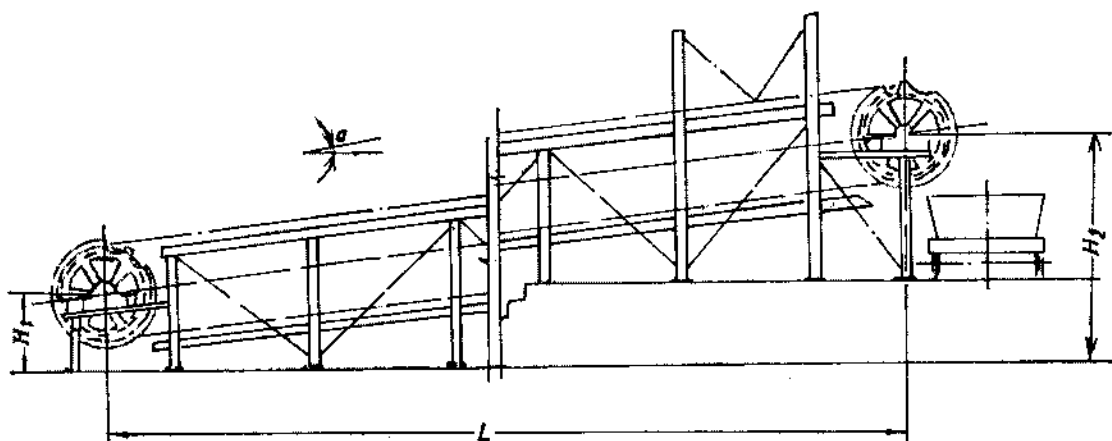
Thông số kỹ thuật máy đúc của lò điện hoàn nguyên

Hạng mục	Kiểu di động	Kiểu cố định
Năng lực sản xuất (t/h)	(FeSi) 9	(FeCrC) 30 tính $v = 6$ m/ph
Khoảng cách tâm hai bánh xe L (m)	22,8	25,2
Góc lệch dây xích α (°)	6	6
Tốc độ chạy của xích v (m/ph)	3	3,1 ~ 9,3
Số khuôn đúc (cái)	126	136
Trọng lượng thổi (cục) (kg)	20	35 ~ 50
Khoảng cách tâm hai khuôn (m)	0,4	0,4
Công suất động cơ (kW)	4,5	30
Thời gian đồng nguội (ph)	7	30
Trọng lượng thiết bị (t)	58,8	54,87 (không kể giá đỡ)

Bảng 1-16

Thông số kỹ thuật máy đúc của lò tinh luyện

Hạng mục	Kiểu di động
Tốc độ dịch chuyển của xích m/ph	3
Khoảng cách hai mặt xích (mm)	400
Góc lệch của xích, α (°)	6°50
Động cơ truyền động	4,5 kW
Năng lực sản xuất, t/h: - thổi 50 kg - thổi 20 kg	22,5 9
Số khuôn (cái)	102
Khoảng cách tâm hai bánh xe L, (mm)	17820
Thời gian đông nguội của thổi, (ph)	~ 6,0
Độ cao lớn nhất H_2 (mm)	4820
Chiều ngang lớn nhất, (mm)	4296
Trọng lượng thiết bị, (t)	38,52



Hình 1-34. Máy đúc

1.7.2. Thùng chứa và khuôn đúc

1. Thùng chứa ferro

1) Thùng chứa của xưởng lò điện hoàn nguyên

Dung tích thùng chứa có thể tính theo công thức sau:

$$V_1 = \frac{K \cdot p}{n \cdot \gamma_1 \cdot m_1}$$

V_1 – dung tích thùng chứa;

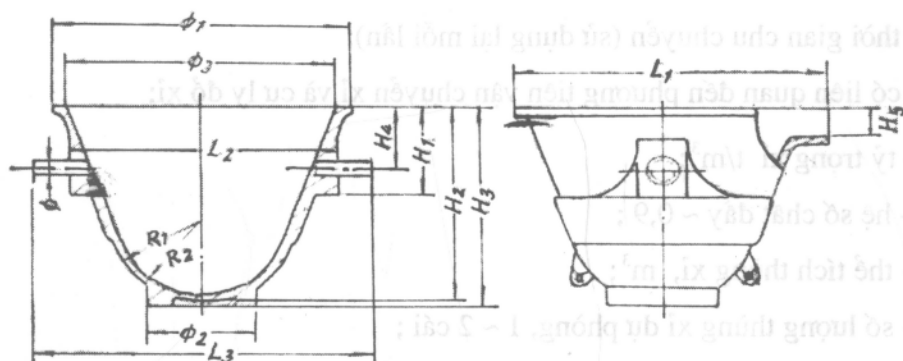
K – hệ số lượng ra ferro khác nhau $\sim 1,2$;

p – sản lượng ngày đêm của lò điện, t/ngày;

n – số lần ra ferro trong một ngày đêm, lần;

γ_1 – tỷ trọng của ferro lỏng, t/m³;

m_1 – hệ số chứa đầy thùng. Phương pháp không xỉ, chọn 0,85 ~ 0,90 ; Phương pháp có xỉ, chọn 0,70 ~ 0,75.



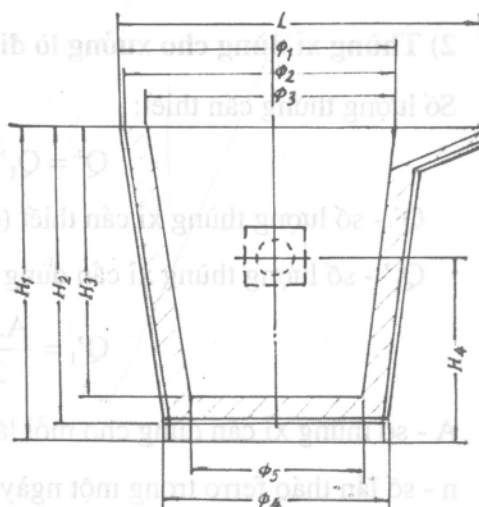
Hình 1-35. Thùng chứa bằng thép đúc và gang đúc

Thùng chứa có nhiều loại, các thông số chủ yếu có thể tham khảo bảng 1-17.

Thùng chứa bằng thép đúc không áo (hình 1-35) trước khi sử dụng nên tráng qua 1 lớp xỉ. Thùng chứa có lớp áo như ở hình 1-36.

2) Thùng chứa của xưởng lò điện tinh luyện

Cũng có hai loại thùng chứa: loại bằng thép đúc không áo và loại có xây lớp áo. Các thông số chủ yếu của thùng chứa không áo và có áo xem ở bảng 1-18, bảng 1-19 và hình 1-35, 1-36.



Hình 1-36. Thùng chứa có áo

2. Thùng chứa xỉ

1) Thùng chứa xỉ của xưởng lò điện hoàn nguyên

Số lượng thùng chứa xỉ cần thiết có thể tính theo công thức sau:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Q - số lượng thùng chứa xỉ cần thiết;

Q_1 - số lượng thùng chứa xỉ sử dụng cho chu kỳ một ngày đêm (khi sản xuất bình thường):

$$Q_1 = \frac{k.p.i.t_1}{24\gamma_2.m_2.V_2}$$

t_1 - thời gian chu chuyển (sử dụng lại mỗi lần);

h - có liên quan đến phương tiện vận chuyển xỉ và cự ly đổ xỉ;

γ_2 - tỷ trọng xỉ t/m^3 ;

m_2 - hệ số chất đầy $\sim 0,9$;

V_2 - thể tích thùng xỉ, m^3 ;

Q_2 - số lượng thùng xỉ dự phòng, 1 ~ 2 cái;

Q_3 - số lượng thùng xỉ dùng cho cào xỉ, 1 ~ 2 cái.

Thùng xỉ có hai loại: miệng vuông (hình 1-37) và miệng tròn hình 1-35.

Dùng tàu hoả hoặc xe ô tô vận chuyển thùng xỉ thì nên dùng loại miệng vuông là thích hợp. Vật liệu chế tạo thùng xỉ có thể là gang đúc hoặc thép đúc.

2) Thùng xỉ dùng cho xưởng lò điện tinh luyện

Số lượng thùng cần thiết:

$$Q' = Q_1' + Q_2' + Q_3'$$

Q' - số lượng thùng xỉ cần thiết (cái);

Q_1' - số lượng thùng xỉ cần dùng trong một ngày đêm:

$$Q_1' = \frac{A.n.t_1}{24}$$

A - số thùng xỉ cần dùng cho mỗi lần tháo ferro (cái);

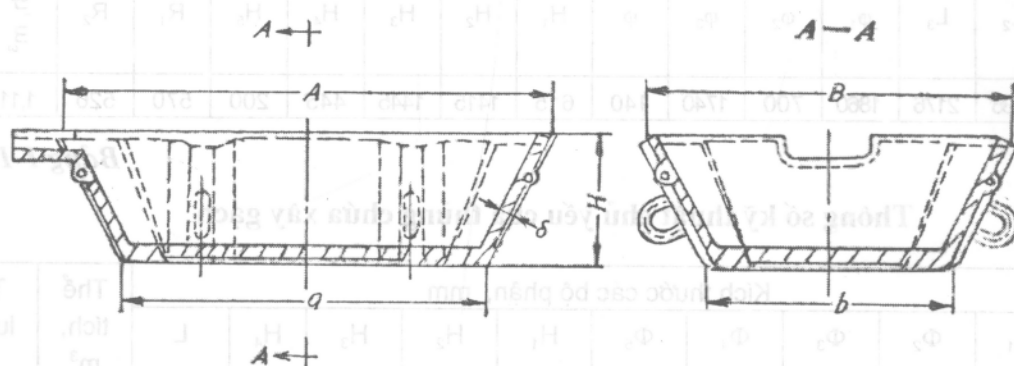
n - số lần tháo ferro trong một ngày đêm (lần);

t_1 - chu kỳ tác nghiệp của thùng xỉ, h;

Q_2' và Q_3' tương tự như trên.

Vật liệu làm thùng xỉ có thể là gang đúc hoặc thép đúc, tất nhiên bằng thép đúc tuổi thọ bền hơn, có thể 6 ~ 12 tháng ; còn bằng gang chỉ được 2 ~ 3 tháng.

Các thông số kỹ thuật xem bảng 1-20 và hình 1-37.



Hình 1-37. Thùng xỉ miệng vuông

Bảng 1-17

Thông số kỹ thuật chủ yếu của thùng chứa ferro

Dung tích, m ³	1,0	1,11	1,16	1,2	2	8t
Dùng chứa loại ferro	SiMn, FeMnC	FecrC	Sicr	FeSi ₇₅	SiMn	FeSi ₇₅
Kích thước ngoài mm (trên/dưới) x chiều cao	Φ1554/1454 x 1434	Φ1820/R570 x 1380	Φ1518/1384 x 1440	Φ1420/1290 x 1550	Φ1700/1530 x 1750	Φ1630/1480 x 1866
Trọng lượng kết cấu thép (t)	1,454	Thép đúc 3,228	1,2	1,46	2,3	3,51
Trọng lượng gạch xây (t)	-	-	1,5	1,5	2,5	-
Loại gạch xây	Gạch samot	Không áo	Gạch manhezi	Gạch samot	Gạch samot	Gạch samot
Tổng trọng lượng (t)	-	3,228	2,7	2,96	4,8	-

Bảng 1-18**Thông số kỹ thuật của thùng chứa bằng thép dúc**

Kích thước các bộ phận, mm														Thể tích, m ³	Trọng lượng, t
L ₁	L ₂	L ₃	φ ₁	φ ₂	φ ₃	φ	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	R ₁	R ₂		
2000	1736	2176	1860	700	1740	140	615	1415	1445	445	200	570	520	1,11	3,22

Bảng 1-19**Thông số kỹ thuật chủ yếu của thùng chứa xây gạch**

TT	Kích thước các bộ phận, mm										Thể tích, m ³	Trọng lượng, t
	Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	L		
1	1380	1356	1116	1260	936	1180	1130	1045	760	1940	0,7	2,9
2	1816	1760	1400	1604	1260	-	1675	1400	940	1177	1,7	6,5
3	1400	1376	1050	1348	990	1470	1424	1230	716	2562	1,0	Kết cấu thép ~ 1,459
4	1300	1270	1040	1150	920	1100	1020	900	560	1560	0,7	2,5

Bảng 1-20**Thông số kỹ thuật chủ yếu của thùng xi**

TT	Kích thước ngoài, mm				Dung tích, m ³	Trọng lượng, t	Vật liệu
	Phía trên A x B	Phía dưới a x b	Cao, H	Dày, δ			
1	1760 x 1280		600	30	1,0	-	Gang dúc
2	2600 x 1720	1764 x 1164	600	50	-	2,692	Gang dúc
3	2120 x 1510	1740 x 1140	570	-	1,4	3,77	Thép dúc, gang dúc
4	2320 x 1730	1764 x 1164	600	50	1,4	2,707	Thép dúc, gang dúc
5	1958 x 1406	1356 x 800	540	60	0,7	2,1	Gang dúc

3. Khuôn dúc**1) Khuôn dúc dùng cho lò điện hoàn nguyên**

Số lượng khuôn dúc:

$$Q'' = Q_1'' + Q_2''$$

Q'' - số lượng khuôn yêu cầu, cái;

Q_1'' - số lượng khuôn dự phòng, cái;

Q_2'' - số lượng khuôn thực dụng cho 1 ngày đêm sản xuất bình thường, cái

Đối với FeSi_{75} :

$$Q_2'' = \frac{k.p}{n.\gamma_1.m_3.V_3}$$

Còn các loại ferro khác:

$$Q_2'' = \frac{k.p.t_2}{24\gamma_1.m_3.V_3}$$

trong đó t_2 – thời gian chu chuyển của khuôn, thường lấy là 4 ~ 6 h;

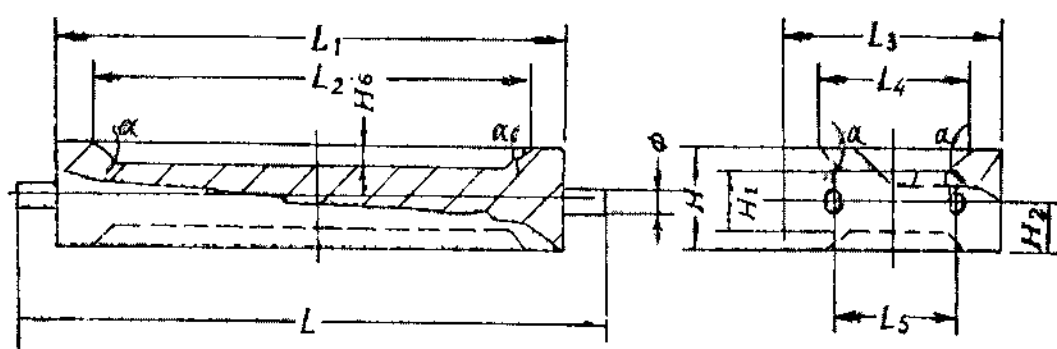
M_3 – hệ số chứa đầy khuôn, lấy 0,9;

V_3 – dung tích khuôn, m^3 .

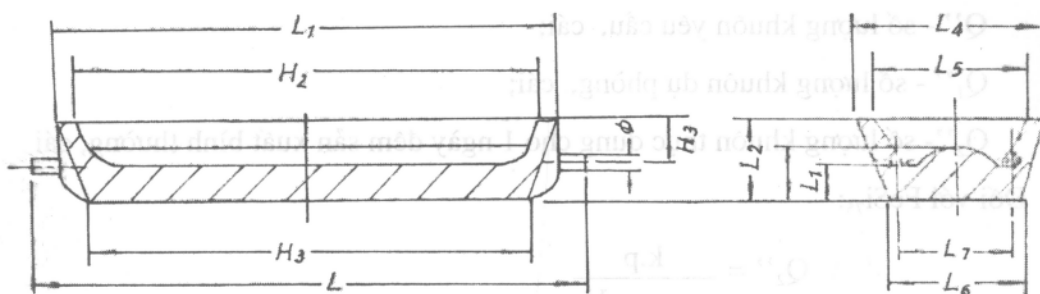
Các ký hiệu khác như các công thức trên.

Khuôn đúc có hai loại: Khuôn sâu và khuôn nông như ở hình 1-38 và 1-39. Khuôn sâu thường dùng để đúc các loại ferro như FeSi_{75} , FeCrC , còn khuôn nông dùng để đúc các loại ferro khác. Ngoài ra ở một số nhà máy sản xuất FeSi cỡ nhỏ còn dùng loại khuôn đúc kiểu lắp ghép như ở hình 1-40, hình 1-41, loại khuôn này dễ gia công chế tạo, tuổi thọ sử dụng dài nhưng thiên tích hàm lượng Si lớn, chất lượng bề mặt kém, cần phải có nguyên công xử lý.

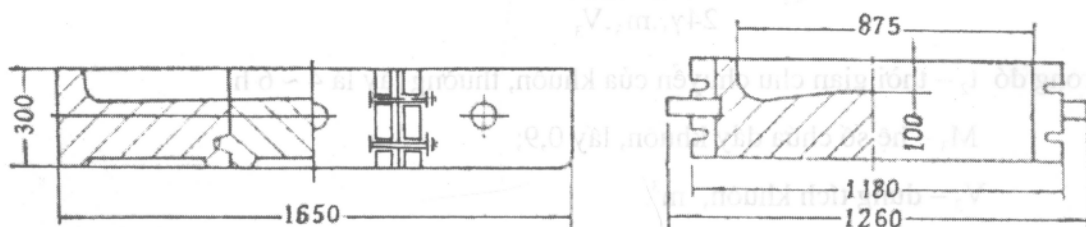
Các thông số kỹ thuật chủ yếu của khuôn đúc xem bảng 1-21.



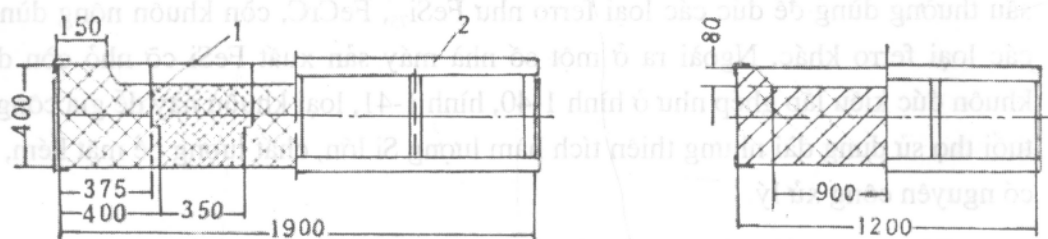
Hình 1-38. Khuôn nông



Hình 1-39. Khuôn sâu



Hình 1-40. Khuôn thép



Hình 1-41. Khuôn bằng than

1- Khuôn than ; 2- Giá đỡ bằng thép góc

Bảng 1-21

Thông số kỹ thuật chủ yếu của khuôn đúc

Dung tích, m ³	0,13	0,16	0,17	0,27
Dùng cho đúc sản phẩm	FeSi ₇₅	FeSi ₇₅	Ngoài FeSi ₇₅	Ngoài FeSi ₇₅
Dung lượng biến áp lò điện, kVA	1800	9000 ~ 16500	1800	9000 ~ 25000
Kích thước khuôn, mm:				
+ Miệng	1650 x 1020	2550 x 1100	1600 x 1000	2600 x 960
+ Đáy	1650 x 1020	2550 x 1100	1400 x 880	2300 x 660
+ Chiều cao	300	400	350	410
+ Độ sâu	100	70	150	170
Trọng lượng khuôn (t)	2,641	6,08	2,128	4,837

2) Khuôn đúc dùng cho xương lò điện tinh luyện

Do thời gian làm nguội khuôn đúc FeCr tinh luyện ngắn, chỉ bằng 1/5 – 1/6 thời gian luyện, cho nên mỗi lò chỉ cần 1 bộ khuôn là đủ. Thời gian làm nguội khuôn đúc FeMn tinh luyện tương đối dài cho nên mỗi lò lại thường phải có 2 bộ khuôn (1 bộ làm việc, 1 bộ dự phòng).

Thông số kỹ thuật chủ yếu khuôn đúc FeCr và FeMn tinh luyện xem bảng 1-22.

Bảng 1-22

Thông số kỹ thuật chủ yếu của khuôn đúc FeCr tinh luyện

Khuôn	1	2	3
L, mm	2700	2900	2950
L ₁ , mm	2400	2550	2550
L ₂ , mm	2280	2350	2350
L ₃ , mm	2150	1100	1100
L ₄ , mm	1090	960	846
L ₅ , mm	760	600	600
H, mm	290	420	450
H ₁ , mm	-	200	350
H ₂ , mm	-	210	225
H ₃ , mm	110	50	50
φ, mm	60	80	80
α, °	37	30	30
Trọng lượng (t)	4,7	6,6	7,56

Bảng 1-23

Thông số kỹ thuật chủ yếu khuôn đúc FeMn tinh luyện

Khuôn	Kích thước các bộ phận (mm)													Dung tích, m ³	Trọng lượng, t
	L	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	H	H ₁	H ₂	H ₃	φ		
1	2680	2600	2420	2300	960	780	660	560	410	240	180	230	80	0,27	2844
2	2220	1940	1760	1640	900	720	600	500	350	200	150	200	80	0,17	2,3

4. Tạo hạt

Yêu cầu tạo hạt FeCr tinh luyện như ở bảng 1-24.

Bảng 1-24

Yêu cầu tạo hạt FeCr tinh luyện

Hạng mục	Đơn vị	Yêu cầu
Tốc độ tạo hạt	kg/s	< 25
Áp lực nước miệng phun	kPa	≥ 294,2
Lượng nước: + Bổ sung	m ³ /t ferro	2 - 3
+ Tuần hoàn	m ³ /t ferro	10 - 12
Chiều sâu nước trong bể	m	≥ 4

Chương 2

THIẾT KẾ XƯỞNG

2.1. BỐ TRÍ MẶT BẰNG XƯỞNG SẢN XUẤT FERRO

2.1.1. Khái niệm về thiết kế xưởng

1. Các điều kiện cơ bản

1) Các điều kiện: cung cấp điện, cung cấp nước, giao thông vận tải phải thích hợp cho điều kiện sản xuất ferro. Thiết bị sản xuất ferro là một hệ dùng điện rất lớn. Thí dụ cứ mỗi ngày đêm sản xuất được 25 tấn FeSi_{75} thì lượng điện sử dụng bằng 10 nhà máy cơ khí chế tạo cỡ trung bình. Do vậy nhà máy sản xuất ferro phải có đủ nguồn điện cung cấp.

2) Nguồn nguyên liệu đáng tin cậy (trữ lượng, chất lượng).

3) Xác định rõ ràng sản phẩm sản xuất và đối tượng tiêu thụ sản phẩm, quy hoạch phát triển trong tương lai, cấp chủ quản của nhà máy.

4) Cần có đủ các tư liệu kỹ thuật: địa chất, thổ nhưỡng, nguồn nước và chất lượng nước nơi xây dựng nhà máy.

5) Quy cách và điều kiện cung ứng thiết bị.

2. Yêu cầu của thiết kế: Cần phải thoả mãn các yêu cầu sau:

1) Bố trí hợp lý, hệ số lợi dụng thiết bị cao.

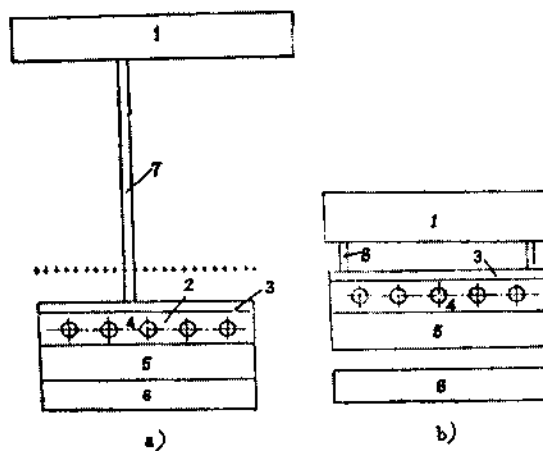
2) Mức độ cơ khí hoá và tự động hoá cao.

3) Các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật cao nhất và hiệu quả kinh tế tốt nhất

4) Bảo vệ môi trường, điều kiện lao động tốt, thoả đáng.

3. Tổ hợp của nhà máy: Nhà máy cần có đầy đủ các khu vực (dãy nhà xưởng) nguyên liệu, lò và máy biến áp, đúc sản phẩm, chứa xỉ và sản phẩm - Dựa vào đặc điểm sản xuất, thường bố trí các dãy nhà song song nhau (xem hình 2-1a và 2-1b). Bố trí thẳng đứng của một lò điện hoàn nguyên như ở hình 2-2.

Dựa vào quy mô sản xuất mà bố trí các bộ phận trong từng dãy nhà, khi thiết kế căn cứ vào tình hình cụ thể mà quyết định. Để đảm bảo vệ sinh nên bố trí hướng nhà xưởng chênh với hướng cư dân sinh sống ít nhất là 30° trở lên so với hướng gió chủ đạo. Hướng gió tự nhiên từ công đoạn lò sang công đoạn đúc.



Hình 2-1a. Bố trí mặt bằng xưởng

a- Bảng tải lên liệu; b- Cầu nghiêng lên liệu ;

1- Gian liệu ; 2- Gian xỉ; 3- Gian máy biến áp ; 4- Gian lò;
5- Gian đúc ; 6- Gian thành phẩm ; 7- Đường băng tải ; 8- Cầu nghiêng.

2.1.2. Khu vực nguyên liệu (dãy nhà liệu)

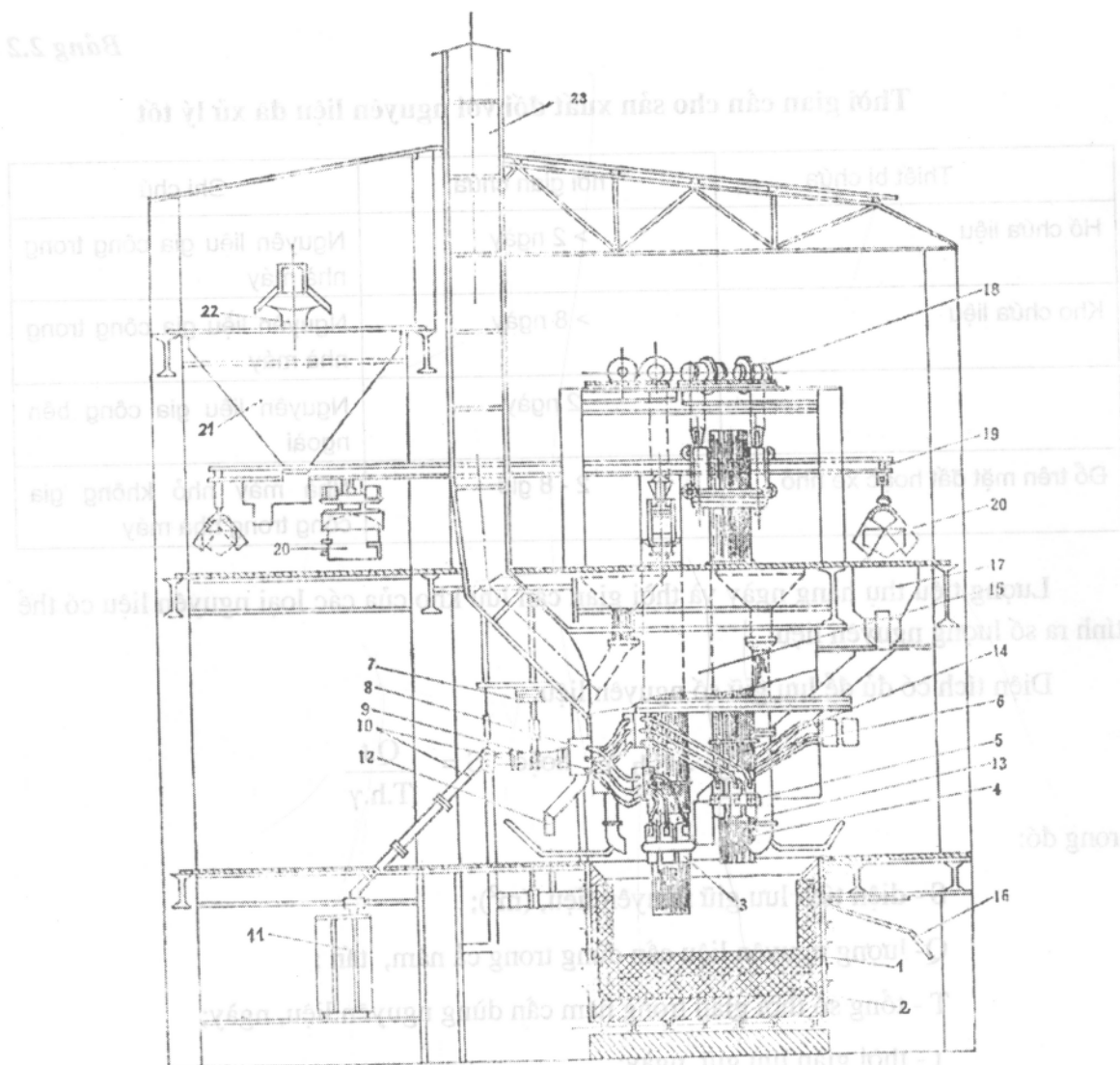
Khu vực nguyên liệu thường bố trí trong một dãy nhà độc lập song song với dãy nhà xưởng. Để đảm bảo sản xuất liên tục, nhà máy cỡ lớn nên bố trí có bãi và gian để nguyên liệu; nhà máy cỡ nhỏ bãi nguyên liệu nên bố trí thêm các công đoạn gia công. Trong dãy nhà xưởng có gian liệu (bố trí phối liệu và chứa liệu). Gian liệu phải có đủ diện tích chứa, gia công phối liệu và vận chuyển các loại nguyên liệu ra và vào. Để đảm bảo cho xưởng sản xuất liên tục, thiết kế bãi liệu cần chứa đủ lượng cho một giai đoạn sản xuất nhất định.

Giai đoạn sản xuất dài ngắn là căn cứ vào khoảng cách đến các mỏ và điều kiện vận chuyển, ảnh hưởng của thời tiết mưa gió đến vận chuyển ... Theo kinh nghiệm thời gian cần các nguyên liệu chưa gia công và nguyên liệu đã xử lý xong hợp lý cho sản xuất của xưởng ferro như bảng 2.1 và 2.2.

Bảng 2.1

Thời gian cần cho sản xuất đối với liệu chưa gia công

Nguyên liệu	Thời gian cần lưu giữ cho sản xuất ngày	Ghi chú
Quặng silic quartz	7 - 10	Trực tiếp chuyển đến nhà máy
Quặng crom	10 - 15	Trực tiếp chuyển đến nhà máy
Quặng mangan	10 - 15	Trực tiếp chuyển đến nhà máy
Than cốc	10 - 15	Trực tiếp chuyển đến nhà máy
Phoi thép	15 - 30	Trực tiếp chuyển đến nhà máy
Vôi	< 2	Từ nơi sản xuất chuyển đến
Liệu thu hồi	15 - 30	Từ nơi sản xuất chuyển đến



Hình 2-1b. Mặt cắt đứng bố trí lò điện hoàn nguyên

- Vỏ lò; 2- Gạch xây; 3- Má đồng; 4- Điện cực; 5- Vòng kẹp điện cực;
 6- Ống đồng dẫn điện; 7- Tấm nối di động; 8- Tấm nối cố định;
 9- Cáp mềm; 10- Ống đồng dẫn điện; 11- Biến áp lò; 12, 13- Ống
 nạp liệu; 14- Ống ôm giữ; 15- Chụp khói; 16- Máy đốt khoan lỗ;
 17- Boong ke liệu đỉnh lò; 18- Cơ cấu nâng hạ điện cực;
 19- Đường ray đơn; 20- Xe phối liệu; 21- Boong ke liệu;
 22- Xe liệu di động; 23- Ống khói.

Thời gian cần cho sản xuất đối với nguyên liệu đã xử lý tốt.

Thiết bị chứa	Thời gian chứa	Ghi chú
Hố chứa liệu	> 2 ngày	Nguyên liệu gia công trong nhà máy
Kho chứa liệu	> 8 ngày	Nguyên liệu gia công trong nhà máy
	2 ngày	Nguyên liệu gia công bên ngoài
Đổ trên mặt đất hoặc xe nhỏ	2 - 8 giờ	Nhà máy nhỏ không gia công trong nhà máy

Lượng tiêu thụ hàng ngày và thời gian cần lưu kho của các loại nguyên liệu có thể tính ra số lượng nguyên liệu:

Diện tích có đủ để lưu giữ số nguyên liệu:

$$\frac{Q.t}{T} = S.h.\gamma \quad \text{hoặc} \quad S = \frac{Q.t}{T.h.\gamma}$$

trong đó:

S - diện tích lưu giữ nguyên liệu, (m²);

Q- lượng nguyên liệu cần dùng trong cả năm, tấn ;

T - tổng số thời gian trong năm cần dùng nguyên liệu, ngày;

t - thời gian lưu giữ, ngày;

h - chiều cao cho phép của đống liệu, (m);

γ - tỷ trọng đống của liệu, (t/m³).

Thực tế diện tích chiếm đất của bãi để nguyên liệu hoặc số hố liệu, thùng liệu lớn hơn trị số mà ta tính ra. Bởi lẽ chúng ta không thể luôn luôn chất đầy và vận chuyển liệu đều đặn được, do vậy ta phải nhân với một hệ số hiệu chỉnh khoảng 1,2 - 1,4. Tôn giữ nguyên liệu thường sử dụng hố hoặc ô ngăn. Hố chứa liệu chưa gia công, ô ngăn chứa liệu đã gia công.

Đối với hố chứa liệu chưa gia công, do vì nếu vận chuyển liệu đến bằng tàu hoả thì chiều dài hố là bội số của chiều dài toa xe, chiều rộng phải lớn gấp 2 lần kích thước của gầu ngoạm lúc há miệng, chiều sâu hố có thể tới 4 m, nhưng nơi có mực nước cao thì nên giảm chiều sâu của hố. Để đảm bảo an toàn xung quanh hố nên xây tường cao cách mặt đất khoảng 1 m. Liệu đã gia công nên chứa trong các ô ngăn là hợp lý. Chiều dài của miệng ô ngăn không nhỏ hơn kích thước miệng há lớn nhất của gầu ngoạm cộng

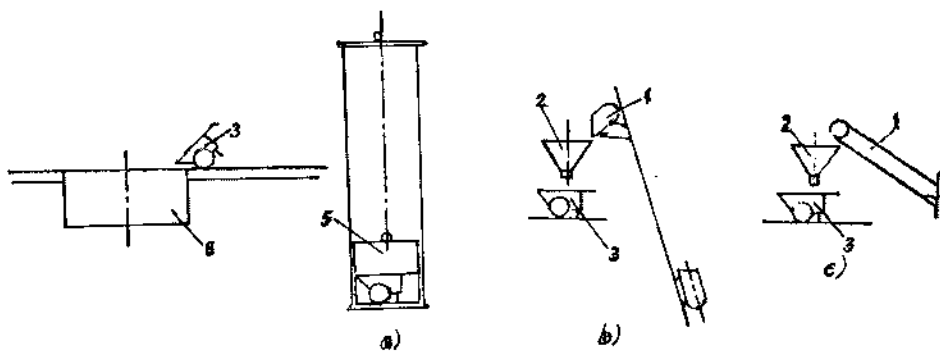
thêm khoảng 0,8 m, chiều rộng của miệng ngạp lớn gấp 5 - 6 lần kích thước lớn nhất của cục liệu. Góc dốc của tường ô ngăn phải lớn hơn góc đổng tự nhiên của liệu.

Thiết bị gia công nguyên liệu bao gồm máy đập, máy sàng và lò sấy...

Đập liệu thường dùng loại máy đập hàm và máy đập trục. Phoi thép dùng máy chặt. Sàng liệu dùng máy sàng ống và sàng rung 2 lớp, khi sàng đồng thời có thể phun nước rửa sạch và chống bụi.

Sấy khô thường dùng lò sấy kiểu đứng và kiểu ống quay. Kiểu ống quay dùng tương đối nhiều.

Liệu đã chuẩn bị tốt chuyển vào gian lò. Đối với lò nhỏ dùng hệ thống tời kéo thẳng đứng (thang điện) hoặc cầu nghiêng hoặc băng tải, xe đẩy (hình 2-3), còn lò lớn dùng băng tải, xe cân phối liệu (hình 2-4) hoặc tời kéo theo cầu lệch, thùng liệu xe cân trên cao (hình 2-5).

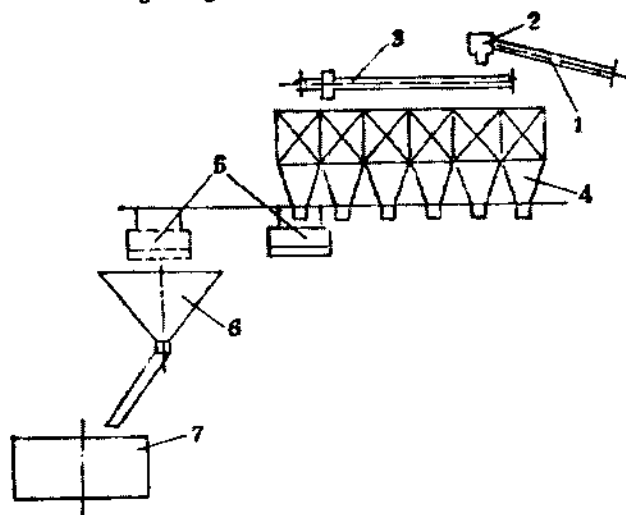


Hình 2-3. Nâng liệu bằng thang điện, cầu nghiêng, băng tải

a- Thang điện; b- Cầu nghiêng; c- Băng tải;

1- Băng tải chuyển liệu; 2- Gầu chuyển liệu; 3- Xe đẩy chuyển liệu;

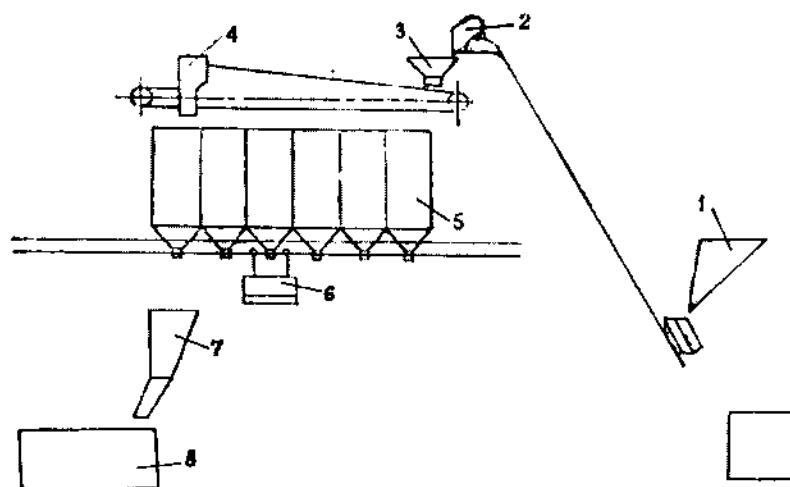
4- Cầu nghiêng và xe liệu; 5- Thang máy; 6- Lò điện.



Hình 2-4. Băng tải lên liệu, cân và phối liệu

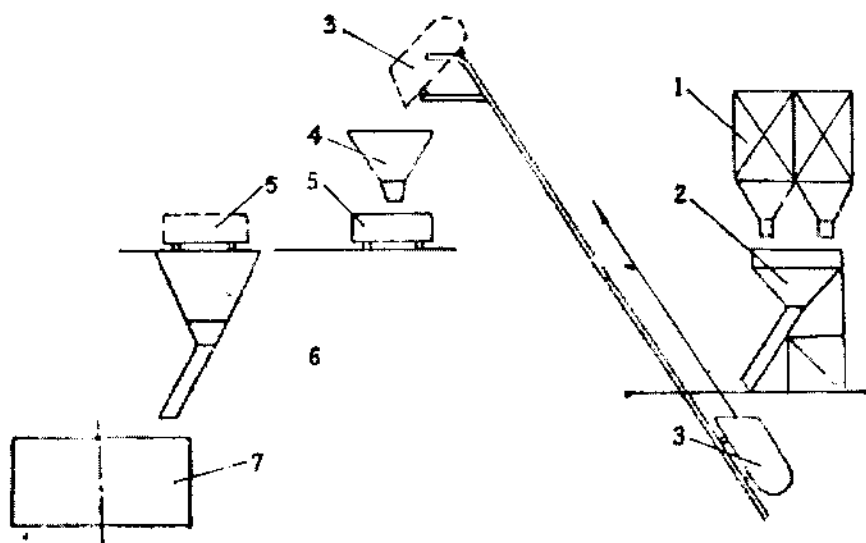
1- Băng tải chuyển liệu; 2- Gầu liệu; 3- Băng tải ngang có gầu liệu;

4- Các boong ke chứa liệu; 5- Xe cân liệu và phối liệu; 6- Phễu nạp liệu; 7- Lò điện



Hình 2-5. Cầu nghiêng và boong ke trên cao

1- Phễu liệu; 2- Tời kéo và xe liệu; 3- Gầu chuyển liệu; 4- Xe chuyển liệu và băng tải nằm ngang; 5- Boong ke liệu trên cao; 6- Xe cân và phối liệu; 7- Ống chảy liệu; 8- Lò điện.



Hình 2-6. Cầu nghiêng và xe đẩy nạp liệu

1- Boong ke phối liệu; 2- Phễu cân liệu; 3- Xe liệu và băng tải; 4- Phễu liệu; 5- Xe đẩy; 6- Ống nạp liệu; 7- Lò điện.

Ngoài ra còn có cầu lệch đưa liệu lên, xe đẩy cấp liệu (hình 2-6).

Bố trí gian liệu cần thích hợp với công nghệ sản xuất và yêu cầu của xây dựng. Có lúc bố trí theo lưu trình công nghệ là hợp lý nhưng lại không kinh tế về mặt xây dựng, như vậy không nhất định phải phù hợp với quy phạm thiết kế, cần phải có sự linh hoạt thích hợp.

Nguyên tắc thiết kế tổng thể mặt bằng là tháo dỡ nguyên liệu, chuyển lên lò thuận tiện, khoảng cách chuyển vận nội bộ ngắn nhất. Quy cách hố liệu, ô ngăn liệu, tránh không dùng quá nhiều để giảm tính phức tạp của thiết kế xây dựng. Thiết kế xây dựng phải đảm bảo thi công xây dựng thuận lợi, giảm chi phí xây dựng cơ bản và diện tích xây dựng.

Thường dùng tàu hoả để vận chuyển liệu thô đến chứa ở các hố liệu, song cũng cần có khoảng diện tích dành cho xe ô tô dỡ liệu. Một đầu của gian liệu cần có khoảng diện tích dùng cho sửa chữa cầu trục ngoạm liệu. Chiều ngang của dãy nhà chứa liệu và chiều cao đến chân đường ray cầu trục quyết định bởi dung lượng lò. Chiều ngang dãy nhà liệu khoảng 15 - 30 m, chiều cao đến chân đường ray cầu trục khoảng 9,5 - 11 m.

2.1.3. Khu vực đặt lò và máy biến áp

Khu vực đặt lò và máy biến áp là trọng tâm của sản xuất. Nơi đây bố trí các thiết bị chính và mặt bằng làm việc: Lò điện, máy biến áp lò, phòng khống chế, thiết bị lọc bụi, thiết bị thao tác miệng lò, thiết bị cấp liệu và thiết bị của hệ thống điện cực, thiết bị ra ferro...

Khu vực gian lò phải bố trí đủ diện tích các hạng mục thao tác một cách thuận lợi: nạp liệu vào lò, thao tác công nghệ luyện, tháo ferro và xỉ, lắp đặt điện cực, sửa chữa thiết bị điện...

Thiết kế khu vực lò, trước tiên phải xác định số lò và dung tích lò. Đây cũng chính là bước đầu tiên của thiết kế nhà máy.

1. Số lò và dung lượng máy biến áp

Căn cứ vào nhiệm vụ sản xuất tính được dung lượng máy biến áp, từ đó xác định dung tích lò và số lượng lò.

Xác định dung tích lò và số lò cần xét đến các yếu tố sau:

1) Mức độ tiên tiến của công nghệ sản xuất và tính hợp lý kinh tế. Các chỉ tiêu kinh tế của lò lớn cao hơn lò nhỏ, tiêu hao nguyên liệu và điện thấp hơn, năng suất lao động cao hơn, trình độ cơ khí hoá cao hơn cho đến phí sản xuất... cũng thấp hơn lò nhỏ.

2) Khả năng của cung ứng chế tạo thiết bị.

3) Khả năng thi công xây dựng và vốn đầu tư.

4) Số lò trong một mặt bằng khu vực xưởng không nên quá nhiều để dễ quản lý điều độ sản xuất và cải thiện điều kiện lao động. Không nên nhiều quá 5 lò.

Hợp lý nhất trong một nhà xưởng chỉ nên thiết kế một loại lò, nhưng khi cần sử dụng công nghệ chất nóng, liên hoàn... thì để thuận tiện cho sản xuất cũng có thể bố trí cả lò hoàn nguyên và lò tinh luyện trong một nhà xưởng.

2. Bố trí gian lò

Bố trí gian lò căn cứ vào kích thước các thiết bị và yêu cầu thao tác, đồng thời phải tính đến việc tận dụng giảm tổn thất điện và cải thiện điều kiện lao động tốt nhất...

Nền lò xây dựng trên mặt đất. Dàn thao tác trên miệng lò, chiều cao dàn thao tác chủ yếu quyết định bởi chiều cao thân lò. Chiều cao dàn nạp liệu thỏa mãn yêu cầu bố trí chụp khói và ống cấp liệu. Góc đổ liệu thường không lớn quá 55° , cá biệt không nhỏ quá 50° . Các dàn thao tác cách nhau không nhỏ hơn 3 m để tránh gây trở ngại cho sản xuất. Buồng thao tác, đặc biệt là buồng thao tác trước lò nên cao hơn dàn thao tác một chút để dễ quan sát miệng lò.

Để thuận lợi cho chuyển vận máy biến áp và rút ngắn mạch ngắn, giảm tổn thất điện nên buồng đặt máy biến tận dụng gần lò.

Thí dụ: lò điện 9000 - 16500 kVA có dàn thao tác cao 4,5 m. Buồng không chế thao tác điện đặt trên chiều cao của dàn thao tác. Dàn nạp liệu +13 m. Vị trí phối liệu cao +20m bố trí băng tải, chuyển liệu ngang theo chiều dọc, xe cầu liệu chở liệu từ các máng nạp liệu vào lò, thể tích chứa liệu đủ cung cấp liệu cho lò một ngày đêm sản xuất. Ở độ cao +16 m là nơi nối vỏ điện cực và cấp liệu điện cực. Độ cao +19 m đặt cơ cấu nâng hạ điện cực.

Chiều dài của khu vực lò quyết định bởi số lò và cự ly giữa các lò. Khoảng cách giữa các lò phải tính đến kích thước lò và phối hợp với khoảng cách trụ cột. Lò luyện FeSi, FeMn 9000 - 16500 kVA, khoảng cách giữa các lò khoảng 24 ~ 30 m. Chiều rộng của khoảng cách cột đặt máy biến áp thường là 6 m. Chiều ngang của gian lò và cự ly từ trung tâm lò đến cột bên quyết định bởi dung lượng lò. Với lò có dung lượng như trên, chiều ngang của gian lò khoảng 18 - 21 m, khoảng cách từ tâm lò đến cột bên của gian đặt biến áp 7 - 8 m. Dàn thao tác nằm phía bên của công đoạn đúc. Cần cầu của công đoạn đúc vẫn có thể cầu được phế liệu lên dàn thao tác để nấu lại.

Để có thể đưa liệu điện cực từ mặt đất lên đến độ cao +16 m, nên thiết kế một palăng cầu liệu đặt chạy dọc theo chiều dài dãy nhà. Vấn đề thông gió của công đoạn này là rất quan trọng, trên độ cao +9 m của ngăn gian đặt máy biến áp nên lắp quạt thông gió đưa không khí trong sạch thổi vào sàn thao tác.

2.1.4. Khu vực đúc

Khu vực đúc và khu vực lò song song nhau. Quanh khu vực đúc thường bố trí các thiết bị thao tác sau: khuôn hoặc máy đúc, thùng chứa ferro và thùng chứa xỉ, cơ cấu tạo hạt của FeCr tái chế.

Phương pháp đúc hố cát hoặc khuôn, đúc máy và tạo hạt. Lò cỡ lớn có xu hướng dùng máy đúc thay cho đúc khuôn. Thiết bị đúc có: thùng chứa và khuôn hoặc máy đúc, thùng xỉ và cấu tạo hạt...

Xác định việc nâng hạ của cần cẩu gian đúc căn cứ vào trọng lượng chứa ferro lớn nhất (lượng ferro mỗi lần lớn nhất), tỷ trọng của thùng và công cụ máy móc. Số lượng cần trục tính theo công thức:

$$N = \frac{T.K}{24.60.A.0,8}$$

N - số cần trục;

T - thời gian làm việc ngày đêm của cần trục (ph);

K - hệ số thời gian làm việc phụ thêm của cần trục, thường là 1,2;

A - hệ số tác nghiệp của cần trục;

0,8 - hệ số thời gian làm việc có ích của cần trục.

Bố trí thời gian đúc khuôn và máy đúc nói chung đều xếp ngang thẳng góc với chiều dài nhà xưởng. Nếu có bộ phận tạo hạt của sản xuất FeCr thì tốt nhất bộ phận này để ngoài nhà xưởng nhưng phải chú ý che mưa.

Gian đúc đến các cửa tháo ferro của gian lò nên thiết kế đường ray cho xe vận chuyển thùng chứa ferro và thùng xỉ qua lại. Sau khi đúc xong ferro đã đông đặc, tháo khuôn chuyển đến kho và có xỉ thì chuyển xỉ đến bãi xỉ.

Chiều ngang gian xưởng đúc khoảng 15 - 24 m, chiều cao đến chân đường ray cần trục 9 - 13 m.

2.1.5. Khu vực làm nguội xỉ và phun nước (xử lý xỉ)

1. Phun nước

Phun nước áp lực cao vào xỉ ferro đang ở thể lỏng có thể làm cho xỉ bị vỡ vụn thành hạt nhỏ 1 - 10 mm. Do phun nước vào xỉ lỏng hơi nước rất lớn, do vậy công việc này nên để lộ thiên. Công cụ và công nghệ phun nước đập nhỏ xỉ xem bảng 2-3.

Xỉ sau khi đã đập nhỏ là nguyên liệu lý tưởng cho xỉ măng vì có chứa hàm lượng CaO và AlO_3 cao.

2. Khu vực gom xỉ

Nếu xỉ không phun nước, chuyển xỉ đến một nơi chất đống để nguội rồi vận chuyển đến bãi thải - khu vực gom chứa xỉ. Nơi này thường đặt giữa khu vực nguyên liệu và lò. Thiết kế đường xe chạy ngang từ gian đúc qua gian lò đến bãi xỉ. Lượng xỉ nhiều thì vận chuyển bằng xe hoả, ít thì bằng ô tô.

Bảng 2-3

Hạng mục	Số liệu	Hạng mục	Số liệu
1. Thông số công nghệ:		Thiết bị xúc xỉ	gầu ngoạm 5 tấn
+ Áp lực nước (kg/cm ²)	2,5 ~ 3,0	Nơi chất đồng xỉ	
+ Tốc độ phun của nước (t/ph)	~ 0,6	Dài x rộng (m)	2 ngăn chứa
2. Bể nước:	Gang đúc	Thời gian lắng	1 ngày
+ Dài x rộng x sâu (m)	8 x 4 x 2,5	Thiết bị vận chuyển xỉ	xe ô tô
+ Thời gian sử dụng	2 ca sản xuất		
3. Rãnh tháo nước lẫn xỉ:			
+ Vật liệu phía trong	Gang đúc		
+ Kích thước rộng x sâu (mm)	400 x 700		

2.1.6. Công đoạn sản phẩm

Công đoạn này chủ yếu là kiểm tra chất lượng, tồn giữ và đóng thùng, dùng cho xưởng có sản lượng lớn. Còn sản lượng nhỏ thì sau khi đã kiểm tra chất lượng đóng dấu rồi đưa vào nhập kho ngay.

2.2. BỐ TRÍ MẶT BẰNG XƯỞNG TÍNH LUYỆN FERRO

Lò tính luyện để sản xuất các loại ferro chứa cacbon trung bình, thấp, cực thấp và kim loại. Lò tính luyện có hai loại: có nắp (kín) và không nắp (hở). Lò có nắp, nắp quay được sang bên như ở hình 1-23, cố định như ở hình 1-24. Lò tính luyện dùng điện cực graphit và điện cực cacbon. Áo lò tính kiểm phần lớn xây bằng gạch manhezi

Các thông số thiết kế xưởng ferro xem bảng 2-4.

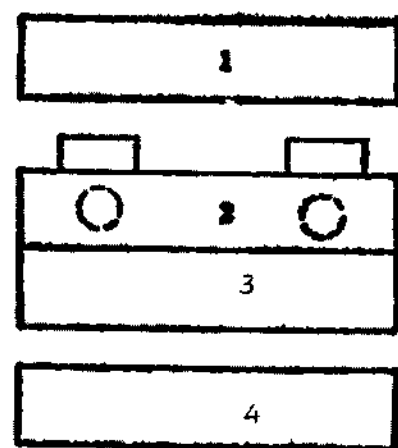
Bảng 2-4

Hạng mục	Dung lượng lò	< 3000	4500 - 800	9000 - 16500	20.000 - 45.000
Gian nguyên liệu	Chiều ngang (m)	15 - 18	18 - 21	24 - 30	24 - 30
	Chiều cao đến chân cầu trục (m)	~ 8	9 - 10	9,5 - 11	10 - 12
	Công dụng	gia công và chứa	gia công và chứa	gia công và chứa	gia công và chứa
Gian đặt máy biến áp	Chiều dài (m)	9	9	12	12
	Chiều rộng (m)	6	6	6	8
	Kiểu lò	hở hoặc bán kín	hở hoặc kín	hở hoặc kín	hở hoặc kín

Gian lò	Chiều ngang (m)	12 - 15	15 - 18	18 - 21	21 - 24
	Khoảng cách tâm lò (m)	18	18 - 24	24 - 30	30 - 36
	Từ tâm lò đến máy biến áp	5 - 6	6 - 7	7 - 8	9 - 10
	Dàn thao tác miệng lò (m)	3 - 3,5	4 - 4,5	4,5 - 5,5	5,5 - 6
	Dàn thao tác nạp liệu (m)		9 - 12	13 - 15	15 - 21
	Dàn thao tác điện cực (m)	8 - 10	15 - 18	19 - 21	19 - 21
	Dàn thao tác cấp liệu điện cực (m)	8 - 10	12 - 15	16 - 18	18 - 26
Gian đúc	Chiều cao đến máy nâng liệu điện cực (m)		18 - 20	22 - 24	24 - 29
	Cách đúc:	Khuôn	Khuôn hoặc máy	Khuôn hoặc máy	Khuôn hoặc máy
	Chiều ngang(m)	Đúc ở gian lò	15 - 18	18 - 21	21 - 24
Gian chất xỉ	Chiều cao chân cầu(m)		9 - 10	10 - 11	11 - 13
	Cách xử lý	Ra xỉ và phun nước	Ra xỉ và phun nước	Ra xỉ và phun nước	Ra xỉ và phun nước
Gian để sản phẩm	Chiều ngang (m)	12 - 18	15 - 18	18 - 21	21 - 24
	Chiều cao chân cầu trực (m)	17	8 - 9	9 - 10	10 - 11
	Chiều ngang (m)	12	15 - 18	18 - 21	21 - 24
	Chiều cao chân cầu trực (m)	7	8 - 9	9 - 10	10 - 11
	Công dụng	Hoàn chỉnh và chứa	Hoàn chỉnh và chứa	Hoàn chỉnh và chứa	Hoàn chỉnh và chứa

2.2.1. Tổ hợp xưởng sản xuất

Bao gồm các công đoạn nguyên liệu, lò và tinh chế sản phẩm. Các công đoạn không nhất thiết bố trí độc lập nhau mà phải dựa vào dung lượng lò, sản lượng của xưởng để xác định quy mô của từng công đoạn. Phần lớn xưởng tinh luyện ferro có hai loại: một dãy và nhiều dãy. Một dãy bố trí các công đoạn (chất liệu, lò luyện và đúc) đều trong cùng một nhà nguyên liệu và thành phẩm bố trí ở gian bên. Nhiều dãy thì có các gian nguyên liệu, lò, sản phẩm bố trí song song nhau như ở hình 2-7.



Hình 2-7. Bố trí nhiều gian song song
1- Gian nguyên liệu; 2- Gian lò; 3- Gian đúc;
4- Gian thành phẩm.

2.2.2. Gian lò

Bao gồm các thiết bị: lò luyện, máy biến áp lò và phòng điều khiển, hệ thống nạp liệu, điện cực và làm nguội, các công cụ thao tác trước lò. Gian lò thực hiện các công việc sau: nạp liệu cho lò, thao tác luyện, ra ferro và tháo xỉ, lắp đặt điện cực, trùng tu bảo dưỡng thiết bị điện...

Thiết kế gian lò: Sau khi đã biết được nhiệm vụ của sản xuất, trước tiên xác định số lò và dung tích lò. Bố trí mặt bằng cần phải làm rõ:

1. Khoảng cách và vị trí giữa các lò trên diện tích mặt bằng sao cho hợp lý.
2. Bố trí thẳng đứng theo kiểu giá đỡ giàn hay kiểu hố.

1) Bố trí các lò trong mặt bằng nhà xưởng

1) *Bố trí dọc*: luyện và đúc trong cùng một gian, ra ferro hướng dọc theo nhà xưởng. Khoảng cách giữa các lò làm sao để thao tác được thuận lợi. Khoảng cách tâm của hai lò khoảng 18 m. Lò nên được đặt sát máy biến áp để rút ngắn mạch thứ cấp giảm tổn thất điện. Bố trí này thích hợp với lò nhỏ biến áp ≤ 1500 kVA.

2) Bố trí ngang

Ra ferro hướng thẳng góc hoặc lệch một góc nhất định với nhà xưởng. Thích hợp với lò lớn có máy biến áp lò > 1500 kVA, số lò lớn hơn 2. Lò hở và nhiều gian, khoảng cách tâm hai lò khoảng 24 m. Khi đảm bảo được thao tác thuận lợi thì nên bố trí lò đặt gần máy biến áp để rút ngắn khoảng cách mạch thứ cấp giảm tổn thất điện; Đối với lò dung lượng 3000 kVA, từ tâm lò đến tường ngăn đặt máy biến áp khoảng 5,3 – 6 m. Bố trí theo hướng ngang, điều kiện lao động tương đối tốt.

2) Bố trí lò theo kiểu dàn và kiểu hố

Bố trí lò theo kiểu hố, người làm việc không phải đi lên đi xuống dàn thao tác và qua lại các vị trí thuận lợi, không có cách biệt dàn thao tác trên và dưới. Chiều cao nhà xưởng thấp, vốn đầu tư ít. Nhưng điều kiện lao động không tốt, các thiết bị lắp dưới hố rất khó vận hành và trùng tu sửa chữa.

Bố trí theo kiểu dàn, điều kiện lao động tốt, thông thoáng, dễ trùng tu sửa chữa các thiết bị. Chiều cao nhà xưởng lớn, vốn đầu tư nhiều.

Khi thiết kế, chọn phương án nào chủ yếu dựa vào cấu tạo lò, dung lượng lò, sản phẩm sản xuất và phương thức nạp liệu, tức là dựa vào tình hình cụ thể mà quyết định.

Bố trí kiểu hố, chiều cao của cần trục phải thoả mãn được công việc tháo lắp điện cực và nạp liệu đỉnh lò.

Bố trí kiểu giàn, chiều cao dàn thao tác miệng lò cần thoả mãn thao tác ra ferro, dàn thao tác nạp liệu cần thoả mãn được các yêu cầu bố trí chất liệu, đặt chụp khói và hệ thống giữ điện cực. Chiều cao các dàn không nhỏ hơn 3 m.

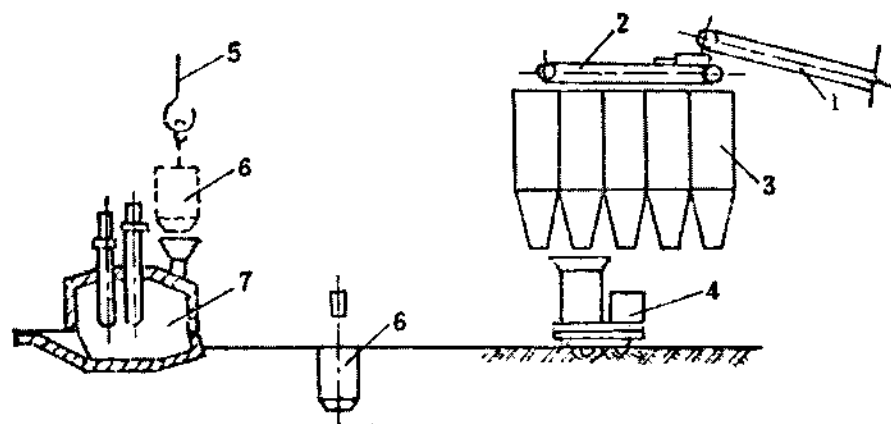
Để dễ quan sát, buồng thao tác nên cao hơn dàn thao tác. Chiều ngang của dàn lò khoảng 12 - 15 m, nếu bố trí theo chiều dọc và hố chiều cao chân cầu khoảng 7 m, còn bố trí theo kiểu ngang và giàn thì chân cầu cần cao tới 16 - 17 m.

2.2.3. Gian liệu

Gian liệu thường bố trí riêng, song song với gian lò, kích thước phải đảm bảo chứa đủ các loại nguyên liệu cho sản xuất. Phương thức cung ứng liệu phải theo kiểu lò, dung lượng lò, số lò. Nếu là lò nhỏ dùng băng tải lên liệu và cầu nạp liệu, số lò tương đối nhiều dùng băng tải lên liệu và cấp liệu như các hình 2-8 và 2-9.

2.2.4. Gian đúc

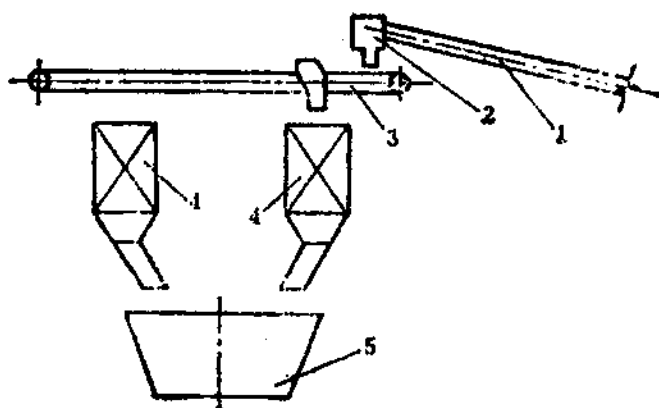
Nếu lò bố trí theo chiều dọc thì đúc và lò trong cùng một dãy nhà. Tinh luyện FeCr và FeMn thì nên đúc khuôn. Nếu lò bố trí theo chiều ngang thì khu vực đúc song song với khu vực lò. Tinh luyện FeCr nên dùng đúc khuôn chiều dày thời 60 - 100 mm, tinh luyện FeMn thì dùng đúc khuôn hoặc đúc máy, đúc máy thường bố trí máy đúc vuông góc với gian đúc như hình 2-10.



Hình 2-8. Chuyển liệu lên bằng băng tải và nạp liệu bằng xe cầu

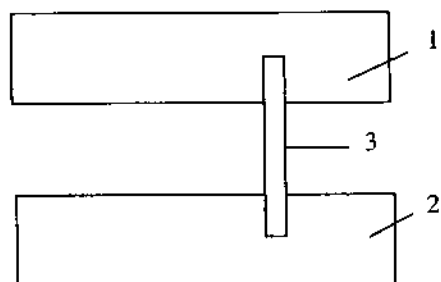
- 1- Băng tải cố định chuyển liệu; 2- Băng tải chuyển liệu hai chiều;
3- Buồng ke phối liệu; 4- Xe liệu; 5- Xe cầu; 6- Gầu liệu; 7- Lò điện

Diện tích gian đúc phải đảm bảo đủ cho thao tác đúc, tháo lắp thùng chứa, đặt thùng chứa xỉ, chiều ngang gian khoảng 18 - 21 m, chiều cao đến chân cầu phải thoả mãn được các thao tác đúc, cào xỉ, đổ xỉ, chất nóng hợp kim trung gian.



Hình 2-9. Hệ thống cấp liệu và băng tải chuyển liệu

1- Băng tải cố định; 2- Gầu liệu;
3- Xe nạp liệu; 4- Phễu nạp liệu; 5- Lò.



Hình 2-10. Bố trí máy đúc

1- Gian đúc; 2- Gian thành phẩm;
3- Máy đúc.

Bảng 2-5

Thông số chủ yếu các gian trong xưởng tinh luyện

Dung lượng biến áp và số lò		840 x 2	1500 x 1	3000 x 2	3000 x 3
Sản phẩm luyện ra		FeCrC cực thấp	FeCrC vừa và thấp	FeCrC vừa, thấp và cực thấp	FeMnCr vừa và thấp, FeCrC vừa và thấp
Gian nguyên liệu	Dài (m)	24	30	107	150
	Ngang (m)	18	15	21	21
	Cao đến cần trục (m)			10	11
	Công dụng	Tồn giữ FeCr Gia công vôi	Tồn giữ quặng crom	Tồn giữ quặng crom, vôi, SiCr và gia công SiCr	Chứa liệu và gia công liệu
Gian lò	Dài (m)	42	36	119	126
	Ngang (m)	12	15	15	12
	Cao đến cần trục (m)	6,9	7	17	16
	Dàn nạp liệu (m)			9,8	9
	Dàn thao tác (m)			5,3	4
	Bố trí lò	đọc và hố	đọc và hố	ngang và dàn	ngang và dàn
	Khoảng cách đến tâm lò (m)	10		24	18

Bảng 2-5 (tiếp)

	Từ tâm lò đến cửa ngoài đặt biến áp (m)	3,5	4,5	5,3	5,1 6,0
	Công dụng	Nạp liệu, luyện, đúc	Nạp liệu, luyện, đúc	Nạp liệu và luyện	Nạp liệu và luyện
Gian đúc	Dài (m)	Chung với gian lò	Chung với gian lò	119	238 (có 12 m lộ thiên)
	Ngang (m)			18	21
	Cao đến cần trục (m)			10	10,5
	Công dụng			Đúc, tinh chỉnh, đập nhỏ, đóng thùng, xây thùng chứa.	Đúc, tinh chỉnh, đập nhỏ, xây thùng chứa
Gian sản phẩm	Dài (m)	30	30	143	108
	Ngang (m)	15	15	18	21
	Cao đến cần trục (m)			8,5	9,5
	Thể tích bể nước (m ³)			126	
	Công dụng	Đóng thùng, cất giữ	Đóng thùng, cất giữ	Phun nước đập xỉ, đóng thùng, cất giữ	Tinh chỉnh, đóng thùng, cất giữ

Thiết bị đúc gồm thùng chứa ferro và xỉ, khuôn đúc, đĩa đúc (mỗi một lò tinh luyện FeCr có một bộ khuôn đúc), còn tinh luyện FeMn thì nên 2 bộ khuôn đúc (1 bộ làm việc và một bộ để nguội).

2.2.5. Gian thành phẩm

Gian thành phẩm thường đặt song song với gian đúc, phải đảm bảo đủ diện tích cho thao tác tinh chỉnh, đập nhỏ và cất giữ, đóng thùng sản phẩm. Chiều ngang của gian 15-18m. Tinh luyện FeMn để nguội xong là có thể tự vỡ, không cần phải đập, còn tinh luyện FeCr thì phải đập. Thường đóng ferro trong thùng gỗ hoặc thùng sắt, nếu không có tổng kho chứa diện tích phải đủ để tồn giữ được một tuần hoặc hai tuần.

Thông số chủ yếu của các gian trong xưởng tinh luyện của một số nhà máy xem ở bảng 2-5.

2.3. CÁC CHỈ TIÊU KINH TẾ KỸ THUẬT CHỦ YẾU CỦA Lò ĐIỆN SẢN XUẤT FERRO

1. Sản lượng năm

Sản lượng năm là số sản phẩm hợp quy cách đã qua kiểm định tiêu chuẩn của Nhà nước hoặc tiêu chuẩn của nhà máy trong một thời gian định kỳ (ngày, tuần, tháng, năm).

Trong sản lượng có sản lượng thực và sản lượng chuẩn. Sản lượng thực là chỉ trọng lượng thực tế của sản phẩm. Sản lượng chuẩn là số lượng nguyên tố hợp kim chính của sản lượng thực được quy đổi ra thành phẩm chuẩn của sản phẩm thực.

Công thức tính như sau:

$$\text{Tấn thành phẩm chuẩn} = \frac{\text{Thành phần thực của nguyên tố chính} \times \text{Lượng sản phẩm thực tế}}{\text{Thành phần chuẩn của nguyên tố chính trong sản phẩm, \%}}$$

Thí dụ: FeSi_{75} chứa 72 - 80% silic. Nhất loạt quy đổi ra tấn thành phẩm chuẩn theo Si = 75%. FeSi_{45} chứa 40 - 47% nhất loạt quy ra tấn thành phẩm chuẩn theo Si = 45%.

FeSi_{75} chứa Si có 74%, trọng lượng thực 100 tấn, vậy quy đổi: tấn thành phẩm chuẩn: $74 \times 100/75 = 98,666$ tấn

FeSi_{45} chứa Si là 46% trọng lượng thực 100 tấn, vậy quy đổi tấn thành phẩm chuẩn:

$$46 \times 100/45 = 102,222 \text{ tấn}$$

Để tiện thống nhất cách tính và so sánh hiệu quả kinh tế quy định sản lượng ferro đều tính theo tấn thành phẩm chuẩn.

2. Sản lượng bình quân ngày

Sản lượng bình quân ngày là chỉ năng lực sản xuất bình quân mỗi ngày của lò điện trong những ngày làm việc thực tế. Công thức tính:

$$\text{Sản lượng bình quân ngày} = \frac{\text{Sản lượng hợp quy cách (tấn thành phẩm chuẩn (t/ngày))}}{\text{Số ngày làm việc thực}}$$

3. Hệ số tác nghiệp của lò điện

Hệ số tác nghiệp của lò điện chỉ tỷ lệ % số thời gian làm việc thực trên thời gian theo lịch của lò điện. Công thức tính như sau:

$$\text{Hiệu suất tác nghiệp của lò điện} = \frac{\text{Thời gian làm việc thực (h)}}{\text{Thời gian tác nghiệp theo lịch (h)}} \times 100\%$$

4. Hệ số tận dụng thời gian của lò điện

Hệ số tận dụng thời gian của lò điện chỉ trong thời gian một ngày đêm cứ mỗi MVA (triệu VA) dung lượng định mức của biến áp là sản xuất ra được số lượng bình quân sản phẩm ferro hợp quy cách :

$$\text{Hệ số tận dụng thời gian của lò điện} = \frac{\text{Lượng sản phẩm hợp cách (tấn thành phẩm chuẩn)}}{\text{Dung lượng định mức biến áp (MVA) x Số ngày theo lịch}} \times 100\% \text{ (tấn/MVA ngày đêm)}$$

Hệ số này phản ánh mức độ tận dụng năng lực của thiết bị, là một chỉ tiêu tổng hợp.

5. Hiệu suất sản phẩm hợp quy cách

Chỉ tiêu này chỉ trong một thời gian nhất định (ngày, tuần, tháng...). Số phần trăm sản lượng sản phẩm hợp quy cách chiếm tổng lượng kiểm tra:

$$\text{Hiệu suất sản phẩm hợp cách} = \frac{\text{Lượng kiểm tra hợp quy cách (tấn)}}{\text{Tổng lượng kiểm tra (tấn)}} \times 100\%$$

Ngoài ra còn tỷ lệ phẩm cấp sản phẩm, thí dụ: Tỷ lệ % sản phẩm loại nhất là chỉ tỷ lệ % lượng sản phẩm loại nhất chiếm tỷ lượng sản phẩm hợp cách:

$$\text{Sản phẩm loại 1} = \frac{\text{Sản phẩm loại một (tấn)}}{\text{Tổng sản phẩm hợp cách}} \times 100\%$$

Nói chung hai chỉ tiêu hiệu suất sản phẩm hợp cách và tỷ lệ phẩm cấp sản phẩm là chỉ tiêu về chất lượng sản phẩm. Thường hiệu suất hợp cách chiếm trên 99% thậm chí là 100%.

6. Hiệu suất thu hồi nguyên tố hợp kim

Hiệu xuất thu hồi nguyên tố chính trong ferro chỉ trình độ kỹ thuật sản xuất của xưởng. Công thức tính:

$$\text{Hiệu suất thu hồi nguyên tố} = \frac{\text{Trọng lượng nguyên tố trong sản phẩm hợp cách}}{\text{Trọng lượng nguyên tố trong liệu đưa vào lò}} \times 100\%$$

Đối với quá trình sản xuất có nhiều cấp sản phẩm thì tính tổng thu hồi nguyên tố theo các suất thu hồi từng cấp sản phẩm.

7. Chỉ số tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm

Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm là chỉ lượng điện dùng để sản xuất 1 tấn ferro hợp cách (tấn thành phần chuẩn) trong một thời gian nhất định (ngày, tuần, tháng...)

$$\text{Tiêu hao điện luyện cho 1 tấn sản phẩm} = \frac{\text{Tổng lượng điện tiêu hao cho sản xuất (kW.h)}}{\text{Sản lượng hợp cách (t)}}, \text{ (kW.h/t)}$$

Tổng lượng điện tiêu hao cho sản xuất là chỉ lượng điện dùng trực tiếp trong luyện ferro không kể các khoản động lực, chiếu sáng khác ... (tiêu hao gián tiếp).

8. Chỉ số tiêu hao nguyên liệu cho một đơn vị sản phẩm

Chỉ tiêu này là chỉ số lượng bình quân một loại nguyên liệu nào đó dùng cho sản xuất một đơn vị sản phẩm.

$$\text{Tiêu hao nguyên liệu luyện 1 tấn sản phẩm} = \frac{\text{Lượng tiêu hao nguyên liệu thực (kg)}}{\text{Sản lượng hợp cách (t)}}, \text{ (kg/t)}$$

Nguyên liệu thực tế là chỉ số lượng nguyên liệu cho hết vào lò không bao gồm rơi vãi trong quá trình sản xuất.

9. Một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật chủ yếu của sản xuất ferro được nêu trong các bảng sau (bảng 2-6)

Bảng chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật sản xuất ferro trong lò điện.

Bảng 2-6

Sản phẩm	FeSi₇₅ (75% Si)						
Dung lượng biến áp lò (kVA)	16500	12500	10000	9000	4500	3000	1800
Sản lượng ngày bình quân (t)	32 - 33	26,5 - 27,5	22 - 24	18,5 - 19,5	8 - 9	6 - 6,5	4 - 4,5
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	8400 - 8500	8600 - 8800	8600 - 8900	8800 - 9100	9000 - 9300	8900 - 9200	8500 - 8800
Số ngày làm việc trong năm (ngày)	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345
Sản phẩm hợp cách, % ≥	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
Suất thu hồi nguyên tố hợp kim, %	90 - 92	90 - 92	90 - 92	90 - 92	90 - 92	90 - 92	90 - 92
Phẩm vị của liệu, %	SiO ₂ ≥ 97	97	97	97	97	97	97
Hệ số công suất, cos φ	0,72	0,9 - 0,86	0,79 - 0,78	0,8 - 0,79	0,75 - 0,69	0,8 - 0,77	0,96 - 0,91
Sản phẩm	Hợp kim silicomangan SiMn						
Dung lượng biến áp lò (kVA)	16500	12500	9000	3000	1800		
Bình quân sản lượng ngày (t)	60 - 62	52 - 55	40 - 43	13 - 14	7,5 - 8,0		
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	4800 - 5100	4700 - 4500	4200 - 4500	4300 - 4500	4400 - 5000		
Ngày làm việc trong năm (ngày)	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345	340 - 345		
Sản phẩm hợp cách, % ≥	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5		
Suất thu hồi nguyên tố, %	> 77	75 - 78	76 - 78	80 - 82	75 - 78		
Phẩm vị của liệu, % Mn	29 - 32	29 - 32	29 - 32	29 - 32	29 - 32		

Hệ số công suất, $\cos\phi$	0,77 - 0,76	0,85 - 0,84	0,84 - 0,83	0,84 - 0,81	0,9 - 0,87
Sản phẩm	SiMn(Si cao)		FeMnC		
Dung lượng biến áp lò (kVA)	1800		9000	2700	1800
Sản lượng ngày (t)	5,5 - 6,0		42 - 45	14 - 15	10 - 12
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm kW.h/t	6000 - 6800		3300 - 3500	3100 - 3300	3100 - 3300
Số ngày làm việc trong năm (ngày)	340 - 345		340 - 345	340 - 345	340 - 345
Sản phẩm hợp cách, % $\geq$	99,5		99,5	99,5	99,5
Suất thu hồi nguyên tố, %	86 - 89		73 - 75	65 - 70	73 - 75
Phẩm vị của liệu, % Mn	42 - 45		31 - 33	31 - 33	31 - 33
Hệ số công suất $\cos\phi$			0,77 - 0,76		0,8 - 0,72
Sản phẩm	Hợp kim SiCa				
Dung lượng biến áp lò (kVA)	1000	840	750	400	
Bình quân sản lượng ngày (t)	1,1	0,9 - 1,1	0,8 - 0,9	0,5 - 0,6	
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	17.500 - 20.000	17.500 - 18.500	18.500 - 20.000	16.500 - 18.5000	
Số ngày làm việc trong năm (t)	320 - 335	320 - 315	280 - 300	300 - 315	
Sản phẩm hợp cách, %	99,5	96	99	95	
Suất thu hồi nguyên tố, %	Si 50 - 55 Ca 33 - 35	Si 48 - 54 Ca 32 - 34	Si 50 - 53 Ca 33 - 34	Si 48 - 50 Ca 33 - 35	
Phẩm vị của quặng, % Si	SiO ₂ > 97 CaO > 98	SiO ₂ > 97 CaO > 85	SiO ₂ > 97 CaO > 85	SiO ₂ > 97 CaO > 85	

Sản phẩm	FeMn cacbon thấp và trung bình			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	3500	3000	1500	750
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	27 - 28	18 - 22	14 - 16	8 - 9
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	1800 - 2200	2200 - 2500	1800 - 2000	1800 - 1900
Số ngày làm việc trong năm (miếng hỏ) (ngày)	300 - 315	300 - 315	300 - 315	300 - 315
Có nắp (ngày)	280 - 300	280 - 300	280 - 300	280 - 300
Sản phẩm hợp cách, % >	95 - 99	90 - 94	80 - 85	> 99
Suất thu hồi nguyên tố, %	58 - 60	58 - 60	3,5	71 - 73
Phẩm vị của quặng, % Mn	Mn > 36	Mn > 36	Mn > 36	Mn > 36
Sản phẩm	Kim loại Mn			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	1500		400	
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	6 - 7		3,5 - 4	
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	3700 - 4000		3000 - 315	
Số ngày làm việc trong năm (không nắp)	300 - 315			
Sản phẩm hợp cách, %	> 95		> 99	
Suất thu hồi hợp kim, %	66 - 70		> 74	
Phẩm vị quặng, %	Mn 44 - 46 có dùng xỉ giàu Mn		Mn 44 - 46	
Sản phẩm	FeCrC			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	12500	9000	3000	2700
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	74 - 76	56 - 58	16 - 17	13 - 14

Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	3300 - 3400	3100 - 3200	3400 - 3600	3300 - 3500
Số ngày làm việc trong năm (ngày)	325 - 330	340 - 345	340 - 345	340 - 345
Hiệu suất sản phẩm hợp cách, % >	> 99,5	> 99,5	> 99,5	> 99,5
Suất thu hồi hợp kim, %	> 91	> 91	> 91	> 88
Phẩm vị của liệu, %	Cr ₂ O ₃ 40 - 42	Cr ₂ O ₃ 40 - 42	Cr ₂ O ₃ 40 - 42	Cr ₂ O ₃ > 43
Hệ số công suất cos φ	0,87 - 0,85	0,84 - 0,83	0,85 - 0,80	
Sản phẩm	Hợp kim SiCr			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	12500	9000		1980
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	48 - 50	34 - 36		7,5 - 8
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	4900 - 5200	5000 - 5200		5000 - 5200
Số ngày làm việc trong năm (ngày)	340 - 345	340 - 345		340 - 345
Hiệu suất sản phẩm hợp cách, %	99,5	99,5		99,5
Suất thu hồi hợp kim, %	> 94	> 94		> 90
Phẩm vị của liệu, %	Cr > 55	Cr > 55		Cr > 55
Hệ số công suất cos φ	0,94 - 0,93	0,83 - 0,82		
Sản phẩm	Fecr cacbon thấp và trung bình			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	3500	3000	1500	840
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	22 - 24	18 - 21	17 - 20	10 - 12

Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	2700 - 2900	2800 - 3100	1700 - 2000	1600 - 1900
Số ngày làm việc trong năm (ngày)	320 - 330	320 - 330	-	-
Miếng hở	-	-	300 - 315	300 - 315
Có nắp				
Sản phẩm hợp cách, %	98 - 99	96 - 96	> 99	> 99
Suất thu hồi hợp kim, %	77 - 79	≈ 70	78 - 80	80 - 85
Phẩm vị quặng, %	Cr ₂ O ₃ > 40	Cr ₂ O ₃ > 40	Cr ₂ O ₃ > 45	Cr ₂ O ₃ > 45
Sản phẩm	FeCr cacbon cực thấp			
Dung lượng biến áp lò (kVA)	3500	3000	1500	800
Bình quân sản lượng ngày (t/d)	14 - 16	12 - 14	9 - 10	8 - 9
Tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm (kW.h/t)	3850 - 4000	3700 - 4000	2800 - 3200	1900 - 2200
Số ngày làm việc trong năm (ngày)				
Lò hở	300 - 315	300 - 315	-	-
Lò kín	-	280 - 300	280 - 300	280 - 300
Sản phẩm hợp cách, %	> 98,5	> 98,5	> 99	> 98,5
Hiệu suất thu hồi hợp kim, %	75 - 80	75 - 80	78 - 82	84 - 87
Phẩm vị của quặng, %	Cr ₂ O ₃ > 45	Cr ₂ O ₃ > 45	Cr ₂ O ₃ > 45	Cr ₂ O ₃ > 45
Sản phẩm	FeW			
Dung lượng lò (kVA)	3500			
Sản lượng ngày (t)	21 - 22,5			
Đơn vị tiêu hao điện kW.h/t	2750 - 2850			
Số ngày làm việc trong năm	310 - 330			

Sản phẩm hợp cách, %	> 99
Hiệu suất thu hồi hợp kim, %	> 97,5
Suất phẩm vị của quặng, %	WO ₃ > 65

Bảng 2-7

Các thông số tham khảo cho thiết kế lượng tiêu hao các nguyên liệu cho sản xuất FeSi (kg/tấn chuẩn)

Sản phẩm	FeSi ₄₅	FeSi ₇₅	
Dung lượng biến áp lò kVA	8000 - 16500	9000 - 16500	< 9000
Quặng silic kg	1050 - 1150	1800 - 1900	1750 - 1850
Than cốc kg	600 - 650	1000 - 1100	1000 - 1050
Phoi sắt kg	630 - 660	220 - 240	220 - 240
Hồ điện cực kg	25 - 30	50 - 55	95 - 105
Vỏ điện cực kg	2 - 3	3 - 4	6 - 7
Khuôn đúc kg		12 - 15	15 - 20
Thép cây kg		20 - 25	35 - 40

Bảng 2-8

Các thông số tham khảo cho thiết kế lượng tiêu hao các nguyên liệu cho sản xuất FeMn (kg/tấn chuẩn)

Sản phẩm Nguyên liệu	FeMnC	SiMn	SiMn (SiCaO)	FeMnC thấp và vừa	Kim loại Mn
Quặng mangan	2900 - 3000	2600 - 3000	1700 - 1800	1700 - 1900	1800 - 1900
Phẩm vị Mn% bình quân trong quặng	> 30	> 30	44 - 46	> 36	44 - 46
Quặng silic	-	250 - 350	750 - 850	-	-
Hợp kim SiMn	-	-	-	1000 - 1100	600 - 650
Than cốc	550 - 650	600 - 650	420 - 450	-	-
Than gỗ	-	-	550 - 600	-	-
Vôi	550 - 650	-	50 - 65	950 - 1200	1900 - 2000

Huỳnh thạch CaF_2	-	-	-	-	160 - 200
Hồ điện cực	25 - 35	40 - 50	60 - 70	20 - 25	-
Điện cực graphit	-	-	-	hoặc 25 - 30	40 - 50
Vỏ điện cực	1,5 - 2,0	2 - 3	6 - 8	2 - 3	-
Thép tròn	2-3	2 - 3		2 - 3	-
Thùng xi, khuôn đúc	15 - 20	7 - 9		14 - 20	
Vật liệu chịu lửa	20 - 25	5 - 8		60 - 70	140 - 160

Bảng 2 – 9

**Các thông số tham khảo cho thiết kế tiêu hao các nguyên liệu cho sản xuất FeCr
(kg/tấn chuẩn)**

Sản phẩm Nguyên liệu	FeCrC	SiCr	FeSiC thấp và vừa	FeMnC cực thấp
Quặng crom	1950 - 2050	-	1500 - 1600	1500 - 1650
Hàm lượng Cr_2O_3 (% trong quặng)	> 40	-	> 40	> 45
Quặng silic	80 - 130	1050 - 1150	-	-
Hợp kim SiCr	-	-	520 - 620	550 - 650
Tái sinh FeCr phế	-	650 - 700	-	-
Than cốc	400 - 500	550 - 650	-	-
Vôi	-	8 - 10	1200 - 1400	1400 - 1600
Phoi thép	-	50 - 100	-	-
Hồ điện cực	18 - 22	25 - 30	30 - 40	-
Điện cực graphit	-	-	hoặc 25 - 35	35 - 45
Vỏ điện cực	2 - 3	2 - 3	3 - 4	-
Thép tròn	2 - 3	10 - 12	5 - 8	
Khuôn và thùng xi	8 - 10	8 - 10	20 - 25	25 - 25
Huỳnh thạch	-	-	30 - 40	-
Vật liệu chịu lửa	15 - 20	15 - 20	30 - 50	140 - 150

Bảng 2-10

**Thông số tham khảo lượng tiêu hao các nguyên liệu trong sản xuất hợp kim
SiCa và FeW (kg/tấn chuẩn)**

Sản phẩm	SiCa		FeW
	Thao tác thông thường	Thao tác phân đoạn sản xuất	
Quặng silic	2550 - 2700	2600 - 3000	-
Vôi	1180 - 1250	1300 - 1500	-
Tinh quặng vonfram	-	-	1370 - 1400
Than cốc	1100 - 1400	1850 - 2000	-
Than gỗ	600 - 700	350 - 380	-
Than khối	600 - 650	-	-
Cốc dầu mỡ	-	-	110 - 130
FeSi75	-	-	110 - 120
Phoi thép	-	-	45 - 60
Hồ điện cực	300 - 380	360 - 400	45 - 50
Vỏ điện cực	25 - 30	28 - 32	4 - 5
Thép tròn	5 - 10	5 - 10	30 - 50
Gáo thép	-	-	4 - 5

Chương ba

XỬ LÝ VÀ SỬ DỤNG LẠI PHẾ THẢI

Lúc sản xuất ferro, tất nhiên luôn sản sinh ra một lượng rất lớn phế thải: xỉ, khí, nước, bụi và phát tán ra một lượng nhiệt dư cũng rất lớn. Thí dụ: lò điện hoàn nguyên kiểu kín 16500 kVA sản xuất hợp kim SiMn trong 24 giờ đã thải ra ngoài hơn 150 tấn xỉ, hơn 1500 tấn nước biến thành nước bắn chứa hợp chất xianua nồng độ thấp. Như vậy chúng ta cần phải nghiên cứu xử lý và sử dụng tổng hợp lại các nguồn phế thải trong sản xuất ferro.

3.1. XỬ LÝ VÀ SỬ DỤNG LẠI PHẾ THẢI RẮN

Xỉ thải ra không chỉ chiếm dụng diện tích đất mà còn làm ô nhiễm không khí, đất và nước ngầm, đặc biệt là xỉ chứa crom còn gây nguy hại đến sức khỏe con người và động vật xung quanh.

Phế thải xỉ ferro cũng được sử dụng rộng rãi ngay trong sản xuất ferro và cho luyện gang, luyện thép, xây dựng.

3.1.1. Thu hồi trực tiếp

Xỉ FeMnC sản xuất bằng phương pháp trợ dung chứa Mn trong xỉ khoảng 14 - 20%, không trợ dung thì còn tương đối cao 25 - 40%. Để nâng cao hiệu suất thu hồi Mn và Si thường dùng loại xỉ này như là nguyên liệu chứa Mn để sản xuất hợp kim SiMn và luyện gang hoặc xử lý qua hoàn nguyên tiếp để thu hồi lại Mn.

1. Dùng xỉ FeMnC để luyện hợp kim Si-Mn. Ở một nhà máy sản xuất FeMn lớn nhất của Nhật Bản (nhà máy Cao Cương) có lò điện luyện FeMnC 35000 kVA, luyện hợp kim Si-Mn 51000 kVA và một lò luyện FeMn chứa C trung bình 6000 kVA. Xỉ luyện FeMnC có thành phần Mn 30%, SiO₂ 23%, CaO 16%, Al₂O₃ 13%. Xỉ luyện FeMn chứa C trung bình có thành phần Mn 20 - 22%, SiO₂ 28%, CaO 34%, Al₂O₃ 4%. Toàn bộ xỉ đều dùng trở lại cùng thiêu kết với bụi khói để sản xuất FeMn phẩm vị thấp và với quartzit (quặng silic làm nguyên liệu sản xuất hợp kim SiMn).

Một số nhà máy khác của Nhật Bản đã nghiên cứu thành công dùng xỉ luyện FeMnC để sản xuất quặng vôi viên mangan cacbonat có thành phần: ΣMn 33,34%, ΣFe 8,55%, SiO₂ 7,18%, CaO 3,51%, Al₂O₃ 2,6%, MgO 1,61%, C 12,90%, P 0,05%, S 0,14%, H₂O 2,3%, chi phí năng lượng cho 1 tấn là 837.360 - 2.093.400 kJ). Dùng làm nguyên liệu sản xuất SiMn trong lò điện 1250 kVA với tỷ lệ 40% trọng lượng quặng

mangan. Nấu luyện rất ổn định. Hàm lượng Mn trong ferro nâng cao 1,2% chỉ phí điện giảm 243 kW.h/t.

2. Dùng xỉ lò luyện FeMnC trong lò cao sản xuất gang. Các nhà máy luyện kim ở Liên Xô cũ rất có kinh nghiệm trong việc này. Dùng xỉ thay thế một phần quặng Mn trong phối liệu lò cao đã thu hồi được hiệu quả nhất định.

3. Thu hồi Mn trong xỉ. Dùng than cốc hoàn nguyên xỉ FeMnC trong lò điện luyện hợp kim SiMn (Si 17 - 50%, Mn 35 - 60%). Xỉ cuối chứa Mn 0,8 - 2,2% SiO_2 25 - 43% tỷ lệ xỉ/ferro 1,8 - 2,4 nhiệt độ ferro ra lò là 2133 - 2193K. Thu hồi Mn từ xỉ đạt 90 - 94% và Si 24 - 50%.

4. Dùng làm liệu hỗn hợp sản xuất hợp kim đa nguyên (trên hai nguyên tố hợp kim). Dùng hợp kim SiMn và xỉ của lò luyện FeMnC trung bình làm nguyên liệu chứa mangan phối liệu với quặng crom luyện hợp kim đa nguyên Si-Mn-Cr chứa Cr 50 - 55% Mn 13 - 18%, Si 5 - 10%. Dùng hỗn hợp xỉ luyện SiMn và bột than thiêu kết luyện hợp kim Si-Ca-Mn thu hồi Si 83,4% Mn 93,2% Ca 51,1%.

5. Dùng xỉ luyện SiMn để luyện thép. Đập nhỏ xỉ cho vào thùng chứa thép để thay thế FeMn cũng thu được hiệu quả nhất định. Viện nghiên cứu thép hợp kim Ucraina và nhà máy luyện kim Tháng Mười Đỏ đã thành công công nghệ dùng xỉ SiMn tạo xỉ hoàn nguyên sản xuất các loại thép kết cấu trong lò điện hồ quang, hàm lượng Mn tăng lên được 0,14%, giảm lượng tiêu hao FeMn 9,5 kg/t thép. Hiệu quả sử dụng lại được Mn trong xỉ tới 90%. Tính lỏng của xỉ tốt, giảm lượng chất trợ dung (bình quân 3 kg/t) nâng cao hiệu quả kinh tế.

6. Dùng xỉ FeMn chứa C trung bình (FeMnC trung bình). Dùng xỉ FeMnC không trợ dung và FeMnC trung bình để luyện SiMn chứa P thấp trong lò điện hoàn nguyên 16.500 kVA.

Phối liệu: 400 kg xỉ FeMnC trung bình, 60 kg vôi, 28 kg quặng sắt và 68 kg than cốc trong lò 2500 kVA sản xuất FeMnC chứa P thấp 0,05 - 0,10% và Si 4 - 6%. Nâng cao thu hồi Mn 2,1 - 6,5% giảm tiêu hao điện 100 kW.h/t, giảm tỷ lệ xỉ/ferro 17%, giảm hàm lượng P 0,01%.

7. Dùng xỉ luyện kim loại Mn.

1) Luyện hợp kim SiMn

Trong lò điện hoàn nguyên dùng cacbon hoàn nguyên xỉ luyện kim loại Mn để sản xuất FeMnC chứa P thấp hoặc hợp kim SiMn. Sau khi hoàn nguyên xỉ thải của luyện kim loại Mn thu hồi Mn được 20 - 25%, Mn chỉ còn lại trong xỉ 2 - 5%. Dùng xỉ SiMn và xỉ luyện kim loại Mn theo tỷ lệ 1:1 luyện hợp kim SiMn chứa P thấp. Hiệu quả khá tốt, giá thành hợp kim SiMn (17% Si, 80% Mn) không cao hơn giá thành luyện hợp kim SiMn từ quặng mangan nhưng lại giảm được hàm lượng P tới 60%.

2) Luyện ferro đa kim

Dùng SiCr hoàn nguyên xỉ thải của luyện kim loại Mn thu được ferro đa kim Si-Mn-Cr. Đổ xỉ lỏng của luyện kim loại mangan vào lò, phát hồ quang gia nhiệt rồi cho hợp kim SiCr đã được đập nhỏ vào. Trước khi ra lò thổi không khí vào để tăng nhanh oxy hóa cacbon, có thể luyện được hợp kim có thành phần sau:

Mn 22-35%, Cr 22 - 27%, Si 25 - 40%, P 0,02 - 0,03%, C 0,03 - 0,08%, S 0,005%. Xỉ chứa Mn không cao quá 7%. Như vậy tăng thu hồi Mn tới 80% khác với các phương pháp khác chỉ 64%. Đây là nguyên liệu khử oxy sơ bộ trong sản xuất thép không gỉ thay thế cho SiMn và SiCr thu được hiệu quả kinh tế khá tốt.

3) Luyện thép

Luyện thép cacbon và thép hợp kim thấp dùng xỉ luyện kim loại Mn cho vào lúc hoàn nguyên, còn luyện thép Mn cao thì cho vào lúc nạp liệu.

Như ta đã biết trong luyện thép lò điện, sau khi cào xỉ oxy hoá dùng xỉ của luyện kim loại Mn và vôi tạo xỉ, xỉ này có nhiệt độ chảy thấp nên rất nhanh phủ kín mặt kim loại. Sau đó dùng bột than cốc và FeSi khử oxy khuếch tán có thể tăng nhanh hoàn nguyên MnO trong xỉ, đồng thời nâng cao hiệu quả khử S và giảm lượng sử dụng FeMn.

3.1.2. Làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng

Sau khi phun nước làm vụn xỉ luyện ferro có thể dùng làm chất phụ gia cho sản xuất xi măng vì một số xỉ luyện FeCrC, FeMnC, có dùng vôi nên trong xỉ chứa CaO cao, là nguyên liệu lý tưởng của sản xuất xi măng.

Ở Liên Xô trước đây đã sử dụng một phần xỉ ferro sau khi đã làm nhỏ vụn vào công nghiệp xây dựng và sản xuất xi măng. Hiện nay hầu như sản xuất ferro đều dùng phương pháp có trợ dung nên thành phần trong xỉ đều chứa CaO cao. Thí dụ thành phần xỉ của một nhà máy sản xuất SiMn như sau: SiO₂ 35,76%, Al₂O₃ 20,07%, FeO 0,52%, CaO 24,96%, MgO 4,87%, Mn 10,15%. Ở Trung Quốc có nhà máy xi măng sản lượng năm tới 62,6 vạn tấn sử dụng tới 40 - 80% xỉ đập vụn bằng nước của nhà máy sản xuất FeCrC và SiMn. Khi phun nước áp lực cao vào xỉ nóng chảy, xỉ sẽ bị vỡ vụn thành bột nhỏ mịn 1 - 3 mm.

3.1.3. Dùng làm cát đúc

Xỉ của luyện SiMn có tính chất kết tinh tương đối cao nên tăng tính ổn định nhiệt và ổn định hoá học của cát đúc.

Trong thực tế sản xuất, giá thành cát đúc bằng xỉ thấp hơn cát đúc thiên nhiên tới 40%, đặc điểm là độ chịu nhiệt cao, chịu mài mòn lớn, chịu ăn mòn tốt và độ bền cơ rất cao.

Trung Quốc có công nghệ sản xuất cát đúc bằng xỉ của lò luyện FeMo. Tháo xỉ nóng chảy chứa Si_2O 55 - 65%, CaO 3 - 6% Al_2O_3 13 - 19%, MgO 1 - 3% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 11 - 14% (ở nhiệt độ 1873 - 1973K) vào thùng chứa xỉ. Ở một lò điện khác nóng chảy xỉ của tinh luyện crom với một ít quặng crom rồi đổ vào khuấy trộn đều. Sau đó lại đổ vào lò giữ nhiệt ở 1773K. Sau một thời gian đồng đều thành phần cho ra lò đổ vào thùng chứa có gia nhiệt bằng khí than, đúc vào khuôn gang chịu nhiệt thành thỏi rồi chuyển vào lò ống nhiệt luyện (lò dài 83,7 m, rộng 1,6 m, cao 1,29 m).

Xỉ FeMo khó kết tinh dễ thành thể pha lê, nên cần nắm vững nhiệt độ và thời gian kết tinh:

Sấy nhiệt	1023K	(1/2 giờ)
Tạo mầm	1023K	(1,1/2 giờ)
Nâng nhiệt	1023 - 1223K	(1/2 giờ)
Kết tinh	1223K	(1,1/2 giờ)
Xỉ	1223 - 1273K	(10 giờ)
Cộng	14 giờ	

Thành phần cát đúc bằng xỉ FeMo:

Si_2O 48 - 53%, CaO 10 - 11%, Al_2O_3 10 - 14%, MgO 7 - 12% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0,3 - 11%, Cr_2O_3 1 - 2%. Cát đúc này có độ bền và tính chống ăn mòn khá cao.

3.1.4. Dùng làm nguyên liệu cho xây dựng và phân hoá học

1. Làm gạch định hình lát đường và xây nhà

Ở Nhật Bản đã sử dụng xỉ ferro hợp kim silic đóng gạch. Sau đó qua xử lý nguội thu được gạch định hình chắc, có độ bền nén cao. Gạch này làm vật liệu xây hệ đường, cống rãnh rất tốt.

2. Làm gạch đặc biệt

Cho thêm một số chất phụ gia như oxit kim loại hoặc sunfua (Cr , Co , Mn ...), vào xỉ (xỉ ferro lò cao) thay đổi điều kiện làm nguội được các mẫu sắc khác nhau để chế tạo gạch mẫu có độ cứng và chịu mài mòn rất cao.

Cách làm: Làm nguội xỉ xuống đến 1073K sau đó lại nâng nhiệt đến 1233K giữ nhiệt 10 - 30 phút rồi lại làm nguội, xỉ sẽ chuyển sang màu xanh nhạt, nghiền nhỏ đến độ hạt dưới 15 mm cho vào trộn đều với xỉ măng trắng và nước tỷ lệ là 100 : 30 : 10 đổ vào khuôn tạo hình rồi ngâm nước ở nhiệt độ 288K thời gian trên 10 giờ. Sau đó tháo ra đặt trong phòng có độ ẩm cao khoảng 4 ngày rồi mài nhẵn đánh bóng bề mặt ta sẽ được gạch rất bóng, chịu mài mòn rất tốt.

4. Làm phân hoá học

Trong xỉ ferro có vi lượng các nguyên tố Mn, Si, Ca, Cu, Fe... có thể dùng làm nguyên liệu bổ sung vi chất cho đất bạc màu. Ở nước ngoài đã sử dụng thí nghiệm và mang lại hiệu quả rõ rệt cho mùa màng.

3.2. XỬ LÝ VÀ SỬ DỤNG CHẤT THẢI KHÍ

Phần lớn chất hoàn nguyên để sản xuất ferro là than cốc, sau các phản ứng hoàn nguyên thải ra một lượng lớn khí CO và khói mang theo một số kim loại có cả kim loại quý hiếm cho nên vừa cần phải xử lý bụi khói lại vừa cần thu hồi bụi của khí thải đó.

Hiện nay trên thế giới lượng điện dùng để sản xuất ferro mỗi năm lên tới $10 \cdot 10^9$ kW.h (55 tỷ kW.h), lượng điện dùng tăng hàng năm tới $1,65 \cdot 10^9$ kW.h cho nên tiết kiệm điện, thu hồi nhiệt thải trong sản xuất ferro ngày càng được nhiều nước chú ý.

3.2.1. Làm sạch khói và thu hồi nhiệt lượng

1. Làm sạch bụi khói lò hở không nắp

Đối với một số lò luyện ferro do bị hạn chế bởi điều kiện thao tác như với sản xuất FeSi chứa Si cao chẳng hạn, không thể dùng nắp đậy kín được nên phải dùng chụp khói. Khí lò ra khỏi miệng lò hoàn toàn bị đốt cháy lẫn vào trong không khí làm cho nhiệt độ khí thải lên tới khoảng 573K. Toàn bộ khí thải bị hút vào chụp khói cố định phía trên, sau khi đi qua hệ thống làm nguội vào hệ thống lọc bụi khô (bằng túi vải hoặc tĩnh điện) hoặc lọc bụi ướt, khí thải đã được làm sạch bụi theo yêu cầu được thải ra ngoài theo ống khói.

Làm sạch khí thải của lò ferro hở bằng túi vải có hiệu quả tốt. Theo kinh nghiệm của Liên Xô (cũ) lọc bụi bằng túi vải các lò hở sản xuất FeSi, SiCr, SiCa khá tốt, độ sạch cao, bụi còn lại trong khí thải chỉ còn khoảng 15 - 20 mg/m³ và hiệu suất lọc bụi có thể lên tới 99,0 - 99,5%. Lò hở khí lò ra khỏi miệng, do bị cuốn theo vào nhiều không khí đốt cháy tiếp thành phần chưa cháy hết làm nhiệt độ khí thải và lượng khí thải tăng lên, do đó nên có các công đoạn phụ trợ thu hồi nhiệt thải, thí dụ để làm khô hoặc sấy nóng nguyên liệu chẳng hạn.

2. Thu hồi nhiệt dư của khí lò đối với lò bán kín

Hiện nay lò điện ferro đa phần là lò bán kín, kiểu lò này có ưu thế thu hồi nhiệt thải (lò hơi nhiệt thải) và túi lọc bụi, loại lò này thích hợp nhất là luyện FeSi có chứa Si cao vì rất khó bịt kín miệng lò, thu hồi nhiệt thải có thể giảm tiêu hao điện, tiết kiệm năng lượng. Khí lò qua chụp khói thấp (có cửa bên điều chỉnh) đi vào hệ thống thải khí, qua khe hở nhỏ khí lò có thể bị đốt cháy hoàn toàn thành khí thải nhiệt độ cao rồi cho đi

qua lò hơi nước phát điện, sau đó qua hệ thống lọc bụi thải ra ngoài. Khí thải ở nhiệt độ 973 - 1173K cứ 3 m³ cho ta 1 kW.h điện.

3. Lò điện hoàn nguyên kiểu kín

Mới xuất hiện khoảng 30 năm lại đây. Hiện nay hầu như luyện FeMnC, FeCrC và SiMn đều dùng lò điện hoàn nguyên kín. Lò kín để thu hồi khí than và giảm ô nhiễm môi trường.

Trong thu hồi khí thải có thành phần chủ yếu là CO và H₂, lượng khối thải ít, nhiệt độ bình quân khí thải chỉ khoảng 573 - 773K. Có thể thu hồi khí lò ngay từ khi chưa lọc bụi hoặc sau khi lọc bụi, khí lò là nhiên liệu khí cung cấp nhiên liệu cho sản xuất. Lò kín, điều kiện lao động tốt, vốn đầu tư làm sạch khí thấp. Làm sạch khí thải có phương pháp khô và phương pháp ướt.

4. Thu hồi bụi khối qua lọc bụi khô (túi vải và tĩnh điện), lọc bụi ướt thu hồi được bụi và bùn đều có thể sử dụng được. Thành phần bụi khô của lò ferro xem ở bảng 3.1.

Bảng 3.1

Thành phần bụi của lò ferro bằng lọc khô

Sản phẩm ferro	Thành phần, %							
	Fe ₂ O ₃	Si ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C
Silic kết tinh	0,40	0,57	-	0,04	0,75	0,38	0,18	2,11
FeSi75	4,50	75,0	-	0,90	1,41	2,50	4,25	2,30
FeSi50	4,39	73,05	-	1,12	2,52	0,80	4,54	2,35
Si48Cr	6,20	52,9	9,9	-	2,10	2,40	3,60	-
FeCr tái chế	11,9	3,9	47,7	-	0,90	8,50	18,30	-
FeMn	5,8	10,3	-	39,0	5,3	3,60	1,70	9,20

3.2.2. Sử dụng lại bụi khối

Bụi lò cùng với các nguyên liệu khác thiêu kết lại là nguyên liệu cho luyện ferro, hoặc thay đổi thành phần hoá học của bụi làm bê tông và xi măng.

Thành phần bụi chủ yếu của luyện FeSi, FeMn, FeCr là SiO₂, MnO và Cr₂O₃... Bụi như vậy có thể dùng lại để sản xuất ferro.

1. Bụi có chứa mangan, thành phần chính là MnO₂ thu hồi đưa thiêu kết hoặc vè viên phối liệu với tinh quặng và trợ dung là nguyên liệu cho luyện FeMn hoặc điện phân mangan.

2. Bụi có chứa silic dùng kết hợp với các nguyên liệu khác thiếu kết hoặc vè viên để sản xuất FeSi, ngoài ra còn dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất, phụ gia bê tông, xi măng, phân hoá học và vật liệu chịu lửa.

3.3. XỬ LÝ VÀ SỬ DỤNG LẠI NƯỚC THẢI

Làm nguội các bộ phận chủ yếu của lò và lọc bụi ướt phải dùng đến một lượng nước rất lớn, do đó cần phải xử lý và sử dụng lại. Trong nước thải chứa nhiều hợp chất có hại. Kết quả phân tích nước thải lọc bụi ướt của nhà máy Ashtabula như ở bảng 3-2.

Bảng 3-2

Một số tạp chất chứa trong nước thải

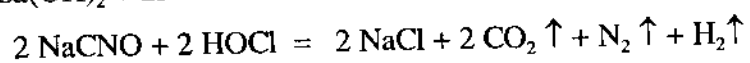
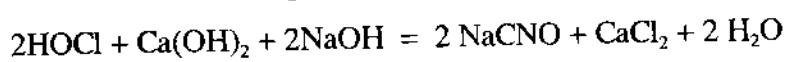
Thành phần		Nồng độ trong mẫu, mg/l	Cứ 24 giờ chứa vào bể, kg
Cửa vào bể chứa nước thải	Chất huyền phù thể rắn	4070	28850
	Hợp chất hữu cơ hoà tan vào nước	17,5	124
	Vật thể rắn (chất hữu cơ) hấp thụ	193,2	1370
	Tổng	210,7	1490
Cửa vào bể chứa nước thải	Hoà tan trong nước	0	0
	Hấp phụ vào vật rắn	2,4	0,035
	Tổng	2,4	0,035
Cửa ra khỏi bể chứa nước thải			24 giờ ra khỏi bể
	Thể rắn huyền phù	0	0
	Tổng hợp chất hữu cơ	0	0

Cứ mỗi ngày đêm (24 giờ) các vật thể rắn lắng xuống bể chứa 28850 kg. Từ đây mỗi ngày đêm phân giải ra các hợp chất hữu cơ lên đến 1490 kg. Hợp chất hữu cơ có trong vật thể rắn 4,7%.

Ở Mỹ xử lý nước thải công nghiệp luyện ferro thường sử dụng phương pháp tuần hoàn kín. Hệ thống xử lý nước thải của một xưởng ferro ở Canada như sau: Bơm vào bể nước chứa → Tháp làm nguội → Máy ngưng đọng → Lọc chân không kiểu xoắn → Cho vào hệ thống xử lý hoá chất → Lắng bùn thải ra ngoài...

Cho CaOCl_2 sẽ hình thành chất hấp phụ Ca(OH)_2 kết tủa, đồng thời tạo ra HOCl kết hợp với NaCN trong nước bắn thành NaCNO. Hợp chất này phân giải tiếp và làm sạch nước.

Xử lý bằng CaOCl_2 :



Sau khi xử lý nước bẩn đưa lại vào hệ thống tuần hoàn nước làm nguội sử dụng cho sản xuất ferro.

PHẦN BA

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERRO

Chương 1

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERROSILIC (FeSi)

1.1. KÝ HIỆU VÀ SỬ DỤNG

Sản phẩm FeSi thường phân loại theo hàm lượng Si có trong ferro. Các loại ferro silic thường gặp có FeSi₄₅, FeSi₆₅, FeSi₇₅, FeSi₉₀ ngoài ra còn phân loại theo thiết bị sản xuất như FeSi lò cao và FeSi lò điện. Mỗi quốc gia đều có ký hiệu riêng nhưng thành phần hoá học các nguyên tố chính rất giống nhau. Thí dụ: theo tiêu chuẩn Trung Quốc (GB2272-87) bảng 1-1 và Nga (ГОСТ 1415-1978) bảng 1-2; Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế (ISO5445-1980) bảng 1-3, Nhật Bản (JIS G2302-1978) bảng 1-4.

Bảng 1-1

Mác ferro	Thành phần hoá học, %							
	Si	Mn	Cr	Al	Ca	C	P	S
		≤						
Si90Al1.5	87,0 ~ 95,0	0,4	0,2	1,5	1,5	0,2	0,04	0,02
Si90Al3	87,0 ~ 95,0	0,4	0,2	3,0	1,5	0,2	0,04	0,02
Si75Al1	72,0 ~ 80,0	0,4	0,3	1,0	1,0	0,1	0,04	0,02
Si75Al1.5	72,0 ~ 80,0	0,4	0,3	1,5	1,0	0,1	0,04	0,02
Si75	72,0 ~ 80,0	0,4	0,3	-	-	0,1	0,04	0,02
Si65	65,0 ~ <72,0	0,6	0,5	-	-	-	0,04	0,02
Si45	40,0 ~ 47,0	0,7	0,5	-	-	-	0,04	0,02

Bảng 1-2

Mác ferro	Thành phần hoá học, %								
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr	Ti	Ca
		≤							
ΦC92	> 92	—	0,020	0,03	2,5	0,2	0,2	—	0,5
ΦC90	> 89	—	0,020	0,03	3,5	0,2	0,2	—	—
ΦC75	74 ~ 80	—	0,020	0,05	—	0,4	0,4	—	—
ΦC75π	74 ~ 80	—	0,020	0,05	1,5	0,3	0,3	—	—
ΦC75з	74 ~ 80	0,1	0,020	0,04	0,1	0,3	0,2	0,05	0,1
ΦC69з	67 ~ 72	0,1	0,020	0,04	0,1	0,3	0,3	0,04	0,1
ΦC65	63 ~ 68	—	0,020	0,05	2,5	0,4	0,4	—	—
ΦC45	41 ~ 47	—	0,020	0,05	2,0	0,6	0,5	—	—
ΦC25	23 ~ 27	0,8	0,020	0,06	1,0	0,9	1,0	—	—
ΦC20	19 ~ 23	1,0	0,020	0,10	1,0	1,0	—	—	—
ΦC20π	19 ~ 23	—	0,020	0,20	1,0	1,0	0,3	—	—

Bảng 1-3

Mác ferro	Thành phần hoá học, %									
	Si		Al		P	S	C	Mn	Cr	Ti
	>	≤	>	≤	≤					
FeSi10	8,0	13,0	—	0,2	0,15	0,06	2,0	3,0	0,8	0,30
FeSi15	14,0	20,0	—	1,0	0,15	0,06	1,5	1,5	0,8	0,30
FeSi25	20,0	30,0	—	1,5	0,15	0,06	1,0	1,0	0,8	0,30
FeSi45	41,0	47,0	—	2,0	0,05	0,05	0,2	1,0	0,5	0,30
FeSi50	47,0	51,0	—	1,5	0,05	0,05	0,20	0,8	0,5	0,30
FeSi65	63,0	68,0	—	2,0	0,05	0,04	0,20	0,4	0,4	0,30
FeSi75Al1	72,0	80,0	—	1,0	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,30
FeSi75Al1.5	72,0	80,0	1,0	1,5	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,30
FeSi75Al2	72,0	80,0	1,5	2,0	0,05	0,04	0,20	0,5	0,3	0,30
FeSi75Al3	72,0	80,0	2,0	3,0	0,05	0,04	0,20	0,5	0,5	0,30
FeSi90Al1	87,0	95,0	—	1,5	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30
FeSi90Al2	87,0	95,0	1,5	3,0	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30

Bảng 1-4

Mác ferro	Thành phần hoá học, %			
	Si	C	P	S
		≤		
FeSi1	88 ~ 93	0,2	0,05	0,02
FeSi2	75 ~ 80	0,2	0,05	0,02
FeSi3	40 ~ 45	0,2	0,05	0,02
FeSi6	14 ~ 20	1,3	0,05	0,2

Ở CHLB Đức sản lượng FeSi sản xuất bằng lò cao nhiều hơn sản lượng sản xuất bằng lò điện. Có loại FeSi chứa Si thấp (còn gọi là gang màu bạc, gang kính Si 14-20%), dựa vào hàm lượng Si có trong ferro mà chia ra từng loại ferrosilic: FeSi₂₅, FeSi₄₅, FeSi₇₅, FeSi₉₀. Căn cứ vào yêu cầu sử dụng còn chia ra : FeSi thông dụng, FeSi dùng cho luyện thép, FeSi dùng cho đúc và FeSi sạch.

Ở các quốc gia như Mỹ và Nga sử dụng nhiều nhất là FeSi (45 - 50% Si). Ở Nga sản lượng FeSi₄₅ chiếm tới 40% tổng sản lượng FeSi các loại. Ở Mỹ năm 1975 lượng sử dụng FeSi₅₀ chiếm tới 46,7 % tổng sản lượng FeSi. Ở Nhật Bản lại sử dụng nhiều nhất là FeSi₇₅ chiếm tới 80 - 85%, còn FeSi₄₅ chỉ chiếm 15 - 20%. Các nước Brazil và Na Uy sản xuất FeSi chủ yếu là FeSi₇₅.

Mấy năm gần đây sản lượng FeSi₆₅ ở Nga ngày một tăng. Sản xuất FeSi₆₅ năng suất lò tăng 3 - 4%, tiêu hao điện giảm 3%, giảm nhẹ cường độ lao động và có thể sản xuất trong lò điện kín.

Dùng FeSi chủ yếu trong luyện thép là làm chất khử oxy trừ thép sôi và chất hợp kim hoá. Lượng FeSi dùng cho luyện thép tính quy đổi ra FeSi₇₅ chiếm đến 0,35 - 0,5% tổng sản lượng thép. Ngoài ra FeSi còn dùng làm chất hoàn nguyên (chất khử) của phương pháp nhiệt silic sản xuất ferro.

1.2. TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA SILIC VÀ HỢP CHẤT CỦA NÓ

Silic là nguyên tố phân bố rất rộng trong thiên nhiên, chiếm hàng thứ hai trong vỏ Trái Đất chỉ sau có oxy.

Tính chất hoá lý của silic như sau:

Nguyên tử lượng	28,28
Tỷ trọng (g/cm ³)	2,3
Nhiệt độ chảy (K)	1683

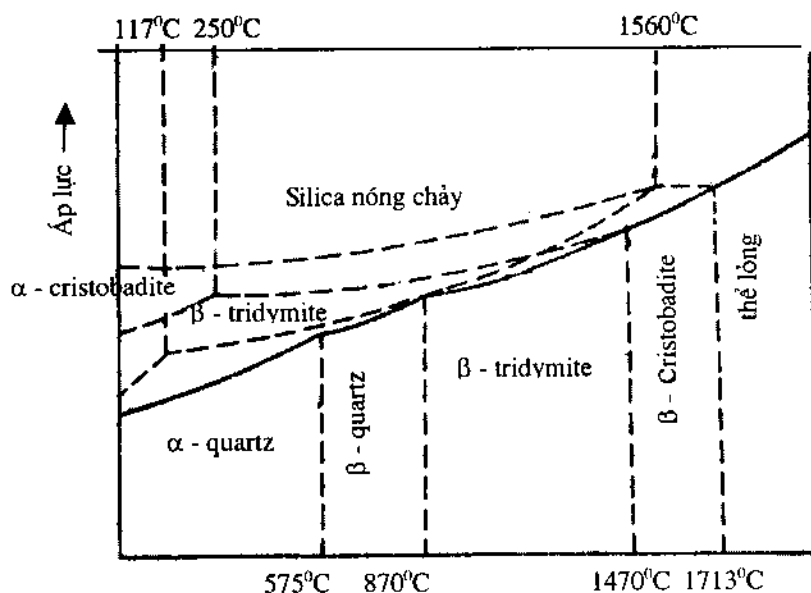
Nhiệt độ sôi (K)	2953
Nhiệt nóng chảy (kJ/mol)	46,5
Nhiệt bốc hơi (kJ/mol)	465
Nhiệt thăng hoa (kJ/mol)	170

Tính áp suất bốc hơi của silic lỏng có thể dùng công thức sau:

$$\lg P = - \frac{27620}{T} - 127 \lg T + 15,12$$

Silic có hai dạng hoá trị 2 và 4 : SiO và SiO₂.

Phản ứng oxy hoá silic thành SiO₂ toả ra một lượng nhiệt rất lớn ($\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 878,39 \text{ kJ}$) cho nên SiO₂ là oxit rất ổn định, là dạng tồn tại trong thiên nhiên. Nhiệt độ chảy của SiO₂ là 1983K, nhiệt độ sôi 2500K. Các dạng biến đổi tinh thể của SiO₂ xem ở bảng 1-5 và hình 1-1. Quá trình chuyển biến tinh thể của SiO₂ không chỉ là thay đổi dạng tinh thể mà còn thay đổi cả thể tích tinh thể, đặc biệt là α thạch anh chuyển thành tridymite thể tích giãn nở rất rõ. Đây chính là nguyên nhân chủ yếu sinh ra hiện tượng nứt vỡ của quặng silic trong quá trình luyện ferro.



Hình 1-1. Chuyển biến dạng tinh thể của SiO₂

Có khi Si và O₂ kết hợp thành SiO, SiO thể khí chỉ có thể ổn định và tồn tại ở nhiệt độ cao hơn 1773K, ở nhiệt độ thấp hơn 1773K sẽ phân huỷ thành Si và SiO₂ ($2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}_2$), đặc điểm của SiO là tính bốc hơi rất lớn, nhiệt độ 2163K áp suất hơi

có thể lên tới 10 kPa (1 at). Đây chính là nguyên nhân chủ yếu gây tổn thất khí hoá Si trong sản xuất FeSi.

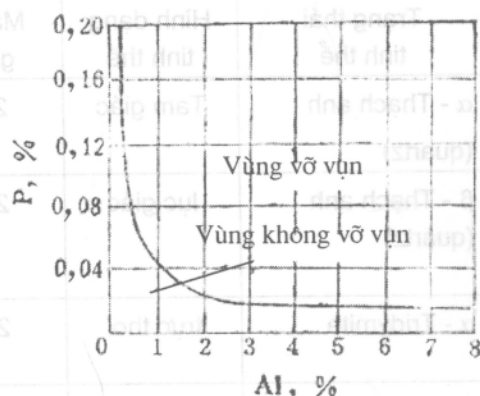
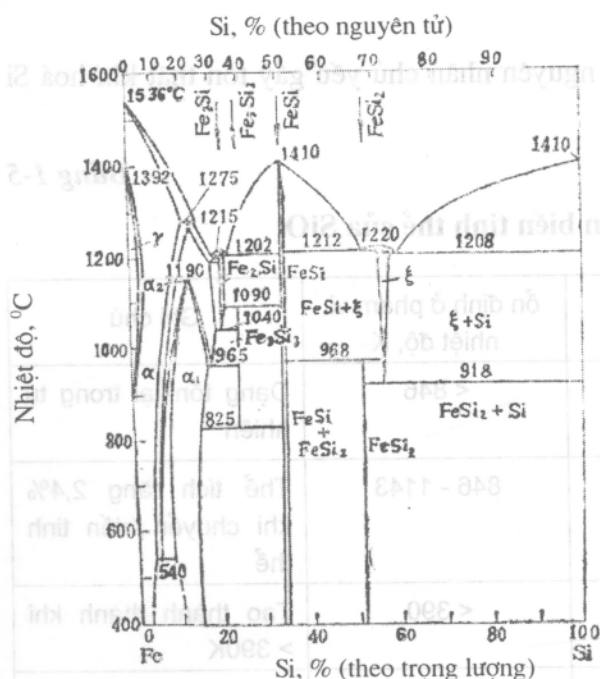
Bảng 1-5

Đặc tính chuyển biến tinh thể của SiO_2

Trạng thái tinh thể	Hình dạng tinh thể	Mật độ, g/cm^3	Ổn định ở phạm vi nhiệt độ, K	Ghi chú
α - Thạch anh (quartz)	Tam giác	2,65	< 846	Dạng tồn tại trong tự nhiên
β - Thạch anh (quartz)	lục giác	2,53	846 - 1143	Thể tích tăng 2,4% khi chuyển biến tinh thể
α - Tridymite	trục thoi	2,27	< 390	Tạo thành thành khí > 390K
β - Tridymite	lục giác	2,24	390 - 436	Không tồn tại ở nhiệt độ thường
γ - Tridymite	lục giác	2,23	389-1743	Ổn định ở 1143 - 1743K
α - Cristobadite	tứ giác	2,33	443-453	Có rất ít trong thiên nhiên
β - Cristobadite	lập phương	2,22	> 453	Không tồn tại ở nhiệt độ thường
Thạch anh silic nóng chảy pha lê	vô định hình	2,20	Thể lỏng trên 1983	Tồn tại ở dạng quá nguội

Si và C có thể tạo thành SiC, nhiệt tạo thành là 51916,32 J/mol, mật độ của SiC là 3,2 g/cm^3 , nhiệt độ chảy ở khoảng 2723 - 3223K. Đặc điểm chủ yếu SiC là rất ổn định, không phân huỷ, điện trở riêng ở nhiệt độ cao nhỏ, không hoà tan vào ferro.

Si và Fe có thể hoà tan hoàn toàn vào nhau, hình 1-2 cho thấy Si và Fe có thể hình thành các hợp chất FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si_3 , Fe_2Si . Trong đó FeSi là ổn định nhất, nhiệt độ chảy là 1683K, $\Delta H_{298}^0 = -80386,56$ J/mol, khi nóng chảy không phân giải vẫn tồn tại ở dạng FeSi trong ferro lỏng. Còn các hợp chất khác ở thể rắn khi gia nhiệt đều phân huỷ hết. Hợp chất FeSi chứa 33,3% Si và 66,7% Fe cho nên trong ferrosilic chứa Si > 33,3%; thì có 33,3% Si trong hợp chất FeSi còn là Si tự do. Hệ Fe-Si có 3 thể cùng tinh: thể thứ nhất chứa Si = 20%, nhiệt độ chảy 1463K (1190°C), thể thứ 2 chứa Si = 51% nhiệt độ chảy 1485K (1212°C), thể thứ 3 chứa Si = 59% nhiệt độ nóng chảy 1481K (1208°C) (nhiệt độ chảy của FeSi chuẩn thấp hơn 1643K vì hàm lượng Si = 74 - 80% nhiệt độ chảy của ferro trong phạm vi 1593 - 1643K).



Hình 1-2. Giải đồ trạng thái Fe-Si

Hình 1-3. Ảnh hưởng của hàm lượng Al, P trong FeSi đến sự vỡ vụn

Tỷ trọng của FeSi giảm theo hàm lượng Si tăng như ở bảng 1-6.

Bảng 1-6

Tỷ trọng của FeSi theo hàm lượng Si

Hàm lượng Si, %	20	40	65	75	90
Tỷ trọng, g/cm ³	6,4	5,61	4,0	3,27	2,55

Chính vì vậy người ta thường lợi dụng đo tỷ trọng để xác định hàm lượng Si trong ferro một cách nhanh chóng.

Si trong ferro rất dễ thiên tích, hàm lượng Si ở trên và dưới thỏi ferro có thể khác nhau tới 20%. Chiều dày của thỏi càng lớn thì thiên tích càng nhiều. Thời gian đông đặc càng chậm thì thiên tích càng nghiêm trọng.

Trong pha ξ (hình thành giữa hàm lượng Si: 53,5 - 56,65% đông đặc ở 1493K) có chứa các tạp chất P, Al, Ca, trong môi trường không khí ẩm dễ vỡ thành bột, và thoát ra khí độc PH_3 , AlH_3 . Do vậy trong thực tế sản xuất FeSi, để tránh vỡ vụn không nên sản xuất FeSi có thành phần tiếp cận pha ξ và tìm cách giảm hàm lượng Al, P, Ca như ở hình 1.3.

7-1 Khi chất hoàn nguyên quá thừa, điện cực cắm vào liệu rất cạn, dòng lưư luôn phư
1.3. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT FeSi

Sản xuất FeSi là hoàn nguyên SiO_2 trong quặng silic (quartzit) để thu được Si. Nguyên liệu chủ yếu là: quặng silic, than cốc và phôi thép. Quặng silic thường gặp là thạch anh và nham thạch anh. Thạch anh (quartz) là loại khoáng có cấu tạo tinh thể đặc trắng không màu, nếu có chứa các tạp chất khác nhau sẽ mang theo màu sắc khác nhau như màu tro hoặc màu hồng nhạt. Nham thạch anh (quartzite) là do các hạt tinh thể thạch anh bị các chất dính kết dính lại mà thành. Quặng silic luyện FeSi phải phù hợp với các yêu cầu sau:

Hàm lượng SiO_2 trong quặng silic càng cao càng tốt, thông thường không nhỏ hơn 97%. Dùng cacbon hoàn nguyên SiO_2 cần nhiệt độ phản ứng tương đối cao, nhất là quặng silic nghèo vì có chứa CaO sẽ kết hợp với SiO_2 thành hợp chất ổn định nên nhiệt độ phản ứng lại càng cao. Như vậy quặng nghèo sẽ tăng tiêu hao điện và chất hoàn nguyên. Thí dụ dùng quặng silic chứa 95% SiO_2 tiêu hao điện cao hơn quặng chứa 98% SiO_2 tới 11%. Do vậy nguyên liệu quặng silic dùng để luyện FeSi yêu cầu $\text{SiO}_2 \geq 98\%$. Hàm lượng tạp chất có trong quặng (Al_2O_3 , CaO, MgO, P_2O_5) càng thấp càng tốt.

Tạp chất Al_2O_3 có hại, dễ làm liệu lò bị thiêu kết, tăng lượng xỉ và làm xỉ sệt khó tháo, Al bị hoàn nguyên sẽ làm bẩn FeSi. Thường quy định $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$. Nói chung ngoài Al_2O_3 có trong bản thân quặng ra còn do bùn đất dính bám vào quặng. Bùn đất cũng là một nguyên nhân làm tăng hàm lượng Al_2O_3 . Bởi vậy cho nên quặng silic trước khi đưa vào lò nên qua phun nước rửa sạch bùn đất.

S và P là các nguyên tố có hại trong thép chất lượng cao, S kết hợp với Si có thể hình thành hợp chất SiS và SiS_2 , những hợp chất này ở nhiệt độ cao bốc hơi rất mạnh, cho nên S trong liệu ít có khả năng vào ferro, ngược lại P_2O_5 thì có tới 80% đi vào ferro làm tăng hàm lượng P có trong ferro, đồng thời có mặt P dễ làm cho ferro vỡ vụn. Do vậy thường quy định P_2O_5 trong quặng silic thấp hơn 0,02%.

Trong quá trình sản xuất ferro ngoài Al_2O_3 tạo thành xỉ oxit ra, CaO, MgO cũng vậy, CaO bị hoàn nguyên còn làm bẩn ferro. Để đảm bảo chất lượng sản phẩm và tình trạng vận hành lò thuận lợi, yêu cầu hàm lượng Al_2O_3 và CaO trong quặng dưới 1%.

Oxit sắt có trong quặng không tác hại nhiều vì chỉ làm tăng thêm một chút tiêu hao điện để hoàn nguyên oxit sắt. Bảng 1.7 cho thành phần hoá học của một số quặng thường dùng ở Trung Quốc.

Thành phần hoá học của một số quặng dùng sản xuất FeSi ở Trung Quốc

Thành phần, % Vùng quặng	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MgO
Giang Mật Phong	98,10	0,60	0,04		0,33	0,08
Nam Phân	98,08	0,32	0,32	0,007		
Doanh Thạch	95,00	0,51	0,45	0,007	0,51	0,11
Bình An	99,10	0,17	0,10	0,002		

Ngoài thành phần hoá học, độ bền ở nhiệt độ cao của quặng cũng là một tính chất rất quan trọng. Khi gia nhiệt quặng chuyển biến tinh thể vỡ vụn thành bột làm giảm tính thấm khí của liệu lò ảnh hưởng xấu đến vận hành lò. Thí dụ theo kinh nghiệm ở Trung Quốc quặng Bình An tuy hàm lượng SiO₂ cao, nhưng do hiện tượng vỡ vụn nghiêm trọng dẫn đến lượng điện tiêu hao cho tấn sản phẩm tăng hơn quặng SiO₂ nghèo hơn ở Nam Phân tới gần 2%. Tất nhiên lò dung lượng nhỏ nhiệt độ ở miệng lò không cao nên hiện tượng vỡ vụn của liệu không nghiêm trọng bằng lò lớn. Bởi vậy, ảnh hưởng đến hiệu quả luyện chủ yếu vẫn là độ thuần khiết hay hàm lượng SiO₂ của quặng. Thí dụ lượng điện tiêu hao cho tấn sản phẩm khi dùng quặng Giang Mật Phong thấp hơn dùng quặng Doanh Thạch (nghèo hơn) tới gần 5%.

Cục liệu lớn làm chậm tiến trình hoàn nguyên nóng chảy của liệu, trước khi cho vào lò nên đập vỡ và sàng lấy kích cỡ dưới 25 mm. Hàm lượng tạp chất của quặng silic nhiều cũng giảm tính thấm khí của liệu lò.

Độ cục của quặng to nhỏ tùy thuộc vào dung lượng lò. Lò lớn độ cục khoảng 40 – 100 mm, lò 1000 - 1800 kVA thì độ cục của quặng khoảng 25 - 80 mm (trong đó 25 – 40 mm không quá 20%). Luyện FeSi có thể dùng các loại than làm chất hoàn nguyên như than gỗ, cốc dầu mỏ, cốc dầu, cốc (hắc ín), cốc khí than, cốc vụn, than khối và than không khối...

Yêu cầu đối với than là: hàm lượng tro thấp, độ xốp lớn, tính hoạt hoá tốt, điện trở riêng cao, có độ bền nhất định ở nhiệt độ cao. Như vậy tính toàn diện mà nói than gỗ, cốc dầu mỏ và cốc dầu cốc là tốt nhất nhưng giá thành tương đối cao nên thường chỉ dùng để sản xuất các loại FeSi₉₀ và silic kết tinh. Điện trở của than có khối và không khối lớn, tro ít nhưng dễ bị vỡ vụn ở nhiệt độ cao nên hạn chế dùng, chỉ có thể dùng kết hợp với các loại than khác.

Dùng than sản xuất FeSi phổ biến nhất là cốc luyện kim (cốc vụn). Yêu cầu hàm lượng cacbon cố định trong than cốc càng cao càng tốt và tro càng ít càng tốt, vì tro dễ đưa tạp chất có hại vào ferro và tăng lượng xỉ. Trong tro hàm lượng Al₂O₃ chiếm khoảng

40%, đồng thời là nguồn gốc P trong ferro. Cho nên tìm cách giảm hàm lượng tro trong cốc dưới 14%.

Hàm lượng nước trong than cốc (do vận chuyển và bảo quản sinh ra) dao động rất lớn (4 đến 20%, thậm chí trên 20%). Khi tính phối liệu lại căn cứ vào trọng lượng để tính cho nên luôn phải kiểm nghiệm lại thành phần nước để hiệu chỉnh lại phối liệu lò. Sử dụng than cốc vụn khô là một cách tốt nhất để tính phối liệu chính xác và ổn định tình trạng lò. Độ cục của than cốc cũng có ảnh hưởng không nhỏ đến nấu luyện vì độ cục lớn, điện trở riêng nhỏ làm cho tính dẫn điện của liệu lò lớn, làm điện cực khó cắm ngập sâu vào liệu lò, làm tăng tổn thất nhiệt của lò, đồng thời bề mặt phản ứng của than nhỏ lại có nghĩa là giảm năng lực hoàn nguyên tương ứng của C xuống. Cho nên dùng cấp hạt của than cốc to là không lợi, ngược lại nên dùng cấp hạt than cốc nhỏ hơn một chút, điện trở riêng cao, diện tích bề mặt tiếp xúc lớn làm cho điện cực dễ cắm ngập, tổn thất nhiệt giảm. Tất nhiên dùng cấp hạt quá nhỏ ảnh hưởng đến tính thấu khí của liệu lò, hiện tượng phụt lửa sập liệu tăng lên, cho nên cần chọn cỡ hạt sao cho thích hợp nhất. Cỡ hạt có liên quan đến dung lượng lò, lò lớn cỡ hạt lớn, lò nhỏ cỡ hạt nhỏ. Thí dụ lò 12500 kVA cỡ hạt của than cốc 5 - 18 mm, lò cỡ 400 - 1800 kVA cỡ hạt lại chỉ nên 1 - 8 mm, trong đó 1 - 3 mm không lớn hơn 20%.

Mấy năm gần đây để tiết kiệm điện và tăng hiệu quả kinh tế, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu về chất hoàn nguyên cacbon mới thu được hiệu quả khá tốt. Thí dụ: Nhật Bản dùng chất hoàn nguyên là than cốc, than khối và gỗ thanh theo tỷ lệ 2,3 : 1,3 : 1, còn Na Uy thì dùng than cốc và gỗ thanh theo tỷ lệ 5:2. Đức thì lại dùng than cốc, than khối, than không khối và gỗ thanh theo tỷ lệ 2,5 : 1,3 : 1,0 : 2,1.

Dùng gỗ thanh mục đích làm cho liệu xốp, phân bố khí trong các tầng liệu đồng đều, điện trở riêng cao. Có nhà máy đã tổng kết dùng tỷ lệ, than cốc và gỗ thanh tỷ lệ 16 : 5 luyện FeSi₇₅ đã giảm được lượng tiêu hao điện tới 3%.

Ở Trung Quốc có nhà máy chỉ có sử dụng cốc khí than giảm tiêu hao điện cho một tấn FeSi₇₅ chỉ còn 7992 kWh và tăng thu hồi nguyên tố hợp kim 1,49%, tăng sản lượng 1,62%. Vì điện trở riêng của cốc khí than cao hơn cốc luyện kim, khả năng phản ứng tốt, đơn vị diện tích tiếp xúc lớn, cụ thể các tính năng hoá lý của cốc khí than và luyện kim xem ở bảng 1-8.

Bảng 1-8

Loại cốc	Điện trở riêng ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)		1373K Khả năng phản ứng, %	Đơn vị diện tích tiếp xúc, m^2/g
	Nhiệt độ thường	1373K		
Cốc LK A	1500 - 2600	800 - 1000	42,3	0,506
Cốc LK B	1400 - 2200	< 800	33,0	0,314
Cốc khí than	2400 - 3200	> 1200	53,0	1,076

Dùng than cốc nung thiêu ở nhiệt độ thấp, sau khi nung thiêu phần lớn chất bốc bay đi làm cho bề mặt viên than có màu xanh lam nên người ta gọi là "than lam", dùng vào luyện FeSi₇₅ đã giảm được tiêu hao điện năng cho một tấn sản phẩm xuống rất nhiều và hàm lượng Al trong ferro cũng giảm đi rõ rệt. Lý do chủ yếu là điện trở riêng lớn (ở nhiệt độ thường là 12.300 Ω.mm²/m, nhiệt độ cao 1945 Ω.mm²/m). Khả năng phản ứng hoá học tốt (số trị α ở nhiệt độ 1373K là 59,2%), tính graphit hoá ở nhiệt độ cao kém nên có thể cầm nắm sâu điện cực, dễ nâng cao nhiệt độ đáy lò, tình trạng lò ổn định, giảm tổn thất nhiệt ở miệng lò. Hàm lượng tro của than lam thấp (4 - 8%), hàm lượng Al₂O₃ trong tro cũng thấp (15 - 24%), nên dùng than lam làm chất hoàn nguyên trở thành nguyên liệu tương đối tốt cho sản xuất ferrosilic.

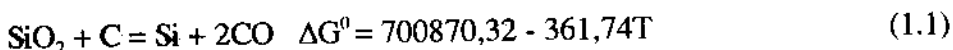
Phoi thép dùng cho sản xuất FeSi yêu cầu Fe > 95%, càng vụn nhỏ càng tốt (chiều dài không nên quá 100 mm) phoi phải sạch không dính bẩn. Nếu dùng phoi gang thì phải để ý đến hàm lượng P.

Phế liệu, cacbit silic ở các xưởng sản xuất điện cực, đá mài, có thành phần hoá học như sau: Si < 52,3%, SiO₂ 19,4%, C 24,93%, S < 0,41%, có thể dùng làm nguyên liệu sản xuất FeSi được và rất kinh tế. Theo kinh nghiệm của Liên Xô trước đây dùng SiC thay một phần chất hoàn nguyên để sản xuất FeSi₇₅ nâng cao năng suất lò tới 3%, giảm tiêu thụ điện xuống 1%; còn sản xuất FeSi₄₅ thì tăng năng suất lò 6%, giảm tiêu thụ điện tới 2,5%.

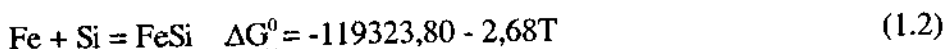
1.4. PHẢN ỨNG LUYỆN FeSi

1.4.1. Các phản ứng chủ yếu

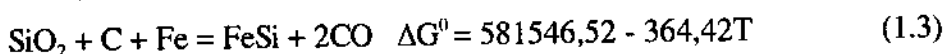
Phản ứng chủ yếu sản xuất FeSi là dùng cacbon hoàn nguyên SiO₂:



Đây là phản ứng thu nhiệt và phải tiến hành ở nhiệt độ cao vì SiO₂ là một hợp chất rất khó hoàn nguyên. Khi có Fe tồn tại, Si hoàn nguyên sẽ tác dụng với Fe tạo ra FeSi:



Nên phản ứng tổng hợp là:



Như vậy phản ứng hoàn nguyên SiO₂ thu được FeSi dễ hơn Si.

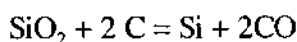
Si trong FeSi là 33,3%, như vậy nếu FeSi chứa >33,3% thì trong ferro ngoài FeSi ra còn có Si tự do cho nên luyện FeSi₄₅, FeSi₇₅, FeSi₉₀ tuy có phản ứng 1.3 nhưng phản ứng 1.1 vẫn là phản ứng quyết định quá trình sản xuất FeSi. Do tạo thành FeSi sẽ giảm nồng độ Si tự do, chính thế cải thiện được điều kiện của quá trình hoàn nguyên SiO₂.

Hàm lượng Si trong FeSi thấp thì nhiệt độ bắt đầu của phản ứng hoàn nguyên SiO_2 thấp, tiêu hao điện cũng thấp (bảng 1-9).

Bảng 1-9

Quan hệ giữa nhiệt độ bắt đầu phản ứng và tiêu hao điện theo hàm lượng Si

Hàm lượng Si trong ferro, %	Điện tiêu hao, kW.h/t FeSi	Điện tiêu hao, kW.h/kgSi	Nhiệt độ bắt đầu phản ứng, K
45	4650	10,33	1861
75	8500	11,33	1917



$$K = \frac{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2}$$

P_{CO} - áp suất riêng phần CO;

a_{Si} , a_{SiO_2} , a_{C} - hoạt độ của Si, SiO_2 và C.

Vì nguyên liệu là thuần nhất (SiO_2 và C là thuần nhất) nên hoạt độ a_{SiO_2} và $a_{\text{C}} = 1$, như vậy $K = a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2$. Do vậy quyết định phản ứng hoàn nguyên SiO_2 là áp suất riêng phần P_{CO} . Trong lò công nghiệp, áp suất trên bề mặt liệu là 1 at (101 kPa), như vậy áp suất P_{CO} vùng phản ứng phải lớn hơn 1at (101 kPa) và nếu khi P_{CO} không đổi hàm lượng Si trong ferro càng thấp thì nhiệt độ phản ứng càng thấp. Năng lượng tự do của luyện FeSi thay đổi phụ thuộc vào hàm lượng Si:

$$\Delta G_{90\text{Si}}^0 = 163250 - 87,74T$$

$$\Delta G_{75\text{Si}}^0 = 167200 - 87,20T$$

$$\Delta G_{45\text{Si}}^0 = 167320 - 86,64T$$

Tính ra nhiệt độ phản ứng của các loại FeSi như ở bảng 1-10.

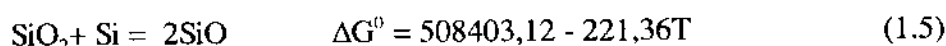
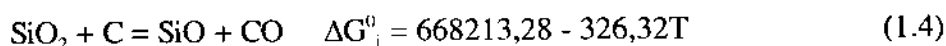
Bảng 1-10

Loại FeSi	FeSi ₄₅	FeSi ₇₅	FeSi ₉₀	Si nguyên chất
T bắt đầu phản ứng (tính), K	1861	1917	1931	1938
T bắt đầu phản ứng (thực nghiệm), K	1863	1920	1958	1963

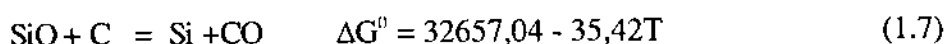
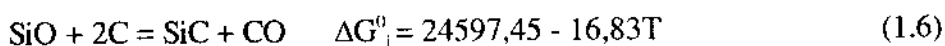
Hàm lượng Si trong FeSi càng cao thì nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên SiO_2 càng cao, tức là hoàn nguyên càng khó khăn. Kết quả tính toán trên trong điều kiện liệu lò là thuần khiết nhưng trong thực tế không tránh khỏi liệu lò còn một số oxit khác như CaO, MgO, Al_2O_3 ,... kết hợp với SiO_2 tạo thành xỉ, làm cho điều kiện hoàn nguyên SiO_2 khó khăn hơn.

Thực tế, quá trình hoàn nguyên SiO_2 phức tạp hơn nhiều và chia thành nhiều giai đoạn. Thông thường cho C hoàn nguyên SiO_2 thì trước tiên tạo thành sản phẩm trung gian SiO và SiC, sau đó mới tạo thành Si.

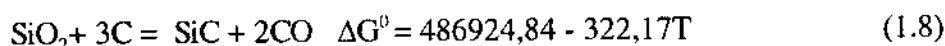
Phản ứng tạo thành SiO:



Ở nhiệt độ cao SiO là thể khí, có tính bốc hơi cao. Điều này có thể giải thích hiện tượng tổn thất của Si trong quá trình luyện. Khí SiO bốc hơi đi lên gặp C trong liệu tác dụng với nhau tạo thành SiC và Si theo phản ứng:

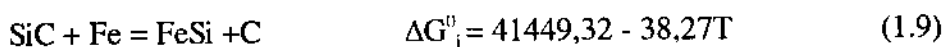


SiO_2 tác dụng với C cũng tạo thành SiC:

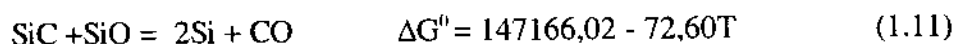
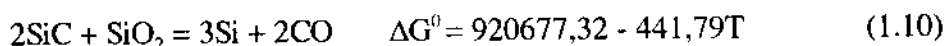


Ta có thể phát hiện phía trên lớp liệu lò có khá nhiều SiC, thậm chí trong các lỗ xốp của than cốc cũng có SiC, điều đó nói lên phản ứng tạo thành SiC là hoàn toàn thực tế trong sản xuất FeSi.

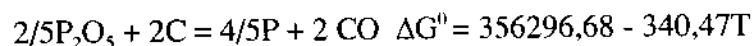
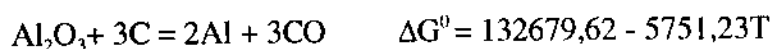
SiC dễ bị phá huỷ khi gặp Fe theo phản ứng sau:



Ở nhiệt độ cao SiC cũng dễ bị SiO_2 và SiO phá huỷ theo phản ứng sau:



Tóm lại quá trình hoàn nguyên SiO_2 có tạo thành sản phẩm trung gian SiC và SiO. Trong liệu lò còn các oxit CaO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 ... ở nhiệt độ cao cũng bị hoàn nguyên một phần hoặc toàn bộ vào ferro theo các phản ứng sau:



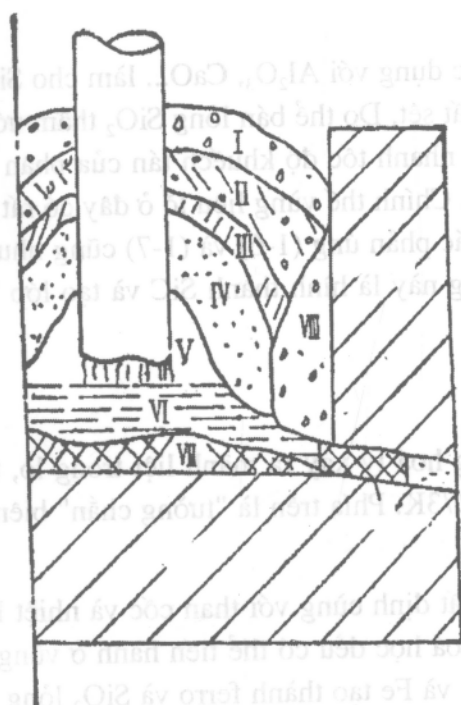
Thực tế đã chứng minh, trong điều kiện luyện FeSi, P_2O_5 và FeO hoàn toàn bị hoàn nguyên vào ferro, còn Al_2O_3 và CaO thì có khoảng 40 - 50% bị hoàn nguyên vào ferro. Các oxit còn lại không bị hoàn nguyên sẽ tạo thành xỉ.

Luyện FeSi thuộc quá trình sản xuất không xỉ, nhưng thực vẫn có xỉ, thành phần xỉ khoảng 35 - 60% Al_2O_3 , 23 - 46% SiO_2 , 9 - 18% CaO. Có xỉ, ngoài tăng tiêu hao điện ra, hãy còn vì do nhiệt độ chảy cao (1773 - 1973 K), độ nhớt lớn (1 - 1,5 Ps ở nhiệt độ 1573K) làm cho đáy lò dễ bị bồi lên, tình trạng sản xuất không bình thường, đồng thời tỷ trọng của xỉ cũng tương tự như ferro (xỉ = 3 còn $Si_{75} = 3,27$) nên khó tách xỉ và dễ lẫn xỉ vào ferro. Bởi vậy, nên tránh dùng liệu có độ thuần khiết cao để giảm lượng xỉ. Thông thường lượng xỉ chỉ khoảng 3 - 5% trọng lượng ferro.

Căn cứ vào giản đồ trạng thái ba nguyên CaO- Al_2O_3 - SiO_2 , tăng hàm lượng CaO sẽ giảm độ nhớt của xỉ. Cho nên có một số nhà máy khi tháo xỉ do tình trạng lò rất xấu người ta buộc phải dùng biện pháp cho thêm CaO để tháo xỉ, một biện pháp khá hữu hiệu.

1.4.2. Nhiệt độ các vùng phản ứng và tình trạng của các phản ứng

Các vùng trong lò luyện FeSi như trên hình 1-4.



- I - Liệu mới
 - II - Liệu được nung
 - III - Vùng thiêu kết (vùng nổi) 1300 - 1750°C
 - IV - Vùng hoàn nguyên (nổi lò) 1750 - 2000°C
 - V - Vùng trống của hồ quang 2000 - 6000°C
 - VI - Vùng chứa ferro và xỉ lỏng
 - VII - Đáy giả
 - VIII - Vùng liệu chết
- Vùng nung liệu < 1300°C

Hình 1-4. Cấu tạo các vùng trong lò luyện FeSi

1. Vùng nung liệu

Vùng nung liệu là lớp liệu trên cùng, chiều dày của lớp liệu nung có liên quan đến dung lượng lò, bình thường khoảng 150 - 400 mm. Có hai nguồn nhiệt nung nóng vùng liệu này: một là nhiệt khí thải từ vùng phản ứng nhiệt độ cao, ven theo các khe hở của liệu lò và một là do nhiệt điện trở từ điện cực qua liệu đến điện cực làm cho nhiệt độ liệu có thể lên đến 773 - 1573K. Vùng này do liệu được nung nóng nước bốc hơi, quặng silic chuyển dạng tinh thể, thể tích giãn nở, làm cho quặng silic vỡ vụn hoặc nổ vụn, ảnh hưởng xấu đến điều kiện thấm khí và thoát khí đều trên toàn mặt liệu. Khí lò mang theo SiO và Si sẽ bị than cốc hấp phụ và tiến hành các phản ứng 1.6 và 1.7. Phía dưới lớp liệu này ta có thể phát hiện thấy có SiC và hạt Si kim loại nhỏ li ti.

2. Vùng thiêu kết

Vùng thiêu kết là lớp "vùng nổi" nằm ngay phía dưới vùng nung liệu, nhiệt độ khoảng 1573 - 2023K, chiều dày vùng này thay đổi theo nhiệt độ lò. Nhiệt độ lò thấp "vùng nổi" nhỏ và dày, nhiệt độ cao "vùng nổi" mỏng. Vùng này kéo dài đến tận hông lò tiếp với vùng liệu chết, thiêu kết các thành phần tạp trong quặng lại với nhau. Khi nạp liệu đều tính thấm khí tốt, dòng khí có nhiệt độ cao đi qua làm cho các hạt tinh thể thạch anh của quặng silic nóng chảy dính kết lại với nhau, còn khi tính thấm khí không tốt, tình trạng của lò xấu, dòng khí có nhiệt độ cao bị tắc khó đi qua, nhiệt lượng đem đến ít. Như vậy ngay trong một bộ phận liệu đã nóng chảy không đủ nhiệt lượng ngưng kết lại thành lớp "vỏ cứng".

Cũng với nhiệt độ nâng cao dần, SiO₂ tác dụng với Al₂O₃, CaO... làm cho SiO₂ tạo thành pha lê thạch anh ở trạng thái bán lỏng, rất sệt. Do thể bán lỏng SiO₂ thấm ướt than cốc hoặc khí lò mà xít chặt lại với nhau, tăng nhanh tốc độ khuếch tán của phân tử tạo điều kiện cho nhiều phản ứng hoá lý tiến hành. Chính thế vùng liệu lò ở đây có rất nhiều hạt kim loại Si và SiC chứng tỏ có hàng loạt các phản ứng (1-6) và (1-7) cũng như (1-5) và (1-8) tiến hành. Phản ứng chủ yếu của vùng này là hình thành SiC và tạo lớp "vùng nổi". Kim loại sinh ra sẽ lắng xuống "nồi lò".

3. Vùng hoàn nguyên

Vùng hoàn nguyên là vùng các phản ứng hoá lý xảy ra mãnh liệt trong lò, tức là vùng "nồi lò", nhiệt độ ở đây khoảng 2023 - 2273K. Phía trên là "tường chắn" biên phía dưới nối liền với khoảng không của hồ quang.

Vì liệu lò vùng này có một lượng SiC nhất định cùng với than cốc và nhiệt lượng tập trung cao độ cho nên tất cả các phản ứng hoá học đều có thể tiến hành ở vùng này. Trong đó chủ yếu là phản ứng phân huỷ SiC, Si và Fe tạo thành ferro và SiO₂ lỏng cùng với C và Si tạo thành CO và SiO. Vùng này tồn tại Si, FeSi, xỉ chứa SiO₂ tương đối cao và SiC.

4. Vùng hồ quang

Vùng hồ quang ở ngay đầu dưới của điện cực, điện áp giảm rất mạnh, nhiệt độ rất cao có thể đạt tới 2273 - 4273K. Do nhiệt độ cao như vậy nên SiC và SiO rất dễ bị phân huỷ, Fe, Si khí hoá bốc hơi, hình thành một dòng ion hoặc hơi khí của nhiều nguyên tố, chính dòng hơi này do hồ quang sinh ra là một nhân tố quan trọng để duy trì cho quá trình luyện kim. Thành phần của dòng hơi đi lên sẽ thay đổi vì có sự tham gia của các phản ứng. Nhiệt lượng cần thiết để duy trì cho các phản ứng dây chuyền trong nồi lò, thì phần lớn đều là do nhiệt hàm cao của dòng hơi này mang đến. Nguyên tố ở phía dưới vùng hoàn nguyên hoà tan dần dần tích đọng lại ở nồi lò, còn một bộ phận khí hoá qua vùng hồ quang đi lên trên lại tiếp tục tham gia phản ứng ở vùng trên.

5. Vùng nổi lò

Vùng nổi lò là nơi tích tụ ferro nóng chảy và xỉ.

6. Vùng đáy giả

Vùng đáy giả nằm ở phía dưới nổi lò, hình thành ngay từ lúc bắt đầu luyện, là nơi SiO_2 , MgO , Al_2O_3 ở thể lỏng chưa bị hoàn nguyên xỉ chưa loại ra hết và SiC chưa bị phân huỷ hết mà tạo thành. Điện cực cắm ngập nông, nhiệt độ thấp, xỉ tháo ra không hết tích lại dần dần làm cho chiều dày của đáy giả tăng lên, thậm chí đẩy vị trí lỗ ra ferro lên trên, điện cực nhấc lên, chính vì vậy làm cho việc ra ferro không thuận lợi, tình trạng lò trở nên xấu.

Nhưng đáy giả có một chiều dày nhất định sẽ có tác dụng bảo vệ vật liệu chịu lửa của đáy lò.

1.5. CÔNG NGHỆ LUYỆN FeSi

Luyện FeSi là dùng phương pháp luyện liên tục trong các lò điện hoàn nguyên (lò nhiệt quặng), dung lượng nhỏ, trung bình và lớn.

Lò luyện FeSi hình ống, lớp gạch làm việc của tường và đáy là gạch cacbon. Phía trên tường lò có thể xây gạch samot. Chế độ làm việc của lò là liên tục, liệu lò tụt xuống thì chất liệu vào cho đầy và định kỳ tháo ferro ở phía dưới ra.

Lò làm việc bình thường có nghĩa là điện cực cắm ngập vào liệu lò sát lớp liệu đáy vùng hồ quang. Khi thông điện, dòng điện sẽ đi theo hai đường: một đường đi qua hồ quang và thể lỏng, còn một đường đi vào liệu lò hình thành mạch điện, do vậy xung quanh điện cực là vùng chịu tác dụng của hồ quang và mật độ dòng tương đối lớn là nơi nhiệt độ cao nhất, còn càng xa điện cực thì nhiệt độ thấp dần. Liệu lò nóng chảy và hoàn nguyên SiO_2 cần nhiệt độ rất cao, chính vì thế các phản ứng chủ yếu của luyện ferro đều tập trung thành vùng quanh điện cực gọi là tiến hành trong "nổi lò".

Tạo thành quanh tường và đỉnh "nồi lò" là do liệu lò mới nóng chảy còn sệt đặc như SiO_2 , than cốc, kim loại. Khi xảy ra xụp liệu có thể nhìn thấy một phần của "nồi lò" bị vỡ. Tất nhiên liệu của tường và đỉnh nồi lò luôn bị nóng chảy và hoàn nguyên lắng xuống đáy lò và liệu lại không ngừng được bổ sung vào. Trong thực tế sản xuất và thói quen gọi vùng liệu nóng chảy là "nồi lò". Thể tích vùng nồi lò có ảnh hưởng rất lớn đến mức độ luyện kim, nồi lò lớn, diện cực ngập sâu tổn thất nhiệt ít, tính thấu khí của liệu tốt, nhiệt độ lò cao, tiêu hao điện thấp. Ngược lại, nồi lò nhỏ lại sản lượng thấp, tiêu hao điện cao.

Mở rộng nồi lò, duy trì khí lò thoát lên đều đặn ngoài sự lựa chọn tính thấu khí của liệu lò tốt, còn phải chú ý thao tác xử lý mặt liệu. Con đường khí thoát ra từ xung quanh điện cực là ngắn nhất và đồng thời tụt xuống nhanh nhất nên vùng quanh điện cực ở trạng thái tương đối xốp đã tạo điều kiện cho khí lò thoát lên nhiều nhất. Căn cứ vào mức độ nóng chảy của liệu lò, chất liệu quanh điện cực duy trì một hình chóp, chiều cao của chóp khoảng 200 mm.

Đối với lò nhỏ, để liệu tự động tụt xuống là rất khó, thường phải dùng nhân công sẫm chọc đẩy liệu sau khi liệu đã nóng chảy, tất nhiên liệu tụt rồi thì dùng xẻng vun liệu vào quanh điện cực sau đó mới chất phủ liệu mới.

Liệu chất vào cần trộn đều, chất đều. Nếu quanh điện cực chất quá nhiều than cốc, điện cực sẽ nâng lên, nồi lò bị thu nhỏ lại, trong khi đó các nơi khác sẽ thiếu than cốc, liệu lò dễ bị thiêu kết vốn lại với nhau. Ngược lại than cốc chất quanh điện cực không đủ, hay nói cách khác quá nhiều quặng silic, lúc đầu điện cực vẫn có thể hạ thấp xuống được, nhưng thời gian kéo dài vùng quanh điện cực sẽ thiếu than nồi lò cũng thu nhỏ lại. Do đó có rất nhiều nguyên nhân xảy ra trong quá trình luyện như chất liệu không đều, liệu thiên tích tạo thành những hiện tượng không bình thường, mặt liệu chết, thoát khí không tốt, cục bộ xuất hiện hiện tượng phụt lửa, như vậy SiO bốc hơi không được liệu phía trên hấp phụ, tổn thất Si sẽ gia tăng và nhiệt năng của khí lò không được tận dụng, tổn thất nhiệt trên bề mặt gia tăng. Bởi vậy cho nên cần phải kịp thời xử lý. Biện pháp chính để xử lý các hiện tượng trên là: sẫm lỗ thoát khí và đảo liệu. Nhìn trên mặt liệu nơi nào hầu như không có lửa bốc lên thì phải dùng sắt tròn, xuyên một số lỗ cho thoát khí cải thiện tính thấu khí, cũng như ở nơi nào phụt khí nóng nhiều, mặt liệu đóng nút từng khe để lửa phun lên thì cũng phải xuyên bớt lỗ xung quanh. Đảo liệu là dùng xẻng hoặc xà beng đập vỡ từng mảng liệu liên kết thành khối phía trên làm cho liệu xốp có tính thấu khí tốt. Đảo liệu thường làm sau khi ra ferro, đảo liệu cần nhanh, triệt để đặc biệt quanh điện cực, vừa đảo liệu vừa chất liệu mới.

Chất liệu vào lò thực hiện làm liên tục, chất xung quanh điện cực đảm bảo có độ cao của mặt liệu nhất định. Mỗi lần chất không nên quá nhiều cũng không nên quá ít, hợp lý theo dung lượng lò, đối với lò 7500 – 16500 kVA mỗi lần chất khoảng 300 kg là hợp lý.

Phải chú ý đến tình hình thực tế nhiều khi do cân không chuẩn, lượng nước trong than cốc dao động hoặc một vài nguyên nhân nào khác có thể làm thay đổi phối liệu thực của lò, phá hoại sự cân bằng trong sản xuất.

Khi chất hoàn nguyên quá nhiều, tính dẫn điện của liệu tăng, điện cực bị kéo lên nổi lò nhỏ lại, dễ xập liệu, nhiệt độ ferro lỏng thấp, khó tháo xỉ. Lúc đó phải kiểm tra độ cực của than cốc, nếu như chất khử quá nhiều thì hoặc lập tức giảm lượng than trong lượt chất tiếp hay tăng lượng quặng silic quanh điện cực.

Ngược lại nếu chất khử không đủ tức là quặng silic quá nhiều, như vậy SiO_2 sẽ không được hoàn nguyên hết, liệu sệt, mặt liệu thiêu kết, phụt lên nhiều tia lửa, quanh điện cực bám rất nhiều sợi thủy tinh, dòng điện dao động mạnh. Hậu quả rất xấu là điện cực khó cắm ngập, nhiệt độ ra ferro thấp. Do vậy phải đảo liệu bổ sung một lượng than cốc nhất định hoặc tăng ngay lượng than trong mẻ liệu tiếp đó.

Thay đổi lượng phoi thép là có thể điều chỉnh được hàm lượng silic trong ferro. Luyện FeSi_{45} tất nhiên dùng phoi thép nhiều hơn luyện FeSi_{75} , tính thấm khí tốt, hiệu suất nhiệt cao, Si khí hoá giảm, công tác quản lý cũng dễ dàng hơn.

Quá trình luyện FeSi yêu cầu cắm sâu điện cực và ổn định, lợi dụng tốt nhiệt vật lý và nhiệt hoá học, giảm khí hoá silic để có được một vùng nổi lò phản ứng tương đối hợp lý.

Độ cắm sâu điện cực quyết định bởi chế độ điện và điện trở của liệu. Trong điều kiện bình thường độ sâu cắm ngập của điện cực khoảng 1000 - 1400 mm (lò nhỏ khoảng 800 - 1000 mm).

Lựa chọn độ hạt của liệu thích hợp. Điện trở của chất hoàn nguyên cao sẽ có lợi cho sản xuất. Đối với chế độ điện khi tăng công suất chuyển tải vào lò sẽ giảm tổn thất điện, nên chọn điện áp thứ cấp cao nhưng quá cao sẽ dễ nâng điện cực lên, chuyển dịch vùng nhiệt độ cao lên trên, tổn thất nhiệt năng và hiệu suất nhiệt thấp; điện áp thứ cấp thấp, hiệu suất nhiệt cao nhưng hiệu suất điện thấp. Chọn điện áp thứ cấp phải suy tính toàn diện nhằm thu được tổng hiệu suất cao.

Chọn điện áp thứ cấp thích hợp phải căn cứ vào thực tế, nguyên liệu, điều kiện thao tác và đặc tính thiết bị mà xác định theo kinh nghiệm.

Dung tích lò càng lớn, điện áp thứ cấp càng cao, ngược lại dung tích lò nhỏ thì điện áp thứ cấp thấp. Thí dụ dung lượng lò 12500 kVA điện áp thứ cấp 149 - 158 V, dung lượng lò 1800 kVA điện áp thứ cấp chỉ là 80 - 92 V. Ngoài ra cần xem xét đến cả điện áp của nguồn có dao động nhiều hay ít.

Cố định đầu điện cực làm việc cách đáy lò (khoảng 500 - 700 mm) tức là cố định chiều sâu cắm ngập của điện cực. Điều chỉnh bằng cách căn cứ vào chân liệu cách miệng lò một khoảng cố định.

Để giảm số lượt và thời gian ngắt điện cần phải chú ý đến điện cực thường xuyên, điện cực thiêu kết theo đúng quy định, tránh gãy cứng hoặc gãy mềm. Luôn luôn giữ khoảng cách từ má òm đồng đến mặt liệu (200 - 300 mm) để tránh lửa phụt lên đốt cháy má òm. Định kỳ kiểm tra thiết bị, đảm bảo thiết bị làm việc bình thường.

Dùng lò quay có nhiều ưu điểm: khi quay lò điện cực sẽ tác dụng đến liệu lò làm cho mặt phản ứng mở rộng gấp đôi, liệu tụt xuống đều, đồng thời do điện cực cắm ngập sâu tổn thất Si do bốc hơi giảm, các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật được nâng cao. Thực tế chứng minh lò quay so với lò cố định thì số lượng chất hoàn nguyên dư ít hơn. Thí dụ luyện FeSi₇₅ lượng chất hoàn nguyên dư giảm từ 8% xuống 5,5%. Điện cực cắm ngập được sâu còn kéo dài tuổi thọ áo lò do tháo xỉ thuận lợi, phá lớp cacbit ở đáy tương đối triệt để.

Tất nhiên phải lựa chọn tốc độ quay thích hợp, quá thấp không hiệu quả nhưng quá cao thì điện cực lại không ổn, thao tác miệng lò khó, chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật bị hạ thấp. Thường dùng công thức sau để tính thời gian quay một vòng:

$$t = \frac{\pi D \cdot D_p \cdot K \cdot d \cdot h \cdot \gamma \cdot c}{N \cdot g} \quad (h)$$

D_p - đường kính tâm 3 điện cực;

K - tỷ lệ giữa đường kính điện cực và mặt cắt của lớp liệu nóng chảy bởi điện cực, phụ thuộc vào loại ferro; Thí dụ FeSi₄₅: $k = 1,2$, FeSi₆₅, FeSi₇₀, FeSi₇₅ = $k = 1,4$;

D - đường kính điện cực, m;

h - chiều sâu điện cực cắm ngập vào liệu, m ;

γ - tỷ trọng liệu vùng nóng chảy, 2,25 t/m³;

c - hàm lượng nguyên tố hợp kim chính của liệu vùng nóng chảy giữa hai điện cực, 0,55 - 0,7;

N - lượng điện tiêu hao mỗi giờ ở một điện cực, kW.h;

g - trọng lượng nguyên tố hợp kim được hoàn nguyên của mỗi kW.h, t/kW.h.

Kết quả tính ở công thức trên khá phù hợp với thực tế sản xuất. Dung lượng lò 21000 kVA luyện FeSi₇₅ là 90 h; FeSi₄₅ là 70 h. Cấu tạo thân lò của lò kín và hở như nhau cho nên thao tác trong quá trình sản xuất như nhau.

Đối với lò kín để đảm bảo công việc vận hành bình thường cần đảm bảo áp lực trong nắp lò (0 - 4,9 Pa) không được âm, liệu chảy từ trong ống nạp liệu xuống lò nên phân bố đều, tránh để khí lò đẩy liệu và bụi lấp kín miệng thoát khí thải ở mũ lò và đường ống dẫn khí thải. Để bảo đảm lò kín quá trình hoàn nguyên thuận lợi, khi các điều kiện khác như nhau cần hạn chế khí ngội có thể quay trở lại lò. Cho nên đoạn ống cấp liệu trên nắp lò cần chứa liệu cao khoảng $\geq 1/3$ chiều cao đoạn ống từ phễu xuống đến nắp lò để bịt kín không cho khí thải thoát ra theo đường này.

Nhiệt độ khí dưới nắp lò khoảng 773 - 873K, không nên cao quá 973K, nhiệt độ khí lò qua ống dẫn khối nên nhỏ hơn 473K. Lực hút của ống khối 49 - 196 Pa, tháp rửa 196 - 392 Pa, ống venturi áp lực âm lớn hơn 15.690 Pa. Trong lò kín ngoài những hiện tượng bất thường như lò hở còn thường gặp một số hiện tượng bất thường sau:

1) Ống nạp liệu bị kẹt. Biểu hiện đặc trưng là khí thải nhiệt độ lên cao, nhiệt độ nước làm nguội mũ lò và đầu ống nạp lên cao. Có thể là do lộ mặt hồ quang, nắp và ống nạp liệu quá nóng, thậm chí nắp và ống bị cháy hỏng cần thông ngay khối liệu bị kẹt trong ống bằng cách chắt vào đó một số than cốc.

2) Chất hoàn nguyên không đủ, biểu hiện lượng tro và nhiệt độ khí thải dưới nắp lò tăng lên. Để thời gian thiếu than kéo dài miệng thoát khí sẽ bị tắc, áp lực khí dưới nắp tăng lên. Nếu vậy phải tăng tỷ lệ phối liệu than cốc.

3) Đường ống dẫn khí hoặc dưới nắp lò bị tắc làm áp lực đỉnh lò tăng, như vậy cần ngừng lò để xử lý.

4) Áp lực dưới nắp lò giữa 2 điểm chênh lệch nhau tới 19,6 Pa chứng tỏ khoảng không dưới nắp lò đã bị điền đầy hoặc giữa chúng đã hình thành từng đồng bụi lớn ngăn cách... Áp lực ở bất cứ vị trí nào dưới nắp lò không được âm nếu không khí bên ngoài sẽ vào lò cháy nhiên liệu trong đường ống dẫn khối làm nhiệt độ nâng cao phá hoại nhanh thiết bị. Chú ý áp lực dưới nắp lò không được quá lớn, phải làm sạch khoảng không dưới nắp lò.

5) Nếu dưới nắp lò phát hiện hàm lượng N_2 tăng lên nhanh chứng tỏ liệu ẩm hoặc nước làm nguội bị dò rỉ chảy vào. Hàm lượng $N_2 > 20\%$ phải dừng lò để xử lý sự cố nước làm nguội.

Nói tóm lại bất kỳ lúc nào xuất hiện hiện tượng bất thường cần kịp thời tìm ra nguyên nhân xử lý ngay và luôn kiểm tra phối liệu cũng như độ chính xác của cân.

Cần định kỳ tháo ferro nếu không sẽ phá hoại điều kiện làm việc bình thường của lò vì ferro tích quá nhiều, cường độ dòng điện tăng, điện cực lại phải nhắc lên làm cho thao tác khó khăn. Nhưng không nên ra ferro quá nhiều lần gây tổn thất nhiệt và giảm nhiệt độ quanh lò tháo Ferro làm khó khăn cho việc tháo xỉ và ra ferro. Thường với lò dung lượng 12500 kVA luyện $FeSi_{75}$ mỗi ca ra 4 đến 5 lần, lò 1800 kVA mỗi ca chỉ nên ra 3 đến 4 lần.

Đục lỗ tháo ferro, trước hết phải lấy xẻng vét sạch hết cát bùn quanh lỗ tháo rồi mới lấy xà beng hoặc máy đục đục lỗ, tháo ferro nên nhanh. Lỗ tháo hình tròn, phía ngoài lớn phía trong nhỏ đường kính 100 – 120 mm, khi có khí trong lò phụt ra là chứng tỏ ferro và xỉ đã tháo hết, nhanh chóng làm sạch xỉ và lấy bùn chịu lửa cộng với bột than nút chặt, nút càng sâu càng tốt để phòng tránh ferro rỉ ra đông đặc quanh lỗ tháo làm khó khăn cho việc đục lỗ tháo lần sau.

Thông thường khuôn đúc ferro bằng gang đúc, để đảm bảo nguội nhanh. Để tránh dính khuôn khó tháo nên bôi khuôn bằng bột phấn chì chẳng hạn. Nhiệt độ đúc cũng cần không chế thích hợp, quá thấp dễ dính thùng chứa, quá cao thiên tích tăng và dễ dính khuôn. Thông thường nhiệt độ đúc khoảng 1773K là thích hợp. Rót không nên quá nhanh để tránh bắn toé ra ngoài.

Quá trình kết tinh do tỷ trọng lớn lắng xuống, nhẹ nổi lên nên thành phần rất không đều, điều này dễ đưa đến cho người sử dụng gặp nhiều khó khăn. Thiên tích nghiêm trọng còn có thể làm cho thổi phân lớp. Muốn giảm thiên tích phải giảm nhiệt độ đúc, giảm chiều dày thổi, tăng nhanh tốc độ làm nguội. Thông thường đúc FeSi_{75} chiều dày thổi không nên lớn hơn 100 mm. Chú ý thổi đông đặc xong tách xỉ bám rất khó, bởi vậy khi xỉ đông đặc nên gạt sạch ngay từ trong khuôn. Tháo ferro khi còn nóng đổ đặt ở nền cho nguội tiếp, không nên để trong khuôn dễ vỡ thành nhiều mảnh khó vận chuyển sau này.

FeSi có thể làm chất hoàn nguyên, muốn vậy cần phải tạo thành hạt, như vậy thùng chứa ferro được chuyển đến máy tạo hạt.

Cần chú ý lò luyện FeSi theo yêu cầu thị trường thường xuyên từ mức này sang mức khác nhưng phải chú ý đây là lò luyện liên tục. Thí dụ khi đang luyện FeSi_{45} lại chuyển sang luyện FeSi_{75} chẳng hạn, 2 - 3 ca trước khi chuyển đã phải hạ dần điện cực xuống để đảm bảo điện cực đủ chiều dài vùi sâu trong liệu. Ca trước khi chất mẻ liệu cuối cùng của FeSi_{45} hạ thấp mặt liệu xuống 300 - 400 mm, rồi cho liệu không hoặc ít phoi thép cứ thế cho đến khi đạt quy cách FeSi_{75} . Số lượt liệu chất vào của giai đoạn quá độ này dựa vào kết quả phân tích khi kết thúc luyện FeSi_{45} .

Ngược lại từ luyện FeSi_{75} sang FeSi_{45} . Trong vòng 1 ca trước đó giảm mặt liệu thấp xuống còn khoảng 300 - 400 mm. Sau khi ra hết FeSi_{75} chất phoi thép rồi mới chất liệu theo phối liệu FeSi_{45} . Lấn quá độ này lượng phoi thép theo tỷ lệ cao hơn, sau 1 - 1,5 h thì mới bắt đầu chất liệu theo phối liệu FeSi_{45} như bình thường.

FeSi là một trong những loại ferro khó luyện, nhiệt độ lò cao, cường độ lao động lớn, tiêu hao điện nhiều cho nên việc đầu tiên luyện FeSi là nghiên cứu giảm tiêu hao điện, sau đó là cải thiện điều kiện lao động.

1.6. TÍNH PHỐI LIỆU CÂN BẰNG NGUYÊN LIỆU VÀ NHIỆT

Bảng 1-11

Thành phần hoá học của nguyên liệu %

Tên	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe	Mn	Si	S	P	C	Tro	Nước	Chất bốc
Quặng silic	98,6	0,5	0,5	0,2	0,2										
Than cốc thô										1		83	13		3
Tro than cốc	48	21	25	4,7	1	0,3									
Phoi thép							98,9	0,5	0,34	0,03	0,03	0,03			
Hồ điện cực												83	8		9
Tro hồ điện cực	50	13	26	7	4										

1.6.1 Tính phối liệu

1. Điều kiện đã biết (tính theo 100 kg quặng silic)

1) Thành phần hoá học của nguyên liệu xem bảng 1-11.

2) Tham số cần tính

(1) Chỉ có S, P trong phoi thép là vào ferro, còn S ở các vật liệu khác bốc hơi hết.

(2) Giả sử sự phân phối của các oxit trong quá trình luyện như bảng 1-12.

(3) Giả sử sự phân phối của các nguyên tố bị hoàn nguyên như bảng 1-13.

Bảng 1-12

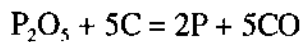
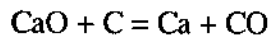
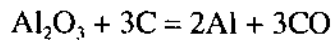
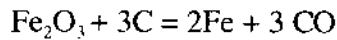
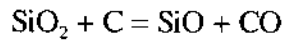
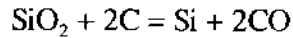
Oxit	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
% được hoàn nguyên	98	99	50	40	0	100
% đi vào xỉ	2	1	50	60	100	0

Bảng 1-13

Nguyên tố	Fe	Si	Al	Ca	P	S	SiO ₂
Vào ferro, %	95	98	85	85	50	-	-
Bốc hơi, %	5	2	15	15	50	100	100

2. Tính phối liệu

1) Lượng chất hoàn nguyên cần dùng. Theo các phản ứng sau:



Như vậy hoàn nguyên các oxit trong quặng silic cần lượng cacbon như ở bảng 1-14.

Hàm lượng C cố định trong 100 kg than cốc là 83 kg, dùng để hoàn nguyên các oxit trong thành phần tro than cốc là 3,61 kg. Như vậy chỉ còn lại có $83 - 3,61 = 79,39$ kg hoặc 79,39% là để hoàn nguyên các oxit trong quặng silic.

Hoàn nguyên 100 kg quặng silic cần 37,49 kg C cố định. Tính quy đổi thành lượng than cốc khô là:

$$37,49/79,39 = 47,22 \text{ kg}$$

Giả sử có 10% than cốc cháy ở miệng lò và tăng C cho ferro. Như vậy lượng C cần trong điều kiện đó là:

$$47,22/90\% = 52,47 \text{ kg}$$

carbon trong điện cực tham gia phản ứng hoàn nguyên.

Luyện FeSi₇₅ thì hồ điện cực cần cho mỗi tấn quặng silic là 25 kg. Trong hồ điện cực có tro như vậy hoàn nguyên các oxit trong tro hồ điện cực cần một lượng C như ở bảng 1-16.

Bảng 1-14

Oxit	Số lượng hoàn nguyên từ 100 kg quặng, kg	Số lượng C cần cho hoàn nguyên, kg
SiO ₂ → Si	$100 \times 98,6\%(98-7\%) = 89,726$	$89,726 \times 24/60 = 35,89$
SiO ₂ → SiO	$100 \times 98,6\% \times 7\% = 6,902$	$6,902 \times 12/60 = 1,38$
Fe ₂ O ₃ → Fe	$100 \times 0,5\% \times 99\% = 0,495$	$0,495 \times 36/160 = 0,11$
Al ₂ O ₃ → Al	$100 \times 0,5\% \times 50\% = 0,250$	$0,250 \times 36/102 = 0,09$
CaO → Ca	$100 \times 0,2\% \times 40\% = 0,080$	$0,080 \times 12/56 = 0,02$
		Cộng 3 7,49

Lượng C hoàn nguyên oxit trong tro than cốc.

Bảng 1-15

Oxit	Số lượng hoàn nguyên trong 100 kg than cốc, kg	Số lượng C cần cho hoàn nguyên, kg
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$	$13 \times 0,48 \times 0,91 = 5,678$	$5,678 \times 24/60 = 35,89$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$	$13 \times 0,48 \times 0,07 = 0,437$	$0,437 \times 12/60 = 1,38$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	$13 \times 0,21 \times 0,99 = 2,703$	$2,703 \times 36/160 = 0,61$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$	$13 \times 0,25 \times 0,50 = 1,625$	$1,625 \times 36/102 = 0,58$
$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}$	$13 \times 0,047 \times 0,40 = 0,244$	$0,244 \times 12/56 = 0,05$
$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{P}$	$13 \times 0,003 \times 1 = 0,039$	$0,039 \times 60/142 = 0,02$
		Cộng 3,61

Bảng 1-16

Oxit	Số lượng hoàn nguyên từ 2,5 kg điện cực, kg	Số lượng C cần cho hoàn nguyên, kg
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$	$2,5 \times 0,08 \times 0,5 \times 0,91 = 0,091$	$0,091 \times 24/60 = 0,0364$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$	$2,5 \times 0,08 \times 0,5 \times 0,07 = 0,077$	$0,007 \times 12/60 = 0,0014$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	$2,5 \times 0,008 \times 0,13 \times 0,99 = 0,026$	$0,026 \times 36/160 = 0,0059$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$	$2,5 \times 0,008 \times 0,26 \times 0,5 = 0,026$	$0,0256 \times 36/102 = 0,0092$
$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}$	$2,5 \times 0,008 \times 0,07 \times 0,4 = 0,006$	$0,006 \times 12/56 = 0,0013$
		Cộng 0,0542

Như vậy điện cực đưa C vào: $2,5 \times 83\% = 2,075$ kg.

Đại thể trong số lượng C này có 1/2 dùng để hoàn nguyên oxit, nên cần giảm lượng than cần dùng là:

$$(2,075/2 - 0,0542)/79,39\% = 1,24 \text{ kg}$$

Vậy lượng than cốc dùng cho 100 kg quặng silic là $52,47 - 1,24 = 51,23$ kg

2) Thành phần ferro thu được: Từ 100 kg quặng silic 51,23 kg than cốc và 2,5 kg hồ điện cực (bảng 1-17).

Bảng 1-17

Nguyên tố	Từ quặng silic, kg	Từ tro than cốc, kg	Từ điện cực, kg	Tổng, kg
Si	$89,726 \times 28/60 = 41,872$	$5,678 \times 28/60 \times 0,51 = 1,35$	$0,091 \times 28/60 = 0,0425$	43,27
Al	$0,25 \times 54/102 = 0,132$	$1,625 \times 56/102 \times 0,51 = 0,44$	$0,026 \times 54/102 = 0,014$	0,586
Fe	$0,495 \times 112/160 = 0,347$	$2,703 \times 112/60 \times 0,51 = 0,969$	$0,026 \times 112/160 = 0,018$	1,334
Ca	$0,08 \times 40/56 = 0,057$	$0,244 \times 40/56 \times 0,512 = 0,089$	$0,006 \times 40/56 = 0,004$	0,150
P		$0,039 \times 62/142 \times 0,51 = 0,009$		0,009

Lượng phân phối của các nguyên tố được hoàn nguyên xem ở bảng 1-18.

42,4 kg Si nên chiếm 75% trọng lượng FeSi_{75} . Tổng trọng lượng của FeSi_{75} bằng $42,4/0,75 = 56,601$. Ngoài các nguyên tố bị hoàn nguyên đi vào ferro, vỏ điện cực tự thiêu cũng đưa Fe vào thì cứ mỗi 100 kg quặng silic có khoảng 0,1 kg. Do vậy lượng phối thép cần là:

$$\frac{56,601 - 44,3 - 0,1}{0,988} = 12,28 \text{ kg.}$$

Bảng 1-18

Nguyên tố	Số lượng vào ferro, kg	Tổn thất do bốc hơi, kg
Si	$43,27 \times 0,98 = 42,4$	$\text{SiO} = (6,909 + 0,437 + 0,007) \times 44/60 = 5,39$ $\text{Si} = 43,27 \times 2\% = 0,87$
Al	$0,586 \times 0,85 = 0,50$	$0,586 - 0,50 = 0,086$
Fe	$1,334 \times 0,95 = 1,267$	$1,334 - 1,267 = 0,067$
Ca	$0,15 \times 0,85 = 0,128$	$0,15 - 0,128 = 0,022$
P	$0,009 \times 0,50 = 0,005$	$0,009 - 0,005 = 0,004$
Cộng	44,3	6,44

Thành phần và trọng lượng ferro thu được xem ở bảng 1-19a.

Bảng 1-19a

Nguyên tố	Đến từ quặng + tro + điện cực, kg	Đến từ phoi thép, kg	Cộng, kg	%
Si	42,4	$12,28 \times 0,00034 = 0,042$	42,442	74,985
Al	0,50		0,50	0,884
Fe	1,267	$12,28 \times 0,988 = 12,13$	13,40	23,674
Ca	0,128	$12,28 \times 0,003 = 0,004$	0,128	0,226
P	0,005	$12,28 \times 0,003 = 0,004$	0,009	0,016
S		$12,28 \times 0,003 = 0,004$	0,004	0,007
Mn		$12,28 \times 0,005 = 0,061$	0,061	0,108
C	0,020	$12,28 \times 0,003 = 0,037$	0,057	0,100
		Cộng	56,601	100

Trong 15 C đưa vào FeSi_{75} tức là $56,601 \times 0,1\% = 0,057$ kg, trong đó phoi thép đưa C vào 0,037 kg, còn từ than cốc là $0,057 - 0,037 = 0,02$ kg.

3) Thành phần và lượng xỉ:

$$\text{Tỷ lệ xỉ/ferro} = \frac{3,754}{56,601} = 6,64\%$$

Phối liệu cho sản xuất 1 tấn FeSi_{75} .

Bảng 1-19b

Nguyên tố	Từ quặng, kg	Từ tro than, kg	Từ tro hồ điện cực, kg	Cộng	
				kg	%
SiO ₂	100x0,986x0,02=1,972	51,23x0,13x0,48x0,02=0,064	2,5x0,008x0,5x0,002=0,002	2,038	54,29
Al ₂ O ₃	100x0,005x0,5= 0,25	51,23x0,13x0,25x0,5=0,832	2,5x0,08x0,26x0,5=0,026	0,08	29,52
FeO	100x0,005x0,01x144/160 ² =0,0045	51,23x0,13x0,25x0,5=144/160 ² =0,0126	2,5x0,08x0,13x0,01x144/160=0,0002	0,017	0,45
CaO	100x0,002x0,6=0,12	51,23x0,13x0,047x0,6=0,188	2,5x0,08x0,07x0,6=0,008	0,316	8,417
MgO	100x0,002=0,2	51,23x0,13x0,01x1=0,0666	2,5x0,08x0,04x1=0,008	0,275	7,323
			Cộng	3,754	100

Bảng 1-20

Nguyên liệu	Số trị tính	Số trị thực tế
Quặng silic	100 x 1000/56,601 = 1767	1750 - 1850
Cốc khô	51,23 x 1000/56,601 = 905	1000 - 1050
Phoi thép	12,28 x 1000/56,601 = 217	220 - 230

1.6.2. Tính cân bằng liệu

Sau khi tính phối liệu, căn cứ vào đó ta có thể lập bảng cân bằng liệu. Phần thu là số liệu tính ở phối liệu. Phần chi là kim loại và xỉ đã được xác định.

1. Tính lượng không khí đốt cháy C của than cốc và hồ điện cực ở miệng lò (ra khỏi miệng lò).

Lượng C bị đốt cháy:

$$2,5 \times 0,83 + 51,23 \times 0,83 - 37,49 - \frac{3,1 \times 51,23}{100} - 0,0542 - 0,02 = 5,18 \text{ kg}$$

Như vậy lượng oxy cần để đốt cháy số C này là:

$$\frac{5,18 \times 16}{12} = 6,90 \text{ kg}$$

cùng với oxy lượng khí nitơ đưa vào:

$$\frac{6,90 \times 0,77}{0,23} = 23 \text{ kg}$$

Lượng không khí dùng là $6,90 + 23 = 29,9 \text{ kg}$.

2. Lượng khí CO tạo thành:

Do oxy trong không khí đốt cháy C thành CO:

$$\frac{5,18 \times 28}{12} = 12,09 \text{ kg}$$

Do oxit trong tro than cốc đốt cháy C thành CO:

$$3,61 \frac{51,23}{100} \times \frac{28}{12} = 4,32 \text{ kg}$$

Do oxit trong quặng silic oxy hoá C thành CO:

$$37,49 \frac{28}{12} = 87,48$$

3. Do oxit trong tro hồ điện cực đốt cháy C thành CO:

$$0,0542 \frac{28}{12} = 0,13 \text{ kg}$$

4. Lượng chất bốc có trong than và hồ điện cực:

$$51,23 \times 3\% + 2,5 \times 9\% = 1,762 \text{ kg}$$

Như vậy tổng lượng khí thoát ra khỏi lò là:

$$23,13 + 12,1 + 87,48 + 4,32 + 1,762 + 0,13 = 129 \text{ kg.}$$

Bảng cân bằng liệu trong quá trình luyện như sau:

Bảng 1-21

Thu			Chi		
Vật liệu	kg	%	Sản phẩm	kg	%
Quặng silic	100,0	51,10	FeSi ₇₅	56,601	28,89
Than cốc	51,23	26,15	Xỉ	3,754	1,92
Phoi thép	12,28	6,26	Khí thải	129,0	65,85
Điện cực	2,50	1,27	Chất bốc	6,44	3,29
Không khí đốt C của điện cực	29,90	15,26	Sai số	0,155	0,05
Cộng	195,91	100	Cộng	195,91	100

1.6.3. Tính cân bằng nhiệt

1. Nhiệt thu

1) Nhiệt cháy của C thành CO, (Q_1):



Mỗi kg C cháy thành CO cho ta nhiệt lượng là 9155,4 kJ. Như vậy nhiệt lượng toả ra do đốt cháy C trong than và điện cực là:

$$Q_1 = (51,23 \times 0,83 + 2,5 \times 0,83) \times 9155,14 = 408282,62 \text{ kJ}$$

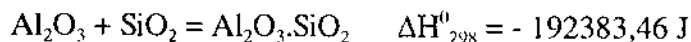
2) Nhiệt lượng thu được do các phản ứng toả nhiệt Q_2

a) Nhiệt tạo ra FeSi:



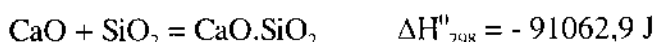
Mỗi kg Fe cho nhiệt lượng 1428,0 kJ, toàn bộ Fe (13,40 kg) trong FeSi₇₅ đều kết hợp với Si để tạo thành FeSi cho ta nhiệt lượng $13,40 \times 1428,0 = 19135,2 \text{ kJ}$.

b) Al₂O₃ và CaO kết hợp với SiO₂ tạo thành xỉ phức toả nhiệt:



Mỗi kg Al₂O₃ kết hợp cho nhiệt lượng 1886,81 kJ, vì thế 1,108 kg Al₂O₃ toả nhiệt:

$$1,108 \times 1886,11 = 2089,81 \text{ kJ}$$



Mỗi kg CaO toả ra lượng nhiệt 1626,12 kJ, vậy 0,316 kg CaO toả nhiệt:

$$0,316 \times 162,12 = 513,85 \text{ kJ}$$

Tổng lại $Q_2 = 19135,2 + 2089,81 + 513,85 = 21738,86 \text{ kJ}$

3) Nhiệt lượng liệu lò mang vào (Q_3)

Nhiệt dung của quặng silic 0,703 kJ/kg (0,168 kcal/kg), than cốc 0,837 kJ/kg (0,20 kcal/kg) và phoi thép 0,699 kJ/kg (0,167 kcal/kg).

Liệu lò ở nhiệt độ 25°C đưa vào nhiệt lượng:

Quặng silic $100 \times 0,703 \times 25 = 1757,5 \text{ kJ}$

Than cốc $51,23 \times 0,837 \times 25 = 1071,99 \text{ kJ}$

Phoi thép $12,28 \times 0,699 \times 25 = 214,6 \text{ kJ}$

$$Q_3 = 3044,09 \text{ kJ}$$

4) Nhiệt do điện cung cấp Q_4

Hiện nay chưa có số liệu nào tính chính xác được mà chỉ căn cứ vào hiện trạng sản xuất của các nhà máy sản xuất FeSi₇₅ lấy ở mức có trình độ trung bình tiên tiến, cứ mỗi đơn vị sản phẩm tiêu hao điện 8450 kW.h/tấn, tức là nhiệt do điện cấp:

$$8450 \times 3600 \text{ kJ/độ} = 30420000 \text{ kJ}$$

Như vậy 56,601 kg FeSi cần nhiệt do điện cung cấp:

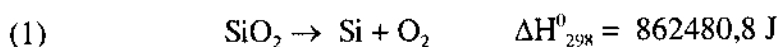
$$Q_4 = 30420000/1000 \times 56,601 = 1721802,42 \text{ kJ}$$

Tổng nhiệt thu $Q_{th} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$

$$= 408280,62 + 21738,86 + 3044,09 + 1721802,42 + 1721802,42 = 2154867,99 \text{ kJ}$$

2. Nhiệt chi

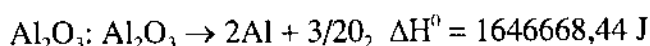
1/ Nhiệt phân huỷ các oxit Q_1



Mỗi kg SiO₂ phân huỷ cần nhiệt lượng 14374,6 kJ, để đơn giản dễ tính bao gồm cả phân giải SiO₂ thành SiO. Nhiệt lượng cần để phân huỷ SiO₂ là :

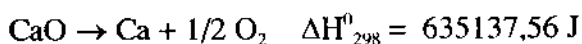
$$[89,726 + 6,902 + (5,678 + 0,437) \times 0,5123 + 0,011 + 0,007] \times 14374,6 = 1475234,65 \text{ kJ}$$

(2) Nhiệt cần để phân huỷ



$$(0,25 + 1,625 \times 0,5123 + 0,026) \times 1646668,44/102 = 17895,21 \text{ kJ}$$

(3) Nhiệt cần để phân huỷ CaO:



$$(0,08 + 0,244 \times 0,5123 + 0,006) \times 635137,56/56 = 2393,12 \text{ kJ}$$

(4) Nhiệt cần để phân huỷ Fe_2O_3



$$(0,495 + 2,703 \times 0,5123 + 0,026) \times 817263,30/160 = 9734,36 \text{ kJ}$$

(5) Nhiệt để phân huỷ P_2O_5



$$0,039 \times 0,5123 \times 1507248/142 = 212,07 \text{ kJ}$$

Do vậy tổng lượng nhiệt cần để phân huỷ các oxit là:

$$Q_1 = 1475234,65 + 17895,21 + 2393,12 + 9734,36 + 212,07 = 1505469,41 \text{ kJ}$$

2/ Lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của ferro đến 1800°C . Để tính chuẩn xác lượng nhiệt này rất phức tạp, để đơn giản để tính cho rằng FeSi chỉ bao gồm có Fe và Si hợp thành cho nên ta chỉ tính có hai nguyên tố. Nhiệt hàm hai nguyên tố ở nhiệt độ có thể tính gần đúng theo công thức sau:

$$q_{\text{Si}} = (124,5 + 0,232 t) \times 4,1868 \text{ kJ/kg}$$

$$q_{\text{Fe}} = (22,26 + 0,1942 t) \times 4,1868 \text{ kJ/kg}$$

Thay $t = 1800^\circ\text{C}$ ta được:

$$q_{\text{Si}} = 2269,66 \text{ kJ/kg}, \quad q_{\text{Fe}} = 1556,65 \text{ kJ/kg}$$

$$q_{\text{FeSi}} = \frac{(2269,66 \times 74,985) + (1556,65 \times 23,674)}{100} = 2070,43 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = 56,601 \times 2070,43 = 117.188,41 \text{ kJ}$$

3/ Lượng nhiệt cần để gia nhiệt xỉ đến 1800°C (Q_3), nhiệt hàm của xỉ ở nhiệt độ này tính theo công thức:

$$q = (0,286 t) \times 4,1868$$

$$= 0,286 \times 1800 \times 4,1868 \quad (t = 1800^\circ\text{C})$$

$$= 2155,36 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = 3,754 \times 2155,36 = 8091,22 \text{ kJ}$$

4/ Nhiệt do tích vào khí lò mang đi (Q_4)

Nhiệt độ khí lò từ vùng phản ứng đi qua lớp liệu cấp cho lớp liệu một phần nhiệt lượng. Giả thiết nhiệt độ bình quân của khí lò lúc ra khỏi miệng lò là 600°C . Để đơn giản cho việc tính, giả thiết nhiệt dung của toàn bộ khí lò bằng nhiệt dung của thành phần chủ yếu của khí lò là CO:

$$Q_4 = \frac{(129 + 6,44) \times 7,27}{28} \times 600 \times 4,1868 = 88339,88 \text{ kJ}$$

5/ Nhiệt tổn thất qua áo lò (Q_5)

Với lò điện dung lượng 9000 kVA, diện tích vỏ lò khoảng 100 m^2 , nhiệt độ bình quân của vỏ lò là 130°C , nhiệt độ không khí xung quanh 25°C , đơn vị nhiệt lưu (dòng nhiệt qua một đơn vị diện tích) là $6698,88 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h}$. Mỗi giờ lò có thể sản xuất 1 tấn FeSi_{75} và như vậy mỗi giờ luyện 1767 kg quặng silic. Thời gian luyện 100 kg quặng silic hết 0,0568 h. Vì vậy nhiệt tổn thất qua áo lò là:

$$Q_5 = 6698,88 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \times 100 \text{ m}^2 \times 0,0568 \text{ h} = 38049,64 \text{ kJ}$$

6/ Nhiệt mất qua miệng lò (Q_6)

Giả thiết nhiệt tổn thất qua miệng lò (đỉnh lò đối với lò kín) bằng 8 - 10% tổng nhiệt chi, khi luyện FeSi_{75} lấy 8,5%.

Tổng lượng nhiệt chi kể trên :

$$Q_{1-5} = 1505469,41 + 117188,41 + 8091,22 + 88339,88 + 38049,64 = 1757138,56 \text{ kJ}$$

Tổng lượng nhiệt chi bao gồm cả tổn thất qua miệng lò là:

$$Q_{1-6} = 1757138,56 / 0,915 = 1920370,01 \text{ kJ}$$

$$Q_6 = 1920370,01 \times 8,5\% = 163231,45 \text{ kJ}$$

7/ Nhiệt do nước làm nguội mang đi (Q_7)

Luyện mỗi tấn sản phẩm cần nước làm nguội tất cả tới 3600 kg. Như vậy có 56,601 kg sản phẩm cần lượng nước làm nguội là 203,796 kg.

Lượng nước làm nguội mang nhiệt đi:

$$\begin{aligned} Q_7 &= 203,796 \times 4,1863 \times (t_{\text{ra}} - t_{\text{vào}}) \\ &= 203,796 \times 4,1863 (40 - 20) = 17065,062 \text{ kJ} \end{aligned}$$

8/ Nhiệt do bụi lò mang đi (Q_8)

Nói chung lượng bụi sản xuất FeSi_{75} bình quân là:

250 kg/tấn ferro, tỷ nhiệt bình quân của bụi lò là 0,238 kcal/kg.⁰C. Nhiệt độ bụi lò là 600⁰C (873 ⁰K).

Như vậy nhiệt do bụi mang đi là:

$$Q_s = \frac{250}{1000} \times 5661 \times 0,238 \times 4,1868 \times (600 - 25) = 8108,87 \text{ kJ}$$

9/ Nhiệt tổn thất khác (Q₉) không thể đo được, cho nên lấy sai số giữa nhiệt thu và chỉ coi như là nhiệt tổn thất khác:

$$Q_{th} - Q_{1-6} = 2154867,99 - 1945543,94 = 209324,05 \text{ kJ}$$

Bảng (1-22) cho cân bằng nhiệt thu chi.

Bảng 1-22

Nhiệt thu			Nhiệt chi		
Hạng mục	kJ	%	Hạng mục	kJ	%
Điện cấp	1721802,42	79,903	Phân giải các oxit	1505469,41	64,864
Than oxy hoá thành CO	408282,62	18,947	Gia nhiệt ferro đến 1800 ⁰ C	117188,41	5,438
Tạo thành hợp chất FeSi và silicat	21738,86	1,009	Gia nhiệt xỉ đến 1800 ⁰ C	8091,22	0,375
Nhiệt liệu lò mang vào	3044,09	0,141	Nhiệt khí lò mang đi	88339,88	4,10
			Nhiệt tổn thất qua áo lò	38049,64	1,766
			Tổn thất nhiệt qua miệng lò	163231,45	7,575
			Nhiệt nước làm nguội mang đi	17065,06	0,792
			Nhiệt do bụi lò mang đi	8108,87	0,376
			Tổn thất điện và các khoản khác	209324,05	9,714
Cộng	2154867,99	100	Cộng	2154867,99	100

Tính toán cân bằng nhiệt như trên là dựa theo thao tác để tính, nên hiệu suất nhiệt cao hơn thực tế. Từ bảng tính cân bằng nhiệt trên ta có thể thấy được:

Tiềm năng để tiết kiệm được năng lượng nhiệt còn rất lớn. Qua tính toán và thực tế sản xuất của một số nhà máy, các biện pháp giảm tiêu hao điện năng chủ yếu gồm:

1) Dùng lò điện kín quay công suất lớn, chọn được các tham số và kết cấu thiết kế hợp lý nhất là kết cấu của mạch ngắn.

2) Chọn chế độ điện làm việc hợp lý để lò có thể làm việc ở trạng thái tổng hiệu suất cao nhất (optimal).

3) Chọn chất hoàn nguyên chất lượng cao.

4) Chọn chất lượng quặng tốt, gia công và xử lý hợp lý.

5) Kỹ năng thao tác luyện và quản lý điều độ.

6) Dùng kỹ thuật mới như lò điện một chiều, khống chế quá trình sản xuất bằng máy tính điện tử.

7) Bảo dưỡng vận hành thiết bị tốt, định kỳ trung tu, bảo dưỡng.

1.6.4. Cách tính phối liệu nhanh

Tính nhanh là dựa vào kinh nghiệm thực tế và kết quả phân tích nguyên liệu.

1. Thí dụ

Các căn cứ để tính:

Bảng 1-23

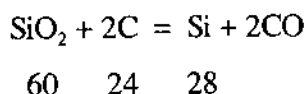
Hạng mục	FeSi ₄₅	FeSi ₇₅
Hàm lượng SiO ₂ trong quặng, %	98	98
Hàm lượng C cố định trong cốc khô, %	84	84
Suất thu hồi Si	96	92
Hàm lượng Fe trong phoi thép	95	95
Lượng than dư	7	10
Hàm lượng Si trong ferro	45	75
Hàm lượng Fe trong ferro	53	23

Giả thiết tạp chất trong quặng, than, tro ...đều là oxit Al₂O₃, CaO, MgO ... Lượng C cần để hoàn nguyên bằng lượng C do phần điện cực tiêu hao cấp.

2. Thí dụ

Tính cho 100 kg quặng silic luyện FeSi₇₅

1) Lượng than cốc được tính theo phản ứng:



$$100 \text{ kg quặng có } 100 \times 0,98 \text{ kg} = 98 \text{ kg SiO}_2$$

$$\text{Như vậy lượng C cần để hoàn nguyên SiO}_2 \text{ là } 100 \times 0,98 \times \frac{24}{60} = 39,2 \text{ kg.}$$

$$\text{Do đó cần lượng than cốc khô : } \frac{39,2}{0,84 \times 0,9} = 52 \text{ kg}$$

Nước trong than 7 - 15%, theo kinh nghiệm thực tế sản xuất cứ 1% nước trong than thì phải tăng thêm 0,6 kg than cốc. Giả sử hàm lượng nước là 8% thì lượng than cốc phải dùng là $52 + 0,6 \times 8 = 56,8 \text{ kg}$.

Đây là lượng than lý thuyết. Cần tăng giảm theo tình hình thực tế như sau:

1) Dùng điện áp luyện cao hiệu suất nhiệt cao, thì giảm lượng than. Thí dụ điện áp 149V dùng lượng than cốc là 170 - 180 kg khi dùng điện áp 158V thì lượng than cốc là 160 - 170 kg.

2) Cùng dung lượng lò, vòng tròn tâm 3 điện cực lớn hơn thì dùng than nhiều hơn.

3) Biến áp lò nhỏ thì dùng than ít hơn vì nhiệt độ lò thấp, than tổn hao ít. Thí dụ lò 1800 kVA cháy hao than ít hơn lò 12500 kVA tới 50%.

2) Lượng phoi thép:

$$\text{Si trong 100 kg quặng: } 100 \times 0,98 \times \frac{28}{60} = 45,7 \text{ kg}$$

$$\text{Lượng Si này vào ferro sẽ là: } 45,7 \times 92\% = 42 \text{ kg}$$

$$\text{Lượng Fe trong ferro: } 42 \times \frac{23}{75} = 13 \text{ kg}$$

$$\text{Do đó lượng phoi thép: } \frac{13}{0,95} = 13,2 \text{ kg}$$

Thành phần phối liệu luyện FeSi₇₅ như sau:

Quặng silic	100 kg
Than cốc	56,8 kg
Phoi thép	13,2 kg.

1.7. TÍNH LUYỆN FeSi

Yêu cầu chất lượng luyện thép silic dùng cho công nghiệp điện ngày một cao, do vậy yêu cầu phải khống chế hàm lượng các nguyên tố khác (ngoài Si ra) một cách khắt khe hơn. Một số quốc gia như Mỹ, Nhật Bản, Tây Âu và Nga đã bổ sung thay đổi hàm lượng một số nguyên tố khác trong FeSi₇₅ dùng để luyện thép silic cho công nghiệp điện, thí dụ như bảng 1-24.

Bảng 1-24

Nước Tiêu chuẩn Nguyên tố	Nhật Bản		Nga		Mỹ	
	JIS 2303-1960	JIS 2303-1978	ГОСТ 1415-70	ГОСТ 1415-78	ASTM A100-1964	ASTM A100-1974
Al %	-	< 0,5	< 1,3	< 0,1	< 0,5	< 0,5
Ti %	0,20	-	< 0,2	< 0,05	-	< 0,1 (cấp sạch)
C %	< 0,10	< 0,05	< 0,1	< 0,1	-	< 0,20
Ca%	-	-	< 0,1	< 0,1	< 0,75	< 0,10
						-

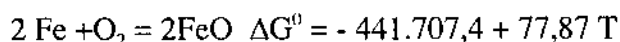
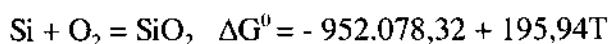
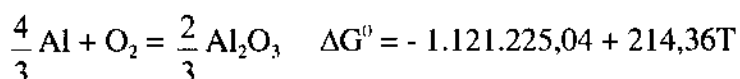
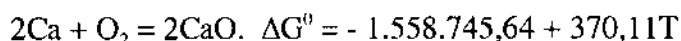
Như vậy để nâng cao chất lượng FeSi dùng cho luyện thép chuyên dùng buộc phải tinh luyện ngoài lò khử bỏ một số nguyên tố theo yêu cầu. Thí dụ đưa hàm lượng Al xuống dưới 0,5 %, thậm chí dưới 0,01 %. Hàm lượng Ca cũng đồng thời bị khử.

Hiện nay có hai phương pháp tinh luyện ngoài lò FeSi: oxy hoá bằng xỉ hợp thành và clorua hoá.

1.7.1. Phương pháp oxy hoá xỉ hợp thành

Đây là phương pháp “oxy hoá có tính lựa chọn”. Thông qua quá trình khống chế oxy hoá các tạp chất để đạt mục đích khử tạp chất theo yêu cầu.

Ta có thể dùng khái niệm “thế oxy hoá” để đánh giá tính ổn định của xỉ và tạp chất. Thí dụ tính ΔG^0 của các phản ứng ở nhiệt độ 1773K để so sánh thế oxy hoá.



Từ kết quả tính “thế oxy hóa” trên ta có thể thấy, tuy cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất riêng phần oxy, ái lực hoá học của Ca với O_2 là lớn nhất, sau đó đến Al, Si, cuối cùng là Fe. Như vậy oxy được phân huỷ ra từ các chất oxit của dung dịch, oxy hoá Ca trước rồi đến Al và đợi cho đến cân bằng mới có thể oxy hoá Si. Nếu như luyện Si công nghiệp vì hoạt độ của $a_{Si} = 1$, tất nhiên oxy hoá Si sẽ bảo vệ Fe không bị oxy hoá.

Nguyên liệu tạo xỉ hợp thành của phương pháp tinh luyện phải có đủ các yêu cầu sau: khả năng khử Al tốt, có thể ức chế được oxy hoá Si, nhiệt độ chảy thấp, tính lỏng tốt, xỉ dễ nổi lên không ăn mòn một cách nghiêm trọng áo thùng chứa... Nguyên liệu thường dùng là quặng sắt, cát thạch anh, vôi, đá vôi, huỳnh thạch, quặng boric... Hiệu quả khử Al cũng như thu hồi nguyên tố hợp kim chịu ảnh hưởng rất lớn bởi phối liệu của các nguyên liệu trên.

Trong quá trình tinh luyện, để tăng nhanh tốc độ phản ứng thường dùng các phương pháp khuấy trộn hỗn hợp.

1. Khuấy trộn bởi nhiệt hoá học phân huỷ

Phương pháp đơn giản, không có thiết bị chuyên dùng, hiệu quả khử Al khoảng 50%. Dùng quặng sắt cacbonat tinh luyện FeSi lỏng, do nhiệt độ phân huỷ của $FeCO_3$ và $MgCO_3$ thấp, 703K và 1003K. Như vậy sử dụng sản phẩm phân huỷ FeO và CO_2 của quặng sắt cacbonat để oxy hoá Ca và Al, đồng thời khí thoát ra khuấy trộn nổi lò. Độ cục của quặng sắt cacbonat khoảng 20 - 60 mm là thích hợp, lượng cho vào khoảng 3 - 5% tùy thuộc vào hàm lượng Al và yêu cầu của tinh luyện. Phương pháp này có thể giảm hàm lượng Al từ 2% xuống 0,8 - 1,3% và 50% hàm lượng Ca. Phương pháp này thường giảm hàm lượng Si khoảng 2% do Si bị oxy hoá ($\leq 1\%$) và Fe bị hoàn nguyên làm loãng. Sau tinh luyện, kết cấu thỏi ferro đặc chắc, thành phần đồng nhất và tạp chất phi kim giảm thiểu.

Để giảm thiểu oxy hoá Si, trong lúc tinh luyện có thể liên tục cho SiC khoảng 1 - 10% trong lượng ferro tinh luyện vào thùng tinh luyện để khống chế oxy hoá Si.

2. Khuấy trộn bởi thổi khí

1) Thổi không khí nén

Theo kinh nghiệm của Nga, để tinh luyện FeSi75 chứa Al dưới 0,5% là: Sau khi xử lý bằng xỉ hợp thành rồi lại dùng không khí nén (20,3 - 30,4 kPa) thổi qua ống bằng graphit qua lớp xỉ, ngập sâu vào 2/3 lớp kim loại kéo dài khoảng 15 phút. Kết quả được hàm lượng Al dưới 0,5%, Si tổn thất khoảng 1,0%, hàm lượng nitơ (N_2) không thay đổi. Phương pháp này thích hợp sản xuất FeSi yêu cầu Al không thấp lắm.

2) Thổi oxy. Dùng phương pháp này tinh luyện FeSi75 có thể giảm Al dưới 0,2% hiệu suất khử Al đạt trên 45%.

3. Thùng quay

Thường dùng xỉ hợp thành (SiO_2 45 - 55%, CaO 25 ~ 30%, CaF_2 10 - 13%, FeO 8 - 10%) số lượng khoảng 13 - 17% trong lượng ferro tinh luyện. Đặt thùng trên một hệ thống quay lệch tâm, khuấy trộn xỉ và kim loại có thể tinh luyện khử Al từ 1,4 - 2,5 % xuống dưới 0,5% và nếu kéo dài thời gian cùng thay xỉ mới thì còn có thể giảm xuống dưới 0,05%.

4. Phun bột xỉ hợp thành

Đứng về góc độ nhiệt động học, phương pháp này là phương pháp tinh luyện ngoài lò rất có triển vọng.

Nghiền nhỏ chất tạo xỉ thành bột rồi dùng khí nén thổi bột nghiền nhỏ vào thùng chứa bằng ống graphit vào thùng chứa ferro lỏng tinh luyện. Phương pháp này khử Al có thể tới dưới 0,1%.

1.7.2. Tinh luyện bằng clorua hoá

Biến tạp chất thành hợp chất clorua để tách ra khỏi ferro. Clorua hoá cũng có tính lựa chọn. Trước hết là clorua Ca sau đó đến Al cân bằng xong rồi mới tới Si.

Phương pháp này có thể giảm Ca xuống tới mức cực thấp và Al dưới 0,01%. Ngoài ra còn có thể giảm được 40 - 50% Ti, các tạp chất phi kim từ 0,8 - 1,2% giảm xuống tới 0,3 - 0,6%. So với phương pháp dùng nguyên liệu sạch rẻ hơn rất nhiều.

Thổi khí clo qua ống graphit tinh luyện FeSi_{75} lỏng, thổi ngập sâu sát đáy mỗi tấn FeSi dùng hết khoảng 15 kg khí clo. Sau tinh luyện có thể giảm Al từ 0,8% xuống còn 0,08%, Si không thay đổi, Ca từ 0,15 xuống 0,01% và các tạp chất khác nhau như ở bảng 1-25.

Bảng 1-25

	Trước tinh luyện FeSi_{75}	Sau tinh luyện FeSi_{75}
Si %	76,0	76,0
Cr%	0,08	0,08
C%	0,05	0,05
Al%	0,80	0,08
Ca%	0,15	0,01

Phương pháp này phải dùng đến khí clo rất độc làm cho thao tác công nghệ nhiều bất lợi, nên đang có xu hướng thay bằng SiCl_4 và CCl_4 trộn với các thành phần khí khác thổi vào lò làm chất clorua hoá khử Al.

1.8. NHỮNG TIẾN BỘ KỸ THUẬT TRONG SẢN XUẤT FeSi

FeSi là một trong những sản phẩm ferro khó luyện. Nhiệt độ miệng lò cao, cường độ lao động lớn, tiêu hao điện nhiều. Bởi vậy, các tiến bộ kỹ thuật cũng nhằm vào các mục đích đó.

1) Tăng dung lượng lò

Hiện nay lò điện luyện FeSi lớn nhất là ở Thụy Điển 105000 kVA, còn phần lớn vào khoảng 45000 ~ 75000 kVA.

Lò dung lượng lớn có nhiều ưu điểm về kinh tế, chi phí lao động và đầu tư thấp, phí trung tu bảo dưỡng ít, hiệu suất cao, tổn thất nguyên tố hợp kim ít, thao tác ổn định, chất lượng sản phẩm đồng đều, thuận lợi và hiệu quả cho xử lý môi trường và sử dụng lại phế thải (nhiệt và vật liệu).

2) Dùng lò kín và bán kín, thu hồi nhiệt thải

Đặc điểm kết cấu kiểu lò bán kín là chụp khói thấp khi cần thiết có thể nâng tấm chắn hoặc cửa lò. Lúc bình thường tấm chắn đáy nắp lò giảm không khí lạnh bị hút vào lò, khi cần thiết mới nâng lên. Khi nâng lên, phần nhiên liệu của khí lò bị đốt cháy trên miệng lò lợi dụng phần nhiệt lượng này sản xuất hơi nước.

Ưu điểm loại lò này là có thể dùng nhiên liệu thô, năng suất lò cao, giảm được tiêu hao điện cho một đơn vị sản phẩm, dễ đảo liệu, chụp khói thấp, cải thiện được môi trường làm việc quanh lò. Lò kín luyện FeSi75 hiện nay trên thế giới có hai nơi, một ở Nhật Bản và một ở Na Uy, tuy vậy rất được chú ý vì cải thiện hoàn toàn môi trường làm việc, thu hồi được nhiệt thải và bụi sử dụng lại làm nguyên liệu, tiêu hao điện giảm.

3) Lựa chọn sử dụng chất hoàn nguyên

Chất hoàn nguyên thường dùng là: cốc luyện kim, than bán cốc, khí than, than khói và than không khói, than gỗ... yêu cầu hàm lượng C cố định cao, tro ít, điện trở riêng lớn, hoạt tính tốt.

Cốc bằng khí hoá than có điện trở riêng lớn, điện trở riêng ở nhiệt độ thường lớn hơn 2000 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, ở nhiệt độ cao 1100°C, còn khoảng 1200 $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{ra}$, hoạt tính tốt dễ cắm ngập sâu điện cực. Vùng phản ứng lớn, liệu lò tự động tụt, dễ thao tác và sửa chữa bảo dưỡng thiết bị, cải thiện các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật.

4) Sử dụng tinh luyện ngoài lò để nâng cao chất lượng và độ sạch của ferro

Qua tinh luyện ngoài lò, hàm lượng Al có thể giảm xuống dưới 0,5%, thấp nhất có thể tới 0,01%, khử Ca xuống cực thấp chỉ còn vết.

5) Sử dụng máy tính điện tử khống chế toàn bộ quá trình sản xuất

Các lò điện hiện nay hầu như đều khống chế quá trình luyện bằng máy tính điện tử. Trọng tâm là khống chế các thông số về điện (dòng, áp) chiều sâu cắm ngập điện cực, cân bằng C, phối liệu và điều chỉnh, làm sạch khí lò, nước làm nguội, sử dụng nhiệt độ v.v...

6) Dùng lò điện một chiều

Dùng lò điện một chiều giảm được tổn thất điện, sản xuất ổn định, thu hồi Si cao (94,60 - 95,27%), giảm tiêu hao điện cho tấn sản phẩm, đặc biệt là lò lớn dùng điện một chiều luyện không xỉ là hợp lý.

7) Sử dụng máy đúc, đúc nhiệt độ thấp

Sử dụng máy đúc năng suất cao, cải thiện điều kiện lao động, giảm thiên tích sản phẩm, kéo dài tuổi thọ khuôn v.v.

8) Sử dụng lọc bụi túi vải cùng các phương pháp lọc bụi khô giảm vốn đầu tư, hiệu quả vẫn tốt.

Chương 2

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT HỢP KIM SILICOCANXI

2.1. KÝ HIỆU VÀ CÔNG DỤNG

Thành phần hoá học và ký hiệu của sản phẩm silicocanxi xem ở các bảng 2-1, 2-2, 2-3.

Bảng 2-1

Mác và thành phần hợp kim của SiCa của Trung Quốc (GB 3419-82)

Ký hiệu mác hợp kim	Thành phần hoá học, %					
	Ca	Si	C	Al	P	S
	không nhỏ hơn		không lớn hơn			
Ca31Si60	31	55 - 65	0,8	2,4	0,04	0,06
Ca28Si60	28	55 - 65	0,8	2,4	0,04	0,06
Ca24Si60	24	55 - 65	0,8	2,5	0,04	0,04

Bảng 2-2

Thành phần hoá học và ký hiệu mác hợp kim SiCa của Nga (ГОСТ 4762 - 1974)

Ký hiệu mác hợp kim	Thành phần hoá học, %					
	Ca	Fe	Al	C		P
				cấp A	cấp B	
			≤			
CK10	10 - 15	≥ 25	1,0	0,2	0,5	0,02
CK15	15 - 20	≥ 20	1,0	0,2	0,5	0,02
CK20	20 - 25	≥ 20	1,0	0,2	0,5	0,02
CK25	25 - 30	≤ 10	2,0	0,5	1,5	0,04
CK30	≥ 30	≤ 6	2,0	0,5	1,5	0,04

$$\text{Hàm lượng Si} = 100\% - \{ \% \text{Ca} + \% \text{Fe} + \% \text{Al} + \% \text{C} + \% \text{P} \}$$

Bảng 2-3

Thành phần và ký hiệu mác hợp kim SiCa của Nhật Bản (JIS 2314-1978)

Tên sản phẩm		Ký hiệu	Thành phần hoá học, %			
			Ca	Si	C	P
					≤	
Hợp kim	Số 1	CaSi1	≥ 30	55 - 65	1,0	0,05
silicocanxi	Số 2	CaSi2	25 - 29	55 - 65	1,0	0,05

Hợp kim SiCa chủ yếu dùng cho luyện thép và gang đúc.

Ái lực hoá học của Ca và Si với oxy đều rất lớn, sản phẩm khử oxy dễ nổi lên, dễ loại bỏ. Hiện nay, phần lớn thép hợp kim, thép đặc biệt, thép chất lượng cao đều dùng hợp kim SiCa khử oxy.

Ca trong hợp kim SiCa kết hợp với S thành hợp chất sunfua canxi CaS không hoà tan trong nước thép, cho nên dùng SiCa khử oxy còn có tác dụng khử S. Trong sản xuất gang đúc, dùng SiCa thay cho FeSi càng có thể cải thiện một cách có hiệu quả tính năng của gang đúc. Trong sản xuất gang cầu, hợp kim SiCa ngoài dùng làm chất tạo mầm ra còn có tác dụng khử oxy, khử lưu huỳnh, khử nitơ và tăng silic.

2.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA CANXI VÀ HỢP CHẤT CỦA NÓ

Tính chất hoá lý chủ yếu của canxi:

Trọng lượng nguyên tử	40,08
Tỷ trọng	1,54 g/cm ³
Nhiệt độ chảy	1123K
Nhiệt độ sôi	1753K
Điện trở riêng (ở 0°C)	40.10 ⁻⁶ Ω.cm
Áp suất hơi của Ca ở thể lỏng xem bảng 2-4.	

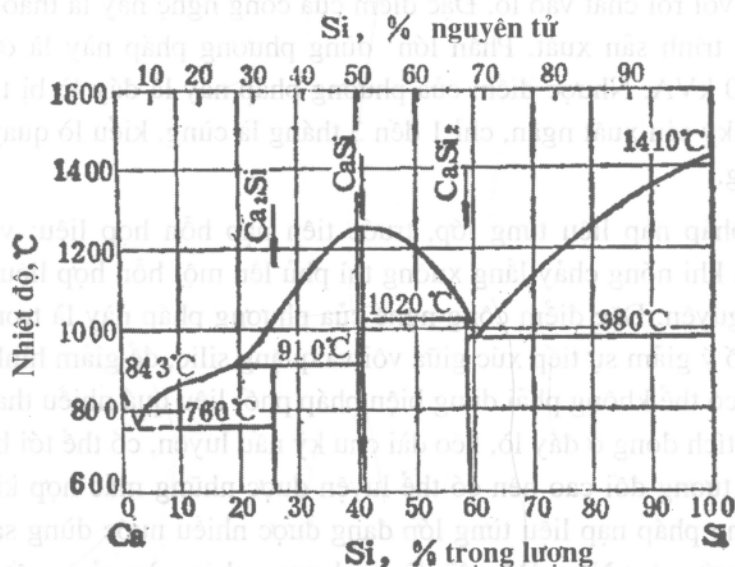
Bảng 2-4

Nhiệt độ, K	1400	1600	1800	2000	2200	2500
Áp suất hơi, kPa	59,78	32,627	120,779	340,452	952,455	2173,42

Ca kết hợp với C tạo thành cacbit canxi CaC₂ rất ổn định ($\Delta H_{298}^0 = -59,45$ kJ/mol) nhiệt độ chảy 2573K, tỷ trọng 2,22 t/m³, có trong xỉ làm tăng tính nhớt của xỉ, khó tháo xỉ ra.

Ca kết hợp với O_2 tạo thành oxit CaO rất ổn định ($\Delta H_{298}^0 = -635,51 \text{ kJ/mol}$) nhiệt độ chảy của CaO là 2860K, nhiệt nóng chảy 50,24 kJ/mol, nhiệt độ sôi 3900K, $\lg P_{CaO} = \frac{27.400}{T} + 7,24$.

Ca kết hợp với Si tạo thành ba loại hợp chất (xem hình 2-1).



Hình 2-1. Giải đồ trạng thái Si-Ca.

Ca_2Si ($\Delta H_{298}^0 = -209,34 \text{ kJ/mol}$) ở nhiệt độ dưới 1183K tồn tại trong hợp kim cân bằng thể rắn chứa Ca dưới 60 %.

$CaSi$ ($\Delta H_{298}^0 = -150,72 \text{ kJ/mol}$) ở nhiệt độ 1518K kết tinh trực tiếp từ dung dịch chứa Ca 42 - 78%.

$CaSi_2$ ($\Delta H_{298}^0 = -36 \text{ kcal/mol}$) ở nhiệt độ dưới 1253K tồn tại trong hợp kim chứa 42% Ca và ở nhiệt độ dưới 1293K tồn tại trong hợp kim dung dịch đặc, chứa Ca 42 - 60%.

Ca không hoà tan trong Fe, nhưng Si lại có thể hoà tan rất nhiều vào canxi và sắt ở thể lỏng.

Ca có thể tạo thành hợp chất ổn định với S CaS ($\Delta H_{298}^0 = -543,03 \text{ kJ/mol}$), Ca kết hợp với P tạo thành Ca_3P_2 , CaP , CaP_5 .

Hợp kim SiCa trong công nghiệp chủ yếu chứa Ca và Si, ngoài ra có một ít nguyên tố khác như Fe, Al... Nhiệt độ chảy thấp, khoảng 1253 - 1473K cho nên tính lỏng rất tốt, dễ tháo ra lò.

2.3. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

Sản xuất hợp kim SiCa có phương pháp nạp liệu hỗn hợp, phương pháp nạp liệu từng lớp và phương pháp hai bước.

Phương pháp nạp liệu hỗn hợp còn gọi là phương pháp một bước. Dùng chất hoàn nguyên là cacbon hoàn nguyên đồng thời quặng silic và vôi. Trộn đều hỗn hợp liệu: than với quặng Si + vôi rồi chất vào lò. Đặc điểm của công nghệ này là thao tác đơn giản, dễ khống chế quá trình sản xuất. Phần lớn dùng phương pháp này là ở các lò có dung lượng trên 1800 kVA. Nhược điểm của phương pháp này là đáy lò bị tích đọng bồi lên rất nhanh. Chu kỳ sản xuất ngắn, chỉ 1 đến 3 tháng là cùng, kiểu lò quay có thể kéo dài được tới 6 tháng.

Phương pháp nạp liệu từng lớp, trước tiên nạp hỗn hợp liệu: vôi và chất hoàn nguyên đợi đến khi nóng chảy lắng xuống thì phủ lên một hỗn hợp liệu mới quặng silic và chất hoàn nguyên. Đặc điểm công nghệ của phương pháp này là trong thao tác cũng như phối liệu cố ý giảm sự tiếp xúc giữa vôi và quặng silic, để giảm hình thành xỉ silicat canxi, như vậy có thể không phải dùng biện pháp phối liệu quá nhiều than, giảm được sự hình thành SiC tích đọng ở đáy lò, kéo dài chu kỳ nấu luyện, có thể tới hàng năm. Ngoài ra, do nhiệt độ tương đối cao nên có thể luyện được những mác hợp kim chứa Ca cao. Hiện nay phương pháp nạp liệu từng lớp đang được nhiều nước dùng sản xuất hợp kim SiCa. Một số nước như Nga, Đức đã dùng phương pháp này sản xuất ở lò ferro dung lượng lớn, giảm được lượng điện sản xuất xuống mức 12.100 kW.h/t.

Phương pháp hai bước cần hai lò điện. Lò thứ nhất sản xuất CaC_2 , lò thứ hai dùng C hoàn nguyên SiO_2 sau đó chất CaC_2 vào để luyện tiếp sản xuất hợp kim SiCa. Phương pháp này tránh được hoàn toàn sự tiếp xúc trực tiếp giữa CaO và SiO_2 , khắc phục được vấn đề hình thành xỉ nhiệt độ thấp, tránh được cacbit silic lắng đọng đáy lò làm bồi đáy lò lên, lò sản xuất liên tục. Nhưng lại phải có hai hệ thống thiết bị, hiệu suất lợi dụng nhiệt không hợp lý, lượng điện tiêu hao cho tấn sản phẩm tăng lên.

Nguyên liệu để sản xuất hợp kim SiCa có: quặng silic, vôi, than gỗ, than cốc và than có khối... Yêu cầu hàm lượng SiO_2 trong quặng silic lớn hơn 98%, Al_2O_3 không lớn hơn 0,8%, P_2O_5 không lớn hơn 0,02%. Tổng lượng tạp chất nhỏ hơn 1%, trên mặt cục quặng không dính bùn đất và nước nhỏ hơn 5%, độ hạt 15 – 35 mm đối với lò nhỏ, 25 - 45 mm đối với lò lớn. Vôi yêu cầu $\text{CaO} > 85\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 2\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,6\%$, $\text{S} < 0,03\%$ và phải thiêu chín không được lẫn vôi sống, vôi quá lửa, vôi bột và các tạp chất khác, độ hạt khoảng 20 - 50 mm. Yêu cầu than có hàm lượng C cố định lớn hơn 80%, tro dưới 16%, chất bốc không lớn hơn 2%, S không lớn hơn 0,6%, độ hạt 1 - 8 mm (trong đó 1 - 4 mm không quá 20%) và thành phần nước nhỏ hơn 5%. Than gỗ có hàm lượng C cố định lớn hơn 75%, tro < 5%, chất bốc < 21%, nước < 10%. Than gỗ cũng phải đốt thành than hết không lẫn gỗ và tạp chất khác, độ cục không lớn hơn 10 mm. Than có khối thì hàm lượng tro phải nhỏ hơn 8%, nước nhỏ hơn 10%, độ hạt 0 ~ 13 mm.

2.4. PHẢN ỨNG HOÁ LÝ TRONG QUÁ TRÌNH LUYỆN

Các phản ứng trong quá trình luyện có thể là:

Khi nhiệt độ thấp, dư C:



$$\Delta G^0 = 561.324,28 - 367,35T$$

$$T_{\text{bd}} = 1528\text{K}$$

Ta thấy trong quá trình luyện hợp kim SiCa bằng phương pháp hỗn hợp tạo thành SiC là không thể tránh khỏi. Phân huỷ SiC phải có nhiệt độ trên 2148K. Sau khi đã hình thành SiC dùng CaO và SiO₂ để phá huỷ là không dễ dàng, nhiệt độ chảy của SiC là 2723K, có thành phần SiC tồn tại trong xỉ thì nhiệt độ chảy của xỉ cao, khi nhiệt độ xỉ hạ thấp, SiC sẽ kết tinh trước lắng trước. Ngoài ra do tỷ trọng của xỉ lại lớn hơn hợp kim SiCa cho nên SiC sẽ lắng đọng xuống đáy làm cho đáy bồi dần lên. Muốn vậy trong quá trình vận hành phải dùng mọi biện pháp để duy trì nhiệt độ cao, giảm thiểu tạo thành SiC.

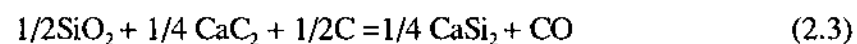
Ở nhiệt độ cao hơn 1957K và nhiều C có thể xảy ra phản ứng sau:



$$\Delta G^0 = 466.053,64 - 275,78T$$

$$T_{\text{bd}} = 1957\text{K}$$

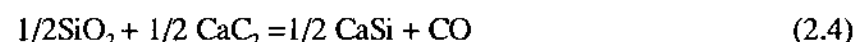
Khi có C tồn tại, CaC₂ tạo thành có thể phản ứng với SiO₂ tạo ra CaSi₂:



$$\Delta G^0 = 356.141,77 - 198,25T$$

$$T_{\text{bd}} = 1796\text{K}$$

Ở nhiệt độ cao hơn 1721K CaC₂ tạo thành tác dụng với SiO₂ tạo ra CaSi:



$$\Delta G^0 = 311.937,53 - 177,06T$$

$$T_{\text{bd}} = 1721\text{K}$$

Từ phản ứng (2.3) có thể nhận thấy, nhiệt độ tăng trị số âm của ΔG tăng lên rất nhanh. Điều đó nói lên, ở cùng một điều kiện, phản ứng (2.3) là chủ yếu trong quá trình sản xuất hợp kim CaSi.

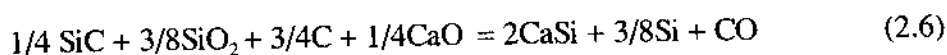
Ở nhiệt độ cao hơn 1975K thì C có thể tác dụng trực tiếp hoàn nguyên CaO và SiO₂, tạo ra CaSi₂:



$$\Delta G^0 = 2.041.337,14 - 1033,51T$$

$$T_{\text{bd}} = 1975K$$

Chất CaO và SiO₂ vào lò lại tạo ra xỉ CaO.SiO₂ có nhiệt độ nóng chảy thấp làm giảm hoạt độ của CaO và SiO₂ và nhiệt độ vùng phản ứng, nên phản ứng khó tiến hành. Để cho phản ứng tiến hành được thuận lợi, cần nâng cao nhiệt độ chảy của xỉ bằng cách phối liệu quá lượng chất hoàn nguyên tạo điều kiện hình thành CaC₂ và SiC có nhiệt độ chảy cao. Nhưng SiC lại dễ lắng xuống dưới đáy tạo thành hiện tượng bồi đáy. Để giảm thiểu hiện tượng bồi đáy có thể dùng biện pháp phá cacbit ở nhiệt độ cao và tạo thành CaSi:



$$\Delta G^0 = 450.365,7 - 209,59T$$

$$T_{\text{bd}} = 2148K$$

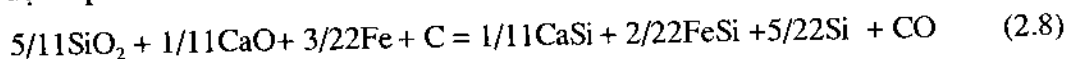
Ở nhiệt độ cao hơn 2118K SiC cũng tác dụng với CaO tạo thành CaSi:



$$\Delta G^0 = 432.956,99 - 204,61T$$

$$T_{\text{bd}} = 2118K$$

Nếu có Fe tồn tại thì phản ứng hoàn nguyên CaO và SiO₂ còn có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn:



$$\Delta G^0 = 1.466.636,04 - 835,77T$$

$$T_{\text{bd}} = 1753K$$

Như vậy có Fe tồn tại càng có lợi cho sản xuất hợp kim SiCa.

Lò luyện hợp kim SiCa như lò điện hoàn nguyên luyện FeSi. Để tạo điều kiện cho nhiệt độ vùng phản ứng đồng đều, cải thiện điều kiện hoàn nguyên sử dụng loại lò quay tốt hơn. Lò quay có góc quay nghiêng 20 - 25°, tốc độ 70 h/1 vòng. Thường có cacbit kết tủa ở đáy làm cho đáy sớm bị bồi lên. Người ta có thể kết hợp luyện xen kẽ với FeSi₄₅ hiệu quả khá tốt.

2.5. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT HỢP KIM SiCa

1. Phương pháp chất liệu hỗn hợp

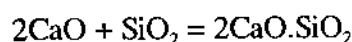
Phương pháp này tương tự như sản xuất FeSi₇₅ trong lò điện nhỏ, chỉ khác một chút là không phải toàn bộ liệu quặng silic chất hết vào lò, mà để lại một phần cho vào

sau. Có nghĩa là 2/3 quặng silic, cộng toàn bộ vôi và than của mỗi mẻ liệu trộn đều chất vào trước, sau đó số quặng silic còn lại khi vun liệu chất vào xung quanh điện cực.

Liệu lò nóng chảy đến đâu, chất bổ sung vào đến đó, vun liệu quanh điện cực thành một hình chóp để khí lò thoát ra đều trên toàn bộ bề mặt liệu, lợi dụng được nhiệt và hấp thụ hết Ca và Si trong khí lò.

Để đảm bảo lò vận hành thuận lợi nên tận lực hạ thấp mặt liệu, lấy xẻng vun liệu quanh điện cực. Sản xuất trong lò nhỏ nên có thời gian nung liệu, cấm ngập điện cực, nâng cao nhiệt độ vùng phản ứng, giảm phụt lửa treo liệu, sập liệu, giảm tổn thất nhiệt và phối hợp nhịp nhàng giữa tốc độ nóng chảy và tốc độ hoàn nguyên của liệu trong lò.

Đảm bảo vùng phản ứng có đủ nhiệt độ cao là điều kiện quan trọng để duy trì cho sản xuất hợp kim được thuận lợi. Song vì chất hỗn hợp liệu CaO và SiO₂ vào lò dễ xảy ra phản ứng:



Hình thành một lượng xỉ lớn có nhiệt độ chảy thấp sẽ giảm thấp nhiệt độ của vùng phản ứng và hoạt độ của CaO và SiO₂ trong phản ứng (2.5), ức chế làm cho các phản ứng sau khó tiến hành:



Để đảm bảo quá trình luyện tiến hành thuận lợi, trong thực tế sản xuất lại là nâng cao nhiệt độ chảy của xỉ để nâng cao nhiệt độ của lò, tức là phối liệu dư chất hoàn nguyên tạo điều kiện cho các phản ứng sau tiến hành:



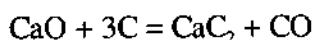
Khi trong phối liệu tăng chất hoàn nguyên thì trong lò rất nhanh hình thành SiC và CaC₂ có nhiệt độ chảy cao (SiC 2813K, CaC₂ 2573K) đi vào xỉ làm cho nhiệt độ chảy lỏng của xỉ tăng cao, nhiệt độ đủ cao tạo điều kiện cho phản ứng (2.6) tiến hành. Tất nhiên cần phải lưu ý CaC₂ và SiC tạo ra sẽ lắng đọng ở đáy làm đáy lò bị dâng lên, cần phải định kỳ chỉ đơn độc chất quặng silic vào để phá hoại cacbit đọng ở đáy.

Chế độ điện có ảnh hưởng rất lớn đến các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật và quá trình luyện hợp kim SiCa. Điện áp thứ cấp quá cao, hồ quang điện dài, vùng nhiệt dâng lên, đáy lò bồi cao lên, điện cực bị nâng lên, nhiệt độ mặt liệu cao, phụt lửa và sập liệu nghiêm trọng, tháo hợp kim rất khó, hàm lượng Ca trong hợp kim giảm. Ngược lại điện áp thứ cấp quá thấp, hồ quang ngắn, dù cho điện cực có cắm sâu nhưng khoảng không của vùng phản ứng quanh điện cực thu nhỏ lại, "3 nồi" dưới 3 điện cực khó liên thông nhau, lượng hợp kim ít. Vì vậy cần phải căn cứ vào dung lượng lò và điện trở của liệu, thiết bị điện, điều kiện thử nghiệm... mà xác định số trị tối ưu của điện áp thứ cấp.

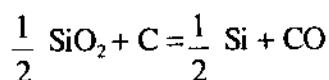
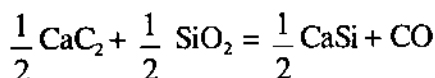
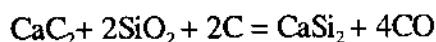
Thông thường cùng một dung tích lò, sản xuất hợp kim SiCa có điện áp thứ cấp thấp hơn sản xuất FeSi. Thí dụ lò dung lượng 400 kVA luyện SiCa điện áp thứ cấp 50 - 70 V, lò dung lượng 1200 kVA luyện SiCa điện áp thứ cấp 70 - 90 V.

2. Phương pháp nạp từng lớp liệu

Phương pháp này trước tiên phối liệu hỗn hợp gồm dư chất hoàn nguyên cộng với và một phần quặng silic, chất vào dợt nóng chảy xong, lại chất tiếp phần quặng silic còn lại và phụ thêm một ít chất hoàn nguyên. Trong quá trình thao tác lợi dụng lần chất thứ hai có dư quặng để phá huỷ CaC_2 vừa sinh ra thu được hợp kim SiCa. Về hình thức phương pháp này như phương pháp hai bước nhưng chỉ thực hiện trong cùng một lò. Đặc điểm công nghệ của phương pháp chất liệu từng phần là mỗi mẻ nấu chia làm ba giai đoạn: Giai đoạn 1 ra hợp kim xong nâng nhiệt, thiêu đáy lò khoảng 1/6 - 1/8 thời gian mẻ luyện. Giai đoạn này không chất thêm liệu mới. Giai đoạn 2 là giai đoạn hình thành CaC_2 , chất toàn bộ với và lượng chất hoàn nguyên dư vào lò, chất bao quanh vùng nhiệt độ cao quanh 3 điện cực luyện CaC_2 . Phản ứng chủ yếu là:



Giai đoạn này tận lực tránh đưa quặng silic vào vùng nhiệt độ cao để giảm tạo thành xỉ CaO.SiO_2 . Giai đoạn 3 là giai đoạn tạo hợp kim CaSi. Trong giai đoạn này chất toàn bộ quặng silic và bổ sung thêm chất hoàn nguyên nếu cần vào lò, các phản ứng chủ yếu gồm:



Như vậy hàm lượng CaC_2 nghèo dần, và nồng độ Ca đạt tới khoảng 30% là có thể ra lò, tiến hành sản xuất mẻ sau.

2.6. CÁC HIỆN TƯỢNG LÒ KHÔNG BÌNH THƯỜNG

1) Chất hoàn nguyên quá dư. Trường hợp này biểu hiện: điện cực cắm ngập không sâu. Vùng nhiệt độ cao kéo lên trên nên nhiệt độ mặt liệu cao, quanh điện cực dễ phụt lửa, tốc độ chảy liệu chậm, nhiệt độ đáy lò thấp, rất khó đục lỗ ra hợp kim. Tốc độ dâng đáy rất nhanh. Gặp trường hợp này phải giảm lượng than cho mỗi lần chất hoặc bổ sung thêm quặng silic.

2) Chất hoàn nguyên không đủ. Trường hợp này có đặc điểm là tính lỏng của xỉ rất tốt, mỗi lần tháo xỉ lượng xỉ rất nhiều, miệng lò rất 'bì' không hoạt bát, tốc độ sụt

liệu nhanh nhưng lượng hợp kim lại không nhiều, khó nút miệng tháo hợp kim. Gặp trường hợp này cần kịp thời bổ sung chất hoàn nguyên giảm, trọng lượng quặng silic.

3) Lượng vôi quá nhiều. Lúc này điện cực đột nhiên không cắm ngập sâu được, tính lỏng của xỉ trở nên rất tốt, lượng xỉ ngày một nhiều. Như vậy cần phải giảm vôi.

4) Lượng vôi không đủ: Hàm lượng Ca trong hợp kim giảm, lúc này kịp thời phải bổ xung ngay lượng vôi cần thiết.

5) Trong lò phát hiện SiC dâng lên rất nhanh, khí lò không thể phụt lên mạnh mẽ được. Cần phải ngừng cấp liệu, dùng hồ quang "đốt" nôi lò vài giờ. Nếu biện pháp này vẫn không đưa lò trở lại hoạt động bình thường thì phải đục lỗ khác ra hợp kim ở phía trên khoảng 100 - 150 mm.

Khi phát hiện tình trạng lò không bình thường trước tiên phải kiểm tra phối liệu sau đó là thao tác. Khi sản xuất bình thường, đối với lò nhỏ cứ khoảng 4 giờ tháo hợp kim một lần, dùng ngọn lửa đốt hoặc oxy khai thông miệng tháo hợp kim. Lúc thông miệng tháo hợp kim cần tuân thủ quy trình thao tác để thuận lợi cho việc nút và tháo mẻ sau.

Về lý thuyết sản xuất hợp kim SiCa dù là quá trình không xỉ, nhưng thực tế không thể làm cho các oxit hoàn nguyên hết được. Ngoài ra, nguyên liệu còn dính nhiều tạp chất, cacbit không phá huỷ hết được. Cho nên trong quá trình sản xuất hợp kim SiCa luôn có một lượng xỉ tương đối nhiều. Do tỷ trọng xỉ lớn hơn hợp kim nên khi tháo hợp kim, hợp kim nổi lên trên xỉ và rất khó tách xỉ.

Để tránh lẫn xỉ khi ra hợp kim cho đến lúc rót đúc hợp kim và quá trình làm nguội... lợi dụng đặc điểm của hợp kim và xỉ mà tách ra.

Lúc ra hợp kim, xỉ và hợp kim cùng chảy vào thùng chứa, luôn luôn dùng ống thép thông lỗ tháo để tháo xỉ và hợp kim thuận lợi, khi đục lỗ tháo cần nhanh mạnh. Khi dòng chảy nhỏ dần có ngọn lửa phụt từ miệng tháo ra chứng tỏ đã tháo hết.

Khi nút phải làm sạch xỉ, dùng bùn gồm 1/3 hồ điện cực + 2/3 vữa chịu lửa trộn đều ngào thành viên tròn, ấn sâu hai lần nút cho chắc.

Trước khi đúc, khuấy trộn nhiều lần làm tăng nhanh xỉ đông đặc, trước quá trình đúc cần khống chế tốc độ rót để tránh xỉ lẫn vào.

Sau khi đã đông kết khối hợp kim lấy mẫu phân tích Ca, Al, Fe hoàn chỉnh sản phẩm là phải làm sạch xỉ. Chất vào thùng mỗi cục không nên lớn quá 1 kg.

Do đáy lò luôn luôn bị dâng lên trong quá trình luyện nên khi xây đáy lò nên để 2 đến 3 miệng tháo ở các độ cao khác nhau. Khi miệng thứ nhất khó tháo thì sử dụng ngay miệng thứ hai bên trên.

Nguyên liệu để sản xuất 1 tấn hợp kim CaSi theo phương pháp một bước xem ở bảng 2.5.

Bảng 2-5

Nguyên liệu	Số lượng	Đơn vị
Quặng silic	2000 - 2400	kg
Vôi	1000 - 1200	kg
Than cốc	950 - 1200	kg
Than có khói	600 - 800	kg
Gỗ vụn	390 - 500	kg
Điện	12,500 – 14,200	kW.h/t

Chương 3

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERROMANGAN (FeMn)

3.1. KÝ HIỆU VÀ SỬ DỤNG

Ferromangan là hợp kim của Fe và Mn. Trong ferro còn có chứa các nguyên tố khác như C, Si, P ... Căn cứ vào hàm lượng C trong ferro mà chia ra thành FeMn chứa C: cao, trung bình và thấp. FeMn chứa C cao còn có tên gọi là ferromangan cacbon (FeMnC). Ngoài FeMn ra còn có mangan kim loại và silicomangan. Tiêu chuẩn các loại FeMn của các nước như ở bảng 3-1 đến 3-4.

Bảng 3-1

Ký hiệu và thành phần hoá học FeMn của Trung Quốc (GB 3795-87)

Phân loại	Ký hiệu	Thành phần hoá học, %						
		Mn	C	S		P		S
				I	II	I	II	
			≤					
FeMn cacbon thấp	FeMn 85 C0,2	85,0 - 90,0	0,2	1,0	2,0	0,10	0,30	0,02
	FeMn 80 C0,4	80,0 - 85,0	0,4	1,0	2,0	0,15	0,30	0,02
	FeMn 85 C0,7	80,0 - 85,0	0,7	1,0	2,0	0,20	0,30	0,02
FeMn cacbon trung bình	FeMn 80 C1,0	80,0 - 85,0	1,0	0,7	1,5	0,20	0,30	0,02
	FeMn 80 C1,5	80,0 - 85,0	1,5	1,0	1,5	0,20	0,30	0,02
	FeMn 78 C1,0	78,0 - 85,0	1,0	1,5	2,5	0,20	0,33	0,03
	FeMn 75 C1,5	75,0 - 82,0	1,5	1,5	2,5	0,20	0,33	0,03
	FeMn 75 C2,0	75,0 - 82,0	2,0	1,5	2,5	0,20	0,40	0,03
FeMn cacbon cao	FeMn 79 C7,5	79,0 - 85,0	7,5	1,2	1,2	0,20	0,30	0,03
	FeMn 79 C7,5 A	75,0 - <79,0	7,5	1,2	1,2	0,20	0,30	0,03
	FeMn 75 C7,5 B	75,0 - <79,0	7,5	1,5	2,5	0,20	0,33	0,03
	FeMn 70 C7,0	70,0 - 75,0	7,0	2,0	3,0	0,20	0,38	0,03
	FeMn 65 C7,0	65,0 - 70,0	7,0	2,5	4,5	0,20	0,40	0,03

Bảng 3-2

**Ký hiệu và thành phần hoá học FeMn của Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế
[ISO 5446 - 1980 (E)]**

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %					
	Mn	C		Si	P	S
		>	≤	≤		
FeMn 75 C80 VHP	70,0 - 82,0		8,0	2,0	0,50	0,03
FeMn 75 C80 HP	70,0 - 82,0		8,0	2,0	0,35	0,03
FeMn 75 C80 MP	70,0 - 82,0		8,0	2,0	0,25	0,03
FeMn 75 C80 LP	70,0 - 82,0		8,0	2,0	0,15	0,03
FeMn 75 C80 VLP	70,0 - 82,0		8,0	2,0	0,10	0,03
FeMn 80 C20	70,0 - 85,0	1,5	2,0	2,0	0,35	0,03
FeMn 80 C20 LP	70,0 - 85,0	1,5	2,0	2,0	0,20	0,03
FeMn 80 C15	70,0 - 85,0	1,0	1,5	2,0	0,35	0,03
FeMn 80 C15 LP	70,0 - 85,0	1,0	1,5	2,0	0,20	0,03
FeMn 80 C10	70,0 - 85,0	0,5	1,0	2,0	0,35	0,03
FeMn 80 C10 LP	70,0 - 85,0	0,5	1,0	2,0	0,20	0,03
FeMn 90 C20	85,0 - 90,0	1,5	2,0	2,0	0,35	0,03
FeMn 90 C20 LP	85,0 - 90,0	1,5	2,0	2,0	0,20	0,03
FeMn 90 C15	85,0 - 90,0	1,0	1,5	2,0	0,35	0,03
FeMn 90 C15 LP	85,0 - 90,0	1,0	1,5	2,0	0,20	0,03
FeMn 90 C10	85,0 - 90,0	0,5	1,0	2,0	0,35	0,03
FeMn 90 C10 LP	85,0 - 90,0	0,5	1,0	2,0	0,20	0,03
FeMn 80 C05	75,0 - 85,0	0,1	0,5	2,0	0,30	0,03
FeMn 90 C05 LP	75,0 - 85,0	0,1	0,5	2,0	0,15	0,03
FeMn 80 C01	75,0 - 85,0		0,1	2,0	0,30	0,03
FeMn 80 C01 LP	75,0 - 85,0		0,1	2,0	0,15	0,03
FeMn 90 C05	85,0 - 95,0	0,1	0,5	2,0	0,30	0,03
FeMn 90 C05 LP	85,0 - 95,0	0,1	0,5	2,0	0,15	0,03
FeMn 90 C01	85,0 - 95,0		0,1	2,0	0,30	0,03
FeMn 90 C01 LP	85,0 - 95,0		0,1	2,0	0,15	0,03

Bảng 3-3

Ký hiệu và thành phần hoá học FeMn của Nhật Bản (JIS G2301 - 1978)

Phân loại		Ký hiệu	Thành phần hoá học, %				
			Mn	C	Si	P	S
				≤			
FeMn cacbon cao	Số 0	FMn H ₀	78 - 82	7,5	1,2	0,40	0,02
	Số 1	FMn H ₁	73 - 78	7,3	1,2	0,40	0,02
FeMn cacbon trung bình	Số 0	FMn M ₀	80 - 85	1,5	1,5	0,40	0,02
	Số 2	FMn M ₂	75 - 80	2,0	2,0	0,40	0,02
FeMn cacbon thấp	Số 0	FMn L ₀	80 - 85	1,0	1,5	0,35	0,02
	Số 1	FMn L ₁	75 - 80	1,0	1,5	0,40	0,02

Bảng 3-4

Ký hiệu và thành phần hoá học FeMn của Nga (ГОСТ4755 - 1980)

Phân loại		Ký hiệu	Thành phần hoá học, %				
			Mn	C	Si	P	S
			≥	≤			
FeMn cacbon thấp		ΦM _H 0,5	85,0	0,5	2,0	0,30	0,03
FeMn cacbon trung bình		ΦM _H 1,0 A	85,0	1,0	1,5	0,10	0,03
		ΦM _H 1,0	85,0	1,0	2,0	0,30	0,03
		ΦM _H 1,5	85,0	1,5	2,5	0,30	0,03
		ΦM _H 2,0	75,0	2,0	2,0	0,35	0,03
		ΦM _H 78 A	78,0	7,0	2,0	0,05	0,30
FeMn cacbon		ΦM _H 78 K	78,0	7,0	1,0	0,35	0,30
		ΦM _H 78	78,0	7,0	2,0	0,35	0,30
		ΦM _H 75 K	75,0	7,0	1,0	0,45	0,30
		ΦM _H 75	75,0	7,0	2,0	0,45	0,30

Ngoài ra còn có FeMn chứa nitơ

FeMn80CO5N₂ (Mn ≥ 80,0 ; 0,1 < C ≤ 0,5 ; Si ≤ 2,0 ; P ≤ 0,15 ; S ≤ 0,03 ; 1,5 < N ≤ 2,5).

FeMn70CO5N₃ (Mn ≥ 69,0 ; 0,1 < C ≤ 0,5 ; Si ≤ 2,0 ; P ≤ 0,30 ; S ≤ 0,03 ; 4,0 < N ≤ 8,0).

FeMn70C10N₃ (Mn ≥ 69,0 ; 0,5 < C ≤ 2,0 ; Si ≤ 0,03 ; P ≤ 0,15 ; S ≤ 0,03 ; 4,0 < N ≤ 8,0).

FeMn là một trong những loại ferro được sử dụng nhiều nhất, sản lượng của FeMn chiếm trên 50% tổng sản lượng các loại ferro. Người ta thường có câu nói "Phi mangan bất thành thép" vì trong hầu hết thép và gang đều có chứa một hàm lượng Mn nhất định, vì thế sản xuất FeMn chiếm một vị thế quan trọng trong công nghiệp sản xuất gang thép.

FeMn dùng làm chất khử oxy, khử sunfua và hợp kim hoá, FeMn là chất khử oxy không thể thiếu được của sản xuất các loại thép. Mn trong thép có thể làm nhỏ mịn hạt tinh thể của thép, nâng cao độ thấm tôi. Mn thường dùng làm nguyên tố hợp kim để nâng cao độ bền của thép, cứ tăng 1% Mn thì nâng giới hạn bền lên $9,8 \cdot 10^5$ Pa, đồng thời còn nâng cao cả giới hạn dẻo. Khi hàm lượng Mn > 10% thì khả năng chống ăn mòn khí quyển của thép tăng lên rất mạnh. Mn còn giảm tác hại của oxy và lưu huỳnh, nâng cao khả năng cán và rèn của thép. Thép Mn cao chịu mài mòn (Mn 12 - 14%, C 1,1 - 1,3%) được sử dụng rộng rãi chế tạo máy đào đất, chi tiết của thiết bị nghiền đập. Thường bình quân lượng sử dụng Mn và hợp kim Mn chiếm khoảng 1% sản lượng thép và sản lượng FeMn dùng cho luyện gang thép chiếm khoảng 95%.

3.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA Mn VÀ HỢP CHẤT CỦA MANGAN

Mangan là kim loại màu trắng, là nguyên tố quá độ trong nhóm phụ thứ 7 của bảng tuần hoàn Mendeleev. Tính chất của mangan như sau:

Trọng lượng nguyên tử	54,93
Tỷ trọng, g/cm ³	7,3
Nhiệt độ chảy, K	1517
Nhiệt độ sôi, K	2368
Nhiệt nóng chảy, kJ/mol	7,37
Nhiệt bốc hơi, kJ/mol	225,0

Các dạng thù hình của Mn:

α - thể lập phương ổn định khi nhiệt độ dưới 1000K

β - thể lập phương ổn định trong phạm vi nhiệt độ 1000 - 1374K

γ - thể diện tâm tứ diện ổn định trong phạm vi nhiệt độ 1374 - 1410K

δ - thể lập phương thể tâm ổn định trong phạm vi nhiệt độ 1410 - 1517K

Nhiệt chuyển biến của các dạng thù hình:

$\alpha - \beta : \Delta H = 2240 \text{ J/mol};$

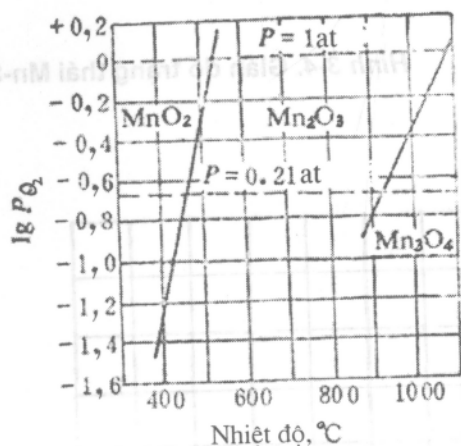
$\beta - \gamma : \Delta H = 2281,81 \text{ J/mol};$

$\gamma - \delta : \Delta H = 1800,3 \text{ J/mol}.$

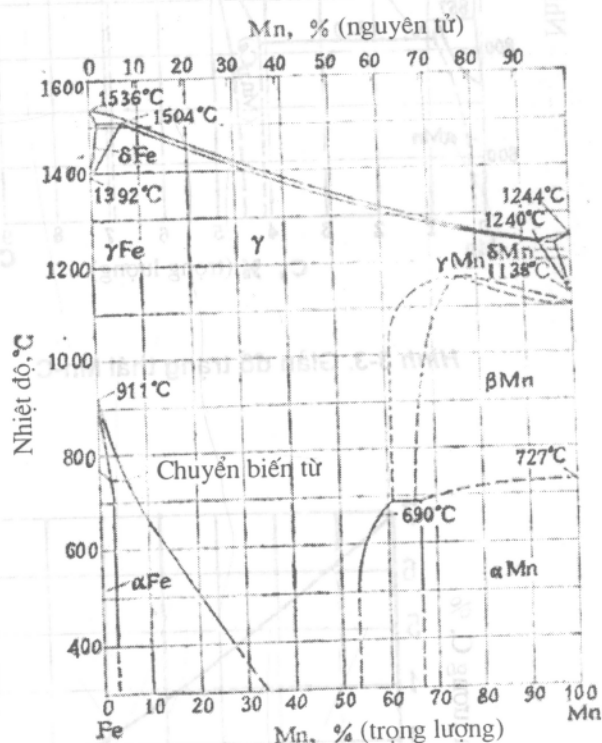
Áp suất bốc hơi của Mn ở 1353K là 133,322 Pa, ở 1828K là 13332,2 Pa, ở 2093K là 66.661 Pa và ở 2368K là 101,325 kPa. Cho nên, khi luyện kim loại Mn cũng như ferromangan thường gặp hiện tượng bốc hơi Mn. Nhiệt độ trong quá trình luyện càng cao, hàm lượng Mn trong ferro càng lớn thì tổn thất do bốc hơi của Mn sẽ càng cao.

Mangan kết hợp với oxy tạo ra hàng loạt oxit: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 và MnO . Biểu đồ phân ly của các oxit đó như ở hình 3-1. Từ biểu đồ này ta có thể thấy: MnO_2 trong không khí gia nhiệt đến trên 753K thì chuyển thành Mn_2O_3 ; Mn_2O_3 gia nhiệt đến trên 1203K thì chuyển thành Mn_3O_4 .

Mangan hoà tan hoàn toàn trong Fe không tạo thành hợp chất như biểu đồ trạng thái ở hình 3-2.



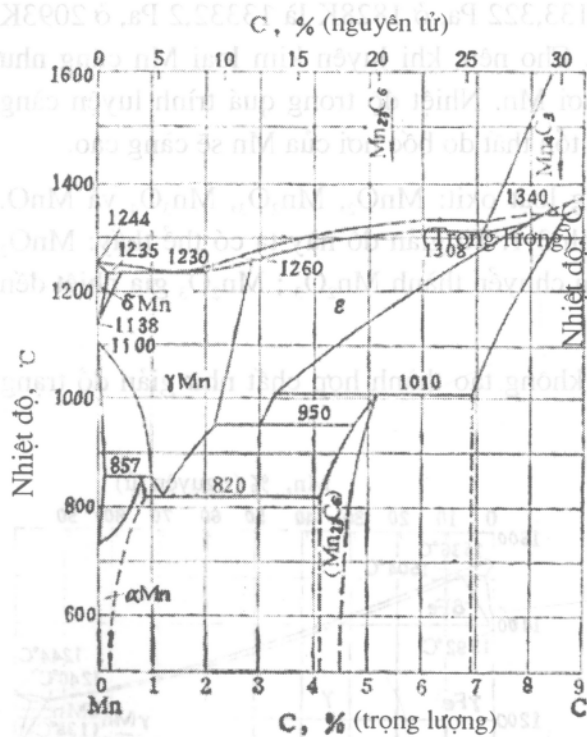
Hình 3-1. Quan hệ giữa nhiệt độ và áp suất phân ly oxit Mn



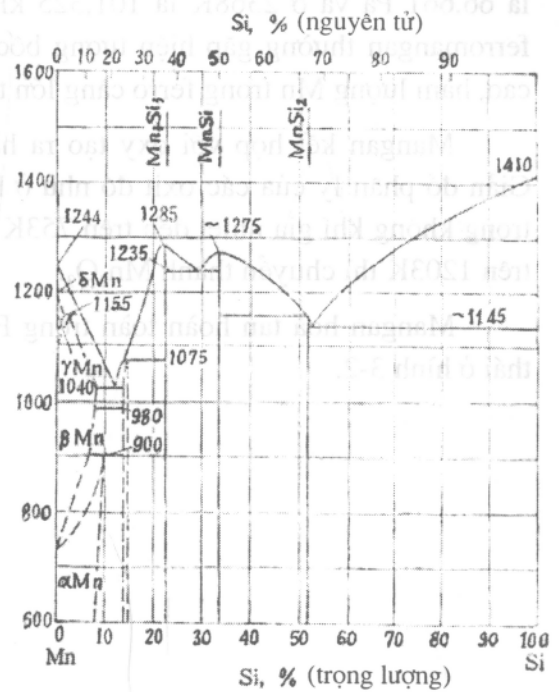
Hình 3-2. Biểu đồ trạng thái Fe - Mn

Mn và C tạo thành cacbit: Mn_7C_3 , Mn_3C và Mn_{23}C_6 ... trong đó đáng chú ý là nhiệt tạo thành Mn_3C $\Delta H_{298} = -15.072,5 \text{ J}$. Biểu đồ trạng thái của Mn và C như ở hình 3-3.

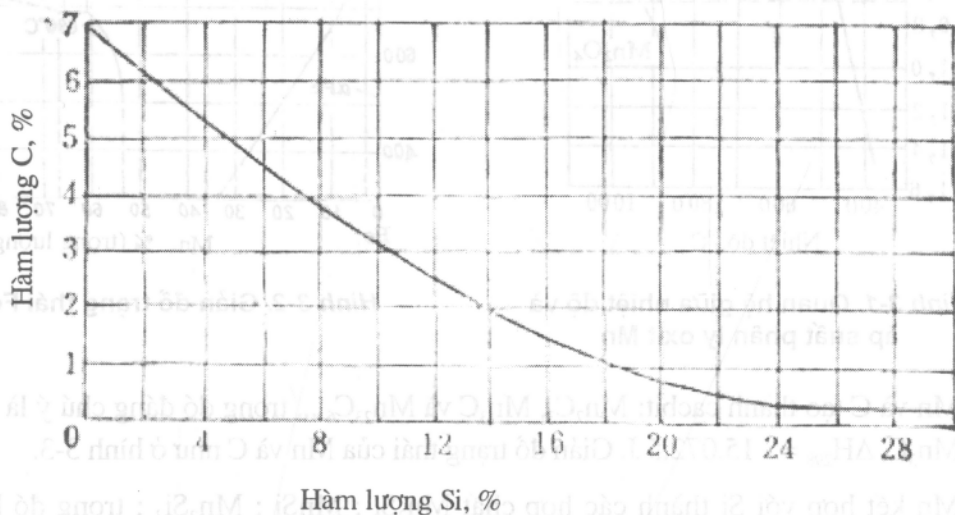
Mn kết hợp với Si thành các hợp chất Mn_2Si ; MnSi ; Mn_2Si_3 ; trong đó hợp chất MnSi ổn định nhất, nhiệt tạo thành của nó là $\Delta H_{298} = -58.615,2 \text{ J}$, biểu đồ trạng thái như hình 3-4. Hợp chất silicomangan ổn định hơn hợp chất cacbit mangan. Chính vì thế mà khi hàm lượng Si trong FeMn C tăng thì cacbon sẽ bị loại ra mà thay Si vào, tức là tạo thành hợp chất silico thay cho cacbit. Quan hệ giữa hàm lượng Si và hàm lượng C trong hợp kim SiMn như ở hình 3-5. Si càng cao thì C càng thấp.



Hình 3-3. Giản đồ trạng thái Mn-C



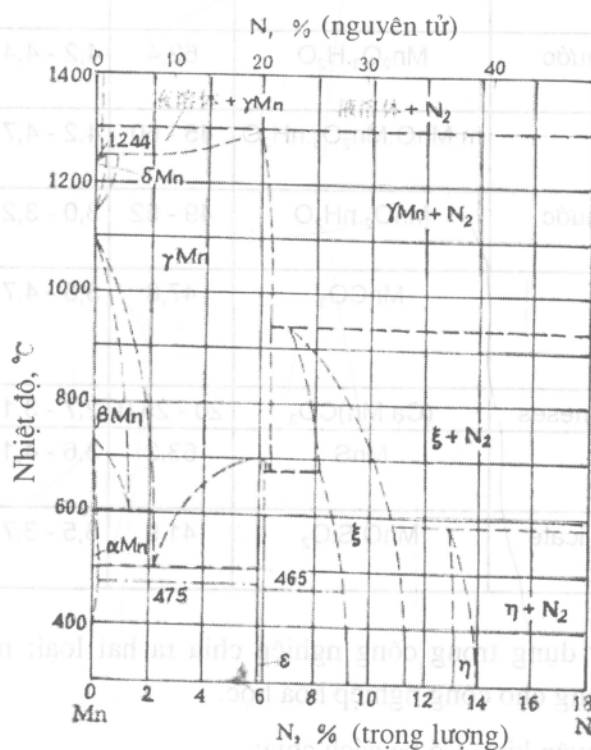
Hình 3-4. Giản đồ trạng thái Mn-Si



Hình 3-5. Quan hệ giữa hàm lượng C với hàm lượng Si trong SiMn

Mn và P có thể hình thành hợp chất photphit: Mn_3P_2 , MnP , MnP_2 và MnP_3 , trong đó Mn_3P_2 ổn định nhất.

Nitơ (N_2) có thể hoà tan trong γ - Mn tới 6%, và hợp chất có: Mn_4N , Mn_5N_2 và Mn_3N_2 , với nhiệt tạo thành tương ứng là 292,7 kJ/mol, 241,6 kJ/mol và 140,3 kJ/mol. Giản đồ trạng thái của Mn và N_2 như ở hình 3-6.



Hình 3-6. Giản đồ trạng thái Mn- N_2

3.3. QUẶNG MANGAN

Quặng mangan là nguyên liệu chính để sản xuất FeMn. Dựa theo tổ chức khoáng vật chia ra: quặng mangan mềm, quặng mangan nâu, quặng mangan đen, quặng mangan cacbonat ... (bảng 3-5).

Trong thành phần quặng mangan ngoài khoáng vật mangan ra còn chứa một số oxit khác như SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO ...

Trong quặng mangan còn chứa khá nhiều P, trong quá trình luyện phần lớn P đi vào ferro ảnh hưởng rất xấu đến chất lượng, S hầu như không đi vào ferro nên ảnh hưởng của nó đến chất lượng ferro không lớn.

Bảng 3-5

Chủng loại	Tên khoáng vật	Công thức hoá học	Hàm lượng Mn, %	Tỷ trọng, g/cm ³	Màu sắc	Độ cứng HM
Quặng oxit	Quặng nền Pyrolusite	MnO ₂	60 - 64	4,7 - 5,0	đen	2 - 6
	Quặng nâu Braunite	Mn ₂ O ₃	60 - 69	4,7 - 5,0	nâu	6 - 6,5
	Quặng đen Hausmannite	Mn ₃ O ₄	72,0	4,7 - 4,9	đen	5 - 5,5
Quặng oxit ngậm nước kết tinh	Quặng ngậm nước Manganite	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O	62,4	4,2 - 4,4	sáng đục	3 - 4
	Quặng cứng Psilomelane	m MnO.Mn ₂ O ₃ .nH ₂ O	45 - 60	4,2 - 4,7	tro	4 - 6
	Quặng ngậm nước MnO ₂	MnO ₂ .nH ₂ O	49 - 62	3,0 - 3,2	đen nâu	2 - 3
Quặng cacbonat	Quặng cạnh Cacbonate manganese	MnCO ₃	47,8	3,3 - 4,7	hồng	3,5 - 4,6
	Canxitemanganese	(Ca.Mn)CO ₃	20 - 25,0	2,7 - 3,1	hồng tro	3,5 - 4,5
Quặng sunfit	Mangan Sulfur	MnS	63,2	3,6 - 4,1	xanh tro	3,5 - 4,0
Quặng silicat	Manganese Silicate	MnO.SiO ₂	41,9	3,5 - 3,7	hồng nhạt	5 - 5,5

Quặng mangan sử dụng trong công nghiệp chia ra hai loại: một loại dùng cho luyện kim và một loại dùng cho công nghiệp hoá học.

Quặng dùng cho luyện kim. Có ba cách chia:

1. Quặng mangan oxit và quặng mangan cacbonat.
2. Quặng mangan, quặng mangan sắt và quặng chứa mangan sắt.
3. Quặng mangan giàu và quặng mangan nghèo.

Do điều kiện tự nhiên khác nhau mà ranh giới hàm lượng Mn trong quặng giàu và nghèo theo tiêu chuẩn của từng quốc gia cũng khác nhau. Thí dụ Trung Quốc thì hàm lượng Mn > 30% đã gọi là quặng giàu.

Hàm lượng Mn trong vỏ Trái Đất 0,09% đứng hàng thứ 12, có trong hơn 150 chủng loại khoáng vật mangan. Người ta ước tính trữ lượng quặng mangan trên thế giới miền lục địa là 15,4 tỷ tấn, miền đáy đại lượng khoảng 175 tỷ tấn. Quặng đã thăm dò trên miền lục địa thì có đến 90% phân bố ở Nam Phi, Liên Xô (cũ), Giabông, Australia, Ấn Độ và Braxin.

Nước ta là một quốc gia có quặng mangan trữ lượng ước tính khoảng 16 triệu tấn tập trung nhiều ở các tỉnh Cao Bằng, Lạng Sơn, Tuyên Quang, Bắc Cạn, miền Trung Thanh Nghệ Tĩnh, chủ yếu là quặng oxit thuộc loại quặng giàu. Theo phân tích đánh giá của nước ngoài, quặng mangan vùng Cao Bằng có thành phần so với một quốc gia trên thế giới như bảng 3- 6.

Bảng 3-6

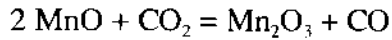
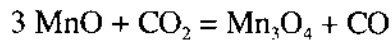
Tên quốc gia	Thành phần hoá học, %								Nước kết tinh, %	Nước hấp thụ, %	Khoáng vật chính
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	P	S			
Việt Nam	46,64	8,94	1,13	0,24	7,84	3,33	0,093	0,03			Pyrolusite
Australia	48,65	5,32	2,54	0,66	3,29	3,50	0,056	0,053	4,44	0,89	Psilomelane
Australia	50,03	9,43	1,02	0,65	5,52	0,86	0,035	0,038		1,60	Pyrolusite
Ga Bông	50,17	4,03	0,29	0,46	3,82	4,62	0,102	0,029		4,97	Pyrolusite
Nam Phi	51,49	5,02	4,91	0,66	12,5	0,39	0,040	0,14		0,45	Braunite
Trung Quốc Tường Chương (Hồ Nam)	34,26	27	12,9	3,7	3,7	5,8	0,17	1,1			Mangan silicat
Trung Quốc Kiến Xương (Liêu Ninh)	~ 23	~ 21	3,9	2,4	~14	2,2	0,07	1,8			Mangan canxit

Sau khi khai thác quặng oxit có khi chỉ cần rửa bằng nước là có thể trực tiếp sử dụng như quặng thành phẩm. Còn quặng cacbonat thì phải qua nung thiêu loại bỏ CO₂ rồi mới thành quặng thành phẩm đưa sử dụng vào luyện (còn gọi là quặng nung). Nung quặng cacbonat thường dùng lò đứng đốt bằng than không khói, nhiệt độ nung khoảng 1073 ~ 1273K. Quá trình phân huỷ quặng cacbonat như sau:





Nếu nung ở nhiệt độ quá cao MnO có thể tái oxy hoá theo phản ứng sau:



Đối với quặng nghèo hàm lượng Mn thấp, tạp chất cao thì phải qua tuyển rửa (rửa, tuyển trọng lực, tuyển nổi, tuyển từ ...) giảm hàm lượng tạp chất (đất chay) nâng cao hàm lượng Mn. Trừ phương pháp hoà luyện tạo xỉ giàu Mn, ra các phương pháp khác: tuyển rửa, nung thiêu ... đều phải tiến hành ngay ở mỏ nơi khai thác để giảm công vận chuyển và tránh ô nhiễm ở nhà máy.

Như ở bảng (3-6) ta thấy ngay trong một quốc gia thành phần hoá học của các vùng quặng khác nhau rất lớn, thậm chí trong cùng một mỏ thành phần cũng dao động không ít.

Yêu cầu quặng mangan cho sản xuất FeMn như sau:

1. Hàm lượng Mn cần cao, càng cao thì sản lượng càng cao và giảm các khoản tiêu hao càng nhiều, đạt được các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật càng tốt. Phải căn cứ vào nguồn tài nguyên khoáng sản của đất nước mà sử dụng cho hợp lý thì mới có hiệu quả kinh tế cao, thí dụ quặng giàu nên dùng lò điện sản xuất, còn quặng nghèo ~ 30% có thể dùng lò cao sản xuất ferromangan cacbon cao (FeMnC).

2. Để có hàm lượng Mn trong ferro đúng quy định thì phải khống chế tỷ lệ Mn/Fe của quặng theo đúng một trị số nhất định. Do sản xuất các mác ferro khác nhau nên yêu cầu tỷ lệ Mn/Fe cũng khác nhau, nói chung khoảng 3,5 ~ 10.

3. Để khống chế hàm lượng P trong ferro nên yêu cầu tỷ lệ P/Mn cũng phải có quy định, tỷ lệ đó thường là 0,002 ~ 0,005 tùy theo luyện loại FeMn nào.

4. Hàm lượng SiO₂ cần phải thấp (trừ luyện SiMn ra) yêu cầu SiO₂ trong quặng cần thấp như vậy mới giảm được lượng xỉ, giảm tiêu hao điện và nâng cao suất thu hồi Mn.

5. Quặng phải có độ cục hợp lý, khoảng 5 ~ 75 mm, dưới 3 mm không nên vượt quá 10%, vì dùng quặng bột nhiều, tính thấu khí kém, tình trạng lò xấu dẫn đến hạ thấp chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của nấu luyện.

6. Quặng Mn (bao gồm cả quặng thiêu kết và quặng vè viên) cần có đủ độ bền nén, ngoài ra hàm lượng H₂O không vượt quá 8%.

Để sử dụng hợp lý tài nguyên khoáng sản thường người ta có hai cách:

1. Trung hoà quặng để đảm bảo các tỷ lệ Mn/Fe, P/Mn.

2. Xử lý bằng biện pháp luyện kim. Thí dụ dùng quặng Mn và một ít chất hoàn nguyên nóng chảy trong lò điện. Như vậy hầu như toàn bộ Fe và P cùng với ~ 9% Mn bị

hoàn nguyên, còn lại thu được xỉ chứa Mn cao, Fe chứa P thấp và một ít hợp kim FeMnCP. Xỉ này là nguyên liệu để sản xuất ferro chứa Mn cao lý tưởng. Có một số nơi ở Trung Quốc người ta dùng lò cao nhỏ để sản xuất xỉ giàu Mn chứa P thấp. Từ nguyên liệu quặng chứa Mn ~ 28 - 30%, P ~ 0,2% luyện ra xỉ giàu Mn chứa Mn ~ 40% và P ~ 0,015%, một lò cao 17,6 m³ một ngày đêm có thể luyện được 60 ~ 65 tấn xỉ giàu Mn.

Hiện nay trên thế giới những kỹ thuật mới đã thoả mãn được các yêu cầu của luyện FeMn trong lò điện kín cỡ lớn, như các yêu cầu về thành phần hoá học và cỡ hạt của liệu lò, làm giàu quặng tạo cục và sấy khô (chủ yếu là thiêu kết), công nghệ xử lý sấy nóng liệu và hoàn nguyên trước. Phương pháp xử lý trước quặng Mn bao gồm ép bánh nóng và nguội, vè viên và tạo cục. Sử dụng rộng rãi nhất là máy thiêu kết và xử lý hoàn nguyên trước bằng thiêu kết trong lò quay và máy thiêu kết.

Trong nguyên liệu lò, ngoài quặng cục nên trộn thêm một tỷ lệ quặng thiêu kết sẽ tạo ra được nhiều tính ưu việt trong sản xuất như tính thấu khí tốt, tránh được hiện tượng phụt lửa, thao tác an toàn. Quặng thiêu kết chiếm tới 65% thì suất thu hồi Mn có thể đạt tới 99%, giảm lượng khí thải so với chỉ dùng quặng cục 6 đến 8 lần; giảm tiêu hao điện tới 5 - 10%; Điện trở của liệu lò cao, điện cực cắm ngập sâu mở rộng vùng phản ứng dùng được công suất lớn năng suất cao; tiêu hao điện cực giảm.

Nói chung trong sản xuất FeMn nên dùng liệu có tỷ lệ quặng thiêu kết 40 ~ 60% là tốt.

Ở Nhật Bản thường cứ mỗi nhà máy luyện FeMn đều có lắp đặt một máy thiêu kết, diện tích mặt thiêu kết hữu ích 8 ~ 18 m², sản xuất mỗi ngày đêm được 200 ~ 500 tấn quặng Mn thiêu kết. Trong một nhà máy của Nhật Bản một lò điện hoàn nguyên kín 40.000 kVA luyện FeMnC dùng liệu được sấy nóng tới 575K tiêu hao điện cho mỗi tấn sản phẩm chỉ có 2000 kW.h và nhiệt sấy liệu chủ yếu là nhiệt thải của khí lò kín đưa qua lò sấy.

Đối với quặng bột ép nguội coi như là một biện pháp xử lý đầu tư ít, hiệu quả nhanh. Phương pháp này thử nghiệm sớm nhất ở Liên Xô và Tiệp Khắc (cũ) vào những năm 60 của thế kỷ 20. Dùng quặng bột trộn với khoảng 8% nước bột giấy nồng độ 1,2 g/cm³ làm chất dính kết, hàm lượng nước trong quặng bột là 4% trộn đều trong 15 phút, dùng máy ép ép thành bánh, mỗi bánh nặng khoảng 160 ~ 170 g, để khô tự nhiên 1 ngày đêm, thử độ rơi 5 lần ở độ cao 2 m, số cục trên 20 mm còn lại tới 90%. Quá trình vận chuyển xúc lên đổ xuống 8 ~ 9 lần vẫn không bị vỡ dập. Dùng luyện SiMn trong lò điện 16500 kVA kết quả vận hành lò bình thường, tính thấu khí tốt, khói lửa bốc đều trên toàn mặt liệu, năng suất lò cao, tiêu hao điện cho 1 tấn sản phẩm 4220 kW.h. Suất thu hồi Mn đạt 75%, tổng giá thành thấp hơn dùng liệu cục.

Mấy năm gần đây ở Nhật Bản dùng 8% xi măng silicat làm chất dính kết, tiến hành ép nguội tạo viên để xử lý quặng cám cho luyện hợp kim SiMn cũng thu được hiệu

quả khá tốt. Với hàm lượng Mn 40% so với dùng liệu cục giảm tiêu hao điện 50 kW.h/t, thu hồi Mn có thể tới 80,2% và Mn trong xỉ chỉ còn lại 11,74%.

3.4. LUYỆN FERROMANGAN CACBON CAO (FeMnC)

3.4.1. Phương pháp sản xuất

Trong lò điện hoàn nguyên luyện FeMnC có ba phương pháp: có trợ dung, không trợ dung và ít trợ dung.

Phương pháp có trợ dung: Dùng xỉ kiềm, ngoài sử dụng nguyên liệu là quặng Mn, than cốc ra còn dùng thêm một lượng vôi (chất trợ dung) nhất định, ở đây lượng chất hoàn nguyên (than cốc) phải đủ để giảm hàm lượng Mn có trong xỉ. Phương pháp này thích hợp với nguyên liệu cả quặng giàu và quặng nghèo.

Phương pháp không trợ dung: Dùng xỉ axit, trong liệu lò không cho vôi và chất hoàn nguyên. Phương pháp sản xuất này không chỉ thu được FeMnC mà còn cả xỉ giàu Mn thấp P để làm nguyên liệu cho sản xuất hợp kim SiMn và FeMn chứa cacbon thấp và trung bình. Phương pháp này đòi hỏi phải có quặng Mn chất lượng cao.

Phương pháp xỉ axit ít chất trợ dung. Là phương pháp kết hợp giữa hai phương pháp trên.

Trong liệu lò phối liệu thêm một lượng vôi hoặc dolomit thích hợp, khống chế độ kiềm khoảng 0,6 - 0,8 để có thể nâng cao suất thu hồi Mn ở một mức thoả đáng nào đó, đồng thời thu được xỉ có hàm lượng Mn 25 - 30% và CaO thích hợp. Xỉ này làm nguyên liệu để sản xuất hợp kim SiMn có thể tiết kiệm được vôi, cải thiện tính thấu khí của liệu lò.

Hiện nay ở nước ngoài đang có xu hướng sử dụng hai phương pháp sau để sản xuất FeMnC trong lò điện hoàn nguyên.

Sử dụng loại lò kín và cỡ lớn, thí dụ ở Pháp có lò 72.000 kVA, Nam Phi có lò 81.000 kVA sản lượng 150.000 t/năm. Lò điện luyện FeMnC đang phổ cập sử dụng máy tính để khống chế quá trình sản xuất. Ngoài khống chế lượng than, điều chỉnh chiều dài cắm ngập của điện cực, ghi số và thông báo các dữ liệu vận hành của lò ra, còn khống chế hệ thống cân đong phối liệu và nạp liệu.

3.4.2. Nguyên liệu

Nguyên liệu để sản xuất FeMnC theo phương pháp có trợ dung là quặng Mn, chất hoàn nguyên (than cốc) và chất trợ dung (vôi). Tận dụng sử dụng quặng giàu hàm lượng Mn cao, Al_2O_3 và SiO_2 thấp để giảm lượng xỉ, tiêu hao điện và nâng cao năng suất cũng như suất thu hồi Mn.

Căn cứ vào luyện loại mác ferro mà yêu cầu hàm lượng Mn, Fe, P trong quặng khác nhau như ở bảng 3-7.

Bảng 3-7

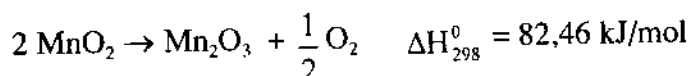
Mác FeMnC	Yêu cầu đối với quặng Mn		
	Mn ≥ , %	Mn/Fe ≥	P/Mn ≤
FeMn75C7,5	35	6,6	0,002
FeMn70C7,0	34	6,3	0,002
FeMn65C7,0	33	6,0	0,002

Độ cục thích hợp của quặng: 30 – 80 mm chiếm trên 75%, còn dưới 3 mm không vượt quá 10%. Chất hoàn nguyên nên dùng cốc vụn 5 – 20 mm, chứa C cố định ≥ 82%, thành phần tro ≤ 14% chứa P thấp. Chất trợ dung (vôi) nên chứa CaO > 80%, P < 0,05%.

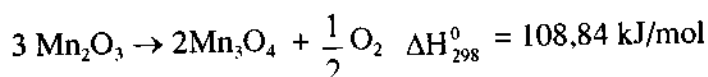
3.4.3. Nguyên lý sản xuất

Quá trình luyện FeMnC trong lò điện là một quá trình phân giải nhiệt của oxit có hoá trị cao và hoàn nguyên oxit hoá trị thấp bởi cacbon. Trong lò điện, chất quặng vào nhiệt độ tăng dần lên, oxit có hoá trị cao trở nên không ổn định lần lượt bị phân giải thành oxit có hoá trị thấp, theo các bước sau:

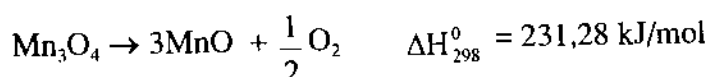
Ở nhiệt độ 753K bắt đầu phân giải MnO_2 :



Tiếp đến ở nhiệt độ 1203K:



Ở nhiệt độ 1450K:



Oxit MnO là oxit tương đối ổn định, áp suất phân giải có thể tính theo phương trình sau:

$$\lg P_{\text{O}_2}'' = - \frac{40800}{T} + 8,0$$

Còn áp suất phân giải ở thể lỏng tính theo công thức:

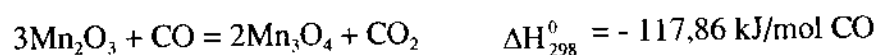
$$\lg P_{\text{O}_2}'' = - \frac{38975,8}{T} + 7,921$$

Kết quả tính xem ở bảng 3-8.

Bảng 3-8

Nhiệt độ, K	1000	1400	1600	2000	2400
$\lg P''_{O_2}$	- 32,8	- 21,2	- 17,7	- 12,4	-
$\lg P''_{O_2}$	-	-	-16,43	-11,55	-8,31

Tính tiếp kết quả ở 5000K $P_{O_2} = 101 \text{ kPa} (= 1 \text{ at})$. Cho nên trong điều kiện lò điện, MnO không có thể phân giải được. Trong điều kiện ở lò điện, khí CO thoát lên cũng có thể hoàn nguyên oxit hoá trị cao theo các phản ứng sau:



Oxit MnO là oxit ổn định, chỉ có thể có C tồn tại thì mới có thể hoàn nguyên được MnO. Cho nên MnO giống như SiO_2 chỉ có thể bị C hoàn nguyên theo các phản ứng sau:



$$T_{\text{bd}} = 1693\text{K}$$



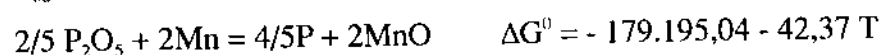
$$T_{\text{bd}} = 1499\text{K}$$

Như vậy ta có thể nhận ra, ngay khi có C tồn tại, xảy ra phản ứng (2) tức là tạo thành Mn_3C dễ dàng hơn, cho nên luyện FeMnC để chứa hàm lượng C cao.

Tất nhiên trong quặng khi MnO bị C hoàn nguyên, các oxit của Fe, Si và P cũng bị C hoàn nguyên, trong khi đó FeO và P_2O_5 càng dễ hoàn nguyên hơn MnO.



$$T_{\text{bd}} = 1036,5 \text{ K}$$



P bị hoàn nguyên thì khoảng 70% vào ferro, còn 30% bị bốc hơi mất.



$$T_{\text{bd}} = 985 \text{ K}$$

Fe bị hoàn nguyên sẽ kết hợp với Mn tạo thành hợp kim FeMn, như vậy càng tạo điều kiện cho phản ứng C hoàn nguyên MnO.

Nhiệt độ chảy của FeMnC khoảng 1523K, quá nhiệt đến 1623 - 1643K thì tính lỏng rất tốt; như đã trình bày ở phần trên, tính bốc hơi của Mn rất lớn, cho nên khi luyện FeMnC khó tránh khỏi nhiệt độ nổi lò quá cao tức là khó tránh khỏi nhiệt độ luyện cao hơn nhiệt độ cần thiết cho phản ứng tiến hành.

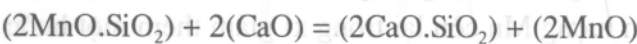
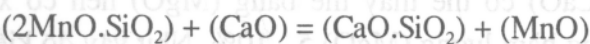
Ở nhiệt độ này chỉ có một phần nhỏ SiO₂ trong liệu bị hoàn nguyên (còn đại bộ phận cũng như các oxit của Ca, Mg, Al ... đều đồng thời vào xỉ).

Trong liệu lò không có vôi thì xỉ chỉ có MnO và SiO₂, xỉ với thành phần 32% SiO₂ + 68% MnO có nhiệt độ chảy rất thấp, 1513K như ở hình 3-7.

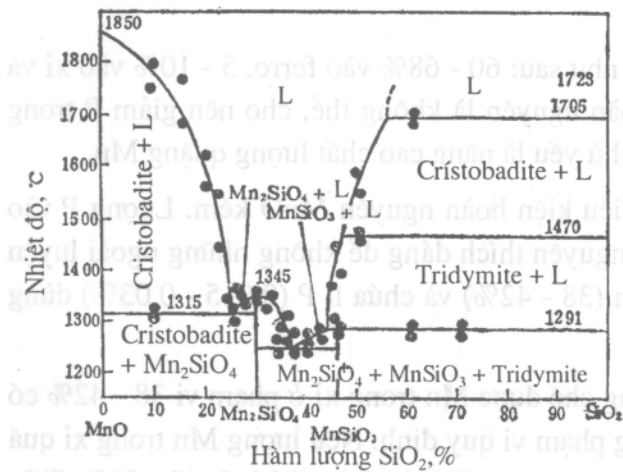
So sánh với nhiệt độ hoàn nguyên của MnO có thể thấy khi SiO₂ là thành phần đất chảy chủ yếu trong quặng Mn, thì sau khi thành xỉ phần lớn MnO vẫn bị hoàn nguyên.

(MnO) kết hợp với (SiO₂) tạo thành (MnO.SiO₂) và (2MnO.SiO₂) làm cho hoàn nguyên (MnO) khó khăn.

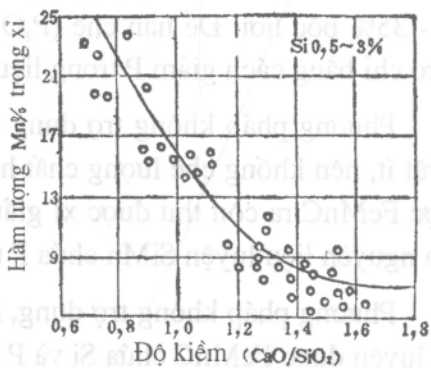
Để giảm tổn thất Mn vào xỉ, có thể chất thêm vào liệu lò vôi hoặc đá vôi để tách (MnO):



Như vậy hàm lượng (MnO) tự do tăng lên cải thiện điều kiện hoàn nguyên. Mối quan hệ giữa hàm lượng Mn trong xỉ và độ kiềm $\frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2)}$ như ở hình 3-8.



Hình 3-7. Biểu đồ trạng thái hệ MnO-SiO₂



Hình 3-8. Quan hệ giữa hàm lượng Mn trong xỉ và độ kiềm

Như vậy ta có thể thấy hàm lượng Mn trong xỉ giảm khi độ kiềm $\frac{(CaO)}{(SiO_2)}$ tăng và đến một giới hạn nhất định $\frac{(CaO)}{(SiO_2)} = 1,4$ thì dù có tăng độ kiềm hàm lượng Mn trong xỉ cũng giảm không đáng kể. Bởi vì lúc đó giảm Mn trong xỉ không phải là (CaO) thay thế cho (MnO) mà chỉ là kết quả của cải thiện điều kiện hoàn nguyên (MnO) do vôi làm loãng xỉ. Tiếp tục tăng $\frac{(CaO)}{(SiO_2)}$ tuy chỉ làm cho hàm lượng Mn trong xỉ giảm một chút, nhưng thực tế lượng xỉ tăng lên đã làm tăng lượng Mn trong xỉ. Ngoài ra tăng độ kiềm của xỉ làm cho nhiệt độ chảy của xỉ tăng lên làm cho FeMnC quá nhiệt, Mn bốc hơi và tổn thất tăng lên.

Tóm lại với phương pháp luyện FeMnC có trợ dung nên khống chế độ kiềm của xỉ $\frac{(CaO)}{(SiO_2)}$ trong phạm vi 1,2 - 1,4 là tốt, xỉ sẽ có thành phần sau: SiO₂ 25 - 32%, Al₂O₃ 8 - 13%, CaO 35 - 43%, MgO 3 - 5%.

Trong xỉ một phần (CaO) có thể thay thế bằng (MgO) nên có xường đã dùng dolomit thay cho vôi để nâng hàm lượng (MgO) 5 - 10%. Như vậy độ kiềm có thể nâng lên 1,6 - 1,8 làm cho hàm lượng Mn còn lại trong xỉ giảm thêm một bước xuống tới dưới 5% mà không tăng tiêu hao điện và bốc hơi tổn thất Mn.

Luyện FeMnC có trợ dung, phân bố Mn đại thể như sau: 78 - 82% vào ferro, 8 - 10% vào xỉ còn ~ 10 - 12% bốc hơi.

(P₂O₅) rất không ổn định trong điều kiện luyện FeMnC, rất dễ bị hoàn nguyên. Một phần P hoàn nguyên bốc hơi tự thoát ra khỏi lò, còn phần lớn đi vào ferro làm giảm chất lượng ferro.

Phân bố của P trong luyện FeMnC như sau: 60 - 68% vào ferro, 5 - 10% vào xỉ và 30 - 35% bốc hơi. Để hạn chế (P₂O₅) hoàn nguyên là không thể, cho nên giảm P trong ferro chỉ bằng cách giảm P trong liệu lò, chủ yếu là nâng cao chất lượng quặng Mn.

Phương pháp không trợ dung thì điều kiện hoàn nguyên MnO kém. Lượng P vào xỉ rất ít, nên khống chế lượng chất hoàn nguyên thích đáng để không những ngoài luyện được FeMnC ra còn thu được xỉ giàu Mn (38 - 42%) và chứa ít P (0,015 - 0,03%) dùng làm nguyên liệu luyện SiMn chứa P thấp.

Phương pháp không trợ dung, khống chế được Mn trong xỉ ở phạm vi 38 - 42% có thể luyện được FeMnC chứa Si và P trong phạm vi quy định. Nếu lượng Mn trong xỉ quá cao sẽ tăng tác dụng phá hoại áo lò là gạch cacbon. Thành phần xỉ MnO 47 - 51%, SiO₂ 34 - 40%, CaO 5 - 6%, Al₂O₃ 7 - 10%, MgO 0,8 - 1,5%, FeO 0,5 - 1,0%, P 0,015 - 0,03%, nhiệt độ chảy của xỉ 1573 - 1623K. Sự phân phối của Mn như sau: vào ferro 60 - 62%, vào xỉ 30 - 32% bốc hơi 8 - 10%.

Nguồn gốc S trong ferro chủ yếu là trong than cốc. Nếu có S hữu cơ thì sẽ bốc hơi, còn muối sunfat tạo thành MnS hoặc CaS hoà tan vào xỉ. Thường S có 1% vào ferro, khi luyện FeMnC chứa $S < 0,03\%$ không cần phải có biện pháp xử lý đặc biệt gì.

Các yếu tố quyết định hàm lượng Si vào ferro là độ kiềm của xỉ, lượng dư chất hoàn nguyên và nhiệt độ lò. Nếu nhiệt độ nôi lò (bụng lò) không cao phần lớn SiO_2 trong xỉ hình thành hợp chất ($MnO.SiO_2$) hoặc ($CaO.SiO_2$) nên mức độ hoàn nguyên của Si không cao, thông thường có thể khống chế trong phạm vi không quá 1,5 - 2,0%.

3.4.4. Công nghệ luyện

Luyện FeMnC có thể trong các lò điện hoàn nguyên lớn, nhỏ và trung bình theo phương pháp liên tục, lớp áo lò làm việc xây bằng gạch cacbon. Tính lỏng của xỉ tốt, lực bào mòn tương đối mạnh, cộng thêm ferro để làm cho lớp gạch làm việc thoát cacbon, cho nên tuổi thọ thấp hơn luyện FeSi.

Để tăng tuổi thọ cho áo lò, trong quá trình luyện thường chất đủ chất hoàn nguyên và không để cho ferro quá nhiệt lớn cũng như lưu lại lâu trong nôi lò.

Liệu lò phải cân đồng tự động theo đúng phối liệu: than, quặng, vôi, rồi từng mẻ một lần lượt chất liệu vào lò qua phễu và ống nạp. Lò kín thì ống nạp liệu phải luôn đẩy áp liệu.

Liệu lò chất vào phủ kín quanh các điện cực, vùi quanh điện cực một cột liệu có chiều cao nhất định, đảm bảo cho khí thoát lên đều trên toàn mặt liệu và quặng được gia nhiệt để phân giải và hoàn nguyên tốt. Như vậy sẽ giảm được tổn thất nhiệt và tổn thất Mn do bốc hơi.

Điều quan trọng nhất làm sao cho liệu tụt xuống đều đặn (tức là ăn liệu đều) đảm bảo để lò làm việc bình thường, liệu tụt xuống đều đặn tức là liệu trước khi vào vùng nhiệt độ cao đã phân giải và hoàn nguyên thành MnO, toàn bộ liệu được gia nhiệt tốt.

Hiện tượng kết tảng và treo liệu trong quá trình luyện phá hoại tình trạng làm việc bình thường của lò, còn hiện tượng sập liệu có thể là liệu ướt và liệu còn chứa oxit hoá trị cao rơi vào vùng nhiệt độ cao, nước bốc hơi, hoàn nguyên oxit hoá trị cao rất mãnh liệt sinh ra áp lực khí lớn làm cho cả vùng liệu được tích nhiệt và phun bắn xỉ lỏng ra khỏi lò.

Để giảm kết khối và treo liệu phải luôn xăm liệu tránh để khí lò tích lại không thoát lên được, hiện tượng khí lò bị tích lại còn hình thành các lỗ khí nhỏ làm tăng tổn thất Mn.

Như đã phân tích ở trên, nhiệt độ sôi của Mn thấp dễ bốc hơi nên quá trình luyện có thể dùng chế độ điện với điện áp thấp để tránh cục bộ ở nôi lò ferro quá nhiệt. Nhưng điện áp thứ cấp không thể quá thấp ảnh hưởng đến năng suất lò làm tăng tiêu hao điện. Do đó cần dùng điện áp thứ cấp sao cho thích hợp, dùng điện áp thứ cấp tương đối thấp,

khác với luyện FeSi là khí lò hầu như vẫn thoát lên đều đặn trên toàn bộ mặt liệu, chỉ quanh các điện cực là có mạnh hơn chút ít.

Trong quá trình luyện do nhiệt độ trong lò tương đối thấp, phản ứng phân giải và thu nhiệt của oxit hoá trị cao trong lớp liệu dày, vùng phản ứng rộng nên nhiệt độ ra khỏi miệng lò thấp hơn luyện FeSi chỉ khoảng 673K nên ngọn lửa của khí lò có màu vàng.

Tiêu chí của phán đoán tình trạng làm việc bình thường của lò là tính thấu khí của mặt liệu tốt, bốc lửa đều, liệu lò tụt xuống đều đặn, điện cực cắm ngập vào liệu lò đủ chiều sâu, các chỉ tiêu kỹ thuật tốt. Đối với lò kín, áp lực trong lò ổn định. Áp lực trong lò kín ổn định, bình thường là hơi dương (0 ~ 29,42 Pa) chính là để duy trì tính ổn định của lượng khí và thành phần khí lò thoát ra. Hàm lượng H_2 trong khí lò nên dưới 8%, oxy dưới 3%. Nếu để cho áp lực trong lò quá dương dễ làm cho không khí đỉnh lò bốc khói phụt lửa. Nhưng để âm thì không khí lạnh sẽ bị hút vào làm cho oxy trong khí than tăng lên dễ cháy nổ.

Tình trạng làm việc không bình thường của lò bao gồm:

Chất hoàn nguyên không đủ: hàm lượng Si trong ferro giảm, P tăng; điện cực cắm ngập quá sâu, than không đủ làm cho C trong gạch bị tẩm thực. Luyện có trợ dung thì còn làm cho tổn thất Mn trong xỉ tăng lên. Do vậy phải chất thêm cốc quanh điện cực hoặc phối liệu tăng thêm than cốc.

Chất hoàn nguyên quá nhiều do điện trở của liệu lò giảm, điện cực cắm ngập không được sâu làm cho tổn thất nhiệt và khí hoá tổn thất Mn tăng lên, hàm lượng Si tăng. Như vậy phải kịp thời chất thêm quặng Mn quanh điện cực hoặc phối liệu tăng thành phần quặng.

Không chế độ kiềm $\frac{(CaO)}{(SiO_2)} = 1,2 \sim 1,4$ thì suất thu hồi Mn cao, thao tác thuận lợi.

Vì vậy cho nên trong quá trình sản xuất cần phải định kỳ phân tích độ kiềm, ngoài ra thường xuyên phán đoán độ kiềm cao thấp để kịp bổ sung điều chỉnh phối liệu. Khi độ kiềm của xỉ quá cao, điện trở của xỉ giảm, điện cực tự nhấc lên, dễ phụt lửa, tính lỏng của xỉ kém, dễ đóng bờ trong thùng chứa, mặt xỉ đen nhiều lỗ, làm nguội dễ vụn thành bột. Khi độ kiềm của xỉ quá thấp thì điện cực cắm ngập sâu, xỉ loãng, mặt xỉ bị co nhân, trong xỉ kéo theo nhiều Mn.

Căn cứ vào hàm lượng Si trong ferro mà quyết định lượng nạp chất hoàn nguyên và độ kiềm của xỉ. Si cao, độ kiềm thấp nên cho thêm vôi và đồng thời điều chỉnh phối liệu vôi; nếu chất hoàn nguyên quá nhiều nên giảm 1/2 than cốc ngay trong 1 đến 2 lần nạp liệu hoặc tính lại phối liệu.

Hàm lượng MnO có tác dụng oxy hoá điện cực, phân giải oxit Mn hoá trị cao thành khí có tính oxy hoá làm cháy hao điện cực và cacbon trong phối liệu. Thí dụ luyện FeSi cứ mỗi kW.h tương ứng tiêu hao 5,23 kg cacbon, còn luyện FeMn thì nâng lên đến 9,68 kg cacbon.

Nói chung hàm lượng Si trong ferro càng cao hàm lượng Mn trong xỉ càng thấp. Trong điều kiện đảm bảo Si phù hợp yêu cầu của sản phẩm, để tăng suất thu hồi Mn thường khống chế hàm lượng Si trong ferro 1,5 - 2,5%.

Tính đến mức độ dao động của thành phần liệu và ferro, nên khống chế hàm lượng Mn trong ferro cao hơn giới hạn dưới cho phép ~ 2% và P thấp hơn giới hạn trên cho phép của sản phẩm 0,05%.

Căn cứ vào dung lượng lò lớn nhỏ mà quyết định số lần ra ferro, lò lớn mỗi ca chỉ nên ra 4 ~ 5 lần, lò nhỏ nên rút lại 1/2 số lần, khoảng 2 - 3 lần. Tháo ferro thường xỉ và ferro cùng chảy ra. Sau đó phần lớn xỉ tràn qua miệng chảy vào thùng chứa xỉ. Ra xong, nút lỗ bằng vữa chịu lửa, nút sâu và đẩy lỗ tháo. Dùng cần trục chuyển thùng chứa ferro đến nơi đúc, còn xỉ thì chuyển đến nơi phun nước đập vụn.

Trước khi đúc, nghiêng thùng để đổ và cào sạch xỉ sau đó mới đúc ferro vào khuôn. Mỗi khuôn không nên rót quá đầy, để cách miệng khoảng 300 mm.

Luyện bằng phương pháp có trợ dung, luyện 1 tấn FeMnC (76% Mn) tiêu hao điện 3000 - 3500 kW.h/t, thu hồi Mn 68 - 75%. Chi phí cho giá thành sản xuất thì nguyên liệu là một hạng mục chủ yếu chiếm tới 65 - 70% cho nên luôn chú ý giảm tổn thất Mn là điều quan trọng để giảm giá thành.

3.4.5. Tính phối liệu

Tính toán phối liệu dựa vào phân tích thành phần nguyên liệu và kinh nghiệm thực tế sản xuất. Thí dụ:

1. Thành phần nguyên liệu

Thành phần nguyên liệu xem ở bảng 3-9.

Bảng 3-9

Thành phần Tên gọi	Mn, %	Fe, %	P, %	SiO ₂ , %	CaO, %	C, %
Quặng Mn hỗn hợp	34	10	0,12	9	1,5	
Than cốc						83
Vôi					85	

Hàm lượng nước trong than cốc khoảng 10%.

2. Các thông số để tính

1) Phân phối các nguyên tố xem ở bảng 3-10.

Bảng 3-10

Nguyên tố \ Phân phối, %	Vào ferro	Vào xỉ	Bốc hơi
Mn	78	10	12
Fe	95	5	-
P	75	5	20

2) Độ kiềm của xỉ $B = 1,4$.

3) Thành phần FeMnC:

Mn 66%, Si 2%, C 6,5%, P < 0,3%, tổng các loại tạp chất trừ Fe là 0,5%.

4) Lượng than tổn thất qua tháo theo ferro và cháy ở mặt liệu khoảng 10%.

5) Tính lượng than cốc và vôi cho 100 kg quặng.

3. Tính phối liệu

1) Tính trọng lượng và thành phần ferro

Tổng lượng Mn, Fe và P có trong quặng vào ferro:

$$100 \times 34\% \times 78\% + 100 \times 10\% \times 95\% + 100 \times 0,12\% \times 75\% \\ = 26,52 + 9,5 + 0,09 = 36,11 \text{ kg}$$

Tỷ lệ của Mn, Fe, P chiếm trong FeMnC:

$$100\% - C\% - Si\% - \text{khác}\% = 100\% - 6,5\% - 2,0\% - 0,5\% = 91\%$$

Như vậy 100 kg quặng Mn thu được lượng ferro:

$$\frac{36,11}{91\%} = 39,68 \text{ kg}$$

Thành phần ferro:

$$Mn = \frac{100 \times 34\% \times 78\%}{39,68} = \frac{26,52}{39,68} = 66,8 \%$$

$$P = \frac{100 \times 0,12\% \times 75\%}{39,68} = \frac{0,09}{39,68} = 0,268 \%$$

Trong ferro chứa lượng Si là: $39,68 \times 2\% = 0,7936 \text{ kg}$

chứa lượng C là: $39,68 \times 6,5\% = 2,579 \text{ kg}$

2) Lượng than cốc cần dùng xem ở bảng 3-11.

Tính đến lượng than mất đi khi tháo ferro và cháy trên mặt liệu quy đổi với hàm lượng nước 10%.

Than cốc cần dùng là:

$$11,9702 + 0,83 + 0,9 + 0,9 = 17,8048 \text{ kg}$$

3) Lượng vôi cần dùng:

$$\text{Lượng SiO}_2 \text{ trong xỉ: } 100 \times 9\% \frac{0,7936 \times 60}{28} = 9 - 1,7 = 7,3 \text{ kg}$$

Lượng vôi cần thiết:

$$\frac{\text{SiO}_2 \times 1,4 - (100 \times 1,5\%)}{0,85} = \frac{7,3 \times 1,4 - 1,5}{0,85} = 10,26 \text{ kg.}$$

Bảng 3-11

Hợp chất	Phản ứng	Lượng than cần dùng, kg
MnO	$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$ $12 : 55$ $X_{1-2} \quad 100 \times (0,78 + 0,12) \times 0,34$	$\frac{100 \times 0,34 \times (0,78 + 0,12) \times 12}{55} = 6,676$
FeO	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ $12 : 56$ $x_{2-2} \quad 100 \times 0,1 \times 0,95$	$\frac{100 \times 0,1 \times 0,95 \times 12}{56} = 2,035$
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ $24 : 28$ $x_{3-2} \quad 0,7936$	$\frac{0,7936 \times 24}{28} = 0,6802$
MnC	Chứa cacbon	2,579
		Tổng 11,9702

4) Tỷ lệ của phối liệu là:

Quặng Mn hỗn hợp: 100 kg

Than cốc: 17,80 kg

Vôi: 10,26 kg.

3.5. CÔNG NGHỆ LUYỆN HỢP KIM SILICOMANGAN

Hợp kim SiMn là chất khử oxy phức hợp thường dùng nhất hiện nay, đồng thời lại là chất khử cho sản xuất FeMn cacbon vừa và thấp cũng, như sản xuất kim loại Mn.

Hợp kim SiMn có thể luyện trong lò điện hoàn nguyên liên tục ở tất cả các loại dung lượng lớn, nhỏ và vừa. Xu thế thế giới hiện nay hướng theo quy mô lò lớn và kín. Nam Phi đã có lò điện hoàn nguyên sản xuất SiMn 88.000 kVA đưa vào sản xuất từ năm 1975, các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật rất tốt.

Cũng như các sản phẩm ferro, hợp kim SiMn ở các nước trên thế giới cũng đã có tiêu chuẩn riêng của mình.

Dùng làm nguyên liệu (chất hoàn nguyên) để sản xuất các loại FeMn chứa cacbon khác nhau thường có 4 loại như ở bảng 3-12.

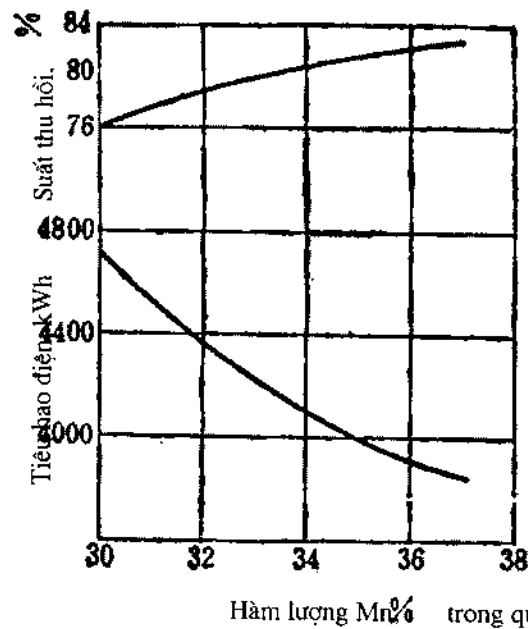
Bảng 3-12

Chủng loại	Si %	Mn %	C %	P %	Sử dụng để sản xuất FeMn
	≥		≤		
SiMn0	23,0	65,0	0,3	0,19	FeMn83 C0,4
SiMn1	20,0	66,0	0,5	0,19	FeMn80 C0,7
SiMn2	19,0	67,0	0,8	0,19	FeMn78 C1,0
SiMn3	17,0	68,0	1,3	0,19	FeMn75 C1,5

Nguyên liệu để sản xuất hợp kim SiMn gồm có: quặng Mn, xỉ giàu Mn, quặng silic, than cốc... Quặng Mn có thể là quặng hỗn hợp mấy loại quặng Mn bao gồm cả xỉ giàu Mn hoặc là một loại quặng và phải đảm bảo tỷ lệ Mn/Fe và P/Mn đúng yêu cầu mới có thể luyện được sản phẩm hợp quy cách. Như ở bảng 3-13 hàm lượng Mn trong quặng càng cao thì các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật càng tốt. Hình 3-9 cho ta thấy phẩm vị quặng Mn có ảnh hưởng đến các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật luyện SiMn. Hàm lượng SiO₂ trong quặng Mn thường không hạn chế, tức là có thể dùng quặng Mn chứa tới 30 - 40% SiO₂ càng tạo cho ta khả năng sử dụng hợp lý được nguồn tài nguyên thiên nhiên của đất nước.

P₂O₅ trong quặng sẽ vào hợp kim nhiều nên cần hạn chế. Cỡ hạt thường dùng khoảng 10 ~ 80 mm, nhỏ hơn 10 mm không vượt quá 10%.

Quặng silic yêu cầu SiO₂ ≥ 97%, P₂O₅ ≤ 0,02%, độ cục 10 - 40 mm không dính bùn đất. Than cốc yêu cầu C cố định ≥ 84%, tro ≤ 14%, độ cục 3 - 13 mm (lò nhỏ), 5 - 25 mm (lò lớn).



Hình 3-9. Ảnh hưởng của phẩm vị Mn trong quặng đến suất thu hồi Mn và lượng điện tiêu hao của sản xuất SiMn

Bảng 3-13

Luyện loại hợp kim SiMn	Yêu cầu		
	Mn % $\geq$	Mn/Fe $\geq$	P/Mn $\geq$
SiMn 0	37	7	0,0020
SiMn 1	35	6	0,0025
SiMn 2	33	5,5	0,0025
SiMn 3	31	5,0	0,0025
Mn65Si20	31	4,5	0,0025
Mn60Si17	30	4,5	0,0030
Mn60Si14	30	3,5	0,0035

Với yêu cầu như luyện FeMnC.

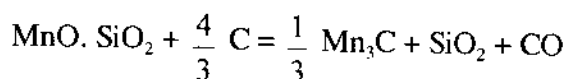
Thông thường luyện SiMn phải khống chế chặt chẽ thành phần xỉ mới đảm bảo hoàn nguyên tốt SiO_2 và dễ tháo xỉ.

$$(\text{SiO}_2) = 34 \div 42\% ; \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 0,6 \div 0,8 ; (\text{Mn}) < 8\%.$$

Oxit mangan hoá trị cao không ổn định, thu nhiệt, bị phân giải và bị CO hoàn nguyên thành MnO. Trong phạm vi nhiệt độ 1373 - 1473K hoàn toàn tồn tại MnO. MnO rất ổn định, chỉ có thể bị C trực tiếp hoàn nguyên. Phản ứng hoàn nguyên MnO thực tế là

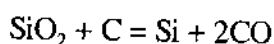
phản ứng hoàn nguyên tiến hành trong dung dịch xỉ silicat mangan vì trong liệu lò chứa SiO_2 tương đối lớn, MnO chưa kịp hoàn nguyên thì đã phản ứng kết hợp với SiO_2 thành muối silicat mangan. Đây chính là dạng tồn tại chính của hoàn nguyên Si và Mn.

Do Mn và C có thể tạo thành hợp chất ổn định Mn_3C nên dùng C để hoàn nguyên MnO thì không thể được Mn nguyên chất mà là Mn_3C :

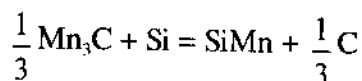


FeO trong liệu dễ hoàn nguyên hơn MnO . Sẽ hoàn nguyên trước và kết hợp với Mn hoàn nguyên ra sau tạo thành FeMn cải thiện rất nhiều điều kiện cho hoàn nguyên MnO .

Nhiệt độ lên cao, hoàn nguyên tiếp SiO_2 theo phản ứng sau:



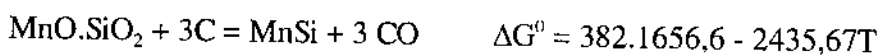
Si và Mn tạo thành MnSi còn ổn định hơn cả Mn_3C , nên khi Si gặp Mn_3C thì C sẽ bị đẩy ra khỏi Mn_3C theo phản ứng sau:



kết quả là hàm lượng C trong hợp kim giảm thấp.

Nếu Si hoàn nguyên càng nhiều thì C bị đẩy ra khỏi hợp kim càng nhiều hay nói cách khác Mn_3C bị phân huỷ càng triệt để, dẫn đến hàm lượng C trong hợp kim càng thấp.

Phản ứng tổng của C hoàn nguyên các oxit sản xuất SiMn như sau:



Chính sản phẩm là hợp kim SiMn đã cải thiện nhiều cho điều kiện hoàn nguyên các oxit. Trong hợp kim Si càng thấp thì nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên của SiO_2 cũng càng thấp. Thí dụ: luyện MnSi_{20} nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên SiO_2 là 1763K, nhưng luyện MnSi_{14} thì nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên chỉ là 1748K.

Công nghệ sản xuất hợp kim SiMn cơ bản như công nghệ luyện FeMnC . Tuy vậy việc khống chế quá trình sản xuất khó hơn một chút, nên thao tác càng cần phải chuyên tâm hơn, phán đoán và xử lý phải chuẩn xác và kịp thời hơn.

Để lò làm việc bình thường là điện cực cắm ngập hợp lý, tụt liệu đều, miệng lò bốc lửa đều, thành phần ổn định, các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật tốt. Phối liệu chuẩn xác là điểm mấu chốt đảm bảo lò làm việc bình thường.

Phối liệu chủ yếu là tính lượng cacbon. Nếu chất hoàn nguyên quá nhiều độ dẫn điện của liệu tăng, tăng dòng dẫn đến điện cực bị nhấc lên, "nồi lò" thu nhỏ lại, phụt lửa, sập liệu tăng lên. Quan sát miệng lò thì như hiện tượng quá nhiều chất hoàn nguyên của

luyện FeSi, do quá nhiều chất hoàn nguyên nên SiO_2 hoàn nguyên nhiều làm cho hàm lượng Si tăng cao. Ngược lại lượng dư C lớn quá, điện cực bị nhấc lên quá cao làm nhiệt độ đáy lò thấp, hàm lượng Si trong hợp kim lại bị hạ thấp. Chất hoàn nguyên không đủ, điện cực cắm ngập sâu, lửa bốc lên trên miệng lò giảm, mặt liệu tối do là chất hoàn nguyên không đủ (SiO_2) trong xỉ cao, xỉ sệt, khi tháo hợp kim: xỉ và hợp kim lẫn vào nhau khó tách, thành phần sản phẩm Si thấp và C cao.

Tính lượng C căn cứ vào phương trình phản ứng nhưng phải tính đến một số điều kiện thực tế thường xảy ra. Thí dụ độ kiềm xỉ lớn làm xỉ loãng, khi ra hợp kim kéo theo nhiều liệu sống, phối liệu cần nhiều C hơn, nhưng khi miệng tháo của lò đã cũ lỗ to khi tháo hợp kim cũng kéo theo cả than cốc ra ngoài, như vậy phối liệu C phải nhiều hơn để bổ sung.

Độ kiềm có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình luyện.

Độ kiềm cao quá, nhiệt độ hình thành xỉ thấp quá, nhiệt độ lò khó nâng cao, cho nhiều CaO sẽ kết hợp với SiO_2 thành muối silicat như vậy hoàn nguyên phần SiO_2 này rất khó, không thể nâng hàm lượng Si trong sản phẩm lên được. Ngoài ra độ kiềm quá cao, xỉ quá loãng ra hợp kim sẽ mang theo liệu sống, miệng tháo dễ bị phá hoại, lỗ ra hợp kim khó bịt kín nên độ kiềm quá cao là không có lợi. Độ kiềm thấp quá xỉ lại trở nên xệt, khó tháo, dễ tích xỉ lại ở nôi lò, độ kiềm thấp thì điện trở lớn làm cho phụ tải cấp không đủ, nhiệt độ lò thấp, "nôi lò" thu nhỏ, tốc độ xuống liệu chậm, năng suất thấp. Nhiệt độ lò thấp xỉ xệt khó hoàn nguyên SiO_2 làm cho sản phẩm chứa Si thấp C cao và găm Mn vào xỉ nhiều, tổn thất nguyên tố hợp kim tăng.

Trong sản xuất phán đoán độ kiềm bằng cách xem lượng xỉ và tính lỏng của xỉ, trường hợp bình thường lượng xỉ và lượng hợp kim dao động trong một phạm vi nhất định, nếu xỉ quá nhiều hợp kim sẽ ít nói lên độ kiềm cao; ngược lại lượng xỉ ít khó tháo, khi tháo hợp kim dính nhiều xỉ nói lên độ kiềm thấp. Độ kiềm và tính lỏng của xỉ có tương quan trực tiếp với nhau, xỉ loãng độ kiềm cao, xỉ xệt độ kiềm thấp.

SiO_2 là oxit khó hoàn nguyên, mức độ hoàn nguyên của SiO_2 có liên quan đến lượng dùng chất hoàn nguyên, đặc biệt là nhiệt độ lò. Khi hàm lượng trong hợp kim tương đối thấp nên tăng lượng dùng chất hoàn nguyên và chủ yếu là làm sao tăng nhiệt độ lò.

Trong phương pháp luyện liên tục, nhiệt độ chảy của xỉ ảnh hưởng rất lớn đến nhiệt độ lò. Luyện hợp kim SiMn, SiO_2 và MnO trong xỉ ở nhiệt độ 1240°C hình thành thể cùng tinh nhiệt độ chảy thấp, mà nhiệt độ bắt đầu hoàn nguyên để hoàn nguyên MnSO_3 được 20% Si là 1490°C , bởi vậy vấn đề khó nhất của luyện SiMn chứa Si cao là nhiệt độ lò.

Phẩm vị và độ cực quặng Mn có ảnh hưởng đến nhiệt độ lò. Phẩm vị Mn trong quặng cao thì lượng xỉ ít, nhiệt độ lò dễ nâng lên. Độ cực của quặng Mn lớn, tính thẩu

khí tốt, toàn miệng lò bốc lửa đều, từng lớp liệu tụt xuống đều đặn. Liệu lò được sấy nóng tốt, rơi vào vùng phản ứng nhiệt độ liệu đã được nâng cao.

Đồng thời cục liệu lớn nóng chảy chậm, nhiệt độ hình thành xỉ cũng cao đều có lợi cho nâng cao nhiệt độ lò.

Nâng cao hàm lượng Si cần có thành phần xỉ thích hợp. Thực tiễn sản xuất cho biết độ kiểm $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ trong phạm vi 0,5 - 0,7 thì hàm lượng Si là cao. Ngoài ra trong xỉ còn một lượng MgO, khoảng 5 - 7%, có thể cải thiện tính lỏng của xỉ cũng lợi cho việc nâng cao nhiệt độ lò, tạo điều kiện xúc tiến hoàn nguyên SiO_2 .

Chiều dài đầu làm việc của điện cực có ảnh hưởng trực tiếp đến nhiệt độ lò. Lò điện dung lượng 9000 - 12500 kVA luyện hợp kim SiMn chiều sâu của đoạn điện cực cắm ngập khoảng 1,2 - 1,4 m, điện áp làm việc 130 - 145 V, lò 3000 - 6000 kVA chiều sâu cắm ngập điện cực 600 - 800 mm.

Ngoài ra, tường lò đoạn có lỗ tháo hợp kim càng luyện càng mỏng, nên lỗ tháo lớn quá, hợp kim chảy ra kéo theo nhiều liệu sống phía trên cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ lò và ảnh hưởng đến hàm lượng Si trong hợp kim.

Suất thu hồi Mn là một trong những chỉ tiêu quan trọng của luyện SiMn, nâng cao suất thu hồi Mn thì cần giảm Mn vào xỉ và theo khí lò thoát ra ngoài.

Lượng Mn trong xỉ có liên quan đến độ kiểm xỉ, thống kê sản xuất ở một số nhà máy ở nước ngoài cho ta mối quan hệ như ở bảng 3-14.

Bảng 3-14

Độ kiểm $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	0,21-0,3	0,24-0,4	0,41-0,5	0,51-0,60	0,61-0,7	0,71-0,8	0,81-0,9
Mn trong xỉ	10,3	9,6	8,35	8,41	7,25	5,76	4,88

Độ kiểm cao thì hàm lượng Mn trong xỉ giảm, nhưng không thể kết luận là độ kiểm càng cao thì suất thu hồi Mn càng cao, vì độ kiểm cao lượng xỉ sẽ nhiều tuy lượng % Mn trong xỉ giảm nhưng tổng lượng Mn đi theo xỉ không nhất định ít. Theo kinh nghiệm độ kiểm tăng từ 0,2 lên 0,7 - 0,8, suất thu hồi của Mn tăng theo độ kiểm, sau đó độ kiểm tiếp tục tăng thì suất thu hồi Mn ngược lại giảm.

Để giảm lượng Mn theo khí lò bay đi cần tránh để vùng nhiệt độ cao quá tập trung để giảm Mn bốc hơi. Điện áp thứ cấp không nên quá cao, điện cực cắm ngập sâu, cột liệu cao. Như vậy hơi Mn sẽ được cột liệu hấp phụ triệt để, giảm tổn thất Mn bốc hơi theo khí lò.

Luyện trong lò kín thì phán đoán tình trạng lò qua liệu (độ hạt thành phần), vị trí điện cực, độ kiểm của xỉ, thành phần xỉ và hợp kim, lượng xỉ, cũng cần kiểm tra thành phần khí lò, thay đổi nhiệt độ các vùng trong thân lò nữa. Thí dụ:

1. Áp lực khí lò dao động, cục bộ nhiệt độ nắp lò lên cao nói lên trong lòng lò có hiện tượng cục bộ trào xỉ và phụt lửa.

2. Áp lực khí lò tăng lên, nhiệt độ nắp lò không cao, dòng thứ cấp tụt nói lên trong lò có hiện tượng sập liệu.

3. Áp lực khí lò tăng lên, nhiệt độ nắp lò nâng cao, điện cực nâng hạ liên tục chứng tỏ có hiện tượng đảo xỉ trong lò.

4. Hàm lượng H_2 trong khí lò tăng lên đột ngột, mà độ ẩm của liệu không thay đổi nói lên thiết bị làm nguội bị hỏng nặng, chảy nước, nên ngừng lò xử lý.

Hàm lượng khí oxy tăng lên nói lên hệ thống bịt kín không tốt.

Một số nhà máy của Nga đã có kinh nghiệm luyện SiMn bằng Al tính kiểm thay cho silicat đã tăng sản lượng, giảm tiêu hao điện, suất thu hồi Mn và Si đều nâng cao.

Gần đây người ta tiến hành nghiên cứu khử P ngoài lò hợp kim SiMn dùng cho luyện thép chất lượng và thép đặc biệt mà không phải tuyển chọn nguyên liệu đặc biệt như quặng Mn chứa P thấp hoặc phải luyện tạo xỉ Mn cao P thấp.

Dùng chất trợ dung kiềm tính xử lý hợp kim SiMn chứa Si trên 20% chất trợ dung tính kiềm như hệ CaO - CaF_2 , CaO - Thuỷ tinh, NaO_2 - CaO, K_2O - CaO ... Các chất trợ dung này khử P ngoài lò rất có hiệu quả đối với hợp kim SiMn chứa Si trên 20% (tất nhiên Si < 20% thì hiệu quả không cao) hiệu quả khử P có thể đạt tới 90%. Kết quả xử lý xem ở bảng 3-15.

Bảng 3-15

Thành phần hợp kim SiMn trước xử lý, %			Nhiệt độ xử lý, °C	Thành phần trợ dung, %				Thành phần SiMn sau xử lý, %			Hiệu quả khử P, %
Mn	Si	P		CaO	CaF_2	thuỷ tinh	khác	Mn	Si	P	
60,07	27,84	0,34	1350	60	40			59,55	27,12	0,02	94,1
54,06	34,69	0,48	1350	60		20	MnO ₂	54,7	33,36	0,021	96,6
58,8	30,57	0,198	1350	60	20		Na ₂ O ₂	58,4	30,75	0,02	90

Nhiệt độ xử lý chỉ cần trên nhiệt độ chảy của hợp kim, để có thể đạt được hiệu quả mong muốn. Tháo hợp kim ra cho ngay chất trợ dung vào xử lý.

Tính phối liệu cho luyện hợp kim SiMn

1. Thành phần nguyên liệu

Yêu cầu quặng Mn hỗn hợp $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}} \geq 4,5$, $\text{P/Mn} < 0,0025$

Thành phần hoá học của nguyên liệu xem bảng 3-16.

Bảng 3-16

Tên gọi	Mn %	P %	FeO %	SiO ₂ %	CaO %	MgO %	Al ₂ O ₃ %
Quặng Mn hỗn hợp	30	0,061	3,0	23,9	9	1,1	4,3
Than cốc	%C cố định	Tro, %	Chất bôi, %				
	82	15	20				
	Thành phần tro		6	45	4	1,2	3
Quặng silic		0,008	0,5	97			

Hàm lượng nước trong cốc 10%.

2. Điều kiện đã biết

1) Phân phối của các nguyên tố

Phân phối của các nguyên tố xem bảng 3-17.

Bảng 3 - 17

Nguyên tố	Vào hợp kim, %	Vào xỉ, %	Bốc hơi, %
Mn	78	10	12
Fe	95	5	0
Si	40	50	10
P	85	5	10

2) Thành phần hoá học của SiMn:

Mn 70%, Si 20%, C 1%, Fe 8%, P 0,18%

3) Than chảy ra ngoài theo hợp kim và cháy trên mặt liệu 10%.

4) Tính theo 100 kg quặng Mn hỗn hợp.

3. Tính

1) Trọng lượng hợp kim

$$\text{Lượng hợp kim: } \frac{100 \times 30\% \times 78\%}{70\%} = 33,4 \text{ kg}$$

$$\text{trong đó: Trọng lượng Si : } \frac{100 \times 30\% \times 78\%}{70\%} \times 20\% = 6,7 \text{ kg}$$

$$\text{Hàm lượng P: } \frac{100 \times 0,061\% \times 85\%}{33,4} \times 100\% = 0,155\%$$

2) Lượng than cốc cần dùng (xem bảng 3-18).

Bảng 3-18

Hợp chất	Phản ứng	Lượng than cần dùng (kg)
MnO	$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$	$\frac{100 \times 0,3 \times (0,78 + 0,12) \times 12}{55} = 5,9$
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	$\frac{6,7(0,4 + 0,1)}{0,4} \times \frac{24}{28} = 6,87$
FeO	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	$\frac{100 \times 3\% \times 95\% \times 12}{72} = 0,48$
Hợp kim SiMn	Chứa cacbon	$\frac{100 \times 30\% \times 78\% \times 1\%}{70\%} = 0,334$
		Tổng 13,584

Tính đến tổn thất than cốc do cháy và chảy ra theo dòng hợp kim 10% :

$$\text{Lượng than cốc: } 13,584 \div 0,82 \div 0,9 = 20,4 \text{ kg}$$

3) Lượng quặng silic:

$$\left(\frac{6,7}{0,4} \times \frac{60}{28} - 23,9 \right) \div 0,97 = 12,4 \text{ kg}$$

4) Độ kiềm của xỉ:

$$\text{Lượng xỉ : } \frac{(12,4 \times 0,97 + 23,9 + 20,4 \times 0,15 \times 0,45) \times 0,5}{0,4} = \frac{18,67}{0,4} = 46,7 \text{ kg}$$

(SiO₂) trong xỉ luyện SiMn khoảng 38 - 42%, chọn 40%.

Độ kiềm:

$$\left(B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} \right) = \frac{9 + 1,1 + 20,4 \times 0,15 \times (0,04 + 0,012)}{18,67} = \frac{10,1 + 0,159}{0,4} = 0,548$$

Như vậy độ kiềm trên hơi thấp một chút, có thể bổ sung bằng vôi để điều chỉnh cho có độ kiềm thích hợp 0,6 - 0,7. Giả sử độ kiềm là 0,698 thì lượng vôi (CaO 85%) cho thêm vào:

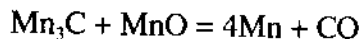
$$\frac{18,67(0,698 - 0,548)}{0,85} = \frac{2,8}{0,85} = 3,3 \text{ kg}$$

5) Thành phần phối liệu:

Quặng Mn hỗn hợp	100 kg
Quặng silic	12,4 kg
Than cốc	20,4 kg
Vôi	3,3 kg

3.6. CÔNG NGHỆ LUYỆN FeMn CHỨA C VỪA VÀ THẤP (TINH LUYỆN FeMn)

Dùng C làm chất hoàn nguyên luyện FeMn chỉ có thể luyện được FeMn chứa C 6 - 7%, còn muốn giảm hàm lượng C là không thể được. Cho dù FeMnC có thể hoàn nguyên được quặng Mn theo phản ứng:



nhưng phản ứng này chỉ có thể thực hiện ở điều kiện nhiệt độ rất cao.

Thực nghiệm đã chứng minh, nhiệt độ hơi cao hơn 1973K chỉ có thể luyện được từ FeMnC (chứa Mn 67 - 71%, C 6,0 - 6,7%) xuống tới FeMnC chứa C không thể thấp hơn 2,5 - 3,0%. Đồng thời nhiệt độ cao Mn bốc hơi mãnh liệt gây tổn thất lớn, điều kiện làm việc của áo lò quá khắc nghiệt nên phương pháp này không có ý nghĩa thực tế.

Trong thực tế, phương pháp luyện FeMn chứa cacbon vừa và thấp ($C \leq 2,0\%$) được sử dụng rộng là phương pháp nhiệt điện silic, tức là dùng hợp kim SiMn hoàn nguyên quặng Mn hoặc xỉ giàu Mn trong lò điện hoàn nguyên. Mấy năm gần đây nhiều quốc gia trên thế giới đã đột phá hoặc cải tiến phương pháp nhiệt điện silic bằng dùng công nghệ mới tinh luyện FeMnC đó là phương pháp thổi oxy và phương pháp thùng trộn ...

3.6.1. Phương pháp nhiệt điện silic

Phương pháp nhiệt điện silic dùng nguyên liệu : quặng Mn, hợp kim SiMn và vôi cho vào lò điện, dựa vào nhiệt của điện nóng chảy liệu, tiến hành tinh luyện khử Si bằng quặng Mn để được FeMn chứa C vừa và thấp.

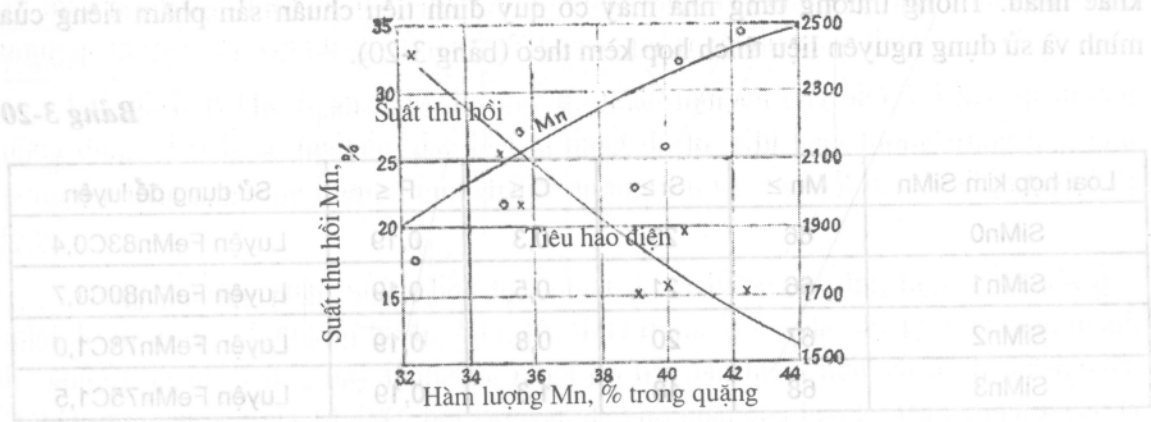
Liệu có thể chất nguội, chất nóng. Bởi vậy có phương pháp chất liệu nguội - Toàn bộ liệu đều là liệu nguội; Phương pháp chất liệu nóng - Quặng Mn và vôi nung nóng, hợp kim SiMn lỏng hoặc quặng Mn và vôi là liệu nguội, hợp kim SiMn lỏng.

Nguyên liệu: Quặng Mn, yêu cầu Mn > 40%, Mn/Fe > 7, P < 0,1%, SiO₂ < 15% ... ở nước ngoài có nhà máy yêu cầu cụ thể cho luyện từng loại sản phẩm như ở bảng 3-19.

Bảng 3-19

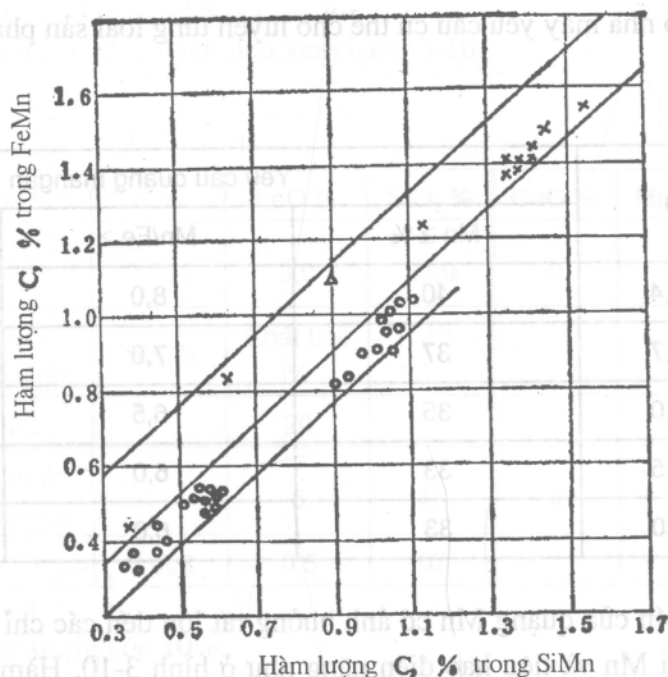
Sản phẩm	Yêu cầu quặng mangan		
	Mn ≥ %	Mn/Fe ≥	P/Mn ≤
FeMn83C0,4	40	8,0	0,002
FeMn80C0,7	37	7,0	0,002
FeMn78C1,0	35	6,5	0,002
FeMn75C1,5	33	6,0	0,002
FeMn75C2,0	33	6,0	0,002

Phẩm vị Mn của quặng Mn có ảnh hưởng rất lớn đến các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật như suất thu hồi Mn và tiêu hao điện năng như ở hình 3-10. Hàm lượng SiO₂ cao làm tăng lượng xỉ, tăng tiêu hao điện và giảm thu hồi Mn. Độ hạt của quặng 5 – 80 mm, thành phần nước dưới 3% và hàm lượng nước có ảnh hưởng nhất định đến các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật. Thí dụ so sánh hai loại quặng Mn hàm lượng nước 10 - 20% và dưới 3% thì suất thu hồi Mn thấp hơn 4 - 6%, sản lượng giảm 10 - 20%.



Hình 3-10. Quan hệ giữa phẩm vị Mn trong quặng với suất thu hồi Mn và tiêu hao điện

Hợp kim SiMn: Hàm lượng C trong ferro sản phẩm quyết định chính ở hàm lượng C trong hợp kim SiMn. Hàm lượng Mn trong quặng Mn cũng có ảnh hưởng đến hàm lượng C trong sản phẩm (hình 3-11).



Hình 3-11. Quan hệ giữa hàm lượng C trong FeMnC thấp và vừa với hàm lượng C trong SiMn, hàm lượng Mn trong quặng

0- hàm lượng Mn trong quặng 40 - 45%; x- hàm lượng Mn trong quặng khoảng 35%;
Δ- hàm lượng Mn trong quặng khoảng 32%

Sản xuất các loại sản phẩm FeMn C vừa và thấp thì dùng các loại hợp kim SiMn khác nhau. Thông thường từng nhà máy có quy định tiêu chuẩn sản phẩm riêng của mình và sử dụng nguyên liệu thích hợp kèm theo (bảng 3-20).

Bảng 3-20

Loại hợp kim SiMn	Mn $\geq$	Si $\geq$	C $\leq$	P $\leq$	Sử dụng để luyện
SiMn0	66	23	0,3	0,19	Luyện FeMn83C0,4
SiMn1	66	21	0,5	0,19	Luyện FeMn80C0,7
SiMn2	67	20	0,8	0,19	Luyện FeMn78C1,0
SiMn3	68	18	1,3	0,19	Luyện FeMn75C1,5

Yêu cầu hàm lượng Mn trong hợp kim SiMn càng cao càng tốt vì như vậy có thể cho phép tăng hàm lượng Fe trong quặng. Fe cao trong quặng Mn có lợi cho tăng tốc độ khử Si, giảm lượng xỉ và giảm tiêu hao điện. Thực tế chứng minh Mn trong SiMn cứ cao

1% thì cho phép Fe trong quặng Mn tăng 0,7 - 1,0%. Hàm lượng Mn trong SiMn thông thường để luyện FeMn cacbon vừa và thấp khoảng 67 - 69%. Độ cục SiMn chất nguội dưới 30 mm, nếu chất nóng cần cào sạch xỉ rồi mới rót vào lò.

Vôi cục, yêu cầu $\text{CaO} > 85\%$, $\text{P} \leq 0,02\%$, $\text{SiO}_2 \leq 3\%$, độ cục 8 - 10 mm, không được dính than và sử dụng vôi bột, vôi sống.

Phản ứng chủ yếu luyện FeMn C vừa và thấp bằng phương pháp nhiệt điện silic là:



MnO và Mn_3O_4 có từ trong quặng Mn và xỉ giàu Mn, sử dụng xỉ giàu Mn luyện được FeMn cacbon vừa và thấp chứa P thấp, nhưng (SiO_2) trong xỉ tương đối cao, kết hợp với (MnO) thành $2\text{MnO}.\text{SiO}_2$ làm cho hoàn nguyên (MnO) trở nên khó khăn. Sử dụng xỉ giàu Mn có thể hoàn nguyên theo phương trình (1), sử dụng quặng Mn thì hoàn nguyên theo phương trình (2) vì quặng Mn chủ yếu là MnO_2 trong lò bị nhiệt phân giải thành Mn_3O_4 .

Các phản ứng luyện kim trên cho thấy dùng vôi nâng cao độ kiềm là có lợi và CaO trong vôi sẽ tác dụng với SiO_2 thành hợp chất ổn định $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ thay thế MnO trong $2\text{MnO}.\text{SiO}_2$ làm cho phản ứng hoàn nguyên càng hoàn toàn. Độ kiềm không nên quá cao vì làm tăng xỉ và xỉ sệt làm phản ứng trì trệ, đồng thời làm cho nhiệt độ lò tăng lên, tăng tiêu hao điện, làm bốc hơi Mn tăng tổn thất. Thực tế sản xuất chỉ khống chế độ kiềm của xỉ trong phạm vi $\left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} \right) = 1,3 \div 1,5$.

Như bảng 3-21 hàm lượng C trong ferro chủ yếu là từ hợp kim đưa vào chiếm tới trên 80%, còn điện cực và các phần khác đưa vào chỉ chiếm một phần nhỏ.

Bảng 3-21

Số lần thống kê	Hàm lượng C% bình quân trong hợp kim SiMn	Lượng C% của hợp kim SiMn đưa vào luyện 1 tấn FeMn	Hàm lượng C% bình quân trong FeMn	%C do hợp kim SiMn đưa vào FeMn
22	1,15	$1,15 \times 1,05^* = 1,21$	1,23	97,5
24	0,64	$0,64 \times 1,05 = 0,67$	0,83	81
36	0,38	$0,33 \times 1,05 = 0,40$	0,45	89

Chú thích: * Biểu thị cứ luyện 1 tấn FeMn cacbon thấp và vừa dùng hết 1,05 tấn hợp kim SiMn.

Luyện theo phương pháp gián đoạn trong lò điện 2500 - 3500 kVA. Có thể chia ra các giai đoạn: vá lò, nạp liệu, nóng chảy, tinh luyện và ra ferro.

Vá lò: Áo lò xây bằng gạch manhezi (magnesia) trong quá trình luyện làm việc ở nhiệt độ cao chịu kim loại và xỉ ăn mòn và nhiệt độ cao của hồ quang phá hoại nên đáy và tường lò bị mòn mỏng dần dần nhất là miệng tháo ferro và xỉ. Do vậy để kéo dài tuổi thọ cho lò, sau mỗi mẻ ra hết ferro trước khi luyện mẻ mới cần nút miệng ra ferro và vá lò.

Nạp liệu và nóng chảy: Sau khi vá lò và nút lỗ tháo ferro xong, hạ điện cực nhóm hồ quang, sau đó chất dần hợp kim SiMn, quặng mangan và vôi vào. Ở vùng nhiệt độ cao quanh điện cực chất nhiều hơn, xa chất ít hơn. Khi chất liệu vào lò nên để bộ phận phi kim loại đặc biệt là vôi sát tường lò để bảo vệ tường đỡ bị tổn hại, nếu dùng quặng Mn ướt cũng nên sát tường lò, xa vùng hồ quang tránh cho liệu nổ và bắn toé mạnh.

Liệu lò nóng chảy đến đâu thì vun liệu xung quanh vào đến đó phủ kín hồ quang.

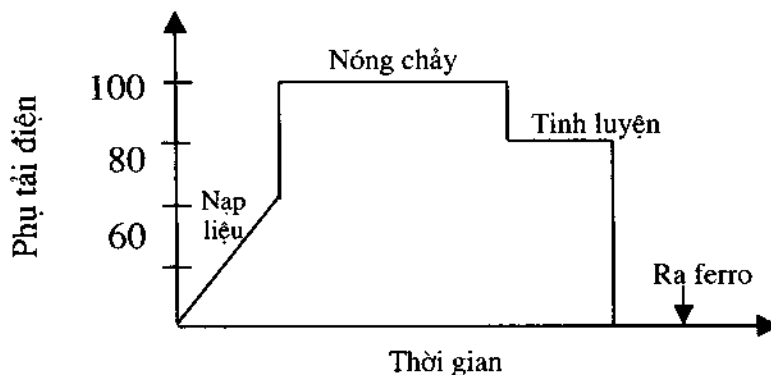
Tinh luyện và ra ferro: Liệu nóng chảy xong thì bước vào giai đoạn tinh luyện. Để tăng nhanh tốc độ khử Si rút ngắn thời gian tinh luyện nên khuấy trộn nổi lò nhiều lần, định kỳ lấy mẫu phân tích Si để thành phần đạt yêu cầu thì ra ferro.

Hàm lượng Si trong ferro không chế khoảng 1,5 - 2,0% là thích hợp. Cách phán đoán là bằng mắt thường xem đặc trưng bề mặt và mặt gãy của mẫu, khi hàm lượng Si dưới 0,8% tính lỏng kém, sệt, bề mặt mẫu nhẵn, mặt gãy sẫm tối, tinh thể mịn, dễ vỡ; khi Si 1,5 - 2,0% bề mặt mẫu có lớp vỏ đen nứt bong một số chỗ, kết tinh mịn chắc, mặt gãy mẫu trắng tro, có ánh kim, không giòn; khi Si trên 2% tính lỏng hợp kim tốt, bề mặt mẫu nhẵn trơn không có vết nhăn, lớp vỏ đen hầu như bị bóc long ra hết, mặt cắt dạng pha lê, không tinh thể, khó đập vỡ. Khi tinh luyện một thời gian hàm lượng Si trong hợp kim vẫn còn cao, có thể chất thêm một ít quặng Mn và vôi vào tiếp tục tinh luyện cho đến khi hàm lượng Si đạt yêu cầu ra ferro.

Trong quá trình luyện nếu độ kiềm quá cao thì hồ quang dài, tiếng kêu lớn, tốc độ chảy chậm, quanh tường lò dính nhiều xỉ, miệng lò khói nâu dày đặc, xỉ sệt, xỉ và ferro để nguội khó tách ra, dễ thành bột; độ kiềm quá thấp thì điện cực không lộ hồ quang, tiếng kêu nhỏ, tốc độ chảy nhanh, xỉ loãng, tính lỏng tốt, áo lò bị ăn mòn nghiêm trọng, xỉ - ferro dễ tách ra, xỉ để nguội không biến thành bột.

Phụ tải điện của hai giai đoạn nóng chảy và tinh luyện khác nhau. Để tăng nhanh nóng chảy, thời kỳ nóng chảy dùng hết phụ tải điện. Giai đoạn tinh luyện giảm phụ tải điện để giảm bốc hơi Mn. Không chế phụ tải điện như ở hình 3-12. Thực hiện điều chỉnh phụ tải điện bằng thay đổi điện áp và dòng.

Ra ferro: Ferro và xỉ ra luôn vào thùng chứa, xỉ nổi lên trào sang thùng xỉ, sau đó đưa ferro đi đúc vào khuôn. Lò 2500 - 3500 kVA mỗi ngày đêm có thể luyện được khoảng 10 - 15 mẻ.



Hình 3-1. Phụ tải điện của các giai đoạn luyện

Chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của luyện FeMn chứa cacbon vừa và thấp phần lớn phụ thuộc vào chất lượng của quặng Mn, bảng 3-22 một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật luyện 1 tấn FeMn C vừa và thấp theo phương pháp chất nguội.

Bảng 3-22

Chỉ tiêu	FeMn C vừa	FeMn C thấp
Quặng Mn (t/t)	1,029 (quặng chứa 37,5% Mn)	1,214 (quặng chứa 45,3% Mn)
Hợp kim SiMn (t/t)	1,016 (Mn 67,4% trong hợp kim)	0,911 (hợp kim chứa 64,7% Mn)
Vôi (t/t)	0,902	0,890
Điện năng (kW.h/t)	1605	1784
Suất thu hồi Mn (%)	72,9	69,7

Để giảm lượng điện, giảm bốc hơi Mn và tăng năng suất lò, những năm gần đây công nghệ sản xuất FeMn C vừa và thấp đã có nhiều tiến bộ chủ yếu là thay chất nguội bằng chất nóng. Thí dụ: chất quặng Mn và vôi vào lò rồi đổ hợp kim SiMn lỏng vào phát hồ quang luyện, như vậy lợi dụng được lượng nhiệt của hợp kim SiMn lỏng mà còn làm cho tốc độ phản ứng giữa quặng Mn với hợp kim SiMn tăng nhanh do quặng và vôi thể rắn nổi lên tiếp xúc bao quanh hợp kim SiMn lỏng, không những khử Si mà còn tiến hành khử cả C và P. Chất nóng yêu cầu hàm lượng nước trong quặng Mn dưới 5%, nếu không khi chất hợp kim SiMn lỏng vào, nước bốc hơi mãnh liệt tạo ra vụn bắn và sôi nổ

trong lò cũng như bốc hơi Mn và phá hoại tường lò. Bảng 3-23 so sánh chất nóng hợp kim SiMn với chất nguội hoàn toàn.

Bảng 3-23

Phương pháp Hạng mục	Chất nguội	Chất nóng hợp kim SiMn
Quặng Mn (kg/t)	1150	1010
Điện năng kW.h/t	1150	750
Suất thu hồi Mn%	62	66,5
Suất khử C %	8,8	17,8
Suất khử P %	2,3	7,5

Ở một lò điện 3500 kVA chất quặng và vôi vào thông điện nóng chảy sau 40 - 50 ph, nhắc điện cực lên, chất hợp kim SiMn lỏng vào, thông điện 10 - 20 ph, đảo liệu lấy mẫu phân tích Si: so sánh với chất nguội hoàn toàn sản lượng nâng cao 25%, hao điện giảm 18,5%. Ở Nhật Bản trong 1 lò điện 3000 kVA có thể quay, chất quặng Mn của Australia hàm lượng 50 - 55% Mn độ cục 5 - 50 mm và vôi đã được sấy nóng đến 150°C có độ cục 8 - 35 mm vào lò, chất đến miệng lò cào thành mặt lòng chảo rồi đổ hợp kim SiMn lỏng vào (lập tức cấp điện và quay lò) quặng và vôi cục nổi lên tạo ra sự khuấy trộn mãnh liệt tăng nhanh tốc độ khử Si và cả khử C và P (lần lượt là 10% và 50%). Thời gian cấp điện khoảng 110 phút. Chu kỳ luyện mỗi mẻ 220 phút. Công suất cấp điện bình quân là 1500 kW, mỗi mẻ luyện 11 tấn, sản lượng ngày 70 tấn. Tiêu hao điện 200 - 210 kW.h/t, suất thu hồi Mn 71,5%. Khống chế độ kiềm khoảng 1,2.

Tính phối liệu luyện FeMn C vừa bằng phương pháp nhiệt điện silic (chất nguội)

1. Thành phần sản phẩm:

$$\text{Mn} > 78\%, \text{C} \sim 1,25\%, \text{P} < 0,25\%, \text{Si} \leq 1,5\%$$

2. Thành phần nguyên liệu:

Bảng 3-24

Tên gọi	Mn %	P %	C %	Si %	Fe %	CaO %	MgO %	SiO ₂ %
Quặng Mn hỗn hợp	40	0,09			5,3	0,5	0,4	14
SiMn	67	0,16	1,25	19				
Vôi						85		0,7

3. Thông số để tính

1) Sự phân phối của các nguyên tố trong quặng Mn (xem bảng 3-25).

Bảng 3-25

Nguyên tố	Vào ferro, %	Vào xỉ, %	Bốc hơi, %
Mn	30	50	20
Fe	90	10	
P	70	5	25

2) Phân phối của các nguyên tố trong hợp kim SiMn: 8%Si vào ferro, suất lợi dụng Si là 75% (bao gồm cả đi vào ferro 8%), còn Mn, Fe, P thì 100% vào ferro.

(3) Độ kiềm của xỉ: $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1,4$

Tính cho 100 kg quặng Mn làm mức chuẩn. Yêu cầu tính lượng hợp kim SiMn và lượng vôi cần thiết.

4. Giải

1) Lượng hợp kim SiMn cần thiết (xem bảng 3-26).

Bảng 3-26

Hợp chất	Phản ứng	Lượng Si cần thiết, (kg)
Mn ₃ O ₄	$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Si} = 6\text{MnO} + \text{SiO}_2$	$\frac{100 \times 0,4 \times 28}{330} = 3,4$
MnO	$2\text{MnO} + \text{Si} = 2\text{Mn} + \text{SiO}_2$	$\frac{100 \times 0,4 \times (0,3 + 0,2) \times 28}{110} = 5,00$
Fe ₂ O ₃	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 4\text{FeO} + \text{SiO}_2$	$\frac{100 \times 0,053 \times 28}{224} = 0,66$
FeO	$2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$	$\frac{100 \times 0,053 \times 0,9 \times 28}{112} = 1,19$
		Cộng 10,34

Lượng hợp kim SiMn cần thiết:

$$\frac{10,34}{0,19 \times 0,75} = 72,56 \text{ kg}$$

2) Tính lượng vôi cần thiết

a. Lượng (SiO_2) trong xỉ

Lượng SiO_2 từ quặng Mn đi vào: $100 \times 0,15 = 14 \text{ kg}$

Lượng SiO_2 do Si trong hợp kim SiMn tạo ra đưa vào:

$$\frac{72,56 \times 19\% \times 92\% \times 60}{28} = 27,178 \text{ kg}$$

Lượng SiO_2 trong xỉ:

$$14 + 27,178 = 41,178 \text{ kg}$$

b. Lượng vôi cần thiết

$$\frac{41,178 \times 1,4 - 0,5\% \times 100}{0,85 - 0,7\% \times 1,4} = 68 \text{ kg}$$

3) Thành phần hợp thành mẻ liệu (kg):

Quặng Mn	100
Hợp kim SiMn	72,56
Vôi	68

4) Lượng ferro và thành phần ferro thu được:

Tổng các nguyên tố của hợp kim SiMn đi vào sản phẩm:

$$72,56 - 72,5 \times 0,19 \times 0,92 = 59,87 \text{ kg}$$

Lượng ferro do quặng Mn đưa vào:

$$\text{Mn của quặng Mn vào ferro: } 100 \times 0,4 \times 0,3 = 12 \text{ kg}$$

$$\text{Fe của quặng Mn vào ferro: } 100 \times 0,053 \times 0,9 = 4,77 \text{ kg}$$

$$\text{P của quặng Mn vào ferro: } 100 \times 0,0009 \times 0,7 = 0,06 \text{ kg}$$

Tổng lượng ferro:

$$59,87 + 12 + 4,77 + 0,06 = 76,70 \text{ kg}$$

Thành phần ferro:

$$\text{Mn} = \frac{72,56 \times 0,67 + 12}{76,70} = 79\%$$

$$\text{P} = \frac{72,56 \times 0,0016 + 0,06}{76,70} = 0,229\%$$

$$\text{C} = \frac{72,56 \times 0,125}{76,70} = 1,182\%$$

$$\text{Si} = \frac{72,56 \times 0,19 + 0,08}{76,70} = 1,437\%$$

5) Lượng và thành phần của xỉ tạo ra

Số lượng và thành phần xỉ xem ở bảng 3-27.

Bảng 3-27

Thành phần	Đến từ quặng Mn	Đến từ SiMn	Đến từ vôi	Tổng	Thành phần, %
MnO	$100 \times 0,4 \times 0,5 \times 71/55 = 25,82$			25,82	19,477
SiO ₂	$100 \times 0,14 = 14$	27,174	$68 \times 0,007 = 0,476$	41,65	31,419
CaO	$100 \times 0,005 = 0,5$		$68 \times 0,85 = 57,8$	58,3	43,980
MgO	$100 \times 0,004 = 0,4$			0,4	0,301
Al ₂ O ₃	$100 \times 0,57 = 5,7$			5,7	4,299
FeO	$100 \times 0,053 \times 0,1 \times 72/56 = 0,68$			0,68	0,512
P ₂ O ₅	$100 \times 0,0009 \times 0,05 \times 1,42/62 = 0,01$			0,01	0,0075
Tổng	47,11	27,174	58,276	132,56	100

6) Tỷ lệ xỉ / ferro : $\frac{132,56}{76,70} = 1,728$

7) Suất thu hồi Mn

Lượng Mn đưa vào lò: $100 \times 0,4 \times 72,56 \times 0,67 = 88,6152 \text{ kg}$

Mn trong ferro: $72,56 \times 0,67 \times 12 = 60,6152 \text{ kg}$

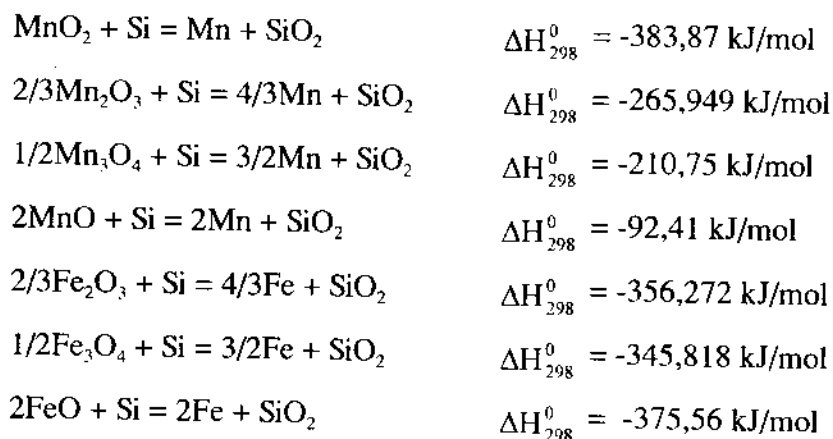
Suất thu hồi Mn: $\frac{60,6152}{80,6152} \times 100\% = 68,4\%$.

3.6.2. Phương pháp thùng trộn (tinh luyện ngoài lò)

Đây là phương pháp chất nóng quặng Mn, vôi và hợp kim SiMn lỏng vào thùng chứa rồi lắc trộn, dựa vào nhiệt vật lý nung trước và nhiệt hoá học của phản ứng để tiến hành tinh luyện khử Si sản xuất FeMn C vừa và thấp.

Đặc điểm nổi bật nhất của phương pháp này là quá trình luyện không cần bổ sung nhiệt, thực hiện luyện không dùng điện năng.

Nguyên lý công nghệ của phương pháp này là phản ứng Si trong hợp kim SiMn hoàn nguyên oxit mangan và oxit sắt trong quặng Mn là phản ứng toả nhiệt:



Nếu sử dụng hết được lượng nhiệt hoá học này thì không cần phải bổ sung thêm bất cứ một nguồn nhiệt nào khác mà vẫn luyện được FeMn C vừa và thấp. Trong lò điện do phản ứng khử Si rất chậm, thời gian thao tác kéo dài, lượng nhiệt tổn thất lớn nên cần phải có nguồn nhiệt bổ sung.

Dùng phương pháp thùng trộn là lợi dụng sự lắc của thùng chứa khuấy trộn mạnh làm tăng tốc phản ứng khử Si, rút ngắn thời gian khử Si, từ đó giảm tổn thất nhiệt mà không cần nguồn nhiệt năng bổ sung. Quá trình phản ứng tự động tiến hành nên mỗi tấn sản phẩm có thể tiết kiệm được 1500 ~ 1700 kW.h so với phương pháp nhiệt điện silic.

Nguyên liệu của phương pháp thùng trộn là quặng Mn, vôi, huỳnh thạch nung nóng và hợp kim SiMn lỏng. Yêu cầu nguyên liệu quặng Mn hàm lượng Mn CaO và SiO₂ thấp. Thực nghiệm cho thấy trong các điều kiện khác nhau phẩm vị Mn trong quặng thấp rất không có lợi cho quá trình sản xuất, vì không chỉ ảnh hưởng đến lượng nhiệt của một đơn vị liệu lò mà còn ảnh hưởng cả đến phản ứng khử Si, suất thu hồi Mn (bảng 3-28).

Bảng 3-28

Phẩm vị % quặng Mn	Nhiệt độ sấy trước nguyên liệu, K	Thành phần ferro, %		Hàm lượng Mn trong xỉ, %	Suất thu hồi Mn, %	Lượng điện cho 1 đơn vị liệu, kJ/kg	Tình trạng của phản ứng
		Mn	Si				
49,26	996	80,94	1,51	23,23	68	2918,2	Phản ứng bình thường không phun bắn
46,90	996	78,68	3,96	25,31	58,4	2570,7	Kém hơn trên
44,80	996	75,68	7,27	27,02	55,1	2177,14	Phản ứng triệt để
42,20	996	72	10,83	26,0	50,5		Còn nhiều liệu sống

Vôi phải chứa CaO cao và SiO₂ thấp mới có lợi cho giảm lượng xỉ và nâng cao suất thu hồi Mn. Ngoài ra độ cục của liệu cũng quy định, thông thường với quặng Mn ≤ 10 mm, vôi ≤ 1 mm tốt hơn quặng Mn ≤ 20 mm, vôi ≤ 10 mm vì cục lớn gia nhiệt chậm, phân giải không hoàn toàn, nóng chảy chậm, cần nhiệt lượng lớn, hiệu quả luyện không tốt. Nguyên liệu thường dùng về quặng Mn, vôi và huỳnh thạch có thành phần như ở bảng 3-29 và phối liệu trong liệu lò như ở bảng 3-30.

Bảng 3-29

Thành phần, % Nguyên liệu	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	P	CaF ₂	Cỡ hạt, mm
Quặng Mn	48,27	6,74	0,40	0,79	2,86	2,86	0,06		< 10
Vôi		3,13	85,89	0,98	0,13	0,51	0,0154		< 1
Huỳnh thạch		8,64			0,19	3,93		86,06	< 1

Bảng 3-30

	Quặng Mn	Vôi	Huỳnh thạch
kg/mẻ	200	100	10

Lưu trình công nghệ sản xuất FeMn cacbon vừa và thấp bằng phương pháp thùng trộn như ở hình 3-13. Trước tiên chất quặng Mn vào lò đứng (hoặc lò quay), gia nhiệt bằng nhiệt khí thải từ lò điện hoàn nguyên đến ≥ 1023K. Quặng Mn được sấy nóng khử nước và nước kết tinh, Mn hoá trị cao phân giải thành hoá trị thấp (tránh cho khi rót hợp kim SiMn vào phản ứng quá mãnh liệt phun bắn và bào quét tẩm thực áo thùng). Vôi +75 - 80% lượng quặng Mn sấy nóng; +25 - 20% lượng quặng Mn nguội chất vào thùng, sau đó chất ngay lượng hợp kim SiMn lỏng cần thiết vào. Cho thùng trộn chuyển động quay lệch tâm thẳng bằng làm thùng chứa lắc đều tạo sóng trộn lên trộn xuống, nguyên liệu được khuấy trộn mạnh tăng nhanh tốc độ phản ứng hoá học. Căn cứ vào phân tích có tới 70% phản ứng khử Si được tiến hành ngay từ khi đổ hợp kim SiMn vào, còn lại khoảng 30% tiến hành sau khi thùng bắt đầu trộn. Thời gian trộn chỉ khoảng 15 - 20 ph (mỗi phút lắc 50 - 65 vòng, khoảng lệch tâm của thùng là 80 - 100 và 120 mm.

Phương pháp này ở Nhật Bản sản xuất hai loại FeMn C vừa chứa P < 0,08% và 0,12%.

FeMn C vừa chứa P < 0,08%: chất 85% hợp kim SiMn lỏng 15% hợp kim SiMn cục, thời gian thùng trộn làm việc là 20 ph, mỗi thùng sản lượng ferro 12,7 tấn, xỉ khoảng 12,8 tấn.

Thành phần ferro: Mn 78%, C 1,75%, Si 1,31%, P 0,075%, S 0,002%.

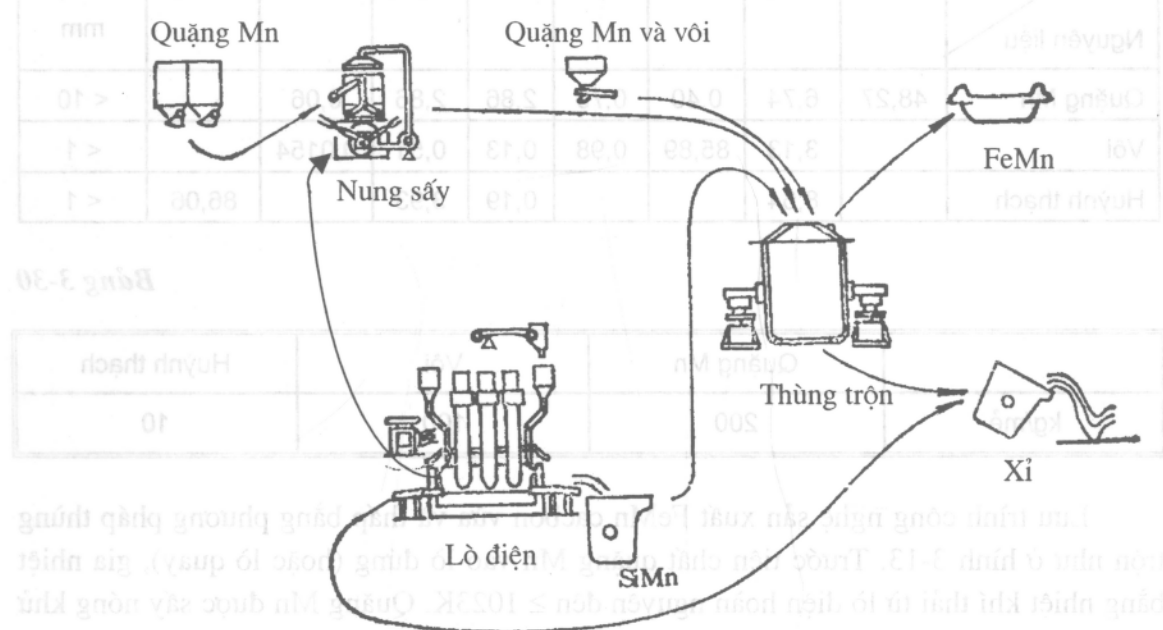
Thành phần xỉ: Mn 20,5%, MnO 26,4%, SiO₂ 34,9%, CaO 32,2%.

MgO 2,1%, Al₂O₃ 1,4%, suất thu hồi Mn 76,5%.

FeMnC vừa chứa P ≤ 0,12%. Chất 75% lượng hợp kim SiMn lỏng 25% hợp kim SiMn cục, mỗi lần trộn khoảng 17 ph. Sản xuất mỗi mẻ 13,5 t ferro, 12,1 t xỉ.

Thành phần ferro: Mn 76,9%, C 1,8%, Si 1,42%, P 0,097%, S 0,002%

Thành phần xỉ: Mn 19,8%, MnO 25,5%, SiO₂ 35%, CaO 33,7%, MgO 2,3%, Al₂O₃ 1,7%, suất thu hồi Mn 79,8%.



Hình 3-13. Quá trình công nghệ sản xuất FeMnC thấp và vừa theo phương pháp thùng trộn

Bảng 3-31 cho kết quả thực nghiệm tại một nhà máy luyện FeMnC trung bình bằng phương pháp thùng trộn.

Bảng 3-31

Kết quả	Mã số	1	2	3	4	5	6
Liệu lò (kg)	Quặng Mn	2600	2150	3350	4000	3800	3600
	Vôi	1300	1075	1670	3000	1400	1800
	Huỳnh thạch	130	108	165	200	190	180
	Hợp kim SiMn	2600	2100	2000	3700	3200	3200

Nhiệt độ sấy liệu K (°C)		1123	973	1023	1073	973	993
		(850)	(700)	(750)	(800)	(700)	(720)
Nhiệt độ hợp kim SiMn lỏng K (°C)		1593	1573	1653	1593	1543-1573	1613
		(1320)	(1300)	(1380)	(1320)	(1270-1300)	(1340)
Quay thùng: Tốc độ quay, v/ph		46 - 50	46 - 50	46 - 50	46 - 50	46 - 50	46 - 50
	Thời gian (ph)	8	20	15	15	15	18
Thành phần ferro	Mn	81,55	76,9	82,79	82,56	79,60	80,47
	Si	3,89	6,60	0,96	1,77	3,57	1,79
	C	1,43	1,69	1,29	1,27	1,53	1,36
	P	0,215	0,246	0,208	0,238	0,176	0,201
	Mn	22,21	24,51	18,36	21,17	27,29	22,68
Thành phần xỉ, %	CaO	29,59		33,41	30,51	33,67	33,45
	SiO ₂	29,43		30,64	32,5	23,53	27,32
Độ kiềm	CaO/SiO ₂	1,0		1,1	0,95	1,43	1,23
Nhiệt độ ra ferro,	K	1593	1573	1593		1573	1593
	(°C)	(1320)	(1300)	(1320)		(1300)	(1320)
Nhiệt độ xỉ			thấp	tương đối cao		thấp	

1. Mẻ 1 - 3 quặng Mn 48,27% Mn, mẻ 4 - 6 quặng Mn 53,26% Mn.

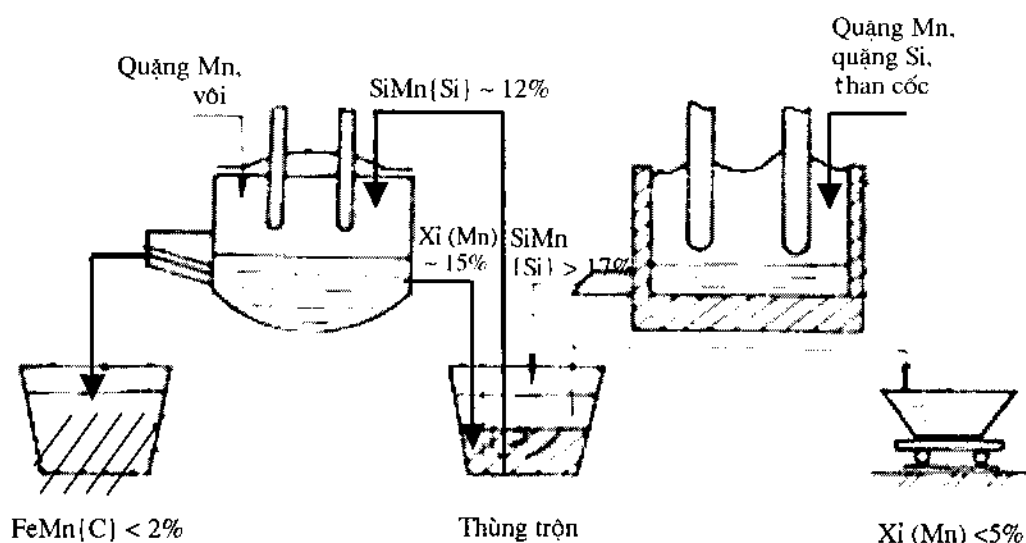
2. Độ cục của vôi dưới 10 mm.

Số liệu tại một nhà máy của Nhật Bản, thùng trộn 7,5 m³ chất 10 t tốc độ quay 5 - 55 vg/ph. Quặng Mn sấy nóng đến 673 - 823K cùng chất vôi và huỳnh thạch sau đó rót hợp kim SiMn lỏng 1673K, tinh luyện 2 ph 10 s đến 3 ph 30 s thu được FeMn chứa C 0,98 - 1,68%, sản lượng tháng 2000 tấn.

Phương pháp thùng trộn yêu cầu quặng giàu, tính toán cân đong phải thật chuẩn xác nếu không Si sẽ vượt quy định (> 2%), xỉ còn chứa Mn rất cao, và suất thu hồi Mn tương đối thấp.

3.6.3. Phương pháp liên hợp lò điện - lò điện

Phương pháp liên hợp bao gồm hai lò điện (một lò điện sản xuất hợp kim SiMn chứa Si > 17%, một lò điện nóng chảy quặng Mn và vôi đồng thời tiếp nhận hợp kim SiMn chứa Si thấp ~ 12% Si, khử Si sản xuất ra FeMn C vừa và xỉ Mn cao ~ 15%Mn) và một thùng trộn (quay lệch tâm tạo nên hiện tượng lắc đảo liệu) lưu trình như trên hình 3-14.



Hình 3-14. Phương pháp liên hợp sản xuất FeMn cacbon vừa

Có thể tóm tắt lưu trình công nghệ như sau:

Chất vào lò điện nóng chảy quặng Mn và vôi. Nóng chảy xong đổ SiMn chứa Si thấp [Si] ~ 12% vào, ở đây phản ứng khử Si giải phóng Mn và Fe, kết quả thu được FeMn chứa C vừa ([C] < 2%).

Tháo ferro vào thùng chứa đưa đi đúc, còn xỉ chứa Mn cao ([Mn] ≥ 15%) tháo riêng cho vào thùng trộn. Lúc này một lò điện khác luyện SiMn chứa Si cao ([Si] > 17%) cùng đổ vào thùng trộn tinh luyện khử bớt Si và nâng hàm lượng Mn.

Thời gian tinh luyện trong thùng trộn chỉ khoảng 10 ph với tốc độ quay ~ 50 vg/ph, phần lớn MnO trong xỉ được hoàn nguyên vào trong hợp kim. Xỉ giàu Mn biến thành xỉ nghèo Mn (Mn < 5%) tháo bỏ, đổ vào thùng tích xỉ đưa ra bãi thải. Hợp kim SiMn từ chứa Si cao biến thành chứa Si thấp và hàm lượng Mn được nâng cao, tiếp tục chất vào lò điện sau khi đã nóng chảy quặng Mn và vôi chứa nhiều MnO. Lúc này Si bị khử triệt để tinh luyện thành FeMn chứa C < 2%. Lưu trình của phương pháp này tương

đối hợp lý, xong phải cân tới 2 lò điện và phối hợp chuẩn xác giữa hai lò điện lò thường gặp khó khăn. Tính toán, cân liệu phải chính xác nếu không các thành phần, nhất là Si sẽ không đạt yêu cầu.

Phương pháp luyện liên hợp so với phương pháp nhiệt điện silic có các ưu điểm sau:

1. Nhiệm vụ khử Si ít hơn. Phương pháp nhiệt điện silic chất nguội phải đưa Si trên 18% khử xuống dưới 2%, còn phương pháp liên hợp chỉ từ ~ 12% khử xuống dưới 2%.
 2. Lượng khử Si ít nên lượng SiO_2 ít, lượng vôi cũng tương ứng giảm, lượng xỉ ít, tiêu hao điện và hàm lượng Mn trong xỉ thải đều giảm.
 3. Hàm lượng Mn trong hợp kim SiMn chứa Si thấp lớn hơn (~ 72,24%), còn hàm lượng Mn trong hợp kim SiMn chứa Si cao thấp hơn (~ 66,5%).
 4. So với tinh luyện ngoài lò, xỉ thải chứa Mn còn rất cao (~ 18%) được dùng trở lại nên suất thu hồi Mn được nâng cao.
 5. Quá trình luyện chất nóng hợp kim SiMn tốn ít điện, thời gian ngắn, bốc hơi Mn giảm rõ rệt.
 6. Xỉ thải của phương pháp nhiệt điện silic chứa Mn ~ 15%, còn phương pháp liên hợp chứa Mn < 5%.
- Tổng số điện tiêu hao của phương pháp liên hợp là 800 kW.h/t và thu hồi Mn trên 80%.

3.6.4. Phương pháp lò điện - lò thổi

Lò thổi oxy tinh luyện FeMnC để được FeMnC vừa và thấp giống như luyện thép lò thổi oxy : Chất nguyên liệu lỏng FeMnC hoặc FeSiMn vào lò thổi sau đó dùng oxy nguyên chất, thổi từ đỉnh xuống hoặc đáy lên, sục sang hoặc kết hợp đỉnh đáy để khử C và Si thu được FeMn chứa C và Si thấp. Cấu tạo lò thổi, có thể nghiêng lò ra ferro và chất liệu, xây gạch manhezi. Thổi đỉnh, vôi thổi thẳng đứng có hệ thống nâng hạ và hệ thống nước làm nguội. Có chụp khói dẫn khí thải ra ngoài. Phương pháp liên hợp lò điện – lò thổi thực chất là luyện phối hợp hai lò. Lò điện hoàn nguyên luyện FeMnC, sản phẩm ngay từ thể lỏng (nguyên liệu) đưa sang đổ vào lò thổi để khử C. Khi C đạt yêu cầu của FeMn cacbon vừa,thấp (tinh luyện) thì ra lò và đưa đi đúc sản phẩm. Phân luyện FeMnC ở lò điện hoàn nguyên như nghiên cứu ở trên. Sau đây chỉ trình bày phần tinh luyện ở lò thổi hay phương pháp lò thổi.

1. Nguyên liệu và yêu cầu

Nguyên liệu để sản xuất FeMn C vừa và thấp là FeMnC lỏng, hợp kim SiMn, vôi, huỳnh thạch và oxy.

FeMn C lỏng nhiệt độ trên 1250°C, thành phần hoá học như ở bảng 3-32.

Bảng 3-32

Mác ferro	Thành phần hoá học, %					
	Mn ≥	C ≤	Si ≤	P ≤		S ≤
				I	II	
FeMn75C7,5	76	7,50	2,5	0,15	0,25	0,03
FeMn70C7,0	70	7,0	3,0	0,15	0,25	0,03
FeMn65C7,0	65	7,0	3,5	0,15	0,25	0,03

Chất làm nguội cũng dùng FeMnC có độ cục không quá 80 x 80 mm.

Thành phần hoá học của hợp kim SiMn xem bảng 3-33, độ cục không quá 25 x 25 mm, lượng bột không quá 10%. Trước khi dùng (chất vào lò) nên sấy nóng 400 - 600°C.

Vôi, yêu cầu $\text{CaO} \geq 87\%$, $\text{SiO}_2 \leq 3\%$, bột không nên quá 10%.

Huỳnh thạch, yêu cầu $\text{CaF}_2 \geq 75\%$, cỡ hạt 25 x 25 mm.

Khí oxy, dùng khí oxy nguyên chất công nghiệp.

Bảng 3-33

Mác hợp kim SiMn	Thành phần hoá học, %				Phạm vi sử dụng
	Mn+Si ≥	C	P ≤	S	
Mn65Si20	85	1,0	0,2	0,035	
Mn65Si17	82	1,5	0,2	0,035	

2. Nguyên lý

Đặc điểm công nghệ FeMn C vừa và thấp bằng phương pháp lò thổi là thổi oxy để khử C trong FeMn C đưa hàm lượng xuống $\text{C} < 1,5\%$, đồng thời nâng cao suất thu hồi Mn "khử C, giữ Mn" là mục tiêu chủ yếu của công nghệ.

Các phản ứng chính trong quá trình thổi luyện như sau:



$$\Delta G^0_1 = -195100 + 42,44T$$



$$\Delta G^0_2 = -113800 + 23,64T$$



$$\Delta G^0_3 = -56400 - 40,32T$$



$$\Delta G_4^0 = -223800 + 46,08T$$



$$\Delta G_5^0 = -226500 + 47,50T$$



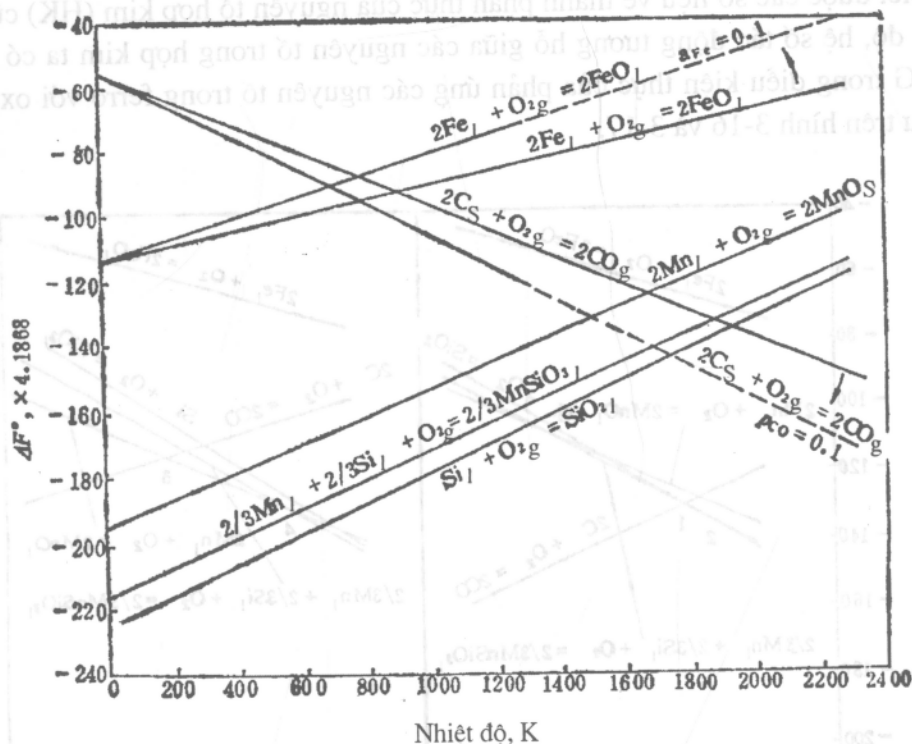
$$\Delta G_6^0 = -221000 + 47,90T$$



$$\Delta G_7^0 = -7100 + 3,00T$$



$$\Delta G_8^0 = 5630 - 3,66T$$



Hình 3-15. Quan hệ giữa T và ΔG^0

Mối quan hệ của T và ΔG^0 của các phản ứng (1), (2), (3), (4), (5), (6) như trên hình 3-15. Từ hình 3-15 ta có thể nhận ra trị số âm của ΔG^0 của các nguyên tố Fe, Mn, Si ... đều giảm theo nhiệt độ tăng, còn đối với nguyên tố C thì ngược lại, trị số âm ΔG^0 tăng lên theo nhiệt độ. Khi nhiệt độ vượt qua 1410°C thì C có thể hoàn nguyên được MnO và FeO, vượt quá 1600°C thì hoàn nguyên được MnSiO₃ và MnO, FeO; trên 1670°C C có

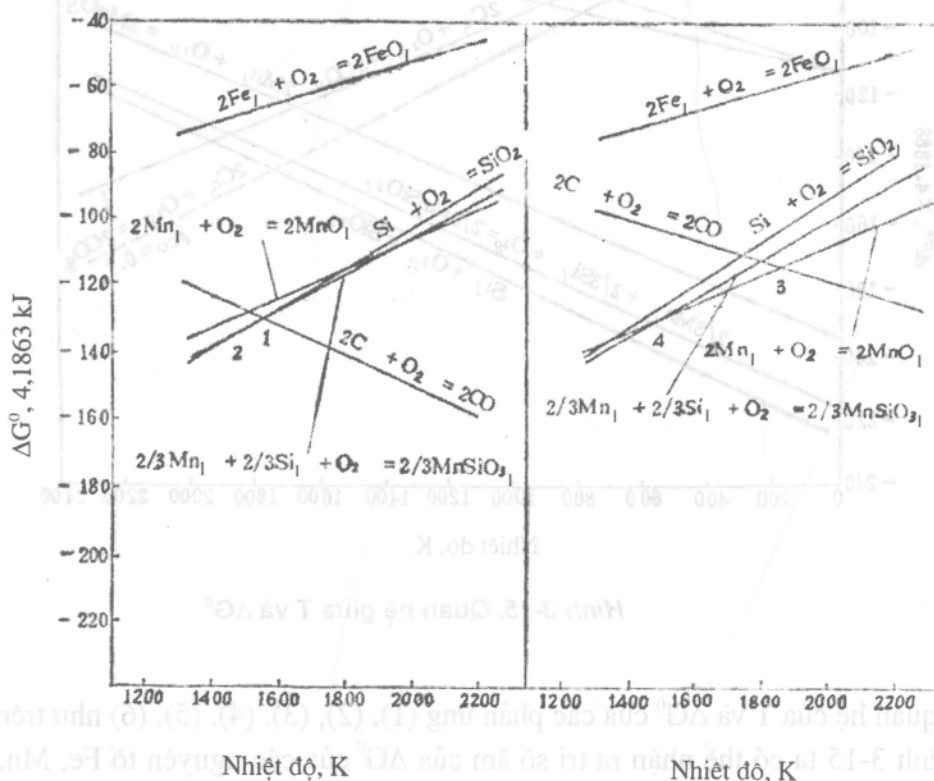
thể hoàn nguyên được SiO_2 , MnSiO_3 , MnO , FeO giải phóng Si, Mn và Fe. Như vậy ta có thể chứng minh được rằng nhiệt độ trên 1600°C phản ứng oxy hoá cacbon sẽ tiến hành trước các phản ứng (1) và (6), tức là bảo vệ được Mn không bị oxy hoá. Trên đây là phân tích trong điều kiện tiêu chuẩn, còn thực tế thì trong FeMn các thành phần nguyên tố đều có thể hoà tan vào nhau nên hoạt độ của các nguyên tố đều không bằng 1. ΔG của các phản ứng oxy hoá có thể tính như sau:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(\text{chất tạo thành})}{a(\text{chất phản ứng})}$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{a(\text{chất tạo thành})}{a(\text{chất phản ứng})}$$

trong đó T: tích số (Ta tích các chất a).

Biết được các số liệu về thành phần thực của nguyên tố hợp kim (HK) cũng như hệ số hoạt độ, hệ số tác động tương hỗ giữa các nguyên tố trong hợp kim ta có thể tính ra được ΔG trong điều kiện thực của phản ứng các nguyên tố trong ferro với oxy. Kết quả tính như trên hình 3-16 và 3-17.

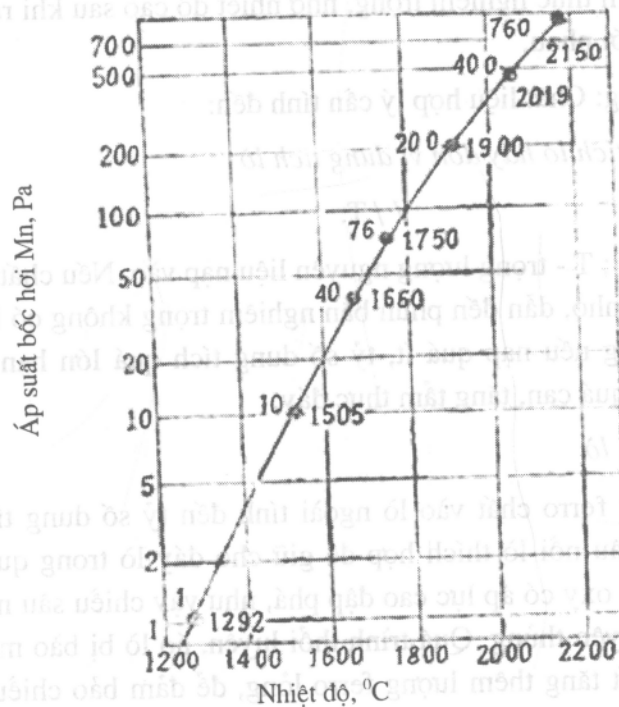


Hình 3-16.
Quan hệ giữa T và ΔG^0
Mn70%, Fe22%, C7%, Si1%

Hình 3-17.
Quan hệ giữa T và ΔG^0
Mn72%, Fe26%, C1%, Si1%

Từ hình 3-16 có thể nhận thấy nhiệt độ dưới 1165°C chỉ có Si oxy hoá thành SiO_2 , đến nhiệt độ $1165 - 1320^{\circ}\text{C}$ thì Mn và Si oxy hoá thành MnSiO_3 , còn trên 1320°C , C oxy hoá. Do thay đổi hoạt độ của các chất tham gia phản ứng, C có tác dụng bảo vệ các nguyên tố khác.

Từ hình 3-17 (FeMn C trung bình) có thể thấy nhiệt độ dưới 1220°C , Mn và Si oxy hoá thành MnSiO_3 đến nhiệt độ $1220 - 1650^{\circ}\text{C}$ Mn bị oxy hoá hình thành MnO, còn nhiệt độ lên đến trên 1650°C thì chỉ có C bị oxy hoá. Như vậy thổi oxy tinh luyện FeMnC thành FeMnC vừa (khoảng 1%) phải nâng nhiệt độ trên 1650°C .



Hình 3-18. Quan hệ giữa nhiệt độ và áp suất bốc hơi của Mn

Trong quá trình thổi luyện, sự bốc hơi của Mn phụ thuộc vào hệ số hoạt độ của Mn, nhiệt độ nôi lò, lượng khí qua nôi lò và có thể tính theo công thức sau:

$$W = \frac{54,94 \cdot P_{\text{Mn}} \cdot N_G}{P_A - P_{\text{Mn}}}$$

trong đó: W - lượng bốc hơi của Mn, kg;

P_{Mn} - áp suất bốc hơi của Mn, torr, nhiệt độ tương ứng xem hình 3-18;

P_A - áp suất khí quyển, torr (1 torr = 133,322 Pa);

N_G - khí lò đi qua nôi lò, kmol.

FeMnC chứa 72% Mn thổi luyện thành FeMnC vừa ở nhiệt độ 1650°C, Mn bốc hơi chỉ khoảng 0,6%. Còn thổi ở nhiệt độ 1850°C thì cũng chỉ khoảng 4%. Bởi vậy cho nên từ tính toán nhiệt động học cho thấy dựa vào trạng thái cân bằng thổi luyện FeMnC thành FeMnC vừa tổn thất nguyên tố Mn do bốc hơi là không lớn.

3. Công nghệ

Công nghệ thao tác luyện FeMnC vừa trong lò thổi dinh oxy nguyên chất khác lò điện:

1) Vá lò: Dùng sạn manhezi và nước muối clorua magie nhanh chóng vá vào những nơi áo lò bị tẩm thực nghiêm trọng, nhờ nhiệt độ cao sau khi ra ferro thiêu kết mà dính chặt lớp vá lại với nhau.

2) Rót ferro lỏng: Chất liệu hợp lý cần tính đến:

a. Tỷ số dung tích lò hay đơn vị dung tích lò

$$V / T.$$

V - dung tích lò ; T - trọng lượng nguyên liệu nạp vào. Nếu chất quá nhiều để tỷ số dung tích giảm nhỏ, dẫn đến phun bắn nghiêm trọng không có lợi cho việc bảo vệ vòi phun. Nhưng nếu nạp quá ít, tỷ số dung tích quá lớn hạn chế nâng cao sản lượng và nổi lò quá cạn, tăng tẩm thực đáy.

b. Chiều sâu nổi lò

Xác định lượng ferro chất vào lò ngoài tính đến tỷ số dung tích lò V/T ra, còn phải đảm bảo chiều sâu nổi lò thích hợp để giữ cho đáy lò trong quá trình thổi luyện không thể bị dòng khí oxy có áp lực cao đập phá, như vậy chiều sâu nổi lò phải lớn hơn chiều sâu dòng khí xuyên thủng. Quá trình thổi luyện, áo lò bị bào mòn, thể tích nổi lò to ra, nên định kỳ chất tăng thêm lượng ferro lỏng, để đảm bảo chiều sâu nổi lò đủ để chống lại dòng khí xuyên thủng phá hoại đáy lò. Thông thường giai đoạn giữa tăng lượng nạp khoảng 10 - 30%, giai đoạn cuối tăng lượng nạp 30 - 50%.

Nhiệt độ chất ferro lỏng nên lớn hơn 1250°C.

3) Cấp oxy:

a. Vị trí ống phun. Đầu miệng phun cách mặt ferro lỏng một khoảng cách nhất định, đối với lò 0,8 tấn khoảng 350 - 400 mm.

b. Áp lực khí oxy. Xác định áp lực theo lượng ferro chất vào lò và chiều sâu nổi lò, lượng ferro chất vào ít, nổi lò cạn cường độ cấp oxy nhỏ một chút, ngược lại lớn hơn một chút, lò 0,8 tấn thường áp lực oxy thời kỳ đầu 4 - 6 kgf/cm², thời kỳ giữa và cuối 7 ~ 9 kgf/m². Lúc ngừng thổi nhắc vòi phun lên áp lực khoảng 3 kgf/m².

c. Lưu lượng khí oxy tính theo số lượng và thành phần hoá học của ferro chất vào, thành phần hoá học đặc biệt là C và Si của ferro. Thông thường thổi luyện FeMn

chứa C thấp lưu lượng oxy khoảng $160 \sim 180 \text{ m}^3/\text{t}$, thổi luyện FeMn C vừa khoảng $150 - 160 \text{ m}^3/\text{t}$.

4) Tạo xỉ: Duy trì độ kiềm không đổi trong quá trình thổi luyện để bảo vệ áo lò, (MnO) là (MnO) tự do khi cho Si vào sẽ bị hoàn nguyên vào ferro.

Độ kiềm, khống chế giai đoạn đầu 1,1 - 1,2, giai đoạn giữa không quá 2, giai đoạn cuối không quá 4, sau khi cho SiMn thì khoảng 1,1 - 1,2. Lượng vôi chất vào lò dựa vào hàm lượng Si của FeMn C và chất làm nguội, tính theo độ kiềm 1,1 - 1,2. Cho vôi vào tăng dần từ khi bắt đầu thổi cho đến lúc cho chất làm nguội vào. Căn cứ vào lượng SiMn cần thiết và lượng Si bị oxy hoá thành (SiO_2), tính lượng vôi theo độ kiềm 1,2, chất vào tăng dần từ bắt đầu cho chất làm nguội đến trước khi kết thúc. Chất CaF_2 để cải thiện tính lỏng của xỉ (nổi tấn ferro chất 15 - 25 kg) có lợi cho khử C và hiệu quả sử dụng hợp kim SiMn. Thông thường chất vào cùng vôi ở cuối giai đoạn thổi luyện.

5) Cho chất làm nguội: Để duy trì tốc độ khử C nhưng lại phải tránh nhiệt độ cao quá 1850°C làm bốc hơi nhiều Mn, nên khống chế trong phạm vi $1650 - 1850^\circ\text{C}$. Chất làm nguội thường dùng là: vôi, đá vôi, quặng Mn giàu, FeMn C, phế liệu Mn, xỉ phản hồi ... Chất làm nguội chủ yếu là FeMn C khi nhiệt độ quá cao cho vào, như vậy FeMn C đưa vào 6 - 7%C nên cho vào trước lúc ngưng thổi luyện khoảng 5 phút. Nếu sau khi cho vào hết chất làm nguội mà nhiệt độ nổi lò vẫn cao thì có thể cho vôi, xỉ dùng lại để làm nguội tiếp.

6) Phán đoán điểm dừng thổi: Phán đoán để kết thúc mẻ nấu đúng lúc là vô cùng quan trọng, có liên quan đến sản phẩm hợp quy cách và chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật.

Thông thường căn cứ vào ngọn lửa, ở nhiệt độ nhất định chiều dài và độ sáng của ngọn lửa quyết định bởi nồng độ CO và CO_2 của ngọn lửa, mà nồng độ của CO và CO_2 lại chính là sự phản ánh số lượng C bị oxy hoá trong nổi lò. Số lượng C bị oxy hoá có thay đổi, tất yếu phản ánh ra ngọn lửa. Cuối giai đoạn thổi luyện tốc độ khử C giảm, ngọn lửa như tắt xuống yếu hẳn đi co vào miệng lò. Ngoài ra có thể căn cứ vào lượng oxy đã dùng. Trọng lượng, thành phần liệu FeMnC nạp vào cùng với lượng oxy cung cấp ta có thể tính nhanh bằng máy tính hoặc kinh nghiệm để phán đoán và quyết định dừng thổi để ra ferro.

7) Nạp chất hoàn nguyên: Dùng hợp kim SiMn làm chất hoàn nguyên để hoàn nguyên Mn từ (MnO) nâng cao suất thu hồi Mn. Tính lượng dùng hợp kim SiMn dựa vào trọng lượng liệu FeMnC và chất làm nguội, loại sản phẩm. Thông thường lấy FeMnC làm chất làm nguội lượng hợp kim SiMn cho vào khoảng 20% tổng trọng lượng liệu kim loại. Sau khi ngừng thổi nhắc vôi phun lên, cho chất hoàn nguyên hợp kim SiMn đã được sấy nóng đến $400 - 500^\circ\text{C}$ vào, đợi hợp kim SiMn gần như nóng chảy hoàn toàn, nghiêng lò từ từ khuấy trộn tạo điều kiện cho phản ứng hoàn nguyên tiến hành tốt.

8) Ra ferro và đúc rót:

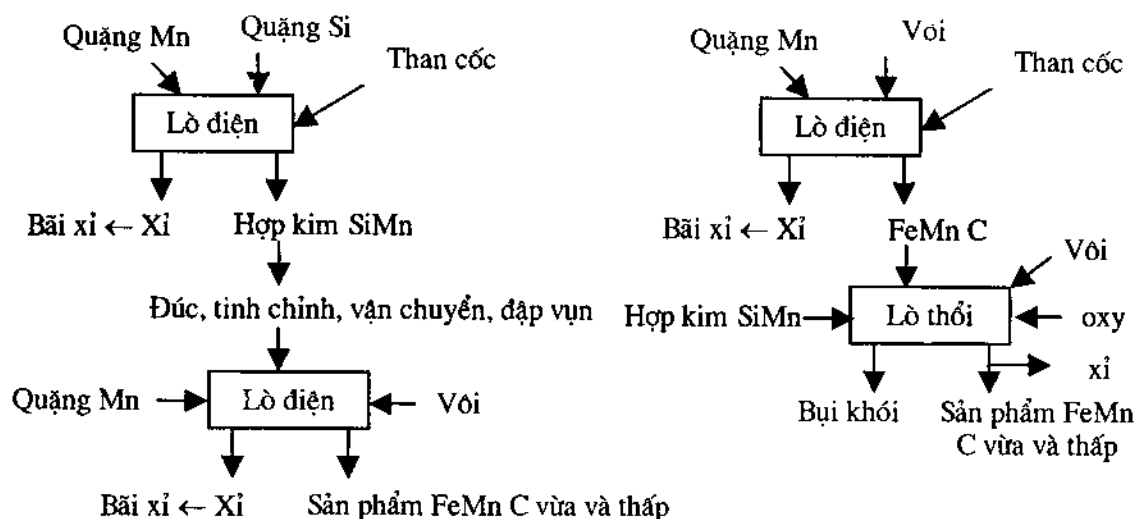
Sau khi phản ứng hoàn nguyên đã kết thúc, cùng lúc đổ ferro và xỉ vào thùng chứa xỉ đầy trào hết ra thùng xỉ bên cạnh, cẩu thùng chứa khối hồ đến gian đúc để lắng và đồng đều thành phần. Để bảo vệ không khỏi cháy hỏng, trước tiên nên nghiêng thùng chứa (thùng chứa rót miệng) rót xỉ vào khuôn trước rồi mới rót cả xỉ và ferro vào sau.

So sánh các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của hai phương pháp sản xuất FeMn C vừa và thấp trong lò thổi oxy và lò nhiệt điện silic như bảng 3-34.

Lưu trình công nghệ của hai phương pháp trên như ở hình 3-19.

Phương pháp lò thổi: Chất nóng, sản xuất nối tiếp nhau không qua khâu đúc sản phẩm trung gian, tinh chỉnh, vận chuyển, đập vỡ ... lưu trình công nghệ đơn giản, tăng thêm một lò thổi giảm đi một lò điện, lấy oxy thay thế điện, tiết kiệm điện năng, thiết bị đơn giản hơn, dễ thực hiện cơ khí hoá, sản lượng nâng cao, có thể dùng quặng nghèo.

Phương pháp nhiệt điện silic: Một lò điện sản xuất hợp kim trung gian chứa Si và ít C làm chất khử (SiMn), một lò điện khác nấu chảy quặng Mn và dùng hợp kim trung gian chứa Si hoàn nguyên oxit của Mn và Fe thu được FeMn chứa C vừa và thấp. Tất nhiên phương pháp này có thể chất nguội (nguyên liệu nguội) thích hợp với quy mô sản xuất từ nhỏ, dễ điều độ sản xuất.



Hình 3-19. Lưu trình công nghệ của hai phương pháp nhiệt điện silic và lò thổi

Bảng 3-24 so sánh chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của hai phương pháp trên.

Bảng 3-34

Hạng mục	Nhiệt điện silic	Lò thổi oxy
Dung lượng lò	1500 kVA	0,8 t
Thời gian luyện mỗi mẻ (ph)	150	30

Sản lượng lớn nhất trong ngày (t)		15	20
Tiêu hao điện (kW.h)	Một công đoạn sau	1782	124
	2. Cả công đoạn	7576	6814
Suất thu hồi Mn(%)	Một công đoạn sau	71,0	84
	2. Cả công đoạn	56,8	61,32

Gần đây người ta còn thí nghiệm dùng hợp kim SiMn lỏng thổi oxy để sản xuất FeMn C vừa. Quá trình thổi còn tiếp tục cho thêm quặng Mn và vôi, thổi cho đến lúc hàm lượng Si đạt yêu cầu. Nhiệm vụ chủ yếu của phương pháp này là "khử Si giữ Mn", hầu như không có nhiệm vụ khử C cho nên nhiệt độ luyện không cần cao, khống chế trong phạm vi 1500°C - 1600°C.

Thực tế đã chứng minh: Phương pháp này dùng được quặng nghèo (Mn 32%, SiO₂ 23%, P 0,2%), luyện được FeMn C vừa đảm bảo đúng tiêu chuẩn (dùng quặng nghèo thay quặng giàu). Dùng lò thổi thay lò điện, rút ngắn lưu trình sản xuất năng suất rất cao, có thể thay điện bằng oxy, tiết kiệm điện, sơ bộ đánh giá mỗi tấn sản phẩm tiết kiệm được khoảng 423 kW.h điện.

Phương pháp lò thổi oxy luyện FeMn C vừa và thấp từ FeMn C gọi tắt là phương pháp MOR, đưa vào sản xuất đầu tiên ở Na Uy và Mỹ từ năm 1976. Từ năm 1977 một số nhà máy ở Mỹ đã dùng phương pháp MOR mà không dùng phương pháp nhiệt điện silic.

Phương pháp lò thổi luyện FeMnC vừa, nhiệt độ FeMn C lỏng 1300°C lúc thổi oxy nhiệt độ cao nhất có thể tới 1750°C được sản phẩm FeMn chứa C 1,3%, Mn 80% và xỉ giàu Mn lại đưa sử dụng vào sản xuất FeMn C. Phương pháp này có nhiều ưu điểm: giảm lượng tiêu hao điện ~ 50% so với nhiệt điện silic, tiêu thụ điện chỉ khoảng 3000 kW.h/t, giá thành hạ, đầu tư ít. Tính về suất thu hồi Mn thì thổi luyện để tinh luyện FeMn C là lý tưởng. Pháp và Nam Phi đã cùng liên kết cải tiến công nghệ thổi luyện, nâng cao suất thu hồi Mn tới 91,47%, khi luyện FeMn chứa C 1,33% bằng lò thổi đáy 6 tấn. Ferro lỏng chất vào lò ở nhiệt độ 1305°C, nhiệt độ khống chế trong suốt quá trình luyện là 1650 - 1750°C. Bước 1 thổi oxy giảm C từ 7,5 ~ 6% xuống 3,2 ~ 2 %, nhiệt độ nồi lò 1650 - 1720°C; bước 2 thổi khí hỗn hợp oxy và hơi nước giảm hàm lượng C xuống 1,6%, nhiệt độ luyện không nâng cao; bước 3 thổi khí trợ đuổi khí H₂ sau đó cho hợp kim SiMn hoàn nguyên xỉ lò, ngoài ra trong quá trình thổi luyện dùng vôi để khử S. Một công ty luyện kim của Đức dùng lò thổi đáy thổi oxy tinh luyện FeMnC đã giảm hàm lượng S trong sản phẩm từ 0,13% xuống tới 0,02%. Để khử P của ferro, Nhật Bản dùng phương pháp thổi luyện cho chất trợ dung là CaC₂ và CaF₂ luyện FeMnC vừa, có thể giảm P ≤ 0,05%. Hiện nay thiết bị sản xuất sử dụng chất trợ dung CaC₂ - CaF₂ khử P sản xuất FeMn C vừa ở Nhật Bản đã có quy mô lớn đủ đáp ứng cho nhu cầu sản xuất thép của họ.

Chương 4

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERROCROM (FeCr)

4.1. KÝ HIỆU VÀ SỬ DỤNG

Ferrocrom (FeCr) là hợp kim của Fe và Cr trong đó còn có C, Si, P và một số nguyên tố khác.

Căn cứ vào hàm lượng C trong FeCr khác nhau mà cũng như FeMn người ta chia ra các loại FeCr cacbon cao (FeCr cacbon, FeCr), FeCr cacbon vừa, thấp và cực thấp. Ký hiệu và thành phần hoá học của một số quốc gia xem bảng 4-1, 4-2, 4-3.

Bảng 4-1

Ký hiệu và thành phần hoá học FeCr của Trung Quốc (GB5683 - 87)

Phân loại	Ký hiệu	Thành phần hoá học, %									
		Cr			C	Si		P		S	
		Phạm vi	I	II		I	II	I	II	I	II
			≥			≤					
FeCr cacbon cực thấp	FeCr69 C0,03	63,0-75,0			0,03	1,0		0,03		0,025	
	FeCr55 C3		60,0	52,0	0,03	1,5	2,0	0,03	0,04	0,03	
	FeCr69 C0,06	63,0-75,0			0,06	1,0		0,03		0,025	
	FeCr55 C6		60,0	52,0	0,06	1,5	2,0	0,04	0,06	0,03	
FeCr cacbon thấp	FeCr69 C0,10	63,0-75,0			0,10	1,0		0,03		0,025	
	FeCr55 C10		60,0	52,0	0,10	1,5	2,0	0,04	0,06	0,03	
	FeCr69 C0,15	63,0-75,0			0,15	1,0		0,03		0,025	
	FeCr55 C15		60,0	52,0	0,15	1,5	2,0	0,04	0,06	0,03	
	FeCr69 C0,25	63,0-75,0			0,25	1,5		0,03		0,025	
	FeCr55 C25		60,0	52,0	0,25	2,0	3,0	0,04	0,06	0,03	0,05
	FeCr69 C0,50	63,0-75,0			0,50	1,5		0,03		0,025	
	FeCr55 C50		60,0	52,0	0,50	2,0	3,0	0,04	0,06	0,03	0,05
FeCr cacbon trung bình	FeCr69 C1,0	63,0-75,0			1,0	1,5		0,03		0,025	
	FeCr55 C100		60,0	52,0	1,0	2,5	3,0	0,04	0,06	0,03	0,05
	FeCr69 C2,0	63,0-75,0			2,0	1,5		0,03		0,025	
	FeCr55 C200		60,0	52,0	2,0	2,5	3,0	0,04	0,06	0,03	0,05

	FeCr69 C4,0	63,0-75,0			4,0	1,5		0,03		0,025	
	FeCr69 C400		60,0	52,0	4,0	2,5	3,0	0,04	0,06	0,03	0,05
FeCr cacbon cao	FeCr67 C6,0	62,0-72,0			6,0	3,0		0,03		0,04	0,06
	FeCr55 C600		60,0	52,0	6,0	3,0	5,0	0,04	0,06	0,04	0,06
	FeCr67 C9,5	62,0-73,0			9,5	3,0		0,03		0,04	0,06
	FeCr55 C1000		60,0	52,0	10,0	3,0	5,0	0,04	0,06	0,04	0,06

Bảng 4-2

Ký hiệu và thành phần FeCr của Nga (ГОСТ4757-79)

Phân loại	Ký hiệu	Thành phần hoá học, %							
		Cr	C	Si	S	Al	P		N
							A	B	
≥	≤							≥	
FeCr cacbon thấp	ΦX 001	68	0,01	0,8	0,02	0,7	0,02	0,03	
	ΦX 002	68	0,02	1,5	0,03	-	0,02	0,03	
	ΦX 003	68	0,03	1,5	0,03	0,7	0,02	0,03	
	ΦX 004	68	0,04	1,5	0,03	0,3	0,02	0,03	
	ΦX 005	65	0,05	1,5	0,03	0,3	0,03	0,05	
	ΦX 006	65	0,06	1,5	0,03	0,3	0,03	0,05	
	ΦX 010	65	0,10	1,5	0,03	0,3	0,03	0,05	
	ΦX 015	65	0,15	1,5	0,03	0,3	0,03	0,05	
	ΦX 025	65	0,25	2,0	0,03	-	0,03	0,05	
	ΦX 050	65	0,50	2,0	0,03	-	0,03	0,05	
FeCr cacbon trung bình	ΦX 100	65	1,0	2,0	0,04	-	0,03	0,05	
	ΦX 200	65	2,0	2,0	0,04	-	0,03	0,05	
	ΦX 400	65	4,0	2,0	0,04	-	0,03	0,05	
FeCr cacbon cao	ΦX 650	65	6,5	2,0	A0,06		0,03	0,05	
					B 0,08	-	0,03	0,05	
	ΦX 800	65	8,0	2,0	A0,06		0,03	0,05	
					B 0,08	-	0,03	0,05	
	ΦX 800C	60	8,0	5,0 - 10,0	0,03	-	0,03	0,05	
FeCr nitơ	ΦXH 100	60	0,06	1,0	0,03	0,7	0,02	0,03	1,0
	ΦXH 200	65	0,06	1,0	0,03	-	0,03	0,04	2,0
	ΦXH 400	65	0,06	1,0	0,04	-	0,03	0,04	4,0
	ΦXH 600	60	0,03	1,0	0,04	-	0,03	0,04	6,0

Bảng 4-3

**Thành phần hoá học và ký hiệu FeCr của Nhật Bản
(JIS G2303-C978)**

Phân loại		Ký hiệu	Thành phần hoá học, %				
			Cr	C	Si	P	S
				≤			
FeCr cacbon cao	Số 0	FCr H ₀	65 - 70	8,0	1,5	0,04	0,08
	Số 1	FCr H ₁	65 - 70	6,0	1,5	0,04	0,08
	Số 2	FCr H ₂	60 - 65	6,0	2,0	0,04	0,08
	Số 3	FCr H ₃	60 - 65	8,0	2,0	0,04	0,06
	Số 4	FCr H ₄	60 - 65	9,0	8,0	0,04	0,06
	Số 5	FCr H ₅	55 - 60	8,0	8,0	0,04	0,05
FeCr cacbon trung bình	Số 3	FCr M ₃	60 - 65	4,0	3,5	0,04	0,05
	Số 4	FCr M ₄	55 - 60	4,0	3,5	0,04	0,05
FeCr cacbon thấp	Số 1	FCr L ₁	65 - 70	0,10	1,0	0,04	0,03
	Số 2	FCr L ₂	60 - 65	0,03	1,0	0,04	0,03
	Số 3	FCr L ₃	60 - 65	0,06	1,0	0,04	0,03
	Số 4	FCr L ₄	60 - 65	0,08	1,0	0,04	0,03

Hợp kim silicocrom (hợp kim SiCr) là hợp kim của hai nguyên tố chính Si và Cr, ngoài ra còn có một số nguyên tố khác. Các quốc gia cũng có tiêu chuẩn và ký hiệu riêng của mình (xem phần Phụ lục).

Kim loại Cr và FeCr có chứa nito, FeCr cacbon cực thấp luyện bằng phương pháp chân không. Cũng đều có ký hiệu và tiêu chuẩn riêng (có thể tham khảo phần phụ lục).

Crom là một trong những nguyên tố hợp kim rất quan trọng của thép. Crom trong thép có thể cải thiện tính năng cơ học và một số tính năng vật lý đặc biệt khác của thép. FeCr, SiCr chính là nguyên liệu để cung cấp nguyên tố hợp kim cho thép. Chất lượng thép yêu cầu ngày một nâng cao và những loại thép đặc biệt cũng xuất hiện ngày một nhiều để thoả mãn các nhu cầu của nền kinh tế quốc dân, ngành khoa học công nghệ cao... Chính thế, chất lượng của ferro nói chung và đặc biệt FeCr yêu cầu thành phần, quy cách kỹ thuật cũng càng chặt chẽ hơn, như hàm lượng C, P, S và một số chỉ tiêu khác.

4.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA VÀ HỢP CHẤT CỦA CROM

Tính chất hoá lý của crom

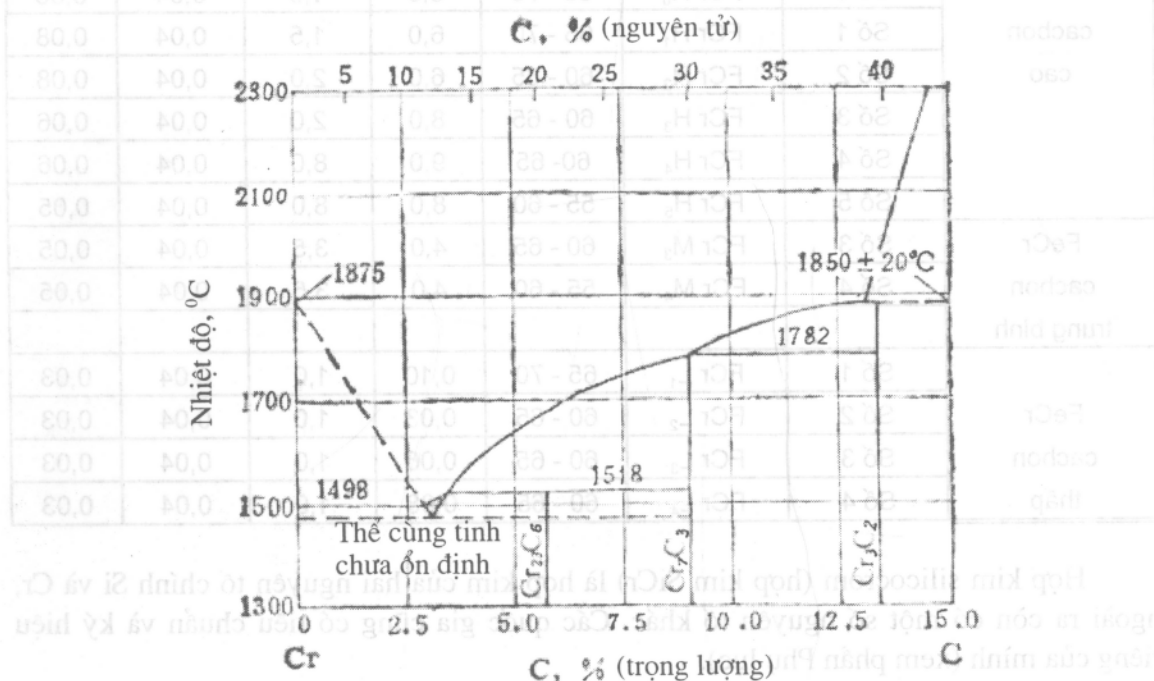
Trọng lượng nguyên tử	52,01
Tỷ trọng	7,19 g/cm ³

Nhiệt độ chảy 2128K

Nhiệt độ sôi 2742K

Crom là kim loại có ánh kim màu trắng, độ cứng lớn, nguyên chất có tính giòn dài, có lẫn tạp chất thì cứng và giòn.

Cr và Fe hoà tan hoàn toàn vào nhau, nhiệt độ chảy của FeCr tương đối cao, FeCr chứa 50 - 60% Cr có nhiệt độ chảy 1773 - 1973K. Crom và C hình thành cacbit ổn định, hình 4-1.



Hình 4-1. Giản đồ trạng thái Cr-C

Ở nhiệt độ 1773K độ hoà tan của C trong Cr lớn nhất, có thể tới 3,2%. Cacbit crom có ba loại và tính chất của chúng xem ở bảng 4-4.

Bảng 4-4

Cacbit crom	Hàm lượng C, %	$-\Delta H_{298}^0$, kJ	Tỷ trọng, g/cm ³	Nhiệt độ chảy, K
Cr ₂₃ C ₆	5,7	411,6	7,0	1823
Cr ₇ C ₂	9,01	177,9	6,9	2053
Cr ₃ C ₂	13,34	97,9	6,7	2163

Khi có Fe tồn tại, hệ ba nguyên Cr-Fe-C tồn tại cacbit phức (Cr, Fe)₂₃C₆; (Cr, Fe)₃C₂; (Cr, Fe)₇C₂. Cacbit tồn tại trong FeCr chủ yếu là (Cr, Fe)₇C₂; còn C tồn tại trong FeCr tinh luyện chủ yếu là (Cr, Fe)₂₃C₆. Crom và Si tạo thành silicocrom có các

dạng: Cr_3Si ; Cr_5Si_3 ; CrSi và CrSi_2 , trong đó CrSi ổn định nhất. Tính chất của silicocrom như bảng 4-5.

Bảng 4-5

Silicocrom	Hàm lượng C, %	$-\Delta H_{298}^0$, kJ	Tỷ trọng, g/cm ³	Nhiệt độ chảy, K
Cr_3Si	15,25	141,1	6,52	1981
Cr_5Si_3	24,45	324,9	5,73	1870
CrSi	35,05	77,0	5,43	1818
CrSi_2	51,9	119,7	5,0	1823

Hợp chất của Cr với Si ổn định hơn với C, cho nên trong FeCr hàm lượng Si càng cao thì hàm lượng C càng thấp. Cr kết hợp với O_2 tạo thành hàng loạt các oxit: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 .

CrO là oxit tính kiềm, không ổn định, ở nhiệt độ thường rất nhanh bị oxy hoá thành Cr_2O_3 ngay trong không khí.

CrO_3 là oxit có tính axit, tinh thể màu nâu đỏ, tính ổn định nhiệt kém, ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ chảy thì bắt đầu bốc hơi và phân giải theo phản ứng sau:



Cr_2O_3 là oxit lưỡng tính, tinh thể màu xanh không tan trong nước.

Trong các loại oxit thì Cr_2O_3 là ổn định nhất. Bởi vậy cho nên hầu như Cr tồn tại trong tự nhiên đều ở dạng Cr_2O_3 .

Cr và S hợp thành: CrS , Cr_2S_3 và Cr_3S_4 ...

Cr và P hợp thành: Cr_3P , Cr_2P và CrP_2 ...

Cr và N_2 hợp thành: Cr_2N và CrN ...

Tính chất của hợp chất nitrit crom xem ở bảng 4-6.

Bảng 4-6

Hợp chất của Cr với N_2	$-\Delta H_{298}^0$, kJ/mol	Tỷ trọng, g/cm ³	Nhiệt độ chảy, K
Cr_2N	105,5	6,5	1973
CrN	118,1	6,18	1773

Khi nhiệt độ tăng tính ổn định động của N_2 giảm nên độ hoà tan của N_2 vào Cr lỏng sẽ tăng lên khi nhiệt độ tăng. Ở nhiệt độ 1873K độ hoà tan của nitơ (N_2) là 4,2%, ở nhiệt độ 2173K là 6,5%. Nhiệt hoà tan của N_2 trong Cr là 108999 ± 16701 J/g. Sau khi N_2 hoà tan vào Cr làm cho nhiệt độ chảy của Cr hạ thấp, ở nhiệt độ 1070 - 1270K nitơ bão hoà dung dịch đặc crom (chứa 21% N_2).

4.3. QUẶNG CROM

Quặng crom có rất nhiều chủng loại, hiện nay người ta đã phát hiện tới hơn 30 loại, chủ yếu spinel crom. Công thức chung của quặng crom là: $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ hàm lượng các loại oxit là: Cr_2O_3 18 - 62%; Al_2O_3 0 ~ 33%; Fe_2O_3 2 ~ 30%; MgO 6 - 16%; FeO 0 - 18%. Thành phần khoáng vật chứa crom chủ yếu có cromit ($\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Có giá trị công nghiệp là ba loại quặng spinel crom có thành phần như ở bảng 4-7. Nói chung spinel crom có hàm lượng crom cao đều gọi là cromit.

Bảng 4-7

Thành phần, % Chủng loại	Cr_2O_3	ΣFeO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma\text{FeO}$
Cromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	50 - 60	9 - 18	10 - 18	8 - 18	1,5 - 2,0	> 2,5
	32 - 50	8 - 18	12 - 24	13 - 20	2 - 12	> 2,5
Cromitbauxit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$	32 - 42	16 - 22	17 - 17	14 - 23	2 - 8	< 2,5
	32 - 38	10 - 16	12 - 22	20 - 27	2 - 11	> 2,5
Spinel (Mg, Fe) $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$	32 - 42	14 - 21	14 - 21	20 - 27	3 - 8	< 2,5

Thông thường cromit có hình dạng hạt không quy tắc từ nhỏ mịn như cát cho đến cục lớn, màu nâu đen có ánh kim, trên bề mặt có vân màu lục hoặc màu vàng, tỷ trọng 4,3 - 4,8 g/cm³, độ cứng 5,5 - 7,5.

Trên thế giới quặng crom tập trung nhiều ở Nam Phi, chiếm 55,4%, Zimbabue 17,4%, SNG Liên Xô (cũ) 3%, Albania 0,5% còn lại thì tập trung nhiều ở Thổ Nhĩ Kỳ, Ấn Độ, Phần Lan, Philippin, Braxin, Trung Quốc... với trữ lượng khoảng 4,33 tỷ tấn.

Việt Nam qua thăm dò tìm được vùng quặng cromit tập trung ở Cổ Định, Nông Cống, (Thanh Hoá) ước tính khoảng 20 triệu tấn, thuộc loại sa khoáng, quặng nghèo hàm lượng FeO cao, khó có thể đưa vào sản xuất FeCr chất lượng cao.

Thành phần quặng cromit Cổ Định Thanh Hoá (qua tuyển rửa): Cr_2O_3 $42 \pm 0,5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 27\%$; $\text{SiO}_2 \leq 9\%$; $\text{MgO} \leq 11\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$; H_2O 1%.

Yêu cầu đối với quặng crom: Hàm lượng Cr_2O_3 trong quặng là một chỉ tiêu quan trọng của chất lượng quặng crom, có ảnh hưởng đến các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của sản xuất. Ngoài ra là Cr/Fe thường biểu thị bằng $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma\text{FeO}$. Yêu cầu $\text{Cr}_2\text{O}_3/\Sigma\text{FeO} > 2$. Hàm lượng tạp chất MgO, Al_2O_3 cao thì tiêu hao điện lớn, xỉ khó tháo, xỉ và ferro khó tách; yêu cầu P và S phải thấp.

Thành phần hoá học quặng crom của một số quốc gia như bảng 4-8.

Bảng 4-8

Thành phần, %		Cr ₂ O ₃	ΣFeO	Cr ₂ O ₃ /ΣFeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	Cỡ hạt [☆]
Nơi sản xuất	quặng tuyển	49,0	23,2	2,11	2,0	12,0	12,0	0,002	100% < 0,13 mm
	quặng cục	44,0	25,39	1,90	4,0	16,0	10,0	0,004	12,5% ≤ 1/2 in
Philippin	quặng tuyển	47,9	14,94	3,20	12,1	18,2	16,3		80% < 1 mm
	quặng cục	47,6	14,4	2,70	6,0	18,0	16,0		
Zimbabwe	quặng tuyển	54,0	10,8	3,06	1,6	13,1	9,2	0,004	0,32 mm
	quặng cục	53,5	17,23	3,10	1,5	13,7	12,5	0,003	80% ≤ 1/2 in
Albania	quặng tuyển	47,9	12,7	3,30	7,51	8,30	19,8	0,001	
	quặng cục	42,0	14,7	3,20	11,4	6,0	23,0	0,007	20-300 mm
Liên Xô (cũ)	quặng cục	51,1	12,1	4,20	5,0	9,0	19,0	0,002	89% 10 ~ 300 mm
Ấn Độ	quặng cục	40,5	15,5	2,60	4,0	9,0	13,0	0,007	75% ≤ 1/2 in
Thổ Nhĩ Kỳ	quặng cục	46,3	13,8	2,97	7,44	10,4	18,5	0,002	75% 1 in
Trung Quốc (Tây Tạng)	quặng cục	48,8	14,2	3,40	5,6	12,66	17,4	0,009	
Pakistan	quặng cục	50,0	14,0	3,00	5,5	10,0	17,5	0,004	60% ≤ 1/4 in

☆ Độ mịn của quặng tính theo chế độ sàng. Tây Âu thường tính tiêu chuẩn hệ sàng của Anh NMM. Số lỗ trên 1 inch (1 inch = 25,4 mm) có thể quy đổi ra được đường kính của mỗi lỗ.

Độ hạt của quặng cũng phải yêu cầu nhất định. Đối với lò 9000 kVA độ hạt của quặng dưới 40 mm, hàm lượng nước thấp và dễ nóng chảy.

Thường quặng crom dùng cho luyện ferro chia ra làm ba loại: Loại cứng chắc khó chảy, loại cứng trung bình khó chảy và loại mềm khó chảy. Do tính chất khác nhau, sử dụng cũng khác nhau. Thí dụ loại quặng cứng chắc khó chảy dùng cho sản xuất FeCr cacbon cao (FeCrC) và nguyên liệu làm vật liệu chịu lửa.

Quặng crom thường phải qua xử lý gia công rồi mới đưa vào sản xuất ferro. Một nhà máy của Mỹ sản xuất hợp kim SiCr trong lò 13500 kVA dùng quặng viên ép hàm lượng Cr 37%, Si 48%, C 0,02% đã nâng cao được sản lượng 18%, giảm tiêu hao điện 3%.

Ở Phần Lan trong 1 lò điện kín 24.000 kVA dùng quặng vè viên và quặng viên ép để sản xuất FeCrC. Dùng 100% quặng vè viên có trộn thêm cốc và chất trợ dung nung đến 1393K sản xuất FeCrC (Cr 50%, C 7,4%; Si 2,9%), tiêu hao điện 2580 kW.h/t. Quặng tuyển ép bánh cho thêm cốc sấy nóng (1233K) sản xuất FeCrC (Cr 53%, C 8,0%, Si 2,9%) tiêu hao điện 3700 kW.h/t.

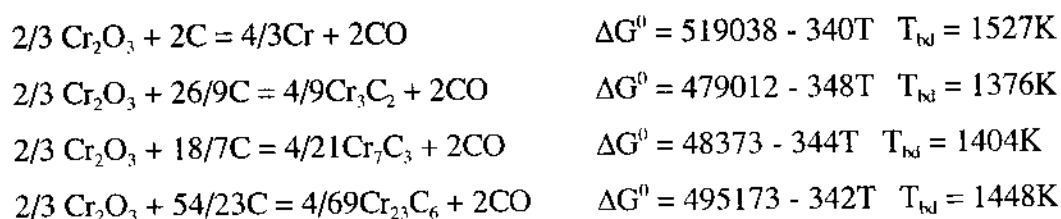
Trung Quốc có một xưởng dùng quặng vè viên hoàn nguyên trước. Quặng nghèo (Cr_2O_3 40%) cho thêm vụn cốc, chất dính kết vè viên, sau khi cho vào lò được gia nhiệt và hoàn nguyên trước một phần Cr_2CO_3 hiệu quả khá tốt, năng suất nâng cao 30%, tiết kiệm được 800 - 1000 kW.h/t.

4.4. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FeCrC VÀ FeCr TÁI CHẾ

Hàm lượng C trong FeCrC và FeCr tái chế khoảng 4 - 9% (FeCr tái chế là nguyên liệu dùng để sản xuất SiCr, là sản phẩm trung gian) được sản xuất bằng phương pháp liên tục trong lò điện hoàn nguyên hay còn gọi là lò nhiệt quặng.

4.4.1. Phản ứng chính của công nghệ

Phản ứng hoàn nguyên Cr_2O_3 bằng cacbon như sau:



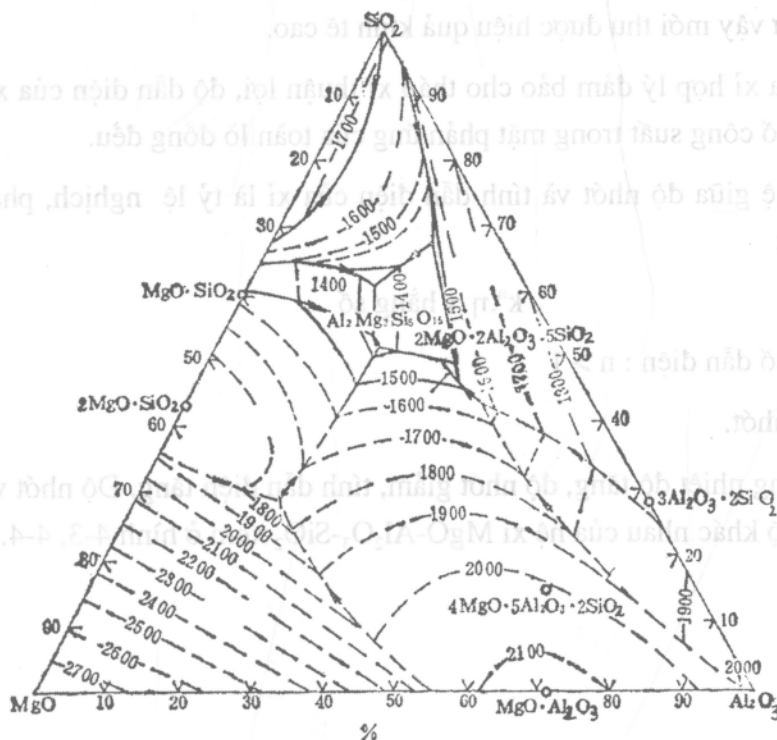
Dùng C để hoàn nguyên quặng crom sẽ thu được FeCrC, không thể kim loại Cr. Sản phẩm chứa C càng cao thì phản ứng hoàn nguyên để tạo thành càng dễ dàng. Đồng thời với hoàn nguyên Cr_2O_3 , các oxit khác như oxit sắt cũng bị hoàn nguyên. Sau khi Cr

và Fe được hoàn nguyên sẽ kết hợp với nhau tạo thành hợp chất $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{C}_3$ làm cho crom hoàn nguyên càng dễ dàng.

Nhiệt độ hoàn nguyên của oxit crom không cao, nhưng khi luyện nhiệt độ rất cao vì nhiệt độ chảy của FeCr trên 1773 - 1823K, độ nhớt rất lớn, muốn cho ferro và xỉ chảy được ra ngoài nhất thiết phải nâng nhiệt độ lên; nhiệt độ luyện thực tế phải đạt đến 1923 - 2023K.

Do đặc tính quặng crom và yêu cầu về nhiệt độ luyện cần lựa chọn và khống chế xỉ một cách hợp lý, đó là vấn đề quan trọng trong sản xuất FeCrC. Xỉ phải có nhiệt độ chảy nhất định để bưng lò (nồi lò) có thể đạt được nhiệt độ đủ cao tạo thuận lợi cho quá trình luyện, như vậy chính là chọn và khống chế thành phần xỉ sao cho hoàn nguyên được nguyên tố có ích lớn nhất hạn chế tối đa được hoàn nguyên nguyên tố có hại, đồng thời phải đảm bảo tính lỏng của xỉ, xỉ dễ tách ra khỏi ferro và tẩm thực áo lò ít nhất.

Trong các cấu tử đất chảy của quặng crom thì chỉ SiO_2 bị hoàn nguyên một ít, còn phần lớn Al_2O_3 , MgO đều vào xỉ. Bởi vậy thành phần chủ yếu của xỉ là MgO , Al_2O_3 và SiO_2 . Khống chế và lựa chọn thành phần xỉ dựa theo giản đồ trạng thái ở hình 4-2.



Hình 4-2. Giản đồ hệ: $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Trước tiên, dựa vào thành phần hoá học của các loại quặng tổ hợp lại thành một phối liệu tối ưu để đạt được thành phần hoá học của hỗn hợp quặng (nguyên liệu luyện). Dựa vào tính % của MgO , Al_2O_3 , SiO_2 trong tổng của $MgO + Al_2O_3 + SiO_2$. Tra trong giản đồ xỉ ba nguyên tìm ra nhiệt độ chảy của xỉ ứng với thành phần đó. Giả dụ là 2073K mà nhiệt độ chảy lý tưởng của hệ xỉ ba nguyên trong phạm vi 1923 - 2023K thì cần phải thêm lượng SiO_2 vào để giảm nhiệt độ chảy xỉ xuống.

Trong thực tế sản xuất xỉ lò là một hệ xỉ đa nguyên, nên nhiệt độ chảy thấp hơn nhiệt độ chảy của hệ xỉ ba nguyên mà ta tính. Do đó khi lựa chọn nhiệt độ chảy của xỉ có thể khống chế trong phạm vi 1023 ~ 2023K hoặc cao hơn một chút.

Ảnh hưởng của các thành phần xỉ: (SiO_2) có ảnh hưởng lớn nhất, (SiO_2) càng cao thì nhiệt độ chảy của xỉ giảm, nếu quá cao thì điện trở riêng của xỉ giảm, điện cực không thể cắm ngập sâu, xỉ quá nhiệt ít, dẫn đến nhiệt độ ferro thấp. (Al_2O_3) ảnh hưởng đến độ nhớt của xỉ, (Al_2O_3) quá cao độ nhớt xỉ tăng, khó tháo xỉ, tất nhiên (Al_2O_3) có thể tăng điện trở riêng của xỉ có lợi cho điện cực cắm ngập sâu, do vậy nên cân lượng (Al_2O_3) thích hợp.

Sau khi tính phối hợp của xỉ lò, căn cứ vào thực tế sản xuất để điều chỉnh thành phần xỉ lò, có như vậy mới thu được hiệu quả kinh tế cao.

Độ nhớt của xỉ hợp lý đảm bảo cho tháo xỉ thuận lợi, độ dẫn điện của xỉ phải tính sao cho sự phân bố công suất trong mặt phản ứng của toàn lò đồng đều.

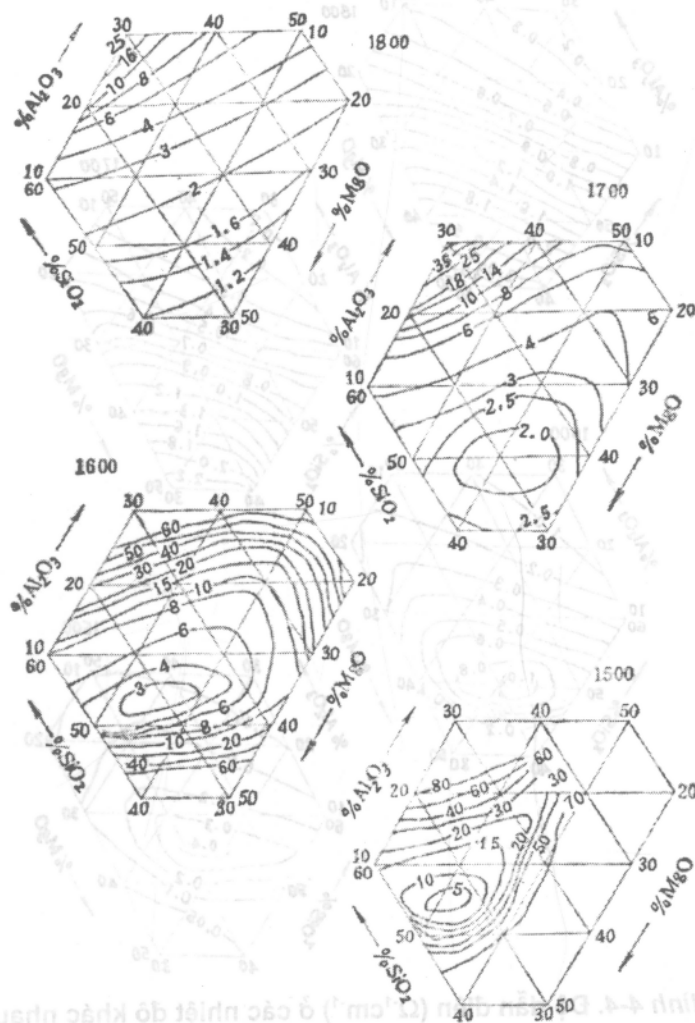
Mối quan hệ giữa độ nhớt và tính dẫn điện của xỉ là tỷ lệ nghịch, phần lớn phù hợp theo quy luật:

$$k^n \cdot \eta = \text{hằng số}$$

trong đó: k – hệ số dẫn điện : $n > 1$

η - độ nhớt.

Thông thường nhiệt độ tăng, độ nhớt giảm, tính dẫn điện tăng. Độ nhớt và tính dẫn điện ở các nhiệt độ khác nhau của hệ xỉ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ xem ở hình 4-3, 4-4.

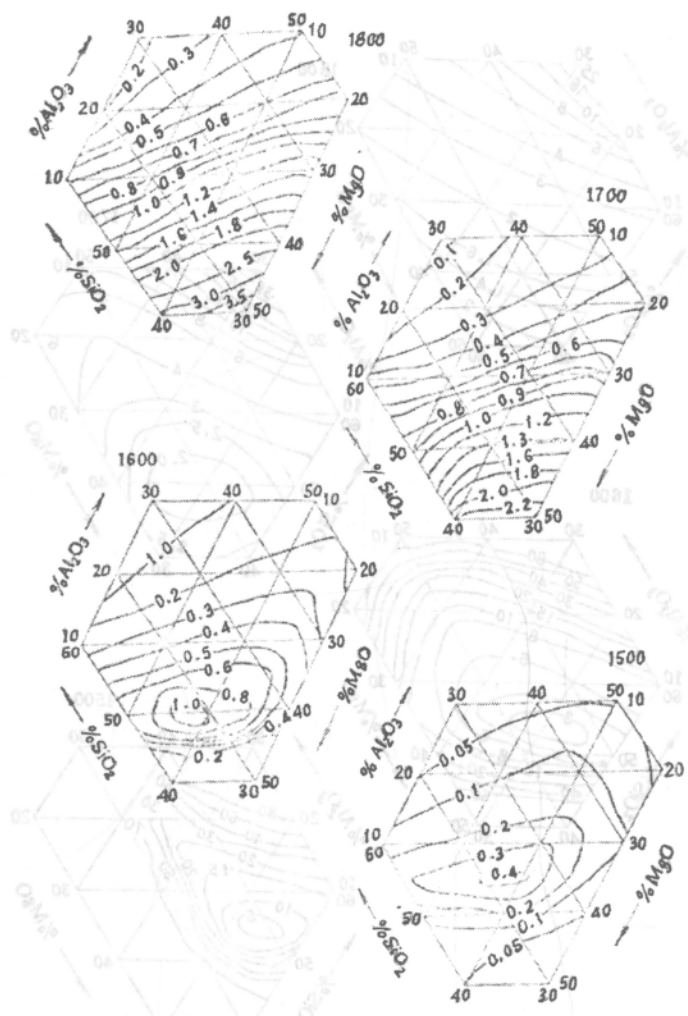


Hình 4-3. Độ nhớt ở các nhiệt độ khác nhau của hệ xỉ $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Thành phần của một số xỉ điển hình xem ở bảng 4-9.

Hình 4-9. Bảng 4-9. Độ nhớt ở các nhiệt độ khác nhau của hệ xỉ $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Thứ tự	Thành phần, %	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃
1		30 - 37	5 - 15	28 - 35	1-5	< 3
2		38 - 42	17 - 21	28 - 35		< 2
3		33 - 38	20 - 25	34 - 38		3 - 8
4		30 - 34	26 - 30	27 - 33		< 0,0
5		42,38	21,07	31,91	1,47	2,54
6		43,35	18,38	32,10	1,28	2,85



Hình 4-4. Độ dẫn điện ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ở các nhiệt độ khác nhau của hệ xỉ $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Thành phần của một số xỉ điển hình xem ở bảng 4-9.

Hình 4-3. Độ dẫn điện ở các nhiệt độ khác nhau của hệ xỉ $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Bảng 4-9

Thành phần, % Thứ tự	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Cr_2O_3
1	30 - 37	5 - 15	28 - 35	1~5	< 3
2	38 - 42	17 - 21	28 - 32		< 5
3	33 - 38	20 - 25	34 - 36		3 - 6
4	30 - 34	26 - 30	27 - 33		< 9,0
5	42,38	21,07	31,91	1,47	5,54
6	43,35	18,38	32,10	1,26	2,65

4.4.2. Tính phối liệu

1. Điều kiện tính

- 1) 95% Cr_2O_3 hoàn nguyên vào ferro, còn lại vào xỉ.
- 2) 98% FeO hoàn nguyên vào ferro còn lại vào xỉ
- 3) Lượng than cốc cháy ở miệng lò và theo xỉ tháo ra 10%. Lượng oxit khác bị hoàn nguyên bởi lượng C của điện cực, toàn bộ tro vào xỉ.
- 4) Thành phần FeCrC cần khống chế: C 9%, Si 0,5%, ngoài ra là Cr và Fe.
- 5) Thành phần hoá học của liệu lò xem ở bảng 4-10.

Bảng 4-10

Thành phần, % Nguyên liệu	Cr_2O_3	FeO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO
Quặng crom 1	42,4	12,8	19,8	10,6	12,3	1,5
Quặng crom 2	35,8	14,1	16,9	20,1	7,2	1,5
Quặng silic		0,5	0,1	0,8	97,8	0,03
Tro than cốc		7,41	1,72	30,9	45,8	4,3
Than cốc	C cố định 83,7%	Tro 14,8%	Chất bốc 1,5%			

2. Tính phối liệu

Sử dụng tổng hợp hai loại quặng crom (căn cứ vào phẩm vị crom và thành phần xỉ) nâng cao hàm lượng Al_2O_3 , mẻ liệu dùng 5/6 quặng crom 1 và 1/6 quặng crom 2. Thành phần tổng hợp của quặng crom.

Cr_2O_3	FeO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO
41,3	13,02	19,32	12,18	11,45	1,5

Tính cho 100 kg quặng crom tổng hợp:

1) Thành phần và trọng lượng FeCrC thu được:

100 kg quặng crom hoàn nguyên vào ferro có:

$$\text{Crom: } \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}, \quad \frac{104}{152} \times 41,3 \times 0,95 = 26,84 \text{ kg}$$

$$\text{Sắt: } \text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}, \quad \frac{56}{72} \times 13,02 \times 0,98 = 9,92 \text{ kg}$$

Tỷ lệ % của Cr và Fe trong ferro là:

$$\frac{100 - 9 - 0,5}{100} \times 100\% = 90,5\%$$

Trọng lượng ferro : $\frac{26,84 + 9,92}{0,905} = 40,62 \text{ kg}$

Như vậy thành phần và trọng lượng các cấu tử trong ferro như sau:

	Trọng lượng	%
Cr	26,84	66,1
Fe	9,92	24,4
C	3,66 (40,62 x 9%)	9,0
Si	0,2 (40,62 x 0,5%)	0,5
Tổng	40,62	100

2) Lượng than cốc cần thiết:

Để hoàn nguyên Cr_2O_3 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$

$$\frac{3 \times 12}{104} \times 26,84 = 9,29 \text{ kg}$$

Để hoàn nguyên FeO: $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$

$$\frac{12}{56} \times 9,92 = 2,13$$

Để hoàn nguyên SiO_2 : $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$

$$\frac{2 \times 0,2}{28} \times 0,2 = 0,17 \text{ kg}$$

Lượng C vào trong ferro: 3,66 kg

Như vậy lượng C cần thiết là:

$$9,29 + 2,13 + 0,17 + 3,66 = 15,25 \text{ kg}$$

Do đó lượng than cốc khô cần thiết là:

$$\frac{15,25}{0,837 \times 0,9} = 20,24 \text{ kg}$$

3) Thành phần xỉ lò xem bảng 4-11.

Bảng 4-11

Hợp chất	Đến từ quặng, (kg)	Đến từ than cốc, (kg)	Tổng	
			kg	%
MgO	$100 \times 0,1932 = 19,32$	$20,24 \times 0,148 \times 0,0172 = 0,05$	19,37	39,49
Al ₂ O ₃	$100 \times 0,1218 = 12,18$	$20,24 \times 0,148 \times 0,309 = 0,93$	13,11	26,73
SiO ₂	$100 \times 0,1145 = 11,45$	$20,24 \times 0,148 \times 0,458 = 1,37$	12,39	25,26
CaO	$100 \times 1,5\% = 1,5$	$20,24 \times 0,148 \times 0,043 = 0,13$	1,63	3,32
Cr ₂ O ₃	$100 \times 0,413 \times 0,05 = 2,07$	-	2,07	4,22
FeO	$100 \times 1,1302 \times 0,02 = 0,26$	$20,24 \times 0,148 \times 0,074 = 0,22$	0,48	0,98
Tổng	46,35	2,7	49,05	100

4) Phối liệu quặng silic

Tổng lượng MgO, Al₂O₃, SiO₂ trong xỉ là: $19,37 + 13,11 + 92,39 = 44,87$ kg.

Như vậy thành phần % là:

$$\text{MgO } 43\% ; \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 29\% ; \text{SiO}_2 \text{ } 28\%$$

Tra trong giản đồ pha ba nguyên MgO-Al₂O₃-SiO₂, nhiệt độ chảy của xỉ trên là 2023K, vượt qua nhiệt độ yêu cầu của luyện, thực tế nên chọn nhiệt độ khoảng 1973K là tốt. Vậy cần điều chỉnh thành phần SiO₂ để hàm lượng SiO₂ là 34%, tất nhiên trong xỉ Al₂O₃ + MgO = 66%, như vậy tổng lượng xỉ sẽ là:

$$\frac{19,37 + 13,11}{0,66} = 49,21 \text{ kg}$$

Lượng (SiO₂) là: $49,21 \times 0,34 = 16,73$ kg

Lượng quặng silic phối vào thêm là:

$$\frac{16,73 - 12,39}{0,978} = 4,44 \text{ kg}$$

5) Thành phần tổ hợp của phối liệu:

Quặng crom tổng hợp: 100 kg

Than cốc khô: 20,24 kg

Quặng silic: 4,44 kg

6) Số lượng và thành phần xỉ lò thực tế xem bảng 4-12.

Bảng 4-12

Thành phần	Trọng lượng, (kg)	%
MgO	$19,37 + 4,44 \times 0,001 = 19,37$	36,24
Al ₂ O ₃	$12,11 + 4,44 \times 0,008 = 13,15$	24,60
SiO ₂	$12,39 + 4,44 \times 0,978 = 16,73$	31,30
CaO	$1,63 + 4,44 \times 0,0003 = 1,63$	3,05
Cr ₂ O ₃	2,07	3,87
FeO	$0,48 + 4,44 \times 0,005 = 0,50$	6,94
Σ	53,45	100

7) Tỷ số : $\frac{Xi}{Ferro} = \frac{53,54}{40,62} = 1,32$

8) Cân bằng S

Hàm lượng S trong nguyên liệu: Quặng crom 0,024%, quặng silic 0,003%, than cốc 0,6%.

Bảng 4-13

Cân bằng S trong xỉ và ferro theo kinh nghiệm thống kê thực tế

Thu			Chi		
Nguyên liệu	Trọng lượng, (kg)	%	Nguyên liệu	Trọng lượng, (kg)	%
Quặng silic	$4,44 \times 0,00006 = 0,0003$	0,21	Ferro	$40,62 \times 0,00035 = 0,0142$	9,16
Than cốc	$20,24 \times 0,006 = 0,1214$	83,32	Xỉ	$53,45 \times 0,0018 = 0,0962$	66,03
Quặng crom	$100 \times 0,00024 = 0,024$	16,47	Khí và bụi	$0,1457 - 0,0142 - 0,0962 = 0,0353$	24,61
Σ	0,1457	100,00	Σ	0,1457	100,00

Thành phần FeCrC thực tế (%)

Cr 67,87 ; Fe 23,46 ; C 8,97 ; Si 0,329 ; P 0,0168 ; S 0,0332

4.4.3. Công nghệ sản xuất

Luyện FeCrC trong lò điện hoàn nguyên, hiện nay dung lượng lò lớn nhất 105.000 kVA, kiểu lò 3 pha có thể quay kín và bán kín, áo lò xây bằng gạch manhezi, không xây

bằng gạch cacbon vì luyện FeCrC có hiện tượng tăng C mạnh vào ferro nên áo lò cacbon sẽ bị tẩm thực nghiệm trọng.

Chế độ điện rất quan trọng, căn cứ vào các điều kiện sau để lựa chọn chế độ điện.

1) Có 70% điện năng dùng cho hoàn nguyên, 30% dùng cho nóng chảy và quá nhiệt ferro cùng xỉ.

2) Hoàn nguyên Cr_2O_3 và FeO vẫn tiến hành thuận lợi khi vận hành không hồ quang.

3) Phía dưới lò (nóng chảy) cần có đủ nhiệt độ cao để tháo ferro và xỉ được thuận lợi và tinh luyện khử C.

Như vậy điện áp và dòng thứ cấp cao hơn luyện FeMnC. Dòng lớn thì mật độ dòng tăng, có lợi cho điện cực thiêu kết, đảm bảo cho quá trình luyện được bình thường. Khi cùng một mật độ dòng nhất định, dòng điện cực lớn có lợi cho mở rộng nôi lò. Điện áp thứ cấp lớn, hồ quang dài mở rộng nôi lò, tăng nhanh tốc độ luyện, nhưng thao tác khá ổn định, tăng tổn thất do kim loại bốc hơi. Do vậy cần duy trì một tỷ số giữa điện áp và dòng, thông thường tận dụng năng cao dòng khi điều kiện $\cos\varphi = 0,90$, tức là chọn tỷ số dòng điện lớn. Nguyên liệu sản xuất gồm có quặng crom, than cốc, quặng silic; hàm lượng S trong than cốc cần thấp hơn sản phẩm FeSi ($< 0,7\%$). Để giảm hàm lượng S trong ferro nên dùng một phần than ít S, cỡ hạt quặng silic nên nhỏ hơn khi dùng để luyện FeSi. Tuần tự chất các lớp liệu: than cốc, quặng silic, quặng crom, trong lò bán kín thì cho qua phễu máng chất quanh điện cực thành đồng hình chóp; lò kín qua ống, chất liệu liên tục vào lò. Dù là lò kín hay bán kín đều phải chất liệu kịp thời để liệu trong lò tụt xuống duy trì được chiều cao lớp liệu nhất định. Tình hình làm việc bình thường của lò là dòng của 3 pha bằng nhau, điện cực ổn định, liệu lò thấu khí tốt xuống liệu đều; Nhiệt độ lò bình thường là tháo ferro, xỉ dễ dàng, sản phẩm hợp cách; áp lực trong lò kín ổn định, nhiệt độ đỉnh lò khoảng 873K - 1073K, thay đổi lưu lượng và thành phần khí không lớn. Trong ống xuống liệu không nghe tiếng nổ tí tách chứng tỏ lò liệu khô nếu không cần xử lý.

Tạo điều kiện làm việc cho lò bình thường là: Tính phối liệu chuẩn xác; trộn liệu đều, tỷ lệ các liệu ổn định; bảo đảm hợp lý chiều dài và độ sâu cắm ngập của điện cực; hệ xỉ hợp lý. Thí dụ trong một lò điện hoàn nguyên dung lượng 12500 kVA điện áp thứ cấp hợp lý khoảng 149 – 158 V, thành phần xỉ: SiO_2 28-35%, MgO 30-37%, Al_2O_3 10 - 20% và v.v.

Xử lý một số hiện tượng không bình thường của lò:

1) Chất hoàn nguyên không đủ. Điện cực cắm ngập quá sâu, dòng quá nhỏ, cấp phụ tải không được, cuối giai đoạn luyện trào xỉ bao quanh các điện cực, hình thành lớp

xỉ cứng, tốc độ chảy liệu rất chậm (ăn liệu chậm), hàm lượng Si trong sản phẩm thấp, lúc nghiêm trọng hàm lượng C trong ferro cũng thấp. Ferro rất cứng khó đập, xỉ sệt.

Xử lý: Phối liệu tăng thêm than, phủ than quanh điện cực một số lần để cùng liệu tụt xuống phía dưới.

2) Chất hoàn nguyên quá dư. Điện cực rất dễ nhấc lên, phụt lửa dài quanh các điện cực; hay phụt lửa, cuối giai đoạn luyện thường trào xỉ quanh điện cực, xỉ xốp; ferro dễ đập, hàm lượng Si hơi cao; nhiệt độ lò thấp.

Xử lý: Phối liệu giảm lượng cốc, từng đợt phủ quặng crom quanh điện cực để liệu tụt xuống phía dưới.

3) Quặng silic không đủ. Xỉ đặc, dễ trào xỉ quanh điện cực; hàm lượng Si trong sản phẩm cao, dễ đập; nhiệt độ lò cao.

Xử lý: tăng thêm quặng silic trong phối liệu, bổ sung thêm một số quặng silic phủ xung quanh điện cực.

4) Quặng silic quá thừa. Nhiệt độ lò hạ thấp, thu nhỏ vùng liệu nóng chảy, điện cực dễ nâng lên, hàm lượng [Si] hơi thấp.

Xử lý: Giảm lượng quặng silic trong phối liệu.

Hiện nay cơ bản đã giải quyết xong những thao tác phức tạp và luyện FeCrC đã thành công trong lò điện kín. Liệu nạp qua ống phủ đều quanh điện cực. Tình trạng tác nghiệp thông thường của một lò điện dung lượng 10.500 kVA, đường kính điện cực tự thiêu 1800 mm: áp lực dưới nắp lò 19,7 Pa, nhiệt độ khí thải 373 - 473K, có thành phần CO 70 - 90%, $H_2 < 8\%$, $O_2 < 1,0\%$ là nhiên liệu đốt cháy có thể thu được nhiệt trị 10 - 467 ~ 11.304 kJ/m³. Bụi khí vào hệ thống lọc bụi 10 g/m³ (18 - 21% Cr₂O₃). Chế độ tạo xỉ như trong lò bán kín, khống chế (SiO₂) 33 - 35%, $\frac{MgO}{Al_2O_3} \leq 1,6$, công nghệ luyện

yêu cầu thành phần liệu và lượng nước làm nguội nhất định.

Điều kiện tạo ra cho quá trình sản xuất bình thường là:

1) Dùng liệu tinh, phối liệu chuẩn xác, trộn liệu đều, phối liệu ổn định.

2) Luôn đảm bảo hợp lý chiều dài đoạn làm việc của điện cực, chế độ hạ điện cực thường xuyên hạ ít nhưng nhiều lần.

3) Chọn hệ xỉ hợp lý: (SiO₂) 28 - 35%, (MgO) 30 - 37%, (Al₂O₃) 10 - 20%.

4) Điện áp thứ cấp thích hợp, thí dụ lò 12500 kVA chọn điện áp thứ cấp 149 - 158 V.

5) Kiểm tra thường xuyên hệ thống nước làm nguội và vận hành điện cực, xử lý kịp thời sự cố để đảm bảo lò luôn hoạt động bình thường.

Quá trình sản xuất phải phán đoán được:

Xỉ có nhiệt độ chảy thấp biểu hiện lượng xỉ nhiều, tính lỏng tốt tường lò dễ bị ăn mòn, miệng tháo ferro dễ đục nhưng khó nút, khi ra ferro cường độ dòng hạ thấp nhanh, có lúc rất lâu cũng không tăng được phụ tải, áp lực nổi lò dao động lớn, liệu chảy tương đối nhanh. Nguyên nhân là do chất lượng than thay đổi lớn, lượng C cố định thấp, quặng silic quá nhiều tạo ra thiếu C nghiêm trọng, do vậy phải giảm lượng quặng silic hoặc tăng than cốc trong phối liệu.

Xỉ có nhiệt độ chảy cao, đặc trưng là sau khi ra ferro điện cực khó vùi sâu, liệu nóng chảy chậm, lượng xỉ ít. Tính lỏng kém, tường lò bám xỉ dày thêm, miệng tháo ferro khó đục và khó nút, khi tháo ferro thì chảy ra hết ferro rồi mới chảy xỉ, [Si] cao.

Nguyên nhân: Chất lượng than cốc thay đổi nhiều, quặng crom nghèo, phối liệu không chuẩn, tạo ra thiếu quặng silic trong phối liệu, lượng than cốc quá nhiều. Xử lý: tăng quặng silic, giảm than trong phối liệu, có khi phải chất mấy lượt than cốc, lúc trào xỉ nghiêm trọng có thể cho một ít quặng crom để xử lý.

Lò bị trào xỉ (xỉ cuộn lên phía trên lớp liệu) biểu hiện là điện áp và cường độ dòng dao động liên tục, nghe rất rõ tiếng hồ quang, nhiệt độ lò cao có khi trào xỉ lên bịt cả miệng xuống liệu làm cho đường ống liệu không hoạt động được.

Nguyên nhân do nhiệt độ chảy của xỉ cao, xỉ lò không tháo ra được, lượng than cốc dư quá nhiều.

Cách xử lý: Giảm lượng than trong phối liệu, có thể chất mấy mẻ liệu không có than.

Phun lửa, bắn liệu: Do trong ống nạp liệu để treo liệu quá lâu, liệu ướt. Khi trong khoảng không của lò có một lượng liệu nguội, trong một khoảng khắc ngắn phản ứng xảy ra mãnh liệt, thoát ra nhiều khí làm cho áp lực nổi lò tăng lên nhanh xảy ra hiện tượng phụt lửa kéo theo liệu bắn lên mãnh liệt; nghiêm trọng có thể bật văng cả nắp lò, cháy thiết bị.

Biện pháp xử lý: Thường xuyên gõ ống liệu để liệu không bị treo mà rơi hết xuống lò. Liệu lò cần phải chú ý đến độ cực không thể quá lớn để bị kẹt và giảm lượng nước, thường xuyên kiểm tra tránh rò rỉ nước.

Tháo ferro và tháo xỉ. Thông thường mỗi ca chỉ nên 4 đến 5 lần tùy theo dung lượng lò lớn bé, ra nhiều lần quá do thời gian tinh luyện ngắn nên [C] cao.

Ra xỉ cùng với ferro, nếu cần dùng thanh sắt cào ra, thời gian ra ferro và xỉ chỉ nên 5 - 10 phút. Nút lỗ cần kín và sâu bằng bùn chịu lửa (sạn manhezi và vữa samot).

Ra ferro xong để trào hết xỉ (có thể cào xỉ) rồi mới đưa đi đúc và tiến hành đập nhỏ.

Mỗi mẻ cần phân tích Cr, C, Si, S và định kỳ phân tích (MgO), (Al₂O₃), (SiO₂), (Cr₂O₃) và (CaO) để kiểm tra chất lượng sản phẩm và phán đoán tình trạng lò hoạt động có bình thường không.

Hàm lượng [Cr] quyết định bởi tỷ số $\frac{Cr_2O_3}{\Sigma FeO}$ trong liệu, bình thường không dao động và bị ảnh hưởng bởi suất thu hồi kim loại. [C] có liên quan đến tính chất vật lý của quặng crom, quặng crom dễ cháy, độ hạt thích hợp tốc độ chảy liệu nhanh, nhiệt độ thấp thì [C] cao. [Si] có liên quan đến lượng dùng chất hoàn nguyên và (SiO₂), nếu chất hoàn nguyên dùng nhiều, (SiO₂) cao, thì [Si] sẽ cao, [Si] dao động trong phạm vi 0,1 ~ 5,0%, hàm lượng [S] thường hay dao động vì nó có liên quan đến hàm lượng S trong liệu, (8 -15%) S trong liệu vào ferro, 20 - 30% bốc hơi, 60 - 70% vào xỉ. Do vậy muốn giảm [S] phải tiến hành từ trong liệu và thao tác. [Si], [C] cũng có liên quan cả đến thành phần xỉ.

Chi phí cho luyện 1 tấn FeCrC (6%C), tiêu hao điện 3100-3300 kW.h/t, quặng crom 1880 – 2250 kg, phối thép 75 – 85 kg/t suất thu hồi crom 92 - 95%.

4.5. CÔNG NGHỆ LUYỆN HỢP KIM SILICOCROM (SiCr)

Hợp kim silicocrom (SiCr) dùng làm chất hoàn nguyên thay than cốc luyện FeCr chứa C thấp, đồng thời còn dùng làm chất hợp kim hoá và chất hoàn nguyên cho luyện thép. Ký hiệu và thành phần hoá học của một số quốc gia xem các bảng 4-14 ~ 4-16.

Bảng 4-14

Kí hiệu và thành phần hoá học của silicocrom theo tiêu chuẩn của Trung Quốc (GB4009-83)

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %					
	Cr	Si	C	P		S
				I	II	
	≥		≤			
Cr30Si45	30,0	45,0	0,02	0,02	0,04	0,01
Cr30Si43	30,0	43,0	0,03	0,02	0,04	0,01
Cr30Si40	30,0	40,0	0,05	0,02	0,04	0,01
Cr32Si40A	32,0	40,0	0,06	0,02	0,04	0,01
Cr32Si40B	32,0	40,0	0,10	0,02	0,04	0,01
Cr35Si35	35,0	35,0	1,00	0,02	0,04	0,01

Hiện nay phương pháp sản xuất hợp kim SiCr (hợp kim SiCr) có hai phương pháp: phương pháp luyện có xỉ và phương pháp luyện không xỉ. Lò luyện yêu cầu như lò luyện FeSi, luyện theo phương pháp liên tục trong lò điện hoàn nguyên.

Bảng 4-15

**Ký hiệu và thành phần hoá học của silicocrom theo tiêu chuẩn Nga
(ГОСТ 11861-77)**

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %				
	Si	Cr	C	P	S
		≥	≤		
ΦCX13	10 - 16	55	6,0	0,04	0,03
ΦCX20	16 - 23	48	4,5	0,04	0,02
ΦCX26	23 - 30	45	3,0	0,03	0,02
ΦCX33	30 - 37	40	0,9	0,03	0,02
ΦCX40	37 - 45	35	0,2	0,03	0,02
ΦCX48	> 45	28	0,1	0,03	0,02

Bảng 4-16

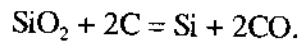
Kí hiệu và thành phần hoá học của silicocrom theo ISO (5449-1980)

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %					
	Cr	Si		C	P	S
	≥	>	≤	≤		
FeCrSi15	55,0	10,0	18,0	6,0	0,050	0,030
FeCrSi22	55,0	20,0	25,0	5,0	0,030	0,030
FeCrSi23	45,0	18,0	28,0	3,5	0,050	0,030
FeCrSi26	45,0	24,0	28,0	1,5	0,030	0,030
FeCrSi33	43,0	28,0	38,0	1,0	0,050	0,030
FeCrSi40	35,0	35,0	40,0	0,2	0,030	0,030
FeCrSi45	28,0	40,0	45,0	0,1	0,030	0,030
FeCrSi50	20,0	45,0	60,0	0,1	0,030	0,030
FeCrSi 50LC	20,0	45,0	60,0	0,05	0,030	0,030
FeCrSi55	28,0	50,0	55,0	0,03	0,030	0,030
FeCrSi48	35,0	42,0	55,0	0,05	0,030	0,010
FeCrSi48LP	35,0	42,0	55,0	0,05	0,020	0,010

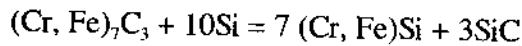
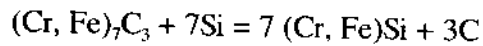
4.5.1. Phương pháp luyện không xỉ (hay phương pháp hai bước)

Nguyên liệu sản xuất là quặng silic, than cốc, FeCrC phế và phoi sắt.

SiO₂ trong quặng silic bị C hoàn nguyên:



Si hoàn nguyên ra hoà tan vào FeCrC phế và khử C:



Như vậy C graphit hoặc SiC nổi lên bị khử khỏi hợp kim, kết quả giảm được hàm lượng C trong hợp kim.

Yêu cầu nguyên liệu về than cốc, phoi thép, quặng silic như luyện FeSi45, FeCrC phế liệu tốt nhất là dùng lại loại vụn của FeCrC khi đập nhỏ. Phối liệu xong chất vào theo tuần tự: than, FeCrC phế, phoi thép, quặng silic để đảm bảo liệu được trộn đều. Độ cực của liệu có ảnh hưởng rất lớn đến tính thấm khí, phụ thuộc vào dung lượng lò thí dụ đối với lò 12500 kVA độ cực của FeCrC là 0 ~ 20 mm, lò 2700 kVA là 0 - 13 mm.

Khi tính phối liệu dự tính thu hồi Si của quặng silic là 95%, thu hồi Cr của FeCrC phế là 95%, còn các nguyên tố khác thì 100% vào hợp kim. Than cháy hao ở miệng lò là 10%, còn phoi thép cũng vào hết trong hợp kim.

Luyện hợp kim SiCr thường trong lò điện có dung lượng 9000 - 12500 kVA điện áp thứ cấp 140 - 150 V, chiều sâu cắm ngập của điện cực 800 - 1000 mm. Đầu điện cực phát hồ quang cách đáy khoảng 300 - 500 mm. Quá trình luyện phải đảm bảo chiều sâu cắm ngập của điện cực, liệu xuống đều và khí lò thoát lên đều, tạo được vùng luyện có ích lớn. Điện cực cắm ngập sâu, cột liệu lớn có lợi cho khử C và gia nhiệt hợp kim.

Chất liệu, cần vun đóng cao ở giữa, thường xuyên chọc các lỗ thoát khí, ra hợp kim xong cần đảo liệu.

Lò làm việc bình thường là: cường độ dòng ổn định, điện cực cắm ngập sâu ổn định, miệng lò bốc khói đều, ngọn lửa màu vàng, ít phụt lửa, mặt liệu tụt xuống đều, khi ra hợp kim nhiệt độ cao, dòng chảy mạnh, xỉ rất dễ chảy ra ngoài, thành phần hợp kim ổn định.

Nếu lượng chất hoàn nguyên dao động lớn sẽ ảnh hưởng xấu đến tình trạng làm việc của lò.

Khi chất hoàn nguyên không đủ: Lúc đầu thì dòng thấp, sau đó điện cực cứ hạ xuống đến lúc rất nghiêm trọng, SiO₂ chưa hoàn nguyên tích lại ngày càng nhiều, tính dẫn điện tăng lên, liệu kết vón đóng tảng, mặt liệu thiêu kết thành khối, nghiêm trọng có thể xuất hiện từng sợi thuỷ tinh lửa phụt lên ngấn và sáng. Tháo hợp kim ra do điện cực ngấm ngập sâu hợp kim chảy rất yếu, xỉ không ra được; sản phẩm thì [Si] thấp, [C] lại cao.

Khi chất hoàn nguyên quá thừa, điện cực cắm vào liệu rất cạn, dòng lớn luôn phụt lửa quanh điện cực, liệu xốp xập liệu nhiều, tiếng hồ quang lớn, lửa phụt lên mặt liệu có màu xanh nhạt. Nhiệt độ ra hợp kim thấp, đáy lò dâng lên, rất khó đục lỗ tháo hợp kim.

Khi tình hình làm việc của lò không bình thường phải kịp thời xử lý nếu không dễ dẫn đến hiện tượng xỉ và SiC tích lại nhiều ở đáy làm đáy lò dâng lên, mặt liệu phải kéo lên trên, thao tác khó khăn, nghiêm trọng không làm việc được. Bởi vậy cho nên cần phán đoán chuẩn xác và xử lý kịp thời sự cố hay những hiện tượng không bình thường của lò.

Khống chế quá trình sản xuất hợp kim SiCr là khống chế hàm lượng Cr, Si và C. Hàm lượng Cr và Si quyết định bởi tính phối liệu, thông thường dao động không lớn, dễ khống chế. Hàm lượng [C] có liên quan đến hàm lượng [Si], thông thường [C] cao thì [Si] thấp. Tất nhiên phải chú ý [Si] cao thao tác rất khó, tiêu hao điện lớn. Trong sản xuất yêu cầu với điều kiện có thể, khống chế được [Si] thấp bao nhiêu để giảm [C].

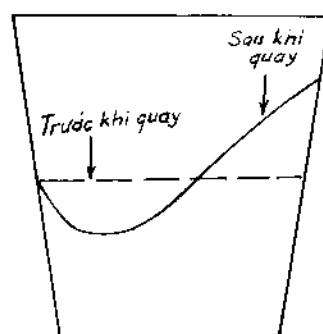
Tuy rằng [C] chịu ảnh hưởng của [Si], nhưng đây chỉ là xu thế chung, nếu thao tác không thoả đáng cacbit crom không bị phá hủy (phân hủy) thì dù cho [Si] cao làm [C] vẫn có thể không đạt quy cách. Bởi thế yêu cầu độ cực của FeCrC phế nên nhỏ và trộn đều liệu, điện cực cần cắm ngập sâu nhất định, lựa chọn chế độ điện hợp lý v.v...

Định kỳ tháo hợp kim và xỉ, thường mỗi ca sản xuất ra hợp kim 4 đến 5 lần, nếu ra quá nhiều lần [C] có thể cao. Ra hợp kim nên lắng một lúc, có lợi cho giảm [C].

Trong thời rất có thể thiên tích [C], nên phân cấp sử dụng. Có thể tiến hành khử C ngoài lò. Hợp kim SiCr làm nguyên liệu để sản xuất FeCr chứa cacbon thấp và vừa, hàm lượng [C] trong hợp kim SiCr có ảnh hưởng trực tiếp đến [C] trong ferro; [C] càng thấp càng tốt nên ở nước ngoài đã xuất hiện phương pháp khử C trong thùng trộn và khử C bằng xỉ.

Phương pháp khử C trong thùng trộn:

Thiết bị là một thùng chứa đặt trên hệ thống cơ khí quay trộn. Hợp kim lỏng được đổ vào thùng chứa, thùng chứa đặt bên hệ thống quay lắc (hệ thống quay lệch tâm) hợp kim và xỉ chịu các lực dâng lên hạ xuống và lực ly tâm. Hợp kim lỏng vận chuyển trong thùng như ở hình 4-5, như vậy giữa xỉ và hợp kim khuấy trộn mãnh liệt, tạo ra “sóng biển” là điều kiện rất tốt cho việc khử C.



Hình 4-5. Trạng thái quay trộn hợp kim trong thùng.

Bởi vì trong hợp kim có SiC, dưới tác dụng của “sóng biển” nổi lên tiếp xúc và bị hấp phụ với chất khử C ở phía trên. Hai hệ xỉ có hiệu quả khử C đó là CaO-CaF₂-SiO₂ (thành phần của bột xỉ luyện FeCr chứa C cực thấp) và CaO-CaF₂. Lượng chất khử C cho vào khoảng 5% - 8% trọng lượng hợp kim lỏng. Tốc độ quay 50 – 65 vg/phút kéo dài thời gian khoảng 5 - 10 phút. Phương pháp này có thể giảm C xuống tới dưới 0,02% và hiệu suất khử C có thể tới trên 90%.

Phương pháp khử C bằng xỉ:

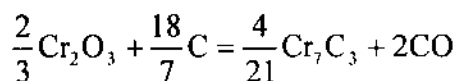
Sử dụng xỉ của luyện FeCr chứa C cực thấp để tiến hành giảm C trong hợp kim SiCr. Chứa xỉ lỏng của xỉ luyện FeCrC cực thấp vào thùng chứa, sau đó đổ hợp kim SiCr lỏng trực tiếp vào, hợp kim va đập với xỉ lỏng tạo thành sự khuấy trộn giữa hợp kim và xỉ làm cho C tập trung vào xỉ (có thể tới 4%) mà giảm C xuống dưới 0,02%. Phương pháp này không những giảm C trong hợp kim mà còn có thể thu hồi từ xỉ một số FeCrC cực thấp (chứa [C] < 0,5%). Phương pháp này tuy không tốn kém gì nhưng thực chất sản xuất thì rất khó phối hợp giữa hai lò điện luyện FeCrC cực thấp và luyện hợp kim SiCr.

4.5.2. Phương pháp luyện có xỉ

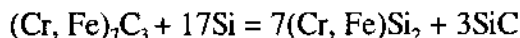
Nguyên liệu để sản xuất gồm: quặng crom, quặng silic và than cốc. C trong than hoàn nguyên quặng crom và quặng silic để được hợp kim SiCr.

Lưu trình công nghệ của phương pháp này đơn giản, suất thu hồi crom có khi lên đến 98% và [C] trong hợp kim cũng tương đối thấp. Vấn đề chủ yếu của phương pháp này là xỉ chứa SiO₂ cao rất sệt, khó tháo ra, song nếu khống chế được các thông số công nghệ hợp lý thì hoàn toàn có thể giải quyết được các vấn đề chính của công nghệ sản xuất. Hiện nay sử dụng phương pháp này chưa nhiều.

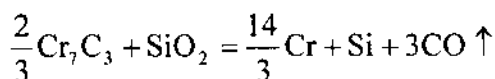
Phương pháp luyện có xỉ, xảy ra phản ứng sau:

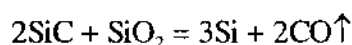


FeO trong quặng cũng bị hoàn nguyên kết hợp với cacbit crom tạo thành phức cacbit (Cr, Fe)₇C₃, đồng thời SiO₂ cũng bị hoàn nguyên được Si, lại kết hợp với phức cacbit (Cr, Fe)₇C₃ tạo thành cacbit mới có tính ổn định hơn:



Xỉ có tác dụng giảm C, Cr₇C₃ và SiC hoàn nguyên ra đi qua lớp xỉ sinh ra phản ứng sau:





Trong điều kiện bình thường, nhiệt độ lò có thể đạt trên 2073K, kết quả của các phản ứng trên làm giảm C của hợp kim.

Thành phần chủ yếu của xỉ là MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Để giảm C mà $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ quá lớn là không có lợi. Thông thường khối chế (SiO_2) trong phạm vi tốt nhất là 40 - 45%.

Trong lò điện hoàn nguyên 1000 kVA nửa kín, điện áp thứ cấp 130 - 140 V luyện hợp kim SiCr với nguyên liệu quặng crom cỡ hạt 15 - 80 mm (trong đó 50 mm 25%, 15 - 50 mm 55%, < 15 mm 20%) và quặng crom cám < 10mm (có thể tới 40% liệu lò). Quặng silic cỡ hạt 15 - 80 mm, than cốc 5 - 20 mm. Mẻ liệu: 300 kg quặng silic, 260 kg quặng crom, 153 - 163 kg than cốc và 30 kg phoi thép.

Liệu trộn đều chất từng đợt vào lò quanh điện cực, căn cứ theo liệu nóng chảy tụt xuống.

Đặc trưng lò làm việc bình thường là: Toàn mặt liệu bốc khói đều, không có hiện tượng phụt lửa và điện cực dính đáy xỉ, liệu lò tụt xuống đều đặn, điện cực cắm ngập ổn định (chiều sâu cắm ngập không nhỏ hơn 600 - 700 mm), ra hợp kim và xỉ thuận lợi.

Một số hiện tượng không bình thường như sau:

Chất hoàn nguyên không đều (thiếu than) (SiO_2) tăng lên và [Si] giảm, liệu lò kết tảng, điện cực cắm ngập sâu vì phụ tải hạ thấp, xuất hiện phụt lửa, xỉ nhiều sau đó trào lên mặt liệu. Phân tích nếu ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) quá cao thì xỉ và hợp kim quá nhiệt, [Si] hạ thấp, nhưng khi ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) quá thấp thì xỉ trở thành xỉ bọt và sệt quánh lại.

Đồng thời tháo cả xỉ và hợp kim, thành phần bình quân [Si] 42,5%, [Cr] 37,5%, [C] 0,04%; (SiO_2) 43%, (MgO) 23%, (Al_2O_3) 23%, (SiO) 3%, (CaO) 3,0% (Cr_2O_3) 1%.

Tỷ lệ $\frac{\text{Xỉ}}{\text{HK}} = 0,8$, $\frac{(\text{MgO})}{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1,0 \div 1,2$, trong xỉ còn lẫn khoảng 15% hợp kim, số hợp kim này nên thu hồi lại. Đến những năm 90 thế kỷ 20, Liên Xô (cũ) đã dùng lò kín để sản xuất hợp kim SiCr bằng phương pháp có xỉ.

Phương pháp luyện SiCr một bước chứa [Si] 18 - 30% khá thành công ở lò 10.500 kVA, điện áp làm việc 148,5 V, dòng 40 kA. Mẻ liệu bao gồm: 300 kg quặng silic, 480 - 500 kg quặng crom (độ hạt > 15 mm là 60%), 200 - 215 kg than cốc khô, 30 kg phoi bào, 5 kg huỳnh thạch. Thành phần hợp kim: C 0,67%; Si 30,1%, Cr 53,3%, P 0,03%. Tiêu hao điện năng 7880 kW.h/t. Theo tài liệu cho biết ở Mỹ có lò 9.000 kA, áo lò xây gạch cacbon dùng điện cực cacbon $\Phi 890$ mm. Phối liệu: 230 kg quặng silic, 245 kg quặng cục crom; 230 kg than cốc (12 - 25 mm); 58 kg phoi bào. Điện áp làm việc 145 V dòng 39 kA. Điện cực cắm ngập 900 mm, cách đáy 1400 mm, tỷ lệ $\frac{\text{xỉ}}{\text{hợp kim}} = 0,8$. Thành phần xỉ (SiO_2) 44 - 48%, (Al_2O_3) 17 - 22%, (MgO) 29 - 30% và (Cr_2O_3) 0,5%.

Hợp kim sau khi lắng đưa đúc (rót dưới), thành phần hợp kim trung bình: [Cr] 40%, [Si] 43%, [C] 0,03%, [Mn] 0,4%, [S] và [P] $\leq 0,01\%$

Ưu điểm của phương pháp luyện có xỉ hơn luyện không xỉ là:

- 1) Luyện được hợp kim chứa [C] $\leq 0,04\%$, thời gian lắng hợp kim ngắn;
- 2) Hiệu suất thu hồi Cr tương đối cao, trên 90%;

3) Dùng loại liệu tinh có thể giảm lượng tiêu hao điện với chế độ điện, thành phần xỉ thao tác hợp lý.

Phương pháp có xỉ tiêu hao điện 6500 - 6000 kW.h/t, không xỉ 7400 - 7800 kW.h/t. Tất nhiên công nghệ luyện có xỉ tương đối khó. Thực tiễn ở nước ngoài đã chứng minh chỉ cần chọn được thông số công nghệ hợp lý, giải quyết tốt việc tháo xỉ là có thể thu được hiệu quả kinh tế kỹ thuật khá tốt.

4.6. LUYỆN FERRO CROMCACBON THẤP VÀ CỰC THẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐIỆN SILIC

Phương pháp nhiệt điện silic sản xuất FeCrC thấp và cực thấp còn gọi là phương pháp Thụy Điển. Là phương pháp luyện từng mẻ trong lò điện hồ quang với nguyên liệu quặng crom, hợp kim SiCr và vôi.

Dùng điện để nóng chảy liệu lò, sau đó Si trong hợp kim SiCr hoàn nguyên Cr_2O_3 của quặng crom thu được FeCr chứa cacbon thấp và cực thấp hay gọi tắt là FeCr tinh luyện. Phương pháp này có thể luyện được sản phẩm FeCr chứa [C] $< 0,06\%$.

Lò điện có hai loại: lò có nắp (như lò điện hồ quang luyện thép) và lò điện bán kín). Lò bán kín có tuổi thọ cao hơn lò có nắp nhưng tổn thất nhiệt lớn hơn. Công suất biến áp lò trong phạm vi 2000 - 5000 kVA. Lò có loại cố định, có loại nghiêng được, quay được. Phương pháp này sản xuất gián đoạn từng mẻ một. Áo lò thường xây bằng gạch manhezi và dùng điện cực graphit.

Cần phải tính chính xác kích thước hình học của thân lò. Thí dụ lò 4500 kVA đường kính ngoài 6,2 - 7,0 m, trên đáy lò hình thành một nồi lò cố định. Luyện FeCrC cực thấp [C] 0,06 - 0,1% thường dùng điện áp thứ cấp 330 - 350 V và điện cực graphit để giảm tăng [C] của điện cực. Còn loại FeCrC thấp thì có thể dùng điện cực tự thiêu và điện áp làm việc thấp.

4.6.1. Nguyên liệu

Quặng crom có $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 40\%$, $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{\Sigma\text{FeO}} > 2,0$, P $< 0,03\%$, liệu phải khô và sạch, độ hạt nhỏ hơn 50 mm, tốt nhất là tinh quặng mịn có tính nóng chảy tốt, yêu cầu về quặng

của các nhà máy cũng khác nhau (bảng 4-17). Yêu cầu về thành phần hợp kim SiCr cũng khác nhau phụ thuộc vào luyện loại FeCr chứa cacbon (bảng 4-18) FeCr cacbon cực thấp có nhiều loại khác nhau nên sử dụng các mức hợp kim SiCr khác nhau. Mỗi nhà máy đều có quy định riêng của mình. Nói chung để luyện FeCrC cực thấp thì yêu cầu hợp kim SiCr : Si > 40%, Cr > 32%, C < 0,04%, P < 0,03% không lẫn xỉ và nhiều tạp chất có hại khác, đặc chắc, có độ bền cơ học nhất định, cỡ hạt khoảng dưới 18 mm nhưng, không dùng tới loại dưới 3 mm.

Bảng 4-17

Yêu cầu đối với quặng crom

	Thực tế sử dụng tại một nhà máy ở Trung Quốc	Số liệu giáo trình dạy học
1	Cr ₂ O ₃ càng cao càng tốt > 48%, Cr ₂ O ₃ / ΣFeO > 2,5 để đảm bảo [Cr] > 50%	Cr ₂ O ₃ > 40% Cr ₂ O ₃ / ΣFeO > 2,0
2	P < 0,02%	P < 0,03%
3	SiO ₂ ≤ 5%; MgO ≤ 15%	Liệu khô
4	Cỡ hạt < 25 mm; loại bỏ < 3 mm	< 50 mm
5	Liệu sạch, ẩm nước ≤ 3%	≤ 5%

Bảng 4-18

Yêu cầu hợp kim SiCr

Hàm lượng [C] trong ferro	Hàm lượng C, Si trong hợp kim SiCr, %	
	C	Si
[C] ≤ 0,01 - 0,06%	< 0,027	48 - 57
[C] ≤ 0,10%	0,028 - 0,065	48 - 52
[C] ≤ 0,15%	0,066 - 0,085	48 - 52
[C] ≤ 0,25%	không quy định	46 - 50

Với: Yêu cầu CaO > 88%, P < 0,07%, cỡ hạt 5 - 40 mm, không dính lẫn xỉ.

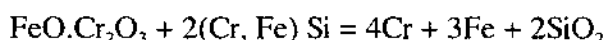
Huỳnh thạch: Yêu cầu CaF₂ > 80%. Dùng CaF₂ để giảm nhiệt độ chảy của xỉ, sớm hình thành xỉ, tránh oxy hoá tiếp (CrO) và (FeO), giảm được tiêu hao điện và tăng tốc độ khử S.

Phối liệu $\frac{Cr_2O_3}{\Sigma FeO}$ cao, [Cr] trong hợp kim SiCr cao có thể cho thêm FeO để tăng tính oxy hoá của liệu lò. Giảm nhiệt độ chảy của xỉ đồng thời tăng nhanh quá trình khử

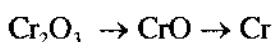
Si, nâng cao suất thu hồi Cr và giảm tiêu hao điện. Phải hạn chế đưa tạp chất C từ các nguyên liệu trên vào.

4.6.2. Nguyên lý

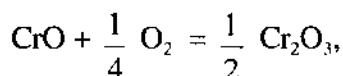
Thành phần chủ yếu của quặng crom là oxit crom, oxit crom của quặng crom bị Si trong hợp kim SiCr hoàn nguyên theo phản ứng sau:



Trình tự hoàn nguyên của các oxit crom như sau:

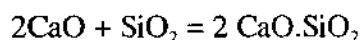
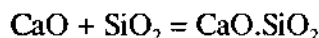


Năng lượng tự do của phản ứng hoàn nguyên oxit crom thay đổi theo nhiệt độ như hình 4-6. Đồng thời với hoàn nguyên oxit crom, trong nôi lò còn xảy ra các phản ứng hoàn nguyên oxit của các nguyên tố Ca, Mg, P, S trong liệu lò: CrO thể lỏng tác dụng với oxy trong không khí theo phản ứng :



kết quả là Cr và Si lại tiếp tục bị oxy hoá.

Do (SiO_2) trong xỉ không ngừng tăng lên cản trở phản ứng hoàn nguyên crom, cho nên cần cho vôi vào xỉ để có phản ứng:



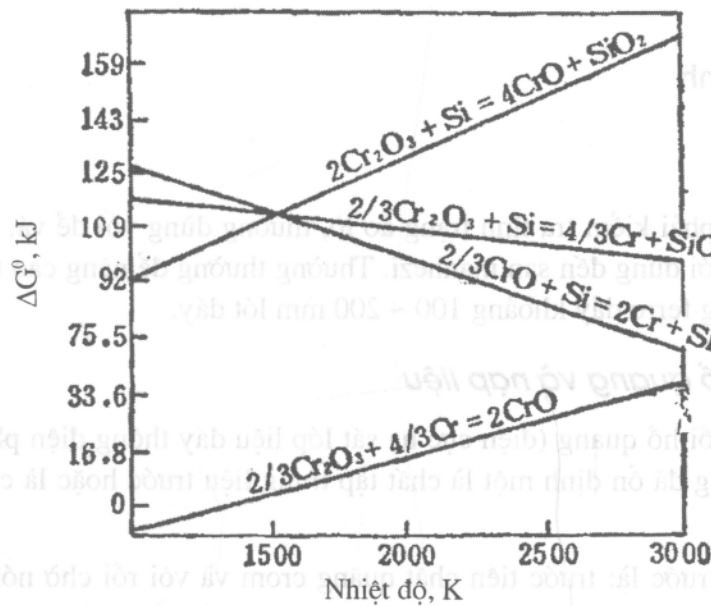
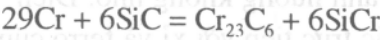
Như vậy giảm được (SiO_2) tự do, tạo điều kiện cho phản ứng hoàn nguyên tiến hành triệt để. Phản ứng cuối cùng là: $2\text{CrO} + \text{Si} + 2\text{CaO} = 2\text{Cr} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Kết quả của phản ứng này là hàm lượng (Cr_2O_3) giảm xuống tới dưới 3%. Hạ thấp hàm lượng [C] trong FeCr là biện pháp quan trọng để nâng cao phẩm cấp của FeCr cacbon cực thấp. Nguồn gốc C có trong ferro chính là từ nguyên liệu và điện cực.

Phương pháp nhiệt điện silic sản xuất FeCr cực thấp cần nhấn mạnh rằng bản chất của phương pháp này không có tác dụng khử C mà là tận dụng bằng mọi cách để giảm hàm lượng C có trong nguyên liệu và giảm lượng tăng C trong quá trình luyện.

Thực tiễn sản xuất đã chứng minh rằng, trong điều kiện nguyên liệu nhất định, thao tác công nghệ nhất định, hàm lượng C sản phẩm FeCr cực thấp quyết định bởi hàm lượng C trong hợp kim SiCr và lượng tăng của C điện cực.

C trong hợp kim SiCr có hai dạng tồn tại là cacbit phức hợp với crom và cacbit silic.

C tồn tại trong hợp chất phức của crom hoà tan vào hợp kim trong quá trình luyện, còn C trong SiC làm tăng C theo phản ứng sau:



Hình 4-6. Quan hệ giữa T - ΔG⁰ của Si hoàn nguyên oxit crom

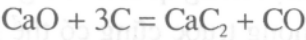
Phần lớn hàm lượng C trong hợp kim SiCr đi vào ferro nên ảnh hưởng trực tiếp đến hàm lượng C có trong sản phẩm FeCrC cực thấp. Thí dụ trong nhật ký chạy lò của một nhà máy FeCrC cực thấp của Trung Quốc đã cho thấy như ở bảng 4-10.

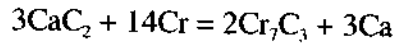
Bảng 4-19

Hàm lượng C trong SiCr, %	< 0,03	0,04 - 0,06	0,07 - 0,09	> 0,09
Hàm lượng C trong FeCrC cực thấp	0,02 - 0,03	0,05 - 0,06	0,07 - 0,08	> 0,1

Chính vì vậy dùng loại hợp kim SiCr nào là tùy thuộc vào sản xuất loại FeCrC cực thấp nào, các nhà máy sản xuất đều có kinh nghiệm riêng của mình.

Tăng C của điện cực. Trong quá trình sản xuất nếu thao tác vận hành không thoả đáng, điện cực tiếp xúc trực tiếp với hợp kim làm tăng C trong hợp kim. Điện cực tiếp xúc với xỉ hoặc đầu làm việc của điện cực bức xạ ra những hạt nhỏ C sẽ hoà tan vào trong xỉ và làm tăng C trong ferro :





Hàm lượng C trong ferro tăng vì có Cr_7C_3 tồn tại. Khi các điều kiện khác không đổi, chế độ điện làm việc có ảnh hưởng không nhỏ. Điện áp làm việc cao, hồ quang dài thì cơ hội để điện cực tiếp xúc trực tiếp với xỉ và ferro cũng như những hạt nhỏ C bắn ra từ đầu điện cực vào xỉ sẽ giảm thiểu. Do vậy với điều kiện có thể nên sử dụng điện áp thứ cấp cao.

4.6.3. Vận hành

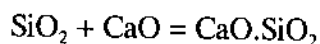
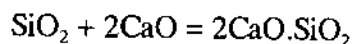
1. Vá lò

Đầu tiên phải kiểm tra tình trạng áo lò, thường dùng vôi để vá, nơi tẩm thực thật nghiêm trọng mới dùng đến sạn manhezi. Thường thường để nâng cao tuổi thọ áo lò nên giữ lại một lượng ferro dày khoảng 100 ~ 200 mm lót đáy.

2. Mỗi hồ quang và nạp liệu

Sau khi mỗi hồ quang (điện cực hạ sát lớp liệu đáy thông điện phát hồ quang), cơ bản khi hồ quang đã ổn định một là chất tập trung liệu trước hoặc là chất hợp kim SiCr trước, cụ thể là:

Chất liệu trước là: trước tiên chất quặng crom và vôi rồi chờ nóng chảy xong thì lần lượt chất hợp kim SiCr vào, sau đó tiến hành tinh luyện. Phương pháp này là tạo xỉ trước rồi mới hoàn nguyên. Còn phương pháp chất trước hợp kim SiCr là chất hợp kim SiCr trước ở dưới rồi mới chất quặng crom và vôi sau. Vừa nóng chảy vừa hoàn nguyên vừa hoàn nguyên, vừa tạo xỉ. Nguyên liệu hai cách trên như nhau chỉ khác tuần tự chất liệu khác nhau. Cách trên sau khi thông điện nạp liệu tạo thành xỉ. Xỉ bao gồm $\text{CaO.Cr}_2\text{O}_3$; $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$; $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$; 2CaO.SiO_2 . Sau đó phản ứng với Si trong SiCr hoàn nguyên Cr và thay thế oxit crom bằng oxit silic. Còn phương pháp sau vừa hoàn nguyên vừa tạo xỉ, tức là:



Kết quả cách sau tiêu hao điện ít hơn, tiết kiệm được khoảng gần 1000 kW.h/t, hàm lượng C thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật.

3. Giai đoạn nóng chảy

Giai đoạn nóng chảy là khoảng thời gian từ khi thông điện cho đến lúc nóng chảy hoàn toàn. Đây là thời kỳ dài nhất trong một mẻ nấu cũng là thời kỳ tiêu hao điện nhiều nhất. Vai trò của thao tác như vun liệu xung quanh vào giữa quanh điện cực có tác dụng tăng tốc độ nóng chảy; Liệu nung nóng trước cũng có thể rút ngắn thời gian nóng chảy;

Dùng phương pháp chất SiCr trước nên nóng chảy là đã có phản ứng Si hoàn nguyên và lại là phản ứng tỏa nhiệt giúp cho nóng chảy liệu, tạo thành (SiO_2) làm cho nhiệt độ chảy của xỉ hạ thấp. Như vậy rất có lợi cho tăng nhanh nóng chảy, rút ngắn thời gian nóng chảy, giảm tiêu hao điện.

Sau khi liệu lò nóng chảy khoảng 5 phút, hình thành bể liệu lỏng, dòng điện ổn định phụ tải tự nhiên tăng lên ta có thể cấp phụ tải lớn nhất.

Điện áp thứ cấp thời gian nóng chảy tương đối cao, hồ quang hoàn toàn vùi trong liệu, hiệu suất lợi dụng nhiệt cao, hồ quang dài, điện cực ít tiếp xúc trực tiếp với xỉ và kim loại nên các hạt C phát ra từ đầu điện cực ít có thể đi vào kim loại, có lợi cho nâng cao chất lượng ferro.

4. Thời vào tinh luyện

Đây là thời kỳ kéo dài từ khi liệu lò nóng chảy xong hoàn toàn đến lúc thành phần ferro đạt yêu cầu. Trước hết vun liệu nguội quanh lò vào vùng giữa, sau đó nhắc điện cực lên cho toàn bộ số SiCr còn lại vào lò, vừa chất liệu vừa khuấy trộn cho đến hết. Hạ điện cực tiếp tục cấp điện nóng chảy hết phần liệu trên. Thời gian tinh luyện là giai đoạn khống chế hàm lượng ferro cuối cùng, cần khuấy trộn đều và phán đoán [Si] để xác định thời gian ra ferro. Nóng chảy xong lấy mẫu, phân tích thành phần [Si]. Nếu [Si] cao thì mẫu rất giòn, tinh thể mặt gãy nhỏ sáng trắng, khi [Si] giảm dần thì mẫu càng dai, tinh thể mặt gãy thô đại. Thao tác của công nhân thường phán đoán nhanh [Si] bằng các hiện tượng bên ngoài của mẫu như vậy. Nếu lấy mẫu đập gãy mặt, sáng nhẵn không nếp nhẵn chứng tỏ [Si] cao phải tiếp tục tinh luyện. Khi mặt gãy xám nhiều nếp nhẵn chứng tỏ [Si] < 0,5%. Nếu [Si] quá thấp thì có thể cho thêm SiCr để điều chỉnh.

Phán đoán [Si] không chỉ là xác định thời gian ra lò mà còn là phán đoán lượng dùng SiCr, độ kiểm xỉ đã hợp lý chưa. Nếu sau khi nóng chảy xong hoàn toàn mà [Si] rất thấp, chứng tỏ lượng dùng SiCr của mẻ luyện không đủ, như vậy Cr trong xỉ cao và trong ferro thấp. Phải kịp thời bổ sung SiCr và tính cho phối liệu mẻ sau phải tăng thêm SiCr. Ngược lại nóng chảy xong khuấy trộn lấy mẫu phân tích [Si], nếu quá cao chứng tỏ độ kiểm thấp hoặc dùng SiCr quá nhiều. Khi Si chậm không chỉ kéo dài thời gian luyện, hao tổn điện cũng sẽ tăng lên. Lúc này tất nhiên [C] cao và [Si] cũng cao. Phải kịp thời xử lý cho vôi tăng độ kiềm hoặc thêm quặng crom và khuấy trộn đều để khử Si. Mẻ sau cần thêm vôi giảm bớt SiCr.

5. Ra ferro

Điều chỉnh [Si] đã đạt yêu cầu thì ra ferro. Thùng chứa nên tráng một lớp xỉ dày khoảng 60 - 100 mm để bảo vệ áo thùng, nâng cao tuổi thọ của thùng chứa.

Khuôn đúc có thể quét nhũ vôi, và thổi không nên cao quá 60 mm để dễ đập, chú ý đập khi còn nóng.

6. Xử lý

FeCrC cực thấp rất dễ hấp thụ khí, đặc biệt là H_2 và N_2 , ảnh hưởng xấu đến thép khi sử dụng để luyện thép ngoài ra còn làm cho ferro có nhiều bọt khí gây tổn thất khi đập và tinh chỉnh. Nên xử lý chân không hoặc dùng xỉ bảo vệ. Xỉ bảo vệ có thành phần trước và sau khi xử lý tại một nhà máy ở Mỹ như ở bảng 4-20.

Bảng 4-20

Thành phần xỉ, %	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ +ΣFeO
Trước khi xử lý	15	33	45	6	1
Sau khi xử lý	23	31	27	14	4

Xỉ trên có nhiệt độ chảy và của xỉ trước khi thấp, tính lỏng tốt nên khi ferro qua lớp xỉ được xỉ rửa sạch và đẩy xỉ ra xung quanh nên thổi, có một lớp xỉ dày khoảng 6 - 12 mm, giảm tốc độ nguội của thổi để tạo điều kiện cho xỉ nổi lên.

Xử lý chân không FeCrC cực thấp hiệu quả rất tốt, có thể giảm lượng tạp chất tới 33%, [O] 30%.

Phương pháp nhiệt điện silic luyện FeCrC cực thấp thu hồi Cr 74 - 75%, luyện FeCrC vừa tiêu hao điện 3100 kW.h/t, còn FeCrC cực thấp là 4300 kW.h/t.

Giá thành sản xuất chủ yếu quyết định bởi giá chi cho SiCr, bởi vậy cho nên tập mọi khả năng nâng cao hiệu suất khử của silic.

Có một phương pháp công nghệ khác đó là dùng xỉ nghèo - xỉ giàu đan xen nhau: Chất quặng và vôi nóng chảy xong, lần lượt chất quá lượng SiCr tạo xỉ nghèo (Cr 1,5%) tháo bỏ xỉ nghèo rồi chất quặng crom vào bể kim loại lỏng, [Si] hoàn nguyên oxit crom thu được xỉ giàu (chứa Cr 5 - 8%), ra ferro hợp quy cách, xỉ giàu dùng lại, khống chế độ kiềm khoảng 1,3 tiếp tục luyện, phương pháp này có thể giảm tiêu hao điện.

Chỉ tiêu luyện 1 tấn FeCrC cực thấp như sau ([Cr] 63%):

Quặng crom	1500 - 1540 kg/t
Vôi	1300 - 1380 kg/t
SiCr (35%Cr)	590 - 680 kg/t
Oxit sắt (FeO)	140 - 180 kg/t
Huỳnh thạch (CaF ₂)	45 - 80 kg/t
Điện	1900 - 2500 kW.h/t
Thu hồi crom	80 - 86%.

4.6.4. Tính phối liệu

1. Điều kiện tính

1) Trong quặng crom có 80% Cr_2O_3 hoàn nguyên vào ferro; 20% Cr_2O_3 vào xỉ (15% là Cr_2O_3), 5% là (hạt kim loại crom), 90% FeO hoàn nguyên vào ferro, 10% vào xỉ 5% là (FeO) 5% là hạt kim loại Fe.

2) Hiệu suất sử dụng Si trong SiCr là 80%, có 4% vào ferro, bị oxy hoá bốc hơi vào không khí 10% còn thì vào xỉ.

3) 95% [Cr], [Fe] trong SiCr vào ferro, chỉ vào xỉ có 5%.

4) Không chế độ kiềm $\frac{\text{CaO}}{\text{SrO}_2} = 1,8$.

5) Thành phần nguyên liệu xem bảng 4-21.

Bảng 4-21

Tên gọi	Thành phần, %									
	FeO	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Cr	Fe	Sr	C
Quặng crom	14	53	4	12	10	0,04				
Hợp kim silic crom							34	21	41	0,03
Vôi			1	0,5	1	85				

2. Tính phối liệu

1) Đơn vị tính cho 100 kg quặng crom

Lượng Si cần để hoàn nguyên Cr_2O_3 :

$$100 \times 0,53 \times 0,85 \times 84/304 = 12,45 \text{ kg}$$

Hoàn nguyên FeO:

$$100 \times 0,14 \times 0,95 \times 28/144 = 2,59 \text{ kg}$$

Mỗi 100 kg quặng crom phối thêm 5 kg quặng sắt, như vậy cần Si:

$$5 \times 0,60 \times 0,95 \times 28/144 = 0,55 \text{ kg}$$

Tổng lượng Si cần dùng: $12,45 + 2,59 + 0,55 = 15,59 \text{ kg}$

Tính quy đổi ra lượng SiCr là:

$$\frac{15,59}{0,80 \times 0,41} = 47,53 \text{ kg}$$

2) Lượng kim loại từ SiCr đưa vào:

$$\text{Cr: } 47,53 \times 0,34 \times 0,95 = 15,35 \text{ kg}$$

$$\text{Fe: } 47,53 \times 0,21 \times 0,95 = 9,48 \text{ kg}$$

$$\text{Si: } 47,53 \times 0,41 \times 0,04 \times 0,8 = 0,62 \text{ kg}$$

3) Lượng kim loại hoàn nguyên ra từ 100 kg quặng crom:

$$\text{Cr: } 100 \times 0,80 \times 0,53 \times \frac{104}{152} = 29,0 \text{ kg}$$

$$\text{Fe: } 100 \times 0,90 \times 0,14 \times \frac{56}{75} = 9,8 \text{ kg}$$

Lượng Fe hoàn nguyên từ 5 kg tinh quặng sắt:

$$\text{Fe: } 5 \times 0,90 \times 0,60 \times \frac{56}{72} = 2,1 \text{ kg}$$

4) Thành phần theo trọng lượng của FeCr là:

Nguyên tố	Trọng lượng	Thành phần, %
Cr	$15,35 + 29,0 = 44,35$	66,68
Fe	$9,48 + 9,8 + 2,1 = 21,38$	32,32
Si	0,62	1,00
Tổng	66,35	100

5) Lượng vôi đưa vào tương ứng với 100 kg quặng crom

Si trong SiCr oxit hoá thành SiO_2 :

$$47,53 \times 0,41 \times 0,90 \times \frac{60}{28} = 37,58 \text{ kg}$$

Lượng SiO_2 từ 100 kg quặng crom đưa vào:

$$100 \times 0,04 = 4 \text{ kg}$$

$$\text{Lượng } \text{SiO}_2: 37,58 + 4,0 = 41,58 \text{ kg}$$

$$\text{Lượng CaO có trong xỉ: } 41,58 \times 1,8 = 74,80 \text{ kg}$$

Như vậy lượng vôi đưa vào:

$$\frac{74,80}{0,85} = 88,00 \text{ kg}$$

6) Thành phần phối liệu:

Quặng crom (chứa Cr_2O_3 53%): 100 kg

Vôi: 88 kg

SiCr: 47,53 kg

7) Trọng lượng và thành phần của xỉ xem bảng 4-22.

Bảng 4-22

Thành phần	Trong quặng crom, kg	SiCr, kg	Trong vôi, kg	Tổng	
				kg	%
CaO	$100 \times 0,04\% \times 100 = 0,04$		$88,0 \times 0,85 = 74,80$	74,84	49,0
SiO ₂	$100 \times 4\% = 4$	37,58	$88,0 \times 0,01 = 0,88$	42,46	27,7
MgO	$100 \times 0,10 = 10$		$88,0 \times 0,1 = 0,88$	10,88	7,2
Al ₂ O ₃	$100 \times 0,12 = 12$		$88,0 \times 0,5\% = 0,44$	12,44	8,1
FeO	$100 \times 0,14 \times 0,05 = 0,7$			0,7	0,5
Cr ₂ O ₃	$100 \times 0,53 \times 0,15 = 7,95$			7,95	5,2
Hạt Fe	$100 \times 0,14 \times 0,05 = 0,7$			0,7	0,5
Hạt Cr	$100 \times 0,53 \times 0,05 = 2,65$			2,65	1,3
Tổng	38,04	37,58	77	152,62	100

8) Tỷ số $\frac{\text{xỉ}}{\text{ferro}} = \frac{152,62}{66,35} = 2,30$

9) Hiệu suất thu hồi crom

Hạt crom từ liệu lò đưa vào:

$$100 \times 0,53 \times 104/152 + 47,53 \times 0,34 = 52,42$$

Hiệu suất thu hồi crom:

$$\frac{44,35}{52,42} \times 100\% = 84,60\%$$

4.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH LUYỆN KHÁC

4.7.1. Phương pháp thổi luyện khử C trong FeCrC cao

Phương pháp thổi luyện để sản xuất FeCrC thấp và vừa là dùng oxy thổi trực tiếp vào FeCrC lỏng để khử C thu FeCrC thấp và vừa. Thiết bị sử dụng là lò thổi nên còn có tên là phương pháp lò thổi. Căn cứ vào vị trí thổi mà chia ra: thổi đỉnh, thổi sườn, thổi đáy và thổi hỗn hợp đỉnh và đáy. Hiện nay phương pháp thổi luyện đã được sử dụng rộng rãi trên thế giới.

Kết cấu của lò thổi đỉnh luyện FeCr như lò thổi luyện thép. Áo lò gạch manhezi, thân lò có cơ cấu nghiêng lò. Ống phun oxy thẳng đứng, có cơ cấu nâng hạ lên xuống và nước làm nguội...

Dòng khí oxy có áp lực cao đập mạnh vào mặt kim loại làm kim loại lỏng bị đập vụn thành từng giọt nhỏ như bụi bắn tóe lên khỏi mặt kim loại lỏng, bị oxy hoá sau đó

lại rơi xuống và cuộn vào trong nồi lò cứ tuần hoàn như vậy. Cacbon trong kim loại sẽ bị oxy từ các oxit kim loại cuộn vào, oxy hoá xảy ra mãnh liệt tạo thành bọt khí CO và thoát lên làm khuấy trộn mạnh nồi lò kim loại. Kết quả kim loại lỏng và bọt khí trộn lẫn hình thành thể bọt - lỏng làm tăng rất nhanh diện tích bề mặt tiếp xúc giữa kim loại lỏng, xỉ lỏng và bọt khí gia tăng mãnh liệt tốc độ phản ứng hoá học.

Các nguyên tố trong FeCrC như: Cr, Fe, Si và C cũng đều bị oxy hoá, các nguyên tố Si, Cr, Fe bị oxy hoá trước toả ra một lượng nhiệt hoá học làm nhiệt độ lò tăng lên. Khi nhiệt độ lò tăng đến một nhiệt độ nhất định thì C bắt đầu oxy hoá. Nhiệt độ tiếp tục nâng cao, tốc độ oxy hoá C cũng tăng nhanh, ngược lại tốc độ oxy hoá Cr lại giảm. Nhiệt độ thổi luyện FeCr cacbon thấp và vừa là rất cao, thí dụ thổi luyện FeCr₅₅C₅₀ nhiệt độ phải trên 2270K. Nhiệt lượng cung cấp cho quá trình thổi luyện có đến 60% là nhiệt lượng hoá học còn ra là nhiệt vật lý của FeCrC lỏng đưa vào.

Nguyên liệu thổi luyện FeCrC thấp và vừa gồm: FeCrC lỏng, quặng crom, vôi và SiCr. Yêu cầu nhiệt độ của FeCrC trong khoảng 1823 - 1873K, chứa Cr > 60% nhưng không thể quá cao, chứa Si không vượt quá 1,5% và S nhỏ hơn 0,03%.

Công nghệ thổi luyện FeCrC vừa và thấp bằng lò thổi đỉnh: Từ lò điện hoàn nguyên luyện FeCrC, sau khi gạt sạch xỉ trên miệng thùng chuyển đến đổ vào lò thổi. Sau đó hạ vôi phun và thổi luyện, khoảng cách giữa đầu vôi và mặt kim loại khoảng 400 - 600 mm. Mới đầu nhiệt độ thổi luyện còn thấp, Cr và Si oxy hoá trước nhiệt độ lò tăng lên, phản ứng oxy hoá C tiếp đó tiến hành và mạnh dần lên, ngọn lửa ra khỏi miệng lò từ màu hồng đến nhạt dần và chuyển sang sáng và dài, lúc tốc độ khử C mãnh liệt hàm lượng [C] giảm nhanh chóng. Xỉ đầu do Si cháy tạo thành (SiO₂) nên kịp thời chất vôi để bảo vệ áo lò và tạo điều kiện hoàn nguyên ở cuối thời gian thổi luyện khi cho chất hoàn nguyên vào. Hàm lượng [C] trong kim loại lỏng giảm dần, tốc độ khử C cũng giảm, tức thì Cr sẽ bị oxy hoá, ngọn lửa ở miệng lò tụt xuống biểu thị đã đến điểm cuối, đợi hàm lượng [C] đạt yêu cầu là dừng thổi luyện, ra ferro.

Trước khi ra ferro nếu tính lỏng của xỉ kém, có thể chất vào lò một lượng SiCr đã được sấy nóng để giảm hàm lượng (Cr₂O₃) và độ kiềm, tăng tính lỏng của xỉ. Cho SiCr không thể quá nhiều, độ kiềm quá thấp dễ phá hoại tường lò. Thông thường chỉ cho SiCr khoảng 5% tổng trọng lượng liệu cho vào và khống chế độ kiềm khoảng 0,5.

Phương pháp này để khử C tốt, cần nhiệt độ trên 2073 - 2273K, như vậy sẽ giảm tuổi thọ áo lò. Do đó cần tìm cách giảm thời gian lưu xỉ và kim loại trong lò, tức là "tốc độ nhanh nhiệt độ cao".

Phương pháp thổi oxy tinh luyện sản xuất FeCrC thấp và vừa có nhiều ưu điểm hơn phương pháp nhiệt điện silic: suất thu hồi crom cao hơn trên 10%, giảm tiêu hao điện khoảng 200 kW.h/t, chất lượng bề mặt sản phẩm tốt hơn, lưu trình công nghệ đơn giản hơn.

Đến nay trình độ kỹ năng khống chế [C] trong sản phẩm còn rất không ổn định, phẩm cấp của FeCrC thấp còn tương đối thấp.

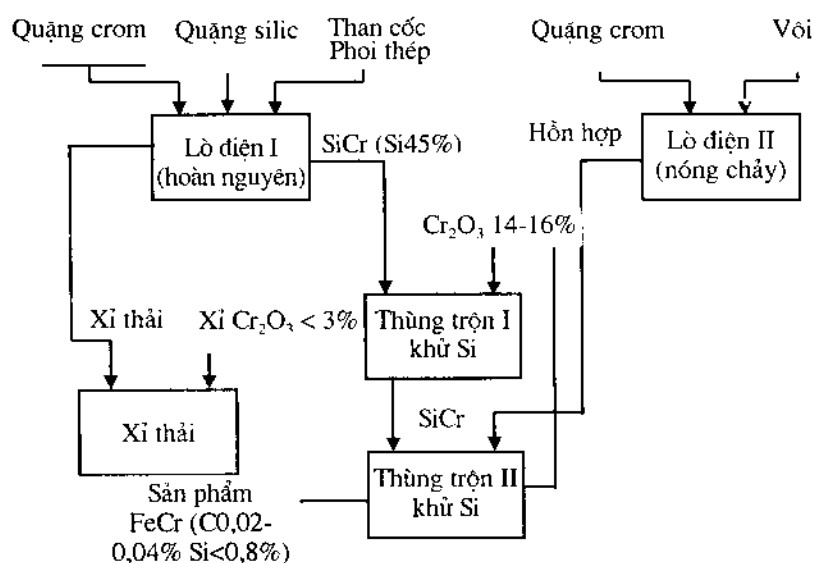
4.7.2. Phương pháp liên hoàn (chất nóng) để sản xuất FeCrC cực thấp

Phương pháp này được người Pháp phát minh ra đầu tiên vào năm 1938, không dùng lò điện chỉ dùng thùng chứa lấy silic hoàn nguyên quặng crom có cho chất trợ dung vôi tạo xỉ, sản xuất ra được FeCrC thấp (C 0,04 - 0,10%). Cho đến nay phương pháp này đã trở thành một trong những phương pháp sản xuất ferrocrom cacbon thấp và cực thấp chủ yếu trên thế giới.

Do điều kiện không giống nhau, các nước sử dụng phương pháp này có những phát triển khác nhau. Như phương pháp một bước đổ từ thùng này sang thùng khác, phương pháp hai bước, phương pháp chất chất hoàn nguyên thể rắn, phương pháp ba bước v.v...

Phương pháp liên hoàn điển hình như ở hình 4-7. Phương pháp này còn có thể gọi là phương pháp tinh luyện khử Si ngoài lò.

Hình 4-7 trình bày lưu trình công nghệ liên hoàn sản xuất FeCr tinh luyện chứa cacbon cực thấp điển hình được Liên Xô (trước đây) và Nga ngày nay (nước có sản lượng sản xuất FeCr lớn nhất thế giới) đang sử dụng. Về lưu trình sản xuất thì tương tự như lưu trình liên hoàn sản xuất FeMn tinh luyện chứa C thấp. Phương pháp này cần hai lò điện, một lò điện hoàn nguyên (lò I) và một lò điện hồ quang nóng chảy quặng và vôi (lò II). Lò II nóng chảy quặng crom và vôi thành một thể lỏng có thành phần: Cr_2O_3 ~ 30%, CaO 40 ~ 45%, MgO 7 ~ 8%, Al_2O_3 7 ~ 8% FeO 10 ~ 12%, SiO_2 1 ~ 3%. Hỗn hợp thể lỏng này có hoạt tính rất cao trong quá trình hoàn nguyên bằng silic, đã có đủ CaO kết hợp với SiO_2 tạo thành $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Hỗn hợp liệu lỏng được chất vào thùng trộn II, sau đó đổ sản phẩm phụ của thùng trộn I là hợp kim SiCr chứa Si khoảng 25%, vào trong điều kiện chất oxy hoá quá dư (Cr_2O_3 cao) Si tiến hành hoàn nguyên kết quả luyện được FeCr tinh luyện C cực thấp (C 0,02 - 0,04%, Si < 0,8%) và xỉ trung gian chứa Cr_2O_3 14 ~ 10%. Xỉ này chứa Cr_2O_3 còn cao nên lại đổ vào thùng trộn I và hợp kim SiCr chứa Si cao ~ 45% và C 0,01 ~ 0,02% được luyện tốt từ lò điện hoàn nguyên I. Trong điều kiện chất hoàn nguyên quá dư tiến hành hoàn nguyên Cr_2O_3 nên kết quả thu được xỉ thải Cr_2O_3 < 2% và hợp kim SiCr trong trung gian chứa Si ~ 25%. Quá trình sản xuất cứ liên hoàn như vậy. Đặc điểm của công nghệ này là hiệu suất sử dụng Si và thu hồi Cr_2O_3 rất cao có thể đạt tới 98% và 95%. Lượng vôi và điện dùng rất thấp đồng thời có thể luyện được FeCr tinh luyện C cực thấp. Thực tế tinh luyện FeCr đều là phương pháp khử Si tinh luyện trong lò và ngoài lò mà thôi. So sánh 2 phương pháp này như bảng 4-23.



Hình 4-7. Lưu trình liên hoàn tinh luyện FeCr chứa C cực thấp (Lưu trình liên hoàn hai bước)

Bảng 4-23

Nguyên liệu (kg)	Phương pháp	Phương pháp tinh luyện trong lò	Phương pháp tinh luyện ngoài lò	
			2 bước	1 bước
Quặng crom (Cr_2O_3 50%)		1550	1620	1892
SiCr (Si 40%)		730	510	482
Vôi		1200	1150	1458
Tiêu hao điện kW.h/t		2800	2500	2581
Suất thu hồi crom, %		80,0	90 - 95	89 - 93

Lưu trình sản xuất liên hoàn một bước đơn giản hơn chỉ có một thùng trộn, tất nhiên các chỉ tiêu kinh tế không được như hai bước nhưng dễ thực hiện hơn. Có thể tóm lược như ở hình 4-8.

Do tác dụng khuấy trộn hỗn hợp của thùng nên phương pháp liên hoàn (chất nóng) có thể hoàn nguyên tương đối triệt để xỉ chứa Cr_2O_3 cao để giảm hàm lượng (Cr_2O_3) xuống dưới 3% mà độ kiềm không cần cao như phương pháp tinh luyện trong lò (phương pháp nhiệt điện silic). Qua các kết quả thực nghiệm đều cho thấy:

$$\text{Khi độ kiềm } B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SrO}_2} = 1,5 \text{ } \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ còn lại trong xỉ có thể tới 3 - 4\%, nếu}$$

độ kiềm $B = 1,6$ do xỉ làm cho suất thu hồi Cr hạ thấp. Kết quả phân tích thùng trộn bằng liên hoàn một bước cho thấy:

Hỗn liệu lỏng Cr_2O_3 và CaO 1740 kg

Thành phần: Cr_2O_3 35,1%; FeO 13,0%; SiO_2 22%; CaO 24,1%; MgO 14,3%.

Hợp kim SiCr lỏng 500 kg

Thành phần: Cr 31%; Si 43%; C 0,012%

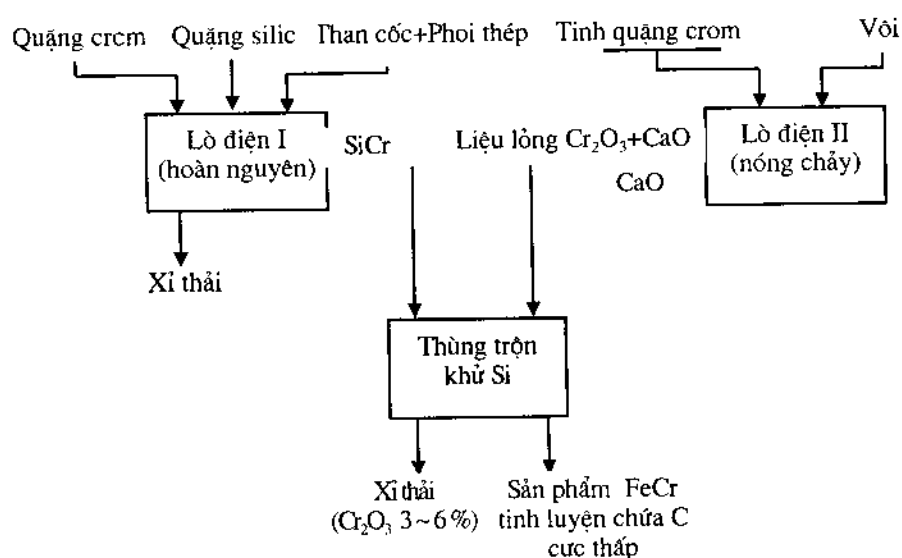
Thu được FeCr tinh luyện C cực thấp 840 kg

Thành phần: Cr 64%; Si 0,3%; C 0,009%

Lượng xỉ thải 1300 kg

Thành phần xỉ: Cr_2O_3 1,55% ; SiO_2 37,10%; $\text{CaO} + \text{MgO}$ 51,2% $B = 1,38$.

So sánh với phương pháp nhiệt điện silic thu hồi Cr tăng lên 11%.



Hình 4-8. Lưu trình liên hoàn sản xuất FeCr tinh luyện C cực thấp một bước

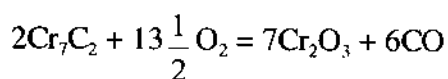
4.7.3. Phương pháp khử C thể rắn trong chân không

Phương pháp khử C thể rắn trong chân không là phương pháp nghiền nhỏ FeCrC cùng chất oxy hoá ép bánh rồi luyện trong chân không. Có thể luyện được FeCr tinh luyện chứa C cực thấp 0,01 - 0,03%

Điều chế nguyên liệu:

Nguyên liệu chính là FeCrC yêu cầu $\text{Cr} \geq 65\%$, $\text{Si} \leq 1,0\%$ và $\text{C} \geq 8\%$; $\text{P} \leq 0,03\%$ cho vào máy nghiền hàm hoặc nghiền bi nghiền thành bột có cỡ hạt nhỏ nhất định. Chất bột FeCrC vào lò nung tiến hành nung thiêu oxy hoá (có nhà máy dùng lò ống nung dài 32 m, đường kính 1,9 m độ nghiêng của thân lò 3%, tốc độ quay 0,47 vg/ph nung thiêu

sau 6h nhiệt độ thiêu 1323 - 1372K, hàm lượng C trong ferro lúc đầu 8 - 9%, sau thiêu oxy hoá còn lại trong oxit crom 5 - 6%, hàm lượng oxy 11 - 12%). Phản ứng thiêu oxy hoá chủ yếu như sau:



Liệu lấy ra để nguội xong lại đưa vào máy nghiền bi nghiền nhỏ vụn để đóng bánh. Phối liệu là thành phần liệu bột nung thiêu với một phần thích hợp liệu bột chưa nung thiêu. Không chế tỷ lệ oxy và cacbon vì tỷ lệ này ảnh hưởng trực tiếp đến khử C, thường khoảng 1,05 - 1,15.

Phối liệu xong, trộn thật đều, sau đó phun chất dính kết vừa đủ (chất dính kết thường là nước thuỷ tinh, mật mía, nước bã giấy). Dùng nước thuỷ tinh làm chất dính kết thì trộn khoảng 4% (nồng độ 33 Bome, tỷ trọng 1,31). Sau đó đưa vào máy ép ép bánh.

Liệu được ép thành bánh xong lại đưa vào lò điện trở sấy khô, nhiệt độ sấy khoảng 673K kéo dài thời gian khoảng 20 h. Không được để nhiệt độ sấy quá cao làm bề mặt sủi bọt và oxy hoá thêm, nhưng nhiệt độ quá thấp nước thoát đi không hết làm tăng tổn hao điện khi luyện trong chân không.

Liệu bánh sấy xong chất vào lò chân không tinh luyện, lò chân không 6000 kVA đường kính 3,6 m dài 15 m, dùng 4 máy bơm chân không kiểu H-10 và một bơm kiểu ZL-15 tăng cường, 1 bơm 2L-13 dự phòng. Chất liệu xong đóng kín cửa lò cho chạy máy bơm hút chân không đến một mức quy định trên 66,67 Pa thì cấp điện vào lò tiến hành luyện.

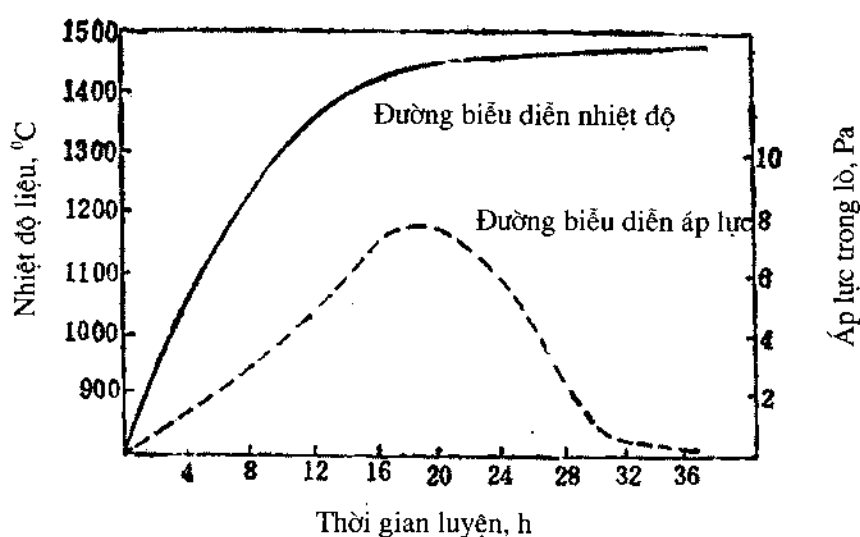
Nhiệt độ lò đạt đến 1273K phản ứng khử C bắt đầu, tiến hành khử C chân không cần lưu ý hai yếu tố sau đây.

1. Nhiệt độ

Nhiệt độ càng cao phản ứng càng nhanh, nhưng nhiệt độ cao đến nhiệt độ nóng chảy của liệu (khoảng 1773K) thì liệu lò chảy bịt kín đường thoát ra của CO - chất tạo thành của phản ứng, làm phản ứng dừng lại. Do vậy nhiệt độ khoảng 1532 - 1723K là thích hợp nhất.

2. Áp lực

Giảm áp lực trong lò (tăng độ chân không) là một yếu tố quan trọng khác gia tăng tốc độ phản ứng. Công suất của hệ thống bơm chân không của lò phải đảm bảo được áp lực trong lò tương đối thấp trong quá trình xảy ra phản ứng khử C để tăng tốc phản ứng. Hình 4-9 trình bày diễn biến nhiệt độ, áp lực và thời gian trong quá trình khử C thể rắn trong chân không.



Hình 4-9. Chế độ áp lực và nhiệt độ trong lò chân không 6000 kVA

Trong quá trình luyện, chế độ nhiệt chia làm hai giai đoạn: giai đoạn tăng tốc nâng nhiệt và giai đoạn giữ nhiệt (bảo ôn). Giai đoạn đầu cần tăng nhanh nhiệt độ lên 1573 - 1673K sau đó duy trì ở 1673K. Cuối thời kỳ luyện do [C] đã giảm, nhiệt độ chảy của ferro đã tăng thì có thể nâng nhiệt độ, nhưng tất nhiên không quá 1723K, nếu không lại dẫn đến hiện tượng tăng tổn thất Cr.

Phản ứng khử C trong giai đoạn nâng nhiệt từ yếu thành mạnh và lớn nhất vào khoảng 1573 - 1673K. Cuối thời kỳ luyện áp lực lò giảm dưới 66,67 Pa thì phản ứng khử C cơ bản đã kết thúc. Lúc này có thể tắt điện. Để liệu nguội cùng lò xuống đến 673 - 773K thì có thể ra lò. Đối với lò 6000 kVA có thể nạp 28 tấn liệu, thời gian luyện 85 giờ (2 h chuẩn bị, 30 h cấp điện, 45 h làm nguội cùng lò, 8 h các khoản khác). FeCr tinh luyện chân không có độ xốp 25%, tỷ trọng 5,5 g/cm³.

Chi phí luyện 1 tấn sản phẩm FeCr tinh luyện chân không (tính cho hàm lượng Cr 65%) cần 1,10 - 1,20 tấn FeCrC, điện 4300 - 5100 kW.h/t, thu hồi Cr đạt 91 - 92%.

Khi ra lò nhìn khối sản phẩm có màu trắng bạc, hơi bị co ngót, rất xốp, tỷ trọng nhẹ. Thành phần hoá học của sản phẩm xem ở bảng 4-24.

Bảng 4-24

Thành phần, % Thứ tự mẻ	Cr	C	Si	Mn	S	P
1	72,09	0,0076	1,01	-	0,0170	0,0182
2	71,55	0,0116	0,89	0,13	0,0105	0,0190

Sản phẩm của phương pháp khử C chân không nếu phối liệu mà oxy quá nhiều, Cr và Si bị oxy hoá thành tạp chất phi kim trong sản phẩm. Do vậy phối liệu thật chính xác có thể giảm được tạp chất phi kim. Hiện nay trình độ đạt được mức độ 3 - 5%.

Tỷ trọng của sản phẩm nhẹ, khi luyện thép chất vào lò dễ nổi lên vào trong xỉ, đồng thời xốp lớn nên dễ hút nước khi nung nóng để khử nước lại rất dễ bị oxy hoá với oxy của không khí. Do vậy nhiều nước đã đề xuất phương án dùng chất phụ gia đặc biệt như hợp chất của hệ xỉ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CaO 40%, SiO_2 40% Al_2O_3 20%). Trong đó SiO_2 và Al_2O_3 sinh ra từ 1% Si ; 0,1%Al có sẵn trong FeCrC, chỉ cần cho thêm CaO để bịt kín lỗ khí của sản phẩm. Thực tế đã chứng minh hiệu quả dùng cho luyện thép tốt hơn (tỷ trọng sản phẩm đạt 6,5 g/cm³).

4.7.4. Sản xuất FeCr C cực thấp có chứa nito

Có hai phương pháp thấm nito FeCr tinh luyện (FeCrC cực thấp) là phương pháp thấm thể lỏng và phương pháp thấm thể rắn.

Phương pháp thấm thể lỏng do tiến hành ở nhiệt độ cao cho nên hàm lượng nito trong sản phẩm thấm thấp. Chính vì vậy phương pháp này cho đến nay hầu như không sử dụng nữa.

Phương pháp thấm nito thể rắn thông thường là thổi nito vào trong lò chân không, sau khi đã tinh luyện xong FeCr chứa cacbon cực thấp. Tức là sau khi kết thúc phản ứng khử C, tắt điện, ngừng hút chân không và thổi khí nito vào lò tiến hành thấm nito, hay nói một cách khác, thấm nito tiến hành trong quá trình làm nguội sau khi đã kết thúc điện luyện FeCr tinh luyện chứa C cực thấp trong lò chân không.

Quá trình thấm nito là một quá trình khuếch tán nguyên tử nito từ ngoài vào trong của ferro. Quá trình khử C thể rắn FeCrC sinh ra một lượng lớn CO, kết quả làm cho cực ferro tồn tại vô vàn lỗ xốp liên thông nối từ ngoài vào trong, đó chính là điều kiện tốt tạo ra cho thấm nito. Để bảo đảm hiệu quả thấm nito tốt cần chú ý các điểm sau đây:

1) Không để cho bề mặt cực ferro nóng chảy hoặc kết tinh lại, cần nâng nhiệt độ thời kỳ giữa và cuối của giai đoạn khử C chậm một chút, khống chế nhiệt độ tốt nhất trong phạm vi 1400°C.

2) Lấy giới hạn thấp nhất của lượng dư oxy trong phối liệu, nếu không tạp chất oxit nhiều sẽ cản trở thấm nito ra ferro chứa nito thấp.

3) Độ chân không nên cao hơn một chút, lượng không khí trong lò càng thấp thì thấm nito càng tốt.

Trong lò chân không 40 kVA khi thấm nito áp suất thổi khí nito vào phải đạt 0,2 MPa, kéo dài 2 - 2,5 h nguội tự nhiên cùng lò đến 400 - 500°C là có thể ra lò. Thành phần FeCr tinh luyện có thể đạt được: Cr 60 - 65%, N₂ 5 - 6,5%, C 0,02 - 0,06%, Si 0,7 - 1,5%, P 0,03 - 0,04%, S < 0,02%.

Chương 5

LUYỆN FERROWONFRAM (FeW)

5.1. KÝ HIỆU MÁC FERRO VÀ CÔNG DỤNG

Các quốc gia sản xuất FeW đều có tiêu chuẩn riêng của mình kể cả Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế (xem bảng 5-1, 5-2). Nói chung thành phần hoá học đều có chung một quy luật đó là đánh giá bằng hàm lượng [W] trong ferro (70,0 - 85,0%).

Vonfram (vonfram) còn có tên gọi khác nữa là tungsten, là một trong những nguyên tố hợp kim rất quan trọng của thép đặc biệt. Vonfram có trong thép kết hợp với một số nguyên tố khác tạo thành cacbit phức có tác dụng làm nhỏ mịn tinh thể, nâng cao tính cứng nóng (ở nhiệt độ cao cacbit của vonfram không phân huỷ), tính chịu mài mòn và độ bền va đập. Cho nên vonfram được dùng rộng rãi để luyện thép công cụ cắt gọt tốc độ nhanh (thép gió), thép công cụ hợp kim, thép kết cấu hợp kim, thép từ, thép bền nhiệt, thép không gỉ...

FeW là nguyên liệu cung cấp nguyên tố W cho luyện thép bởi vậy yêu cầu sản xuất FeW phải khống chế thật nghiêm khắc thành phần các tạp chất trong ferro.

Bảng 5-1 ký hiệu mac ferro và thành phần hoá học theo tiêu chuẩn GB3648-B7 của Trung Quốc.

Bảng 5-1

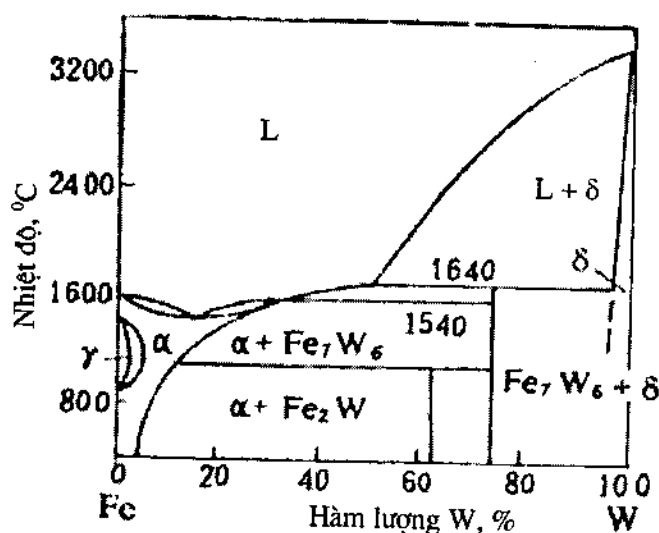
Ký hiệu mac ferro	Thành phần hoá học, %												
	W	C	P	S	Si	Mn	Cu	As	Bi	Pb	Sb	Sn	Al
	≤												
FeW 80A	75,0-85,0	0,10	0,02	0,02	0,5	0,30	0,07	0,02	0,03		0,02	0,02	0,10
FeW 80B	75,0-85,0	0,10	0,03	0,05	0,5	0,25	0,10	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	
FeW 80C	75,0-85,0	0,20	0,04	0,08	0,7	0,25	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	
FeW 75	70,0-80,0	0,20	0,04	0,08	0,5	0,25	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	

5.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ HỢP CHẤT CỦA VONFRAM

Tính chất hoá lý

Trọng lượng nguyên tử	183,85
Tỷ trọng	19,27 g/cm ³
Nhiệt độ chảy	3653K
Nhiệt độ sôi	5673K
Tỷ nhiệt (25°C)	25,087 J/mol.K
Điện trở riêng	4,89.10 ⁻⁶ Ω.cm

Giản đồ trạng thái pha của hệ Fe-W như ở hình 5-1. Nhiệt độ chảy của hợp kim sắt và vonfram chứa W 0 - 50% tương tự như sắt nguyên chất. Lượng W = 33% hình thành thể cùng tinh nhiệt độ chảy là 1813K. Sau đó hàm lượng W tăng thì nhiệt độ chảy tăng theo, đến W = 70% thì nhiệt độ chảy của hợp kim vượt quá 2873K. Trong công nghiệp sản xuất FeW chứa W 75 - 78%, nhiệt độ chảy ước tính khoảng 3000K nên không thể tháo ferro lỏng ra khỏi lò được.



Hình 5-1. Giản đồ trạng thái Fe-W

Hợp chất của W và Fe có FeW₂ (chứa W = 62,2%), còn Fe₇W₆ (chứa W = 73,8%), những hợp chất này rất không ổn định ở nhiệt độ cao.

W và C có thể hình thành hai dạng cacbit W₂C và WC (ΔH_{298}^0 của chúng là 46054,8 J/mol và 35169 J/mol). Nhiệt độ chảy của W₂C là 2823K, WC là 3143K.

W và Si có thể tạo thành WSi_2 và W_3Si_2 nhiệt độ chảy lần lượt là 2438K và 2600K.

W và O_2 tạo thành hàng loạt oxit: WO_3 , WO_2 , W_2O_5 ,... trong đó WO_3 ổn định nhất. Tỷ trọng của WO_3 là 7,157 g/cm³, nhiệt độ chảy 1746K, ở 1123K đã bắt đầu thăng hoa.

WO_2 bột màu nâu tỷ trọng 11,4, nhiệt độ chảy 1500 - 1600K, nhiệt độ sôi 2000K, ở 1073K đã bắt đầu thăng hoa.

Oxit trung gian W_2O_5 màu nâu nhạt, 1073K bắt đầu thăng hoa, 1800K sôi.

W và S tạo thành WS_2 tỷ trọng 7,5.

5.3. QUẶNG VONFRAM

Vonfram tồn tại trong thiên nhiên trừ một số rất ít là hợp chất với lưu huỳnh (WS_2) còn phần lớn (trên 20 loại) khoáng vật ở dạng muối phức các loại oxit. Trong đó quặng vonfram có giá trị công nghiệp nhất là loại quặng vonfram đen và quặng vonfram trắng như ở bảng 5-2. Hàm lượng WO_3 có trong quặng chỉ cần khoảng 0,2% là đã có giá trị khai thác, thông thường 0,5 - 1,2% rất ít khi vượt quá 5%.

Như vậy quặng chứa rất nhiều, thật sự phần lớn là đất chay. Do vậy cho nên khi khai thác đưa vào sử dụng phải kinh qua hàng loạt khâu tuyển rửa phức tạp mới thu được quặng tinh dùng cho sản xuất công nghiệp. Yêu cầu tinh quặng như ở bảng 5-2.

Bảng 5-2

Khoáng vật	Công thức hoá học	Màu sắc	Hàm lượng lý thuyết		Tỷ trọng, g/cm ³
			W%	WO_3 %	
Quặng vonfram đen	$(FeO.MnO).WO_3$	Nâu đen hoặc nâu hồng	49,1	62,9	7,14 ~ 7,54
Quặng vonfram trắng	$CaO.WO_3$	Trắng, vàng, tro hoặc xanh nhạt	63,9	80,6	5,9 - 6,1

Trên thế giới trữ lượng quặng vonfram lớn nhất đứng hàng đầu thế giới là Trung Quốc. Hiện chiếm tỷ lệ khai thác khoảng 40% sản lượng thế giới phần lớn tập trung ở miền Giang Tây, Hồ Nam và Quảng Đông. Nước ta cũng phát hiện có quặng vonfram nằm rải rác ở các tỉnh Thái Nguyên, Tuyên Quang, Bắc Cạn và mới đây tìm thấy ở vùng cao nguyên nam Trung Bộ, hầu hết là quặng vonfram đen, Trữ lượng chưa đánh giá được hết, nhưng nói chung không nhiều, muốn khai thác còn phải thăm dò địa chất kỹ càng và hệ thống.

Yêu cầu kỹ thuật về tính quang vonfram của Trung Quốc (GB 2825-81)

Phẩm cấp	WO ₃ ≥ %	Thành phần tạp chất ≤, %														Sử dụng
		S	P	As	Mo	Ca	Mn	Cu	Sn	SiO ₂	Fe	Sb	Bi	Pb	Zn	
Loại đen đặc biệt 1-3	70	0,2	0,02	0,06	-	3,0	-	0,04	0,08	0,08	4,0	-	0,04	0,04	-	Luyện FeW chất lượng cao
Loại đen đặc biệt 1-2	70	0,4	0,03	0,08	-	4,0	-	0,05	0,10	0,10	5,0	-	0,05	0,05	-	
Loại đen đặc biệt 1-1	68	0,5	0,04	0,10	-	5,0	-	0,06	0,15	0,25	7,0	-	0,10	0,10	-	
Loại đen cấp I	65	0,7	0,05	0,05	-	5,0	-	0,13	0,20	7,0	-	-	-	-	-	Luyện FeW chất lượng cao hoặc trực tiếp luyện thép hợp kim FeW, hợp kim cứng
Loại trắng đặc biệt 1-3	72	0,2	0,02	0,02	-	-	0,3	0,01	0,01	0,01	1,0	-	-	0,02	0,02	
Loại trắng đặc biệt 1-2	70	0,3	0,03	0,03	-	-	0,4	0,02	0,02	0,02	1,5	-	-	0,03	0,03	
Loại trắng đặc biệt 1-1	70	0,4	0,03	0,03	-	-	0,5	0,03	0,03	0,03	2,0	-	-	0,03	0,03	
Loại trắng cấp I	65	0,7	0,05	0,15	-	-	1,0	0,13	0,20	7,0	-	-	-	-	-	

5.4. LUYỆN FeW

5.4.1. Phương pháp sản xuất

Nhiệt độ chảy của hợp kim FeW chứa W 70 - 80% là trên 2873K, cho nên không thể luyện trong lò điện và tháo lỏng ra được, vì FeW luyện ở lò điện chỉ đạt được đến trạng thái bán lỏng không thể tự tháo chảy ra khỏi lò được. Phương pháp sản xuất thường có các cách sau:

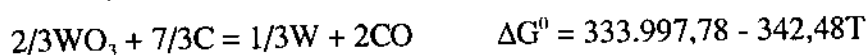
Phương pháp tích cục: Phối liệu trộn đều, chất vào lò điện (3 pha hoặc 1 pha) hoàn nguyên, tiến hành luyện khoảng một thời gian nhất định, FeW hình thành đã tích đọng đáy lò, ngừng lò để nguội, dỡ lò lấy ra đập nhỏ thành cục, phương pháp này đơn giản nhưng tiêu tốn nhiều điện và hiệu suất thu hồi kim loại thấp.

Phương pháp ngoài lò: Dùng Al và Si hoàn nguyên oxit vonfram, Al, FeSi75 đập thành bột nhỏ cũng như vẩy sắt, phoi thép, huỳnh thạch phải sấy khô đập nhỏ thành bột trộn đều phản ứng luyện tiến hành rất triệt để.

Phương pháp thu lại sắt: Dùng cốc hắc ín và FeSi75 làm chất hoàn nguyên, luyện thành FeW ở trạng thái bán lỏng dùng máy xúc xúc từ lò ra. Suất thu hồi nguyên tố hợp kim W có thể đạt được 98 - 99%, tiêu hao điện 2800 kW.h/t. Hàm lượng tạp chất SiC, Mn... thấp, thiên tích nhỏ, năng suất cao thích hợp với quy mô sản xuất lớn và có hiệu quả kinh tế kỹ thuật cao.

5.4.2. Nguyên lý sản xuất

Năng lượng tạo thành WO_3 so với các oxit FeO, MnO, SiO_2 , Al_2O_3 đều nhỏ hơn. Dùng C, Si và Al hoàn toàn có thể hoàn nguyên được WO_3 . Phản ứng hoàn nguyên WO_3 dùng C làm chất hoàn nguyên:

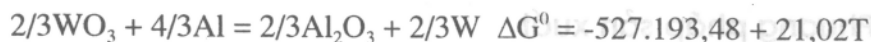


Nhiệt độ bắt đầu của phản ứng (1) và (2) là 963K và 959K.

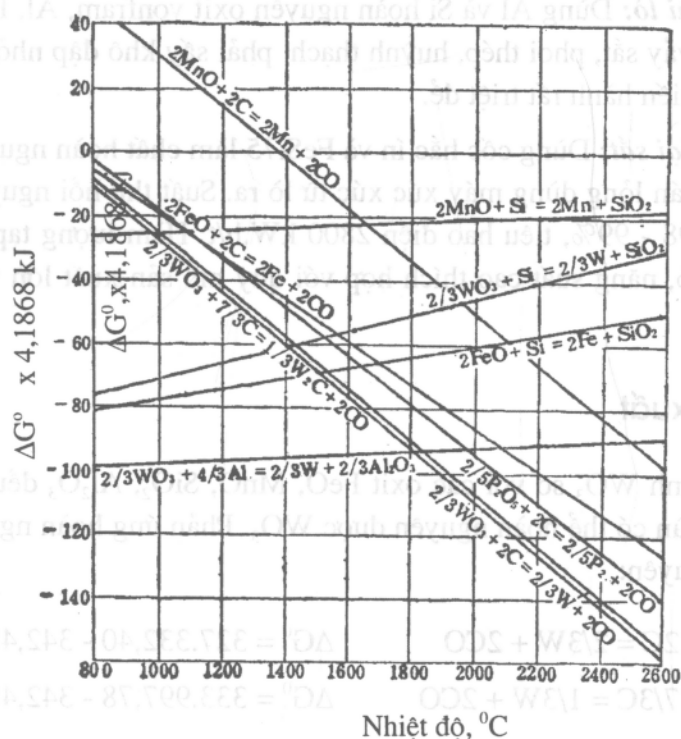
Tuy hoàn nguyên WO_3 rất dễ nhưng nhiệt độ luyện cũng cần phải cao tới ~2073K vì FeW khó chảy, không ở nhiệt độ cao ferro không thể chuyển dịch tập trung thành cụm đặc chắc và sạch để lấy ra khỏi lò được.

Cacbit vonfram khó hình thành hơn cacbit crom và cacbit mangan nên có dùng C làm chất hoàn nguyên thì hàm lượng C trong ferro cũng thấp hơn nhiều so với FeMnC và FeCrC, hàm lượng [W] trong ferro càng cao thì hàm lượng [C] càng thấp. Vì độ sệt của FeW càng cao khi hàm lượng W càng cao nên C tăng càng khó.

Phản ứng hoàn nguyên WO_3 bằng silic và nhôm.



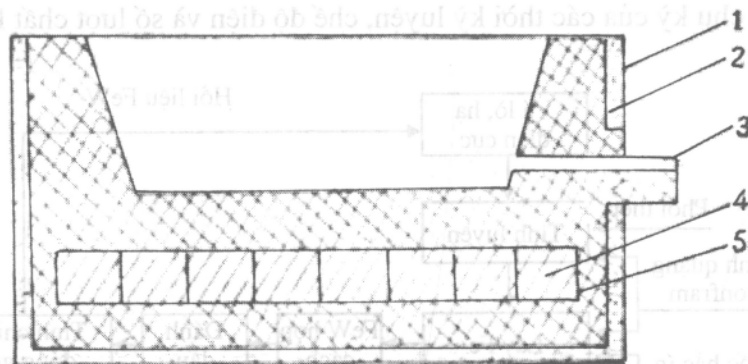
Nhìn từ năng lượng tự do hình thành hai phản ứng trên ta thấy phản ứng hoàn nguyên WO_2 bằng Si và Al là phản ứng tiến hành khá triệt để và đều là phản ứng tỏa nhiệt. Dùng Al hoàn nguyên, nhiệt của phản ứng đủ để tiến hành luyện ngoài lò, còn dùng Si và C thì chỉ có thể luyện trong lò. Mối quan hệ giữa ΔG^0 của các phản ứng luyện FeW với nhiệt độ như ở hình 5-2. Dùng C hoàn nguyên WO_3 còn hoàn nguyên luôn cả các tạp chất có trong quặng: FeO, MnO, SiO_2 Trong điều kiện luyện ($> 2073\text{K}$) phân lớn Mn và Si bị hoàn nguyên đi vào ferro. Cho nên tiêu chuẩn FeW của từng quốc gia đều phải hạn chế nghiêm khắc hàm lượng Mn, Si. Để tránh được Mn và Si đi vào ferro thường phải dùng xỉ có tính oxy hoá chứa WO_3 10 - 25% để tinh luyện ferrovonfram.



Hình 5-2. Quan hệ giữa T - ΔG^0 của một số phản ứng trong luyện FeW

5.4.3. Sản xuất ferrovonfram

Phương pháp sản xuất FeW dùng C và Si làm chất hoàn nguyên trong lò điện. Với lò điện hồ quang phủ kín sản xuất FeW 3 pha công suất 3500 kVA, vỏ lò là thép tấm 20 mm hàn lại, trong xây gạch manhezi như hình 5 - 3, chiều sâu nổi lò khoảng 1 m, lỗ tháo ferro và xỉ cách đáy nổi lò khoảng 130 mm.



Hình 5-3. Áo lò luyện FeW

- 1- Tấm amiang; 2- Lớp đệm; 3- Gạch manhezi;
4- Gạch cacbon; 5- Lớp vữa đáy.

Biến áp có nhiều cấp điện áp làm việc 154 V và 192 V.

Để đảm bảo cho nồi lò được gia nhiệt đều, lò có thể quay quanh trục tâm, chuyển động (0,5 vg/ph). Đáy lò ban đầu hơi nghiêng một chút về phía ra ferro và xỉ để dễ tháo.

Nguyên liệu sản xuất là quặng tinh vonfram, cốc hắc ín, FeSi75, phoi thép, quặng silic và huỳnh thạch. Quặng vonfram tinh do thành phần tạp chất của các vùng quặng rất khác nhau cho nên nên phối hợp trung hoà mà sử dụng cho có hiệu quả, yêu cầu tạp chất trong tinh quặng vonfram hỗn hợp để luyện FeW75 như sau:

$S < 0,47\%$, $P < 0,035\%$, $Cu < 0,07\%$, $Sn < 0,25\%$, $As < 0,20\%$, $MnO < 11\%$.

Yêu cầu chất hoàn nguyên cốc hắc ín: $S < 0,70\%$; $P < 0,02\%$ tro, $< 1\%$, nước $< 3\%$, cỡ hạt < 25 mm.

Phoi thép, có thể dùng phoi thép cacbon thông thường và phoi thép cacbon chất lượng, do để tăng lượng Fe trong ferro. Yêu cầu $S < 0,04\%$, $P < 0,03\%$, $C < 0,8$, $Mn < 0,8\%$. Phoi dài nhất không quá 250 mm, cố tránh không để lẫn phoi kim loại màu và phoi gang.

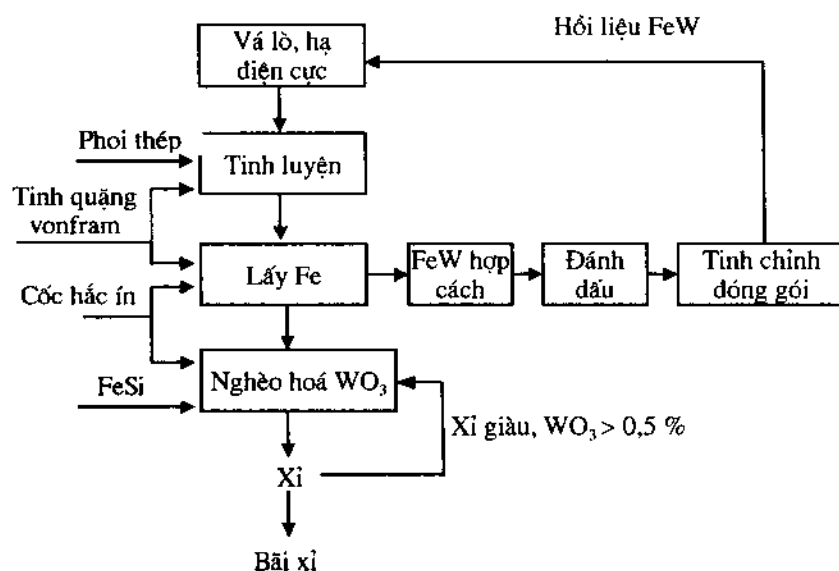
Yêu cầu chất hoàn nguyên FeSi 75, $Si > 72\%$, $S < 0,3\%$, $P < 0,03\%$, $Mn < 0,5\%$, độ cục < 20 mm.

Yêu cầu chất trợ dung quặng silic (quartzise) cho vào thời kỳ tinh luyện $SiO_2 > 97\%$, $P < 0,01$, cỡ hạt < 25 mm.

Yêu cầu huỳnh thạch làm chất loãng xỉ. Cho vào giai đoạn xỉ đặc khó nóng chảy $CaF_2 > 85\%$, $P < 0,02\%$ cỡ hạt < 30 mm.

Công nghệ sản xuất theo chu kỳ, lưu trình xem ở hình 5-4.

Thời gian các thời kỳ luyện, chế độ cấp điện, và phối liệu như bảng 5-4. Bảng 5-4 là chất liệu theo chu kỳ của các thời kỳ luyện, chế độ điện và số lượt chất liệu.



Hình 5-4. Lưu trình sản xuất FeW.

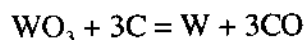
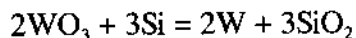
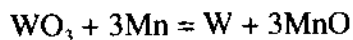
Bảng 5-4

Thời gian luyện của các thời kỳ, chế độ điện, số lần nạp liệu

Quá trình	Thời gian (h)	Điện áp (V)	Số lần nạp liệu (Tinh mỗi lần là 100 kg)
Tháo xỉ, vá lò, hạ điện cực thông điện	0,3 - 0,75		
Thời kỳ tinh gia nhiệt luyện	1,5 - 2,0	192 - 154	30-35
Thời kỳ lấy ferro	2,5 - 3,5	154 - 192	40-45
Thời kỳ nghèo hoá	2,0 - 2,5	192	25-30

Sau khi tháo xỉ của mẻ trước xong cần làm sạch lỗ tháo xỉ, sau đó lấy vụn FeW nút chặt lỗ ra ferro. Tùy theo tình trạng tấm thực của lò mà cần vá lò. Cho hồi liệu hoặc vụn ferro vào nơi vách tường bị tấm thực nhiều nhất, vá xong hạ điện cực xuống khoảng 300 – 500 mm đảm bảo suốt thời gian luyện không hạ điện cực nữa và bắt đầu cho mẻ luyện. Do giai đoạn cuối của mẻ trước là thời kỳ xỉ nghèo, lượng W trong ferro thấp còn các tạp chất khác như C, Mn, Si... lại cao, thành phần hoá học như sau:

W 50 - 60%, Mn 1,0 - 4,0%, Si 2 - 7%, C 0,2 - 1,0%. Bởi vậy cho nên mục đích của thời kỳ tinh luyện là nâng cao hàm lượng W trong ferro và oxy hoá các tạp chất có hại bao gồm cả Mn và Si để đạt tiêu chuẩn của sản phẩm. Trong giai đoạn tinh luyện, chất tinh quặng vonfram vào nồi lò tiến hành các phản ứng hoá học sau:



Kết quả của các phản ứng trên xảy ra làm cho thành phần W tăng lên, còn Mn, Si và C giảm. Quá trình này vừa là tinh luyện hợp kim vừa là gia nhiệt đáy lò.

Phản ứng khử Mn, Si tiến hành trên bề mặt tiếp xúc giữa xỉ và kim loại. Đầu thời kỳ tinh luyện tốc độ phản ứng tương đối nhanh, sau đó do hàm lượng Mn và Si giảm, W tăng làm cho độ sệt của ferro tăng lên, tốc độ phản ứng giảm dần. Để tăng nhanh tốc độ tinh luyện cần nhiệt độ lò cao và tìm cách giảm thời gian chất liệu, vá lò và hạ điện cực.

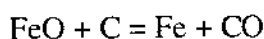
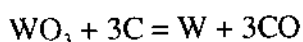
Thao tác tinh luyện: Vá lò xong, hạ điện cực, cấp điện ở nấc điện áp làm việc khoảng 192 V, đồng thời không ngừng chất phoi thép vào lò để giảm độ sệt của hợp kim và đảm bảo cho tiến hành luyện được bình thường.

Khi nhiệt độ lò đã cao, bắt đầu chất tinh quặng vonfram vào, nên chất làm nhiều lần mỗi lần không quá 100 kg, đảm bảo không để hồ quang lộ hẳn ra ngoài, điện cực ngập sâu vào liệu khoảng 30 – 50 mm và không sâu quá 100 mm. Sau khi tinh luyện được khoảng 40 phút nếu phát hiện thấy hồ quang lộ ra chứng tỏ nhiệt độ mặt xỉ quá cao, có thể giảm điện áp xuống còn khoảng 154 V. Từ đầu thời kỳ tinh luyện đến lúc hạ điện áp nên tăng tốc độ chất liệu, lượng liệu chiếm tới 3/5 tổng lượng liệu của thời kỳ tinh luyện. Nên chọn chế độ xỉ bột có tổng oxy hoá cao chứa WO_3 20 - 25%, FeO 25 - 30%. Thực tế đã chứng minh: không chế được xỉ bột hơi sôi một chút, trên mặt xỉ có một lớp màu sáng là đảm bảo được cho quá trình tinh luyện thuận lợi.

Cuối thời kỳ tinh luyện, cốc và quặng cùng chất vào lò, cho cốc là để tạo xỉ bột, tăng điện trở đảm bảo cảm ngập điện cực gia nhiệt cho kim loại được tốt. Khi kết thúc tinh luyện có hiệu quả thì thường phản ứng ở nồi lò mãnh liệt có hiện tượng "sôi". Lấy mẫu phân tích xem đặc trưng kết tinh ở bề mặt mẫu phán đoán chất lượng của ferro. Nếu W thấp, Mn, Si cao hợp kim chưa tinh luyện xong nên tiếp tục cho tinh quặng tinh luyện, nếu hợp kim thiên tích thì nên cho một ít phoi thép và ít quặng gia nhiệt tiếp cho đến lúc sôi.

Tinh luyện ferro xong, thành phần hoá học đạt yêu cầu là có thể lấy ferro được, dùng máy để lấy. Lượng ferro lấy ra là căn cứ vào hàm lượng W trong tinh quặng, tình trạng áo lò kim loại và đáy lò cao thấp mà quyết định. Thông thường cứ 100 kg tinh quặng lấy ra khoảng 70 - 73 kg ferro.

Tốc độ nạp liệu tinh quặng vào than cốc trong thời kỳ lấy ferro nên thoả đáng, điện áp thời kỳ này khoảng 154 V cấp phụ tải lớn nhất. Nếu dùng chất hoàn nguyên C không đủ trong lúc lấy ferro thì sẽ xảy ra phản ứng:

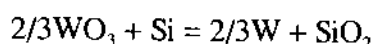
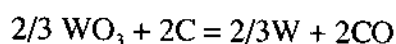


Thời gian này đặc biệt chú ý đến tình trạng gia nhiệt cho hợp kim vì phải đảm bảo được hợp kim sệt dễ lấy và lại đảm bảo xỉ xốp, điện cực cắm ngập sâu trong xỉ. Hợp kim gia nhiệt tốt mà xỉ không quá nhiệt, nếu không sẽ dẫn đến hiện tượng hàm lượng Si và Mn cao. Độ sệt của xỉ thích hợp có thể tránh được phân lớp của liệu lò. Xỉ quá loãng, hạt quặng vonfram nặng nhanh chóng lắng xuống để lại than trên bề mặt xỉ. Thành phần xỉ thời kỳ lấy ferro như sau: WO_3 11,18%, FeO 25,9%, SiO_2 33,9%, MnO 15,8%, CaO 10,8%, MgO 2,48%, Al_2O_3 2,94%.

Tốc độ nạp liệu phù hợp với chế độ cấp điện, thường 100 kg tinh quặng cần 200 - 220 kW.h điện. Nạp liệu quá nhanh làm cho liệu nguội xỉ bột bùng lên thậm chí tới đỉnh lò, ngược lại, nạp liệu chậm hoặc than trong liệu quá ít, nổi lò "yên tĩnh" phẳng lặng hàm lượng Mn và Si sẽ cao.

Xỉ cuối WO_3 khoảng 10%. Khi kết thúc giai đoạn này cho hết tinh quặng vào làm cho WO_3 trong xỉ có thể lên tới 35%. Như vậy không thể đổ xỉ này đi được, cho nên phải có thời kỳ làm nghèo, nhiệm vụ chính là dùng FeSi75 và than cốc hoàn nguyên WO_3 hạ hàm lượng WO_3 xuống dưới 0,5% mới có thể bỏ đi được.

Phản ứng chính của thời kỳ làm nghèo là:



Dùng FeSi75 hoàn nguyên WO_3 trong xỉ tương đối triệt để, đồng thời sinh ra SiO_2 kết hợp với MnO cũng làm giảm được hàm lượng Mn trong ferro. Nhưng nếu cho quá nhiều FeSi75 lại có thể làm cho hàm lượng Mn tăng lên, cho vào không đủ làm tăng tổn thất W và giảm năng suất sản xuất của lò. Vì tỷ trọng khác biệt của FeSi75 và xỉ không lớn nên phản ứng giữa Si của FeSi với WO_3 chủ yếu chỉ tiến hành trên bề mặt xỉ và phía trên lớp xỉ.

Thao tác thời kỳ làm nghèo: Đợi khi liệu lò còn lại nóng chảy hết, nâng nhiệt độ xỉ đến một mức nào đó. Hồ quang lộ hẳn ra ngoài là có thể tiến hành hoàn nguyên xỉ. Làm nghèo xỉ cần dựa vào tình hình phản ứng của xỉ, hàm lượng WO_3 để mà cho FeSi75 và than. Trong thời kỳ làm nghèo, nhiệt độ xỉ thường tương đối thấp, WO_3 cao, cho nên chú ý cho FeSi75 vào để hoàn nguyên xỉ. Cho FeSi75 nên chia đều trộn với hỗn liệu, điện cực cắm ngập trong xỉ khoảng 30 - 60 mm. Cùng với phản ứng tiến hành, nhiệt độ nâng lên, khả năng hoàn nguyên của C cũng mạnh lên. Nên thời kỳ này lại chủ yếu là dùng than cốc để hoàn nguyên xỉ. Chỉ khi xỉ trào lên mới cho một ít FeSi75.

Phản ứng xảy ra hàm lượng WO_3 trong xỉ giảm. Khi WO_3 giảm xuống dưới 0,5% phản ứng sẽ chậm lại, mặt xỉ phẳng lặng, lấy mẫu xỉ xem màu sắc và mặt cắt từ hồng nâu → xanh → vàng trắng và có ánh kim. Nếu xỉ lò quá sệt thì dùng huỳnh thạch làm loãng xỉ đã rồi mới tháo bỏ xỉ. Nếu phân tích mẫu xỉ (WO_3) > 0,5% thì lại phải đổ xỉ vào luyện lại.

Nên giảm công suất lúc tháo xỉ, nhắc điện cực lên một chút để đốt nóng xỉ cho dễ tháo, nếu xỉ không chảy ra được thì đóng điện hạ điện cực xuống tới đáy để đẩy xỉ ra.

Nên giữ lại một lớp xỉ dày khoảng 150 mm, không nên quá nhiều.

Thường thành phần liệu hỗn hợp: WO_3 67,40%, FeO 11,72%, MnO 11,81%, SiO_2 3%. Thành phần xỉ cuối: (WO_3) 0,2 - 0,3%, (MnO) 25,1 - 26,1%, (SiO_2) 48,2 - 51,6%, (FeO) 7,5 - 12,6%, (Al_2O_3) 2,1 - 2,5%, (CaO) 8,1 - 8,4% (MgO) 0,3 - 0,7%.

Khống chế thành phần các nguyên tố Mn, P trong quá trình luyện FeW: Khống chế thành phần Mn bằng cách khống chế mức độ hoàn nguyên của MnO trong xỉ và oxy hoá Mn trong hợp kim. Như trên đã trình bày, MnO rất dễ bị Si hoàn nguyên, khi nhiệt độ cao trên 1893K thì còn bị cả C hoàn nguyên. Cho nên cần khống chế nghiêm ngặt thành phần MnO trong tinh quặng và Mn trong các liệu khác. Hàm lượng MnO trong quặng vonfram đen lớn hơn trong quặng vonfram trắng, nhưng hàm lượng P thì ngược lại. Phối liệu hàm lượng MnO trong tinh quặng không nên lớn hơn 10% mới đảm bảo được thành phần FeSi hợp quy cách. Và dùng phương pháp phối quặng tinh vonfram trắng để điều chỉnh hàm lượng MnO , tất nhiên không thể dùng quá nhiều vì hàm lượng P cao đồng thời còn dẫn đến tính dẫn điện của xỉ cao phá hoại tình trạng làm việc bình thường của lò, do vậy không nên phối liệu vào quá 20%. Khi hàm lượng MnO trong xỉ khó khống chế được thấp như yêu cầu nên dùng thêm một lượng nhất định quặng silic để khống chế hoàn nguyên MnO . Hàm lượng FeO và MnO trong xỉ hình thành hợp chất $m\text{FeO}.n\text{MnO}$ cũng có thể hạn chế được MnO hoàn nguyên nên trong phối liệu hàm lượng FeO nên cao hơn MnO .

MnO hoàn nguyên mạnh chỉ khi trong xỉ (WO_3) và (FeO) thấp. Hàm lượng WO_3 và FeO trong xỉ hạ thấp, nhiệt độ nâng cao, MnO sẽ bị hoàn nguyên. Lúc tinh luyện và lấy ferro do dùng xỉ có tính oxy hoá cao, nên hàm lượng (WO_3) , (FeO) rất cao. Nhiệt độ xỉ tương đối thấp hầu như không thể hoàn nguyên được MnO , do đó chỉ khi nhiệt độ xỉ cao hoặc xỉ nghèo (WO_3) thì (MnO) mới bị hoàn nguyên. Bởi vậy cho nên để khống chế hàm lượng Mn trong hợp kim thời kỳ tinh luyện và lấy ferro phải thao tác xỉ giàu và tránh nhiệt độ xỉ quá cao; Còn thời kỳ làm nghèo thì dùng thêm FeSi để tăng hàm lượng (SiO_2) đồng thời giảm hàm lượng Mn và C trong hợp kim.

Lượng FeSi cho vào mẻ luyện 100 kg tinh quặng vonfram như sau:

	(kg) 4,5	5,25	6,0
Hàm lượng trong hợp kim, %			
Mn	0,19	0,16	0,13
C	0,25	0,19	0,16

Trong quá trình luyện có tới 80% P trong liệu đi vào hợp kim, bốc hơi theo khí lò 15%, còn lại vào trong xỉ khoảng 3%, cho nên cần hạn chế chặt chẽ hàm lượng P trong liệu lò, nhất là trong tinh quặng vonfram. Khi tinh luyện dùng xỉ oxy hoá mạnh thời kỳ

lấy ferro có thể khống chế hoàn nguyên P_2O_5 , nhiệt độ lò cao cũng có thể bốc hơi P_2O_5 , do vậy có thể giảm được hàm lượng P tương đối thấp trong ferro.

Công nghệ mới để luyện FeW là luyện trong lò chân không và luyện trong lò plasma.

Luyện chân không dùng tinh quặng (quặng đen, quặng trắng hoặc quặng ferit vonfram), chất hoàn nguyên C và vẩy sắt trộn đều, lấy gỏi mật mía làm chất dính vè thành các viên nhỏ 3 – 12 mm cho vào lò chân không dưới nhiệt độ 1653 - 1973K, áp lực 66,66 Pa, phản ứng kéo dài 2 giờ, tạp chất bốc hơi và theo khí ra ngoài. Thu được thành phần FeW: W 87,04%; Fe 8,23%; C < 0,01%; Mn 0,016%.

Luyện trong lò plasma: Cho phụ gia, FeSi, tinh quặng theo tỷ lệ 1: (0,15 ~ 2,0) : (0,5 - 1,5) nóng chảy xong cho cát magnezit và huỳnh thạch vào tinh luyện. Có thể thu được FeW đạt yêu cầu.

Xử lý chân không : Xử lý chân không FeW ở nhiệt độ 1273 - 1573K có thể giảm được hàm lượng kim loại mẫu và C, thu được FeW chất lượng cao.

Chương 6

LUYỆN FERROMOLIPĐEN (FeMo)

6.1. KÝ HIỆU MÁC FERRO VÀ CÔNG DỤNG

Molipđen (Molybden) có tác dụng làm cho tổ chức tinh thể của thép nhỏ mịn đồng đều, nâng cao tính thấm tôi và chịu mài mòn. Molipđen cùng các nguyên tố hợp kim khác dùng để sản xuất các loại thép kết cấu, thép không gỉ, thép bền nhiệt, thép công cụ... Molipđen còn dùng trong gang đúc để tăng độ bền và tính chống mài mòn.

Các nước trên thế giới sản xuất FeMo chia ra theo hàm lượng tạp chất thành nhiều mác, thí dụ Trung Quốc theo bảng 6-1, 6-2 và các nước khác như ở phụ lục bảng 6-1, 6-2... sử dụng cho luyện thép và gang đúc, ngoài FeMo ra còn dùng oxit molipđen ép thành bánh và bột hỗn hợp oxit molipđen với các phụ gia khác.

Luyện thép thường dùng bột oxyt molipđen ép thành bánh đơn giản hoá được công nghệ sản xuất và nâng cao thu hồi molipđen; giảm lượng tiêu hao phụ trợ khác để thay thế một phần FeMo.

Bảng 6-1

(GB3649-87)

Ký hiệu mác ferro	Thành phần hoá học, %							
	Mo	Si	S	P	C	Cu	Sb	Sn
	≤							
FeMo70	65,0 - 75,0	1,5	0,10	0,05	0,10	0,50		
FeMo70Cu1	65,0 - 75,0	2,0	0,10	0,05	0,10	1,00		
FeMo70Cu2	65,0 - 75,0	2,5	0,20	0,10	0,10	1,50		
FeMo60 A	55,0 - 65,0	1,0	0,10	0,04	0,10	0,50	0,04	0,04
FeMo60 B	55,0 - 65,0	1,5	0,10	0,05	0,10	0,50	0,05	0,06
FeMo60 C	55,0 - 65,0	2,0	0,15	0,05	0,20	1,00	0,08	0,08
FeMo60	≥ 60	2,0	0,10	0,05	0,15	0,50	0,04	0,04
FeMo55 A	≥ 55	1,0	0,10	0,08	0,20	0,50	0,05	0,06
FeMo55 B	≥ 55	1,5	0,15	0,10	0,25	1,00	0,08	0,08

Bảng 6-2

Oxit molipden ép bánh theo GB 5064-87

Ký hiệu mác ferro	Thành phần hoá học, %							
	Mo	S		Cu	P	C	Sn	Sb
		I	II					
	≥	≤						
YMo55,0A	55,0	0,10	0,15	0,25	0,04	0,10	0,05	0,01
YMo52,0A	52,0	0,10	0,15	0,25	0,05	0,15	0,07	0,06
YMo55,0B	55,0	0,10	0,15	0,40	0,04	0,10	0,05	0,04
YMo52,0B	52,0	0,15	0,25	0,50	0,05	0,15	0,07	0,06
YMo50,0	50,0	0,15	0,25	0,50	0,05	0,15	0,07	0,06
YMo48,0	48,0	0,15	0,25	0,80	0,07	0,15	0,07	0,06

6.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ HOÁ HỌC CỦA MOLIPĐEN VÀ HỢP CHẤT CỦA NÓ

Tính chất hoá lý chủ yếu của molipden

Trọng lượng nguyên tử	95,94
Tỷ trọng	10,32 g/cm ³
Nhiệt độ chảy	2600°C (2873K)
Nhiệt độ sôi	5500°C (5773K)

Molipden rất ổn định trong không khí ở nhiệt độ dưới 400°C, cao hơn 400°C bị oxy hoá, trên 600°C tạo thành MoO₃. Tỷ trọng của oxýt molipden (MoO₃) là 4,39 ~ 4,50; nhiệt độ chảy 795°C, nhiệt độ sôi 1155°C, rất dễ bốc hơi. Khi nhiệt độ trên 700°C, áp suất hơi tăng lên rõ rệt như ở bảng 6-3, MoO₃ là oxýt axit, kết hợp với CaO tạo thành CaMoO₄.

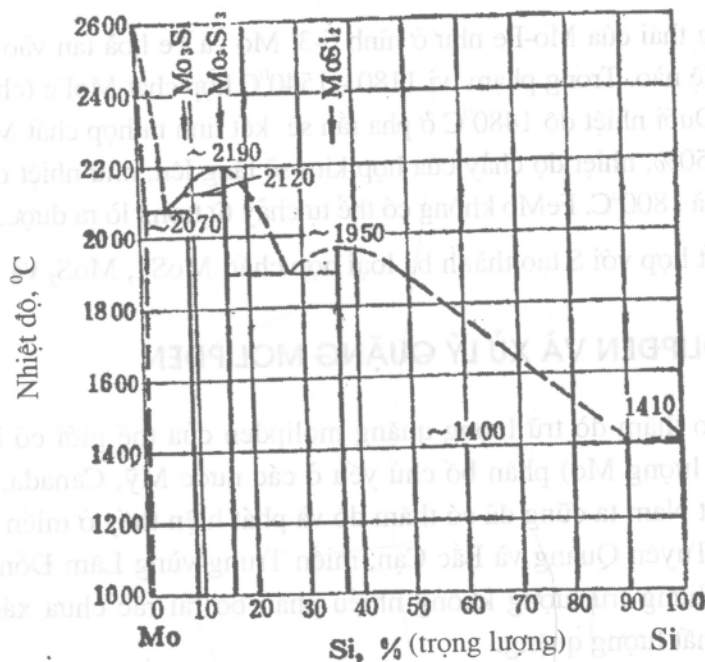
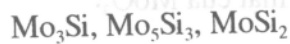
Bảng 6-3

Áp suất bốc hơi của MoO₃

Nhiệt độ, °C	610	700	750	850	1155
Áp suất hơi, Pa	1,2	40	233,31	3119,73	101325

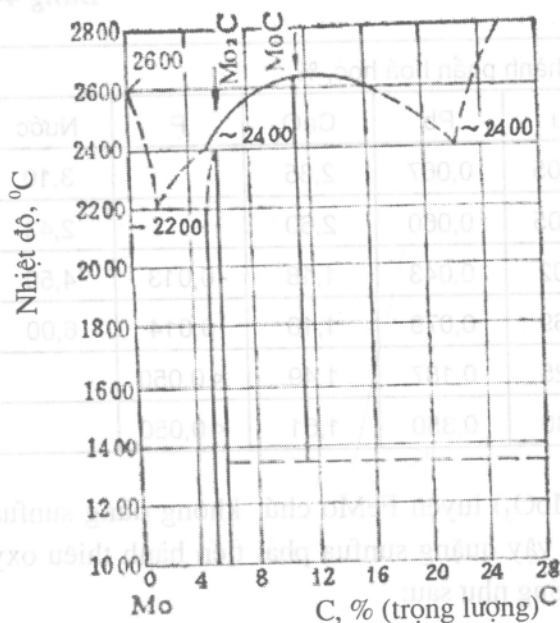
Oxit molipden ngoài MoO₃ ra còn có MoO₂... Tỷ trọng của MoO₂ là 6,34, nhiệt sinh thành MoO₂ $\Delta H_{298}^0 = -589,5$ kJ.

Giản đồ trạng thái của Mo-Si xem ở hình 6-1, Mo và Si tạo thành ba hợp chất:

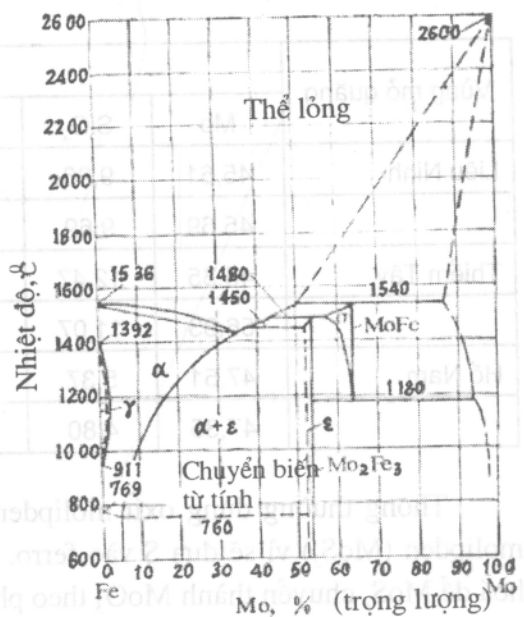


Hình 6-1. Giản đồ trạng thái Mo-Si

Giản đồ trạng thái của Mo-C ở hình 6-2, hợp chất của Mo và C có hai loại Mo_2C và MoC . Hợp chất cacbon của molipden không ổn định $2\text{Mo} + \text{C} = \text{Mo}_2\text{C}$ $\Delta G^0 = 17584,56 - 20,39T$.

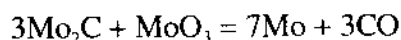


Hình 6-2. Giản đồ trạng thái Mo-C



Hình 6-3. Giản đồ trạng thái Fe-Mo

Mo_2C rất dễ bị phân huỷ khi có mặt của MoO_3 :



Giản đồ trạng thái của Mo-Fe như ở hình 6-3. Mo và Fe hoà tan vào nhau thành hợp kim theo bất cứ tỷ lệ nào. Trong phạm vi 1180 - 1540°C hợp chất MoFe (chứa 63,29% Mo) ổn định ở thể rắn. Dưới nhiệt độ 1480°C ở pha rắn sẽ kết tinh ra hợp chất Mo_2Fe_3 . Khi hàm lượng Mo lớn hơn 50%, nhiệt độ chảy của hợp kim sẽ tăng lên, như nhiệt độ chảy của hợp kim chứa 60% Mo là 1800°C. FeMo không có thể tự chảy từ trong lò ra được.

Mo có thể kết hợp với S tạo thành ba loại hợp chất: MoS_3 , MoS_2 và Mo_2S_3 .

6.3. QUẶNG MOLIPĐEN VÀ XỬ LÝ QUẶNG MOLIPĐEN

Hiện nay theo thăm dò trữ lượng quặng molipđen của thế giới có khoảng 6 - 8,9 triệu tấn (tính theo lượng Mo) phân bố chủ yếu ở các nước Mỹ, Canada, Chilê, Nga và Trung Quốc. Ở Việt Nam ta cũng đã có thăm dò và phát hiện thấy ở miền Bắc quanh các tỉnh Thái Nguyên, Tuyên Quang và Bắc Cạn, miền Trung vùng Lâm Đồng có phát hiện quặng molipđen. Nhưng trữ lượng không nhiều phân bố rải rác chưa xác định cụ thể được trữ lượng và chất lượng quặng.

Quặng chứa Mo cao phân bố trong tự nhiên là loại quặng sunfua (MoS_2). Hàm lượng Mo trong quặng chỉ 0,2% là đã có giá trị khai thác công nghiệp (có khi còn thấp hơn). Do đó trước khi đưa sử dụng vào luyện kim phải qua tuyển nổi và nung thiêu. Qua tuyển nổi có thể được tinh quặng molipđen. Thành phần tinh quặng của một số mỏ ở Trung Quốc như ở bảng 6-4.

Bảng 4-6

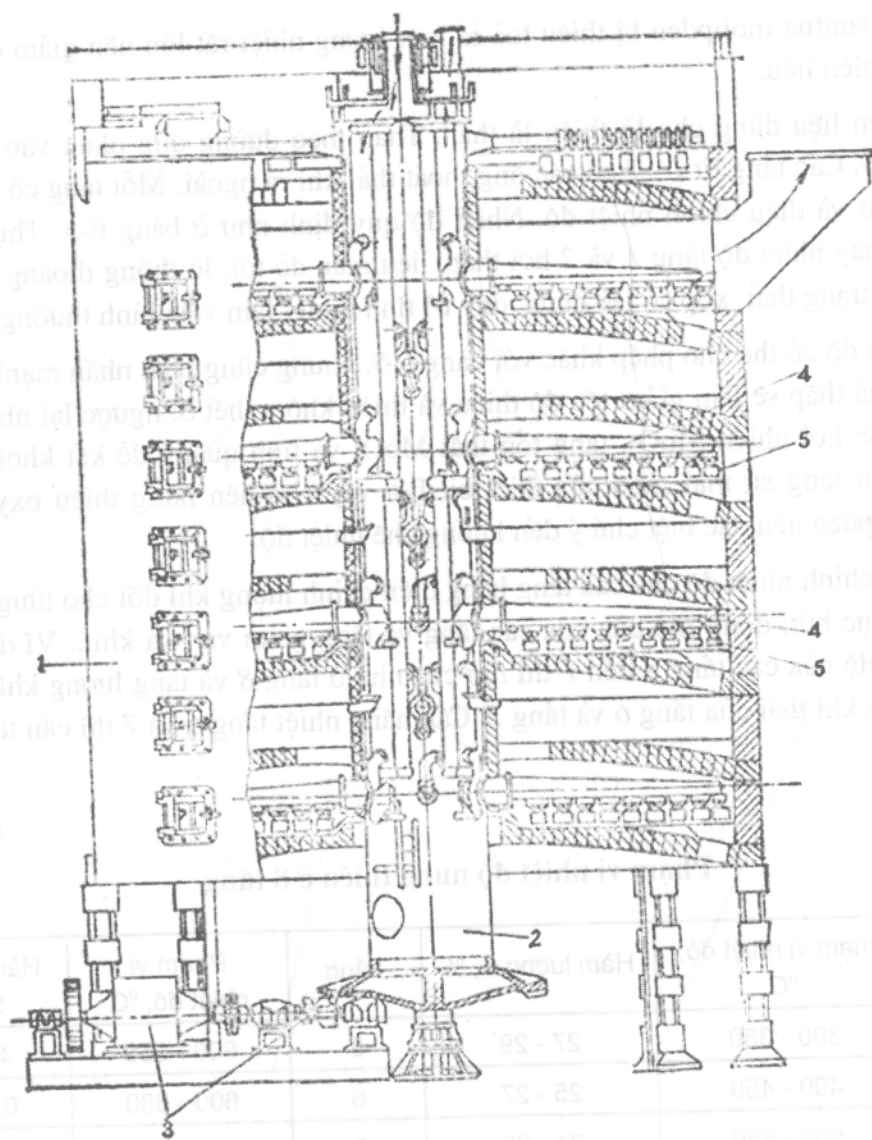
Vùng mỏ quặng	Thành phần hoá học, %						
	Mo	SiO_2	Cu	Pb	CaO	P	Nước
Liêu Ninh	45,61	9,96	< 0,05	0,067	2,85		3,10
	45,69	9,69	< 0,05	0,060	2,60		2,43
Thiểm Tây	45,35	12,47	0,202	0,043	1,18	0,013	4,50
	56,83	11,07	0,169	0,079	1,16	0,014	6,00
Hồ Nam	47,51	5,37	0,125	0,187	1,49	< 0,050	
	47,35	4,80	0,130	0,350	1,51	< 0,050	

Thông thường dùng oxit molipđen (MoO_3) luyện FeMo chứ không dùng sunfua molipđen (MoS_2) vì sẽ đưa S vào ferro. Bởi vậy quặng sunfua phải tiến hành thiêu oxy hoá để MoS_2 chuyển thành MoO_3 theo phản ứng như sau:



Thiết bị thiêu oxy hoá có cấu trúc thiêu nhiều tầng. Hình 6-4 trình bày sơ lược cấu tạo của lò thiêu 8 tầng. Lò bao gồm vỏ lò hình ống bằng thép tấm trong xây gạch chịu lửa samot, giữa lò có cơ cấu chuyển động (động cơ và hộp giảm tốc) 3 trục quay giữa 2 răng cào 5 cố định trên trục quay, quay răng cào sẽ đưa không khí cuộn vào phía trong vùng trục giữa để làm nguội.

Đường kính ngoài của lò thiêu 8 tầng tới 6034 mm, đường kính trong 5034 mm, chiều cao 6700 mm, Tốc độ quay của trục giữa là 0,75 vg/ph; 0,95 vg/ph.



Hình 6-4. Lò nung thiêu 8 tầng

1- Vỏ ngoài; 2- Trụ quay thẳng đứng; 3- Cơ cấu truyền động;
4- Tay cào; 5- Răng cào.

Phối liệu xong đưa vào thiêu cần đạt được yêu cầu sau:

Mo > 45%; Pb < 0,6%, Cu < 0,6%; SiO₂ < 12%, CaO < 3%; H₂O < 4% (tốt nhất là 1 - 2%) thành phần nước càng thấp càng tốt để dễ khử S. Cấp hạt < 60 mắt/in (< 60 mesh).

Phối liệu xong, chất qua phễu từ đỉnh lò liệu quay theo máng nạp liệu hình xoắn ốc, có thể điều chỉnh được tốc độ nạp liệu theo yêu cầu, phễu liệu nạp tinh quặng vào tầng 1, nhờ thanh răng chuyển động dần dần đưa liệu chuyển động vào giữa lò và vào khoảng không gian tầng 2, tinh quặng quay quanh lại rơi qua các lỗ vào các tầng 3, cứ vậy từ tầng 3 rơi tiếp vào tầng tiếp theo.

Khi sunfua molipden bị thiêu toả ra một lượng nhiệt rất lớn nên giảm được lượng tiêu hao nhiên liệu.

Nhiên liệu dùng cho lò thiêu là than. Than theo đường ống phun vào quanh các tầng 6, 7, 8. Các tầng từ 1 - 7 có các ống thoát thải khí ra ngoài. Mỗi tầng có một cửa lò để quan sát và điều chỉnh nhiệt độ. Nhiệt độ quy định như ở bảng 6-5. Thực tiễn sản xuất cho thấy nhiệt độ tầng 1 và 2 hơi thấp, liệu màu đỏ tối, lò thông thoáng có lợi làm cho liệu ở trạng thái xốp có tác dụng duy trì tình trạng làm việc bình thường của lò.

Nhiệt độ có thể cho phép khác với bảng 6-5, nhưng cũng phải nhấn mạnh rằng nếu nhiệt độ quá thấp sẽ làm giảm tốc độ thiêu và thiêu không hết S; ngược lại nhiệt độ quá cao làm bốc hơi nhiều MoO₃, tăng tổn thất MoO₃ và tinh quặng dễ kết khối thiêu kết dính lại làm tăng sự mài mòn của thiết bị. Bởi vậy cho nên nung thiêu oxy hoá tinh quặng molipden nên đặc biệt chú ý đến khống chế nhiệt độ.

Điều chỉnh nhiệt độ của các tầng bằng điều chỉnh lượng khí đốt cho từng tầng như tăng giảm lực hút, đóng mở cửa của các tầng và tăng giảm van xả khí... Ví dụ khi cần tăng nhiệt độ của các tầng 3 đến 7 thì mở cửa nhỏ ở tầng 8 và tăng lượng khí đốt hoặc đóng van xả khí thải của tầng 6 và tầng 7. Cần nâng nhiệt tầng 6 và 7 thì cần tăng lượng khí đốt.

Bảng 6-5

Phạm vi nhiệt độ nung thiêu ở 8 tầng

Tầng	Phạm vi nhiệt độ, °C	Hàm lượng S, %	Tầng	Phạm vi nhiệt độ, °C	Hàm lượng S, %
1	300 - 350	27 - 29	5	600 - 650	4 - 15
2	400 - 450	25 - 27	6	600 - 680	0,3 - 2
3	500 - 550	21 - 25	7	620 - 650	0,3 - 0,07
4	600 - 650	16 - 21	8	400 - 500	0,07 - 0,05

Nếu như các biện pháp trên không đạt được hiệu quả như dự kiến thì để tăng nhiệt độ các tầng cần giảm lực hút; để hạ thấp nhiệt độ lại phải tăng lực hút. Để giảm bớt nhiệt độ quá cao của các tầng 2, 3, 4, 5 nên cho thêm hồi liệu (tinh quặng phế), lúc cần có thể mở cửa nhỏ của các tầng 3, 4.

Tầng 1 là tầng nung sơ bộ, 2 - 5 chủ yếu là khu vực khử S, 6 - 8 là khu vực thải hết S còn lại trong tinh quặng. Thực tiễn đã chứng minh lò thiêu 8 tầng khống chế lớp biến cứng (rắn) ở tầng thứ 6 là có lợi cho oxy hoá khử, cho nên muốn lớp rắn chuyển dịch xuống tầng thứ 5 hoặc lên tầng thứ 7 thì chỉ cần điều chỉnh bằng hạ thấp lực hút hoặc tăng lực hút.

Trong quá trình thiêu oxy hoá có đặc trưng thay đổi bên ngoài của tinh quặng. Trong quặng thiêu tốt mẫu thử có mùi khí SO_2 , ở trạng thái nóng có màu vàng, hạt nhỏ mịn có phát quang.

6.4. LUYỆN FeMo

6.4.1. Các phương pháp luyện FeMo

Tính ổn định của oxit molipden không cao nên rất dễ bị C, Si và Al hoàn nguyên. Bởi vậy cho nên phương pháp luyện FeMo chủ yếu là luyện ngoài lò bằng phương pháp nhiệt kim và nhiệt cacbon trong lò điện.

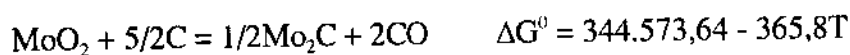
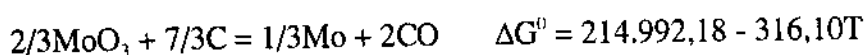
Phương pháp nhiệt cacbon trong lò điện là phương pháp cacbon hoàn nguyên tinh quặng molipden (MoS_2) hoặc oxit molipden. Lò xây bằng gạch cacbon, sản phẩm FeMo chứa C tương đối cao. Vì phương pháp này tốn nhiều điện, tổn thất Mo tương đối lớn nên ít sử dụng.

Thực chất của phương pháp nhiệt silic sản xuất FeMo là dùng Si thay C hoàn nguyên oxit molipden, phản ứng toả nhiệt rất lớn đủ cung cấp cho các phản ứng của quá trình luyện tiến hành được thuận lợi, nên không cần phải bổ sung thêm nhiệt lượng. Phương pháp này sản xuất đơn giản, kinh tế và sản phẩm FeMo chứa C thấp dưới 0,10%, do vậy được sử dụng tương đối nhiều.

6.4.2. Nguyên lý luyện FeMo

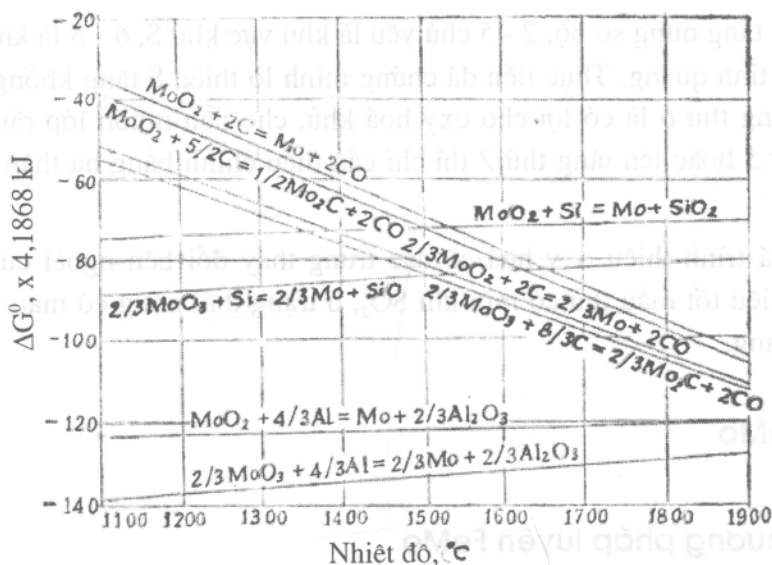
C, Si, Al rất dễ hoàn nguyên được oxit molipden

Phản ứng luyện kim dùng C:





Quan hệ giữa nhiệt độ và ΔG^0 của các phản ứng trên như ở hình 6-5. Như vậy dùng C làm chất hoàn nguyên thì phần lớn là thu được FeMo cacbon cao.



Hình 6-5. Quan hệ giữa T - ΔG^0 của một số phản ứng luyện FeMo

Phản ứng dùng Si làm chất khử:



Từ các trị số của ΔG^0 cho ta thấy phản ứng tiến hành rất mãnh liệt.

Dùng nhôm làm chất khử:



Từ các số trị ΔG^0 như trên cho ta thấy hướng phát triển theo chiều thuận của phản ứng dùng Al hoàn nguyên càng mãnh liệt hơn Si hoàn nguyên.

Đồng thời với hoàn nguyên oxit molipden còn hoàn nguyên cả oxit sắt.

Từ hình 6-5 ta có thể thấy hướng phát triển của các phản ứng hoàn nguyên rất mạnh. Thực tế đã chứng minh trong quá trình tinh luyện trên 90% oxit molipden bị hoàn nguyên, và khoảng 42% oxyt sắt hoàn nguyên thành sắt, còn ra là hoàn nguyên thành FeO đi vào xỉ làm loãng xỉ.

Trong quá trình luyện FeMo bằng phương pháp nhiệt silic, kim loại và xỉ đồng thời hình thành trong liệu lò, rồi phân tách ra theo tỷ trọng khác nhau. Do phản ứng xảy ra trong khoảng thời gian ngắn, nên kéo theo nhiệt độ của thể lỏng hạ xuống rất nhanh.

Bởi vậy cho nên vấn đề quan trọng là xỉ cần phải có tính lỏng thật tốt để các hạt kim loại hoàn nguyên ra không găm lại trong xỉ. Vì rằng FeO và Al_2O_3 cùng đồng thời hình thành xỉ, dùng Al thay thế một phần chất hoàn nguyên Si có thể nâng cao nhiệt lượng có lợi cho việc nâng cao nhiệt độ thể lỏng. Ngoài ra Al_2O_3 thay thế một phần SiO_2 có thể giảm được độ nhớt của xỉ. Nhiệt độ thích hợp nhất của quá trình luyện là 1850 - 1950°C.

6.4.3. Luyện FeMo bằng phương pháp nhiệt silic

1. Nguyên liệu

Tinh quặng molipden thiêu chín, FeSi75, Al hạt, quặng sắt hoặc FeP, phoi thép, diêm tiêu và CaF_2 .

Yêu cầu đối với nguyên liệu:

1) Tinh quặng thiêu oxy hoá : Tinh quặng thiêu là nguyên liệu chính, ngoài yêu cầu phẩm vị (hàm lượng) cao và ổn định ra còn cần khống chế độ hạt và hàm lượng tạp chất thật nghiêm ngặt. Để không ảnh hưởng lớn đến hiệu quả luyện yêu cầu thành phần tinh quặng: Mo 48,5 - 52%, S < 0,065%, P < 0,023, Cu < 0,3%, SiO_2 8 - 14%, Pb 0,2 - 0,5%, FeO 3 - 5%, cỡ hạt không được lớn hơn 20 mm, cỡ 10 - 20 mm không được vượt quá 20%.

2) Bột FeSi75, Si là chất khử, hoàn nguyên oxit molipden và oxit sắt, còn Fe là một trong những nguồn Fe trong ferro.

Trước khi đưa sử dụng phải phân tích chuẩn xác hàm lượng Si và Al. Tốt nhất Si nên 75 - 77%, độ hạt 1 - 1,8 mm không quá 1%, 0,5 - 1 mm không vượt quá 10%, ngoài ra là < 0,5 mm.

3) Nhôm hạt. Tác dụng sử dụng nhôm hạt là để tăng lượng nhiệt phát ra cho một đơn vị liệu, đồng thời làm chất hoàn nguyên. Yêu cầu nhôm hạt chứa Al > 90%, Cu < 1%, độ hạt < 3 mm, hạt lớn hơn 3mm không vượt quá 10%, nhưng cũng phải khống chế lượng bột mịn < 0,5 mm không vượt quá 30%.

4) Quặng sắt hoặc vẩy sắt. Quặng sắt là để bổ sung oxy cho chất phát nhiệt đồng thời cung cấp Fe cho ferro. Yêu cầu thành phần quặng sắt Fe > 60%, S < 0,05%, P < 0,05%, C < 0,30%, tổng lượng tạp chất < 6,0%. Trước khi đưa vào sử dụng phải sấy nóng đỏ trên 300°C để giảm hàm lượng nước dưới 1%, độ hạt nên < 3 mm. Những năm gần đây nhiều nhà máy đã sử dụng vẩy sắt của các xưởng cán và xưởng rèn để thay thế quặng sắt thành phần: Fe > 68%; S < 0,05%, P < 0,035%, C < 0,03%, tổng tạp chất < 0,6%. Trước khi sử dụng vẩy sắt cần phải nung nóng để loại nước và dầu mỡ.

5) Phoi thép. Phoi thép là nguồn cung cấp Fe chính phải là phoi thép cacbon thành phần: Fe > 98%, S < 0,045%; P < 0,035%; C < 0,30%; Cu < 0,1%. Trước khi cho vào lò phải đập vụn để chiều dài phoi < 15 mm và sấy khô khử nước và dầu.

6) Diêm tiêu. Diêm tiêu dùng làm chất phát nhiệt, khi tinh quặng Mo > 52% thường không phải dùng diêm tiêu, chỉ dùng khi Mo tương đối thấp. Thường mỗi mẻ liệu dùng khoảng 2 ~ 3 kg diêm tiêu để bổ sung nguồn cấp oxy, yêu cầu diêm tiêu: $\text{NaNO}_3 \geq 99\%$, $\text{NaNO}_2 < 0,03\%$.

7) Huỳnh thạch là chất trợ dung điều chỉnh tính lỏng của xỉ. Yêu cầu $\text{CaF}_2 > 90\%$, $\text{S} < 0,05\%$; $\text{H} < 0,05\%$, trước khi cho vào lò phải đập nhỏ đến dưới 20 mm và nung nóng sấy khô nước.

Trong quặng molipden còn một lượng đất chảy, thành phần chủ yếu là SiO_2 , cùng với sản phẩm SiO_2 của phản ứng luyện kim nên xỉ có thể chứa tới 85 - 90% SiO_2 . Xỉ như vậy nhiệt độ chảy cao, tính nhớt lớn, khiến hạt kim loại hoàn nguyên ra lắng xuống rất chậm. Nhiệt kim loại kết thúc trong thời gian ngắn, nhiệt độ lò giảm nhanh nên độ nhớt của xỉ tăng lên rõ rệt làm cho nhiều hạt kim loại bị găm trong xỉ. Do vậy, cần cho huỳnh thạch vào để làm loãng xỉ, tăng tính lỏng của xỉ. Dùng huỳnh thạch là căn cứ vào hàm lượng SiO_2 trong quặng, phạm vi điều chỉnh như ở bảng 6-6.

Bảng 6-6

Hàm lượng SiO_2 trong quặng, (%)	Lượng CaF_2 cho vào, (kg)
5	1 - 2
5 - 9	2 - 3
> 9	3 - 5

Xác định hợp thành liệu lò theo tính cân bằng nguyên liệu.

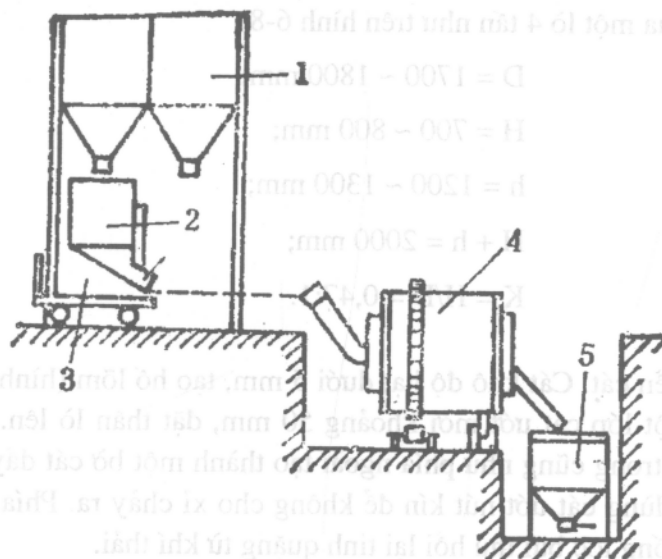
2. Công nghệ luyện FeMo bằng phương pháp nhiệt silic

Hình 6-6 trình bày hệ thống phối liệu gồm 5 ngăn liệu hợp thành: tinh quặng quặng sắt hoặc vẩy sắt, phoi thép, bột FeSi75 và nhôm hạt. 5 phần liệu hướng vào giữa, dưới là một bàn cân. Liệu từng ngăn chảy qua phễu xuống cân, cân xong cho xuống thùng chứa. Sau khi hỗn liệu đã được trộn đều cho vào thùng đựng tích khoảng 3,5 đến 4,5 tấn liệu lò.

Mỗi mẻ liệu gồm 100 kg tinh quặng molipden và các liệu khác, cụ thể là: tinh quặng - diêm tiêu - quặng sắt hoặc vẩy sắt - bột FeSi75 - phoi thép - huỳnh thạch. Mỗi lần cân 10 mẻ.

Cân xong 10 mẻ cho vào thùng trộn trộn 5 phút rồi cho vào thùng chứa. Thùng chứa chứa được khoảng 20 mẻ liệu. Mỗi lần luyện khoảng 30 - 40 mẻ liệu.

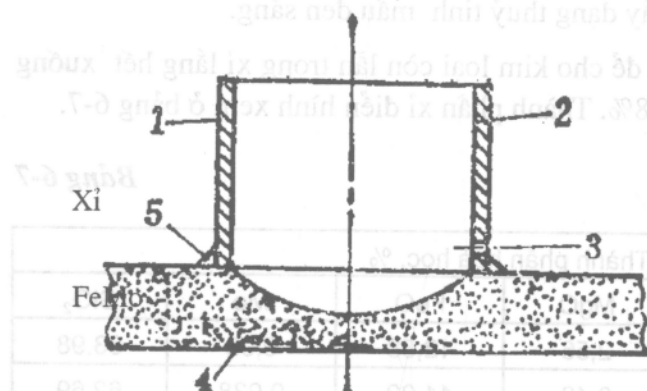
Điểm chủ yếu của phương pháp này là phải phối liệu chính xác. Liệu lò khô tránh ẩm làm ảnh hưởng xấu đến tỷ lệ phối liệu và tạo hơi nước gây ra phun bắn dữ dội.



Hình 6-6. Hệ thống chuẩn bị liệu cho luyện FeMo

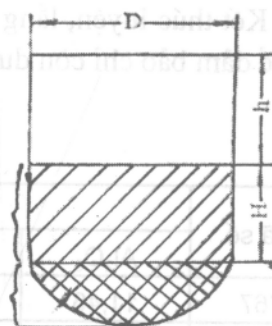
1- Gàu liệu; 2- Gàu phối liệu; 3- Xe cân; 4- Thùng trộn liệu; 5- Gàu liệu

Hình 6-7 trình bày lò luyện FeMo. Vỏ lò hình tròn bằng thép tấm 10 mm không đáy, trong xây gạch samot loại một, tất nhiên cần hàn 2 tai để có thể cẩu đi lại được. Cách đáy khoảng 10 mm khoét một lỗ $\Phi 100 \sim 120$ mm để tháo xỉ. Tỷ lệ chiều cao H và đường kính D thích hợp. Để đảm bảo giảm tổn thất nhiệt và kim loại hoàn nguyên để lắng xuống dưới, thông thường $H/D = 0,4 \sim 0,5 : 1$.



Hình 6-7. Lò luyện FeMo

1- Ống thép hàn ; 2- Áo gạch samot ;
3- Lỗ tháo xỉ ; 4- Nồi chứa ferro ; 5- Cát đệm



Kích thước của một lò 4 tấn như trên hình 6-8:

$$D = 1700 \sim 1800 \text{ mm};$$

$$H = 700 \sim 800 \text{ mm};$$

$$h = 1200 \sim 1300 \text{ mm};$$

$$H + h = 2000 \text{ mm};$$

$$K = H/D = 0,47:1.$$

Lò đặt trên nền cát. Cát khô độ hạt dưới 5 mm, tạo hố lõm (hình bán nguyệt), trên bề mặt nền phủ một lớp cát ướt mới khoảng 50 mm, đặt thân lò lên. Sau đó đầm chặt quanh thân lò phía trong cũng như phía ngoài tạo thành một bờ cát dày khoảng 200 mm có miệng tháo xỉ, dùng cát ướt nút kín để không cho xỉ chảy ra. Phía trên có một chụp khối di động, hệ thống lọc bụi thu hồi lại tinh quặng từ khí thải.

Lắp xong lò sấy khô. Chất liệu nền dần thành nhiều lớp. Chất đầy rồi gạt bằng mặt liệu giữa khơi một cái hố để chất hỗn liệu nhóm lửa.

Hỗn liệu nhóm lửa gồm: 8 kg Al hạt và 7 kg diêm tiêu (NaNO_3) chất vào hố, giữa chất khoảng 50 g phoi kim loại manhe (Mg) đặt chụp khối lên rồi mở quạt hút khói, dùng thanh thép nung đỏ dí vào nhóm lửa. Liệu lò ngay lập tức cháy sáng và phản ứng. Thời gian luyện bình thường chỉ khoảng 4 - 5 phút. Các thao tác này gọi là nhóm lửa phía trên.

Đặc điểm quá trình luyện là phản ứng tiến hành mãnh liệt, khói trắng toả ra rất nhiều, thời gian luyện nhanh, cuối giai đoạn luyện thể hiện rất rõ, mẫu xỉ kéo dài thành từng sợi, mặt xỉ bóng ánh quang, mặt gãy dạng thuỷ tinh màu đen sáng.

Kết thúc luyện, lắng 30 - 50 phút để cho kim loại còn lẫn trong xỉ lắng hết xuống đáy để đảm bảo chỉ còn dưới 0,18 ~ 0,38%. Thành phần xỉ điển hình xem ở bảng 6-7.

Bảng 6-7

Mã số	Thành phần hoá học, %					
	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Mo	SiO_2
767	11,46	5,22	2,56	12,58	0,03	63,98
768	11,59	4,99	3,49	11,92	0,038	62,69
769	11,48	5,10	2,73	12,10	0,10	64,27

Tháo xỉ và cầu thân lò ra, làm nguội tự nhiên khối kim loại (có dính cả xỉ và vụn gạch chịu lửa) khoảng 4 ~ 6 h, mùa đông giá lạnh có thể ngắn hơn (3 ~ 5 h), cầu khối kim loại này đưa đi dùng nước làm nguội, mục đích để tách xỉ và vụn gạch chịu lửa dính bám quanh khối kim loại ra khỏi kim loại. Làm sạch rồi đập nhỏ thành từng cục ~ 5 kg.

Cục ferro đặc, tinh thể nhỏ mịn, mặt gãy màu xám. Nếu hàm lượng Mo trong ferro cao thì mặt cắt có thớ và phát sáng. Nếu Si cao lấy tay miết trên bề mặt sẽ giữ lại một lớp bột mịn kim loại trên tay, hàm lượng Mo thấp thì tinh thể thô hơn.

Để đảm bảo hàm lượng S hợp quy cách, phối liệu phải tính chính xác, lượng dùng FeSi cũng như cỡ hạt phải phù hợp với quy định và phải trộn đều. Xỉ tính axit, cho nên có khoảng 70 - 80% S vào ferro, do vậy muốn S thấp thì yêu cầu S trong tinh quặng phải thấp hơn 0,15%.

Giá của tinh quặng molipden chiếm trên 97,5% cho nên trong quá trình luyện từ thiêu, luyện, tinh chỉnh, vận chuyển, bảo quản ... đều phải đặc biệt chú ý hạn chế tổn thất molipden. Cần phải thu hồi Mo trong xỉ, trong bụi khói, thu gom vụn vỡ khi đập hoặc khối kết dính ở đáy lò... tất cả đều phải được dùng làm hồi liệu. Trên thế giới, sản xuất thu hồi được Mo rất cao, thí dụ Nga 98,75%, Mỹ 98,5%, Đức 98,5 - 99%. Các biện pháp để nâng cao chất lượng ferro, giảm giá thành sản xuất được sử dụng trong thực tiễn sản xuất có thể kể đến:

1) Dùng nắp chụp khói, thu hồi bụi khói thải.

2) Luyện chân không có thể dùng trực tiếp quặng sunfua hàm lượng tạp chất rất thấp. Mỹ đã có bản quyền sản xuất FeMo bằng chân không. Dùng quặng $\text{MoS}_2 \sim 82,5\%$ ép thành bánh với sắt và than cho vào lò chân không (áo lò cacbon, điện cực cacbon), nhiệt độ 1650°C , luyện trong 2 giờ. MoS_2 phân huỷ khử hết S. Sau đó để nguội thu được ferro chứa Mo 85 - 94%, C < 0,07%, S < 0,08%.

Dùng hợp kim FeSiAl thay Al làm chất khử giảm được lượng Al dùng cho mỗi tấn sản phẩm tới dưới 10 kg, đồng thời tránh nguy hiểm khi sản xuất Al hạt. Sử dụng hợp kim FeSiAl phối liệu là: 100 kg quặng molipden 65 kg hợp kim FeSiAl (45%Si 10%Al), 7 kg CaF_2 , còn nếu dùng Al hạt thì: 100kg tinh quặng molipden (Mo 60%), 31,5 kg FeSi75, 9 kg Al hạt, 5 ~ 6 phoi sắt và 29 kg vẩy sắt.

Ngoài ra còn sử dụng lò hồ quang có nắp (ra ferro có dày lớp xỉ phía trên), lò plasma...

6.5. TÍNH PHỐI LIỆU CỦA PHƯƠNG PHÁP NHIỆT SILIC

1. Điều kiện để tính

1) Lấy cơ sở cho mẻ 100 kg tinh quặng molipden thiêu chín.

2) Thành phần hoá học:

(1) Tinh quặng molipden: Mo 50%, SiO_2 11%, FeO 25%, Al_2O_3 1,5%, CaO 25%, MgO 26%

(2) FeSi75: Si 76%, Al 2%, Fe 21,5%

(3) Quặng sắt: Fe_2O_3 85%, FeO 14%, SiO_2 2%, S 0,02%, P 0,007%

(4) Nhôm hạt: Al 99%, Cu < 1,0%

(5) Phoi thép: Fe 98,7%, S 0,04%, P 0,04%, C 0,3%

(6) Huỳnh thạch: CaF_2 85%, SiO_2 9%, Al_2O_3 3%, FeO 1,5%.

3) Tính là 100% Mo trong tinh quặng được hoàn nguyên, còn lượng hoàn nguyên của các oxit khác bỏ qua không tính.

4) Có 58% Fe_2O_3 trong quặng sắt hoàn nguyên thành FeO , 42% hoàn nguyên thành Fe.

5) Lượng nhiệt phát ra tính cho một đơn vị liệu lò là 2100 kJ/kg (500 kcal/kg).

6) Theo kinh nghiệm sản xuất mỗi mẻ liệu 20 kg quặng sắt, 3 kg diêm tiêu (NaNO_3), 3 kg huỳnh thạch, 6 kg Al hạt (thay đổi trong vòng 5 - 6 kg.)

7) Hàm lượng Mo trong ferro là 60%, các thành phần khác ngoài Mo và Fe ra là 2%.

Yêu cầu tính lượng FeSi, phoi thép và nhiệt lượng.

2. Tính phối liệu

1) Tính thành phần tổ hợp của mẻ liệu

(1) Lượng FeSi cần thiết:

A. Tính lượng oxy tham gia phản ứng

a) Lượng oxy trong 100 kg tinh quặng molipden:



$$\frac{100 \times 0,50 \times 48}{96} = 25 \text{ kg}$$

b) Lượng oxy trong 20 kg quặng sắt:



$$\frac{20 \times 0,8 \times 16}{160} = 1,6 \text{ kg}$$



$$\frac{[(20 \times 0,8 - 1,6) + 20 \times 14\% + 100 \times 2,5\%]}{72} \times 42\% = 1,838 \text{ kg}$$

c) Lượng oxy trong diêm tiêu (hệ số cung cấp oxy NaNO_3 là 0,37):

$$3 \times 0,37 = 1,11 \text{ kg}$$

Tổng lượng oxy của mỗi mẻ liệu:

$$25 + 1,6 + 1,838 + 1,11 = 29,548 \text{ kg}$$

B. Căn cứ vào lượng oxy tham gia phản ứng tính lượng chất hoàn nguyên

a) Số lượng oxy kết hợp với nhôm:

$$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \frac{6 \times 48 \times 99\%}{54} = 5,28 \text{ kg}$$

b) Số lượng oxy kết hợp với Si và Al trong ferrosilic:

$$29,548 - 5,28 = 24,268 \text{ kg}$$

Lượng oxy cần để oxy hoá 1 kg Si là:

$$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \quad \frac{1 \times 32}{28} = 1,143 \text{ kg}$$

Lượng oxy cần để oxy hoá 1 kg Al là:

$$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \frac{1 \times 48}{54} = 0,889 \text{ kg}$$

Như vậy lượng oxy cần để oxy hoá Si và Al trong 1 kg FeSi là:

$$1,143 \times 0,76 + 0,889 \times 0,02 = 0,886 \text{ kg}$$

c) Lượng FeSi cần thiết là: $\frac{24,268}{0,886} = 27,39 \text{ kg}$

Tính đến lượng oxy trong không khí oxy hoá FeSi khoảng 1% và 1% FeSi đi vào ferro sản phẩm, do vậy lượng FeSi cần phải có là: $27,39 \times 1,02 = 27,937 \text{ kg}$.

2) Lượng phối thép cần thiết

A. Trọng lượng ferro:

100 kg tinh quặng có thể luyện ra được lượng FeMo chứa 60% Mo là:

$$\frac{100 \times 50\% \times 99\%}{60\%} = 82,5 \text{ kg}$$

B. Lượng phối thép cho vào:

a) Lượng tạp chất C, P, S, Si, Cu... trong ferro là 2 kg thì lượng Fe cần thiết phải có:

$$82,5 - (49,5 + 2) = 31 \text{ kg}$$

Lượng Fe có trong FeSi:

$$27,94 \times 21,5\% = 6 \text{ kg}$$

Lượng Fe trong quặng sắt (quặng sắt chứa 66,8% Fe):

$$20 \times 66,8\% \times 42\% = 5,6 \text{ kg}$$

Lượng Fe có trong tinh quặng molipden:

$$100 \times 2,5\% \times 42\% = 1,05 \text{ kg}$$

b) Lượng phôi thép cần thiết là:

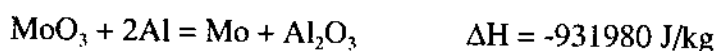
$$\frac{31 - 6 - 5,6 - 1,05}{0,980} = 18,72 \text{ kg}$$

3) Tổ hợp thành phần mẻ liệu

Tinh quặng molipden	100 kg
Nhôm hạt	6 kg
Quặng sắt	20 kg
Diêm tiêu	3 kg
FeSi	27,94 kg
Phoi sắt	18,72 kg
Huỳnh thạch	3 kg
Tổng	178,66 kg

2) Tính lượng nhiệt

1) Lượng nhiệt toả ra do Al hoàn nguyên MoO_3 :



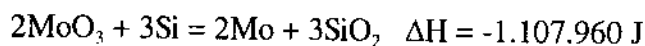
Có 6 kg nhôm hoàn nguyên lượng MoO_3 là:

$$\frac{144 \times 6}{54} \times 0,99 = 15,84 \text{ kg}$$

Lượng nhiệt toả ra là:

$$\frac{15,84}{144} \times 931980 = 102.580 \text{ kJ}$$

2) Lượng nhiệt toả ra do Si hoàn nguyên MoO_3 :



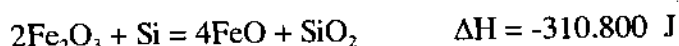
Mỗi 100 kg tinh quặng có lượng MoO_3 :

$$\frac{144 \times 50 \times 288}{192} = 75 \text{ kg}$$

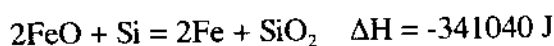
Như vậy trừ Al ra đều là Si hoàn nguyên, nên lượng nhiệt phát ra:

$$\frac{(75 - 15,84)1107960}{288} = 227600 \text{ kJ}$$

3) Lượng nhiệt do Si hoàn nguyên quặng sắt:



$$\frac{(20 \times 0,8)310.800}{320} = 15540 \text{ kJ}$$



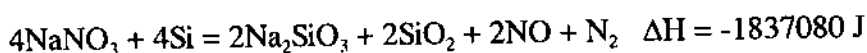
Tổng lượng FeO hình thành trong liệu lò:

$$(20 \times 0,8 - 1,6) + 20 \times 14\% + 100 \times 2,5\% = 19,7 \text{ kg}$$

Lượng nhiệt phát ra của 42% hoàn nguyên thành Fe:

$$\frac{19,9 \times 42\%}{144} \times 341040 = 19576 \text{ kJ}$$

4) Lượng nhiệt do diêm tiêu hoàn nguyên (hàm lượng NaNO_3 trong diêm tiêu 98%):



$$\frac{3 \times 0,98 \times 1837080}{340} = 15885 \text{ kJ}$$

5) Tổng lượng nhiệt của mẻ liệu lò:

$$102580 + 227600 + 15540 + 19576 + 15885 = 381180 \text{ kJ}$$

Nhiệt lượng của một đơn vị liệu lò:

$$\frac{381180}{178,66} = 2133,6 \text{ kJ/kg}$$

Chương 7

LUYỆN FERROTITAN (FeTi)

7.1. KÝ HIỆU VÀ SỬ DỤNG

Các nước công nghiệp sản xuất ferrotitan đã có tiêu chuẩn riêng của mình về ký hiệu và thành phần hoá học. Nhìn chung khác biệt nhau không nhiều. Theo tiêu chuẩn Trung Quốc ký hiệu mác ferro và thành phần hoá học của FeTi như ở bảng 7-1 và các nước khác như phụ bảng 7-1, 7-2...

Bảng 7-1

(GB 3282-87)

Ký hiệu mác ferro	Thành phần hoá học, %							
	Ti	Al	Si	P	S	C	Ca	Mn
		≤						
FeTi 30A	25,0 - 35,0	8,0	4,5	0,05	0,03	0,10	0,40	2,5
FeTi 30B	25,0 - 35,0	8,0	5,0	0,06	0,04	0,15	0,40	2,5
FeTi 40A	35,0 - 45,0	9,0	3,0	0,03	0,03	0,10	0,40	2,5
FeTi 40B	35,0 - 45,0	9,0	4,0	0,04	0,04	0,15	0,40	2,5

FeTi sử dụng trong luyện thép làm chất khử oxy và hợp kim hoá. Năng lực khử oxy của Ti vượt qua Si và có thể tương đương như Al. Ti và Al đều là chất khử oxy mạnh. Titan còn là nguyên tố khử nitơ (hình thành TiN), thép dùng Ti khử oxy có tổ chức đúc đặc chắc, cải thiện tính năng cơ học của thép. Luyện thép không gỉ chịu axit Ti, là nguyên tố hình thành cacbit mạnh, hạn chế được sự hình thành cacbit crom, đồng thời có thể cải thiện tính hàn, tính chống ăn mòn. Còn có thể dùng làm que hàn điện.

7-2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ HỢP CHẤT CỦA TITAN

Titan. Titan có trong vỏ Trái Đất khoảng 0,6%, tồn tại hai dạng tinh thể khác nhau α (tinh thể lập phương) và β (tinh thể lập phương thể tâm), nhiệt độ chuyển hoá ở 882,5°C. Titan nguyên chất có màu bạc ánh kim. Tính chất hoá lý như sau:

Trọng lượng nguyên tử	47,90
Khối lượng riêng, g/cm ³	4,5

Hoá trị 2, 3 và 4

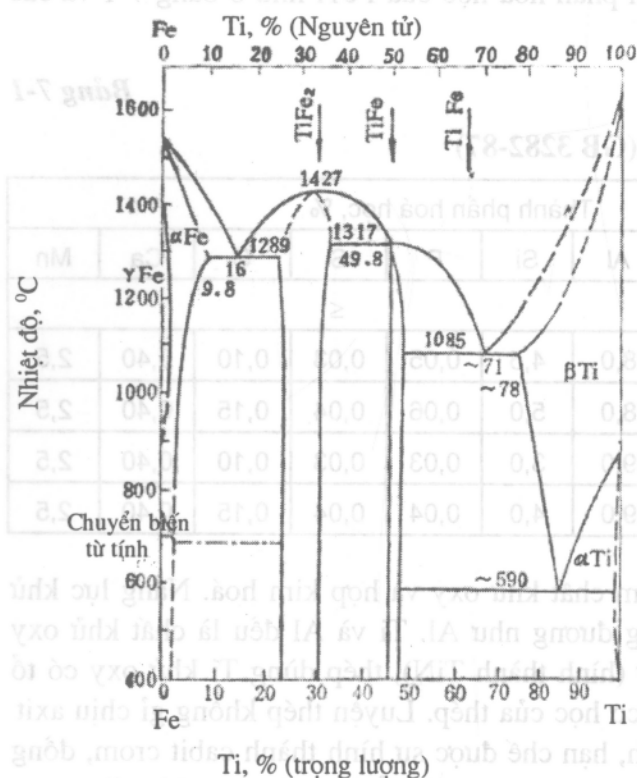
Nhiệt độ chảy 1941K

Nhiệt độ sôi 3558K

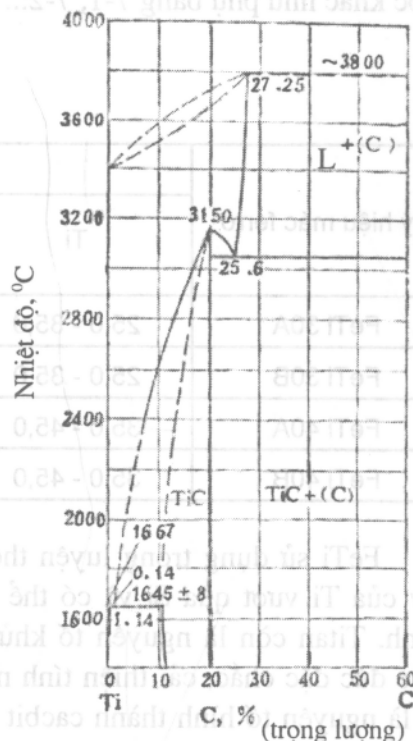
Áp suất hơi của titan lỏng tính theo công thức sau:

$$\lg P_{\text{Ti}} = 6,255 - \frac{22110}{T}, \text{ at}$$

2. Titan và sắt hình thành các hợp chất TiFe_2 và TiFe trong đó chỉ có TiFe là ổn định còn TiFe_2 chỉ tồn tại trong hợp kim thể rắn. Biểu đồ trạng thái của Fe-Ti như trên hình 7-1.



Hình 7-1. Biểu đồ trạng thái Fe-Ti



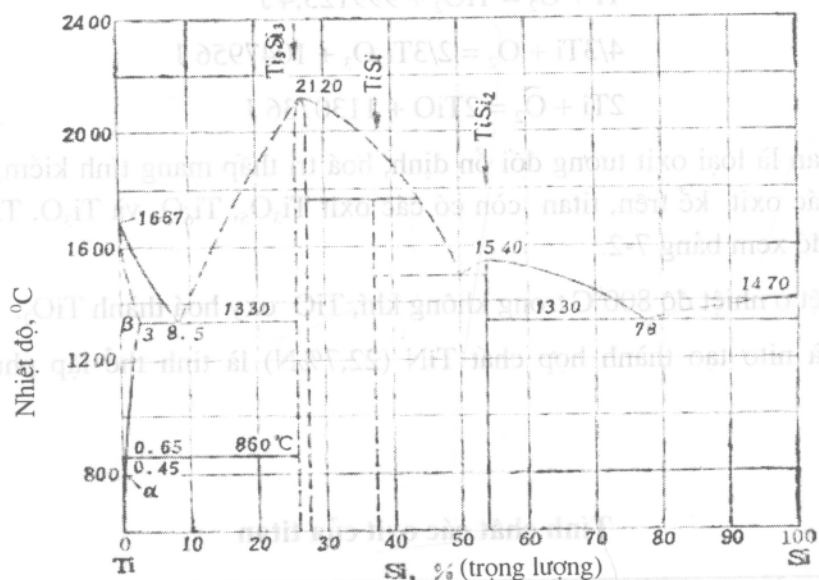
Hình 7-2. Biểu đồ trạng thái Ti-C

Titan và cacbon hình thành TiC rất ổn định, nhiệt độ chảy 3423K, có ánh kim như ở hình 7-2.

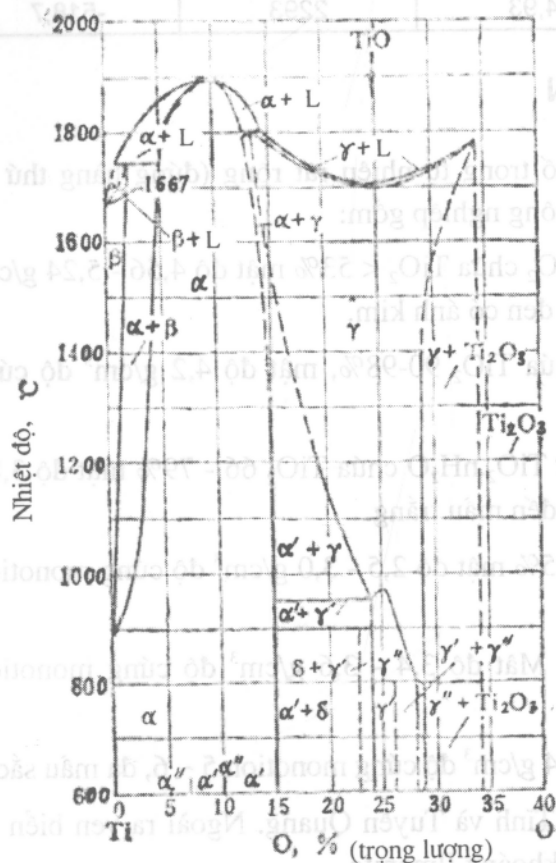
Titan và silic hình thành các hợp chất Ti_5Si_3 , TiSi và TiSi_2 , trong đó ổn định nhất là hợp chất Ti_5Si_3 nhiệt độ chảy 2393K (hình 7-3).

Titan và nhôm hình thành các hợp chất TiAl và TiAl_3 đều là những hợp chất không ổn định chỉ tồn tại ở thể rắn.

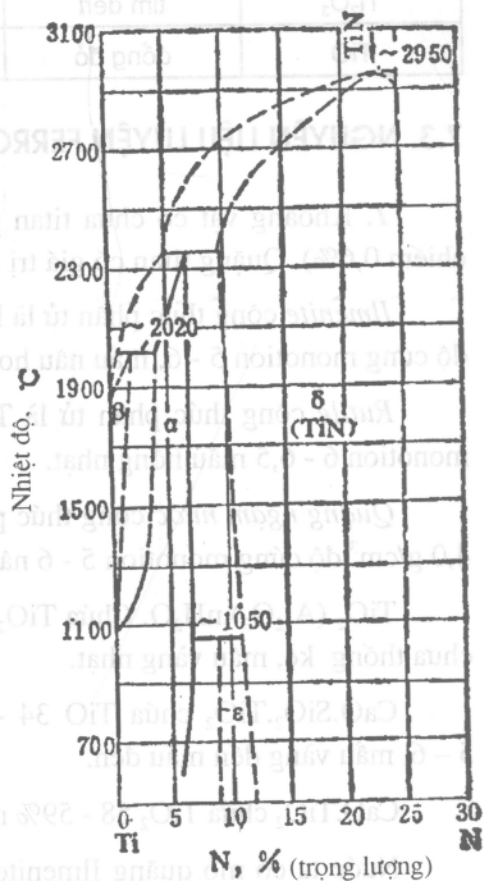
Titan và oxy hình thành các hợp chất: TiO_2 , TiO_3 và TiO như biểu đồ trạng thái ở hình 7-4.



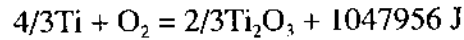
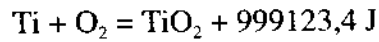
Hình 7-3. Giảm đồ trạng thái Ti-Si



Hình 7-4. Giảm độ trạng thái Ti-O



Hình 7-5. Giảm độ trạng thái Ti-N



Oxit titan là loại oxit tương đối ổn định, hoá trị thấp mang tính kiềm, TiO_2 lưỡng tính. Ngoài các oxit kể trên, titan còn có các oxit Ti_3O_5 , Ti_6O_4 và Ti_3O . Tính chất của các loại oxit đó xem bảng 7-2.

Gia nhiệt ở nhiệt độ 800°C trong không khí, TiO oxy hoá thành TiO_2 .

Titan và nitơ tạo thành hợp chất TiN (22,7%N) là tinh thể lập phương như ở hình 7-5.

Bảng 7-2

Tính chất các oxit của titan

Oxit của Titan	Màu sắc	Mật độ, g/cm ³	Nhiệt độ chảy, K	ΔH_{298}^0 kJ/mol
TiO_2	trắng	4,20	2223	-944,54
Ti_2O_3	tím đen	4,60	2403	-1519,4
TiO	đồng đỏ	4,93	2293	-518,7

7.3. NGUYÊN LIỆU LUYỆN FERROTITAN

I. Khoáng vật có chứa titan phân bố trong tự nhiên rất rộng (đứng hàng thứ 10 chiếm 0,6%). Quặng titan có giá trị trong công nghiệp gồm:

Ilmenite công thức phân tử là $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ chứa $\text{TiO}_2 < 53\%$ mật độ 4,56 - 5,24 g/cm³ độ cứng monotion 5 - 6, màu nâu hoặc nâu đen có ánh kim.

Rutile công thức phân tử là TiO_2 chứa TiO_2 90-98%, mật độ 4,2 g/cm³ độ cứng monotion 6 - 6,5 màu hồng nhạt.

Quặng ngậm nước công thức phân tử $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ chứa TiO_2 66 - 79% mật độ 3,8 - 4,0 g/cm³ độ cứng monotion 5 - 6 nâu nhạt đến màu trắng.

$\text{TiO}_2 (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Chứa TiO_2 80 - 95% mật độ 2,5 - 3,0 g/cm³ độ cứng monotion chưa thống kê, màu vàng nhạt.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ chứa TiO_2 34 - 42%. Mật độ 3,4 - 3,6 g/cm³ độ cứng monotion 5 - 6, màu vàng đến màu đen.

$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ chứa TiO_2 58 - 59% mật độ 4 g/cm³ độ cứng monotion 5 ~ 6, đa màu sắc.

Nước ta có mỏ quặng *Ilmenite* ở Hà Tĩnh và Tuyên Quang. Ngoài ra ven biển từ Móng Cái đến tận Nam Bộ đều có nhiều sa khoáng *Ilmenite*.

2. **Quặng sắt:** Trong sản xuất ferrotitan dùng quặng sắt làm chất điều chỉnh gia nhiệt để nâng cao đơn vị hiệu ứng nhiệt phản ứng của phương pháp nhiệt Al, đồng thời điều chỉnh Fe trong ferro và tỷ lệ Fe/Ti. Thường là phải dùng quặng sắt giàu, có thành phần ΣFe . 65%, $\text{FeO} < 10\%$, $\text{SiO}_2 < 7\%$, $\text{P} < 0,02\%$, $\text{S} < 0,05\%$, $\text{C} < 0,1\%$ độ cục $< 200 \times 200 \text{ mm}$. Sau khi gia công có độ hạt cho phối liệu dưới 1 mm.

Quặng sắt nghiền nhỏ ($< 40 \text{ mm}$) nung thiêu trong lò khoảng hơn 3 giờ, thiêu xong đưa nghiền thành bột.

3. Ferro silic sử dụng FeSi75, Si và Ti hình thành hợp chất có thể hạn chế được Al vào ferro, nâng cao hiệu suất sử dụng Al. Sau khi nghiền nhỏ FeSi bằng máy nghiền bi, thành phần hoá học: Si 72 - 80%, $\text{Mn} < 0,5\%$, $\text{Cr} < 0,5\%$, $\text{P} < 0,04\%$, $\text{S} < 0,02\%$, bột $< 1 \text{ mm}$.

4. Nhôm hạt. Nhôm hạt để sản xuất FeTi cần loại hàm lượng Al cao. Thông thường dùng loại A3 chứa Al $> 98\%$, $\text{Fe} < 1,1\%$; $\text{Si} < 1,0\%$, $\text{Cu} < 0,05\%$. Cỡ hạt $0 \sim 0,10 \text{ mm} < 10\%$, $0,1 - 2,0 \text{ mm} \geq 80\%$, $2,0 - 5,0 \text{ mm} < 10\%$.

5. Vôi dùng vôi vừa nung $\text{CaO} \geq 85\%$, $\text{C} < 1,0\%$, $\text{SiO}_2 < 2\%$, cỡ hạt phải nhỏ hơn 2 mm.

7.4. NGUYÊN LÝ LUYỆN FeTi

7.4.1. Hoàn nguyên bằng cacbon

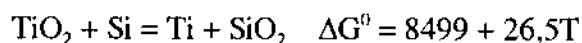
Dùng cacbon trong lò điện để hoàn nguyên tinh quặng titan chỉ có thể thu được FeTi chứa C rất cao, vì Ti và C tạo thành TiC rất ổn định, nhiệt độ chảy của TiC rất cao. Luyện phải ở nhiệt độ $\geq 2273\text{K}$. Do chứa C cao nên chỉ có thể dùng làm chất hoàn nguyên hoặc chất khử khí chứ không làm được chất hợp kim hoá.

Phản ứng hoàn nguyên TiO_2 bằng cacbon:



Trong hai phản ứng trên thì phản ứng sau dễ tiến hành hơn phản ứng trước rất nhiều.

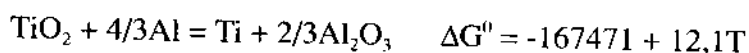
7.4.2. Hoàn nguyên bằng silic



Ái lực hoá học của Si với O_2 nhỏ hơn Ti với O_2 nên $\Delta G^0 > 0$, tất nhiên phản ứng không thể tiến hành được; nhưng nếu dùng C hoàn nguyên TiO_2 có cho Si vào thì Ti tạo thành hợp chất với Si, tức là hợp kim silicotitan: Ti 20 - 25%, Si 20 - 25% $\text{C} < 1\%$. Như vậy có thể giảm được C trong hợp kim ferro. Nhưng hợp kim SiTi sử dụng rất ít nên rất hạn chế, thường không luyện loại hợp kim này.

7.4.3. Hoàn nguyên bằng nhôm

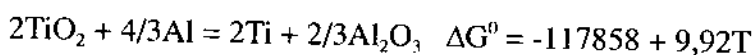
Đây là phương pháp phổ biến nhất để luyện FeTi gọi là phương pháp nhiệt nhôm. Phản ứng hoàn nguyên:



Có một phần TiO_2 hoàn nguyên thành TiO :

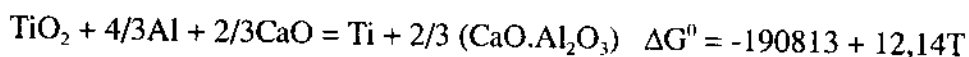


Khi Al trong ferro cao, TiO trong xỉ cũng cao thực hiện được phản ứng:

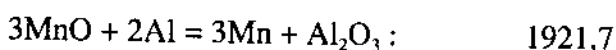
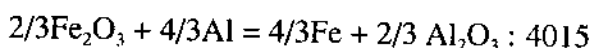
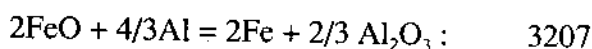
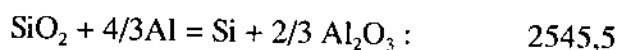
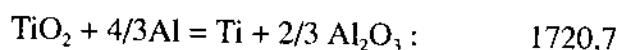


TiO là oxit tính kiềm mạnh, chỉ khi CaO trong xỉ cao, đủ để tính kiềm cao hơn TiO thì mới có thể hoàn nguyên TiO thành Ti.

Phản ứng như sau:



Đơn vị hiệu ứng nhiệt hoàn nguyên của TiO_2 , FeO, SiO_2 , MnO... của phương pháp nhiệt nhôm (kJ/kg oxit) như sau:



Để luyện FeTi tiến hành bình thường thì đơn vị hiệu ứng nhiệt của phản ứng phải đạt $\geq 2554 - 2596$ kJ/kg.

Trong quá trình luyện, oxit sắt hầu như bị hoàn nguyên hết (99%) SiO_2 hoàn nguyên được khoảng 90%, TiO_2 75 - 80% (hàm lượng TiO bằng TiO_2). Ti tồn tại trong xỉ ở dạng oxit hoá trị thấp và rất khó hoàn nguyên. Bởi vậy cho nên để luyện được FeTi bình thường ngoài đủ nhiệt cho phản ứng còn cần phải có thành phần tổ hợp của liệu tương ứng, nên gia nhiệt trước nguyên liệu đến 423 - 523K. Biện pháp là sau khi nung tinh quặng titan đến nhiệt độ 773K thì cho vào trộn thành liệu hỗn hợp. Thực nghiệm cho thấy, cứ tăng nhiệt độ liệu lên 373K thì có thể nâng đơn vị hiệu ứng nhiệt lên khoảng 125 kJ/kg.

7.5. CÔNG NGHỆ LUYỆN FeTi BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT NHÔM

Lưu trình công nghệ luyện FeTi bằng phương pháp nhiệt nhôm xem ở hình 7-6.

7.5.1. Tính phối liệu

Tính cho 100 kg tinh quặng và các liệu khác tương ứng gọi là mẻ liệu.

Tỷ lệ hợp thành mẻ liệu gọi là tỷ lệ phối liệu. Tính toán phối liệu là tính toán tỷ lệ hợp thành mẻ liệu.

1. Các căn cứ để tính cho phối liệu

1) Tỷ lệ hoàn nguyên của các oxit trong nguyên liệu:

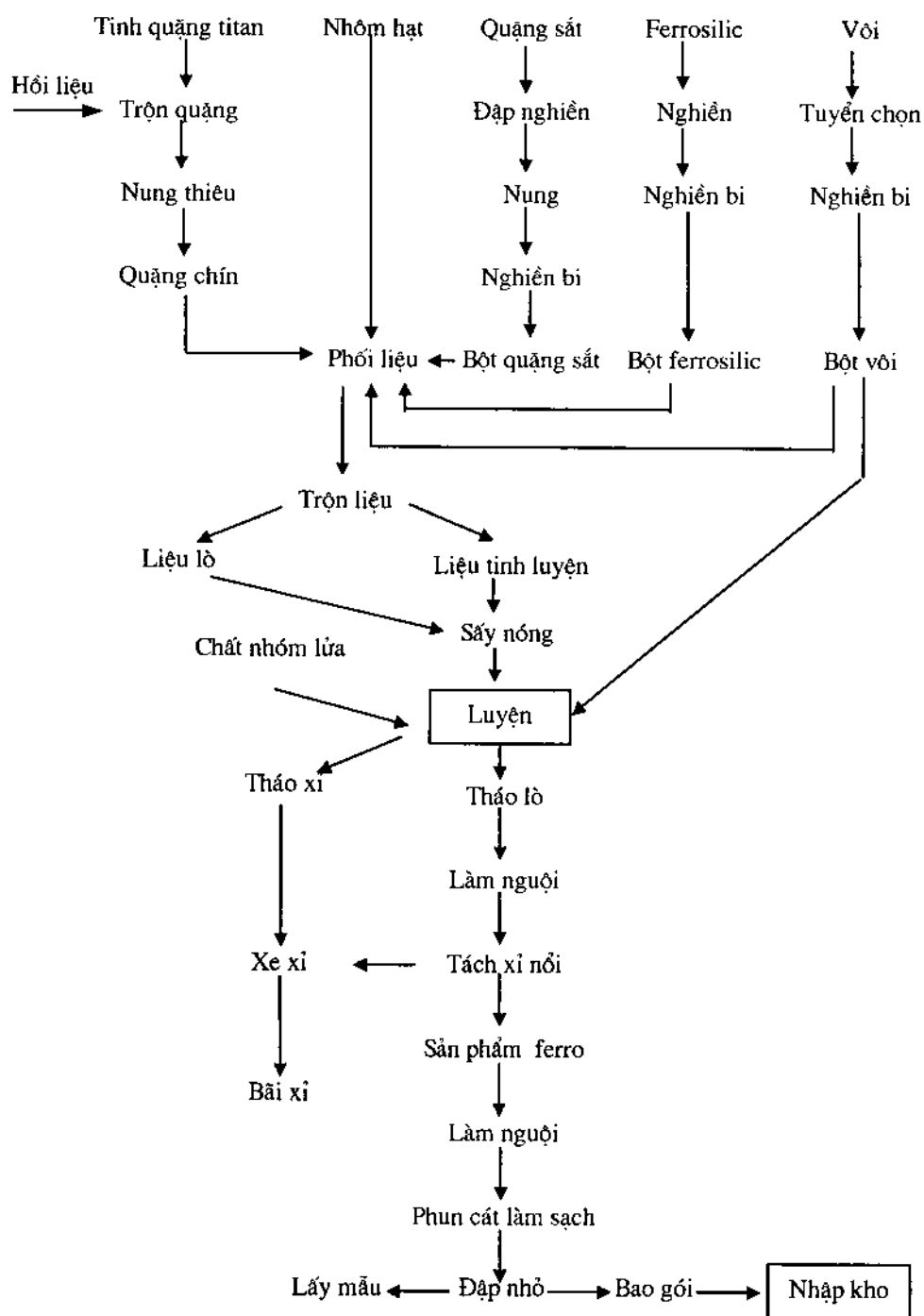
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$	77%
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}$	23%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	99%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$	10%
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	99%
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$	90%

2) Giả sử thành phần của ferro cần luyện: Ti 31% Si 4,3% Al 7,0%.

3) Lượng phối liệu nhôm hạt trong liệu chính theo lý thuyết là 103 - 106%, trong liệu phụ là 70 - 90%.

4) Lượng phối liệu vôi trong thực tế là 20 - 22% lượng nhôm.

5) Đơn vị hiệu ứng nhiệt của lò là 2512 - 2596 kJ/kg liệu lò.



Hình 7-6. Lưu trình công nghệ sản xuất FeTi bằng phương pháp nhiệt nhôm

2. Thành phần hoá học của nguyên liệu

Thành phần hoá học của nguyên liệu xem bảng 7.3.

Bảng 7-3

Tên nguyên liệu	Thành phần hoá học, %							
	TiO ₂	ΣFe	FeO	SiO ₂	Fe	Al	Si	CaO
Quặng tinh titan	50,44	33,08	33,19	1,45				
Bột quặng sắt		65,54	16,44	3,80				
Nhôm hạt					1,12	97,70	0,16	
Bột FeSi					20,45		74,55	
Bột vôi			1,07					87,40

3. Tính phối liệu

1) Tính lượng Fe₂O₃

Lượng Fe₂O₃ trong quặng sắt:

$$\left(65,54 - 16,44 \frac{56}{72} \right) \frac{160}{112} = 75,36 \text{ kg}$$

Hàm lượng Fe₂O₃ trong tinh quặng titan:

$$\left(33,08 - 33,19 \frac{56}{72} \right) \frac{160}{112} = 10,3\%$$

2) Tính thành phần hợp thành ferro:

Trọng lượng Ti do hoàn nguyên TiO₂:

$$50,44 \times 77\% \times \frac{48}{80} = 23,30 \text{ kg}$$

Biết FeTi có 31% Ti nên trọng lượng FeTi:

$$23,30 \div 31\% = 75,16 \text{ kg}$$

Hàm lượng Si trong ferro: $75,16 \times 4,3\% = 3,16 \text{ kg}$

Hàm lượng Al trong ferro: $75,16 \times 7\% = 5,26 \text{ kg}$

Giả thiết hàm lượng Mn và các nguyên tố khác còn lại là 3%:

$$75,16 \times 3\% = 2,26 \text{ kg}$$

Như vậy hàm lượng Fe trong ferro:

$$75,16 - (23,30 + 3,16 + 5,26 + 2,26) = 41,19 \text{ kg}$$

3) Tính lượng quặng sắt

Do lượng Fe trong tinh quặng titan đưa vào:

$$30,08 \times 99\% = 32,75 \text{ kg}$$

Như vậy lượng Fe phải bổ sung:

$$41,19 - 32,75 = 8,44 \text{ kg}$$

Vậy lượng quặng sắt phải cho vào phối liệu là:

$$8,44 + 65,54\% = 13 \text{ kg}$$

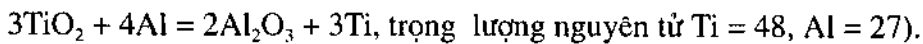
Lượng quặng sắt cho vào trong phối liệu phải căn cứ vào tính toán cân bằng nhiệt mới hợp lý, nhưng thường lại căn cứ vào chủng loại, thành phần hoá học, cỡ hạt của quặng sắt mà quyết định lượng cho vào như vậy không hợp lý; Do vậy trước tiên giả thiết lượng quặng sắt cho phối liệu, rồi sau đó phải nghiệm toán lại bằng cân bằng nhiệt.

Ở thí dụ này giả thiết lượng quặng sắt vào liệu đầu là 3,5 kg còn 9,5 kg là vào liệu luyện tinh.

4) Lượng Al cần để hoàn nguyên các oxit trong liệu đầu:

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} : 50,44 \times 77\% \times \frac{108}{240} = 17,48 \text{ kg}$$

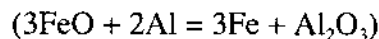
(Các số liệu tính toán trên là dựa vào phản ứng:



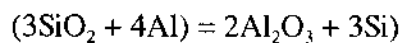
$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO} : 50,44 \times 23\% \times \frac{54}{240} = 2,61 \text{ (Phản ứng } 3\text{TiO}_2 + 2\text{Al} = 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} : (10,30 + 3,5 \times 75,16\%) 99\% \times \frac{54}{160} = 4,35 \text{ kg} \left(\frac{23,30}{31\%} = 75,16 \right)$$

$$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} : (33,19 + 3,5 \times 16,44\%) 99\% \times \frac{54}{216} = 8,36 \text{ kg}$$



$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} : (1,45 + 3,5 \times 3,86\%) 90\% \times \frac{108}{180} = 0,86 \text{ kg}$$



Như vậy tổng lượng Al cần thiết là:

$$17,48 + 2,61 + 4,35 + 8,36 + 0,86 = 33,66 \text{ kg}$$

5) Lượng Al hạt:

Lượng Al hạt phối liệu thực tế của liệu lò là 103% lượng Al phối liệu lý thuyết:

$$(33,66 + 5,26)103\% = 40,09$$

(ở đây 5,26 là hàm lượng Al còn có trong ferro).

Quy đổi ra lượng Al hạt của phối liệu:

$$40,09 \div 97,70 = 41,03 \text{ kg} \sim 41 \text{ kg}$$

6) Lượng vôi

Lượng vôi cho phối liệu bằng 22% lượng Al hạt:

$$41,03 \times 22\% = 9,03 \text{ kg} \sim 9 \text{ kg}$$

7) Lượng FeSi

Hàm lượng Si trong ferro là 3,16 kg, do Si hoàn nguyên ra từ quặng tinh titan và quặng sắt là:

$$(1,45 + 3,5 \times 3,86) \times 90\% \times \frac{84}{180} = 0,67 \text{ kg}$$

Si từ trong Al hạt đưa vào: $41,03 \times 0,16 = 0,07 \text{ kg}$

Si từ trong vôi đưa vào: $9,0 \times 1,07 \times 90\% \times \frac{84}{180} = 0,04 \text{ kg}$

Do vậy lượng Si cần phải đưa vào là:

$$3,16 - (0,67 + 0,07 + 0,04) = 2,38 \text{ kg}$$

Quy đổi thành lượng FeSi75 cần phải cho vào phối liệu là:

$$2,38 \div 74,55\% = 3,19 \sim 3,2 \text{ kg}$$

Tỷ lệ đưa lượng FeSi75 vào trong liệu đầu và liệu tinh luyện khống chế theo tỷ lệ 4:3 và 5:4. Như vậy liệu đầu 1,8 kg và liệu tinh luyện 1,4 kg. Với tỷ lệ này có thể giảm thiểu thiên tích Si trong ferro.

8) Lượng Al cần thiết để hoàn nguyên các oxit trong liệu tinh luyện:

$$9,5 \times 75,16\% \times 99\% \times \frac{54}{160} = 2,39 \text{ kg}$$

(Dựa vào phản ứng $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$).

Thời kỳ tinh luyện có thể có một phần oxit sắt bị Si hoàn nguyên, đồng thời các phản ứng của liệu lò vừa hoàn tất xong, chất hoàn nguyên vẫn còn dư trong xỉ nên lượng Al phối trong liệu tinh luyện chỉ bằng 70 - 80% lượng Al yêu cầu theo lý thuyết. Trong tỷ lệ này lấy 75%:

$$\frac{(2,39 + 0,39)75\%}{97,70\%} = 2,14 \text{ kg}$$

9) Lượng vôi phối trong liệu tinh luyện

Để cải thiện tính lỏng của xỉ cần dùng nhiều vôi, thông thường khoảng 1 kg.

10) Lượng phối liệu được tính như ở bảng 7-4.

Bảng 7-4

Tỷ lệ \ Liệu	Tinh quặng Ti	Nhôm hạt	Quặng sắt	FeSi75	Vôi
Liệu đầu (kg)	100	41,0	3,5	1,8	9,0
Liệu tinh luyện (kg)		2,14	9,5	1,4	1,0

11) Kiểm nghiệm lại đơn vị hiệu ứng nhiệt

a) Tổng trọng lượng liệu lò:

$$100 + 41 + 3,5 + 1,8 + 9,0 = 155,3 \text{ kg}$$

b) Nhiệt hoá học thu được:

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}: 411 (17,48 + 38,84) 4,1868 = 96914,037 \text{ kJ}$$

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}: 503 (2,61 + 11,60) 4,1868 = 29925,697 \text{ kJ}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}: 959 (4,35 + 12,90) 4,1868 = 69261,186 \text{ kJ}$$

$$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}: 766 (8,36 + 39,43) 4,1868 = 139029,24 \text{ kJ}$$

$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}: 608 (0,86 + 1,427) 4,1868 = 5821,745 \text{ kJ}$$

$$\text{Hoàn nguyên tổng } M_xO_y = 80239,54 \text{ kcal} \times 4,1868 = 33546,91 \text{ kJ}$$

Khoản nhiệt hoá học còn chưa tính đến khoảng 5%:

$$80239,54 \times 105\% = 84251,517 \text{ kcal} \times 4,1868 = 352799,25 \text{ kJ}$$

c) Hiệu ứng nhiệt phản ứng hoá học:

$$352799,25 \div 155,3 = 2271,3809 \text{ kJ/kg}$$

d) Nhiệt vật lý thu được:

Liệu lò được nung sấy trước tới 100°C thì hiệu ứng nhiệt đơn vị liệu tăng 30 kcal (tức 125,6 kJ).

e) Hiệu ứng nhiệt của một đơn vị liệu lò:

$$2271,3809 + 125,6 \times \frac{200}{100} = 2522,5889 \text{ kJ}$$

Theo kinh nghiệm, so sánh với hiệu ứng nhiệt của một đơn vị liệu lò (giả định sấy nóng đến 200°C) như trên là được.

4. Luyện thử

Thông qua luyện thử điều chỉnh phối liệu, trong quá trình phản ứng không thể điều chỉnh được thành phần sản phẩm. Phối liệu chính xác và điều kiện thao tác có quan hệ rất nhiều đến chất lượng sản phẩm. Trên cơ sở tính phối liệu theo tỷ lệ còn phải điều chỉnh.

Qua luyện thử để xem tình trạng phản ứng và trạng thái phân tích giữa xỉ và ferro. Mặt khác qua phân tích xỉ và ferro, so sánh lượng thực và lượng tính toán làm căn cứ điều chỉnh tỷ lệ phối liệu. Từ thử nghiệm trong lò nhỏ tìm quy luật để dự tính cho sản xuất ở lò lớn. Lượng ferro sản xuất được của lò nhỏ thấp hơn lò lớn khoảng 3 - 4 kg/mẻ liệu. Hàm lượng Ti trong FeTi của lò nhỏ cũng thấp hơn lò lớn 0,5 - 1,0%, lượng Al lại hơi cao hơn lò lớn, còn các thành phần khác (Si, C, P, S) tương đương.

Nếu kết quả thử nghiệm ở lò nhỏ và dự tính cho lò lớn khác nhau tương đối lớn thì nên tìm ra nguyên nhân từ nguyên liệu, thao tác, lấy mẫu... loại bỏ hết các nguyên nhân đó rồi mới tính đến điều chỉnh tỷ lệ phối liệu, phải thử nghiệm cho đến khi kết quả phù hợp với dự tính rồi mới đưa vào sản xuất ở lò lớn.

5. Điều chỉnh tỷ lệ phối liệu

Điều chỉnh tỷ lệ phối liệu là công việc rất quan trọng trong sản xuất FeTi và thường là phải điều chỉnh luôn. Điều chỉnh chủ yếu căn cứ vào:

1) Do biến động về nguyên liệu: Trước hết phải chú ý đến nhôm, các mức nhôm của từng thỏi nhôm luôn luôn thay đổi. Khi mức nhôm từ A_3 sang A_2 cần giảm 0,1 kg nhôm, nếu lại là A_1 , A_0 , A_{00} thì lại phải giảm 0,2 kg, đồng thời tăng 0,1 kg FeSi75. Ngược lại, thì tăng giảm ngược trở lại.

Nhớ rằng hàm lượng trong FeSi cứ tăng 2% Si thì cần phải giảm 0,1 kg FeSi.

2) Căn cứ vào tình hình phản ứng, xỉ và chất lượng, thành phần ferro mà điều chỉnh tỷ lệ phối liệu.

Phản ứng quá nhiệt, phun bắn lớn nên giảm bớt lượng quặng sắt và lượng nhôm hạt, quặng sắt giảm 0,3 kg thì giảm nhôm 0,1 kg hoặc giảm nhiệt độ sảy nóng.

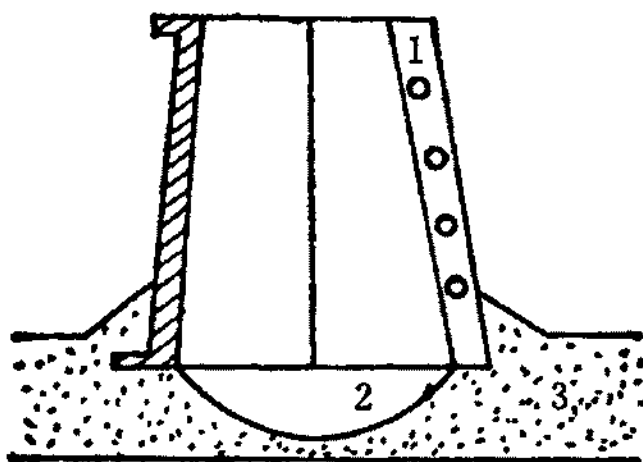
Nhìn mặt ferro thấy có màu xanh thẫm, xỉ và ferro khó tách ra tức là chất hoàn nguyên không đủ nên tăng chất hoàn nguyên. Bình thường, mặt ferro có màu xanh nhạt giữa lớp xỉ phủ trên và mặt ferro có một khe hở, lớp xỉ dày khoảng 15 mm, rất dễ tách ra.

Tính lỏng của xỉ tương đối tốt, trên máng tháo có lưu lại các ụ xỉ nguội chứa (TiO_2) 13 - 15%, (SiO_2), FeO không cao. Còn nếu (SiO_2), (FeO) cao, xỉ loãng nói lên chất hoàn nguyên không đủ nên tăng lượng nhôm. Nếu thành phần ferro có tỷ số Si/Ti cao thì nên giảm lượng FeSi trong liệu tinh luyện, Al/Ti cao thì nên giảm lượng Al trong liệu đầu.

7.5.2. Quy trình thao tác

1. Lò luyện

Vỏ lò hình tròn trên nhỏ dưới to ghép lại với nhau bằng 4 mảnh gang đúc hoặc 2 mảnh thép tấm uốn tròn ghép với nhau bằng chốt, dùng vữa chịu lửa miết kín các khe hở; Trước lúc luyện vùi thân lò vào nền cát chịu lửa manhezit, xây hoặc đắp vây xung quanh chân lò bằng vật liệu chịu lửa, trên thân lò có một lỗ tháo xỉ, nút kín bằng vật liệu manhezit như ở hình 7-7.



Hình 7-7. Lò ống luyện ngoài lò

1- Lò ống hình tròn; 2- Nồi chứa ferro; 3- Nền cát

2. Liệu lò

Cần phối liệu chính xác. Liệu đầu (mẻ liệu chính) tuân tự chất vào tinh quặng titan, FeSi75, quặng sắt, vôi, nhôm hạt. Không để tinh quặng nóng đỏ tiếp xúc trực tiếp với bột nhôm để tránh sự cố. Phối liệu và trộn liệu cần chuẩn xác. Liệu tinh luyện cũng theo đúng tỷ lệ phối liệu. Tác dụng của tinh luyện là tận lực làm cho kim loại hầy còn là những hạt kim loại lẫn trong xỉ lắng hết xuống nồi lò. Do nhiệt lượng toả ra của liệu luyện tinh có thể làm cho xỉ quá nhiệt, tính lỏng tốt, thuận lợi cho kim loại lắng xuống. Tinh luyện còn có tác dụng nâng cao chất lượng ferro, tạo điều kiện cho xỉ dễ tách ra khỏi ferro.

Liệu đầu chia làm 3 lần, liệu tinh luyện 1 lần. Trộn đều liệu bằng máy trộn khoảng 10 phút rồi đổ vào boong ke dạng phễu, đưa đến đỉnh lò chuẩn bị luyện. Chất liệu theo một máng chuyên dùng.

3. Công nghệ luyện

Đây là khâu quan trọng nhất, nhiệm vụ là luyện ra sản phẩm hợp quy cách. Sau khi đã chuẩn bị xong lắp máng dẫn xỉ, đảm chắc đáy. Đặt giá nạp liệu lên chuẩn với tâm lò. Đặt boong ke liệu lên giá. Nạp một lớp liệu đáy, sau đó đặt chụp khối.

Cho chạy máy hút gió, dùng chất nhóm lửa là phoi mangie và $KClO_3$ nhóm lửa (điểm hoà) chất nhóm lửa bốc cháy, phản ứng ở liệu đáy tiến hành; Lần lượt nạp liệu, không được quá nhanh kéo liệu lò chưa nóng chảy hết đáy xỉ ra xung quanh. Khi nổi lò đã nóng chảy, nhiệt độ cao tốc độ nạp liệu tăng dần, tất nhiên phải thích hợp với tốc độ phản ứng; Cuối giai đoạn luyện chú ý khống chế tốc độ nạp liệu tránh để phản ứng quá mạnh phun bắn hoặc nổ, hoặc cuộn xỉ vào trong kim loại.

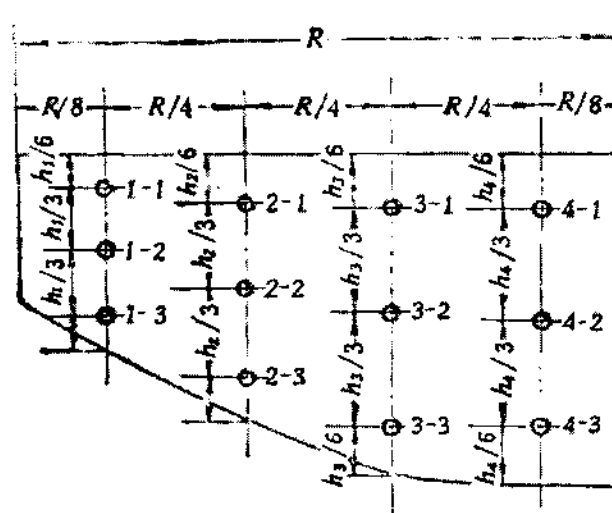
Trong trường hợp làm việc bình thường, mỗi mẻ nấu khoảng 12 - 15 phút. Sau khi luyện xong liệu đầu (liệu chính) thì nạp liệu tinh luyện 3 - 4 phút nạp xong.

Sau khi phản ứng xong liệu luyện, nạp vào 20 kg vôi để mặt xỉ nguội từ từ, lắng khoảng 5 phút rồi thông lỗ xỉ tháo xỉ. Để nguội, sau 14 giờ tháo lò, sau 20 h lật cục ferro lên để nguội trong không khí 1 đến 2 giờ, đồng thời tách lớp xỉ bám trên mặt. Cuối cùng cho vào thùng nước làm nguội rồi mới làm sạch đưa đi tinh chỉnh.

4. Tinh chỉnh

Tinh chỉnh là làm sạch xỉ trên bề mặt ferro và đập nhỏ. Cho vào thùng, đánh dấu, phân tích, xuất xưởng... Lưu trình công nghệ như sau: Đưa ferro đến phòng làm sạch bằng bắn cát. Cát bắn cho xỉ trên bề mặt thành hoa lửa màu đỏ (hoa lửa kim loại màu vàng), sau khi đã làm sạch đưa đến nơi lấy mẫu đập và đóng thùng chú ý sàng phân cấp độ cục đóng riêng.

Khi lấy mẫu chú ý đến hiện tượng thiên tích, phía trên của khối ferro chứa Ti, Si, Al cao hơn dưới, xung quanh khối ferro chứa C cao hơn. Cho nên lấy mẫu cần mang tính đại diện. Chia đường kính khối ferro thành 4 phần mỗi phần khoan sâu 4 điểm, trên đường bán kính từ ngoài vào tâm, mỗi lỗ chia đều 3 điểm lấy tại các điểm đó như ở hình 7-8.



Hình 7-8. Các vị trí lấy mẫu kiểm tra

R- bán kính thỏi ferro, h_1, h_2, h_3, h_4 , là chiều cao của cột 1, 2, 3, 4.

Trong lượng của mỗi điểm lấy mẫu:

1-1, 1-2, 1-3, lấy 210 gam;

2-1, 2-2, 2-3, lấy 220 gam;

3-1, 3-2, 3-3, lấy 170 gam;

4-1, 4-2, 4-3, lấy 70 gam.

5. Hiện tượng luyện không bình thường

1) Phun bắn mạnh đẩy liệu ra ngoài, khí lò thoát ra không đều do liệu ướt, kể cả cát mangie đầm quanh chân lò ướt cũng có hiện tượng này.

2) Tiến hành luyện không đồng đều do liệu trộn không đều.

3) Quá trình luyện nguội (nhiệt độ luyện quá thấp) phản ứng chậm, thời gian kéo dài có thể do chất hoàn nguyên không đủ. Tất nhiên luyện "ngoài lò" đều rất bị động, để tránh các hiện tượng không bình thường khi luyện là cần phân tích thành phần liệu chính xác, chuẩn bị nguyên liệu và thiết bị kỹ càng không được khinh suất bất kể khâu nào trong quá trình chuẩn bị, phối liệu và luyện.

7.6. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHỈ TIÊU LUYỆN FeTi

Luyện 1 tấn FeTi cần 1,119 tấn tinh quặng titan (TiO_2 50%); 0,47 tấn nhôm hạt ($\text{Al} = 100\%$); 0,14 tấn quặng sắt ($\Sigma\text{Fe} > 64\%$); 0,042 tấn FeSi75 (75%Si). Tổng hiệu suất thu hồi là 74,5%.

1. Ảnh hưởng của chất lượng nguyên liệu

1) Nhôm hạt: Tăng hàm lượng Al trong ferro sẽ tăng suất thu hồi titan, nhưng nếu hàm lượng Al quá cao thì phẩm cấp của FeTi giảm, Al_2O_3 trong xỉ tăng lên. Nhìn chung chỉ nên phối liệu Al 103 - 106% lượng Al, tính phối liệu theo lý thuyết là thích hợp, nâng quá 106% thì hàm lượng Al trong ferro sẽ tăng lên, tất nhiên nếu phối vào quá thấp thì phản ứng sẽ không hoàn toàn. Độ hạt của Al khoảng 0,6 - 1,5 mm là tốt, dưới 0,1 mm tăng tổn thất do cháy, quá to thì phản ứng kém (do bề mặt tiếp xúc giữa Al và oxit của liệu giảm). Al chứa Si cao tốt vì hình thành hợp chất silictitan sẽ giảm xu thế hình thành hợp chất titan với nhôm, không làm tăng lượng Al vào trong ferro.

2) Tinh quặng titan. Phẩm vị (hàm lượng) titan trong quặng càng cao hiệu quả luyện càng tốt, hàm lượng Ti trong ferro càng cao, sản lượng lớn cho nên hàm lượng TiO_2 thích hợp nhất trong phạm vi 48 - 51%, tỷ lệ FeO/Fe_2O_3 cao có thể thu được chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật tốt. Cấp hạt quá thô hoặc quá mịn đều dẫn đến hàm lượng Al cao. Độ hạt thường khoảng 50 ~ 100 mắt/trên 1 inch² là thích hợp (50 - 100 mesh).

3) Quặng sắt. Để đảm bảo tốc độ phản ứng và đơn vị hiệu ứng nhiệt thích hợp, cần có đủ lượng Fe hoà tan vào ferro. Khi tinh quặng titan chứa Fe tương đối cao (TiO_2 50,29%, Fe 34,91%, FeO 39,71%), có thể bổ sung thêm quặng sắt chỉ khoảng 5,0 ~ 5,3 kg; Còn khi tinh quặng titan chứa Fe thấp (TiO_2 52,08%, Fe 33,5%, FeO 36,29%) có thể nạp thêm 7,5 kg quặng sắt.

Quặng sắt nạp thiếu, nhiệt sẽ không đủ, tính lỏng kém, hạt kim loại Ti, Al, Si trong xỉ sẽ nhiều, khó tách xỉ và ferro, giảm sản lượng. Dùng quặng sắt quá nhiều thì TiO_2 tạo thành TiO làm giảm hàm lượng Ti trong ferro.

4) Vôi. Vôi làm giảm nhiệt độ chảy của xỉ, tăng tính lưu động, nâng cao năng lực phản ứng đồng thời làm cho kim loại huyền phù trong xỉ lắng đọng xuống dưới. Lượng vôi dùng khoảng 18 - 20% lượng nhôm là được. Cho vôi có thể tăng suất thu hồi titan. Hàm lượng C trong vôi không thể cao, hàm lượng CaO càng cao càng tốt, cỡ hạt khoảng 2 mm, quá nhỏ vụn dễ bay bụi và hao nước không lợi cho phản ứng. Tất nhiên quá to trộn liệu khó, tốc độ phản ứng giảm. Không nên dùng vôi sống còn nhiều $CaCO_3$ hoặc vôi bột $Ca(OH)_2$.

5) FeSi. Si và Al dễ hình thành Si_3Al_2 hạn chế Al đi vào ferro. Phối lượng silic trong liệu đầu chỉ khoảng 2 kg là được.

2. Ảnh hưởng của đơn vị hiệu ứng nhiệt

Có hai yếu tố: 1) Nhiệt phản ứng hoá học của liệu; 2) Nhiệt vật lý của liệu. Nhiệt hoá học chủ yếu quyết định do thành phần tinh quặng titan, quặng sắt và lượng phối liệu, còn nhiệt vật lý chủ yếu do nhiệt sấy trước tinh quặng titan. Thực tiễn chứng minh tinh quặng titan 50% TiO_2 gia nhiệt đến 453 - 475K, mùa đông cao hơn. Gia nhiệt không đủ hiệu suất hoàn nguyên titan không cao nên trong ferro chứa Ti thấp, Al cao.

3. Tốc độ nạp liệu và tinh luyện

Tốc độ nạp liệu thích hợp tăng sản lượng, nhiệt tập trung, kim loại dễ lắng xuống. Nạp liệu quá nhanh hoặc quá chậm đều không tốt. Quá nhanh [Ti] thấp, còn quá chậm nhiệt không tập trung, tổn thất nhiệt lớn, sản lượng giảm. Nạp liệu không nên lúc nhanh lúc chậm. Thời kỳ tinh luyện là lúc phản ứng phát nhiệt của quặng sắt, nhôm hạt, FeSi... nâng cao tính lỏng của xỉ, tăng nhanh hạt kim loại từ xỉ lắng xuống. Do đó liệu tinh luyện nên có nhiệt hoá học cao, và sảy nóng.

4. Kích thước và hình dạng của vỏ lò $h/D = 0,85$ là thích hợp, vì cao hoặc thấp đều dẫn đến hiện tượng găm kim loại trong xỉ hoặc khó tách xỉ ra khỏi ferro.

7.7. LUYỆN FeTi TRONG LÒ ĐIỆN VÀ CHẾ TẠO NHÔM HẠT

7.7.1. Luyện FeTi trong lò điện

Đây là một phương pháp luyện FeTi được Liên Xô (cũ) đưa vào sản xuất trong những năm 70 - 80 của thế kỷ 20. Sản xuất trong lò điện hoàn nguyên, dùng một phần C làm chất hoàn nguyên nên có thể giảm được một phần Al mà không làm tăng hàm lượng C trong ferro. Hàm lượng $C < 0,1\%$, hiệu suất thu hồi Ti đạt 73 - 74%. Phương pháp này dùng phoi Al hoặc Al vụn, sử dụng được nhiều hồi liệu Ti, giảm lượng liệu tinh luyện và giảm giá thành sản xuất. Quá trình công nghệ: Mẻ đầu chất hết vào đáy lò toàn bộ hồi liệu Ti, phía trên chất liệu nhóm lửa khi phát hồ quang đốt cháy liệu nhóm lửa, xỉ tạo ra có thể tránh được sự cháy hao của Ti. Sau khi hồ quang cấp đủ tải, chất vôi, sau đó chất dần dần liệu luyện thô, liệu nóng chảy xong chất tiếp liệu tinh luyện. Lắng trong lò khoảng 5 - 10 phút, tháo xỉ để lại ferro trong lò ngừng luyện và để nguội hoàn toàn khoảng 20 h. Thành phần phối liệu FeTi trong lò điện như ở bảng 7-5.

Nếu dùng 25 - 100% tinh quặng CaO.TiO_2 thay tinh quặng titan Ilmenite thì phải cho thêm quặng sắt 12,5 - 50% lượng quặng tinh Titan thay thế cũng có thể luyện được FeTi hợp tiêu chuẩn. Khi thay thế 25% tinh quặng titan Ilmenite là đạt hiệu quả cao nhất, cần nung nóng trước tinh quặng CaO.TiO_2 tới 1146 - 1246K để nhiệt độ liệu lò không thấp hơn 846K. Suất thu hồi Ti có thể đạt được 77%, hàm lượng Ti bình quân 27,5 - 29,4, sản xuất lớn có thể chứa Nb 0,5 - 0,9%. Sử dụng quặng CaO.TiO_2 sản xuất FeTi trong lò điện có thể sản xuất loại FeTi chứa 38 - 45% Ti và thu hồi Ti được tới 68 - 70%.

Bảng 7.5

Nguyên liệu	Thành phần phối liệu, (kg)			
	Liệu nhóm lửa	Liệu gia nhiệt	Liệu đầu	Liệu tinh luyện
Quặng tinh titan	150	-	1500	-
Hồi liệu titan	600	-	-	-
Phoi nhôm	300	-	650	120
Phoi sắt	-	-	500	-
FeP	600	-	-	300
Vôi	60	200	130	25
Hồi liệu FeTi	-	-	60	-

Phương pháp luyện FeTi hai bước trong lò điện:

Dùng 50% tổng lượng tinh quặng có trộn thêm tinh quặng CaO.TiO_2 chất vào lò phát hồ quang nóng chảy, sau khi đã nóng chảy xong tắt điện chất tiếp tinh quặng Ilmenite và nhôm vào nóng chảy. Phương pháp này có thể luyện được FeTi chứa Ti 37,5 - 40,0%, lượng tiêu hao Al 380 kg/t ferro, hiệu suất thu hồi Ti 71%.

Luyện FeTi trong lò cảm ứng. Đây là phương pháp nấu luyện bằng nóng chảy phế liệu kim loại titan và phế thép trong lò cảm ứng để sản xuất FeTi của Liên Xô trước đây.

Phương pháp nâng cao hiệu suất thu hồi Ti: Sau khi luyện kết thúc (phương pháp nhiệt Al). Phát hồ quang gia nhiệt xỉ và giữ ở một nhiệt độ nhất định để cho các hạt kim loại lẫn trong xỉ lắng hết xuống dưới, cách này có thể nâng cao hiệu suất thu hồi tới 8% và giảm lượng tiêu hao Al được 70 kg/t ferro.

Sau khi để nguội khối ferro, làm sạch xỉ bám, đập nhỏ phân loại đóng thùng. Thành phần FeTi sản xuất công nghiệp. Ti 25 - 31%, Si 3,3 - 5,0%, P 0,02 - 0,03%, ngoài ra chứa nhiều khí O_2 , N_2 , H_2 . Trong đó FeTi thông thường và ferro chứa Ti cao Ti 60 - 70% hàm lượng khí O_2 0,08 - 0,21%, N_2 0,036 - 0,045%.

Thành phần xỉ lò bình quân: TiO_2 11,7 - 13,3%, SiO_2 < 0,5% CaO 10 - 14%, MgO 3 - 4%, FeO 0,8 - 2,0% và Al_2O_3 70 - 74%, tỷ lệ xỉ/ferro = 1,3.

Trong lò điện luyện FeTi còn có thể sử dụng bột Al hoàn nguyên xỉ titan thu bán sản phẩm (FeTiAl) và nguyên liệu làm xỉ măng chất lượng cao, hoặc dùng FeSi và bột Al hoàn nguyên ra bán sản phẩm (hợp kim silicotitan). Lưu trình sản xuất như trên hình 7-6.

Sau khi nóng chảy FeTi trong lò luyện, đổ 70% xỉ vào lò điện hoàn nguyên, chất SiC, vôi, đồng thời cho thêm bột Al để hoàn nguyên tiếp. Kết quả thu được FeSiTi và Al_2O_3 .

7.7.2. Sản xuất nhôm hạt bằng phương pháp bụi mù hoá

Nhôm hạt là chất hoàn nguyên và phát nhiệt quan trọng trong phương pháp sản xuất FeTi nhiệt nhôm. Tất nhiên có nhiều phương pháp sản xuất nhôm hạt như phương pháp mù hoá, phương pháp rung ... Phương pháp bụi mù hoá được dùng tương đối nhiều.

Nhôm thỏi chế tạo nhôm hạt chứa Al < 99,5 - 99,7%, tạp chất < 0,3 - 0,5%.

Phương pháp bụi mù hoá chia 3 giai đoạn: nóng chảy, bụi mù hoá và phân cấp hạt.

Thiết bị nóng chảy: Lò gia nhiệt nóng chảy, nồi lò (làm bằng gang crom) mỗi nồi có thể luyện được khoảng 800 – 850 kg Al.

Thiết bị mù hoá: Cơ cấu bụi mù hoá, ống phun, miệng phun của hệ thống không khí nén, khoảng không gian phun bụi mù.

Thiết bị sàng phân hạt gồm cân và sàng.

Ngoài ra còn có cần cầu, thùng chứa...

Công nghệ sản xuất : Thỏi nhôm trước khi cho vào lò nóng chảy cần sấy khô, nóng chảy xong mặt kim loại thấp hơn miệng lò khoảng 50 - 80 mm để giúp cho nâng nhiệt và thao tác an toàn. Kim loại nóng chảy xong gạt sạch lớp váng xỉ ở trên, kiểm tra nhiệt độ. Khi nhiệt độ thích hợp thì đưa đi mù hoá.

Quá trình mù hoá: Trước tiên đẩy kín nắp nồi chứa, lắp ống phun vào nồi, lắp cơ cấu mù hoá và van an toàn, nối ống dẫn không khí nén vào. Thổi không khí nén vào nồi chứa tăng áp lực trong nồi làm cho nhôm lỏng chảy ra theo ống. Khi dòng chảy ra khỏi miệng ống lập tức tăng áp lực khí nén làm cho dòng nhôm lỏng biến thành bụi mù. Căn cứ vào độ hạt mà điều chỉnh cơ cấu bụi mù hoá, khi phát hiện có hoa lửa phun ra phải lập tức đóng kín van cửa nếu không sản phẩm sau đó đều là phế phẩm và gây nguy hiểm cho thiết bị mù hoá.

Thời gian bụi mù hoá mỗi nồi khoảng 35 - 40 phút.

Sau mỗi mẻ cần làm sạch buồng mù hoá. Hạt nhôm qua buồng mù hoá rơi vào phễu chạy xuống gian phân cấp hạt. Căn cứ vào yêu cầu độ hạt mà phân ra hai loại: loại hơn 5 mm làm hồi liệu nấu chảy lại. Sản phẩm cần bao gói đưa đến nơi sử dụng.

Chương 8

SẢN XUẤT FERROVANADI (FeV)

8.1. KÝ HIỆU VÀ SỬ DỤNG

Ferrovanađi theo tiêu chuẩn của các nước trên thế giới xem bảng 8-1 và các phụ bản 8-1.

Ký hiệu mác ferro và thành phần hoá học của FeTi theo tiêu chuẩn Trung Quốc (GB4139-87) xem bảng 8-1.

Bảng 8-1

Ký hiệu mác ferro	Thành phần hoá học, %						
	V	C	Si	P	S	Al	Mn
	≥	≤					
FeV ₄₀ - A	40	0,78	2,0	0,10	0,06	1,0	
FeV ₄₀ - B	40	1,00	3,0	0,20	0,10	1,5	
FeV ₅₀ - A	50	0,40	2,0	0,07	0,04	0,5	0,50
FeV ₅₀ - B	50	0,75	2,5	0,10	0,05	0,8	0,50
FeV ₇₅ - A	75	0,20	1,0	0,05	0,04	2,0	0,50
FeV ₇₅ - B	75	0,30	2,0	0,10	0,05	3,0	0,50

Vanadi là một trong những nguyên tố hợp kim để nâng cao chất lượng thép rất có hiệu quả. Vanadi dễ hình thành cacbit trong thép, thường hàm lượng vanadi trong thép chỉ chứa khoảng 0,16 - 0,20% V. Cho vanadi vào thép sẽ hình thành cacbit vanadi phân tán đồng đều, có tác dụng làm nhỏ mịn tinh thể, cản trở tinh thể lớn lên khi gia nhiệt, làm tăng độ cứng, tăng khả năng chịu mài mòn và lực va đập, đồng thời cũng làm tăng độ bền, độ dai va đập mà không làm giảm độ giãn dài. Vanadi được dùng nhiều trong thép kết cấu, thép bền nhiệt, thép công cụ đặc biệt, gần đây sử dụng rất nhiều trong sản xuất thép hợp kim thấp và thép hợp kim vi lượng. Chất hợp kim hoá vanadi thường là FeV hoặc hợp kim trung gian có chứa V. Mấy năm gần đây có nơi còn dùng xỉ vanadi trong lò thổi để luyện thép hợp kim chứa vanadi.

Sử dụng thép kết cấu hợp kim có chứa V nhiều nhất là công nghiệp hàng không, công nghiệp chế tạo máy kéo, vận tải đường sắt. Thép vanadi còn dùng làm nhíp xe và lò xo.

Thép công cụ thường chứa $V > 2\%$, do V cải thiện được khả năng cắt gọt và ổn định tổ chức ở nhiệt độ cao.

Trong thép lò xo, thép gối trục (ổ lăn) và gang đúc cũng có dùng V. Cho V vào gang đúc hạn chế graphit hoá, ổn định thành phần cacbit và làm nhỏ mịn tinh thể, đặc biệt quan trọng cho các chi tiết đúc.

Ngoài ra, vanadi còn sử dụng rất rộng rãi cho các loại vật liệu đặc biệt khác dùng cho công nghiệp năng lượng nguyên tử, công nghiệp hoá chất. Hợp chất vanadi các loại sử dụng cho nông nghiệp, y học, vật liệu gốm sứ, nhiếp ảnh, điện ảnh v.v...

8.2. TÍNH CHẤT LÝ HOÁ VÀ HỢP CHẤT CỦA VANADI

Vanadi là nguyên tố thuộc nhóm 5 bảng tuần hoàn Mendeleev.

Chứa trong vỏ Trái Đất khoảng 0,02% phân bố tương đối rộng.

Trọng lượng nguyên tử,	50,94
Tỷ trọng, g/cm ³	6,1
Nhiệt độ chảy, K	2185
Nhiệt độ sôi, K	3723
Hoá trị,	2~5
Tỷ nhiệt (298K), J/mol.K	25,1
Điện trở suất (273K), $\Omega.m$	$18,2.10^{-3}$

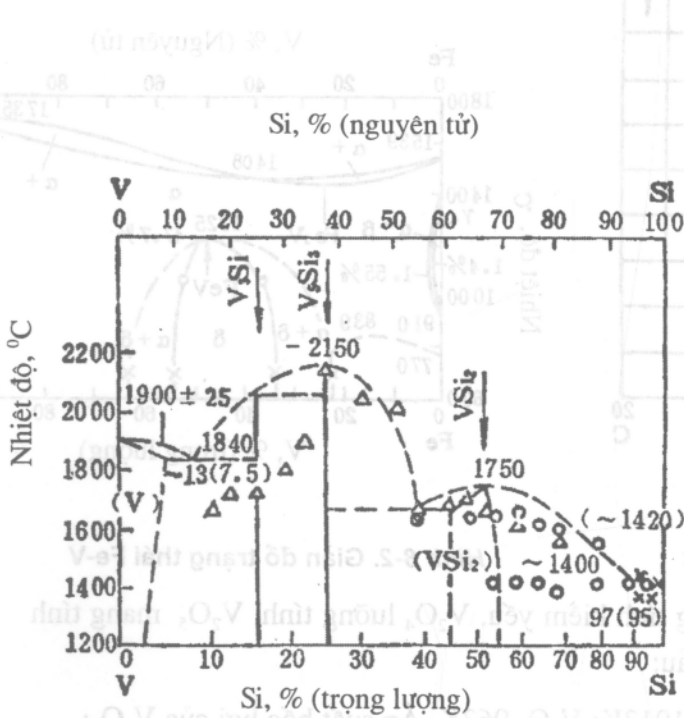
Vanadi và sắt hoàn toàn hoà tan vào nhau hình thành dung dịch đặc liên tục. Nhiệt độ chảy thấp nhất của hợp kim này là 1721K chứa V 30%, và chứa V 38% là 1723K (hình 8-1).

Vanadi và cacbon hình thành hàng loạt cabit: VC, V_4C_3 , V_5C , V_2C_3 , trong đó ổn định nhất là VC, nhiệt độ chảy 3123K, $\Delta H_{298}^0 = -117,230$ kJ/mol. Nhiệt độ chảy của các cabit vanadi đều rất cao (hình 8-2).

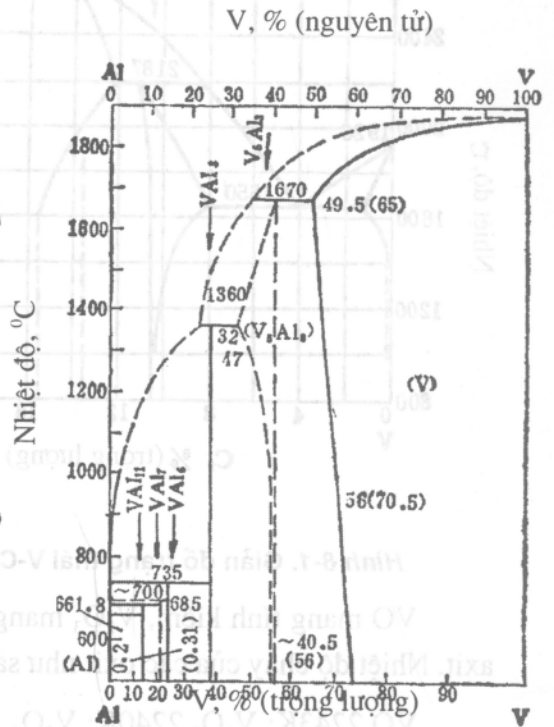
Vanadi nung nóng có thể hình thành với nitơ thành VN, nhiệt độ chảy là 2320K.

Vanadi với oxy hình thành 4 loại oxit: VO, V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , ổn định nhất là oxit V_2O_5 . Trong tự nhiên tồn tại chủ yếu là V_2O_5 và là nguyên liệu chính để sản xuất FeV. V_2O_5 cùng với oxit kiềm tạo thành muối (muối axit vanadi). Thí dụ với CaO hình thành $CaO.V_2O_5$, với Na_2O hình thành $Na_2O.V_2O_5$ v.v...

Hợp chất của vanadi và nhôm có: V_5Al_3 ; VAL_3 , V_5Al_8 ... khi nóng chảy sẽ phân giải. Độ hoà tan của Al trong V. có thể tới 35% (hình 8-4).



Hình 8-3. Giản đồ trạng thái V-Si



Hình 8-4. Giản đồ trạng thái Al-V

8-3. KHOÁNG VẬT CHỨA VANADI VÀ QUẶNG VANADI

Vanadi phân bố trong thiên nhiên hết sức phân tán, thường cộng sinh với các khoáng vật khác, phần lớn tồn tại ở dạng oxit, sunfua hoặc muối. Đáng chú ý nhất là các khoáng vật vanadinite có thành phần hoá học $Pb_3(VO_4)_3Cl$ (10,9%V); Patronoite thành phần V_2S (19-24%V). Carmotile.

$K_2(UO_4)_3 \cdot NO_4 \cdot 3H_2O \cdot V_2O$ (10%V), Descloizite $4(Rb, Zn)(V_2O_5)H_2O$ (12,5%V),

$2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot (MgFe)O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$, Spinel từ $FeO \cdot V_2O_5$ v.v.

Trữ lượng vanadi trên thế giới khoảng 60 - 70 triệu tấn, trong đó Nga chiếm 74%, Nam Phi 18,5%.

Trong các loại khoáng sản chứa vanadi có giá trị phải kể đến 3 loại quặng vanadi sau đây.

1. Quặng: $FeO.V_2O_5$

Vanadi tồn tại ở dạng $FeO.V_2O_5$, hàm lượng V trong tinh quặng 0,2 - 1,5%. Đây là loại quặng chủ yếu có giá trị để luyện FeV.

2. Quặng $K_2O.2VO_3.V_2O_5.1-3H_2O$

Thành phần hoá học $K_2O.2VO_3.V_2O_5.1-3H_2O$ màu vàng nhạt hoặc màu vàng xanh, chứa 20,16% V_2O_5 chủ yếu có ở Mỹ. Loại quặng này dùng để điều chế V_2O_5 .

3. Quặng cộng sinh với dầu mỏ

Loại quặng này ký sinh trong dầu mỏ, có nhiều ở các nước Trung Mỹ, loại quặng này đang dần dần trở nên là tài nguyên quan trọng cung cấp nguyên liệu cho sản xuất V_2O_5 .

8.4. ĐIỀU CHẾ KHOÁNG VẬT V_2O_5

8.4.1. Phương pháp điều chế và sản phẩm

Ký hiệu sản phẩm và thành phần hoá học của khoáng vật V_2O_5 như ở bảng 8-3.

Bảng 8-3

Ký hiệu và thành phần khoáng vật V_2O_5 (GB3283-87)

Phạm vi sử dụng	Ký hiệu khoáng vật	Thành phần hoá học, %								Trạng thái khoáng vật
		V ₂ O ₅	S	Fe	P	S	As	Na ₂ O +K ₂ O	V ₂ O ₄	
		≥	≤							
Cho luyện kim	V ₂ O ₅ 99	99,0	0,15	0,20	0,03	0,01	0,01	1,0	-	dạng vẩy
	V ₂ O ₅ 98	98,0	0,75	0,30	0,05	0,03	0,02	1,5	-	
Hoá chất	V ₂ O ₅ 97	97,0	0,25	0,30	0,05	0,10	0,02	1,0	2,5	dạng vẩy

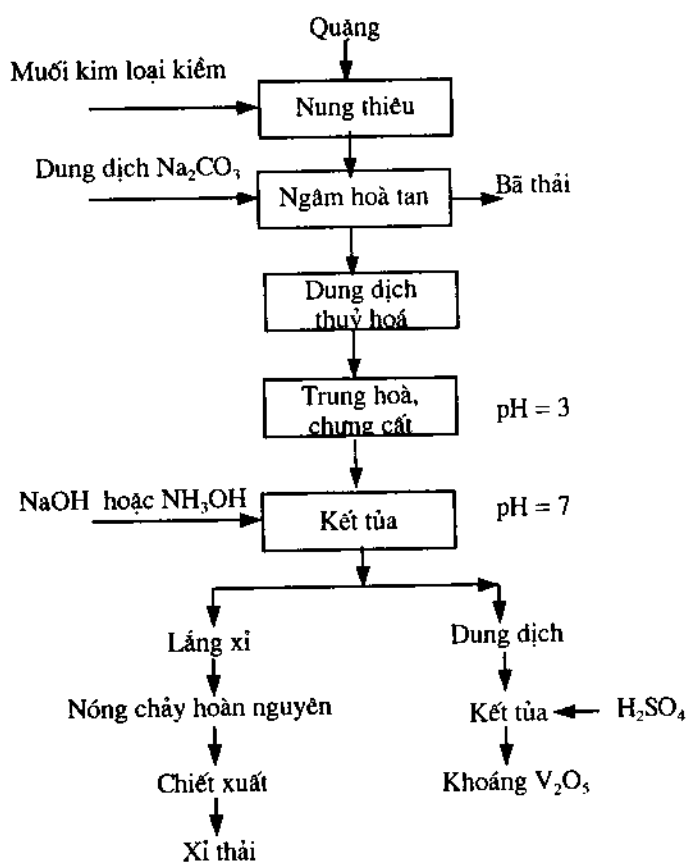
Do quặng vanadi chứa V quá thấp nên không thể trực tiếp dùng làm nguyên liệu để sản xuất FeV một cách có hiệu quả. Cho nên thông thường là trước tiên từ quặng điều chế khoáng vật V_2O_5 rồi từ khoáng vật V_2O_5 này mới sản xuất FeV và các chế phẩm khác.

Công nghệ điều chế V_2O_5 có hai cách: trực tiếp và gián tiếp. Tuy nguyên liệu của hai cách này khác nhau, một là từ quặng, một là từ xỉ nhưng công nghệ điều chế lại như nhau.

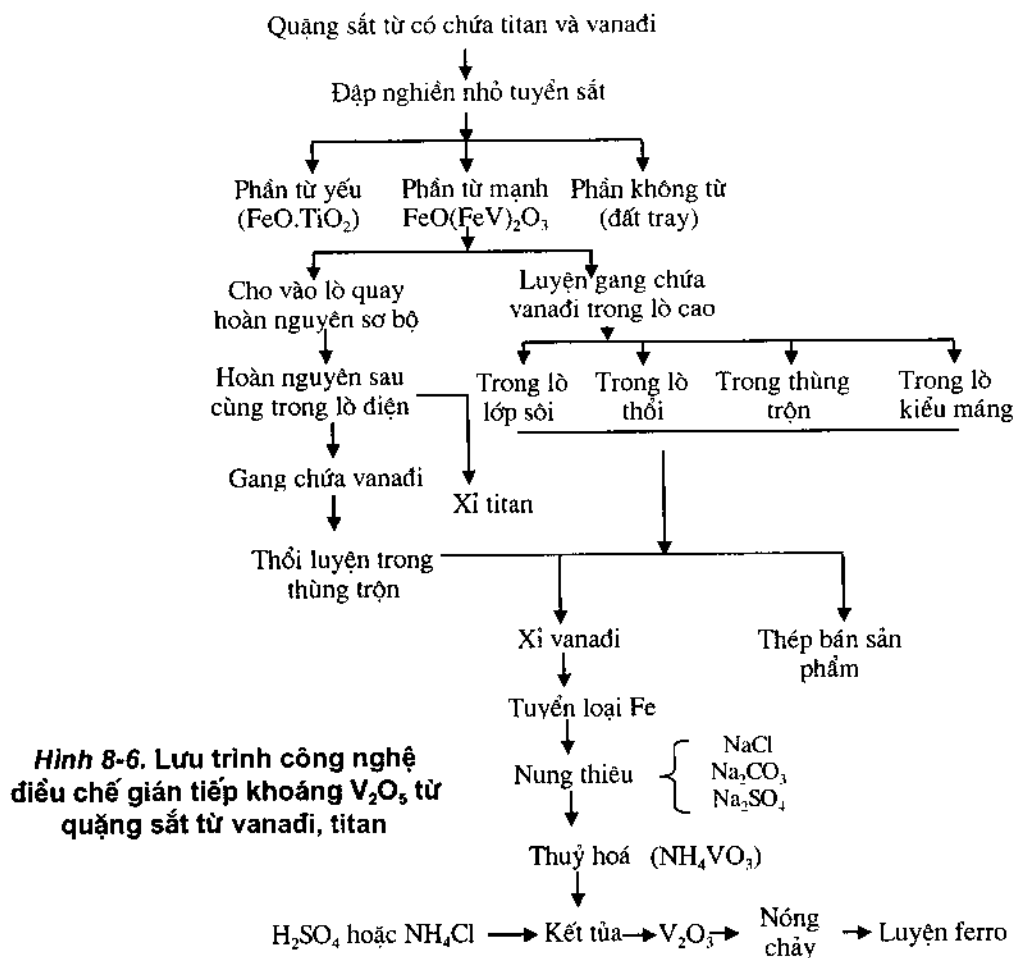
Lưu trình công nghệ trực tiếp như trên hình 8-5.

Trước tiên nghiền quặng đồng thời cho chất phụ gia kiềm tính trộn lẫn rồi đưa vào lò thiêu oxy hoá để chuyển hoá quặng thành muối vanadi có tính hoà tan, sau đó lại thủy hoá (ngâm nước, ngâm kiềm hoặc ngâm axit). Vanadi hoà tan vào dung dịch. Từ dung dịch này cho kết tủa được V_2O_5 .

Có một số quặng hàm lượng vanadi quá thấp không thể tuyển V_2O_5 trực tiếp được vì không kinh tế do đó phải dùng phương pháp gián tiếp. Phương pháp gián tiếp phải xử lý quặng bằng phương pháp hoà luyện chuyển hoá hết vanadi vào xỉ (xỉ vanadi). Sau đó dùng xỉ vanadi làm nguyên liệu trực tiếp điều chế khoáng vật V_2O_5 như trên. Lưu trình công nghệ như ở hình 8-6. Phần lớn các nước trên thế giới dùng phương pháp này.



Hình 8-5. Lưu trình công nghệ điều chế trực tiếp V_2O_5



Hình 8-6. Lưu trình công nghệ điều chế gián tiếp khoáng V₂O₅ từ quặng sắt từ vanadi, titan

8.4.2. Điều chế xỉ vanadi

Quặng do hai loại khoáng vật sắt từ manhete và sắt titan Ilmenite hợp thành. Trong quặng vanadi tồn tại do thay thế Fe trong sắt từ Manhete (Magnetite) cho nên có thể thông qua phương pháp tuyển từ để làm giàu vanadi trong tinh quặng V₂O₅. Thí dụ thành phần hoá học % trong tinh quặng vanadi ở Thừa Đức và Đô khẩu của Trung Quốc như sau:

	Fe	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P	S
Thừa Đức	60,5	27,44	0,75	8,01	-	2,89	3,5	0,31	0,01	0,058
Đô Khẩu	55,7	24,06	0,64	15,10	0,37	1,41	2,84	0,39	0,01	0,023

Tinh quặng vanadi này đưa vào lò luyện gang, trên 80% vanadi đi vào gang thu được gang chứa vanadi. Có thành phần như sau:

	C	V	Mn	P	S	Si	Ti
Thừa Đức	4	0,4 - 0,52	0,2	< 0,06	< 0,1	0,3 - 0,5	0,2 - 0,5
Đô Khẩu	4	0,35 - 0,45	0,25 - 0,3		< 0,1	0,2 - 0,3	0,2 - 0,3

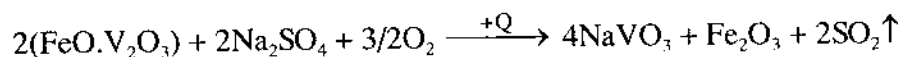
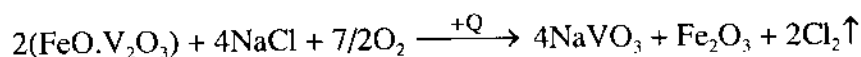
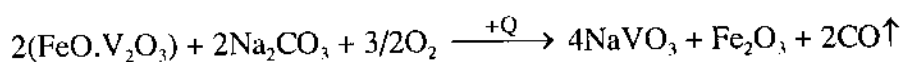
Gang vanadi đưa vào thổi luyện trong các loại lò thổi, như vậy vanadi cũng như các nguyên tố Si, Mn, Ti, P... đi vào xỉ, ta thu được xỉ vanadi có thành phần sau:

	V ₂ O ₅	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	CrO ₃	P
Thừa Đức	17,8	37,9	23,7	0,44	0,97	3,24	9,71	1,79	0,016
Đô Khẩu	16,8	45,2	13,45	0,6-0,8	1,41	6,57	10,54	1,23	0,027

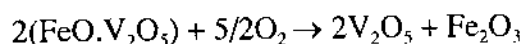
Quá trình thổi luyện có khoảng 80 - 90% V đi vào xỉ, xỉ chứa 16 - 18% V₂O₅. Để thu được xỉ có V₂O₅ cao, nhiệt độ thổi luyện không nên cao quá 1400°C, nếu không C oxy hoá mãnh liệt hạn chế oxy hoá V. Cho nên trong quá trình thổi luyện thường dùng thêm chất làm nguội (phế thép, hơi nước). Khoáng vật chủ yếu của xỉ vanadi là Spinel vanadi (FeO.V₂O₃) quy đổi ra hàm lượng V₂O₅ là 8 - 20%. Xỉ này qua xử lý hoá học là có thể dùng để luyện ferro. Đây là phương pháp sử dụng tương đối nhiều.

8.4.3. Nung thiêu muối natri oxit của xỉ vanadi

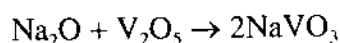
Vì Spinal vanadi trong xỉ là hợp chất vanadi hoá trị 3 không hoà tan, cần chuyển hoá thành vanadi hoá trị 5 có thể hoà tan để tách ra. Bởi vậy thường phải tiến hành nung thiêu với phụ gia là muối natri (NaCl, Na₂CO₃ và Na₂SO₄) phản ứng sau:



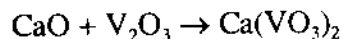
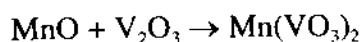
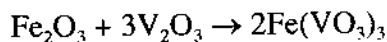
Phản ứng nung thiêu phải tiến hành trong môi trường oxy hoá. Thực tế phản ứng là vanadi trong Spinal bị oxy hoá phá huỷ theo phản ứng:



Tạo ra V₂O₅ rồi tác dụng với muối natri tạo thành muối vanadat natri có tính hoà tan theo phản ứng:



Na₂O là sản phẩm phân giải ra từ các muối Na₂CO₃, NaCl, Na₂SO₄. Ngoài muối vanadat có tính hoà tan trong nước, còn có cả muối vanadat không hoà tan trong nước do có phản ứng sau:



Do có nhiều thành phần tạp chất trong xỉ vanadi nên các phản ứng phụ trong quá trình nung thiêu rất phức tạp; như có sự phân huỷ của muối silicat, của oxit sắt và tạo ra các muối axit của P, Al, Cr, Si...

Bởi vậy lựa chọn chất phụ gia thích hợp là rất quan trọng để nâng cao hiệu suất chuyển hoá của vanadi. Muối ăn tuy nhiệt độ chảy thấp khi phân huỷ không lợi cho việc nâng cao nhiệt độ nung, nhưng vì tính kiềm yếu, phản ứng xảy ra chậm, các phản ứng phụ của các tạp chất trong quá trình nung thiêu ít nên liệu lò ít bị "thuỷ tinh" hoá. Cho nên dùng muối ăn làm chất phụ gia nung thiêu đối với liệu chứa SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 cao, nhiệt độ chảy thấp là rất thích hợp.

Đối với Na_2CO_3 , nhiệt độ chảy cao hơn muối ăn, tính kiềm cũng lớn hơn, phản ứng xảy ra mãnh liệt, cho nên thích hợp dùng làm chất phụ gia cho xỉ có nhiệt độ nung thiêu cao và tạp chất ít. Nhất là đối với xỉ chứa CaO cao hiệu quả khá rõ rệt, tuy có đưa thêm tạp chất vào so với muối ăn nhiều hơn. Dùng phức hợp nhiều chất phụ gia thì hiệu quả tốt hơn so với dùng duy một chất phụ gia.

Ngoài chất phụ gia có ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hoá vanadi, còn phải kể đến thành phần và độ hạt của xỉ, nhiệt độ, thời gian, cho đến cả nồng độ oxy của thành phần khí nung. Sắt sẽ cháy hết trong quá trình nung thiêu nên dễ tạo ra cục bộ liệu bị thiêu kết làm ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hoá của vanadi, vì thế trước khi nung cần qua tuyển từ để loại bỏ bột sắt không cho vượt quá 5%.

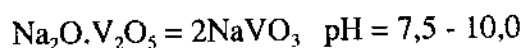
Muốn làm cho phần Spinel trong xỉ có thể phản ứng hoá học một cách triệt để trong quá trình nung thiêu, ngoài yêu cầu trộn liệu đều còn cần nghiền nhỏ xỉ (nghiền bi) để độ hạt đạt 120 mesh chiếm trên 80% (Độ hạt mesh là số lỗ trên 1 inch²).

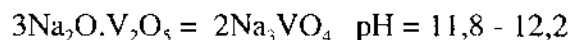
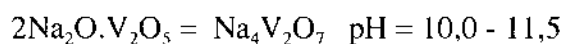
Phối liệu cần chuẩn xác, trộn đều, hàm lượng nước thích hợp, chất phụ gia đúng theo yêu cầu của công nghệ. Xỉ chứa V_2O_5 vượt quá 15% nên cho phụ gia 13% Na_2CO_3 và 7% NaCl.

Nung thiêu thường tiến hành trong lò quay, thao tác chủ yếu là khống chế nhiệt độ nung thiêu, phân bố nhiệt độ và thành phần khí oxy trong lò. Nhiệt độ nung thường khống chế trong phạm vi 800 - 900°C

8.4.4. Ngâm thuỷ phân

Liệu sau khi đã nung thiêu cần tiến hành ngâm thuỷ phân, các phản ứng thuỷ phân như sau:

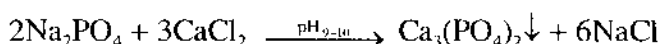




Trong các phản ứng trên thì phản ứng đầu là chính, còn hai phản ứng sau là phụ, độ pH khống chế trong phạm vi 11,5 - 10,5.

Thuỷ phân tiến hành trong máy nghiền bi ướt. Liệu nung xong trực tiếp thuỷ phân ngay ở nhiệt độ cao, khống chế tỷ lệ lỏng - rắn, (nước và liệu) ở mức 2,5 - 3,1, độ hạt của vữa nhão yêu cầu khoảng 80 mesh. Vữa nhão nà bơm vào bể lắng kết tủa. Sau khi thuỷ phân xong xỉ tiến hành ngâm axit, có thể dùng H_2SO_4 . Muối natri vanadat hoà tan trong nước và dung dịch tính kiềm mạnh.

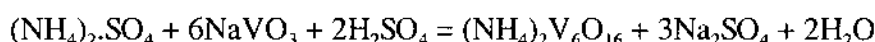
Cho CaCl_2 để khử photpho:



8.4.5. Lắng và phân giải nước oxit vanadi

Phương pháp lắng và phân giải oxit vanadi là để thu được oxit vanadi (V_2O_5) công nghiệp.

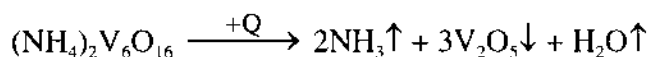
Cho liệu kết tủa vào máy lắng khuấy trộn, xảy ra phản ứng sau:



Các yếu tố ảnh hưởng đến kết tủa là nồng độ vanadi, độ axit, nhiệt độ và phương pháp thao tác...

V_2O_5 lắng trong bể lắng, lấy kết tủa đưa vào lọc trong máy lọc chân không sẽ thu được V_2O_5 mẫu hồng còn chứa nước tới 60 - 80%.

Đưa sản phẩm kết tủa gia nhiệt phân giải nước:



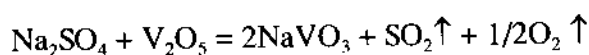
Sau đó cho vào lò phản xạ tiến hành sấy khô V_2O_5 .

8.4.6. Nóng chảy V_2O_5

Lò phản xạ đốt bằng nhiên liệu khí hoặc dầu nặng, khống chế nhiệt độ vùng thân lò trong phạm vi 1173 - 1273K. Liệu lò chất từ đỉnh qua phễu liệu vào thân lò, khi nóng chảy liệu sẽ chảy liên tục ra qua miệng tháo ở đáy có nước làm nguội. Một phần V_2O_5 nóng chảy sẽ bị phân hủy theo phản ứng:

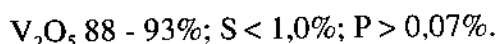


Đồng thời V_2O_5 phản ứng với Na_2SO_4 tạo thành muối vanadat natri:



Như vậy ta thấy nóng chảy V_2O_5 không phải chỉ để thoát nước mà còn khử S, nhiệt độ càng cao khử S càng tốt.

V_2O_5 nóng chảy xong có mầu tro thẫm, mặt gãy kết tinh có ánh kim, thành phần hoá học như sau:



8.5. NGUYÊN LÝ LUYỆN FERROVANADI

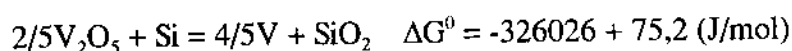
Để luyện FeV ta có thể dùng C, Si và Al hoàn nguyên V_2O_5 .

Phản ứng hoàn nguyên V_2O_5 bằng C:

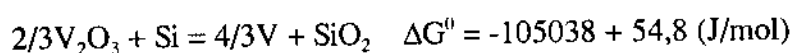


Như vậy nếu dùng C làm chất hoàn nguyên thì chỉ thu được FeV chứa C cao (4 - 6%). Vì phần lớn luyện thép hợp kim đều không thể sử dụng FeV cacbon cao, do vậy phương pháp này không được sử dụng rộng rãi.

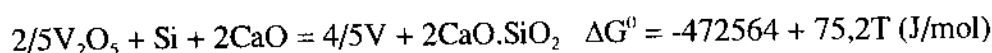
Sản xuất FeV phần lớn đều dùng Si hoặc Al làm chất hoàn nguyên. Phản ứng hoàn nguyên bằng Si như sau:



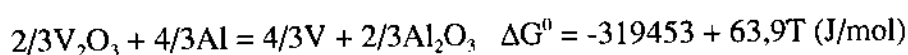
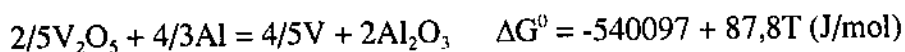
Quy luật hoàn nguyên các oxit tiến hành dần từ hoá trị cao xuống hoá trị thấp ($\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}$) và phản ứng hoàn nguyên các oxit vanadi hoá trị thấp như sau:



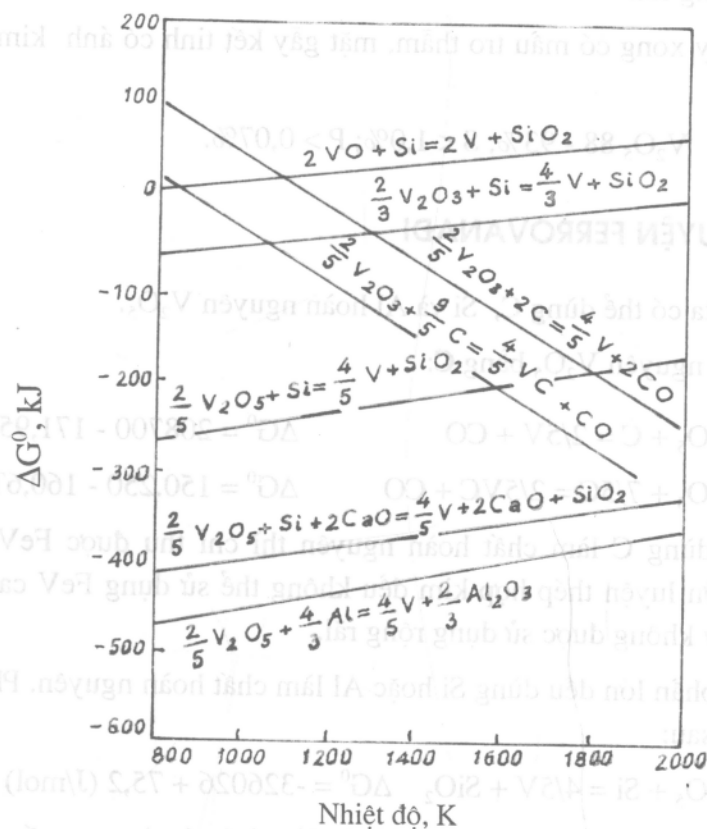
Ở nhiệt độ luyện kim biến thiên, ΔG^0 của các phản ứng trên hầu như đều dương, chứng tỏ phản ứng rất khó thực hiện, VO lại có tính kiềm dễ tác dụng với SiO_2 làm cho hoàn nguyên ra V càng khó. Cho nên phải cho vôi (CaO) vừa để kết hợp với SiO_2 , tránh tạo thành muối silicat vanadi. Trong điều kiện có CaO tồn tại phản ứng sẽ là:



Nhôm là chất hoàn nguyên rất mạnh, nó có thể hoàn nguyên cả các oxit vanadi hoá trị thấp một cách dễ dàng:



Biến thiên năng lượng tự do theo nhiệt độ của các phản ứng hoàn nguyên oxit vanadi bằng C, Si, và Al như trên hình 8-7.



Hình 8-7. Quan hệ giữa T - ΔG^0 của các phản ứng luyện FeV

8.6. PHƯƠNG PHÁP NHIỆT ĐIỆN SILIC

8.6.1. Lưu trình sản xuất và tiêu chuẩn xỉ vanadi

Từ quặng $FeO.V_2O_3$ cho đến luyện ferro phải trải qua hàng loạt các bước: tuyển quặng, xử lý hoá học, nóng chảy, luyện. Sau khi tuyển xử lý tách ra một phần Ilmenite từ yếu ($FeO.TiO_2$), phần quặng đuôi không từ tính, đất chảy, đưa phần quặng mangetite có chứa V cao ($FeO.(FeV)_2O_3$) vào lò quay và lò cao luyện ra gang chứa V cao. Nước gang chứa V cao cho vào lò thổi luyện thép và xỉ vanadi. Lưu trình công nghệ như trên hình 8-6

Đối với từng quốc gia đều có tiêu chuẩn hoá thành phần xỉ để sản xuất oxit vanadi làm nguyên liệu cho sản xuất ferro. Tiêu chuẩn thành phần xỉ vanadi và V_2O_5 của Trung Quốc như ở bảng 8-6 và 8-7.

Bảng 8-6

(GB 5062-82)

Thành phần hoá học, %	Mác			Xỉ V11	Xỉ V13	Xỉ V15	Xỉ V17	Xỉ V19	Xỉ V21
	Ký hiệu			FZ11	FZ13	FZ15	FZ17	FZ19	FZ21
	V_2O_5			10,0÷12,0	>12,0÷14,0	>14,0÷16,0	>16,0÷18,0	>18,0÷20,0	> 20
	P	Nhóm 1	≤	0,08					
		Nhóm 2		0,35					
		Nhóm 3		0,70					
	CaO	Cấp 1	≤	1,0					
		Cấp 2		1,5					
		Cấp 3		2,5					
	SiO_2	Loại 1	≤		22,0				
		Loại 2			24,0				
		Loại 3			34,0				
		Loại 4			40,0				

Bảng 8-7

Tiêu chuẩn quốc gia về V_2O_5 của Trung Quốc (GB3282-82)

Phạm vi sử dụng	Mác	Thành phần hoá học, %								Trạng thái vật lý
		V_2O_5	Si	Fe	P	S	As	Na_2O K_2O	V_2O_3	
Luyện kim	V_2O_5 99	99,0	0,15	0,20	0,03	0,01	0,01	1,0	-	dạng vẩy
	V_2O_5 88	98,0	0,25	0,40	0,05	0,03	0,02	1,5	-	
Công nghệ hoá học	V_2O_5 97	97,0	0,50	0,30	0,30	0,03	0,02	1,0	2,5	dạng bột

8.6.2. Luyện FeV bằng phương pháp nhiệt điện silic

Thiết bị là lò điện hồ quang 3 pha cỡ nhỏ 840 - 1800 kVA, điện áp thứ cấp 116 - 200 V và dòng thứ cấp 3500 - 4000 A. Áo lò xây gạch manhezi đỉnh lò gạch hình crom - manhezi.

Nguyên liệu: V_2O_5 , chất hoàn nguyên, chất tạo xỉ và phôi sắt ... V_2O_5 công nghiệp có ba cấp như ở bảng 8-9.

Bảng 8-9

Phẩm cấp	V_2O_5	P	S
	$\geq$	$\leq$	
Cấp 1	90	0,05	1,0
Cấp 2	80	0,08	1,5
Cấp 3	70	0,10	3

Độ cục 200 x 200 mm, chiều dày dưới 8 mm.

Vôi $CaO > 85\%$, $SiO_2 \leq 2\%$, $P \leq 0,015\%$, không dính lẫn than và độ cục 30 ~ 50 mm, không dùng bột.

FeSi75: Si 72 - 78%, $P < 0,04\%$, độ cục 20 ~ 30 mm.

Nhôm hạt: Al $> 92\%$, độ hạt trên 30 mm, chứa Cu $< 0,04\%$.

Phôi thép: C $< 0,5\%$, $P < 0,03\%$, không dính bùn đất và gỉ sắt, không chứa kim loại mẫu và tạp chất, dài ≤ 100 mm.

Phối liệu:

Tính quy đổi thành phần liệu :

$$V \times 1,78 = V_2O_5, V_2O_5 \times 0,56 = V, Si \times 2,14 = SiO_2$$

1 kg Si có thể hoàn nguyên 2,6 kg V_2O_5 , hoàn nguyên 1 kg V_2O_5 cần 0,365 kg Si.

Để giảm đi Si trong ferro: Giả thiết cần giảm số Si là % Si:

$$\text{Cần thêm } V_2O_5 \text{ (công nghiệp)} = \frac{\%Si \times \text{Trọng lượng ferro} \times 2,6}{(\text{phẩm vị})\% V_2O_5}$$

$$\text{Cần cho vôi} = \frac{\%Si \times \text{Trọng lượng ferro} \times 2,14 \times \text{độ kiềm}}{\% CaO \text{ trong vôi}}$$

Tính nâng hàm lượng V trong ferro. Giả thiết cần nâng hàm lượng là %V.

$$\text{Lượng } V_2O_5 \text{ bổ sung} = \frac{V\% \times \text{Trọng lượng ferro} \times 1,78}{(\text{phẩm vị})\% V_2O_5}$$

Tính nâng hàm lượng Si trong ferro.

Giả thiết cần nâng số Si là % Si:

$$\text{Lượng FeSi bổ sung} = \frac{\% \text{Si} \times \text{Trọng lượng ferro}}{(\text{phẩm vị}) \% \text{Si trong FeSi}}$$

Cần giảm lượng C trong ferro là %C:

$$\text{Cần bổ sung lượng phôi sắt} = \frac{(\% \text{C} - \% \text{C tiêu chuẩn}) \times \text{Trọng lượng ferro}}{\% \text{C tiêu chuẩn} - \% \text{C trong phôi sắt}}$$

Trong quá trình tính phối liệu (đơn vị tính là kg và tính cho 1000 kg FeV).

$$\text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ lý thuyết} = 1000 \times \% \text{V trong ferro} \times 1,78$$

Lượng V_2O_5 công nghiệp = Lượng V_2O_5 lý thuyết ÷ % V_2O_5 công nghiệp ÷ suất thu hồi (suất thu hồi trong lò điện).

Thời kỳ tính luyện lượng V_2O_5 chiếm 35% tổng liệu lò, tính quá dư 20%:

$$\text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ dư} = \text{V}_2\text{O}_5 \text{ công nghiệp} \times 35\% \times 20\%$$

$$\text{Toàn lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ công nghiệp} = \text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ công nghiệp} + \text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ dư.}$$

Si hoàn nguyên 80% V_2O_5 cháy hao 20%.

$$\text{Lượng FeSi cần thiết} = \frac{\text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ lý thuyết} \times 80\% \times 0,385}{\% \text{Si trong FeSi}} \times 120\%$$

Nhôm hoàn nguyên 20% V_2O_5 , cháy hao 30%:

$$\text{Lượng Al cần thiết} = \frac{\text{Lượng } \text{V}_2\text{O}_5 \text{ lý thuyết} \times 20\% \times 0,5}{\% \text{Al trong nhôm thỏi}} \times 130\%$$

Lượng vôi cần thiết (tổn thất vôi 10%):

$$\text{Lượng vôi cần thiết} = \frac{\text{Lượng FeSi} \times \% \text{Si trong FeSi} \times \text{độ kiềm} \times 2,14}{\% \text{CaO trong vôi}} \times 110\%$$

Lượng phôi thép cần thiết:

$$\text{Lượng Fe do FeSi đưa vào} = \text{Lượng FeSi} \times (1 - \% \text{Si trong FeSi})$$

Lượng phôi thép = 1000 (1 - % V trong FeV - % Tạp chất trong FeV) - Fe trong FeSi đưa vào.

Phối liệu trong các thời kỳ luyện như ở bảng 8-10.

Bảng 8-10

Thời kỳ Liệu	Tỷ lệ, % phân phối		
	I	II	III
V_2O_5	15 - 18	47 - 50	35
FeSi75	75 - 80	20 - 25	-
Nhôm hạt	35	65	-
Vôi	20 - 25	45 - 50	30
Phoi thép	100	-	-

Thao tác trong quá trình luyện.

Thời kỳ I

Sau khi ra ferro mẻ trước, quay lò về vị trí thẳng đứng, nhanh chóng cào sạch xỉ ở đáy lò, dùng sạn manhezi vá nơi áo lò bị tẩm thực, vá nóng, nút miệng ra ferro.

Liệu vá lò gồm: nước muối ÷ cát manhezi: bột gạch manhezi = 1:5:3.

Vá lò xong lót đáy một lớp xỉ tinh luyện 200 kg, sau đó chất khoảng 1/2 lượng phoi thép, thông điện phát hồ quang nhanh chóng nóng chảy liệu lò. Sau khi phoi thép đã chảy hết lập tức cho xỉ tinh luyện của mẻ trước vào. Chết hết xỉ thì chất liệu lò thời kỳ I vào (V_2O_5 + FeSi75 + vôi + ...) khoảng 15 - 18% tổng lượng liệu. Lúc này dùng dòng lớn để luyện và duy trì hồ quang chìm. Vun liệu quanh điện cực để tăng nhanh nóng chảy.

Liệu thời kỳ I đã chảy xong, điều chỉnh xỉ đảm bảo độ kiềm và tính lỏng tốt (độ kiềm $B = 2,0$), cho FeSi và Al vào hoàn nguyên. Trước hết cho FeSi đợi phản ứng đã tiến hành xong mới chất nhôm hạt vào hoàn nguyên. Trong quá trình hoàn nguyên cần dùng điện áp nhỏ, dòng nhỏ. Nếu phản ứng quá mãnh liệt thì ngừng cấp điện.

Xỉ lúc này $V_2O_5 \leq 0,35\%$ thì có thể cào xỉ. Cào xỉ từ từ, nhớ lấy mẫu phân tích V_2O_5 .

Thành phần ferro trong thời kỳ đầu khoảng: V 18 ~ 20%, Si 18 ~ 20%, C < 0,3%.

Thành phần xỉ: CaO ~ 55%, SiO_2 25 ~ 28%, MgO 5 ~ 8%, Al_2O_3 5 ~ 10% V_2O_5 < 0,35%.

Độ kiềm của xỉ $B = \frac{CaO}{SiO_2} = 2,0 \sim 2,2$, xỉ có tính lỏng tốt (thử bằng lấy thanh sắt cắm vào xỉ thấy xỉ bám quanh thanh sắt một lớp đều nhau và mịn khoảng 2 ~ 3 mm).

Thời kỳ II

Sau khi tháo hết xỉ nghèo, tăng điện áp và dòng nạp hỗn liệu thời kỳ II vào (khoảng 48 - 50% tổng lượng liệu), tốc độ nạp liệu nhanh chậm tùy theo tình trạng lò.

Nạp hết liệu và nóng chảy xong, nhiệt độ nâng dần khi xỉ và ferro lỏng có tính lưu động tốt, điều chỉnh độ kiềm của xỉ khoảng 2,0 là vừa, lấy thanh sắt khuấy trộn lò. Sau đó dùng thanh gỗ khuấy trộn để phản ứng được hoàn toàn, thành phần đồng đều và tăng nhanh tốc độ khử silic. Lúc này lấy mẫu phân tích V, Si, C, P, S (vị trí lấy mẫu nằm giữa 3 điện cực). Trước khi lấy mẫu nhớ nung sấy gáo và tráng lớp xỉ ngoài.

Yêu cầu thành phần ferro thời kỳ II này là: 31 ~ 37%V, 3 ~ 4% Si, C < 0,60%, P < 0,08%, S < 0,05%.

Khi thành phần các nguyên tố như yêu cầu có thể qua cửa lò chất FeSi và Al để hoàn nguyên, thao tác như thời kỳ I. Sau đó lại đổ hết xỉ nghèo thời kỳ II và bước vào thời kỳ tinh luyện.

Thời kỳ III (tinh luyện)

Ra hết xỉ tăng điện áp và dòng, đồng thời chất ngay liệu tinh luyện vào. Mục đích thời kỳ này là khử đi lượng Si còn quá dư trong ferro. Hỗn liệu tinh luyện là V_2O_5 và vôi.

Toàn bộ liệu đã nóng chảy hết, phản ứng bình thường lấy mẫu và phân tích thành phần. Khi thành phần ferro: V > 40%, Si < 20%, C < 0,75%, P < 0,1%, S < 0,06% thì có thể ra lò.

Nếu Si trong ferro rất cao, V_2O_5 trong xỉ tinh luyện lại thấp thì có thể chất qua cửa lò V_2O_5 và vôi bổ sung vào. Nếu thực sự không thể điều chỉnh được nữa có thể đổ xỉ ra cho phối liệu tinh luyện vào luyện một lần nữa. Nếu P và C hơi cao mà hàm lượng V trong ferro cũng tương đối cao thì có thể bổ sung phoi thép vào pha loãng ferro.

Thành phần xỉ tinh luyện: V_2O_5 8 - 15% , CaO 45 - 50%, SiO_2 23 - 25%, MgO 8 - 10%, độ kiềm :

$$B = \frac{CaO}{SiO_2} = 1,8 - 2,2$$

Sau khi ra hết xỉ, lập tức nghiêng lò tháo ferro với điều kiện phân tích lần cuối thành phần đạt yêu cầu.

Lưu trình công nghệ luyện FeV xem hình 8-8.

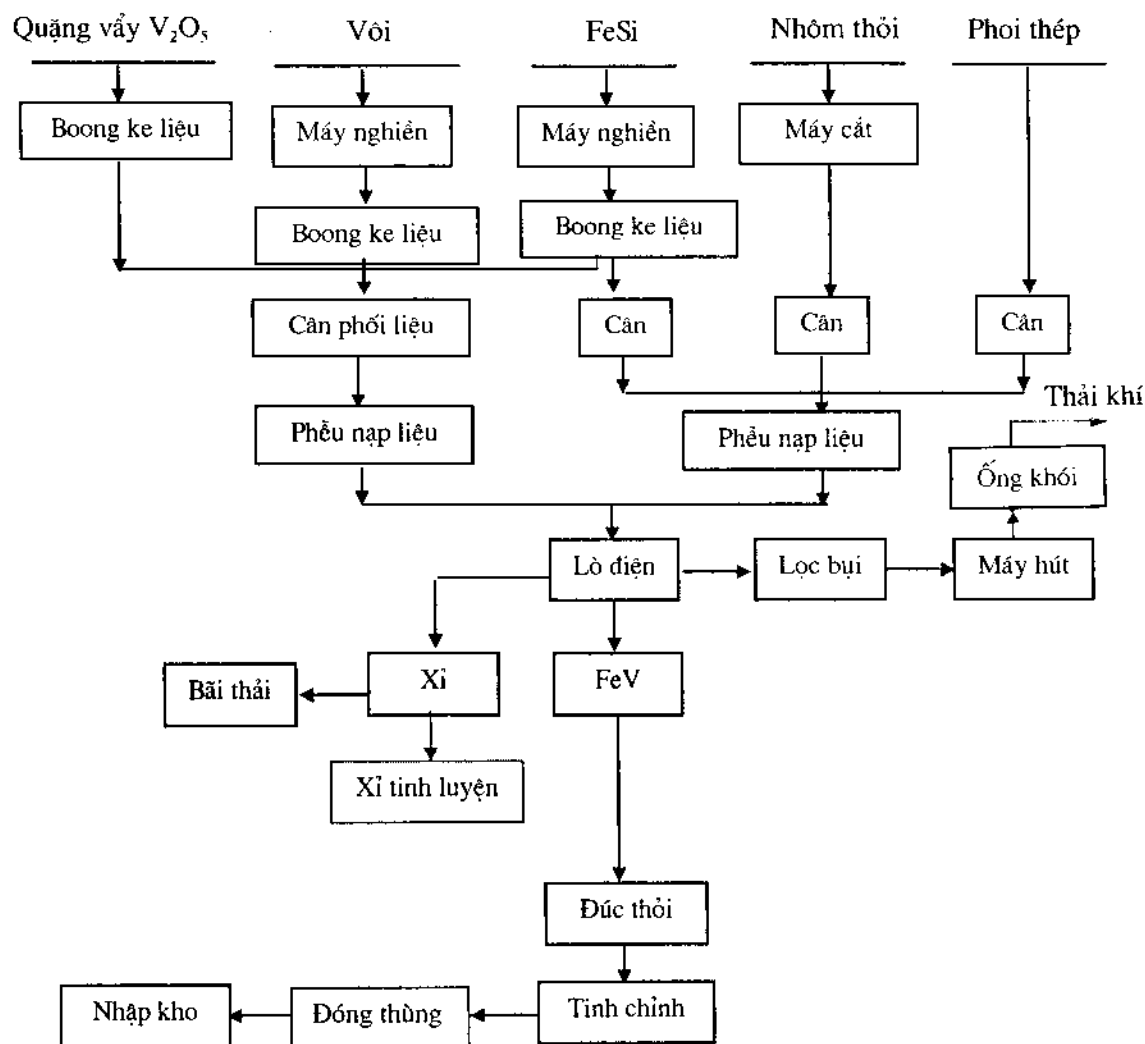
Chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật, cho sản xuất 1 tấn FeV (V 40%):

V_2O_5 730 kg , FeSi75 370 kg , Al 100 – 110 kg, phoi thép 400 kg.

Vôi 1200 - 1250 kg. Điện năng 1500 - 1600 kW.h = $5400.0^6 \sim 5760.10^6$ J.

Xỉ nghèo $V_2O_5 \leq 0,35\%$.

Sản phẩm đạt quy cách 99,8%, sản phẩm loại 1 đạt 99,2%. Suất thu hồi V 97 - 98%.



Hình 8-8. Lưu trình sản xuất FeV

8.7. PHƯƠNG PHÁP NHIỆT NHÔM VÀ DÙNG XỈ LUYỆN TRỰC TIẾP

8.7.1. Phương pháp nhiệt nhôm

Năng lực hoàn nguyên của nhôm rất lớn, nên hoàn nguyên V_2O_5 tương đối hoàn toàn. Nhiệt lượng toả ra của một đơn vị liệu lò là 4526 kJ/kg đủ cho luyện, nên có thể

luyện ngoài lò. Dùng nguyên liệu là V_2O_5 công nghiệp, hàm lượng $V_2O_5 > 95\%$. Nghiền nhỏ V_2O_5 công nghiệp (tạp chất Na_2O thấp nếu không tốn nhiều nhôm).

Nhôm hạt: $Al > 99\%$, độ hạt dưới 3 mm.

Phoi thép cắt nhỏ ~ 5 mm, $C < 0,5\%$.

Vôi đập nhỏ ~ 5 mm, $CaO > 85\%$.

Cần tính toán phối liệu trước khi luyện, theo kinh nghiệm của nhiều nhà máy đơn vị nhiệt phản ứng của liệu lò luyện FeV tốt nhất là 3140,1 ~ 3349,44 kJ/kg liệu lò.

Phương pháp nhiệt nhôm vượt quá trị số này nhiều cho nên trong liệu lò cho thêm vôi, cát manhezi để giảm lượng nhiệt của một đơn vị phát nhiệt.

Luyện trong lò ống, lò và áo lò phải sấy khô, liệu cần trộn đều.

Nhóm lửa: Có thể nhóm lửa phía trên hoặc phía dưới lò, chất nhóm lửa là BaO_2 và bột Al. Nhóm lửa phía trên ngay ở giữa. Phản ứng cháy mạnh dễ phun liệu ra ngoài giảm thu hồi nên thường hay nhóm ở dưới. Cách nhóm dưới là: Chất một ít liệu vào lò điểm hoá cùng với phản ứng tiến hành chất dần dần cho đến hết liệu (khoảng 10 - 15 phút). Chất liệu từ từ khống chế phản ứng ổn định. Phản ứng xong, nguội tự nhiên 15 - 20 h, lấy ra đập và đóng thùng.

Lượng nguyên liệu để sản xuất 1 tấn FeV là: 1,88 tấn V_2O_5 , 0,77 tấn nhôm hạt. Hiệu suất thu hồi vanadi 80 - 90%. Thành phần ferro: V 75 - 80%.

Thành phần xỉ: V_2O_5 5 - 6%, Al_2O_3 80 - 84%, CaO 1,5 - 2,0%, MgO 6 - 8%, SiO_2 0,2%. Xỉ này có thể dùng lại cho lò điện để thu hồi vanadi.

8.7.2. Dùng xỉ vanadi trực tiếp luyện FeV

1. Thường thành phần xỉ chứa vanadi như sau:

V_2O_5 5 - 13,19%, FeO 15 - 45%, SiO_2 7 - 17%, TiO_2 4 - 11%. MnO 1 - 6%, CaO 1 - 5%, MgO 1 - 12%, Cr_2O_3 1 - 3%. $P = 0,115 - 0,3\%$, kim loại sắt 15 - 25%. Đây là xỉ của luyện thép, muốn luyện được ferro phải làm giàu.

2. Hoàn nguyên trước xỉ chứa vanadi (làm giàu) gọi là phương pháp hoàn nguyên có tính lựa chọn. Tức là chọn một chất hoàn nguyên có thể hoàn nguyên oxit sắt trong xỉ để đạt được mục đích loại Fe giữ lại V, thường dùng chất hoàn nguyên là C, Si, Al, CaC ...

Do tính ổn định hoá lý của các oxit trong xỉ khác biệt nhau lớn. Ở một nhiệt độ nhất định nào đó C, Si, Al, CaC đều có thể lựa chọn hoàn nguyên oxit sắt. Thực tế chứng minh CaC là chất hoàn nguyên oxit sắt tốt nhất trong các chất hoàn nguyên C, Si và CaC. CaC hoàn nguyên ~ 80% FeO là thích hợp, không cần phải cho thêm CaO để điều chỉnh độ kiềm, tính lỏng xỉ tốt, độ xệt thấp.

3. Thao tác chính

Luyện trong lò điện hồ quang oxy hoá hoặc lò điện hồ quang hoàn nguyên.

1) Áo lò xây gạch manhezi.

Nguyên liệu: xỉ vanadi đập nhỏ < 40 mm, đất đèn chứa CaC càng cao càng tốt, lượng dùng tính cho hoàn nguyên 80% FeO theo lý thuyết đập nhỏ thành cục 10 - 30 mm.

2) Quá trình luyện. Trước tiên nhóm hồ quang (chất phoi thép rồi hạ điện cực phát hồ quang), cho hỗn liệu đã trộn đều gồm xỉ vanadi và đất đèn. Chát một lần (hoặc nhiều lần), dùng điện áp không nên quá cao mà tăng dần dần, khống chế nhiệt độ hoàn nguyên khoảng 1550 - 1600°C (tức 1823 - 1873K) là thích hợp. Độ kiềm không nên cao để tránh hoàn nguyên oxit vanadi. Quá trình nóng chảy có hiện tượng nổi bọt lên, liệu chảy xong tiếp tục tăng nhiệt sau khi mặt xỉ đã ổn định cho đến lúc không có khí thoát lên và có ngọn lửa xanh xuất hiện thì lập tức dùng và đổ ra. Xỉ có thành phần: V_2O_5 15 - 18%, Fe 3,5 - 6,0%, MnO 5,4 - 6,27%, CaO 2,21 - 2,82%, SiO_2 16,5%, TiO_2 ~ 15%, Cr_2O_3 1,25%. Phân ly tách Fe ra có thành phần: V < 1%, C 1,3 - 2,0%, Mn 0,3 - 0,6%, Si 0,05%, Cr 0,5% và vi lượng Ti. Khi ra lò tách xỉ và kim loại ra, thu hồi V 95 - 98%, tiêu hao điện 780 - 800 kW.h/ tấn xỉ giàu.

$$\text{Hệ số làm giàu V} = \frac{V_2O_5 \text{ trong xỉ giàu}}{V_2O_5 \text{ trong nguyên liệu đầu}} = 1,2 \div 1,3$$

Tẩm thực áo lò: ~ 8 kg/t xỉ giàu.

8.7.3. Luyện FeV từ xỉ giàu

Dùng phương pháp nhiệt điện silic.

Vanadi trong xỉ giàu tồn tại ở oxit có hoá trị thấp, kết cấu phức tạp, hoàn nguyên khó, hàm lượng V_2O_5 nghèo nên luyện nhiều xỉ khó hơn dùng nguyên liệu là V_2O_5 như ở trên. Trong xỉ chứa nhiều MnO, TrO_2 , Cr_2O_3 và một số tạp chất, do vậy cần phải chú ý lựa chọn chất hoàn nguyên. Chất khử CaSi có năng lực hoàn nguyên giữa Si và Al, nên dùng FeSi và CaSi làm chất hoàn nguyên là tốt.

1. Nguyên liệu và tính phối liệu

Nguyên liệu xỉ giàu, độ hạt 30 - 50 mm.

FSi75, độ hạt 17 - 30 mm.

CaSi (Ca 28 - 30%, Si 10%), độ hạt 10 - 30 mm.

Vôi: CaO > 85%, độ hạt 20 - 50 mm.

Tính phối liệu căn cứ vào các thành phần trong xỉ, lượng chất hoàn nguyên đủ hoàn nguyên hết oxit của Fe, V, Mn, và 1/5 oxit của Ti và Cr. 2/3 hoàn nguyên bằng FeSi75, còn 1/3 bằng CaSi, độ kiềm $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2,25$.

2. Thao tác chính

Chất phoi thép nhóm hồ quang, chất lần lượt hỗn liệu: xỉ, FeSi, vôi. Nhanh chóng nâng nhiệt để liệu lò chóng nóng chảy hoàn toàn, khuấy trộn, xem độ kiềm, tính lỏng của xỉ để kịp thời điều chỉnh, khi mẫu xỉ thay đổi thì chất CaSi qua cửa lò. Chất CaSi cần chậm, tất nhiên không ngừng lấy cào sắt khuấy trộn lò. Khi xỉ $\text{V}_2\text{O}_5 < 1\%$ có thể kết thúc nấu luyện.

Thành phần ferro: V 30 - 35%, Si 5 - 8%, Ti 2 - 4% , Mn 7 - 10% , C 0,8 - 1,5%, P 0,05 - 0,1% , S < 0,1%.

Thành phần xỉ: V_2O_5 0,5 - 1,5%, CaO 40 - 50%, SiO_2 13 - 18%.

Chú ý không nên chất CaSi quá sớm, quá sớm hiệu quả hoàn nguyên V_2O_5 không cao, tiêu hao nhiều, nhưng quá chậm thì trong ferro sẽ chứa Si và Ti thấp, nhưng C lại cao. Suất thu hồi luyện FeV 80 - 85%, tiêu hao điện 7100 kW.h/t (tức $25.560.10^6$ J) FeSi 430 kg/t, CaSi 180 kg/t.

Do vậy tổng luyện trực tiếp bằng xỉ vanadi đạt được suất thu hồi V 75 - 80%.

Tiêu hao điện 11.000 kW.h/t FeV (chứa 30% V).

Chương 9

LUYỆN FERROBO (FeB)

9.1. KÝ HIỆU VÀ CÔNG DỤNG

Bo (Boron) là chất phụ gia cho sản xuất thép. Cho B vào thép chỉ cần vi lượng (0,001 ~ 0,003%) đã có thể nâng cao tính thấm tôi của thép. Thép chứa 0,002 - 0,005% B đã có tính thấm tôi khá tốt. Cho vào khoảng 0,002 - 0,003% B trong thép chứa cacbon 0,35 - 0,4% đã có thể thay thế được một lượng nhất định nguyên tố hợp kim như Ni, Cr, Mo ... Cho nên B được ứng dụng rất rộng rãi trong sản xuất thép kết cấu.

Dạng tồn tại của B trong thép là hỗn hợp cùng tinh của borit sắt và cacbit sắt (iron boride, iron carbide), hàm lượng B 0,002 - 0,003% có ảnh hưởng lớn đến tính năng của thép sau tôi và ram nhiệt độ thấp (423 - 523K). B tăng độ bền kéo, nhiệt độ chảy và độ bền va đập của thép. B cải thiện được tính hàn của thép không gỉ, nâng cao độ bền nhiệt của thép và hợp kim bền nhiệt, nâng cao trở lực biến dạng và tính bền nhiệt vì khi hình thành borit kết tủa ở tinh giới làm sạch và cường hoá tinh giới.

Hàm lượng B trong gang đúc khoảng 0,01 - 0,06% cho tới 0,08 - 0,09%. Khi trong gang có nguyên tố B sẽ tiết ra các loại cacbit B có độ cứng rất cao. Thí dụ gang trắng 3,5 - 4% Ni, chứa 0,7 - 1,1% B có tính chịu mài mòn rất cao. Gang chứa B có thể dùng để chế tạo các loại xecmăng và xilanh.

Ferrobo có nhiều mác theo hàm lượng B như của Trung Quốc Bảng 9-1 và các nước khác xem phụ bảng 9-2, 9-3...

Bảng 9-1

Thành phần FeB của Trung Quốc (GB 5682 - 85)

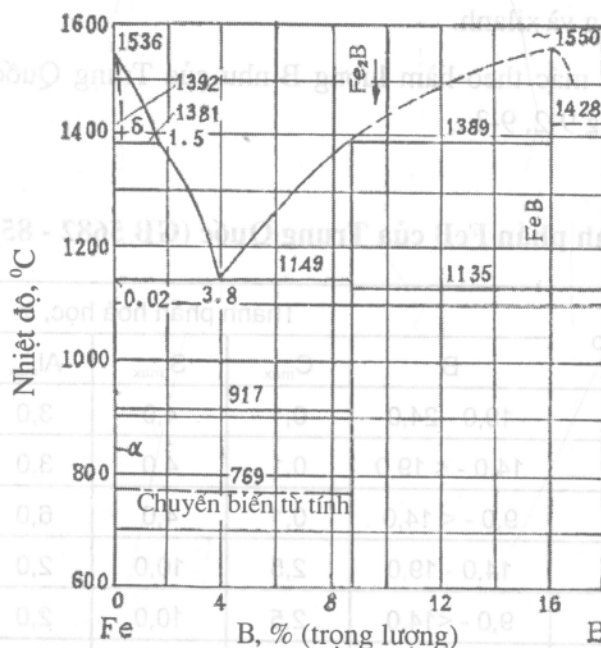
Phân loại	Mác ferro	Thành phần hoá học, %					
		B	C _{max}	Si _{max}	Al _{max}	S _{max}	P _{max}
Cacbon thấp	FeB ₂₂ C0,1	19,0 - 24,0	0,1	4,0	3,0	0,01	0,03
	FeB ₁₇ C0,1	14,0 - < 19,0	0,1	4,0	3,0	0,01	0,01
	FeB ₁₂ C0,1	9,0 - < 14,0	0,1	4,0	6,0	0,01	0,01
Cacbon trung bình	FeB ₁₇ C2,5	14,0 - 19,0	2,5	10,0	2,0	0,1	0,2
	FeB ₁₂ C2,5	9,0 - <14,0	2,5	10,0	2,0	0,1	0,2
	FeB ₇ C2,5	4,0 - <9,0	2,5	15,0	3,0	0,1	0,2

9.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA BO VÀ HỢP CHẤT CỦA BO

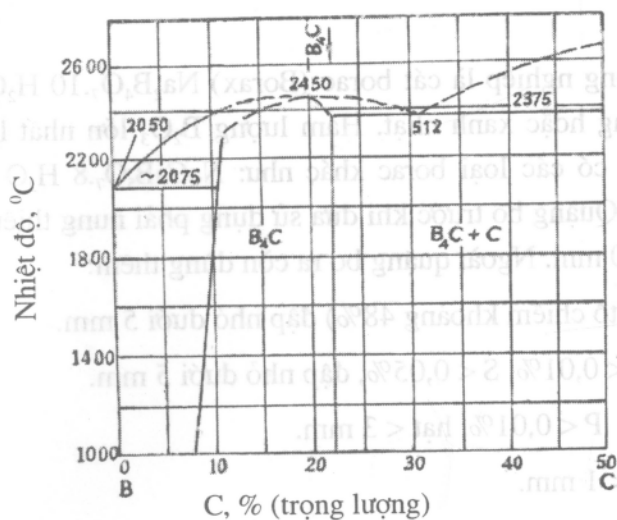
1. Bo tồn tại trong vỏ Trái Đất khoảng 300 ppm. Hầu như tồn tại ở dạng oxit, có hai dạng thức tồn tại là vô định hình và tinh thể. Dạng vô định hình bột màu nâu, dạng tinh thể màu đen. Tính chất hoá lý của bo như sau:

Trọng lượng nguyên tử	10,81
Hoa trị	2, 3, 5
Tinh thể	hình lục phương
Mật độ ở 20°C:	
Dạng tinh thể, g/cm ³	2,33
Dạng vô định hình, g/cm ³	2,45
Nhiệt độ chảy, K	2300
Nhiệt độ sôi, K	4200
Nhiệt nóng chảy, kJ/mol	22,2
Nhiệt hoá hơi, kJ/mol	214,25
Nhiệt dung, J/(g.K)	1,29

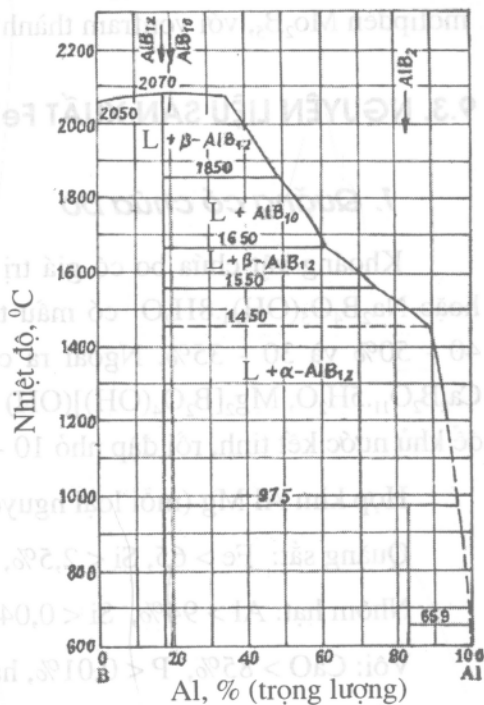
Ở nhiệt độ thường bo là một nguyên tố không linh hoạt, ở nhiệt độ cao tính linh hoạt tăng lên.



Hình 9-1. Giản đồ trạng thái Fe-B



Hình 9-2. Biểu đồ trạng thái B-C



Hình 9-3. Biểu đồ trạng thái B-Al

2. Bo và sắt: Biểu đồ trạng thái Fe-B xem ở hình 9-1. Có 2 hợp chất Fe_2B nhiệt độ chảy 1662K và FeB nhiệt độ chảy 1813K. Hợp kim Fe-B chứa B 12 - 16% nhiệt độ chảy 1753 - 1823K, chứa B 20% nhiệt độ chảy là 1701K.

3. Các oxit của bo có B_2O_3 , B_4O_5 , B_2O_2 .

Năng lượng tự do tạo ra B_4O_5 và B_2O_3 có thể tính theo công thức sau:

$$\Delta G^0 = -973667,5 + 172,27T$$

B_2O_3 là gốc của axit, tỷ trọng giảm khi nhiệt độ tăng, là hợp chất chế tạo axit boric.

4. Bo và cacbon. Cacbit ổn định của bo có B_4C , B_6C và B_2C . Độ cứng của cacbit bo khá cao, chỉ đứng sau kim cương, cho nên được dùng để chế tạo vật liệu khoan và mài thay cho kim cương. Biểu đồ trạng thái của B-C như ở hình 9-2.

5. Bo và nitơ. Hợp chất ổn định của bo và nitơ là BN, nhiệt tạo thành là $\Delta H = -29260 \text{ cal } (-122506 \text{ J})$, nhiệt độ chảy là 3273K.

6. Bo và nhôm trong biểu đồ trạng thái B-Al (hình 9-3) có hai hợp chất AlB_2 và AlB_{12} nhưng chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao.

7. Bo và silic có hai hợp chất B_3Si và B_6Si .

Ngoài ra bo kết hợp với titan: TiB_2 , với vanadi: VB_2 , với niobi: NbB_2 , với molipden Mo_2B_5 , với vonfram thành W_2B_2 ...

9.3. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT FeB

1. Quặng có chứa bo

Khoáng vật chứa bo có giá trị công nghiệp là cát borac (Borax) $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ hoặc $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ có màu trắng hoặc xanh nhạt. Hàm lượng B_2O_3 lớn nhất là 40 - 50% và 30 - 35%. Ngoài ra còn có các loại borac khác như: $NaCaB_5O_7 \cdot 8 H_2O$, $Ca_2B_2O_{11} \cdot 5H_2O$, $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$... Quặng bo trước khi đưa sử dụng phải nung thiêu để khử nước kết tinh, rồi đập nhỏ 10 - 20 mm. Ngoài quặng bo ra còn dùng thêm:

Hợp kim Al Mg (mỗi loại nguyên tố chiếm khoảng 48%) đập nhỏ dưới 5 mm.

Quặng sắt: Fe > 65, Si < 2,5%, P < 0,01%, S < 0,05%, đập nhỏ dưới 5 mm.

Nhôm hạt: Al > 94%, Si < 0,04%, P < 0,01%, hạt < 3 mm.

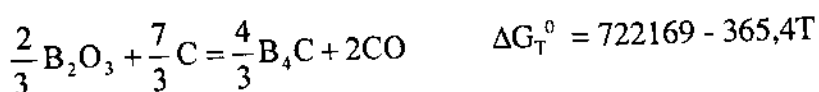
Vôi: CaO > 85%, P < 0,01%, hạt < 1 mm.

Vẩy sắt sạch khô (thường lấy ở xưởng cán qua xử lý làm sạch) yêu cầu Fe > 65%
P < 0,05%

KClO₃ yêu cầu độ thuần trên 99%, nước dưới 0,2%, hạt dưới 5 mm ...

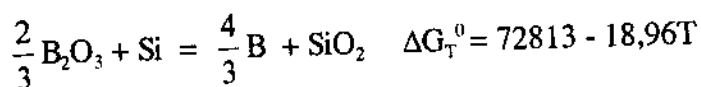
9.4. NGUYÊN LÝ LUYỆN FeB

1. Dùng cacbon hoàn nguyên



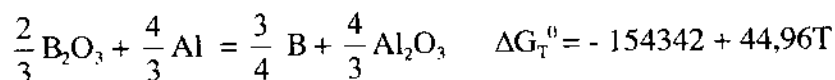
B_4C rất ổn định nên sản xuất ferro sẽ chứa nhiều cacbon. Trên thế giới có nước sử dụng phương pháp nhiệt điện cacbon như Mỹ, Nhật Bản, nhưng có nước hầu như không dùng phương pháp này (Nga, Trung Quốc).

2. Dùng silic hoàn nguyên

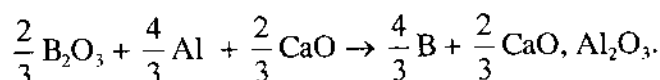


Phương pháp này thu được ferro chứa B thấp nhưng Si cao, tuy C rất thấp.

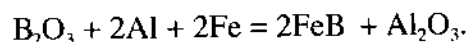
3. Dùng nhôm hoàn nguyên



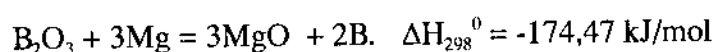
Nếu phản ứng trên có CaO tồn tại thì phản ứng sẽ là:



Khi có Fe tồn tại B sẽ tạo thành FeB, làm cho phản ứng dễ tiến hành và trong ferro hợp kim sẽ chứa Al thấp:



Có Mg tồn tại cũng sẽ hoàn nguyên B_2O_3 theo phản ứng sau:



Như vậy trong quá trình luyện FeB dùng hợp kim Al-Mg làm chất hoàn nguyên, vì do có Mg hoàn nguyên, tăng nhiệt lượng toả ra của phản ứng làm cho xỉ và ferro dễ tách ra.

9.5. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FeB BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT NHÔM

Lưu trình công nghệ xem hình 9-4.

Phối liệu: Giả sử luyện FeB chứa B 20%:

Borite: 100 kg, hợp kim Al-Mg: 38 – 42 kg, bột mangie + nhôm hạt 58 – 61 kg, quặng sắt 25 kg, KClO_3 19 - 22 kg.

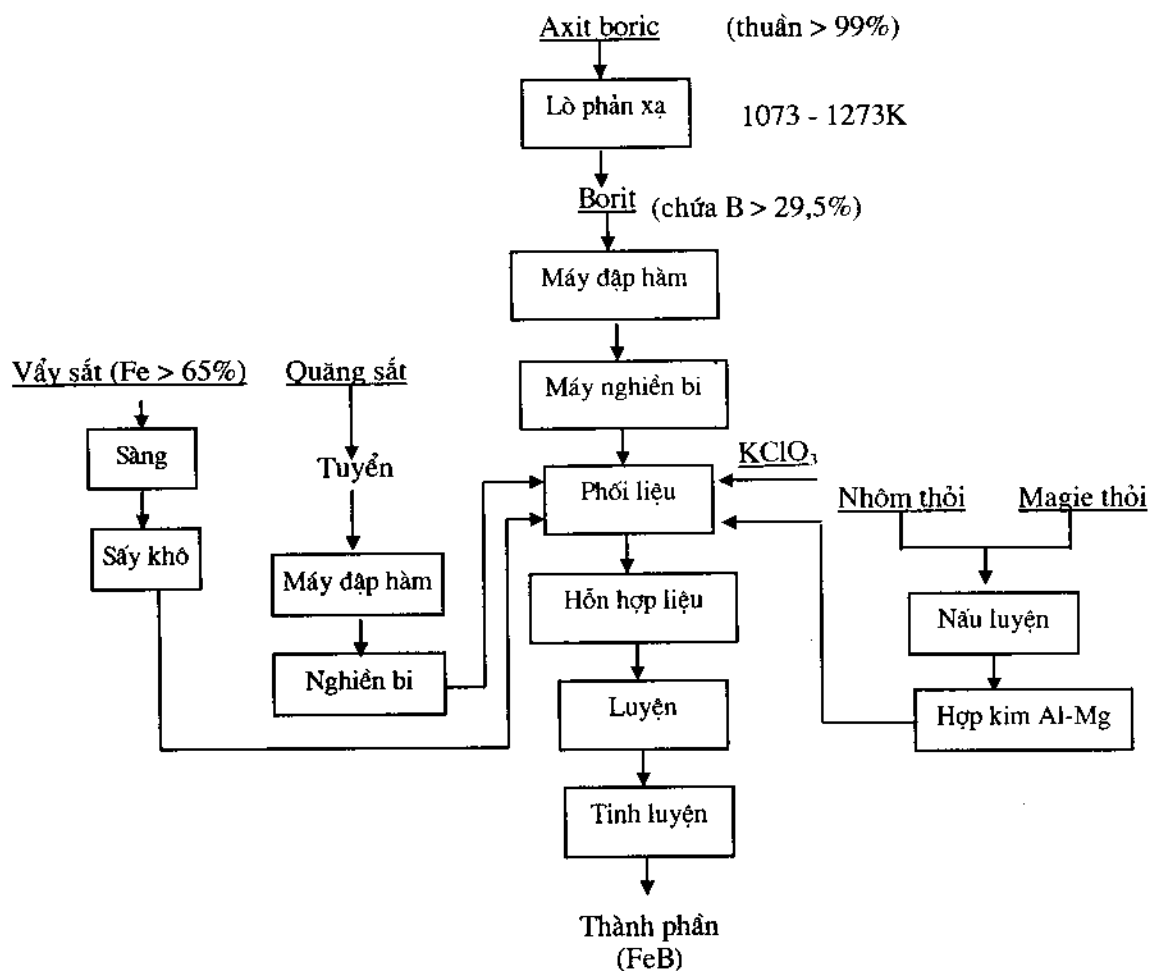
Luyện FeB chứa B 15%:

Borite 100 kg, Al-Mg 38 - 42 kg, nhôm hạt 85 - 90 kg, quặng sắt 75 kg, KClO_3 9 - 10 kg, vôi 10 kg.

Để dễ tách ferro và xỉ của phương pháp nhiệt nhôm hoàn nguyên B_2O_3 , yêu cầu lượng phát nhiệt cho 1 đơn vị liệu phải đảm bảo 700 - 800 kcal (x 4,18 kJ)/kg liệu lò; KClO_3 dễ bị Mg, Al hoàn nguyên toả ra một lượng nhiệt rất lớn. Nên dùng Mg và KClO_3 thay thế một phần Al có thể tăng lượng phát nhiệt của phản ứng, có lợi cho tách rời xỉ và ferro, nâng cao hiệu suất thu hồi B. Dùng vẩy sắt có thể thu được ferro chứa Si và P thấp.

Liệu lò cần trộn đều nung nóng trên 333K. Thứ tự nạp liệu: Borite → Bột Al → Mg → Vẩy sắt → Quặng sắt → KClO_3 , vôi và Al hạt.

Chú ý: Nhôm hạt, Al-Mg và KClO_3 rất dễ cháy nên để riêng, cấm để chung lại với nhau. Khi trộn liệu tránh va đập mạnh các thanh sắt để sinh ra tia lửa.



Hình 9-4. Lưu trình công nghệ sản xuất FeB

Công nghệ luyện:

Lò luyện có đáy, thân và chụp. Đáy đặt trên xe có thể di chuyển, thân lò hình ống trong xây gạch manhezi có lỗ tháo xỉ. Trước khi luyện lấy gỗ hoặc bùn vữa nút chặt. Đáy lò cần phủ lớp cát manhezi dày khoảng 50 – 100 mm.

Quá trình luyện: Nạp liệu xong ở trên "điểm hoà" dùng $KClO_3$ và bột Al-Mg làm chất nhóm lửa. Lấy giấy nhóm lửa. Sau khi điểm hoà phản ứng rất mãnh liệt. Liệu nạp khoảng 2200 kg, phản ứng chỉ 1 đến 2 phút kết thúc. Để lắng 2 - 3 phút, ra xỉ. Sau 2 giờ tháo thân lò để ferro chóng nguội.

Khi luyện không bình thường là phun bắn do liệu ướt, liệu ướt không đều hoặc lượng phát nhiệt quá cao. Nhưng lượng phát nhiệt quá thấp thì sau khi lắng 2 - 3 phút xỉ khó tháo và tách ra khỏi ferro.

Ferro sau khi để nguội, đập nhỏ làm sạch xỉ và xử lý bề mặt có thể đóng thùng cho vào kho xuất xưởng.

Xỉ có thể dùng làm vật liệu chịu lửa hoặc đá mài.

Thành phần ferro có thiên tích hàm lượng B trên và dưới chênh nhau đến 1%, C cũng chênh nhau tới 0,1% (trên cao dưới thấp).

9.6. LUYỆN FeB TRONG LÒ ĐIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP LUYỆN TÍCH CỤC

9.6.1. Luyện ferrobo trong lò điện

Áo lò điện đầm bằng hồ điện cực (chiều dày khoảng 150 - 180 mm), nồi lò xây bằng gạch manhezi, đáy phủ một lớp cát manhezi. Nồi lò đặt lên xe có thể di rời thay thế. Công suất cho một đơn vị dung tích lò 570 kVA/m³ (điện áp làm việc 82 V, dòng điện 7230 A). Máy nạp liệu xoắn ốc. Liệu lò bao gồm liệu nhóm lò (250 kg vẩy sắt, 250 kg quặng B, 170 kg nhôm hạt), liệu chính (3750 kg quặng B, 1300 kg nhôm hạt) và chất lắng (1250 kg vẩy sắt và 450 kg nhôm hạt).

Để giảm giá thành, có thể sử dụng phoi nhôm thay cho nhôm hạt. Phoi nhôm sấy khô ở nhiệt độ 670 - 773, sàng loại tạp chất.

Do tỷ trọng của ferro nhỏ cho nên sử dụng thêm sắt hiệu quả tương đối tốt, hiệu suất luyện có thể tăng từ 50% lên 70%, giảm tiêu hao Al được 40%.

Chất liệu nhóm lò trước, rồi mới cấp điện phát hồ quang, hồ quang phát giữa điện cực và phoi thép trong liệu lò đốt cháy liệu nhóm. Đợi liệu nóng chảy hết và đã nâng được nhiệt độ, chất dẫn và đều liệu chính quanh lò, nhắc điện cực lên cho chất lắng tiếp vào, từng hạt ferro chảy xuống trộn lẫn vào trong xỉ và lắng dần xuống đáy. Kết thúc nấu liệu tháo xỉ để lại ferro nguội cùng lò, nhưng tốt nhất nên tháo ra đúc vào khuôn giảm được mức độ thiên tích.

Phương pháp luyện ferro lò điện có thể tinh luyện giảm tạp chất, thay đổi được thành phần xỉ và tính lỏng của xỉ, đồng thời có thể lựa chọn nhiệt độ nóng chảy thích hợp. Phương pháp này giảm được lượng tiêu hao nhôm (giảm được tới 45%, nâng cao được hàm lượng B (B 7 - 12%, Si 7 - 11%, Al 6 - 12%), B₂O₃ trong xỉ 8 - 11%).

Luyện 1 tấn FeB (B 5%) tiêu hao hết 1100 kg quặng B (B₂O₃ 25%), 60 kg axit boric, 590 kg phoi nhôm, 17 kg nhôm thổi, 145 kg phoi thép và 435 kg vẩy sắt. Điện 700 kW.h, suất thu hồi B 55%.

Dùng phương pháp luyện có nóng chảy quặng trước có thể cải thiện được một số chỉ tiêu, do khử đi được lưu huỳnh của muối sunfat nên đã giảm được lượng tiêu hao nhôm (Phản ứng tương hỗ giữa Si và Al tiêu hao mất khoảng 19% Al).

9.6.2. Luyện theo phương pháp tích cực

Ở Nga luyện FeB ($\Phi B_0 \sim \Phi B_1$) chứa B 14 - 20% thường dùng phương pháp tích cực trong lò điện.

Nguyên liệu: Borat hoặc oxit bo và nhôm hạt.

Quá trình luyện: Sau khi nhóm lửa nóng chảy hỗn liệu, cấp điện nóng chảy xong toàn bộ liệu, tiếp tục kéo dài 10 - 15 phút. Dùng điện cho hỗn liệu chất lỏng, sau 4 - 5 phút tháo hết xỉ. Còn giữ lại phần kim loại để trong lò và để nguội đến đông đặc hoàn toàn. Lấy ra tách riêng cục ferro và xỉ, tinh chỉnh, đập, đóng thùng.

Kết quả luyện được FeB chứa B 15 ~ 22 %, Si 2 - 3%, Al 3 - 6%, C 0,03 ~ 0,20%, P và S 0,01 ~ 0,02%.

Thành phần xỉ: Al_2O_3 68%, B_2O_3 6%, CaO 12%, FeO 3%, MgO 10%, SiO_2 1%, B tồn tại trong xỉ chủ yếu ở dạng $2CaO.B_2O_3$. Thành phần chính là Corundum (30 ~ 45%) và Spinel $MgO.Al_2O_3$ (35 - 40%). Suất thu hồi B ~ 61%. Tổn thất B như sau:

Vào xỉ 21,4%, trong phế liệu 9,6%, bốc hơi ~ 7,3%.

Luyện 1 tấn FeB (5%B):

Tiêu hao borax	325	kg
Hoặc oxit bo	455	kg
Nhôm hạt	320/300	kg
Quặng sắt	650/655	kg
Vôi	80/175	kg
Điện	390/455	kW.h

Chú thích tử số là dùng Borax còn mẫu số là dùng oxit B.

9.7. LUYỆN HỢP KIM NIKENBO VÀ CROMBO

9.7.1. Luyện hợp kim nikenbo ngoài lò

Luyện theo cách điểm lửa phía trên, áo lò xây gạch manhezi. Lượng phát nhiệt của một đơn vị liệu là 5,23 kJ/kg. Tốc độ nạp liệu 350 kg/m².phút. Phản ứng tiến hành mãnh liệt.

Thành phần liệu gồm:

Borite (oxit bo), 100 kg, vôi 20 kg, oxit niken 68 kg.

Hợp kim nhôm magie (50% Mg) 68 kg, nhôm hạt 50 kg.

9.7.2. Luyện hợp kim nikenbo trong lò điện

Điện áp luyện ~ 64 V. Cho liệu là quặng vào lò điện, thông điện khoảng 29 - 30 phút nóng chảy một phần, để bảo vệ nồi lò lắng 5 - 10 phút. Sau đó cho điện hoàn nguyên vào, đợi nóng chảy xong, cho chất lắng phủ lên bề mặt, sau đó lại gia nhiệt ~ 10 phút tháo xỉ, tắt điện. Sau 30 - 40 phút lấy hợp kim ra và đập nhỏ cho vào thùng. Thành phần hợp kim: B 13%, Al 17%, S 1,5%, C 0,10%, P < 0,08%, S < 0,01%, ngoài ra là niken.

Thành phần liệu lò: Borite 100 kg, vôi 40 kg, oxit niken 93 kg, nhôm hạt 84 kg.

9.7.3. Luyện hợp kim crombo

Luyện trong lò điện áo lò đầm bằng cát manhezi.

Thành phần liệu bao gồm: oxit bo (B_2O_3 52 - 55%): 62,5kg, oxit crom 100 kg, nhôm hạt 64,6 kg.

Nóng chảy liệu, lắng 10 - 15 phút, ngừng điện cho hỗn liệu oxit crom và crom phủ trên mặt.

Thành phần hợp kim crombo: B 9,28%, Si 0,80%, Al 0,982, Fe 0,041%, Cr 86,8%, C 0,038%.

Thành phần xỉ: B_2O_3 < 8% , Cr_2O_3 10%, Al_2O_3 77 - 80%.

Tiêu hao nguyên liệu để sản xuất 1 tấn hợp kim là:

Oxit bo 940 kg, oxit crom 1500 kg, nhôm hạt 970 kg, thu hồi B 70%, thu hồi crom 80%.

Chương 10

LUYỆN FERRONIABI (FeNb)

10.1. KÝ HIỆU VÀ CÔNG DỤNG

Mác ferro và thành phần hoá học của ferroniobi theo tiêu chuẩn GB 7737 - 87 của Trung Quốc xem bảng 10-1.

Bảng 10-1

Mác ferro	Thành phần hoá học, %						
	Nb + Ta	Ta	Al	Si	C	S	D
	≤						
FeNb70	70 - 80	0,8	3,8	1,5	0,04	0,03	0,04
FeNb60A	60 - 70	0,5	2,0	0,4	0,04	0,02	0,02
FeNb60B	60 - 70	0,8	2,0	1,0	0,05	0,03	0,05
FeNb50A	50 - 60	0,8	2,0	1,2	0,05	0,03	0,05
FeNb50B	50 - 60	1,5	2,0	4,0	0,05	0,03	0,05

Trong công nghiệp sản xuất thép, niobi là chất hợp kim hoá, niobi trong thép không gỉ và thép bền nhiệt có thể nâng cao được tính dẻo và tính chống ăn mòn; trong thép kết cấu cải thiện được tính hàn, tăng độ bền và tính dẻo, đồng thời tránh được hiện tượng ăn mòn theo đường hàn. Niobi là nguyên tố hợp kim không thể thiếu được của thép bền nhiệt và hợp kim bền nhiệt, Nb nâng cao độ bền và làm cho tinh thể nhỏ mịn, hạn chế tinh thể không lớn lên khi ở nhiệt độ cao. Kết hợp với cacbon thành cacbit có thể loại bỏ được cacbit crom kết tủa có tác hại lớn đối với thép không gỉ, nâng cao khả năng chống ăn mòn. Niobi và hợp kim của nó được sử dụng nhiều trong công nghiệp điện tử, hoá học, công nghiệp nhẹ, chế tạo máy bay, tên lửa ...

Lượng niobi có trong thép không gỉ thường cho vào nhiều hơn 8 đến 10 lần hàm lượng cacbon là có thể nâng cao khả năng chống ăn mòn của thép lên rất nhiều.

10.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA NIOBI VÀ HỢP KIM CỦA NÓ

Niobi là nguyên tố nhóm 5 trong bảng tuần hoàn Mendeleev có trong vỏ Trái Đất khoảng $3,0 \cdot 10^{-5}$ đứng thứ 64, thuộc loại kim loại hiếm, nhiệt độ chảy cao.

Trọng lượng nguyên tử 92,91

Hoá trị	2, 3, 4 và 5
Nhiệt độ chảy	2741K
Nhiệt độ sôi	5173K
Tỷ trọng	8,6 g/cm ³
Tinh thể	hình lập phương

Kim loại niobi màu tro, có tính dẻo tốt, trong không khí rất ổn định, ở nhiệt độ 473K bắt đầu oxy hoá tạo ra một màng mỏng rất đặc chắc. Màng này sẽ cản trở sự khuếch tán của oxy vào phía trong khiến kim loại không bị oxy hoá. Nhiệt độ cao hơn 673K tạo thành Nb₂O₃ bột màu trắng nhiệt độ chảy ở 1733K, mang tính axit. Nhiệt độ bốc hơi của Nb ở 2304 - 2596K tính theo công thức:

$$\lg P = - \frac{40169}{T} + 8,872 \text{ (atm)} (\times 101.325 \text{ Pa})$$

Cacbit của niobi có: Nb₄C đến NbC

Nhiệt tạo thành của NbC là:

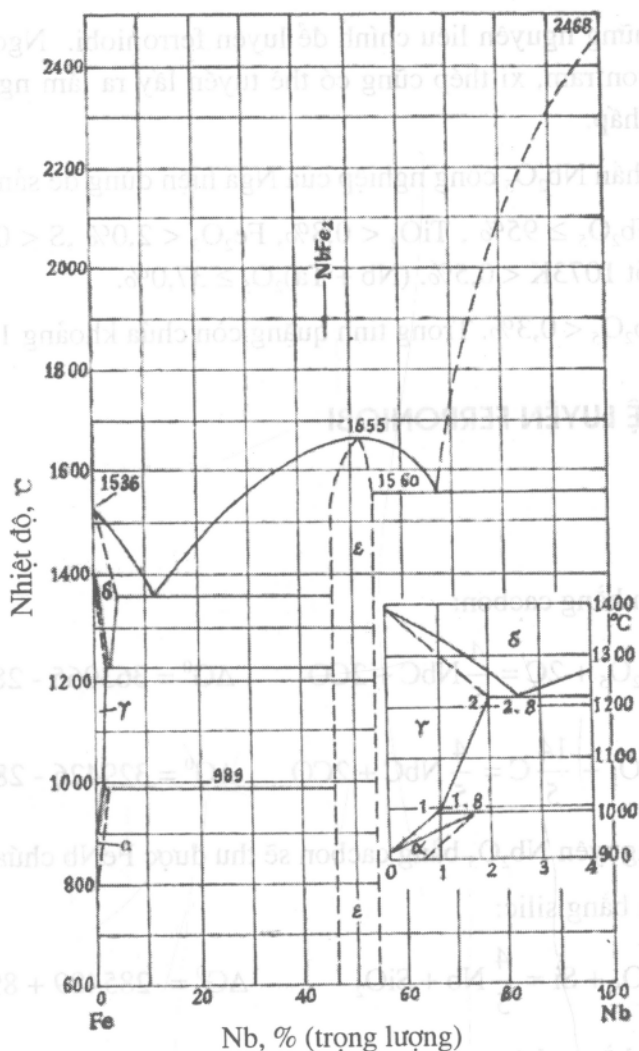
$$\Delta H_{298} = 139.098,4 \text{ J nhiệt độ chảy giữa } 3973 - 4073\text{K}$$

Niobi kết hợp với silic tạo thành hàng loạt hợp chất: Nb₄Si, Nb₅Si₃, NbSi₂ với nhiệt độ chảy lần lượt là 853K, 2753K và 2433K. Nb₅Si₃ sau khi nóng chảy ở nhiệt độ 2753K thì biến thành tinh thể tứ phương và lục phương.

Niobi kết hợp với oxy tạo thành hàng loạt oxit: NbO, NbO₂, NbO₂O₄, Nb₂O₅. Nhiệt tạo thành Nb₂O₄ là $\Delta H_{298} = 193.890,71 \text{ J}$, Nb₂O₅ là oxit tính axit, còn các oxit khác biến thành oxit bazơ theo lượng oxy giảm.

Niobi kết hợp với sắt hình thành FeNb₂, cũng có thể hình thành Fe₂Nb chứa Nb 30 - 50%, nhiệt độ chảy giữa 1773 - 1923K (hình 10-1).

Niobi kết hợp với nhôm hình thành hàng loạt hợp chất: Nb₃Al, Nb₂Al, NbAl₃, Al hoà tan trong kim loại Nb tới 5%.



Hình 10-1. Biểu đồ trạng thái Fe-Nb

10.3. KHOÁNG VẬT CHỨA NIOBI VÀ QUẶNG NIOBI

Trong tự nhiên khoáng vật có chứa niobi phân bố tương đối rộng. Nhưng phần lớn vẫn là quặng nghèo. Hàm lượng trong vỏ Trái Đất chỉ có 0,001% (100 ppm). Thường cộng sinh với tantan (Ta).

Có mấy loại khoáng vật chứa niobi đáng kể sau:

1. Tantalite (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆ chứa (Nb₂O₅ + Ta₂O₅) 82 - 86%.

2. Khoáng vật (Na, Ca ...)₂ (Nb, Ti)₂O₆ (F, OH).

Chứa Nb₂O₃ 37,5 - 56,6% và Ta₂O₅ tới 5,8%.

3. Niobatnatri (Na, Ca, Sr, Ce) (B, Ti) O₃ chứa Nb₂O₅ khoảng 11% và Ta₂O₅ 1%.

Trên đây là những nguyên liệu chính để luyện ferroniobi. Ngoài ra trong một số xỉ như xỉ thiếc, xỉ vonfram, xỉ thép cũng có thể tuyển lấy ra làm nguyên liệu sản xuất ferro niobi phẩm vị thấp.

Thí dụ thành phần Nb_2O_5 công nghiệp của Nga hiện dùng để sản xuất:

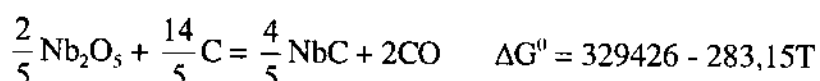
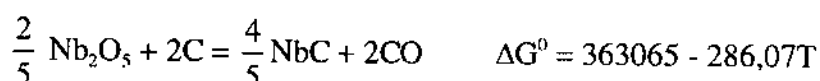
H60 Φ - 0 : $Nb_2O_5 \geq 95\%$, $TiO_2 < 0,8\%$, $Fe_2O_3 < 2,0\%$, $S < 0,03\%$, $C < 0,05\%$, $P < 0,10\%$, nung nóng $1073K < 0,5\%$. $(Nb + Ta)_2O_5 \geq 37,0\%$.

Ta_2O_5 trong $Nb_2O_5 < 0,3\%$. Trong tinh quặng còn chứa khoảng $12\% ZrO_2$.

10.4. CÔNG NGHỆ LUYỆN FERRONIABI

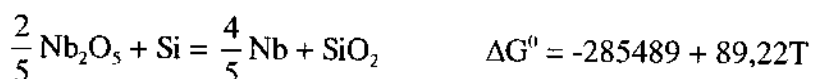
10.4.1. Nguyên lý

1. Hoàn nguyên bằng cacbon:

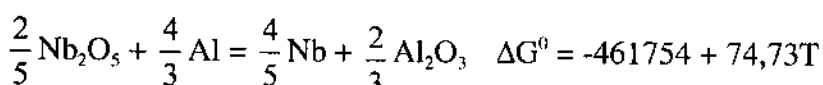


Như vậy hoàn nguyên Nb_2O_5 bằng cacbon sẽ thu được FeNb chứa C cao:

2. Hoàn nguyên bằng silic:



3. Hoàn nguyên bằng nhôm:



Các phản ứng trên đều dễ tiến hành. Về lý thuyết nhiệt độ bắt đầu phản ứng của hoàn nguyên bằng cacbon là $1373K \div 1163K$, nên có thể sử dụng C làm chất hoàn nguyên được. Nhưng trên thực tế thì phần lớn FeNb dùng để luyện thép cacbon thấp (thép không gỉ chịu ăn mòn axit) mà dùng cacbon làm chất hoàn nguyên sẽ tăng hàm lượng cacbon trong ferro, bởi vậy người ta thường không dùng cacbon làm chất hoàn nguyên.

Dùng silic hoàn nguyên Nb_2O_5 sẽ có một phần oxit hoá trị thấp chưa hoàn nguyên, nếu tiếp sử dụng silic hoàn nguyên oxit hoá trị thấp sẽ sinh ra ferro chứa silic cao. Dùng phương pháp này niobi vào xỉ tương đối nhiều, tổn thất niobi lớn, suất thu hồi thấp ~ 70%, hàm lượng Si trong ferro lên đến 12%, cho nên phương pháp nhiệt silic cũng ít được sử dụng.

Dùng phương pháp nhiệt nhôm để sản xuất ferro dựa theo phản ứng $2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Suất thu hồi lớn nhất quyết định ở nồng độ cân bằng của (Nb_2O_5) trong xỉ và [Nb] trong ferro. Phản ứng hoàn nguyên của phương pháp nhiệt nhôm ở nhiệt độ 2000 - 2310K. Ở nhiệt độ 2000K suất thu hồi Nb lên đến 99,93%, 2310K là 99,67%, ở phương pháp nhiệt nhôm cứ 1 kg Nb_2O_5 toả ra một nhiệt lượng 3207,08 kJ. Trong tinh quặng đá màu vàng xanh chứa rất nhiều oxit khó chảy và nước tinh thể, cho nên đơn vị nhiệt lượng của phản ứng hoàn nguyên là 46,055 - 50,292 kJ/mol liệu lò, thấp hơn nhiệt lượng cần thiết của luyện công nghiệp rất nhiều, vì vậy cần cho thêm quặng sắt và natri hoặc clorat kali.

Nhiệt lượng hoàn nguyên Nb_2O_5 nguyên chất và quặng sắt đủ tiến hành bình thường, không cần phải cho thêm chất phát nhiệt.

10.4.2. Quá trình luyện

1. Nguyên liệu

Nguyên liệu chủ yếu bao gồm oxit niobi, quặng sắt, nhôm hạt và vôi.

1) Oxit niobi Nb_2O_5 98,5%, Ta 0,25%, SiO_2 0,05%, P 0,015%, S 0,010%. Trước khi luyện vôi viên (trộn với nước), viên $\Phi 20$ mm) sấy khô ở nhiệt độ 523-623K.

2) Quặng sắt: Σ Fe 68,24%, FeO 18,76%, MnO 0,05%, SiO_2 1,36%, Al_2O_3 0,67%, P 0,006%.

3) Nhôm hạt: Al 99,34%, FeO 0,026%, Si 0,2%, Ca 0,015%.

4) Vôi: CaO 74,23%, MgO 0,34%, Al_2O_3 0,32%, SiO_2 0,58%, Al_2O_3 0,76%, P 0,008%.

Ngoài ra là một số liệu phụ như muối tinh khiết NaCl và sắt công nghiệp.

2. Phối liệu

Căn cứ vào tính phối liệu và kinh nghiệm thao tác thực tế xác định: Nb_2O_5 100 kg, nhôm hạt 56,3 kg, KCl 11,3 kg, quặng sắt 21,3 kg, vôi 1,8 kg, sắt công nghiệp 1 kg.

Nhiệt phản ứng của 1 đơn vị liệu lò khống chế trong phạm vi 2888,892 - 2930,76 kJ/kg.

3. Lò luyện và quá trình luyện

Thường dùng lò ống bằng gang đúc, trong xây gạch manhezi, đáy đệm một lớp cát manhezi (1 - 2 mm) cao khoảng 80 mm. Trước khi luyện sấy nóng 30 - 40 phút làm cho gạch phát hồng (773 - 873K).

Dùng phương pháp luyện điểm hoá phía dưới, sau khi nhóm cháy lửa liệu lò phía dưới, căn cứ vào tình trạng phản ứng mà chất dẫn liệu còn lại vào lò đợi cho đến lúc phản ứng kết thúc, nguội tự nhiên tách riêng xỉ và ferro.

Thành phần luyện FeNb: Nb 75,42 - 77,30%, Ta 0,068 - 0,076%, C 0,055 - 0,062%, S 0,0108 - 0,0184%, Al 3,96 - 4,76%, Si 1,45% - 1,77%, Ca 0,004 - 0,005%, P 0,0184 - 0,0204%.

4. Cách nâng cao hiệu suất thu hồi niobi

- 1) Vê viên bột Nb_2O_5 có thể nâng cao suất thu hồi, đạt 95%.
- 2) Chất hoàn nguyên Al không được quá nhiều, nếu không hàm lượng Al trong ferro sẽ tăng lên trên 4,5%, như vậy ferro dễ vỡ bột tạo ra tổn thất ferro.
- 3) Nhiệt phát của một đơn vị liệu lò không nên quá cao và quá thấp, quá cao thì phun bắn, quá thấp thì xỉ đặc, hạt kim loại bị găm lại trong xỉ, nhiều nhiệt lượng cho đơn vị liệu, thích hợp nhất là trong phạm vi 2888,8 - 2931 kJ/kg.

10.4.3. Thu hồi lại niobi trong xỉ và sản xuất hợp kim FeMnNb

Trong xỉ còn chứa niobi có thành phần như sau:

Nb_2O_5 0,151 - 0,535% , Re_xO_y 0,70 ~ 1,54% , T_{Fe} 10,40 - 20,6%, SiO_2 12,70 - 22,95% , Al_2O_3 2,18 - 4,29%, CaO 30,15 - 41,70%, MgO 7,53 - 21,53%, MnO 2,205 - 8,20%, P_2O_5 2,90 - 11,2% , S 0,188 - 0,189 % , F 0,35 - 1,60%.

Đây là nguyên liệu để luyện hợp kim FeMnNb theo lưu trình lò cao - lò thổi - lò điện. Sản phẩm lò cao có thành phần: C 3,0 - 3,2%, Si 0,7 - 0,9%, Mn 8,0 - 12,0%, P 6,0 - 8,0%, S < 0,006%, Nb 0,7 - 0,8%, Ti < 0,5%.

Sản phẩm lỏng cho vào lò thổi thổi luyện đến lúc ngọn lửa tắt xuống, cào xỉ lấy xỉ ra sẽ có thành phần xỉ:

Nb_2O_5 4,5 - 6,5% , SiO_2 10 - 17% , Al_2O_3 2,0 - 4,0% , FeO 6 - 10% , P_2O_5 2 - 4%, ngoài ra là sắt kim loại và một số chất khác 10 - 15%.

Sau khi loại bỏ kim loại và giảm photpho trong xỉ đưa vào lò điện nóng chảy khử sắt, nóng chảy xỉ khống chế nhiệt độ thấp cho vào khoảng 0,5 - 1,0% bột than cốc để giữ cho Nb_2O_5 ít bị hoàn nguyên mà chỉ hoàn nguyên P_2O_5 và FeO, cuối cùng được xỉ niobi chứa photpho thấp. Xỉ làm nguội tách riêng kim loại và xỉ. Dùng xỉ làm nguyên liệu cho vào lò điện luyện ferro, chất hoàn nguyên là bột than cốc < 3 mm và vôi tạo xỉ. Thực tế cho biết có thể hoàn nguyên được (Nb_2O_5) tới 90% và (MnO) 70%, Σ FeO 90% , P_2O_5 95%.

Phối liệu tính theo cacbon chứa trong ferro 6%, tổng lượng bột than cho vào 15%. Độ hạt của xỉ 50 - 100 mm, vôi 30 - 60 mm, tính lượng vôi cho vào theo hàm lượng SiO_2

đạt độ kiềm 0,8 - 1,2 là hợp lý. Áo lò điện bằng gạch cacbon. Dùng điện áp thấp nhóm hồ quang. Khi luyện thử dùng điện áp cao, dòng điện cao. Sau khi liệu nóng chảy hoàn toàn cứ cách khoảng 15 - 20 phút cho bột than vào hoàn nguyên. Thời gian luyện khoảng 40 - 60 phút. Thành phần hợp kim luyện được:

Nb 10 - 15% , Mn 40 - 60% , Si 0,5 - 2% , C 6 - 7% Nb/P > 3 , hàm lượng (Nb_2O_5) < 0,2%.

Các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần của Nb:

- 1) Thành phần xỉ cần Nb cao, P thấp.
- 2) Chế độ điện, nhiệt độ ra lò khống chế trong phạm vi 1723 - 1823K.
- 3) Lượng vôi cho vào đảm bảo độ kiềm thích hợp, tính lỏng của xỉ tốt.
- 4) Nồi lò khuấy trộn tốt, phản ứng tiến hành thuận lợi.

Chương 11

LUYỆN FERROPHOTPHO (FeP)

11.1. THÀNH PHẦN VÀ CÔNG DỤNG

Bảng 11-1

**Mac ferro và thành phần hoá học của ferrophotpho theo
GB 3210 - 82 của Trung Quốc**

Mac ferro	Thành phần hoá học, %				
	P	Si	C	S	Mn
		≤			
FeP24	23,0 - 24,0	3,0	1,0	0,5	2,0
FeP21	20,0 - <23,0	3,0	1,0	0,5	2,0
FeP18	17,0 - <20,0	3,0	1,0	0,5	2,5
FeP16	15,0 - <17,0	3,0	1,0	0,5	2,5

Và các phụ bảng 11.1, 11.2... của các nước khác Đức, Nhật Bản, Mỹ, Nga.

Photpho đa phần là nguyên tố có hại trong thép, photpho làm giảm cơ tính và chất lượng thép. Nhưng trong một số thép đặc biệt, P lại là nguyên tố có ích. Thí dụ khi sản xuất trục cán, cho vào 0,4 - 0,5% P có thể cải thiện tính lỏng tránh nứt bề mặt. Trong thép tấm mỏng chứa P cao, khi cán gấp lại với nhau các tấm mỏng không bị dính. Thép dễ cắt gọt có thể đưa P lên 0,08 - 0,15%.

Trong sản xuất ống thép ly tâm hoặc gang đúc, P có thể cải thiện tính lỏng nâng cao chất lượng vật đúc.

11.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA PHOTPHO VÀ HỢP CHẤT CỦA NÓ

1. Tính chất hoá lý

Trọng lượng nguyên tử	30,9738
Nhiệt độ chảy	317K
Nhiệt độ sôi	553K
Entropy S_{298}^0	42,7 J / mol.K

Tỷ trọng photpho vàng $1,86 \text{ g/cm}^3$ (293K)

Photpho đen $2,60 \text{ g/cm}^3$ (293K)

Điện trở riêng $50.14^{-4} \Omega \text{ cm}$ (273K)

Tổng nhiệt $94,2 \text{ J/mol K}$ (278K)

Photpho là nguyên tố phân bố rất rộng trong tự nhiên, chiếm 0,07% trọng lượng vỏ Trái Đất.

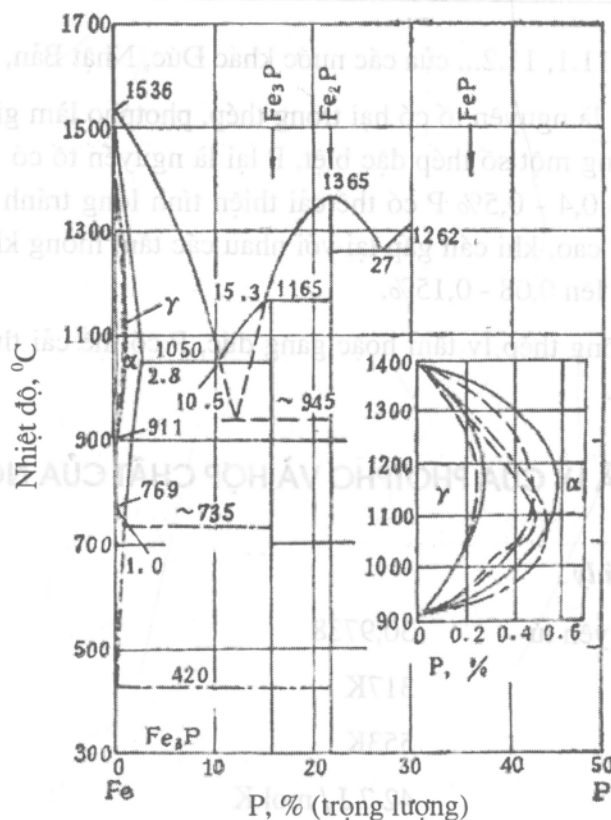
Dùng cacbon có thể hoàn nguyên photphat canxi thu được photpho nguyên chất.



Photpho tạo thành là photpho ở thể hơi, cần cho ngưng tụ trong bình ngưng tụ, thu được photpho nguyên chất.

2. Photpho kết hợp với sắt tạo thành hàng loạt hợp chất

Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_2 ... ở nhiệt độ 1323 - 1003K độ hoà tan của P trong α -Fe giảm từ 2,8% xuống dưới 1% (1003K), P thu nhỏ vùng γ , ở nhiệt độ 1373 - 1473K hàm lượng P lớn nhất trong vùng γ : thu hẹp 0,2%. Song lại mở rộng trong vùng nhiều pha α , γ có thể giãn ra tới 0,6%P. Giản đồ trạng thái như ở hình 11-1.



Hình 11-1. Giản đồ trạng thái Fe-P

3. Photpho kết hợp với silic tạo thành SiP



4. Photpho kết hợp với nhôm tạo thành Al_3P , Al_3P_2 , AlP và Al_3P_7 .

5. Photpho kết hợp với oxy tạo thành hàng loạt oxit.

P_2O_5 , $\Delta H = 150724,8 \text{ J}$, P_2O_3 và P_2O_4 v.v.

11.3. LUYỆN FERROPHOTPHO

11.3.1. Nguyên liệu

1. Quặng photpho có trong thiên nhiên bao gồm các loại photphat (phosphate): Apatite $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl})$, clo apatite, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$, flo apatite $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$. Ngoài ra còn các khoáng vật: $\text{Pb} [\text{Cl}, (\text{PO}_4)]_3$; $\text{Fe}[\text{PO}_4].2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al} [\text{PO}_4].2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}[\text{PO}_4]$.

Apatite thường có nhiều màu sắc: nâu, nâu nhạt, tro, vàng, xanh nước biển và màu tím...

Apatite nhiều nhất là ở Mỹ, Bắc Phi, Liên Xô (cũ). Nước ta có mỏ apatite Lao Cai có trữ lượng lớn đã được khai thác làm phân bón.

2. Than cốc yêu cầu hàm lượng cacbon cố định trên 78% chất bốc dưới 4%, tro dưới 14%, nước dưới 2%, cỡ hạt 3 ~ 15 mm.

3. Quartzit: $\text{SiO}_2 > 96\%$ nước dưới 1% cỡ hạt 5 - 40 mm.

4. Phoi thép Fe $> 93\%$ $\text{H}_2\text{O} < 2\%$, không có kim loại mẫu.

11.3.2. Tính phối liệu

Tính lấy 100 kg quặng photpho làm đơn vị tính.

Thành phần ferrophotpho: P 17%, Si 0,5% , C 1,0%, tổng các thành phần tạp chất khác 1%, ngoài ra là Fe.

Các thông số để tính:

1. Lượng C tính cho hoàn nguyên 100% P_2O_5 , P vào kim loại 65%.

2. Độ axít $\text{SiO}_2 / \text{CaO} = 0,95$.

3. Fe_2O_3 hoàn nguyên 100%.

4. Lượng C dùng để hoàn nguyên các thành phần khác và tăng C trong ferro cùng với các tổn thất C khác ... do bởi lượng C của tiêu hao điện cực.

Hoàn nguyên $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$.

1. Lượng C cần thiết

$$\text{Hoàn nguyên } P_2O_5: \frac{31,09 \times 60}{142} = 13,14 \text{ kg}$$

$$\text{Hoàn nguyên } Fe_2O_3: \frac{1,47 \times 36}{160} = 0,33 \text{ kg}$$

Như vậy tổng lượng C cần thiết là: $13,14 + 0,33 = 13,47 \text{ kg}$

Tính ra lượng than cốc cần thiết là: $13,47 \div 0,835 = 16,13 \text{ kg}$

2. Lượng phoi thép cần thiết

$$\text{Lượng P vào ferro: } \frac{30,09 \times 0,65 \times 62}{142} = 8,54 \text{ kg}$$

$$\text{Lượng FeP tạo thành: } \frac{8,54}{0,17} = 50,23 \text{ kg, lượng Fe trong ferro là:}$$

$$50,23 \times 0,805 = 40,43 \text{ kg}$$

Lượng Fe trong apatite (quặng photpho) hoàn nguyên được:

$$\frac{112 \times 1,47}{160} = 1,03 \text{ kg}$$

Như vậy lượng Fe cần bổ sung là: $40,43 - 1,03 = 39,4 \text{ kg}$

$$\text{Tính ra lượng phoi sắt cần bổ sung là: } \frac{39,4}{0,95} = 41,47 \text{ kg}$$

3. Tính lượng quarzite

$$\text{Lượng } SiO_2 \text{ bị hoàn nguyên: } 0,5 \times 60 \div 28 = 1,07 \text{ kg}$$

Giả thiết lượng SiO_2 cần bổ sung là x, có thể tính theo công thức sau:

$$\frac{14,79 - 1,07 + x}{41,91} = 0,95 \text{ kg}$$

$x = 26,03 \text{ kg}$. Tính ra lượng quarzite là:

$$26,03 \div 0,985 = 26,43 \text{ kg}$$

4. Thành phần liệu lò

Quặng photpho 100 kg

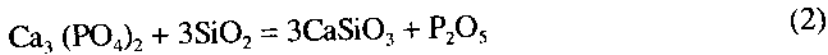
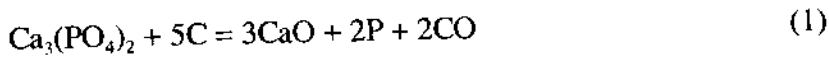
Than cốc 16,13 kg

Phoi thép 41,47 kg

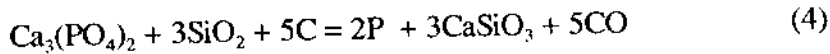
Quặng quarzite 26,43 kg.

11.3.3. Nguyên lý luyện FeP

Luyện FeP trong lò điện hồ quang phủ kín ba pha. Phản ứng hoá học như sau:



Tổng hợp ba phản ứng trên là:



Tốc độ của phản ứng (1) khi nhiệt độ lớn hơn 1273K tương đối lớn, khi có sự tồn tại của SiO_2 có thể tăng nhanh hoàn nguyên P_2O_5 như phản ứng tổng (4).

Khi có sự tồn tại của Fe sẽ hình thành Fe_2P , ở nhiệt độ 1673 - 1873K phản ứng rất nhanh.

Nếu cho nhiều phôi sắt phản ứng tạo thành FeP là chính, giảm sự bốc hơi của P có lợi cho phản ứng tạo thành Fe_2P .

Trong quá trình luyện có tới 60 - 65% P vào ferro, 8 - 14% vào xỉ, 10 - 15% vào photpho thô, ngoài ra đi vào nước và khí.

11.3.4. Quá trình công nghệ sản xuất ferrophotpho

Có hai cách sản xuất: Một là sản xuất FeP là chính, photpho thô là phụ, còn một là sản xuất photpho là chính, còn FeP là phụ. Thường lượng dùng không nhiều nên phần lớn luyện trong lò nhỏ và vừa.

1. Thiết bị và lò

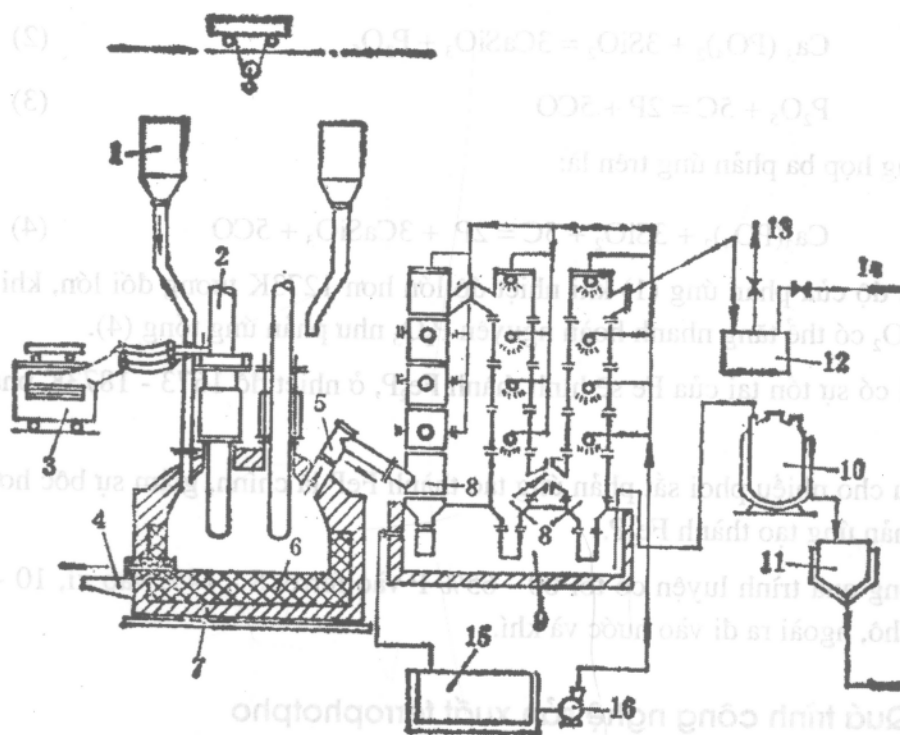
Lò sản xuất FeP là lò điện hồ quang phủ kín ba pha kiểu kín, nắp xây gạch cao alumin hoặc đầm bằng vật liệu chịu lửa, áo lò bằng gạch cacbon, dùng điện cực graphit, 3 lỗ điện cực dùng nước hoặc cát phủ kín tránh lọt khí. Khí lò thu hồi làm nguội và làm sạch bằng nước, nước thu về xử lý. Tránh để acid phosphoric phá hoại hệ thống tháp nguội, phía trong có thể xây gạch chịu lửa như ở hình 11-2.

2. Đặc điểm công nghệ

Chất liệu theo phối liệu, quá trình sản xuất có thể điều chỉnh chất liệu liên tục.

Lúc nhóm lò và dùng lò cần thổi khí nitơ và CO hoặc chất vào photpho cục để đuổi không khí ra khỏi lò, tránh sự cố nổ khí than. Ống nạp liệu luôn đầy liệu, khí than ở nhiệt độ 473K đưa vào tháp làm nguội, tháp 1 và 2 dùng nước nóng 333K sôi làm nguội, tháp 3 dùng nước lạnh làm nguội để ngưng tụ photpho. Photpho và bụi của khí lò phần

lớn lắng theo nước làm nguội cho chảy vào máy để thu hồi photpho thô. Khí lò được làm sạch chứa 85 - 90% CO là loại nhiên liệu rất tốt. Áp lực trong lò luôn dương (3 - 15 mm H₂O) cần định kỳ làm sạch đường ống và bịt kín khe hở bằng amiăng.



Hình 11-2. Lò luyện và thiết bị làm nguội

Lò luyện: 1- Thùng liệu; 2- Điện cực; 3- Máy biến áp; 4- Miệng tháo ferro;
5- Ống dẫn khí lò; 6- Gạch cacbon; 7- Gạch samot;

Làm nguội: 8- Tháp nước nóng; 9- Phểu gom bã thải; 10- Thùng chứa P ;
11- Thùng chứa P tinh; 12- Thùng nước để bịt kín; 13- Thải ra không khí;
14- Đưa vào sử dụng; 15- Bể nước tuần hoàn; 16- Bơm nước

Điện cực cắm ngập vào lớp liệu khoảng 1800 mm, cần duy trì dòng điện ổn định, tốc độ nạp liệu bình thường, liệu lò chất vào lò phải trộn đều và phủ đều nổi lò. Chú ý nước trong liệu và cấp hạt của liệu là những yếu tố làm ảnh hưởng lớn đến tình trạng lò vận hành bình thường.

Cần định kỳ tháo xỉ và ferro, thường mỗi ca ra khoảng 2 lần. Cho vào thùng chứa (thùng cạn), ferro lắng xuống dưới xỉ nhẹ nổi lên và chảy tràn qua thùng chứa vào thùng xỉ. Xỉ có thể dùng làm xi măng hoặc gạch xỉ. Ferro để nguội đập cục, xử lý, đóng thùng. Chú ý bảo quản và vận chuyển FeP tránh bị oxy hoá.

Nguyên liệu sản xuất 1 tấn FeP như sau:

Quặng photpho	1800 - 2100 kg
Quặng silic	400 - 600 kg
Phoi thép	900 - 950 kg
Than cốc	280 - 350 kg
Tiêu hao điện	3000 - 3500 kW.h

11.4. THU HỒI PHOTPHO VÀ SẢN XUẤT AXIT PHOTPHORIC

1. Thu hồi photpho

Photpho và axit photphoric là sản phẩm phụ của sản xuất ferro. Các bước thu hồi photpho như sau:

1) Thu thập photpho trong hệ thống làm sạch khí lò, bơm hơi nước ở nhiệt độ 338K từ trên cao xuống tới máng tháo ferro.

2) Từ máng tháo, lắng 2 - 4 h lấy ra (photpho thô nung đến nhiệt độ 353K cho hơi nước bốc hơi).

3) Phần lắng là dung dịch thấu sáng đổ vào khuôn thu hồi photpho, độ sạch của photpho lên đến trên 99,9%.

2. Thu hồi axit photphoric

Sản phẩm phụ của tinh chế photpho như trên gọi là bùn photpho chứa photpho tới 15%. Có thể dùng để sản xuất axit photphoric và phân bón photphat canxi. Phương pháp sản xuất axit photphoric, đưa bùn photpho vào buồng oxy hoá tạo thành khí P_2O_5 . Sau đó đưa khí P_2O_5 vào tháp hấp thụ sản xuất axit photphoric loãng nồng độ 40 - 50%, có thể dùng bơm tuần hoàn bơm qua máy lọc lọc bỏ đi phần tạp chất, cho axit nitơric vào oxy hoá, gián tiếp dùng hơi nước nung nóng, axit photphoric bốc hơi cô đặc đến tỷ trọng 1,64. Sau đó lại cho nước oxy già nồng độ 0,5 - 0,6% khử mầu và tiến hành cô đặc lần thứ 2. Tỷ trọng 1,65 g/cm³, làm nguội, thu được sản phẩm axit photphoric.

3. Thu hồi lại photphat canxi

Sau khi oxy hoá bùn photpho, cho vôi tỷ lệ bùn và vôi là 4 : 1 hỗn hợp nung nóng đến 373 - 553K, phản ứng tạo ra photphat canxi chứa P_2O_5 20 - 30%

4. An toàn trong quá trình sản xuất

- 1) Phân xưởng phải đảm bảo thông gió tốt.
- 2) Chú ý bảo hộ lao động, tránh để thực phẩm trong phân xưởng để tránh nhiễm độc.

3) Photpho là chất dễ cháy, khi dính vào da nên lập tức rửa bằng manganat kali, chú ý photpho vào dạ dày có thể gây ra ngộ độc.

4) Thiết bị thu hồi phải đảm bảo kín không được để cho không khí vào gây nổ hoặc cháy.

Chương 12

LUYỆN FERROZIRCON (FeZr)

12.1. KÝ HIỆU VÀ CÔNG DỤNG

Mac ferro và thành phần hoá học

I. Thương phẩm ferrozircon của Cộng hoà Liên bang Đức bảng 12-1 (không thuộc quy định của tiêu chuẩn).

Bảng 12-1

Tên sản phẩm	Ký hiệu Mac ferro	Thành phần hoá học, %							
		Zr	Si	Al	Ti	Ca	C	Fe	O
		≤							
Ferrozircon silic	FeSi 40Zr15	12-17	38-45	1-5	1-4	-	-	35-50	-
Hợp kim zircon silic	Si50Zr40	35-40	40-60	1-5	1-4	-	0,5	4-10	0,8
Hợp kim zircon silic	Si60Zr20	15-20	55-65	1-5	1-4	-	0,5	5-10	-
Hợp kim silic zircon titan	FeSiZr20Ti	16-22	30-40	1-2	4-6	-	0,5	30-40	-
Hợp kim siliczircon canxi	Si80Zr1Ca2	1-2	75-85	2	0,2	2-3	0,2	5-15	-

2. Mac ferro và thành phần hoá học theo tiêu chuẩn Liên Xô (cũ) xem bảng 12-2.

Bảng 12-2

ZMTY 5 - 26 - 70 và ZMTY 5 - 36 - 70

Mác ferro	Thành phần hoá học, %							
	Zr	Si	Al	C	P	S	Cu	Ni
	≥	≤						
СИЛ, P50-1	45	25	9,0	0,15	0,14	0,02	3,0	-
СИЛ, P50-2	45	30	4,0	0,12	0,14	0,02	3,0	-
СИЛ, P35-1	35	45	2,0	0,15	0,15	0,02	0,5	-
СИЛ P35-2	32	52	2,0	0,12	0,16	0,02	0,5	-
СИЛ P40	38	42	7,5	0,20	0,15	0,02	3,0	-
			Fe+Al					
АЛ P-1	18	3,5	còn lại	0,08	0,08	0,01	-	0,4
АЛ P-2	18	3,0	còn lại	0,08	0,08	0,01	-	0,4

3. Mac ferro và thành phần hoá học của ferrozircon theo tiêu chuẩn Trung Quốc xem bảng 12-3.

Bảng 12-3

Tiêu chuẩn Q/JTB 023 - 80 và Q/JTB 024-80

Mác ferro	Thành phần hoá học, %					
	Zr	Si	Al	P	S	C
	≥	≤				
FeZr40	40	9,0	18,0	0,05	0,05	0,1
FeZrAl	24 - 27	1,5	20 - 30	0,05	0,05	0,1

Trong luyện kim sử dụng rất rộng rãi zircon, không phải chỉ sử dụng cho luyện thép mà còn cho cả gang đúc.

Độ hoà tan của Zr trong γ -Fe là 0,7%, còn trong α -Fe lại chỉ dưới 0,3%. Zr hoà tan trong sắt làm thu hẹp vùng γ lại.

Dùng Zr có thể giảm tác hại của oxy, nitơ, cacbon và lưu huỳnh trong thép. Zr làm nhỏ mịn tinh thể, nâng cao tính tôi của thép. Hiệu quả khử oxy của hợp kim zircon mạnh hơn hợp kim silicomangan, Zr khử oxy dễ khống chế và tốt hơn Ti. Zr trong thép có nitơ tạo thành ZrN (chỉ cần một lượng nhỏ) cải thiện được độ dai và đập của thép lên khá rõ rệt. Tạo thành ZrN còn có thể cải thiện được độ bền dẻo ở nhiệt độ cao, giảm xu hướng biến cứng thời hiệu (theo thời gian) của thép tấm mỏng cacbon thấp.

Zr kết hợp với S, thí dụ thép không hợp kim chứa 0,2%S và 0,15%Mn, khi đưa Zr $\geq 0,22\%$ là có thể cán nóng một cách thuận lợi. Cũng như vậy đối với thép 0,30% S, 0,15% Mn, 0,45% Zr. Khi cán nóng hoặc rèn nóng đều không có hiện tượng bở nóng, Zr kết hợp với tạp chất phân bố đều và nhỏ có tác dụng nâng cao độ dẻo dai của thép lên rất nhiều.

Tóm lại có thể nói Zr cũng như một số nguyên tố hợp kim khác cho vào thép có thể nâng cao độ dai, độ bền, tăng tính chống mài mòn và tính hàn của thép. Zr và hợp kim của nó dùng nhiều cho kỹ thuật nguyên tử, chế tạo hàng không, kỹ thuật vô tuyến, điện...

Zr trong gang đúc hình thành ZrC, có thể kết hợp với S và trong quá trình nguội có thể xúc tiến sự hình thành graphit, chỉ cần một lượng nhỏ Zr đã có lợi cho graphit hoá gang trắng.

12.2. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ HỢP CHẤT CỦA ZIRCON

Tính chất của zircon:

Trọng lượng nguyên tử	91,22
Tỷ trọng	6,52 g/cm ³
Hoá trị	2 và 4
Nhiệt độ chảy	2130K
Nhiệt độ sôi	4673K
Tinh thể	Lục phương

Áp suất hơi của zircon ở nhiệt độ 1949 - 2054K theo phương trình sau:

$$\lg P_{\text{m}} = \frac{-31066}{T} + 7,3351 - 2,415 \times 10^{-4}T, \text{ at}$$

Zircon tác dụng với carbon thành hợp chất cacbit Zr_2C ổn định.

$\Delta H_{298}^0 = 205,15 + 2,51 \text{ kJ/mol}$. Nhiệt độ chảy 3803K. Giản đồ trạng thái Zr-C có thể nhận ra, ZrC (chứa Zr 88,7%) tinh thể lập phương.

Zircon tác dụng với oxy hình thành hàng loạt oxit phân bố rộng rãi trong thiên nhiên: ZrO_2 , Zr_2O_3 , ZrO . ZrO_2 là oxit lưỡng tính bột màu trắng, nhiệt độ chảy 2973 - 3173K. $\Delta H_{298}^0 = 1086,979 \text{ kJ/mol}$.

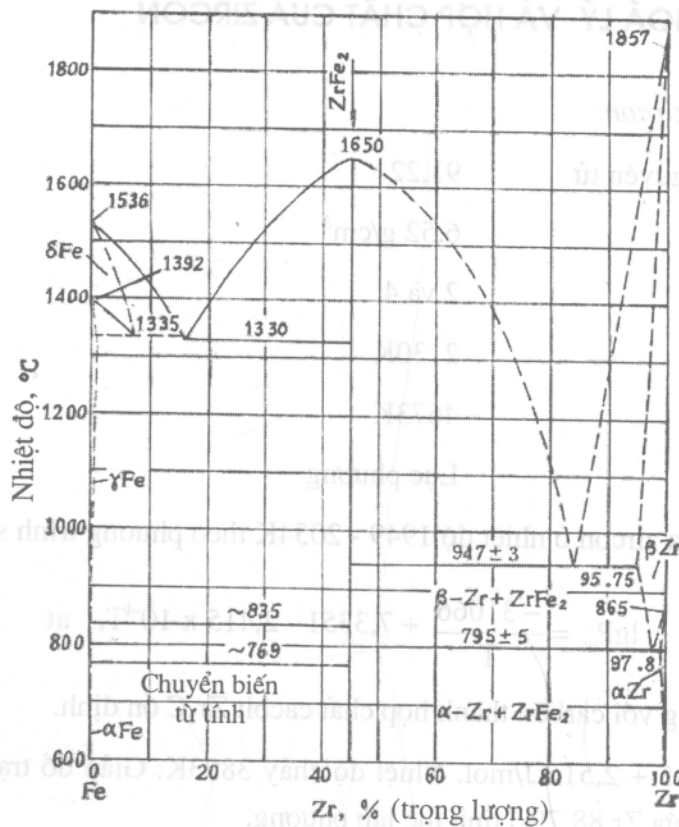
Zircon kết hợp với silic hình thành các hợp chất: Zr_2Si (13,65%Si), Zr_5Si_3 (15,55% Si), ZrSi (23,55% Si), ZrSi_2 (38,12%Si), ngoài ra còn có Zr_4Si_3 , Zr_6Si_5 v.v.

Zircon kết hợp với sắt tạo thành hợp chất FeZr_2 rất ổn định, nhiệt độ chảy 2073K và ZrFe_2 (45,1%Zr) tinh thể lập phương. Giản đồ trạng thái Fe-Zr như ở hình 12-1.

Zircon kết hợp với nitơ hình thành hợp chất ZrN ổn định, nhiệt độ nóng chảy ở 3573K.

Zircon kết hợp với nhôm hình thành hàng loạt hợp chất: Zr_3Al , Zr_2Al , ZrAl , ZrAl_2 , ZrAl_3 , Zr_4Al_3 , Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 ...

Ngoài ra Zr kết hợp lưu huỳnh tạo thành ZrS_2 .



Hình 12-1. Biểu đồ trạng thái Fe-Zr

12.3. NGUYÊN LÝ LUYỆN FERROZIRCON

Luyện ferrozircon chỉ dùng quặng chứa ZrO_2 , nhiệt tạo thành ZrO_2 rất lớn nên khó hoàn nguyên. Ở đây không nghiên cứu dùng chất hoàn nguyên là Ca và Mg để sản xuất hợp kim ferrozircon mà chỉ nghiên cứu về các phản ứng hoàn nguyên dùng C, Si, Al.

1. Dùng cacbon hoàn nguyên ZrO_2

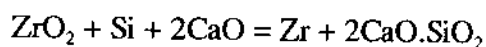


Phản ứng trên bắt đầu ở nhiệt độ 2443K, còn phản ứng dưới bắt đầu ở nhiệt độ 1773K (có tài liệu ghi 1073K). Do đó phản ứng sau tiến hành trước.

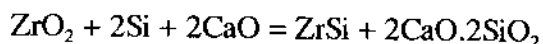
2. Dùng silic hoàn nguyên, nhiệt độ phản ứng trên 845K



Khi có CaO tồn tại:

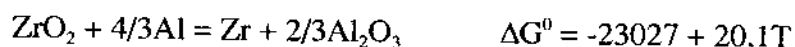


$$\Delta G = 9629 + 26,96T \cdot \lg T - 81,6T \quad (\text{ở } T > 1973\text{K})$$



$$\Delta G = -63639 + 26,96T \cdot \lg T - 85,83T \quad (\text{ở } T > 1973\text{K})$$

3. Dùng nhôm hoàn nguyên



Nhiệt độ toả ra của 1 kg oxit chỉ có 280,5 kJ cho nên nếu luyện ngoài lò thì phải cho thêm chất phát nhiệt mạnh.

Nhiệt độ cao $\Delta G > 0$ do vậy chỉ có thể luyện được FeSiZr ở trong lò điện.

12.4. QUẶNG ZIRCON

Thông thường zircon cộng sinh với titan, có quặng nguyên sinh và quặng sa khoáng, có khi chứa thêm các nguyên tố quý khác như thori (Th), urani (U) v.v... Trữ lượng nhiều nhất là ở Mỹ sau đó là Brazil, Ấn Độ, Australia, Liên Xô (cũ).

Thành phần trong quặng zircon của Liên Xô (cũ) như sau:

$\text{ZrO}_2 \geq 60 - 64,5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0,3 - 0,1\%$, $\text{TiO}_2 \geq 0,50 - 1,5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2,0 - 3,5\%$, $\text{CaO} < 0,10\%$, $\text{MgO} < 0,10\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,2\%$, $\text{SiO}_2 < 0,1\%$

Khoáng vật chứa zircon có zircon (ZrO₂·SiO₂) chứa 49,5%, Zr có các loại không màu, màu vàng nhạt, màu tro đến hồng nâu, màu xanh. Badeleit chứa 30 - 89% ZrO₂ từ không màu đến màu đen chủ yếu là ZrO₂. Ngoài ra còn có khoáng vật Na₃, (Ca, Fe)₂Cl (Zr, Si)₂₀O₅₂ màu hồng lam và màu nâu chứa 11 - 17%Zr.

12.5. SẢN XUẤT HỢP KIM CHỨA ZIRCON

12.5.1. Luyện trong lò điện

Luyện FeZr thường bằng phương pháp tạo hợp kim phức hợp với silic, vì trong hợp kim có silic tồn tại sẽ làm cho phản ứng tạo thành ZrC khó thực hiện. Khi luyện Zr thấp (Zr < 30%) có thể dùng cacbon làm chất hoàn nguyên, luyện liên tục trong lò điện hoàn nguyên. Nguyên liệu là tinh quặng zircon, quartzit (SiO₂) và than gỗ hoặc than cốc nhiệt độ thấp. Khi Si mới hoàn nguyên là có thể tham gia phản ứng hoàn nguyên ZrO₂. Do tác dụng thay thế của Si trong liệu lò mà hạn chế hình thành cacbit zircon. Phương pháp này dùng than gỗ hoặc than cốc nhiệt độ thấp trực tiếp hoàn nguyên quartzit và sa khoáng zircon luyện được cả hợp kim có chứa mangan như Fe.Si40.Zr8.Mn8. Sắt và mangan phối trong liệu lò tốt nhất là dùng kim loại ở dạng phôi.

Muốn nâng cao hàm lượng Zr cần phải giảm hàm lượng Si, như vậy sẽ hình thành SiC và ZrC và dễ kết khối rất khó chảy ở đáy và tường lò, rất nhanh điền đầy lò làm cho lò không thể tiếp tục luyện được. Do vậy có thể phối liệu cao SiO₂ để phân giải cacbit, luyện hợp kim Si-Zr chứa Zr ~ 40%.

Hiện nay hợp kim zircon đang sử dụng, khi cần hàm lượng Zr cao đều phải dùng FeSi90 làm chất hoàn nguyên. Muốn hoàn nguyên được ZrO₂ hoặc ZrO.SiO₂ khó chảy thì cần phải phân giải ZrO₂ hoặc ZrO.SiO₂ trong xỉ để đạt được mục đích đó. Như vậy hỗn liệu ZrO₂ hoặc ZrO.SiO₂ phải đồng thời có mặt vôi hoặc xôđa (Na₂CO₃). Hỗn hợp nóng chảy xong rồi mới cho FeSi90 vào xỉ. Phương pháp này có thể luyện được hợp kim Si-Zr chứa 40 - 45%Zr, 40 - 45%Si và ngoài ra là Fe. Luyện trong lò điện hồ quang hở (lò oxy hoá), áo lò là gạch manhezi. Luyện hợp kim Si-Zr bình quân chứa 45% Zr, thu hồi Zr 50 - 60%, tiêu hao điện 15.000 kW.h/t.

12.5.2. Luyện bằng phương pháp tích lại dần

Quá trình luyện của phương pháp tích lại dần trong lò: Sau khi liệu nạp vào lò nóng chảy hình thành một giai đoạn cân bằng giữa kim loại chứa [Si] và xỉ chứa (ZrO₂). Không tháo xỉ đi mà cho tiếp hỗn hợp liệu mới có chứa Si vào lớp xỉ, như vậy lại xuất hiện một sự cân bằng mới. Trong trường hợp cân bằng mới này hàm lượng silic tăng lên còn hàm lượng zircon giảm xuống tương ứng, lúc đó mới tháo bỏ xỉ. Rồi lại chất tiếp hỗn hợp liệu có quặng zircon và chất tạo xỉ mới giàu silic vào nôi lò. Như vậy phản ứng hoàn nguyên lại xảy ra giữa kim loại có silic cao và xỉ có nhiều oxit zircon. Quá trình luyện cứ thế trình tự tiến hành cho đến khi kim loại đã tích lại ở nôi lò đủ lớn mới thôi.

Phương pháp này có thể luyện được loại xỉ lò chứa ZrO₂ < 10%. Thời gian luyện kéo dài lại không có cacbon nên cũng dễ tạo ra ở đáy lò khối kim loại kết khối chứa zircon cao, lấy khối này có thể thu được tăng hợp kim chứa Zr tới 55% và Si khoảng 40%. Đây chính là phương pháp luyện tích lại dần.

Phương pháp này thu hồi Zr có thể đạt được 50 - 60%, tiêu hao điện 15.000 kW.h/t, hàm lượng Zr bình quân 45%.

13.5.3. Giới thiệu tóm tắt phương pháp sản xuất hợp kim zircon của Liên Xô (cũ)

Liên Xô (cũ) thường dùng biện pháp sản xuất hợp kim phức (nhiều nguyên tố) để silic phá hoại sự hình thành ZrC hay nói một cách khác luyện có dùng cacbon làm chất hoàn nguyên trong lò điện hồ quang phủ kín.

Phối liệu lò: Tinh quặng zircon, quartzit và gỗ. Có thể luyện được hợp kim chứa Zr 35 - 40%, Si 40 - 45%.

1. Khái quát phương pháp nhiệt nhôm

Công nghệ của phương pháp nhiệt nhôm luyện FeZr được sử dụng nhiều ở Liên Xô (cũ). Nguyên liệu bao gồm: Tinh quặng zircon, nhôm hạt, FeSi₄₅ hoặc FeSi₇₅ (nghiên nhỏ đến 0,5 - 10mm) quặng sắt chứa photpho cực thấp đã được sấy khô (Fe > 63%) và vôi (CaO ≥ 90% độ hạt < 3 mm).

Tính toán cho phối liệu, suất thu hồi các nguyên tố Zr 85%, Ti 90%, Si 90%, trong FeSi: Si 100%, Fe 100%, P 90%. Hiệu suất lợi dụng nhôm hoàn nguyên oxit và vào kim loại là 90%.

Lượng vôi chiếm 48% trọng lượng tinh quặng. Lượng FeSi trong phối liệu chiếm 20% trọng lượng tinh quặng. Nếu như hàm lượng Si quá lớn, suất thu hồi của Zr và hàm lượng Zr trong ferro đều giảm. Thay đổi chất hoàn nguyên trong liệu lò từ 42,5% tăng lên 50% trọng lượng tinh quặng thì không ảnh hưởng gì đến hiệu suất thu hồi của Zr. Hiển nhiên hàm lượng Al trong ferro sẽ tăng lên từ 3,8% lên 9,4%. Khi lượng Al trong liệu lò giảm đến 40% trọng lượng tinh quặng suất thu hồi và hàm lượng Zr trong ferro đều giảm (suất thu hồi từ 85% giảm xuống 60%, còn hàm lượng từ 54,4% giảm xuống 49,6%). Lượng vôi thích hợp khoảng 40% trọng lượng tinh quặng. Quặng sắt khoảng 50%.

2. Phương pháp luyện trong lò điện hồ quang

Luyện trong lò điện hồ quang luyện thép (AC) 3 pha, áo lò xây gạch cacbon, luyện hai bước. Nhóm hồ quang và nóng chảy liệu nhóm lò (100 kg tinh quặng, 70 kg nhôm, 15 kg quặng sắt và 30 kg vôi). Khi điện dùng đến 1100 - 1200 kW.h là lần lượt cho liệu lò vào để nóng chảy (700 kg tinh quặng, 133 kg quặng sắt, 90 kg FeSi75, 570 kg nhôm tái sinh, 70 kg vôi). Thời gian này điện tiêu hao khoảng 500 - 600 kW.h.

Trong quá trình luyện lượng nhiệt cần để nóng chảy hợp kim là 17% và xỉ là 66%, tổn thất 17%. Nhiệt hoá học (toả nhiệt của phản ứng) chiếm 29,0%. Điện năng chiếm khoảng 71%. Nhiệt độ thích hợp của nồi lò luyện là 2123K. Để đảm bảo cho các hạt kim loại lắng xuống được tốt, nên kéo dài thời gian phát hồ quang khoảng 10 phút rồi mới tháo xỉ và hợp kim vào khuôn.

Thành phần hợp kim khoảng: Zr 50%, Si 22%, Al 6%, Ti 0,6% , C 0,05%, P 0,09%. Lượng khí trong hợp kim tương đối nhiều (O₂ khoảng 600 cm³/100 g, H₂ 10 cm³/100³) thành phần xỉ ZrO₂ 10,0% , SiO₂ 1,31% , Al₂O₃ 60,7% , CaO 22,35% , MgO 3,4% , FeO 0,5% . Độ nhớt của xỉ ở 1923K khoảng 20 poise (P).

Chi phí cho luyện 1 tấn hợp kim (Zr 50%):

Tiêu hao điện 1600 kW.h, tinh quặng (ZrO₂ 60%) 1100 kg, nhôm tái sinh 570 kg, quặng sắt 135 kg, 60 kg FeSi75, vôi 450 kg, thu hồi Zr 83%.

So sánh phương pháp hai bước và 1 bước.

Thu hồi Zr tăng 15 - 20 %, tiêu hao nhôm giảm 15 - 20%, tiêu hao điện giảm 35 - 40%, tỷ lệ Al/Zr 0,06 - 0,09, còn phương pháp một bước là 0,14 - 0,10.

Chương 13

HỢP KIM FERRO ĐẤT HIẾM

13.1. KÝ HIỆU VÀ CÔNG DỤNG

1. Mác hợp kim ferro đất hiếm (HKĐH) và thành phần hoá học

1) Hợp kim ferrosilic đất hiếm

Thường chứa tổng nguyên tố đất hiếm 17-37%, Si 35-46%, Mn 5-8% Ca 5-8%, Ti 6%, ngoài ra là Fe. Hợp kim màu tro bạc, nhiệt độ chảy 1473 - 1573K. Thành phần hoá học theo tiêu chuẩn của Trung Quốc xem ở bảng 13-1.

Bảng 13-1

(GB4138-84)

Mác hợp kim	Thành phần hoá học, %					
	RE	Si	Mn	Ca	Ti	Fe
		≤				
FeSi RE21	20,0 - <23,0	46,0	4,0	5,0	3,5	còn lại
FeSi RE24	23,0 - <26,0	45,0	4,0	5,0	3,5	còn lại
FeSi RE27	26,0 - <29,0	43,0	4,0	5,0	3,5	còn lại
FeSi RE30	29,0 - <32,0	40,0	4,0	4,0	3,5	còn lại
FeSi RE33A	32,0 - <35,0	40,0	4,0	4,0	3,5	còn lại
FeSi RE33B	32,0 - <35,0	40,0	4,0	4,0	1,0	còn lại
FeSi RE36A	35,0 - <38,0	39,0	4,0	4,0	3,0	còn lại
FeSi RE36B	33,0 - <38,0	39,0	4,0	4,0	1,0	còn lại
FeSi RE39	38,0 - <41,0	39,0	3,0	3,0	3,0	còn lại
FeSi RE42	41,0 - <44,0	37,0	3,0	3,0	3,0	còn lại
FeSi RE45	44,0 - <47,0	35,0	3,0	3,0	3,0	còn lại

2) Hợp kim ferrosilicmagie đất hiếm. Thành phần hoá học theo tiêu chuẩn Trung Quốc như ở bảng 13-2 (GB 4318-84).

Bảng 3-2

Mác hợp kim	Thành phần hoá học, % *						
	RE	Mg	Si	Mn	Ca	Ti	Fe
			≤				
FeSi Mg8 RE5	4,0 - 6,0	7,0-9,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg8 RE7	6,0 - 8,0	7,0-<9,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg10 RE7	6,0 - 8,0	9,0-11,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg8 RE9	8,0 - <10,0	7,0-<9,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg10 RE9	8,0 - <10,0	9,0-11,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg8 RE11	10,0 - 13,0	7,0-10,0	44,0	4,0	4,0	2,0	còn lại
FeSi Mg13 RE14	13,0 - 15,0	12,0-15,0	42,0	4,0	5,0	2,0	còn lại
FeSi Mg8 RE16	15,0 - <17,0	7,0-10,0	42,0	4,0	5,0	2,0	còn lại
FeSi Mg8 RE18	17,0 - <20,0	7,0-10,0	42,0	4,0	5,0	2,0	còn lại
FeSi Mg10 RE21	20,0 - 23,0	9,0-11,0	42,0	4,0	5,0	2,0	còn lại

* Bên mua có yêu cầu về thành phần hoá học đặc biệt thì hai bên mua và sản xuất cùng thoả thuận quy định riêng về thành phần hoá học.

Hợp kim ferro đất hiếm cứng và giòn, dễ đập, có ánh kim. Còn hợp kim ferrosilicmagie đất hiếm có màu tro bạc và màu ánh kim xanh.

2. Công dụng

Đất hiếm có thể cải thiện được tính đúc của gang đúc và nâng cao cơ tính của chi tiết đúc một cách rõ rệt. Có tác dụng khử S, khử khí và nâng cao độ sạch của nước thép. Đất hiếm dùng trong luyện thép có tác dụng tinh luyện, khử oxy, biến tính và trung hoà tác hại của các tạp chất có nhiệt độ chảy thấp (Pb, As), có tác dụng tốt đối với tính thấm tôi, cải thiện độ dẻo ở nhiệt độ cao của thép không gỉ, thép bền nhiệt và thép chịu ăn mòn.

Hợp kim ferrosilicmagie đất hiếm là vật liệu làm chất cầu hoá không thể thiếu trong sản xuất gang cầu, loại chi tiết chất lượng cao thay cho thép đúc và thép rèn. Do đặc điểm kết cấu nguyên tử của nguyên tố đất hiếm mà đất hiếm có nhiều đặc tính đặc biệt. Hiện nay nguồn nguyên tố đất hiếm đã trở thành tài nguyên chiến lược trong cạnh tranh quốc tế và kỹ thuật công nghệ cao.

13.2. NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VÀ TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA HỢP KIM ĐẤT HIẾM

13.2.1. Tính chất hoá lý của các nguyên tố đất hiếm

Nguyên tố đất hiếm là tên gọi chung chỉ 15 nguyên tố thuộc nhóm Lantan (La) và 2 nguyên tố có tính chất hoá lý tương tự là scandi (Sc) và ytri (Y hoặc Yt), cộng là 17 nguyên tố. Đó là các nguyên tố : Lantan (La), Ceri (Ce), Praseodymi (Pr), Neodymi (Nd), Promethi (Pm) hay còn gọi là Illini (Il), Samari (Sm), Europi (Eu), Gadolini (Gd), Terbi (Tb), Dysprosi (Dy), Holmi (Ho), Erbi (Er) Thuli (Tu hoặc Tm), Ytterbi (Yb), Luteci (Lu) hay Cassiopei (Cp), Scandi (Sc) và Ytri (Y hoặc Yt).

Hoạt tính hoá học của các nguyên tố đất hiếm rất mạnh. Do chúng có kết cấu điện tử và kết cấu tinh thể tương tự nhau nên tính chất hoá lý của chúng rất giống nhau. Nhiều nguyên tố cùng tồn tại trong thiên nhiên rất khó tách riêng ra từng nguyên tố. Căn cứ vào tính vật lý của các nguyên tố đất hiếm kể trên, ta có thể chia ra thành nhóm nguyên tố đất hiếm nhẹ, nhóm nguyên tố đất hiếm vừa và nhóm nguyên tố đất hiếm nặng. Riêng promethy (Pm) là nguyên tố đất hiếm có tính phóng xạ tự nhiên.

13.2.2. Tính chất vật lý của hợp chất đất hiếm

1. Oxit đất hiếm: Nguyên tố đất hiếm ổn định trong không khí, khi nung nóng đến 473 - 573K tạo thành oxit. Nhiệt độ chảy của oxit lantan và ceri tương đối cao. Thí dụ nhiệt độ chảy oxit ceri Ce_2O_3 là 2415K, CeO là 2670K, La_2O_3 là 2490K.

Mỗi loại oxit đều có một màu sắc nhất định: Sc_2O_3 màu trắng, La_2O_3 màu trắng, Ce_2O_3 màu xanh tro, CeO_2 màu trắng vàng, PrO_2 màu đen nâu.

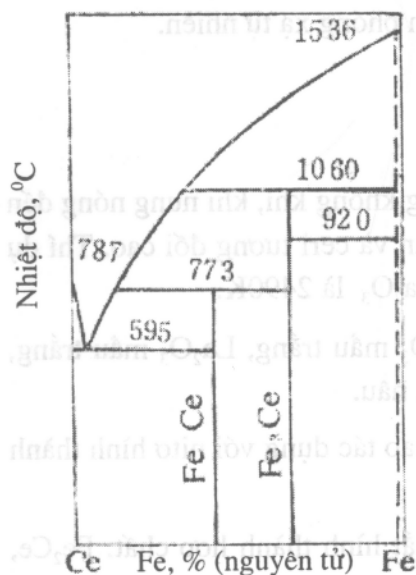
2. Nitrit đất hiếm: Nguyên tố đất hiếm ở nhiệt độ cao tác dụng với nitơ hình thành nitrit đất hiếm (REN).

3. Hợp chất sắt đất hiếm: Đất hiếm kết hợp với sắt hình thành hợp chất: Fe_2Ce , Fe_3Ce (hình 13-1).

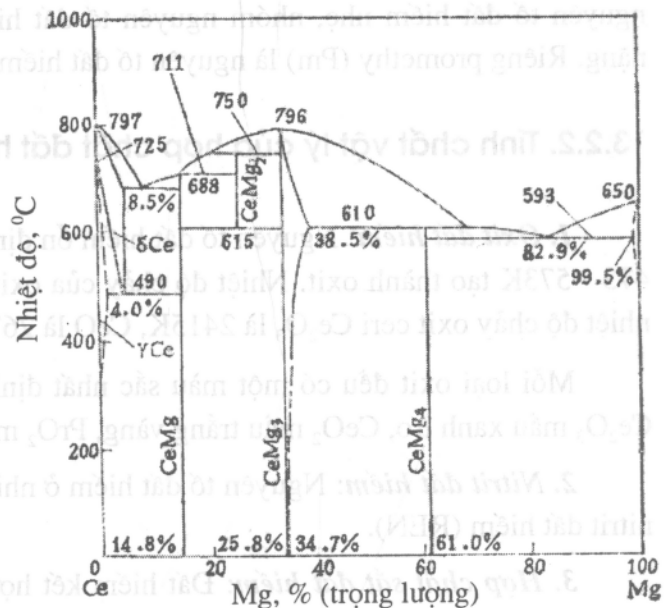
Tính chất vật lý của một số nguyên tố đất hiếm như sau:

Tên nguyên tố	Ký hiệu	Nhiệt độ chảy, K	Nhiệt độ sôi, K	Tỷ trọng thể rắn, g/cm^3
Lantan	(La)	1193	3927	6,174
Ceri	(Ce)	1071	3530	6,771
Praseodymi	(Pr)	1209	3485	6,782
Neodymi	(Nd)	1283	3900	7,004
Promethy	(Pm)	1353	2733	7,260

Samary	(Sm)	1345	2051	7,536
Europi	(Eu)	1173	1973	5,166
Gadolini	(Gd)	1623 ± 20	3273	7,868
Terbi	(Tb)	1673 - 1773	3073	8,253
Dysprosi	(Dy)	1748 - 1773	1873	8,656
Holmi	(Ho)	1748 - 1798	1975	6,799
Erbi	(Er)	1748 - 1798	3873	9,058
Thuli	(Tu)	1773 - 1823	2673	9,318
Ytterbi	(Yb)	1092	1469	6,966
Luteci	(Lu)	1923 - 2023	3773	9,849
Scandi	(Sc)	1814	3109	2,989
Ytri	(Y)	1795	3618	4,469



Hình 13-1. Biểu đồ trạng thái Ce-Fe



Hình 13-2. Biểu đồ trạng thái Ce-Mg

4. Hợp chất magie đất hiếm: Đất hiếm kết hợp với Mg hình thành hàng loạt hợp chất CeMg , CeMg_2 , CeMg_3 , CeMg_4 ... như hình 13-2.

Ngoài ra nguyên tố đất hiếm còn hình thành hợp chất với S cũng như với C, Si, As, P...

13.3. NGUYÊN LIỆU CHÍNH ĐỂ LUYỆN HỢP KIM FERRO ĐẤT HIẾM

Khoáng vật đất hiếm

Hiện nay trên thế giới đã phát hiện ra hơn 150 loại khoáng vật đất hiếm, nhưng có giá trị công nghiệp chỉ khoảng 50 loại, loại làm nguyên liệu để sản xuất nguyên tố đất hiếm chỉ có hơn mười loại. Nhưng có ý nghĩa công nghiệp thì lại chỉ có 2 loại quặng florua cacbonat đất hiếm và photphat đất hiếm. Quặng florua cacbonat đất hiếm (Ce, La) $(\text{CO}_3)\text{F}$, độ cứng là 4,0 - 4,5, tỷ trọng là 4,27 ~ 5,12. Quặng photphat đất hiếm (monazit) độ cứng 5 - 5,5 tỷ trọng 5 - 5,3.

Nước ta là quốc gia có trữ lượng đất hiếm phong phú. Nước có trữ lượng đất hiếm giàu nhất thế giới phải kể đến Trung Quốc, chiếm tới 80% trữ lượng đất hiếm thế giới.

Nguyên liệu để sản xuất kim loại đất hiếm có nguồn gốc là:

1) Tinh quặng đất hiếm là loại quặng phức hợp cộng sinh nhiều nguyên tố, loại quặng này do qua tuyển thu được, hàm lượng oxit đất hiếm khoảng 30 - 60%.

2) Oxit đất hiếm đây là loại sản phẩm do tuyển lọc thori (Th) từ quặng có chứa Th hoặc là sản phẩm của xử lý quặng kim loại đất hiếm. Sau khi xử lý các khoáng vật đất hiếm hoặc kim loại hiếm thu được sản phẩm tồn tại ở dạng muối cacbonat hoặc hydroxit, rồi đưa nung thiêu cuối cùng được oxit đất hiếm có hàm lượng đạt tới 85 - 95%.

3) Xi lò có chứa đất hiếm. Dùng một số quặng sắt có chứa đất hiếm đưa vào luyện gang trong lò cao, ngoài thu được gang ra còn thu được xỉ có chứa đất hiếm. Thí dụ ở Bao Đầu (Trung Quốc), quặng sắt có chứa tới 8 - 11% oxit đất hiếm, Fe 24 - 27% và một số oxit của các nguyên tố khác. Dùng luyện gang ở lò cao cùng với quặng sắt nghèo có chứa Nb_2O_5 0,1 - 0,2%. Các oxit sắt, mangan... hoàn nguyên thu được gang, còn lại đất hiếm tập trung vào xỉ, thu được xỉ có chứa RE_xO_y 10 - 15%.

Hiện nay ở Trung Quốc, nguyên liệu để luyện hợp kim ferrosilic đất hiếm chủ yếu là xỉ có chứa đất hiếm. Các oxit đất hiếm trong xỉ có: CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nb_2O_3 , Sm_2O_3 , Ga_2O_3 , trong đó CeO_2 chiếm 47 - 50%, Nb_2O_3 27 - 30%, La_2O_3 13 - 18%, còn các oxit khác tương đối thấp.

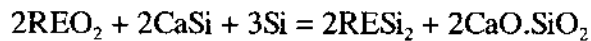
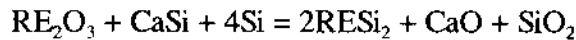
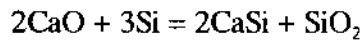
13.4. LUYỆN HỢP KIM FERRO ĐẤT HIẾM

13.4.1. Nguyên lý luyện hợp kim ferro đất hiếm

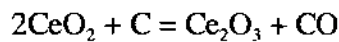
Từ giản đồ năng lượng tự do tạo thành các oxit đất hiếm có thể nhận ra, ở nhiệt độ thấp, cacbon hoàn nguyên oxit đất hiếm là cực kỳ khó khăn, còn dùng silic cũng là

không thể. Nhưng thực tế dùng silic hoàn nguyên xỉ giàu đất hiếm ở một điều kiện nhất định nào đó là có thể tiến hành thuận lợi được. Vì khi có sự tồn tại của sắt và một số nguyên tố khác thì ảnh hưởng đến điều kiện phản ứng.

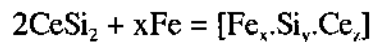
Trong một điều kiện nhất định, CaO có thể bị Si hoàn nguyên. Khi luyện hợp kim đất hiếm có CaO tồn tại nên có thể hoàn nguyên CaO tạo thành CaSi và chính CaSi lại là chất hoàn nguyên oxit đất hiếm.



Các phản ứng trên đều phát nhiệt. Dùng cacbon hoàn nguyên tương đương như cho xỉ đất hiếm vào lò chứa CaSi:



Khi nhiệt độ cao, Si và SiC hình thành trong lò sẽ tác dụng ngay với Ce_2O_3 tạo thành CeSi_2 , chính CeSi_2 kết hợp với phôi sắt tạo thành hợp kim ferrosilic đất hiếm:



13.4.2. Công nghệ luyện hợp kim ferro đất hiếm

1. Các phương pháp luyện hợp kim ferrosilic đất hiếm

Hiện nay thường dùng 4 phương pháp luyện ferrosilic đất hiếm:

1) Phương pháp nhiệt điện silic: Phương pháp này chủ yếu là dùng FeSi75 làm chất hoàn nguyên, với làm chất tạo xỉ lỏng, hoàn nguyên xỉ oxit đất hiếm để thu được hợp kim ferrosilic đất hiếm. Phương pháp này cũng có thể luyện trong lò phản xạ.

2) Phương pháp lò điện hoàn nguyên: Sau khi dùng cacbon hoàn nguyên oxit silic (quarzit) được silic rồi silic lại hoàn nguyên xỉ đất hiếm thành hợp kim ferro đất hiếm.

3) Phương pháp điện phân muối nóng chảy: Dùng điện phân thu được hợp kim đất hiếm. Điện phân muối nóng chảy trong bể điện phân, chọn Fe hoặc kim loại nào đó làm catot.

4) Phương pháp nóng chảy hợp kim hoá: Tức là phối liệu theo thành phần hợp kim có kim loại đất hiếm, rồi nóng chảy và hợp kim hoá trong lò cảm ứng.

2. Cách xây áo lò của lò nhiệt điện silic

Do các loại vật liệu chịu lửa thông thường không thể nào chống lại được sự tấn công của xỉ và xỉ đất hiếm chứa fluor (F) tương đối cao. Do đó hiện nay áo lò đang dùng

là xây bằng gạch cacbon, nắp lò gạch cao nhôm, có một số bộ phận cần làm nguội như cửa lò, miệng ra ferro, vành nắp lò, miệng nạp liệu ở đỉnh lò... Áo lò bao gồm: Kê sát vỏ lò là lớp amian cách nhiệt dày 10 mm. Đáy xây phủ hai lớp gạch samot. Sau đó xây phủ lên là gạch cacbon, mạch gạch phải dùng hồ điện cực điền kín. Tường lò, trước tiên xây một lớp gạch cao nhôm, sau đó đầm lớp áo ở phía trong theo tỷ lệ phối liệu: than: hồ điện cực: điện cực vữa vụn là 5 : 3 : 2. Trộn đều hỗn liệu rồi nung nóng, sau đó mới đầm. Chiều dày lớp đáy ~ 500 mm, chiều dày tường ~350 mm. Xây xong sấy điện 4 h rồi mới dùng.

3. Yêu cầu về nguyên liệu và liệu tạo xỉ

- 1) Xỉ đất hiếm: $RE_xO_y > 10\%$, $MnO < 2\%$, $\Sigma Fe < 1\%$, độ cục 10 – 250 mm.
- 2) Vôi: $CaO > 85\%$ độ cục 0 – 100 mm.
- 3) FeSi75: Si > 75% độ cục 0 – 100 mm.

4. Thao tác công nghệ

Nạp nguyên liệu và chất tạo xỉ (vôi) vào lò hồ quang để nóng chảy trước, liệu đã chảy xong rồi mới chất FeSi75 vào. Tỷ trọng của xỉ và FeSi có khác biệt nhau. Xỉ nhẹ (tỷ trọng 2,6), FeSi nặng hơn (tỷ trọng 3,3), khi FeSi nóng chảy thì làm tăng dần hàm lượng hợp kim đất hiếm, tỷ trọng của hợp kim cũng tăng và đến khoảng 4,6. Lúc này nên tăng cường khuấy trộn để xỉ và hợp kim dễ tách ra.

Thực tế quá trình luyện trong lò điện 5 tấn như sau:

1) Giai đoạn nóng chảy: Phát hồ quang điện áp 220V, đợi hồ quang đã ổn định, qua ống máng ở đỉnh lò nạp liệu vào lò, dùng dòng điện lớn nhất để tăng nhanh nóng chảy. Nạp liệu xen kẽ giữa xỉ đất hiếm và vôi. Để liệu chóng nóng chảy nên vụn liệu ở xung quanh vào giữa nơi khu vực nhiệt độ cao.

2) Giai đoạn hoàn nguyên: Khi liệu đã chảy được trên 80% thì nạp dần FeSi75, nạp vào giữa lò vùng nhiệt độ cao, chú ý tránh va đập vào điện cực và kịp thời ấn chìm các cục FeSi nhẹ nổi trên mặt xỉ. Lúc này cấp điện theo chế độ "điện áp thấp dòng điện cao", khống chế nhiệt độ luyện trong phạm vi 1623 - 1723K. Khi FeSi đã chảy hết, xỉ trở nên sệt, bọt khí tăng lên, khói bốc ở đỉnh lò trở nên nồng đặc, điều đó chứng tỏ nhiệt độ lò đã đạt yêu cầu. Ngừng điện, khuấy trộn nồi lò, trước khi khuấy trộn nên nhắc cao 3 điện cực lên, quay lò về phía sau $15^\circ - 30^\circ$, cắm ngập ống trộn và thổi không khí nén hoặc hơi nước với áp lực khoảng 2 - 4 kg/cm², khống chế lưu lượng khí cho thích hợp, tránh để lưu lượng và áp lực khí quá lớn dẫn đến hiện tượng phản ứng quá mạnh "trào ra ngoài". Ống trộn nên chuyển dịch quanh lò để lò sôi mạnh và đều. Khi quan sát thấy phản ứng chuyển từ mạnh sang yếu dần thì ngừng khuấy trộn, cấp điện tiếp và lấy mẫu phân tích. Khi mẫu đó hợp quy cách thì ra lò, không đạt quy định thì lấy mẫu thứ hai phân tích. Nếu lấy mẫu thứ hai phân tích vẫn không đạt thì phải chuyển sang nấu luyện

tiếp, tức là nghiêng lò tháo xỉ qua miệng tháo. Sau đó nút miệng tháo rồi tiếp tục cấp điện cho bổ sung xỉ đất hiếm và vôi vào tiếp tục luyện, lượng xỉ đất hiếm và vôi bổ sung chiếm khoảng 50 - 60% lượng phối liệu ban đầu.

3) Ra ferro và đúc: Phân tích mẫu đã hợp quy định thì ra lò.

Trước khi quyết định ra lò, nên dùng điện áp cao và dòng điện vừa phải để nâng nhiệt, kéo dài khoảng 10 phút xỉ lò có thể đạt tới 1573 - 1773K. Giảm cấp điện khoảng 5 - 8 phút để tách xỉ và ferro. Ra ferro, ra xỉ trước ra ferro sau và cuối là xỉ hỗn hợp. Để nguội tự nhiên cho nhiệt độ ferro hạ xuống đến 673 - 873K, thì lật thùng chứa lấy ferro ra. Chú ý cần tách xỉ và ferro. Trước khi cho vào đóng thùng phải lấy mẫu phân tích.

Chỉ tiêu cho sản xuất 1 tấn ferro hợp kim:

Xỉ đất hiếm	4,0 - 4,5 tấn
Vôi	3,0 - 3,5 tấn
FeSi75	0,8 - 0,9 tấn
Tiêu hao điện	3500 – 4000 kW.h

13.4.3. Tính phối liệu cho sản xuất ferrosilic đất hiếm

Theo số liệu của Trung Quốc:

$$\frac{A}{C} = \frac{g \times RE\%}{0,835 \times f \times RE_xO_y}$$

$$A \times 0,835 \times f \times RE_xO_y = C \times g \times RE\%$$

trong đó:

A - lượng kim loại đất hiếm trong ferro hợp kim;

RE_xO_y - hàm lượng oxit đất hiếm trong xỉ đất hiếm;

f - hiệu suất thu hồi kim loại đất hiếm kinh nghiệm lấy 0,55 - 0,65;

0,835 - hệ số chuyển đổi oxit đất hiếm thành kim loại đất hiếm;

C - lượng FeSi75;

g - hiệu suất thu được hợp kim. Kinh nghiệm 1,1 - 1,2;

RE - hàm lượng kim loại đất hiếm trong ferro hợp kim.

Từ công thức trên ta tính được tỷ số A/C:

$$\text{Độ kiềm } R = \frac{(CaO\% - 1,47 \times F\%) + B(CaO\%)}{D \times SiO_2\% + B(SiO_2\%)}$$

D - lượng xỉ đất hiếm;

B - lượng vôi;

$$1,47 \text{ là tỷ số } \frac{\text{CaO}}{\text{CaF}_2} \left(\frac{56}{38} \right).$$

Khống chế độ kiềm 3,0 - 3,5.

Đưa những số đã biết vào công thức trên tính ra được lượng vôi.

Thường tính theo công thức kinh nghiệm sau:

$$B = D \times (0,7 \div 0,8)$$

Từ đây tính ra được lượng nguyên liệu xỉ đất hiếm, FeSi và vôi cùng với tỷ lệ hỗn hợp liệu.

13.4.4. Khái quát phương pháp luyện hợp kim ferrosilic đất hiếm bằng chất hoàn nguyên cacbon và luyện hợp kim ferrosilicmagie đất hiếm

Dùng cacbon hoàn nguyên oxit đất hiếm trong lò điện hồ quang phủ kín. Nếu lượng cacbon không đủ có thể có hiện tượng trào xỉ nhưng quá nhiều thì lại dễ hình thành SiC và CaC₂ làm đáy lò bị bồi lên. Cho nên cần cho thêm phôi thép, đó là đương nhiên trong phối liệu.

Luyện hợp kim FeSiREMg là nấu chảy hợp kim FeSiRE rồi hợp kim hoá bằng kim loại Mg trong lò nấu chảy.

Có thể hợp kim hoá Mg trong thùng chứa. Đập vụn thỏi magie thành từng cục nhỏ 100 mm (phối liệu khoảng 10%) cho vào thùng chứa. Rồi đổ hợp kim ferrosilic đất hiếm lỏng từ lò luyện vào thùng chứa và dùng một dụng cụ khuấy trộn chuyên dùng khuấy trộn cho đến lúc tan hết magie cục. Làm nguội, lấy ra khỏi thùng đập nhỏ, đóng thùng.

Chú ý hiệu suất thu hồi magie vào hợp kim, tránh để cháy nhiều magie nổi trên mặt kim loại.

Luyện hợp kim FeSiMgRE bằng phương pháp hợp kim hoá ở thể lỏng như trên thường rất khó khống chế ổn định hay chuẩn xác thành phần Mg và RE, hai thành phần này phải có một tỷ lệ nhất định thì hiệu quả cầu hoá mới tốt. Tiền phân tích 2 nguyên tố này nếu sản xuất quy mô nhỏ chiếm một tỷ lệ nhất định trong giá thành sản phẩm. Bởi vậy với quy mô sản xuất nhỏ để khống chế ổn định thành phần Mg và RE. Gần đây đã xuất hiện phương pháp sản xuất theo hợp kim bột. Nghiền nhỏ mịn FeSi, Mg, RE theo phối liệu, trộn đều ép bánh và thiêu kết thu được chất cầu hoá có thành phần khá chuẩn xác và không thiên tích giữa các cục.

Hiện nay khi dùng chất cầu hoá còn thường dùng kèm thêm chất tạo mầm (thực chất là FeSi75), chất cầu hoá có hàm lượng Mg chỉ khoảng 5 - 7% và RE khoảng 2 - 4% là sử dụng đã có hiệu quả với thành phần như vậy giá thành sản xuất chất cầu hoá có thể giảm xuống nhiều.

Chất cầu hoá mà hiện nay một số nhà máy ở Việt Nam thường dùng có thành phần hoá học như ở bảng sau.

Nước sản xuất	Ký hiệu	Thành phần hóa học, % (trọng lượng)					
		Mg	Ce	Ca	Si	Al	Fe
Đài Loan	KC - 5	5,5 - 5,5	1,8 - 2,2	1,5 - 2,0	42 - 47	1,2 - 1,5	còn lại
Đài Loan	KC - 8	7,0 - 9,0	3,5 - 4,0	2,0 - 2,5	45 - 50	-	còn lại
Nhật Bản	OGRE4,5	4,5	1,5	1,5	45	-	còn lại
Nhật Bản	OGRE8,0	9,0	2,5	3,0	45	-	còn lại
Trung Quốc	FeSiMg ₆ RE ₃	5,0 - 7,0	2,0 - 4,0	2,0 - 3,0	≤ 44	-	còn lại

PHỤ LỤC

Phụ lục I. Các đơn vị tính toán chuyển đổi và một số đại lượng vật lý quan trọng

1.1. CÁC ĐƠN VỊ TÍNH THƯỜNG DÙNG TRONG LUYỆN KIM

Thứ tự	Đơn vị nguyên dùng tính		Đơn vị nên dùng theo pháp định				Ghi chú
	Tên gọi	Ký hiệu	Ký hiệu đơn vị	Tên gọi lại	Đơn vị theo SI	Bội số của đơn vị theo SI	Đơn vị theo CIPM
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Độ dài	L, l	m, cm, mm, μm	Độ dài	m	km, cm, mm, nm, μm , fm	
	Độ rộng	b					
	Độ (dày) cao	a, h					
	Đường kính	d, D, Φ					
	Bán kính	r, R					
	Diện tích	F	$\text{m}^2, \text{cm}^2, \text{mm}^2$	Diện tích	m^2	$\text{km}^2, \text{dm}^2, \text{cm}^2, \text{mm}^2$	
	Thể tích (dung tích)	V	$\text{m}^3, \text{cm}^3, \text{mm}^3$ L, mL	Thể tích (dung tích)	$\text{m}^3, \text{cm}^3, \text{mm}^3$	$\text{dm}^3, \text{cm}^3, \text{mm}^3$	l, L, ml $11 = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
	Góc độ		$(^\circ), (') , (")$	Góc phẳng	rad	mrad, μrad	$(^\circ), (') , (")$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	Thời gian	t, T	h, min, s, d	Thời gian	s	hs, ms, μ s, ns	d, h, min	có thể dùng năm: a
	Tốc độ	v		Tốc độ	m/s			
	Tốc độ quay		vng/ph	Tốc độ quay	s^{-1}	min^{-1}		
	Trọng lượng	m, W, G	kg, t	Trọng lượng	kg	Mg, g, mg, μ g	t (tấn)	
3	Mật độ	ρ	g/cm^3	Mật độ	kg/m^3	mg/m^3 , kg/dm^3 , g/cm^3	t/m^3 , kg/l , g/ml , g/l	
	Lực	F	kgf	Lực, trọng lực	N	MN, kN, mN, μ N		
	Mômen		kgf-m	Mômen	N.m	MN.m, kN.m, mN.m, μ N.m		
	Áp lực	P	kgf/mm ²	Áp lực	Pa	GPa, MPa, kPa, mPa, μ Pa	bar, mbar, μ bar	1 bar = 10^5 Pa
4	Độ nén			Độ nén				Nên dùng N/mm ² hoặc MPa
	Ứng suất	σ	kgf/mm ²	Ứng suất	Pa N/m ²	GPa, MPa, kPa, N/mm ²		Nên dùng như trên
	Độ bền kéo	σ_b	kgf/mm ²					
	Giới hạn chảy	σ_s	kgf/mm ²					
	Độ bền chảy	$\sigma_{0.2}$	kgf/mm ²					
	Giới hạn tỷ lệ	σ_p	kgf/mm ²					
	Mô đun đàn hồi	E	kgf/mm ²					
	Giới hạn mỏi	σ_{-1}	kgf/mm ²					
	Độ bền dẻo	σ_{xy}	kgf/mm ²					
	Công và đập	A_k	kgf-m	Công, năng lượng	J	EJ, PJ, TJ, GJ, MJ, kJ		1J = 1 N.m
	Độ dai va đập	a_k	kgf/cm ²					Kiểm nghị không dùng

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	Công suất	W		Công suất	W	GW, MW, kW, mW, μ W		$1W = 1 J/s$ $= 1 V.A$
	Nhiệt độ tuyệt đối	T	K	Nhiệt độ nhiệt động	K			
	Nhiệt độ bách phân	t	$^{\circ}C$	Nhiệt độ bách phân	$^{\circ}C$			
	Hệ số giãn dài	α	mm/mm. $^{\circ}C$	Hệ số giãn dài	K^{-1}			Có thể dùng $^{\circ}C$ thay K
6	Nhiệt lượng		cal	Nhiệt, nhiệt lượng	J	EJ, PJ, TJ, GJ, MJ, kJ, mJ		
	Lưu lượng nhiệt	ϕ		Lưu lượng nhiệt	W	kW		Có thể dùng $^{\circ}C$ thay K
	Hệ số dẫn nhiệt	λ	cal/cm.s. $^{\circ}C$	Hiệu suất dẫn nhiệt	N/m.K			Có thể dùng $^{\circ}C$ thay K
	Nhiệt dung	c	cal/ $^{\circ}C$	Nhiệt dung	J/K	kJ/K		Có thể dùng $^{\circ}C$ thay K
7	Tỷ nhiệt		cal/ $^{\circ}C$	Tỷ nhiệt dung	J/kg.K	kJ/kg.K		Có thể dùng $^{\circ}C$ thay K
	Cường độ dòng điện	I	A	Cường độ dòng điện	A	kA, mA, μ A, nA, pA		
	Điện tích	q	C	Lượng điện tích	C	kC, μ C, nC, pC		
	Điện áp			Điện vị (điện thế)				
	Điện thế	V	V	Điện áp, thế điện động	V	MV, kV, mV, μ V		
	Điện vị							

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	Cường độ điện trường	E	$E = f/q$ f - lực	Cường độ điện trường	V/m	MV/m, kV/m		
	Điện trở	R		Điện trở	Ω	G Ω , m Ω , k Ω , m Ω , $\mu\Omega$		
	Điện trở suất		$\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$	Điện trở suất	$\Omega \cdot \text{m}$	G $\Omega \cdot \text{m}$, m $\Omega \cdot \text{m}$, k $\Omega \cdot \text{m}$, $\mu\Omega \cdot \text{m}$, n $\Omega \cdot \text{m}$		
	Hệ số điện trở	ρ	$\Omega \cdot \text{cm}$ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$					
	Điện dung	C		Điện dung	F	mF, μF , nF, pF		1 F = 1 C/V 1 s = 1/A/V 1 s = 1 Ω^{-1}
	Điện dẫn	G	$G = 1/R$	Điện dẫn	S	kS, mS, μS		
	Hệ số dẫn điện Hiệu suất dẫn điện	ν		Hiệu suất dẫn điện	S/m	MS/m, kS/m		
	Mật độ dòng điện			Mật độ dòng	A/m ²	MA/m ² , kA/m ² , A/mm ² , A/cm ²		
	Cường độ từ trường	H	O_e	Cường độ từ trường	A/m	kA/m, A/mm, A/cm		
	Cường độ cảm ứng từ	B	G_s	Từ thông, cường độ cảm ứng từ	T	mT, μT , nT		1 T = 1 Wb/m ² = 1 N/A.m = 1 V.s/m ²
	Lượng từ thông	ϕ		Lượng từ thông	Wb	mWb		1 Wb = 1 V.s
	Tự cảm, hồ cảm	L, M		Tự cảm, hồ cảm	H	mH, μH , nH, pH		1 H = 1 Wb/A
	Hiệu suất từ hoá			Hiệu suất dẫn từ	H/m	$\mu\text{H}/\text{m}$, nH/m		1 H/m = 1 Wb/A.m
	Hệ số từ hoá	μ, K	G_s/O_e					
	Suất dẫn từ							

1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Tổn thất lõi sắt	P_{ϕ}	W/kg					Nên dùng W/kg
	Tổn thất từ trễ	P_n	erg/cm ³ .Hz					Nên dùng W/kg
	Tần số	f	erg/cm ³ .Hz	Tần số	Hz	mHz, kHz		
				Lượng vật chất	mol	kmol, mmol, μ mol		
				Trọng lượng mol	kg/mol			
				Thể tích mol	m ³ /mol	dm ³ /mol cm ³ /mol		
				Nồng độ chất B	mol/m ³	mol/dm ³ kmol/m ³		
				Nồng độ trọng lượng mol của chất B	mol/kg	mmol/kg		
				Hệ số khuếch tán	m ² /s			

Ghi chú :

1. Đơn vị quốc tế hệ SI: Systeme International;
2. Chứng loại đo lường quốc tế hệ CIPM.

1.2. ĐẦU TỪ CẤU THÀNH ĐƠN VỊ BỘI SỐ VÀ PHÂN SỐ THẬP PHẦN

Ký tự đầu từ	Tên của đầu từ	Số biểu thị
E	Exa-	10^{18} tỷ tỷ
P	Peta-	10^{15} triệu tỷ
T	Tera-	10^{12} nghìn tỷ
G	Giga-	10^9 tỷ
M	Mega-	10^6 triệu
k	kylo-	10^3 nghìn
h	hecto-	10^2 trăm
da	deca-	10 chục
d	deci-	10^{-1} phần mười
c	centi-	10^{-2} phần trăm
m	mili-	10^{-3} phần nghìn
μ	micro-	10^{-6} phần triệu
n	nano-	10^{-9} phần tỷ
p	pico-	10^{-12} phần nghìn tỷ
f	femto-	10^{-15} phần triệu tỷ
a	atto	10^{-18} phần tỷ tỷ

1.3. MỘT SỐ ĐƠN VỊ CHUYỂN ĐỔI VÀ KÝ HIỆU THƯỜNG DÙNG

Thời gian

phút 1 min = 60 s

giờ 1 h = 60 min = 3600 s

ngày 1 d = 24 h = 86400 s

năm 1 a = 365 d

Góc phẳng

giây $1'' = (\pi/64800)$ rad

phút $1' = 60'' = (\pi/10800)$ rad

độ $1^0 = 60' = (\pi/6100)$ rad

Trọng lượng

Bảng (Libra) 1 Lb = 0,45359237 kg, ounce (oz) = 28,35 g

(Cân thuốc và vàng 1 oz = 31,03481 g)

Tấn Anh : longton 2,240 Lb = 1,016 t

Tấn Mỹ : shortton 2,000 Lb_s = 0,907 t

tấn: 1 t = 10^3 kg gram 1 g = 10^{-3} kg

Đơn vị trọng lượng nguyên tử $1u = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Thể tích

Lit $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

mét khối $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$

Chiều dài

Hải lý	1 nmile	=	1852 m	(chỉ dùng trong hàng hải)
centimet	1 cm	=	10^{-2} m	(inch) 1 in = 25,4 mm
milimet	1 mm	=	10^{-3} m	(foot) ft = 12 in = 30,48 cm (foot = feet)
micromet	1 μm	=	10^{-6} m	(yard) yd = 3 ft = 0,9144 m
nanomet	1 nm	=	$10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ m}\mu\text{m}$	(milimicromet)
kilomet	1 km	=	10^3 m	

Lực, áp suất, ứng suất

Newton N : 1 kgf = 9,80665 N

1 dyn = 10^{-5} N

Pascal Pa: 1 bar = $10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa}$

1 Torr = 133,322 Pa = 1 mmHg

1 atm = 101,325 kPa (áp suất không khí tiêu chuẩn: atm, 760 mmHg)

1 at = 98,0665 kPa (áp suất không khí công trình: at, kgf/cm²)

1 dyn/cm² = 0,1 Pa

1 mmH₂O = 9,80665 Pa

1 mmHg = 133,322 Pa

1 kgf/m² = 9,80665 Pa , 1 kgf/mm² = 9,80665 MPa

Công và năng lượng, công suất ...

Jun J 1 erg = 10^{-7} J

1 cal = 4,1868 J

1 kcal = 4,1868 kJ

1 BTU = 252 cal = 1055,0736 J

(British Thermal Unit)

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \text{ MJ}$$

$$1 \text{ Mã lực} = 735,499 \text{ W}$$

Số mắt/inch (Mesh)

$$100 \text{ mesh} = 100 \text{ mắt/lô/inch}^2$$

$$60 \text{ Mesh} = 60 \text{ mắt/lô/inch}^2$$

1.4. MẬT ĐỘ (TỶ TRỌNG) CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU KIM LOẠI THƯỜNG DÙNG

Tên gọi	Mật độ, t/m ³	Tên gọi	Mật độ, t/m ³
Thép cán	7,85	Đồng vàng	8,5 - 8,85
Thép đúc	7,80	Đồng thanh thiếc	8,6 - 8,9
Thép hợp kim	7,5 - 8,1	Đồng thanh chì	8,5 - 9,7
Thép không gỉ	7,75	đồng thanh silic	8,47
Sắt công nghiệp	7,87	Đồng thanh nhôm	7,6 - 8,2
Gang xám	6,6 - 7,4	Đồng mangan	8,14
Gang trắng	7,4 - 7,7	Đồng cán	8,93 - 8,95
Gang dẻo	7,2 - 7,4	Nhôm tấm	2,73
Gang cầu	7,0 - 7,6	Hợp kim nhôm đúc	2,55 - 2,95
Đồng tím	8,9	Chì tấm	11,37
		Kẽm tấm	7,2

1.5. NHIỆT ĐỘ CHÁY TRONG KHÔNG KHÍ CỦA MỘT SỐ NHIÊN LIỆU THƯỜNG DÙNG

Tên nhiên liệu	Nhiệt độ cháy, °C
Than không khói antraxit	400 - 500
Than cốc	700
Than gỗ	350
Gỗ	250 - 350
Dầu nguyên khai (dầu thô)	531 - 590
Dầu chưng cất than	604 - 609
Dầu xăng	415
C ₆ H ₆	730
Khí CO	644 - 651
Khí than cốc	640
Metan CH ₄	650 - 750
Hydro H ₂	530 - 585

1.6. NHIỆT TRỊ (LƯỢNG PHÁT NHIỆT) CỦA MỘT SỐ NHIÊN LIỆU THƯỜNG DÙNG

Tên gọi nhiên liệu	Nhiệt trị, kJ/kg
Than không khói antraxit	29273,3 - 34291,58
Than khói	29273,3 - 35127,96
Than nâu	20909,5 - 30109,68
Cốc than đá (than gầy)	25091,4 - 29273,3
Than cốc (cốc than mỡ)	29279,3 - 33873,39
Than gỗ	14636,65 - 16727,6
Gỗ	27182,35 - 31364,25
Dầu nhiên liệu	39728,05
Dầu nặng	40564,43 - 41819,0
Dầu mỏ nguyên khai	41819,0 - 46000,9
	kJ/Nm³
Khí lò cốc	16727,6 - 17563,98
Khí lò cao	3554,615 - 3763,71
Khí than có khói (lò phát sinh)	5854,66 - 6063,755
Khí than không khói	5018,28 - 5436,47
Khí thiên nhiên	33455,2 - 35546,15
Khí lò điện hoàn nguyên:	
- Khí lò luyện SiMn	8363,8 - 10454,75
- Khí lò luyện FeMnC	8781,99 - 10872,94
- Khí lò luyện FeCrC	7945,61 - 10454,75

1.7. GIỚI HẠN NỔ CỦA MỘT SỐ HỖN HỢP KHÍ VỚI KHÔNG KHÍ

Tên khí	Giới hạn nồng độ nổ			
	theo thể tích, %		theo trọng lượng, mg/l	
	giới hạn trên	giới hạn dưới	giới hạn trên	giới hạn dưới
Amoniac NH ₃	27,0	16,0	187,7	111,2
Hydro H ₂	75,0	4,1	61,5	3,4
Khí than sạch	55,0 - 70,0	6,0 - 9,0	275,0 - 350,0	30,0 - 45,0
Khí than lò cao	74,0	35,0	666,0	315,0
Khí thiên nhiên	13,0	4,8	67,5	24,0
Khí lò cao phát sinh	72,0	32,0	858,0	

CO	75,0	12,8	253,0	146,5
SO ₂	81,3	1,94	633,0	60,4
H ₂ S	45,5	4,3	850,0	59,9
C ₂ H ₂	80,0	2,6	98,0	27,6
CH ₄	15,0	5,0	302,0	32,7
C ₆ H ₆	9,5	1,5	264,0	47,8
C ₆ H ₆ CH ₃	70,0	1,28	390,0	48,2
C ₂ H ₅	34,0	3,0	223,0	34,4
Xăng	6,0	1,0		37,2
Dầu than (dầu khoáng vật)	7,5	1,4		

1.8. ÁP SUẤT HƠI BÃO HOÀ CỦA NƯỚC

Nhiệt độ nước, °C	5	10	20	30	40	50
Áp suất hơi bão hoà, Pa	882,5985	1176,7980	2353,5960	4216,8595	7354,9875	12258,3130

Nhiệt độ nước, °C	60	70	80	90	100
Áp suất hơi bão hoà, Pa	19809,4330	31087,0810	47266,0530	70019,4810	101302,6900

Phụ lục 2. Biến thiên năng lượng tự do ở điều kiện chuẩn của một số phản ứng hoá học

$$\Delta G^0 \text{ (J)} = A + BT$$

Phản ứng hóa học	A	B	Phạm vi nhiệt độ
$4/3\text{Al}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-1115500	209,2	298 ~ 932
$4/3\text{Al}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-1120500	214,2	932 ~ 2345
$4\text{Ag}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	-58576	122,2	273 ~ 480
$4/3\text{As}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$	-435140	178,7	298 ~ 585
$4/3\text{B}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$	-838890	167,8	298 ~ 723
$2\text{Ba}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{BaO}_{(s)}$	-1108800	182,8	298 ~ 983
$2\text{Be}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{BeO}_{(s)}$	-1196600	199,2	298 ~ 1556
$4/3\text{Bi}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$	-384900	177,0	298 ~ 544
$2\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	-232600	-167,8	298 ~ 3400
$\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-395390	0	298 ~ 3400
$2\text{Ca}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}_{(s)}$	-1267800	201,3	298 ~ 1123
$2\text{Cd}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CdO}_{(s)}$	-518800	197,1	298 ~ 594
$4/3\text{Ce}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Ce}_2\text{O}_{3(s)}$	-1195400	189,1	298 ~ 1077
$\text{Ce}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{CeO}_{2(s)}$	-1085700	211,3	298 ~ 1077
$2\text{Co}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}_{(s)}$	-477800	173,2	298 ~ 1768
$4/3\text{Cr}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-746800	170,3	298 ~ 2176
$4\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	-334700	144,3	298 ~ 1357
$4\text{Cu}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	-324700	137,6	1357 ~ 1509
$2\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(s)}$	-311700	180,3	298 ~ 1357
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(s)}$	-519200	125,1	298 ~ 1642
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(s)}$	-441400	77,8	1642 ~ 1809
$2\text{Fe}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(l)}$	-459400	87,4	1809 ~ 2000
$4/3\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	-540600	170,3	298 ~ 1809
$3/2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	-545600	156,5	298 ~ 1809
$3/2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	-589100	180,3	1809 ~ 1876
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-499200	114,2	298 ~ 3409
$2\text{Hg}_{(g)} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}_{(s)}$	-281600	380,3	630 ~ 740
$2\text{Hg}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}_{(s)}$	-184100	225,9	298 ~ 630
$4\text{K}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{O}_{(s)}$	-719600	261,5	273 ~ 336
$4/3\text{La}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{La}_2\text{O}_{3(s)}$	-1192000	277,4	298 ~ 1193
$2\text{Mg}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}_{(s)}$	-1196600	208,4	298 ~ 923
$2\text{Mg}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}_{(s)}$	-1225900	240,2	923 ~ 1376
$2\text{Mg}_{(g)} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}_{(s)}$	-1428800	387,4	1376 ~ 3125
$2\text{Mn}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_{(s)}$	-769900	149,0	298 ~ 1517
$\text{Mn}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{MnO}_{2(s)}$	-523000	201,7	298 ~ 1120
$2/3\text{Mo}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{MoO}_{3(s)}$	-502100	168,6	298 ~ 1068
$2/3\text{Mo}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{MoO}_{3(l)}$	-448100	177,6	1068 ~ 1530
$4\text{Na}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$	-843100	287,9	371 ~ 1156
$2\text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_{(s)}$	-803300	158,8	298 ~ 2218

Tiếp phụ lục 2

Phản ứng hóa học	A	B	Phạm vi nhiệt độ, K
$2\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(s)}$	-477000	168,6	298 ~ 1725
$4/3\text{P}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/5\text{P}_2\text{O}_{5(s)}$	-594100	311,7	298 ~ 631
$2\text{Pb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_{(s)}$	-435100	192,0	298 ~ 762
$2\text{Pb}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_{(s)}$	-425100	179,1	762 ~ 1159
$1/2\text{S}_{2(g)} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	-362300	72,0	298 ~ 3400
$1/3\text{S}_{2(g)} + \text{O}_2 = 2/3\text{SO}_{3(g)}$	-304600	107,9	298 ~ 2500
$4/3\text{Sb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{Sb}_2\text{O}_{3(s)}$	-464400	171,1	298 ~ 904
$\text{Si}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{SiO}_{2(s)}$	-905800	175,7	298 ~ 1685
$\text{Si}_{(l)} + \text{O}_2 = \text{SiO}_{2(g)}$	-866500	152,3	1685 ~ 1696
$2\text{Si}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}_{(g)}$	-310500	-94,6	1686 ~ 2000
$\text{Sn}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{SnO}_{2(s)}$	-580700	205,4	298 ~ 505
$\text{Sn}_{(l)} + \text{O}_2 = \text{SnO}_{2(s)}$	-584100	212,5	505 ~ 2140
$2\text{Sr}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{SrO}_{(s)}$	-1175700	192,5	298 ~ 1043
$\text{Ti}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{TiO}_{2(s)}$	-943500	179,1	298 ~ 1940
$\text{Ti}_{(l)} + \text{O}_2 = \text{TiO}_{2(s)}$	-941800	178,2	1940 ~ 2128
$2\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{VO}_{(s)}$	-829300	156,1	298 ~ 2190
$4/5\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/5\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$	-625500	175,3	298 ~ 943
$4/5\text{V}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/5\text{V}_2\text{O}_{5(l)}$	-561500	107,5	943 ~ 2190
$2/3\text{W}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{WO}_{3(s)}$	-556500	158,6	298 ~ 1743
$2/3\text{W}_{(s)} + \text{O}_2 = 2/3\text{WO}_{3(l)}$	-484500	117,2	1743 ~ 2100
$2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(s)}$	-694500	193,3	298 ~ 693
$2\text{Zn}_{(l)} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(s)}$	-709600	214,6	693 ~ 1180
$\text{Zr}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_{2(s)}$	-1096200	189,1	298 ~ 2125
$4\text{Ag}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	-187400	79,5	298 ~ 1115
$\text{C}_{(graf)} + \text{S}_2 = \text{CS}_{2(g)}$	-12970	-7,1	298 ~ 2500
$2\text{Ca}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{CaS}_{(s)}$	-1083200	190,8	298 ~ 673
$2\text{Ca}_{(l)} + \text{S}_2 = 2\text{CaS}_{(s)}$	-1084000	192,0	673 ~ 1124
$2\text{Cd}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{CdS}_{(s)}$	-439300	181,8	298 ~ 594
$2\text{Cd}_{(l)} + \text{S}_2 = 2\text{CdS}_{(s)}$	-451000	200,8	594 ~ 1038
$4\text{Cu}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}$	-262300	61,1	298 ~ 1356
$2\text{Cu}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{CuS}_{(s)}$	-225900	143,5	298 ~ 900
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_{(s)}$	-304600	156,9	298 ~ 1468
$2\text{Fe}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_{(l)}$	-112100	25,9	1468 ~ 1809
$\text{Fe}_{(s)} + \text{S}_2 = \text{FeS}_{2(s)}$	-180700	186,6	298 ~ 1200
$2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	-180300	98,7	298 ~ 2500
$2\text{Mn}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{MnS}_{(s)}$	-535600	130,5	298 ~ 1517
$\text{Mo}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{MoS}_{2(s)}$	-362300	203,8	298 ~ 1780
$4\text{Na}_{(l)} + \text{S}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_{(s)}$	-880300	263,2	371 ~ 1156
$3\text{Ni}_{(s)} + \text{S}_2 = \text{Ni}_3\text{S}_{2(s)}$	-328000	159,0	298 ~ 800
$2\text{Pb}_{(l)} + \text{S}_2 = 2\text{PbS}_{(s)}$	-317100	157,7	298 ~ 600
$2\text{Pb}_{(l)} + \text{S}_2 = 2\text{PbS}_{(s)}$	-327200	174,5	600 ~ 1392
$2\text{Zn}_{(s)} + \text{S}_2 = 2\text{ZnS}_{(s)}$	-487900	161,1	298 ~ 693

Tiếp phụ lục 2

Phản ứng hoá học	A	B	Phạm vi nhiệt độ, K
$2\text{Al}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{AlN}_{(s)}$	-603800	194,6	298 ~ 932
$2\text{B}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{BN}_{(s)}$	-507900	182,8	298 ~ 2300
$4\text{Cr}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{Cr}_2\text{N}_{(s)}$	-184100	100,4	298 ~ 2176
$8\text{Fe}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{Fe}_4\text{N}_{(s)}$	-242700	102,5	298 ~ 1809
$3\text{Mg}_{(s)} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_{2(s)}$	-458600	198,7	298 ~ 923
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_{3(g)}$	-100800	228,4	298 ~ 2000
$3/2\text{Si}_{(s)} + \text{N}_2 = 1/2\text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$	-376600	168,2	298 ~ 1680
$2\text{Ti}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}_{(s)}$	-671500	187,9	298 ~ 1940
$2\text{V}_{(s)} + \text{N}_2 = 2\text{VN}_{(s)}$	-348500	166,1	298 ~ 2190
$4\text{Al}_{(s)} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$	-215900	41,8	298 ~ 932
$4\text{Al}_{(l)} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$	-266500	96,2	932 ~ 2000
$3\text{Fe}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Fe}_3\text{C}_{(s)}$	-26690	-24,8	463 ~ 1115
$3\text{Fe}_{(l)} + \text{C}_{(s)} = \text{Fe}_3\text{C}_{(s)}$	-10350	-10,2	1809 ~ 2000
$\text{Si}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{SiC}_{(s)}$	-63760	7,2	1500 ~ 1686
$\text{Si}_{(l)} + \text{C}_{(s)} = \text{SiC}_{(s)}$	-114400	37,2	1686 ~ 2000
$\text{Ti}_{(\alpha)} + \text{C}_{(s)} = \text{TiC}_{(s)}$	-183100	10,1	298 ~ 1155
$\text{Ti}_{(\beta)} + \text{C}_{(s)} = \text{TiC}_{(s)}$	-186600	13,2	1155 ~ 2000
$\text{W}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{WC}_{(s)}$	-37660	1,7	298 ~ 2000
$\text{Zr}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{ZrC}_{(s)}$	-184500	9,2	298 ~ 2200
$2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}_{3(s)}$	-251000	106,7	298 ~ 728
$2/3\text{Al}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{AlCl}_{3(s)}$	-464000	161,9	298 ~ 465
$2/3\text{Al}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 2/3\text{AlCl}_{(l)}$	-455200	143,5	465 ~ 500
$1/2\text{C}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{CCl}_{4(g)}$	-51460	66,5	298 ~ 2500
$\text{C}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(g)}$	-221800	39,3	298 ~ 2000
$\text{Cu}_{(s)} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_{2(s)}$	-200400	129,3	298 ~ 500
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}_{(g)}$	-188300	12,1	298 ~ 2500
$\text{Hg}_{(l)} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_{2(s)}$	-223400	155,2	298 ~ 550
$\text{Mg}_{(s)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_{2(s)}$	-631800	158,6	298 ~ 923
$\text{Mg}_{(l)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_{2(s)}$	-509600	26,4	923 ~ 987
$\text{Mg}_{(l)} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_{2(l)}$	-610900	128,9	987 ~ 1376
$1/2\text{Si}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{SiCl}_{4(l)}$	-307100	88,7	298 ~ 330
$1/2\text{Si}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{SiCl}_{4(g)}$	-297500	59,4	330 ~ 1653
$1/2\text{Ti}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{TiCl}_{4(l)}$	-400000	110,5	298 ~ 409
$1/2\text{Ti}_{(s)} + \text{Cl}_2 = 1/2\text{TiCl}_{4(g)}$	-379500	60,7	409 ~ 1940

Phụ lục 3. Tiêu chuẩn ferro của một số nước và Tổ chức tiêu chuẩn quốc tế

1. Tiêu chuẩn của Tổ chức tiêu chuẩn Quốc tế (ISO)

1.1. Ferrosilic FeSi (ISO 5445 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %									
	Si		Al		P	S	C	MnO	CrO	TiO
	>	<	>	<	<	<	<	<	<	<
FeSi10	8,0	13,0	-	0,2	0,15	0,06	2,0	3,0	0,8	0,30
FeSi15	14,0	20,0	-	1,0	0,15	0,06	1,5	1,5	0,8	0,30
FeSi25	20,0	30,0	-	1,5	0,15	0,06	1,0	1,0	0,8	0,30
FeSi45	41,0	47,0	-	2,0	0,05	0,05	0,20	1,0	0,5	0,30
FeSi50	47,0	51,0	-	1,5	0,05	0,05	0,20	0,8	0,5	0,30
FeSi65	63,0	68,0	-	2,0	0,05	0,04	0,20	0,4	0,4	0,30
FeSi75Al1	72,0	80,0	-	1,0	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,20
Si75Al1.5	72,0	80,0	1,0	1,5	0,05	0,04	0,15	0,5	0,3	0,20
FeSi75Al2	72,0	80,0	1,5	2,0	0,05	0,04	0,20	0,5	0,3	0,30
FeSi75Al3	72,0	80,0	2,0	3,0	0,05	0,04	0,2	0,5	0,5	0,30
FeSi90Al1	87,0	95,0	-	1,5	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30
FeSi90Al2	87,0	95,0	1,5	3,0	0,04	0,04	0,15	0,5	0,2	0,30

1.2. Ferromangan FeMn (ISO 5446 - 1980)

Loại	Mác	Thành phần hoá học, %					
		Mn	C <			P <	S <
C cao	FeMn75C80VHP	70,0~<82,0	8,0		2,0	0,50	0,030
	FeMn75C80HP					0,35	
	FeMn75C80MP	70,0~<82,0	8,0			0,25	
	FeMn75C80LP					0,15	
	FeMn75C80VLP					0,10	
C trung bình	FeMn80C20	75,0~85,0	1,5	2,0	2,0	0,35	0,050
	FeMn80C20LP						0,030
	FeMn80C15		1,0	1,5	2,0	0,35	0,030
	FeMn80C15LP					0,20	
	FeMn80C10		0,5	1,0	2,0	0,35	
	FeMn80C10LP					0,20	
	FeMn90C20		1,5	2,0	2,0	0,35	
	FeMn90C20LP					0,20	

Tiếp

	FeMn90C15	> 85,0~95,0	1,0	1,5	2,0	0,35	0,030
	FeMn90C15LP					0,20	
	FeMn90C10		0,5	1,0	2,0	0,35	
	FeMn90C10LP					0,20	
C thấp	FeMn80C05	75,0~85,0	0,10	0,50	2,0	0,30	0,030
	FeMn80C05LP					0,15	
	FeMn80C01			0,10	2,0	0,30	
	FeMn80C01LP					0,15	
	FeMn90C05	> 85,0~95,0	0,10	0,50	2,0	0,30	
	FeMn90C05LP					0,15	
	FeMn90C01			0,10	2,0	0,30	
	FeMn90C01LP					0,15	

1.3. Silicomangan SiMn (ISO 5447 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	Mn		Si		C	P	S
	>	<	>	<	<	<	<
FeMnSi12	60,0	75,0	10,0	15,0	3,5	0,35	0,030
	60,0	75,0	15,0	20,0	2,5	0,35	0,030
						0,15	
FeMnSi22HP	60,0	75,0	20,0	25,0	1,6	0,30	0,030
FeMnSi22MP						0,15	
FeMnSi22LP						0,10	
FeMnSi22HP	65,0	75,0	20,0	25,0	1,0	0,30	0,030
FeMnSi23MP						0,15	
FeMnSi23LP						0,10	
FeMnSi28	65,0	75,0	25,0	30,0	0,50	0,20	0,030
FeMnSi28LP						0,10	
FeMnSi30HP	57,0	67,0	28,0	35,0	0,10	0,20	0,030
FeMnSi30LP						0,10	
FeMnSi30ELP						0,05	

1.4. Silicorom SiCr (ISO 5449 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Cr <	Si		C <	P <	S <
		>	<			
FeCrSi15	65,0	10,0	18,0	6,0	0,050	0,030
FeCrSi22	55,0	20,0	25,0	0,05	0,030	0,030
FeCrSi23	45,0	18,0	28,0	3,5	0,050	0,030
FeCrSi26	45,0	25,0	22,0	1,5	0,030	0,030
FeCrSi33	43,0	28,0	38,0	1,0	0,050	0,030
FeCrSi40	35,0	35,0	40,0	0,2	0,030	0,030
FeCrSi45	28,0	40,0	45,0	0,1	0,030	0,030
FeCrSi50	20,0	45,0	60,0	0,1	0,030	0,030
FeCrSiLC				0,05		
FeCrSi55	28,0	50,0	55,0	0,30	0,030	0,030
FeCrSi48	35,0	42,0	55,0	0,05	0,030	0,010
FeCrSi48LP					0,020	

1.5. Ferrovonfram FeW (ISO 5450 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %											
	W	Si <	C <	Mn <	Cu <	P <	S <	As <	Sb <	Al <	Mo <	Sn <
FeW80	70,0~85,0	1,0	1,0	0,6	0,25	0,05	0,06	0,10	0,05	0,10	1,0	0,10
FeW80LC	70,0~85,0	1,0	1,00	1,0	0,20	0,05	0,08	0,10	0,05	1,0	0,50	0,10

1.6. Ferrovanadi FeV (ISO 5451 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %									
	V	Si <	Al <	C <	P <	S <	As <	Cu <	Mn <	Ni <
FeV40	35,0~50,0	2,0	4,0	0,10	0,10	0,10				
FeV60	50,0~65,0	2,0	2,5	0,06	0,05	0,05	0,06	0,10		
FeV80	75,0~85,0	2,0	1,5	0,06	0,05	0,05	0,06	0,10	0,50	0,15
FeV80Al2	75,0~85,0	1,5	2,0	0,06	0,05	0,05	0,06	0,10	0,50	0,15
FeV80Al4	70,0~80,0	2,0	4,0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,50	0,15

1.7. Ferromolipden FeMo (ISO 5452 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Mo	<	C <	P <	S	Cu <
FeMo60	55,0~65,0	1,0	0,10	0,05	0,10	0,50
FeMo60Cu1	55,0~65,0	1,5	0,10	0,05	0,10	1,0
FeMo60Cu1.5	55,0~65,0	2,0	0,50	0,05	0,15	1,50
FeMo70	65,0~75,0	1,5	0,10	0,05	0,10	0,50
FeMo70Cu1	65,0~75,0	2,0	0,10	0,05	0,10	1,0
FeMo70Cu1.5	65,0~75,0	2,5	0,10	0,10	0,20	1,5

1.8. Ferroniobi FeNb (ISO 5453 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %									
	Nb	Ta	Al <	Si <	Ti <	C <	P <	SA <	Sn <	Co
FeNb65	60,0~70,0	< 0,5	1,0	2,5	0,4	0,15	0,10	0,05	0,10	0,05
FeNb60Ta1Al3Sn	55,0~70,0	< 2,0	3,0	4,0	2,5	0,25	0,10	0,10	0,30	
FeNb60Ta1Al3.5	55,0~70,0	< 2,0	3,5	4,0	2,5	0,15	0,10	0,05	0,10	
FeNb60Ta1Al6	55,0~70,0	< 2,0	3,0	4,0	2,5	0,25	0,10	0,10	0,30	
FeNb60Ta5Al2	55,0~70,0	2,0~8,0	2,0	2,5	2,5	0,25	0,10	0,10	0,2	
FeNb60Ta5Al6	55,0~70,0	2,~78,0	6,0	4,0	2,5	0,2	0,20	0,10	0,15	
FeNb60Ta5Al6Sn	55,0~70,0	2,0~8,0	6,0	4,0	2,5	0,2	0,20	0,05	3,0	

1.9. Ferrotitan FeTi (ISO 5454 - 1980)

Mác	Thành phần hoá học, %							
	Ti	Al <	Si <	Mn <	C <	P <	S <	V <
FeTi30Al6	20,0~35,0	6,0	4,0	-	0,15	0,10	0,06	-
FeTi30Al10	20,0~35,0	10,0	8,0	-	0,20	0,10	0,07	-
FeTi40Al6	35,0~50,0	6,0	4,5	1,6	0,10	0,10	0,06	-
FeTi30Al8	35,0~50,0	8,0	5,0	1,5	0,10	0,05	0,05	-
FeTi30Al10	35,0~50,0	10,0	8,0	1,5	0,20	0,10	0,07	-
FeTi70	65,0~75,0	0,5	0,10	0,20	0,20	0,03	0,03	0,50
FeTi70Al2	65,0~75,0	2,0	0,25	1,0	0,20	0,04	0,04	1,5
FeTi70Al5	65,0~75,0	5,0	0,50	1,0	0,30	0,05	0,04	-

1.10. Ferrocrom FeCr (ISO 5448 - 1980)

1.10.1. Phạm vi hàm lượng Cr trong tiêu chuẩn

Phạm vi hàm lượng Cr, %	Mác ferro
45,0 ~ 55,0	FeCr50
55,0 ~ 65,0	FeCr60
65,0 ~ 75,0	FeCr70
75,0 ~ 85,0	FeCr80
85,0 ~ 95,0	FeCr90

1.10.2. FeCr C cao

Mác	Thành phần hoá học, %					S _{max}
	Cr	C	< Si <		P _{max}	
FeCr ^{***} C50	45,0~75,0	45,0 ~ 8,0	-	1,5	0,050	0,10
FeCr ^{***} C50LS						0,05
FeCr ^{***} C50Si2						0,10
FeCr ^{***} C50Si2LS			1,5	3,0		0,05
FeCr ^{***} C50Si4						0,10
FeCr ^{***} C50Si4LS			3,0	5,0		0,05
FeCr ^{***} C50Si7			5,0	10,0		0,05
FeCr ^{***} C70		> 6,0 ~ 8,0	-	1,5	0,050	0,10
FeCr ^{***} C70LS						0,05
FeCr ^{***} C70Si2			1,5	3,0		0,10
FeCr ^{***} C70Si2LS						0,05
FeCr ^{***} C70Si4			3,0	5,0		0,10
FeCr ^{***} C70SiLS			5,0	8,0		0,05
FeCr ^{***} C70Si6						0,05
FeCr ^{***} C90		< 8,0~<10,0	-	1,5	0,050	0,10
FeCr ^{***} C90LS						0,05
FeCr ^{***} C90Si2			1,5	3,0		0,10
FeCr ^{***} C90Si2LS						0,05
FeCr ^{***} C90Si4			3,0	5,0		0,10
FeCr ^{***} C90Si4LS						0,05

1.10.3. FeCr C cao, P thấp

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Cr	C	> Si <		P _{max}	S _{max}
FeCr***C50LP	45,0~<75,0	4,0 ~ 6,0	-	1,5	0,030	0,10
FeCr***C50LSLP						0,05
FeCr***C50Si2LP			1,5	3,0		0,10
FeCr***C50Si2LSLP						0,05
FeCr***C50Si4LP			3,0	5,0		0,10
FeCr***C50SiLSLP						0,05
FeCr***C50Si7LP			5,0	10,0		0,05
FeCr***C70LP		>6,0~<8,0	-	1,5	0,030	0,10
FeCr***C70LSLP						0,05
FeCr***C70Si2LSLP			1,5	3,0		0,10
FeCr***C70Si2LSLP						0,05
FeCr***C70Si4LP			3,0	5,0		0,10
FeCr***C70Si4LSLP						0,05
FeCr***C70Si6LP			5,0	8,0		0,05
FeCr***C90LP		<8,0~<10,0	-	1,5	0,030	0,10
FeCr***C90LSLP						0,05
FeCr***C90Si2LP			1,5	3,0		0,10
FeCr***C90SiLSLP						0,05
FeCr***C90Si4LP			3,0	5,0		0,10
FeCr***C90Si4SLP						0,05

1.10.4. FeCr C trung bình

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Cr	>C<		Si _{max}	P _{max}	S _{max}
FeCr ^{***} C10	45,0~<75,0	0,5	1,0	1,5	0,050	0,050
FeCr ^{***} C20		1,0	2,0			
FeCr ^{***} C40		2,0	4,0			

1.10.4. FeCr C trung bình, P thấp

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Cr	<C<		Si _{max}	P _{max}	S _{max}
FeCr ^{***} C10LP	45,0~<75,0	0,5	1,0	1,5	0,030	0,050
FeCr ^{***} C20LP		1,0	2,0			
FeCr ^{***} C40LP		2,0	4,0			

2. Silicocanxi

2.1. Silicocanxi SiCa (DIN 17580 - 1968)

Tên sản phẩm	Mác	Thành phần hoá học, %					
		Ca + Si	Ca	Al	P	S	C
		<		<			
Hợp kim CaSi	CaSi	90	30 ~ 33	1,8	0,07	0,06	1,2
Hợp kim CaSi C thấp	CaSiC50	90	30 ~ 33	1,8	0,07	0,05	0,5

2.2. Silicocanxi SiCa (JISG 2314 - 1978)

Thành phần		Mác	Thành phần hoá học, %			
			Ca	Si	C	P
					<	
Hợp kim CaSi	No 1	CaSi1	> 39	55 ~ 65	1,0	0,05
	No 2	CaSi2	25 ~ 29	55 ~ 65	1,0	0,05

2.3. Silicocanxi SiCa (SS 146004)

Tên sản phẩm	Mác	Thành phần hoá học, %			
		Ca	Si	C	Al
				<	
Hợp kim CaSi	CaSiC05	28 ~ 35	59 ~ 65	0,5	2
	CaSiC12	28 ~ 35	59 ~ 65	1,2	2
	CaSiC12LA1	28 ~ 35	59 ~ 65	1,2	0,7

2.4. Silicocanxi SiCa (ANSI / ASTM 495-76)

Tên sản phẩm	Thành phần hoá học, %		
	Ca	Si	Mn
Hợp kim CaSi	278,0 ~ 32,0	60,0 ~ 65,0	-
	16,0 ~ 20,0	53,0 ~ 59,0	14 0 ~ 18,0

2.4. Thành phần bổ sung

Tiếp

Tên sản phẩm	Thành phần hoá học, %					
	Fe	C	S	P	Ti	Al
	<					
Hợp kim CaSi	5,0	1,00	0,070	0,020	0,20	1,5
	10,0	1,00	0,025	0,035	-	1,5

2.5. Hợp kim silicocanxi (ГОСТ 4762 - 1974)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Ca	Si	Al	C		P
				A	B	
				<		
CK10	10 ~ 15	≥ 25	1,0	0,2	0,5	0,02
CK15	15 ~ 20	≥ 20	1,0	0,2	0,5	0,02
CK20	20 ~ 25	-	-	-	-	-
CK25	25 ~ 30	≥ 10	2,0	0,5	1,5	0,04
CK30	≥ 30	≥ 6	2,0	0,5	1,5	0,04

3. Ferromangan và silicomangan

3.1. FeMn (DIN 17564-1968)

Mác	Thành phần hóa học, %					
	Mn	C	Si	P	S	Al
			≤			
FeMn85C01	80 ~ 92	0,05 ~ 0,50	1,0 ~ 1,5	0,25	0,030	-
FeMn85C01P015	80 ~ 92	0,05 ~ 0,50	1,0 ~ 1,5	0,15	0,030	-
FeMn85NC01	80 ~ 92	0,05 ~ 0,50	1,0 ~ 1,5	0,25	0,030	2,0~2,5
FeMn85NC01P015	80~ 92	0,05 ~ 0,50	1,0 ~ 1,5	0,15	0,030	2,0~2,5
FeMn80C1	75 ~ 85	>0,5 ~ 2,0	1,0 ~ 1,5	0,25	0,030	-
FeMn85NC1	80 ~ 90	>0,5 ~ 2,0	1,0 ~ 1,5	0,55	0,030	1,0~2,0
FeMn75C7	75 ~ 80	6,0 ~ 8,0	1,5	0,35	0,030	-
FeMn75C7P015	75 ~ 80	6,0 ~ 8,0	1,5	0,16	0,030	-

3.2 FeMn (JISG 2301-1978)

Phân loại		Mác	Thành phần hoá học, %				
			Mn	C	Si	P	S
					≤		
No	0	FMnH0	78 ~ 82	7,5	1,2	0,40	0,02
	1	FMnH1	73 ~ 78	7,3	1,2	0,40	0,02
No	0	FMnM0	80 ~ 85	1,5	1,5	0,40	0,02
	2	FMnM2	75 ~ 80	2,0	2,0	0,40	0,02
No	0	FMnL0	80 ~ 85	1,0	1,5	0,35	0,02
	1	FMnL1	75 ~ 80	1,0	1,5	0,40	0,02

3.3. FeMn (ANSI/ASTMA 99-82)

Mác		Thành phần hoá học, %					
		Mn	C	Si	P	S	N
			≤				≥
C cao	A	M78,0~82,0	7,5	1,2	0,35	0,050	-
	B	76,0 ~ 78,0					
	C	74,0 ~ 75,0					
C vừa	A	80,0 ~ 85,0	1,5	1,5	0,30	0,020	
	C			1,0			
	C			0,70			
	D			0,35			
Chứa N ₂		75,0 ~ 80,0	1,5	1,5	0,30	0,20	4,0
C thấp	A	85,0 ~ 90,0	0,75; 0,50; 0,10	2,0	0,20	0,20	
	B	80,0 ~ 85,0	0,75	5,0 ~ 7,0	0,30		

3.3. Thành phần bổ sung

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %			
	As	Sn	PB	Cr
	≤			
C cao : A, B, C	6,30	0,020	0,050	0,50
C vừa : A, B, C, D	0,15	0,010	0,050	0,50
C thấp : A, B	0,10	0,010	0,020	0,50

3.4. SiMn (DIN 17564-1968)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Mn	C	Si	P	S
				≤	
FeMn65Si	58 ~ 72	0,1 ~ 0,6	23 ~ 35	0,20	0,010
FeMn70Si	65 ~ 75	0,5 ~ 2,0	35 ~ 25	0,20	0,010

3.5 SiMn (JISG 2304-1978)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Mn	Si	C	P	S
			≤		
SiMn0	65 ~ 70	20 ~ 25	1,5	0,30	0,05
SiMn1	65 ~ 70	16 ~ 20	2,0	0,30	0,02
SiMn2	60 ~ 65	16 ~ 20	2,0	0,30	0,03
SiMn3	60 ~ 65	14 ~ 18	2,5	0,30	0,03

3.6. SiMn (SS 1460-52)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Mn	Si	C	P	S
			≤		
FeMnSi16	60 ~ 75	15 ~ 20	2	0,35	0,02
FeMnSi18LP				0,15	
FeMnSi22HP		20 ~ 25	1,5	0,3	
FeMnSi22LP				0,1	
FeMnSi23HP	65 ~ 75	20 ~ 25	1	0,3	
FeMnSi23LP				0,1	
FeMnSi28		25 ~ 30	0,5	0,2	
FeMnSi28LP				0,1	
FeMnSi30LP	57 ~ 67	28 ~ 35	0,1	0,1	
FeMnSi30ELP				0,05	

3.7. SiMn (ГОСТ 4756-1977)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Si	Mn	C	P	S
		≤	≤		
CMH26	> 26,0	60,0	0,2	0,05	0,02
CMH20	20,0 ~ 25,9	65,0	1,0	0,10	0,03
CMH20P	20,0 ~ 25,9	65,0	1,0	0,25	0,03
CMH17	17,0 ~ 19,9	65,0	1,7	0,10	0,03
CMH17P	17,0 ~ 19,9	65,0	1,7	0,35	0,03
CMH14	14,0 ~ 16,9	65,0	2,5	0,25	0,03
CMH14P	14,0 ~ 16,9	65,0	2,5	0,35	0,03
CMH10	10,0 ~ 13,9	65,0	3,5	0,35	0,03

4. Ferrocrom và silicocrom

4.1. FeCr (ANSI/ASITA 101-80)

Mác		Thành phần hoá học, %					
		Cr	C	Si	S	P	N
			≤				
C cao	A	52,0 ~ 58,0	6,0 ~ 8,0	6,0	0,040	0,030	-
	B	55,0 ~ 64,0	4,0 ~ 6,0	5,0 ~ 14,0	0,040	0,030	
	C	62,0 ~ 72,0	4,0 ~ 9,5	3,0	0,060	0,030	
C thấp	A	60,0 ~ 67,0	0,025	1,0 ~ 8,0	0,025	0,030	-
	B	67,0 ~ 75,0	0,025	1,0	0,025	0,030	
	C	67,0 ~ 75,0	0,050	1,0	0,025	0,030	
	D	67,0 ~ 75,0	0,75	1,0	0,025	0,030	
C cực thấp	R	67,0 ~ 72,0	0,020	2,0	0,030	0,030	-
	F	67,0 ~ 72,0	0,010	2,0	0,030	0,030	-
	G	63,0 ~ 68,0	0,050	2,0	0,030	0,030	5,0~6,0
Có N ₂		62,0 ~ 70,0	0,10	1,0	0,025	0,030	1,0~5,0

4.1. Thành phần bổ sung

Tiếp

Mác		Thành phần hoá học, %						
		N	Mn	0,1	Al	Ti	Zr	Sb
C cao	A	0,05	0,75	0,1	0,25	0,050	0,050	0,01
	B	0,05	0,75	0,1	0,25	0,050	0,050	0,01
	C	0,05	0,75	0,1	0,25	0,10	0,050	0,01
C thấp	A	0,12	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
	B	0,12	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
	C	0,12	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
	D	0,12	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
C cực thấp	E	0,05	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
	F	0,05	0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
	G		0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01
Có N ₂			0,75	0,1	0,10	0,050	0,010	0,01

4.2. FeCr (DIN 17565-1968)

Phân loại	Mác	Thành phần hoá học, %					
		Cr	C	Si	P	S	N
			≤				
C thấp	FeCr70C01	65 ~ 75	0,010	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C02	65 ~ 75	0,020	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C04	65 ~ 75	0,040	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C06	65 ~ 75	0,060	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C08	65 ~ 75	0,080	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C010	65 ~ 75	0,10	1,5	0,030	0,010	0,050
	FeCr70C50	65 ~ 75	0,50	1,5	0,030	0,010	0,050
C vừa	FeCr70C01	65 ~ 75	6,5 ~ 1,0	1,5	0,030	0,050	-
	FeCr70C01,5	65 ~ 75	>1,0 ~ 1,5	1,5	0,030	0,050	-
	FeCr70C2	65 ~ 75	>1,0 ~ 2,0	1,5	0,030	0,050	-
	FeCr70C4	65 ~ 75	>2,0 ~ 4,0	1,5	0,030	0,050	-
C cao	FeCr70C05	60 ~ 72	4,0 ~ 6,0	1,5	0,030	0,050	-
	FeCr70C08	60 ~ 72	>6,0~10,0	1,5	0,030	0,030	-
Chứa N ₂	FeCr70NC010	60 ~ 72	0,010	1,5	0,030	0,010	2,5~4,0
SiCr C cao	FeCr70COSi	60 ~ 72	4,0 ~ 8,0	1,5~10	0,030	0,010	-

4.3. SiCr (DIN 17565-1968)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Cr	C	Si	P	S
		≤			
FeCr40Si	40 ~ 45	0,050	45 ~ 36	0,020	0,010
FeCr60Si	55 ~ 65	0,050	36 ~ 20	0,020	0,010

4.4. SiCr (DIN 1765-1968)

Mác	Thành phần hoá học, %			
	Si	Cr	C	P
	≥		≤	
SiCr	40	30	0,10	0,04

4.4. Thành phần bổ sung

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %	
	C	P
	≤	
SiCr	0,06 0,03	0,03

4.5. SiCr (SS 46272)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Cr	Si	C	P	S
	≥		≤		
FeCrSi22	55	20 ~ 25	0,05	0,03	0,01
FeCrSi40	33	35 ~ 45	0,15		
FeCrSi40LC	33	35 ~ 45	0,08		

4.6. SiCr (ANSI/ASTMA 482-76)

Cấp	Thành phần hoá học, %				
	Cr	C	Si	S	P
		≤			
A	34,0 ~ 38,0	0,060	38,0 ~ 42,0	0,030	0,030
B	38,0 ~ 42,0	0,060	41,0 ~ 45,0	0,030	0,030

4.6. Thành phần bổ sung

Tiếp

Cấp	Thành phần hoá học, %								
	N	Mn	Ni	V	Al	Ti	Co	Cu Mo Zr Ta Nb	As Pb Sn B Sb Bi Ag Zn
A	0,050	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50	0,10	0,050	0,005
B	0,050	0,75	0,50	0,50	0,50	0,50	0,10	0,050	0,005

4.7. SiCr (TOST 11861-77)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	Si	Cr	C	P	S
		≥	≤		
ΦCX13	10 ~ 16	55	6,0	0,04	0,03
ΦCX20	10 ~ 23	48	4,5	0,04	0,02
ΦCX26	23 ~ 30	45	3,0	0,03	0,02
ΦCX33	30 ~ 37	40	0,9	0,03	0,02
ΦCX40	37 ~ 45	35	0,2	0,03	0,02
ΦCX48	> 45	28	0,1	0,03	0,02

5. Ferrovonfam

5.1. FeW (DIN 17562-1965)

Mác	Thành phần hoá học, %											
	W	Si	C	Mn	Cu	S	P	P	As	Sb	Sn	ΣAs+Sb+Sn
		≤										
FeW80	75~80	0,6	1,0	0,6	0,2	0,06	0,05	0,05	0,10	0,08	0,10	0,20

5.2. FeW (JISG 2306-1978)

Mác	Thành phần hoá học, %								
	W	C	Si		P	S	Sn	Cu	As
		≤							
FW1	75,0 ~ 85,0	0,60	0,50	0,05	0,05	0,05	0,08	0,10	0,10

5.2. Thành phần bổ sung

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %								
	Si	Mn	P	S	Sn	Cu	As	Sb	Bi
	≤								
PW1	0,10	0,10	0,04 0,03	0,01	0,04 0,02	0,07 0,05	0,07 0,05	0,05 0,05	0,05 0,05

5.3. FeW (SS 1465-22)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	W	C	Si	Mn	P	S
	≤					
FeW80	70 ~ 85	1	1	0,6	0,05	0,05
FeW80LC		0,1		1		0,08

5.3. Thành phần bổ sung

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %								
	Mo	Cu	Al	Pb	As	Sb	Sn	Bi	ΣAs+Sb+Sn
FeW80	1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,05	0,1	0,01	0,5
FeW80LC	0,5		1						

5.4. FeW (ГОСТ 4756-1971)

Mác	Thành phần hóa học, %													
	W	Mo	Mn	Si	C	P	S	Cu	As	Sn	Sb	Si	Pb	Al
	≥	≤												
B1	72	1,5	0,4	0,5	0,3	0,04	0,08	0,15	0,04	0,08	0,03	0,03	0,03	-
B2	71	2,0	0,5	0,8	0,5	0,06	0,10	0,20	0,08	0,10	-	-	-	-
B3	65	6,0	0,6	1,2	0,7	0,10	0,15	0,30	0,08	0,20	-	-	-	-
B1a	80	6,0	0,2	0,8	0,10	0,03	0,02	0,10	-	-	-	-	-	4,0
B2a	77	7,0	0,2	1,1	0,15	0,04	0,04	0,20	-	-	-	-	-	5,0
B3a	70	7,0	0,3	2,0	0,30	0,06	0,06	0,30	-	-	-	-	-	6,0

5.5. FeW (ANSI/ASTMA 144-(73) 1981)

Cấp	Thành phần hoá học, %						
	W	C	P	S	Si	Mo	Al
	≥	≤					
A	85,0 ~ 95,0	0,050	0,010	0,020	0,10	0,20	0,10
B	75,0 ~ 85,0	0,10	0,020	0,020	0,50	0,35	0,10
C	75,0 ~ 85,0	0,80	0,060	0,050	1,0	1,0	-
D	75,0 ~ 85,0	0,80	0,060	0,050	1,0	3,0	-

5.5. Thành phần bổ sung

Tiếp

Cấp	Thành phần hoá học, %								
	Mn	Cu	As	Bi	Ni	Sb	Sn	Σ As+Sb+Sn+Bi	Σ As+Sb+Sn
	≤								
A	0,10	0,50	0,010	0,010	0,05	0,010	0,010	0,040	-
B	0,50	0,07	0,020	0,030	0,05	0,020	0,020	0,090	-
C	0,75	0,10	0,10	-	-	0,080	0,10	-	0,20
D	0,75	0,10	0,10	-	-	0,080	0,10	-	0,20

5.6. FeW (MA 180)

Thành phần hoá học, %												
W	C	P	S	Si	Mo	Mn	Cu	Ni	As	Sb	Sn	ΣAs+Sb+Sn
	≤											
79 ~ 85	0,5	0,01	0,03	1	1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,08	0,1	0,15

6. Ferromolipden (FeMo)

6.1. FeMo (DIN 17561 - 1965)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Mo	Si	C	S	P	Cu
		≤				
FeMo70	60 ~ 78	1,0	0,10	0,10	0,10	0,50
FeMo65	58 ~ 65	2,0	0,50	0,10	0,10	1,0

6.2. FeMo (JISG 2307 - 1978)

Loại	Mác	Thành phần hoá học, %					
		Mo	C	Si	P	S	Cu
			≤				
C cao	FMoH	55,0 ~ 65,0	5,0	3,0	0,10	0,20	0,50
C thấp	FMoL	60,0 ~ 70,0	0,10	2,0	0,06	0,10	0,50

6.2. Thành phần chỉ định thêm

Tiếp

Loại	Thành phần hoá học, %			
	C	P	S	Al
C cao	-	0,68	-	-
C thấp	0,04	0,04	0,08	-
C thấp	0,04	0,08	0,04	0,2

6.3. FeMo (SS 146462)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Mo	Si	C	S	P	Cu
		≤				
FeMo70	65 ~ 75	1,5	0,1	0,1	0,05	0,5
FeMo70Cu1		2,0		0,1	0,05	1,0
FeMo70Cu1.5		2,5		0,2	0,10	1,5

6.3. Thành phần các nguyên tố kèm theo, max

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %		
	Sn	Pb	Bi
FeMo70	0,01	0,05	0,005
FeMo70Cu1	0,02	0,01	0,005
FeMo70Cu1,5	0,02	0,02	0,020

7. Ferrotitan (FeTi)

7.1. FeTi (ГОСТ 4761-80)

Mác	Thành phần hoá học, %										
	Ti	Al	Si	C	P	S	Cu	V	Mo	Zr	Sn
	≥	≤									
ФТИ68	68	5	0,5	0,2	0,05	0,05	0,2	0,6	0,6	0,6	0,1
ФТИ55	65	5	1	0,4	0,05	0,05	0,4	3	2,5	2	0,15
ФТИ40А	40	9	5	0,1	0,05	0,05	0,2	0,5	0,5	0,3	0,05
ФТИ40Б	40	9	6	0,15	0,08	0,1	3	-	-	-	-
ФТИ35	35	8	5	0,1	0,07	0,05	0,1	0,8	0,5	0,2	0,05
ФТИ30А	30	8	5	0,15	0,04	0,04	2	0,4	0,4	0,2	0,04
ФТИ30Б	30	9	6	0,15	0,08	0,05	2	0,8	0,5	0,2	0,05
ФТИ30	30	14	8	0,2	0,07	0,07	3	1	1	0,7	0,08
ФТИ25А	25	8	5	0,1	0,05	0,05	0,1	-	-	-	-
ФТИ25Б	25	9	7	0,2	0,08	0,08	3	-	-	-	-
ФТИ20	20	8	6	0,2	0,15	0,08	3	-	-	-	-
ФТИ20А	20	15 ~ 35	15 ~ 35	1	0,08	0,03	-	-	-	-	-

7.2. FeSiTi (ГОСТ 4761-80)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	Ti	Si	Al	C	S	P
	≤					
ФТИСИ-1	25 ~ 35	15 ~ 20	4,0	0,10	0,02	0,04
ФТИСИ-1	> 20	15 ~ 25	8,0	0,15	0,04	0,05

7.3. FeCrTi và AlCrTi

Mác	Thành phần hoá học, %							
	Ti	Cr	Al	Fe	Si	C	S	P
1	30 ~ 40	40 ~ 50	5 ~ 7	2 ~ 5	2 ~ 4	≤ 0,05	≤ 0,03	≤ 0,02
2a	25 ~ 30	40 ~ 50	3 ~ 6	10 ~ 15	4 ~ 6	≤ 0,10	≤ 0,03	≤ 0,03
2σ	25 ~ 30	40 ~ 50	5 ~ 8	15 ~ 20	6 ~ 8	≤ 0,10	≤ 0,03	≤ 0,05

7.4. FeTi (DIN 17566 - 1968)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	Ti	Al	Si	Mn	C	P	S
		≤					
FeTi30	28 ~ 32	4,5	4,0	1,5	0,10	0,050	0,060
FeTi40	36 ~ 40	6,0	4,5	1,5	0,10	0,10	0,060
FeTi50	46 ~ 50	7,5	4,0	1,0	0,10	0,10	0,060
FeTi70	65 ~ 75	2,0	0,20	1,0	0,20	0,040	0,030
FeTi70VB	65 ~ 75	0,50	0,10	0,20	0,20	0,030	0,030

7.5. FeTi (JIS 2309 - 1978)

Phân loại	Mác	Thành phần hoá học, %						Chỉ định, %	
		Ti	C	Si	Mn	P	S	P	S
			≤						
No 1	FTiL0	70 ~ 75	0,1	0,3	0,3	0,02	0,02	0,01	0,01
No 1	FTiL1	40 ~ 45	0,1	1,0	1,0	0,05	0,03	0,03	
No 3	FTi3	24 ~ 28	0,1	1,0	1,0	0,05	0,03	0,01	

7.6. FeTi (SS 14662)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
		≤					
FeTi40A16	35 ~ 50	6	0,1	4,5	1,5	0,05	0,05
FeTi70	65 ~ 75	0,5	0,1	0,1	0,2	0,03	0,03
FeTi70A15LC	65 ~ 75	5	0,1	1	1	0,03	0,03
FeTi70A15	65 ~ 75	5	0,3	1	1	0,03	0,03

7.6. Thành phần khác kèm theo

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, %			
	V	Pb	Sn	Bi
FeTi40A16	1,5	0,02	0,1	0,1
FeTi70	1,5	0,02	0,2	0,1
FeTi70A15LC	1,5	0,02	0,2	0,1
FeTi70A15	3	0,02	1,3	-

7.7. FeTi (ANSI/ASTM 324-(73) 1979)

Cấp	Thành phần hoá học, %			
	Ti	C	Si	Al
		≤		
A	65,0 ~ 75,0	0,15	0,25	0,50
B	65,0 ~ 75,0	0,20	0,25	5,0
C	35,0 ~ 45,0	0,15	5,0	8,0
D	15,0 ~ 25,0	5,0	5,0	8,0

7.7. Thành phần hoá học kèm theo

Tiếp

Cấp	Thành phần hoá học, %								
	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Co	V
	≤								
A	0,50	0,050	0,050	1,0	0,050	0,050	0,15	0,030	0,50
B	1,5	0,050	0,050	1,0	0,050	0,25	0,20	0,050	1,5
C	1,5	0,10	0,050	1,0	0,050	0,25	0,20	0,050	1,5
D	1,5	0,10	0,050	1,0	0,050	0,25	0,20	0,050	1,5

Cấp	Thành phần hoá học, %							
	Pb	As	Bi	Sn	Zn	Zr	B	N
	≤							
A	0,010	0,010	0,010	0,050	0,010	0,010	0,010	0,15
B	0,030	0,010	0,010	0,050	0,020	0,050	0,020	0,20
C	0,030	0,010	0,010	0,050	0,020	0,050	0,020	0,20
D	0,050	0,010	0,010	0,050	0,020	0,050	0,020	0,20

8. Ferrovanadi

8.1. FeV (DIN 17563 - 1965)

Mác	Thành phần hoá học, %							
	V	Al	Si	C	S	P	As	Cu
		≤						
FeV60	50 ~ 85	2,0	1,5	0,15	0,05	0,06	0,06	0,10
FeV80	78 ~ 82	1,5	1,5	1,5	0,05	0,06	0,06	0,10

8.2. FeV (JISG 2308 - 1978)

Phân loại	Mác	Thành phần hoá học, %					
		V	C	Si	P	S	Al
			≤				
No 1	FV 1	75,0 ~ 85,0	0,2	2,0	0,10	0,10	4,0
No 2	FV 2	45,0 ~ 55,0	0,2	2,0	0,10	0,10	4,0

8.2. Thành phần khác kèm theo

Tiếp

	Thành phần hoá học, %		
	P	S	Al
	≤		
No 1 và No 2	0,03	0,05	1,0 0,5

8.3. FeV (SS 146642)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	V	Al	C	Si	Mn	P	S
		≤					
FeV40	35 ~ 50	4	0,3	2	-	0,1	0,1
FeV60	50 ~ 65	2,5	0,3	2	-	0,06	0,05
FeV80	75 ~ 85	1,5	0,3	2	0,5	0,06	0,05
FeV80A12	75 ~ 85	2	0,2	1,5	0,5	0,06	0,05

8.3. Thành phần, % khác cho các mác trên

Tiếp

Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Pb	As	Sb	Sn	Bi	Zn	N
0,2	0,2	0,75	0,15	0,15	0,02	0,06	0,05	0,05	0,02	0,02	0,2

8.4. FeV (ANSI/ASTM A102-(76) 1981)

Cấp	Thành phần hoá học, %							
	V		C	P	S	Si	Al	Mn
			≤					
A	50,0 ~ 60,0	70,0 ~ 80,0	0,20	0,050	0,050	1,0	0,75	0,50
B	50,0 ~ 60,0	70,0 ~ 80,0	1,5	0,060	0,050	2,5	1,5	0,50
C	50,0 ~ 60,0	70,0 ~ 80,0	3,0	0,050	0,10	8,0	1,5	-
Gang đúc	35,0 ~ 45,0	50,0 ~ 60,0	3,0	0,10	0,10	7,0~11,0	1,5	-

8.4. Thành phần, % bổ sung cho các cấp ở bảng trên

Tiếp

Thành phần hoá học, %								
Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn	Mo	Ti	N
≤								
0,50	0,15	0,10	0,020	0,050	0,020	0,75	0,15	0,20

8.5. FeV (ГОСТ 4760 - 1970)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	V	C	Si	P	S	Al	As
	≥	≤					
Bπ1	35,0	0,75	2,0	0,10	0,10	1,0	0,05
Bπ2	35,0	0,75	3,0	0,20	0,10	1,5	0,05
Bπ3	35,0	1,00	3,5	0,25	0,15	2,0	0,05

9. Ferrobo FeBo

9.1. FeBo (DIN 17567 - 1970)

Mác	Thành phần hoá học, %							
	B	Si	Al	C	S	P	Co	Mn
	≤							
FeB16	15 ~ 18	1,0	4,0	0,10	0,001	0,005	0,005	0,50
FeB18	18 ~ 20	2,0	2,0	0,10	0,001	0,005	0,005	0,50
FeB12C	10 ~ 14	4,0	0,5	2,0	0,1	0,005	0,005	0,50
FeB17C	14 ~ 19	4,0	0,5	2,0	0,1	0,005	0,005	0,50

9.2. FeBo (JIS G 2318 - 1979)

Phân loại		Mác	Thành phần hoá học %							
			S	Si	Al	C	S	P	Co	Mn
				≤						
C cao	No 1	FBH1	19 ~ 23	4,0	0,50	2,0	-	-	-	-
	No 2	FBH2	14 ~ 18	4,0	0,50	2,0	-	-	-	-
C thấp	No 1	FBL1	10 ~ 23	2,0	12	0,1	-	-	-	-
	No 2	FBL2	14 ~ 18	2,0	10	0,1	-	-	-	-

9.3. FeBo (SS 146686)

Mác	Thành phần hoá học, %			
	B	C	Si	Al
		≤		
FeB20	18 ~ 20	0,1	0,5	2
FeB20Si	18 ~ 20	0,5	2,5	2

9.4. FeBo * (ANSI/ASTM A323-(76) 1983)

Cấp	Thành phần hoá học, %			
	B	C	Si	Al
		≤		
A1	12,0 ~ 14,0	1,5	4,0	0,5
A2	12,0 ~ 14,0			8,0
B1	17,5 ~ 19,0			0,5
B2	17,0 ~ 19,0			8,0
C1	19,0 ~ 24,0			0,5
C2	19,0 ~ 24,0			8,0

9.5. FeBo (MA)

Thành phần hoá học, %					
B	C	Si		S	
>	<				
17,5	0,1	0,3	2	0,01	0,01

9.6. FeBo (ГОСТ 4760-1970)

Mác	Thành phần hoá học, %						
	B	Si	Al	C	%	P	Cu
	≥	≤					
ΦБ20	20	2	3	0,05	0,01	0,015	0,05
ΦБ17	17	3	5	0,2	0,02	0,03	0,1
ΦБ17А	17	4	0,5	4	-	-	-
ΦБ10	10	7 ~ 15	8 ~ 12	-	-	-	-
ΦБ210А	10	5	8 ~ 12	-	-	-	-
ΦБ6	6	12	8 ~ 12	-	-	-	-
ΦБ6А	6	6	8 ~ 12	-	-	-	-

10. Ferroniobi FeNb

10.1. FeNb (DIN 17569 - 1982)

Mác	Thành phần hoá học, %									
	Nb	Ta	Al	Si	Ti	C	S	P	Sn	Co
		≤								
FeNb63	58~68	2,0	2,5	4,0	2,5	0,20	0,10	0,15	0,15	0,05
FeNb65	63~68	0,5	1,0	2,5	0,4	0,15	0,05	0,10	0,10	0,05
FeNb65Ta0.2	63~68	0,2	1,0	0,5	0,2	0,10	0,05	0,05	0,10	0,01

10.2. FeNb (JIS G 2319 - 1978)

Phân loại	Mác	Thành phần hoá học, %							
		Nb+Ta	C	Si	P	S	Sn	Al	
		≥	≤						
No 1	FNb1	60	0,20	3,0	0,20	0,20	0,35	4,0	
No 2	FNb2	60	0,20	3,0	0,20	0,20	3,0	6,0	

10.2. Thành phần hoá học kèm theo

Tiếp

Mác	Thành phần hoá học, % (≤)					
	C	Si	P	S	Sn	Al
FNb1	0,10	2,0	0,10	0,10	0,20 0,10	3,0 2,0 1,0

10.3. FeNb (SS 146682)

Mác	Thành phần hoá học, %										
	Nb	Ta	Al	Si	C	P	S	Co	Ti	Pb	Sn
		≤									
FeNb65Al1	63~68	0,5	1	2,5	0,15	0,1	0,05	0,05	0,4	0,03	0,10
FeNb65Al2	63~68	0,5	2	3,0	0,15	0,1	0,10	0,05	1,0	0,15	0,15

10.4. FeNb (ANSI/ASTM A550-78)

Công dụng	Thành phần hoá học, %								
	Nb	Ta	C	Mn	Si	Al	Sn	P	S
		≤							
Thép hợp kim thấp	50,0~70,0	5,0	0,50	3,0	4,0	3,0	0,25	0,10	0,10
Thép hợp kim cao		2,0	0,30	2,0	2,5	2,0	0,15	0,05	0,05
Thép sạch		5,0	0,10	0,50	0,40	2,0	0,02	0,02	0,20

10.4. Thành phần bổ sung, %

Tiếp

Công dụng	Thành phần hoá học, %				
	Cr	W	Ti	Pb	Co
	≤				
Thép hợp kim thấp	1,00	1,00	1,00	0,25	0,25
Thép hợp kim cao	1,00	0,50	1,00	0,01	0,05
Thép sạch	0,10	0,05	0,10	0,01	0,05

10.4. FeNb (ГОСТ 16773-71)

Mác	Thành phần hoá học, %							
	Nb+Ta	Si	Al	Ti	C	S	P	
		≤						
ΦH0	55,0 ~ 70,0	1,5	3,0	1,5	0,10	0,03	0,10	0,10
ΦH1	55,0 ~ 70,0	1,5	3,0	1,5	0,10	0,05	0,15	0,40
ΦH2	50,0 ~ 70,0	2,0	6,0	3,0	0,25	0,05	0,15	0,40
ΦH3	50,0 ~ 70,0	15,0	5,0	8,0	0,20	0,05	0,20	0,40
ΦH4	> 35	25,0	8,0	-	0,50	0,10	0,50	0,50

11. Ferrophospho FeP

11.1. FeP thương phẩm của Cộng hoà Liên bang Đức

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %								
	P	Si	C	S	Mn	Ti	Cr	V	O
			≤						
FeP25	>25	< 1,0	0,05	0,005	0,4~0,7	1,0~2,5	0,3~0,5	0,5~1,0	~0,03
FeP24	>24	1 ~ 3	0,05	0,005	0,4~0,7	1,0~2,5	0,3~0,5	0,5~1,0	~0,03
FeP22	20~24	3 ~ 5	0,05	0,005	0,4~0,7	1,0~2,5	0,3~0,5	0,5~1,0	-
FeP19	18~20	5 ~ 10	0,05	0,005	0,4~0,7	1,0~2,5	0,3~0,5	0,5~1,0	-
FeP16	15~18	> 10	0,05	0,005	0,4~0,7	1,0~2,5	0,3~0,5	0,5~1,0	-

11.2. FeP (JIS G 2310)

Ký hiệu		Thành phần hoá học, %
		P
No 1	FPI	20 ~ 28

11.3. FeP thương phẩm của Nga

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %				
	P	Si	Mn	S	C
		≤			
ΦΦ	14 ~ 18	2,2	6,0	0,5	1,2

12. Một số ferro hợp kim đất hiếm của Trung Quốc

12.1. Hợp kim FeSiCaMgRE (Q/YJ007-82)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	RE	Ca	Mg	Si	Fe
9XtCaMg13-6	7 ~ 9	10 ~ 15	5 ~ 7	≤ 48	còn lại
13XtCaMg9-4	10 ~ 15	8 ~ 10	3 ~ 6	≤ 48	còn lại

12.2. Hợp kim FeSiCaRE (Q/YJ007-82)

Mác	Thành phần hoá học, %			
	RE	Ca	Si	Fe
XtCa13-13	10 ~ 15	10 ~ 15	≤ 60	còn lại
XtCa18-9	15 ~ 20	8 ~ 10	≤ 50	còn lại
XtCa22-9	20 ~ 25	8 ~ 10	≤ 45	còn lại

12.3. Hợp kim FeSiMgCaTiRE (Q/YJ005-82)

Mác	Thành phần hoá học, %					
	RE	Ti	Ca	Mg	Si	Fe
1XtTiMg6-5	0,5 ~ 2	4 ~ <7	4 ~ 6	4 ~ 6	≤ 48	còn lại
1XtTiMg6-5	0,5 ~ 2	7 ~ 10	4 ~ 6	4 ~ 6	≤ 48	còn lại
9XtTiMg6-5	7 ~ 10	4 ~ 7	-	4 ~ 6	≤ 48	còn lại

12.4. Hợp kim FeSiMgMnRE (Q/Y 13-83)

Mác	Thành phần hoá học, %				
	RE	Mn	Mg	Si	Fe
6XtMnMg11-9	5 ~ 7	10 ~ 13	7 ~ 10	≤ 45	còn lại
9XtMnMg15-9	7 ~ 10	13 ~ 16	7 ~ 10	≤ 45	còn lại

12.5. Hợp kim FeSiMgAl RE thương phẩm

Ký hiệu	Thành phần hóa học, %			
	Re	Mg	Al	Si
20XtAlMg25-15	15 ~ 20	10 ~ 15	20 ~ 25	< 25

12.6. Hợp kim FeSiMgCu RE thương phẩm

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %			
	RE	Mg	Cu	Si
8XtCuMg35-9	6 ~ 8	7 ~ 9	30 ~ 35	< 35
4XtCuMg8-13	2 ~ 4	10 ~ 13	5 ~ 8	< 15
4XtCuMg40-10	2 ~ 4	7 ~ 10	35 ~ 45	< 35

12.7 Hợp kim AlZnMg RE thương phẩm

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %			
	RE	Mg	Zn	Al
20XtZnMg4-4	18 ~ 22	3 ~ 5	3 ~ 5	1 ~ 2

12.8. Hợp kim FeSiMg RE làm chất cầu hoá

Ký hiệu	Thành phần hoá học, %							
	RE	Si	Mg	Ca	Mn	Ti	Fe	g/cm ³
Xt30	28 ~ 35	< 40		≤ 4	≤ 4	5		2,0~2,5
Xt35	35 ~ 40	< 48		≤ 4	≤ 4	5		2,0~2,5
XtMg10-10	4 ~ 10	< 11	7 ~ 10	≤ 5	≤ 4	2		1,7~2,0
XtMg20-10	17 ~ 20	< 11	7 ~ 10	≤ 5	≤ 4	2		1,7~2,0

KÝ HIỆU VÀ TÊN GỌI TIÊU CHUẨN CỦA CÁC NƯỚC

Nước và khu vực	Ký hiệu	Cơ quan đề xuất tiêu chuẩn
Anbani	STASH	Cục tiêu chuẩn Ủy ban kế hoạch Nhà nước Anbani
Việt Nam	TCVN	Viện đo lường và tiêu chuẩn
CHND Triều Tiên		Ủy ban tiêu chuẩn CHNDTT
Cuba	UNC	Cục đo lường và tiêu chuẩn Cuba
Rumani	STAS	Cục tiêu chuẩn Rumani
Australia	AS	Hội tiêu chuẩn Australia
Brasil	NB	Hội tiêu chuẩn kỹ thuật Brasil
Canada	CSA	Hội tiêu chuẩn Canada
Pháp	NF	Hội tiêu chuẩn hóa Pháp
Anh	BS	Hội tiêu chuẩn Anh
Ấn Độ	IS	Hội tiêu chuẩn Ấn Độ
Nhật Bản	JIS	Hội tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản
Bồ Đào Nha	NP	Tổng cục kiểm tra tiêu chuẩn hóa Bồ Đào Nha
Thụy Điển	SS	Ủy ban tiêu chuẩn hóa Thụy Điển
Thổ Nhĩ Kỳ	TS	Hiệp hội tiêu chuẩn Thổ Nhĩ Kỳ
Hoa Kỳ	ANSI	Hiệp hội tiêu chuẩn Hoa Kỳ
	ASTM	Hiệp hội vật liệu và thực nghiệm Hoa Kỳ
	API	Hiệp hội dầu lửa Hoa Kỳ
	MA	Tập đoàn công ty luyện kim hợp kim Hoa Kỳ
Liên bang Đức	DIN	Ủy ban tiêu chuẩn Liên bang Đức
Liên bang Nam Phi	SABS	Cục tiêu chuẩn Liên bang Nam Phi
Venezuela	NORVEN	Ủy ban tiêu chuẩn Venezuela
Hy Lạp	ENO	Ủy ban tiêu chuẩn Hy Lạp
(Liên Xô) Nga	ГОСТ	Ủy ban đo lường và tiêu chuẩn quốc gia
	ЧМТ	
	Т	

KÝ HIỆU VÀ TÊN GỌI TIÊU CHUẨN CÁC TỔ CHỨC QUỐC TẾ

Tên gọi	Ký hiệu	Cơ quan biên soạn tiêu chuẩn
Kiến nghị của tổ chức tiêu chuẩn quốc tế ISO Recommendation	ISO/R	Tổ chức tiêu chuẩn hóa quốc tế
Cơ quan xuất bản tiêu chuẩn của Ủy ban công nghiệp điện quốc tế (IEC Publication)	IEC	Ủy ban công nghiệp điện quốc tế
Ủy ban tiêu chuẩn quản chế thiết bị điện hoá khí quốc tế (CEE Specification)	CEE	Ủy ban quản chế thiết bị điện hoá khí quốc tế
Kiến nghị tiêu chuẩn của Ủy ban phòng hộ xạ tuyến quốc tế (Recommendation of the ICRP)	ICRP	Ủy ban phòng hộ xạ tuyến quốc tế
Kiến nghị của Ủy ban liên hợp hội nghiên cứu thực nghiệm kết cấu và vật liệu quốc tế (Recommendation RILEM)	RILEM	Liên hợp hội nghiên cứu thực nghiệm kết cấu vật liệu quốc tế
Cơ quan năng lượng nguyên tử quốc tế (International Atomic Energy Agency)	IAES	
Tiêu chuẩn liên doanh than thép Châu Âu (EURNORM, EU)	EURONORM	Liên doanh than thép Châu Âu

TÀI LIỆU KHAM KHẢO

1. Ngô Trí Phúc. Lò điện luyện ferro, Khoa Tại chức Đại học Bách khoa Hà Nội, 1970.
2. P.D. Decley, K. J.A. Kundig et al. Ferroalloys and Alloying additives Handbook sheildalloy corporation/new field, New Jersey 1981.
3. Nause W. The production of manganese alloy by the sintering process.
Tada Y., Hosoi Y., Yamada T. The melting of 50% Ferrosilicon in a large closed furnace
Clarkp. W. The production of ferrosilicon - chromilum by the single - stage process Saimm 1974.
4. Person J. Silicon Furnace technology, Electric Furnace conference proceedings 1991.
5. Sengu T. et al. The production of Ferrochrome by smelting production with Top and bottom blowing converter TFA 1989.
6. Tuset J. Principle of silicon Refining. Trondheim: FFF 1995.
7. Pickles C. A. et al. Review of the impurities in high carbon ferrochromium production. Transactions of ISS 1986.
8. Đái Duy, Thư Lợi. Công nghệ luyện ferro (Trung văn). Nhà xuất bản Công nghiệp Luyện kim Trung Quốc 1999.
9. Châu Tiến Hoa. Kỹ thuật sản xuất ferro. (Trung văn). Nhà xuất bản Khoa học Trung Quốc 1991.
10. Châu Tiến Hoa. Giáo trình Đại học. Luyện ferro. Trường Đại học Khoa học Kỹ thuật Bắc Kinh - Nhà xuất bản Công nghiệp Luyện kim Trung Quốc 1993.
11. Lý Xuân Đức. Giáo trình Đại học Chuyên ngành. Luyện ferro học - Học viện Luyện kim Bản Khê Trung Quốc - Nhà xuất bản Công nghiệp Luyện kim Trung Quốc 1991.
12. Tạp chí ferro (Trung văn) - Ban Biên tập Ferro Bộ Công nghiệp Luyện kim Trung Quốc 1975 - 1989.
13. Tiêu chuẩn quốc tế về ferro (Trung văn). Viện nghiên cứu Tiêu chuẩn Bộ Công nghiệp Luyện kim Trung Quốc 1988.
14. Một số tạp chí chuyên ngành nước ngoài.

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT FERRO (HỢP KIM SẮT)

**Tác giả : PGS.TS. Ngô Trí Phúc
TS. Nguyễn Sơn Lâm**

<i>Chịu trách nhiệm xuất bản</i>	:	PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI
<i>Biên tập và sửa bài</i>	:	ThS. NGUYỄN HUY TIẾN PHẠM VĂN
<i>Trình bày bìa</i>	:	HƯƠNG LAN

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội**

In 700 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/363-06/KHKT-ngày 22/2/2006
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2006.

206200



Giá: 76.000đ